

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA



**NANOCERÁMICAS ELÉCTRICAS DE
ÓXIDO DE YTRIO Y ÓXIDO DE LANTANO
DOPADOS CON ÓXIDO DE CALCIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

JUANA ELISA REYES RODRÍGUEZ

MÉXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: **Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza**
Vocal: **Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador**
Secretario: **Dr. David Enrique Ruiz Trejo**
1er suplente: **Dr. Gustavo Tavizón Alvarado**
2o suplente: **M. en C. Carlos Cosío Castañeda**

Sitio donde se realizó el tema:

Laboratorio B-103. Química y Física de Sólidos.
Departamento de Física y Química Teórica.
FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



Asesor: Dr. David Enrique Ruiz Trejo



Sustentante: Juana Elisa Reyes Rodríguez

Nanocerámicas eléctricas de óxido de
ytrio y óxido de lantano dopados con
óxido calcio

Juana Elisa Reyes Rodríguez

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM 2007

A Jorgito, Eda
La Nena, Sean
Bully, Esponjita
Maló y Calcetín

Agradecimientos

A los sinodales por la revisión y su valiosa contribución a esta tesis:
Enrique, gracias por tu paciencia y la disponibilidad de tanto conocimiento.
Dr. Hinestroza, por su análisis crítico y constructivo.
Dra. Pilar, por toda la atención que ha tenido para explicarme, además es la responsable de que yo conozca el área de investigación de Enrique y se lo agradezco.
Carlos, el ícono para muchos estudiantes y amigos.
Dr. Gustavo, por sus observaciones.

A la DGAPA por la beca otorgada por el PAPIT con el programa IN105305-2 “De nanopartículas a nanocerámica: Propiedades químicas y eléctricas del óxido de cerio”.

A quienes contribuyeron en este trabajo:
Q. Margarita Portilla, por la realización de ATG y ADT.
Q. Cecilia Salcedo, por los espectros de DRX.
I.Q. Iván Puente Lee, por las imágenes de MEB.
Dra. Pilar Gutiérrez, nuevamente por la disponibilidad y apoyo con las mediciones de impedancias.
Un especial agradecimiento a Melisa por las mediciones eléctricas de la figura 4.2, siempre tan entusiasta y sonriente.
Beto, el laboratorista del laboratorio C1, me proporcionó material de laboratorio y una gran amistad.
Oliver, quien se tomó el tiempo para revisarme mis cálculos teóricos de solubilidad.
Mi tía Elvia, que me ayudó a corregir la redacción de este trabajo.
A Eduardo y mi tía Adela por el tiempo que se han tomado en leer este texto y ayudarme a mejorarlo.

A mis maestros:

EST #3 Loma Bonita, Oaxaca

Generó mis mejores recuerdos al definir mi gusto por las lenguas extranjeras, Carlota Sánchez Monrroy.

A mi maestro de español lleno de comentarios constructivos, Roberto.

Quien me hizo llegar mis primeros conocimientos de Electrónica con entrega y honestidad, Isidro.

La prepa 8

La impulsora en Alemán por su paciencia, buen carácter y conocimiento, Erika Duhne.

Por ella conocí a la Química y ¡qué dominio de la materia! Haruko Hirana-ka Nakatsua. Ella me motivó a mi vocación y también que conociera a mi maestro platónico, Vicente Talanquer.

Facultad de Química

Los precursores de mi vida académica: Andoni Garritz y José Antonio Chamizo, tan sólo en pensar en ellos hace que me enorgullezca de mi profesión.

Mis primeras visiones en la química fueron generadas por alguien con juventud, preparación y métodos alternativos de enseñanza: Armando Marín; debo admitir que en ese proceso también influyó de manera positiva (aunque con mucho menos carisma), Kira Padilla.

Con su conocimiento escarbó ideas que jamás había pensado que yo podría entender, Sigfrido Escalante Tovar.

El puede enseñar el temario completo de matemáticas en media hora diaria con buen humor, Fautsh me abrió las puertas a las Mates.

Con él era fascinante la Teoría de Partición, esas eran clases, las clases de Chumacero.

Sabe transmitir su conocimiento con pasión y me dió un consejo de 50,000... Federico del Rio.

En un laboratorio en el que todas las reacciones de Química Orgánica salían y en mucho menos del tiempo destinado en el protocolo; una dinámica de clase como solo ella puede lograrlo, Ana Adela.

Cuando llevé mi primera materia con Stivalet pensé: “¡La Química Orgánica es asombrosa!”, tiene sentido, utilidad... pero cuando conocí a León Cedeño dije: “como si no fuera suficiente, además es perfecta”.

Relajó mi estrés por la bioquímica y lo convirtió en placer, Vanessa.

Sin duda domina lo que enseña con un plus profesional, Alain Queré.

Las responsables de que me apasionara en éste trabajo, que sin duda son personajes de la docencia en Química del Estado Sólido: Mary Castellanos y Pilar Gutiérrez Amador.

El Anglo

Mi maestro, mi amigo, mi confidente, mi consejero, mi psicólogo, mi amor. . . por todas las cosas hermosas que me ha enseñado a ver, a valorar, a entender y a querer, Jorgito.

¡Ah! como no agradecerle a Jackie, por todo su entusiasmo y vocación que emana. Es todo un evento asistir a sus clases.

No puedo pasar por alto a Rosy, quien me ha devuelto la confianza que había perdido; gracias a su conocimiento, experiencia y corazón.

A mis amigos

(Ordenados en orden alfabético para no herir susceptibilidades)

Adriana, simplemente no tengo palabras para la gran persona que es como: estudiante, madre y amiga.

Artista, la chispa que transmite todo el tiempo es única y su opinión respecto a mis cuadros me motivó.

Ceci, con nobles sentimientos además de ser muy lista y aplicada.

Chino, el intelecto disfrazado de humildad y amabilidad.

Chucho, por las charlas existencialistas.

Gaby, su sonrisa y pensamientos positivos iluminaron la Facultad.

Haydar, el que hace que lo extraño (él diría “especial”) sea interesante.

Ilsa, me brindó una amistad cuando más la necesité y nunca la olvidaré.

Irving, “Las enseñanzas de Don Juan” o más bien ¡las de Irving!

Isra, que ha sido un amigo fiel y siempre honesto.

Javier, que me ha motivado siempre a aspirar a más.

Jess, con un corazón tan grande que da tristeza que a veces no lo note.

Josué, a eso se le llama amistad incondicional, quien te escucha y te apoya en cualquier momento.

José Juan, que se aparece como una luz en la oscuridad.

Macias, sin duda un autodidacta, un soñador. . .

Mariana, mi amiga de viajes, desahogos e ilusiones.

Mariano, siempre sincero y amable.

Marín, ese bohemio que me ilustró con el goze de la aventura.

Miguel Huerta, fue un placer haber compartido ideas.

Nery, una sonrisa sincera siempre es bien recibida y correspondida.
Oli, siempre disfruto su compañía en largas conversaciones con un buen café.
Oscar, alguien que dice las netas, que con chela saben mejor.
Paco, un motor de iniciativa.
Ponchito, la sinceridad, constancia y buena vibra.
Raúl, una visión alternativa del mundo, a veces utópica con gran compromiso social.
Rubén, el privilegio de un apoyo firme y franco.
Rubén Zarate, el análisis profundo y acertivo con buen humor.
Rodrigo, que sería de mi sin el Jazz y sin las experiencias que me invitó a vivir.
Sergio, primero la concientización y luego la seguridad que obtuve con sus ejercicios.
A mis compañeros del taller de Teatro y Técnicas para hablar en público, disfruté mucho su compañía. A mis compañeros del laboratorio B-103 que no he mencionado, Pao, Oliver, Francisco, Eric, Edgar; siempre solidarios y alegres.

Y LO MÁS IMPORTANTE... A MI FAMILIA

A mi mamá que me trajo al mundo pese a todo y yo sé que me quiere a su manera.
A mi hermano que ha sido mi mejor amigo, compañero que admiro y quiero en demasía.
A mi tía Adela que quiere lo mejor para mí y me ayuda a lograrlo con sus consejos y cariño.
A Eduardo que me ha dado un voto de confianza incondicionalmente que valoro tanto. Simplemente una persona excepcional.
A mi tía Elvia que me ha ayudado a ser emprendedora y crítica.
A Rami que me divierte tanto y despilfarra alegría.
A Sol, la prima que ha sido como una hermana y extraño.
A Chabeti, porque juntas hemos madurado y forjado ideales.
A Benja que me gustaría estuviera aquí.
A mi abuelita Juana, que me dió los años más felices que pude tener en mi niñez y adolescencia.
A mi Tía Jú que se ha desvivido por todos nosotros y yo la adoro.

Resumo agradeciéndoles a todos los que he perdido y ganado en el camino.

Índice general

Agradecimientos

Resumen

Introducción

Objetivos

1. Conceptos básicos	1
1.1. Cerámica	1
1.2. Electrolitos sólidos	1
1.2.1. ¿Qué es un electrolito sólido?	1
1.2.2. Defectos de superficie y de red	2
1.2.3. Conductividad iónica	4
1.2.4. Modelo de saltos	4
1.3. Conductores protónicos	5
1.3.1. Dopado	6
1.3.2. Notación de Kröger-Vink	7
1.3.3. Aplicaciones	11
2. Precipitación.	
Estudio teórico	13
2.1. Diagrama teórico de solubilidad	14
2.1.1. Estudio analítico de $La_2(C_2O_4)_3(s)$	14
2.1.2. Estudio analítico de $Y_2(C_2O_4)_3(s)$	16
2.1.3. Estudio analítico de $CaC_2O_4(s)$	18
3. Síntesis de oxalatos	23
3.1. Procedimiento experimental	23
3.2. Resultados	28

4. Caracterización de oxalatos	31
4.1. Análisis termogravimétrico (ATG)	31
4.2. Difracción de rayos x de polvos (DRX)	37
4.2.1. Difractogramas obtenidos con DRX de polvos para los oxalatos de <i>Y</i> y <i>La</i>	39
4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	42
4.3.1. Microanálisis químico elemental MAQE	45
4.3.2. Imágenes obtenidas con el MEB para los oxalatos de <i>Y</i> y <i>La</i> dopados con <i>Ca</i>	46
5. Obtención de óxidos	57
5.1. Descarbonatación de oxalatos	57
5.2. Síntesis por combustión	58
5.3. Molienda de óxidos	59
6. Caracterización de óxidos	61
6.1. Difractogramas obtenidos por DRX de polvos	61
6.2. Imágenes obtenidas con el MEB	68
7. Elaboración de cerámicas	73
7.1. Prensado	73
7.2. Sinterización	74
7.2.1. Procedimiento experimental	76
8. Mediciones de conductividad	85
8.1. Corriente directa (CD)	85
8.1.1. Técnica de 4 puntas	86
8.2. Espectroscopía de impedancias (EI)	95
8.2.1. Mediciones	98
Conclusiones	
A. Compuestos de <i>La</i>, <i>Y</i> y <i>Ca</i>	109
B. Cómo operar el software de espectroscopía de impedancias	113
C. Cómo usar LEVMW	117
D. Cómo usar windig	125
Presentaciones de este trabajo	

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de síntesis, caracterización y mediciones eléctricas para dos conductores protónicos con potenciales aplicaciones en celdas combustibles. El óxido de ytrio dopado con calcio al 1 y 10 % atómico y el óxido de lantano dopado con calcio al 1 y 10 % atómico se obtuvieron por tres métodos: precipitación de oxalatos, combustión de nitratos y molienda de óxidos con mortero. La precipitación de oxalatos generó aglomerados de nanopartículas $\sim 100nm$. Las técnicas de caracterización fueron: análisis termogravimétrico, difracción de rayos x de polvos y microscopía electrónica de barrido. Las mediciones eléctricas se realizaron usando: corriente directa con técnica de cuatro puntas y espectroscopía de impedancias. Con dichas mediciones se demostró que el óxido de lantano dopado con calcio, es un conductor protónico puesto que presentó una energía de activación $E_{act} \sim 1eV$ y dado que presentó una capacitancia $C \sim 5X10^{-9}F$, su conductividad está dominada por la frontera de grano.

*Un viaje de mil kilómetros se inicia con un
primer paso.*

Lao-Tsé.

Introducción

Las nanocerámicas eléctricas de óxido de ytrio y óxido de lantano son materiales que tienen potenciales aplicaciones en la fabricación de baterías secundarias o de almacenamiento, membranas de separación, sensores de gases y celdas combustibles. Las celdas combustibles son de gran interés para la industria automotriz y la ecología; puesto que son un dispositivo de almacenamiento de energía química; que al ser utilizada, no contamina el medio ambiente.

La literatura sobre el tema permitió conocer que las propiedades eléctricas de las cerámicas de óxido de ytrio y óxido de lantano dopados con óxido de calcio no se han estudiado suficientemente.

Para determinar las aplicaciones específicas de las nanocerámicas en la tecnología es fundamental conocer y analizar sus propiedades eléctricas y las condiciones adecuadas durante el proceso de síntesis para conseguir sintetizarlas eficientemente en grandes cantidades de producto y mejorar sus propiedades eléctricas.

El proceso de síntesis, caracterización química y eléctrica específicamente en nanocerámicas de óxido de ytrio y óxido de lantano dopado con calcio que incluye este trabajo se llevó a cabo en el laboratorio B-103 Laboratorio de Química y Física de Sólidos del departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la UNAM, con el objetivo general de preparar nanopartículas de Ln_2O_3 ; donde $Ln = La, Y$ con CaO para determinar sus propiedades como conductor protónico.

Los métodos experimentales de síntesis empleados fueron: combustión de nitratos, precipitación de oxalatos (a diferentes concentraciones de ácido oxálico) y mezcla de óxidos comerciales.

Debido a que la simple mezcla y molienda de óxidos comerciales de ytrio, lantano y calcio con mortero, no es suficiente para obtener partículas en escala nanométrica, este método sólo se usará como referencia. El método utilizado actualmente para la obtención de nanopartículas es el de combustión; sin embargo, éste tiene la desventaja de que por riesgos de seguridad los óxidos no se pueden sintetizar en grandes cantidades. Por tal motivo se aplicó el método de precipitación de oxalatos para la síntesis.

La caracterización de los polvos de las nanopartículas, se realizó con diferentes técnicas de análisis como son: ATG (análisis termogravimétrico), DRX (difracción de rayos X) y MEB (microscopía electrónica de barrido).

La sinterización para obtener las cerámicas (o densificación del material) a partir de nanopartículas, se realizó utilizando el tratamiento térmico en dos pasos.

Las técnicas usadas para realizar las pruebas eléctricas a las cerámicas obtenidas fueron EI (espectroscopía de impedancias) y CD (corriente directa) con técnica de 4 puntas.

Las investigaciones realizadas por Norby (1992, 1997) constituyen el fundamento teórico de investigación para alcanzar los objetivos planteados y para la comparación de resultados de conductividad obtenidos.

Se realizaron 16 síntesis y 60 pastillas de óxidos de ytrio y óxido de lantano dopados con óxido de calcio al 1 y 10 % atómico mediante precipitación de oxalatos, combustión de nitratos y mezcla de óxidos comerciales.

El proyecto está dirigido a la síntesis de Ln_2O_3 donde $Ln = Y, La$; con CaO para determinar sus propiedades como conductor protónico; por considerar que, de la caracterización de sus propiedades y de su conductividad eléctrica dependerán su aplicación industrial y/o las investigaciones futuras sobre el mismo.

Durante el desarrollo de la investigación se comparará la reducción del tamaño de los granos que permite mayor conductividad respecto a unas muestras similares reportadas por Norby (1997), mediante las técnicas de EI y CD.

Objetivos

Objetivo general

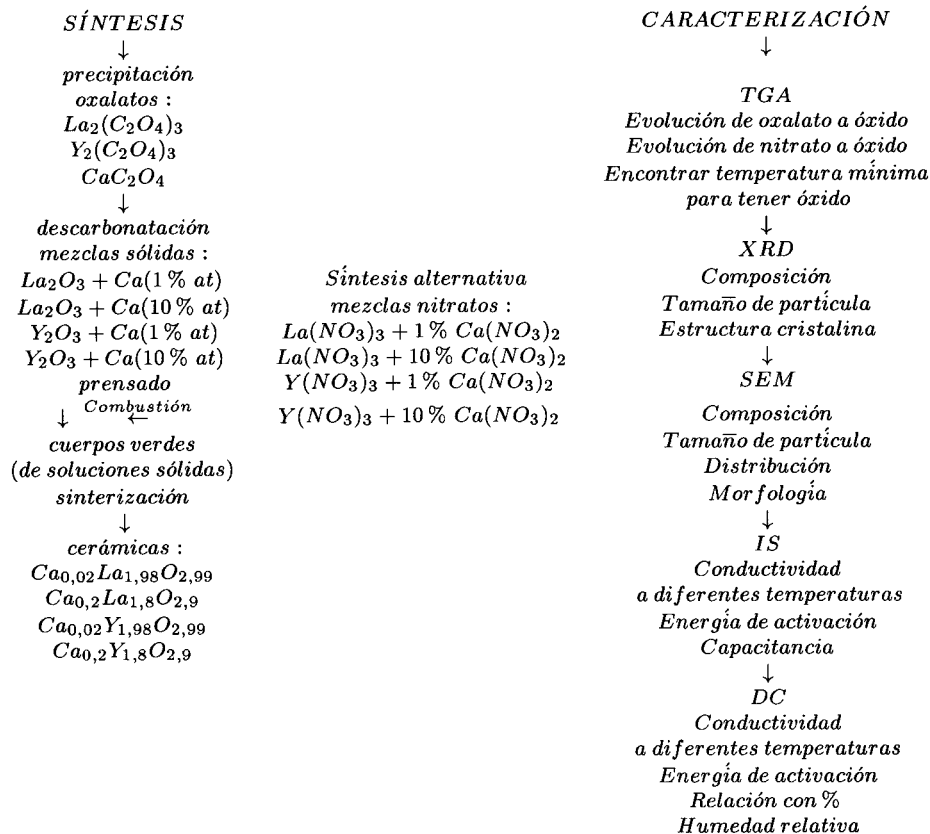
- Sintetizar y caracterizar química y eléctricamente nanocerámicas eléctricas de óxido de ytrio y óxido de lantano dopados con óxido de calcio.

Objetivos particulares

- Sintetizar óxidos de ytrio, lantano y calcio por los métodos de: coprecipitación de oxalatos, precipitación de oxalatos y combustión de nitratos, con el fin de obtener nanopartículas.
- Caracterizar químicamente las materias primas y productos con: ATG (Análisis termogravimétrico), DRX (Difracción de rayos X de polvos) y MEB (Microscopía electrónica de barrido).
- Preparar disoluciones sólidas de óxido de ytrio dopado con calcio al 1 y 10 % atómico así como óxido de lantano dopado con calcio al 1 y 10 % atómico. El calcio se introduce para generar vacancias de oxígeno que le proporcionaran a las nanocerámicas propiedades de conducción protónica.
- Sinterizar las disoluciones sólidas de óxido de ytrio dopado con calcio al 1 y 10 % atómico así como óxido de lantano dopado con calcio al 1 y 10 % atómico por diferentes tratamientos térmicos en uno y dos pasos, todo ello para obtener las nanocerámicas.
- Caracterizar eléctricamente a las nanocerámicas de óxido de ytrio dopado con calcio al 1 y 10 % atómico así como óxido de lantano dopado con calcio al 1 y 10 % atómico usando EI (Espectroscopía de impedancias) y CD (Corriente directa). Con dichas mediciones se caracterizarán las cerámicas como conductores protónicos, al comparar las energías de

activación reportadas en la literatura y el predominio de conductividad por frontera de grano, comparando los valores de capacitancia con los reportados en la literatura.

Los objetivos de este trabajo se resumen en el siguiente diagrama de flujo.



*Déjenme que les cuente el secreto que
ayudó a alcanzar mis objetivos. Mi fuerza
reside sólo en mi tenacidad.*

Luis Pasteur.

Capítulo 1

Conceptos básicos

1.1. Cerámica

Una cerámica es un producto hecho de minerales naturales o sintéticos, generalmente constituidas por óxidos y silicatos. Predominan los minerales sintéticos importantes producidos por la mezcla cuidadosa de materiales crudos seguidos por tratamiento térmico a altas temperaturas, conocido como sinterización, para producir nuevas formas minerales [Jones, 1972]. En la sinterización, ocurre la eliminación de poros que genera la densificación del material.

1.2. Electrolitos sólidos

1.2.1. ¿Qué es un electrolito sólido?

Un electrolito sólido [Smart, 1995], es una sustancia en estado sólido que conduce corriente eléctrica por medio de iones, al moverse a través de defectos. Los defectos son de red y de superficie. En un cristal hay defectos de red puntuales y lineales. Los defectos puntuales pueden ser intrínsecos y extrínsecos. Este trabajo se concentra en defectos puntuales y en específico de los defectos extrínsecos, que son los que se pueden modificar al cambiar la cantidad de dopante.

1.2.2. Defectos de superficie y de red

Los defectos estequiométricos intrínsecos, mantienen la composición del cristal. Los hay de Schottky, el cual es formado por un sitio vacante del anión y del catión y los de Frenkel, en el cual un anión o un catión ocupan sitios intersticiales. La Fig. 1.1 muestra de forma esquemática los defectos puntuales intrínsecos en un cristal de composición MX . En los defectos ex-

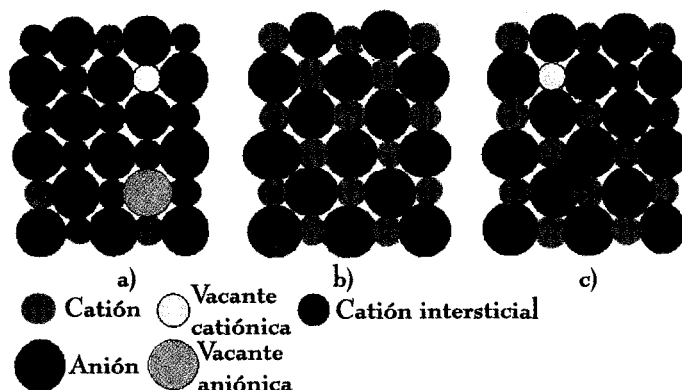


Figura 1.1: Ilustración esquemática de los defectos puntuales intrínsecos en un cristal de composición MX : (a) par Schottky; (b) cristal perfecto; (c) par Frenkel [Smart, 1995].

trínsecos[Ruiz, 1997], un átomo extraño se inserta dentro de la red. Esto se puede observar en la Fig. 1.2. Puede cambiar la carga eléctrica local y generar un defecto cargado que lo neutralice. Los defectos puntuales, que pueden estar en una línea o en un plano; tienen la capacidad de moverse independientemente y siguen siendo defectos puntuales, sin importar la forma en que están acomodados. Los defectos de superficie [Askeland, 1998] son las fronteras de grano o planos que separan un material en regiones de la misma estructura cristalina pero con orientaciones cristalográficas distintas.

En las superficies externas del material, la red termina de manera abrupta, cada átomo de la superficie ya no tiene el mismo número de coordinación; y por lo tanto, se altera el enlace atómico. Así mismo puede ser que los átomos de la frontera sean mucho más reactivos que los del interior del grano.

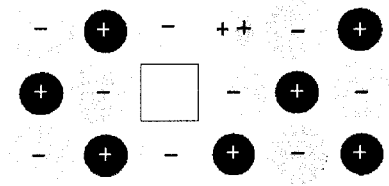


Figura 1.2: Producción de vacancias en la red por la disolución de $CaCl_2$, en KCl . Para conservar la neutralidad eléctrica se introduce una vacancia de ion positivo dentro de la red por cada catión divalente Ca^{++} . Los iones de Cl^- del $CaCl_2$ ocupan los lugares normales de los iones negativos de la red [Ruiz, 1997].

La microestructura de los materiales policristalinos está formada por muchos granos. Dentro de cada grano el arreglo atómico es idéntico y cada grano tiene distinta orientación del arreglo atómico. En la Fig. 1.3 se muestran de manera esquemática tres granos (la red de cada uno de ellos es idéntica pero están orientados de manera distinta).

La frontera de grano, que es la superficie que separa los granos, es una zona estrecha en la cual los átomos no están correctamente espaciados; es decir que en algunos sitios, los átomos están tan cerca unos de otros en la frontera de grano que crean una región de compresión y en otras áreas están tan alejados que crean una región de tensión.

Las propiedades de un material pueden controlarse mediante el tamaño de los granos puesto que la reducción incrementa su número y, aumenta la cantidad de fronteras de grano. En este trabajo se propone que en materiales donde predomina la conductividad por frontera de grano, al disminuir el tamaño de los granos se incrementará la conductividad. El número y tipo de defectos de red controlan la facilidad de movimiento de las dislocaciones y, por tanto influyen de manera directa sobre las propiedades mecánicas del material. Se obtiene el endurecimiento por deformación al incrementar el número de dislocaciones; el endurecimiento por solución sólida involucra incorporar defectos puntuales y el endurecimiento por tamaño de grano se obtiene al producir un material con granos más pequeños.

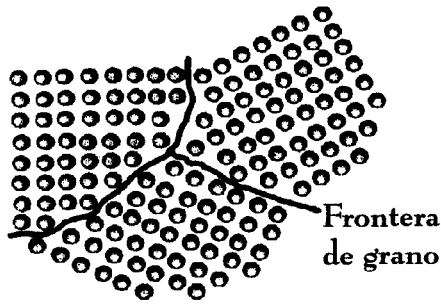


Figura 1.3: Los átomos cerca de las fronteras de los tres granos no tienen un espaciamiento o arreglo de equilibrio [Askeland, 1998].

1.2.3. Conductividad iónica

Uno de los aspectos más importantes de los defectos puntuales es que hacen posible el movimiento de átomos o iones dentro de la estructura. La conductividad iónica, σ [Smart, 1995] está en función del número de los portadores de carga en el cristal, n , por carga de los portadores, z , la carga del electrón, e y la movilidad, μ :

$$\sum \sigma_i = \sum n_i z_i e \mu_i$$

1.2.4. Modelo de saltos

El modelo de saltos es una representación esquemática del movimiento iónico, que ignora movimientos competitivos más complicados. Esto se puede observar en la Fig. 1.4.

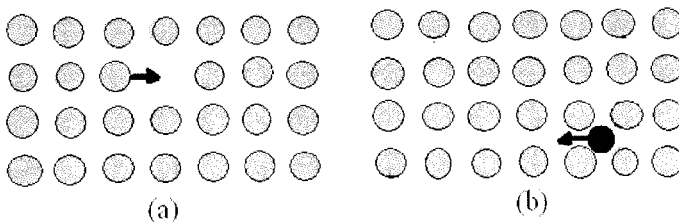


Figura 1.4: Representación esquemática del movimiento iónico por (a) un mecanismo de vacantes y (b) un mecanismo intersticial [Smart, 1995].

El número de defectos (una de las variables que afectan la conductividad), depende de la movilidad aniónica y catiónica, de la entalpía para formar un defecto (la cual va a ser negativa puesto que el proceso es endotérmico) y de la temperatura. Pero sobre todo en este caso, depende de la concentración del dopante (extrínseco). La Fig. 1.5 es una representación esquemática del cambio de energía durante el movimiento de un ión a lo largo de la trayectoria con la energía más baja. Donde E_a representa la energía mínima que debe tener un ión para que pueda moverse (o dar un salto) en la red.

La energía de activación puede calcularse con la fórmula de Arrhenius:

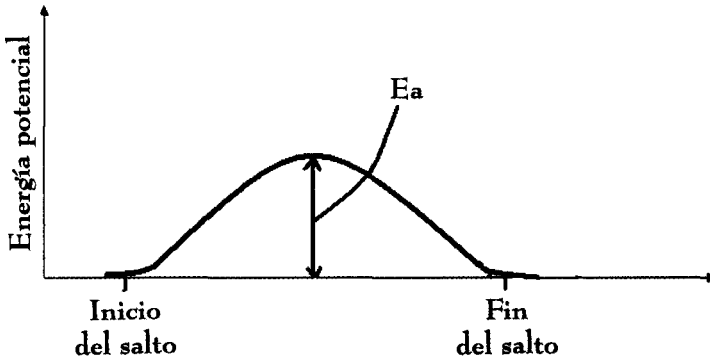


Figura 1.5: Representación esquemática del cambio de energía potencial durante el movimiento de un ión a lo largo de la trayectoria con la energía más baja [Smart, 1995].

$$\ln \sigma T = A + \frac{E_a}{R}$$

donde σ es la conductividad eléctrica, el inverso de la resistividad multiplicado por el cociente del factor de simetría en cm y la resistencia, R , en Ω . A es una constante (en K), E_a la energía de activación en Joules, R la constante de los gases (8,314472J/molK) y T la temperatura (K).

1.3. Conductores protónicos

Un conductor protónico [Ruiz-Trejo, 2001] es un electrolito donde el portador de carga más importante es un protón o una especie protonada (OH^- ,

NH_4^+ , etc.). Los conductores protónicos cerámicos se pueden definir como electrolitos en los cuales el hidrógeno se transporta hacia el cátodo durante una electrólisis. En conductores protónicos cerámicos, los protones no son un constituyente de la red cristalina. También pueden servir como sensores de hidrógeno o vapor de agua, bombas de hidrógeno, membranas de separación, como catalizadores y en celdas combustibles como electrolitos.

1.3.1. Dopado

El dopado es la disolución en estado sólido obtenida de insertar átomos extraños dentro de la red cristalina, esto se realiza con el fin de generar vacancias para favorecer el movimiento iónico. La Fig. 1.6 muestra Y_2O_3 dopado con CaO . Se observa la red cristalina del óxido de ytrio (esferas moradas), con dos cationes de calcio (esferas amarillas) ocupando dos posiciones del ytrio. Para mantener neutralidad eléctrica de la red, se genera una vacancia de oxígeno (cuadrado azul), lugar que puede ser utilizado para transportar protones. Al dopar óxido de ytrio con óxido de calcio se generan las vacan-

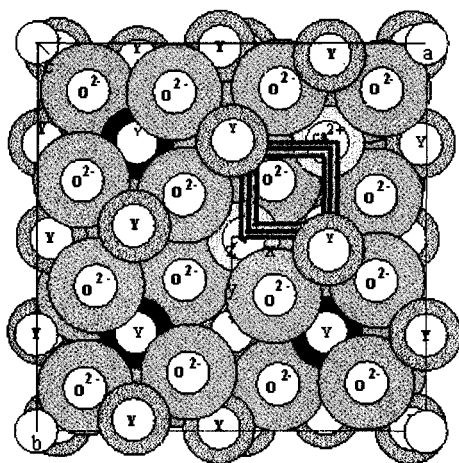
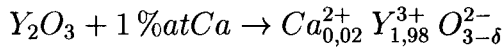


Figura 1.6: Representación esquemática del óxido de ytrio dopado con óxido de Ca .

cias de oxígeno, que se observan en la figura 1.7; las vacancias de oxígeno, δ , dependen de la cantidad de dopante. En este trabajo se manejarán concentraciones 1 y 10% atómico. En el caso de 1% atómico, el valor de δ se calcula como sigue: Se consideran las cargas de los átomos y su concentración:



$$(2)(0,02) + (3)(1,98) = (2)(3 - \delta)$$

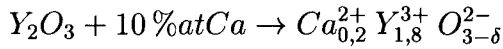
$$0,04 + 5,94 = 6 - 2\delta$$

$$5,98 - 6 = -2\delta$$

$$\delta = \frac{-0,02}{-2}$$

$$\delta = 0,01$$

De la misma manera para 10 % atómico:



$$(2)(0,2) + (3)(1,8) = (2)(3 - \delta)$$

$$0,4 + 5,4 = 6 - 2\delta$$

$$5,8 - 6 = -2\delta$$

$$\delta = \frac{-0,2}{-2}$$

$$\delta = 0,1$$

1.3.2. Notación de Kröger-Vink

La notación para defectos en sólidos depende de las propiedades contempladas, por lo que para efectos de este trabajo algunas ecuaciones se presentan en la notación de Kröger y Vink.

La notación de defecto introducida por Kröger y Vink [Cox, 1992] especifica la carga en un defecto como la diferencia entre la carga iónica y la carga presente en el mismo sitio en la red perfecta y no como la carga iónica normal.

La ventaja de esta convención es la facilidad para ver cómo deberían estar balanceadas las cargas en los defectos, y los tipos de portadores de carga que se introducen.

Las tres características de un defecto que deben ser especificadas en la notación de Kröger-Vink son:

1. El átomo presente en el defecto, usa su símbolo químico convencional.
2. La vacancia se representa con V o con el símbolo alternativo \square .
3. El sitio de red, se representa como un subíndice o con i en el caso de un sitio intersticial.
4. Para diferenciar la carga relativa del defecto de la carga iónica normal, se usa la notación \cdot para una carga positiva, $^{2\cdot}$ para dos, $'$ en caso de cargas negativas y x para un defecto neutro.
5. La notación se completa con e y $h\cdot$ para los electrones y los huecos portadores dando semiconducción tipo n y p .

Esta notación se usa para escribir reacciones químicas que incluyan la producción o eliminación de defectos en óxidos como se muestra en las siguientes representaciones de disoluciones sólidas de óxido de lantano dopado con calcio en las figuras 1.7, 1.8, 1.9 y 1.10. En la reacción $V_{\text{O}}^{\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O_{\text{O}}^x + 2h\cdot$ de acuerdo a la notación de Kröger-Vink, V_{O}^{\cdot} se refiere a las vacancias de oxígeno debidas al dopado en un inicio, $\frac{1}{2}O_2$ representa al oxígeno que se reincorpora, O_{O}^x son los lugares de oxígeno ocupados y $2h\cdot$ representan los huecos electrónicos generados responsables del cambio del estado de oxidación del metal, es decir, reducción.

En el caso en que reincorporen protones, el equilibrio que ocurre se representa en la ecuación $O_{\text{O}}^x + V_{\text{O}}^{\cdot} + H_2O \longrightarrow 2OH_{\text{O}}$ con la notación de Kröger-Vink donde O_{O}^x son los lugares de oxígeno ocupados, V_{O}^{\cdot} se refiere a las vacancias de oxígeno presentes en un inicio, H_2O representa las moléculas de vapor de agua que proporcionan los protones que se incorporan, y $2OH_{\text{O}}$ representa las moléculas de OH ocupando vacancias de oxígeno.

Esta fórmula ejemplifica también cómo se pueden transportar especies protonadas a través de un electrolito sólido de éste tipo; y por este principio dichos conductores protónicos son de gran interés para usarse como membranas en celdas combustibles.

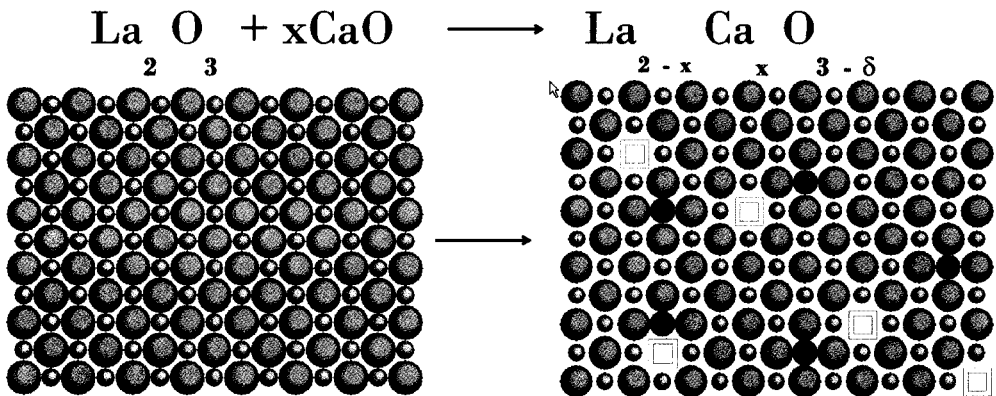


Figura 1.7: Representación esquemática y simplificada de la generación de vacancias de oxígeno al dopar óxido de lantano con calcio [Ruiz-Trejo, 2001]. Las esferas azules representan átomos de oxígeno, las amarillas átomos de lantano, las rojas átomos de calcio y los cuadrillos □ vacancias de oxígeno.

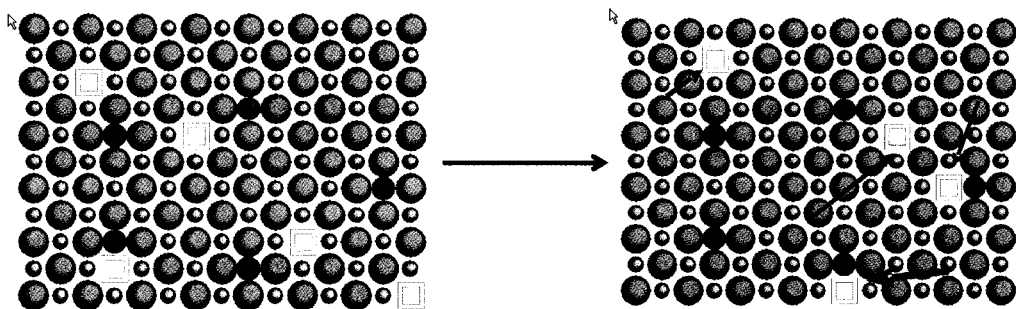


Figura 1.8: Migración de vacancias de oxígeno a altas temperaturas [Ruiz-Trejo, 2001]. Al incrementar la temperatura las vacancias de oxígeno migran y producen la conductividad iónica, representada por el cambio de posición de los cuadrillos □.

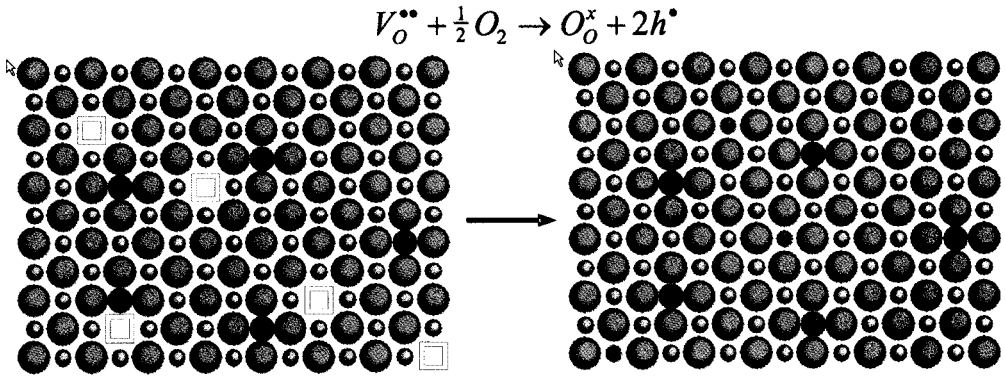


Figura 1.9: Oxidación y generación de agujeros electrónicos [Ruiz-Trejo, 2001]. Como consecuencia de la reincorporación de oxígeno se generan los huecos electrónicos, representados por las esferas verdes.

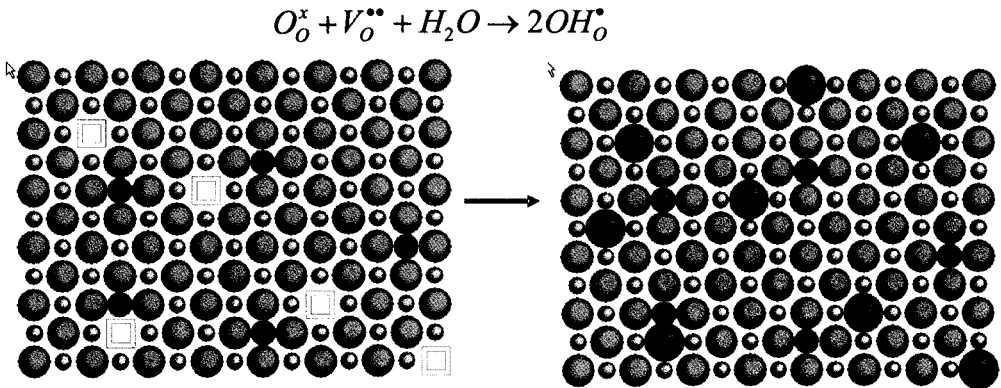


Figura 1.10: Incorporación de protones [Ruiz-Trejo, 2001].

1.3.3. Aplicaciones

Los electrolitos sólidos se usan principalmente en: Baterías secundarias o de almacenamiento, celdas combustibles, membranas de separación y sensores de gases.

Una celda combustible es un dispositivo electroquímico que convierte energía química de la reacción $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ en energía eléctrica. En la Fig. 1.11 se detalla una celda combustible con un conductor protónico como electrolito sólido. La manera en que se obtiene la energía eléctrica a partir de la celda combustible es la siguiente: en el reactor electroquímico se alimenta con oxígeno o aire en el cátodo mientras que el combustible (por ejemplo: CH_4 o H_2) se alimenta en el ánodo. El hidrógeno se incorpora en el electrolito sólido vía el ánodo (Pt) en donde los electrones se liberan. El hidrógeno migra como protón hacia el cátodo. Es aquí donde reacciona con el combustible para generar el producto de la reacción electroquímica H_2O al mismo tiempo que se recuperan los electrones. Estos electrones se llevan a un circuito externo en donde se pueden usar para realizar trabajo. Existe la posibilidad de obtener energía eléctrica de una celda electroquímica protónica si la conductividad es alta y las reacciones en los electrodos son rápidas. Una de las mayores diferencias con las celdas combustibles basadas en conductores de oxígeno y las basadas en conductores protónicos es que la circulación del combustible no es necesaria, en el caso de las protónicas, por lo que no hay generación de moléculas de agua en el ánodo [Ruiz-Trejo, 2001].

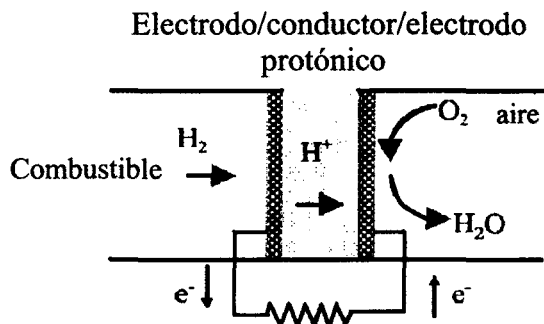


Figura 1.11: Celda combustible con un conductor protónico como electrolito sólido. Nótese la formación de vapor de agua en el compartimento catódico.

*El comienzo es la parte más importante de
toda tarea.
Platón.*

Capítulo 2

Precipitación. Estudio teórico

Los métodos de síntesis de óxidos utilizados en este trabajo son la combustión de nitratos, simple mezcla y molienda de óxidos y precipitación de oxalatos.

El método generalmente utilizado para obtener nanopartículas es el de combustión, pero éste tiene la desventaja de ser seguro sólo al sintetizar pequeñas cantidades de óxidos.

La simple mezcla y molienda con mortero de óxidos comerciales se realizó sólo con el fin de demostrar que esto no es suficiente para obtener nanopartículas ni materiales densos.

La precipitación de oxalatos es el método aplicado para obtener grandes cantidades de producto y controlar el tamaño de partícula variando la concentración de ácido oxálico 0,1M, 0,4M y 1M.

Las condiciones experimentales para la precipitación de oxalatos de ytrio, lantano y calcio no se encontraron reportadas en la literatura, por lo que se realizó el siguiente estudio teórico de precipitación.

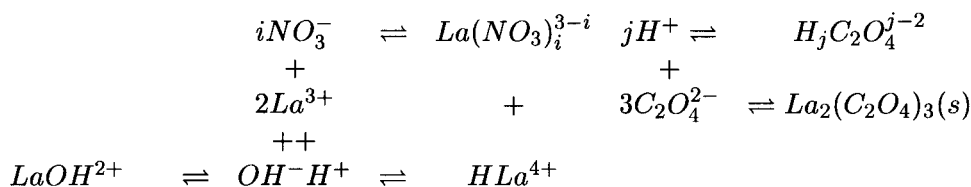
2.1. Diagrama teórico de solubilidad

Al leer los objetivos, se genera una interrogante. Si se aumenta la superficie de grano y disminuye el tamaño de partícula, ¿se incrementa la conductividad? Para responder es necesario sintetizar partículas de tamaños en escala nanométrica, preparar nanocerámicas, medir las conductividades y compararlas con las reportadas en la literatura. Se ha reportado la síntesis y el sinterizado de óxido de cerio dopado con tierras raras usando el método de coprecipitación de oxalato [Higashi, 1999]; mismo que se adecuará para lograr los objetivos planteados en este trabajo.

Primero se realizarán estudios teóricos de la solubilidad de oxalatos de lantano, ytrio y calcio a diferentes valores de pH para encontrar, si es posible, el pH óptimo de precipitación simultánea o en su defecto el pH de precipitación de cada uno por separado; esto es, determinar el intervalo de pH en que el oxalato precipita cuantitativamente. Se estudiará la solubilidad condicional en presencia del ión común del oxalato de lantano, ytrio y calcio por separado, en una disolución que contiene una concentración de oxalato no precipitado igual a 0,4M (la usada por [Higashi, 1999] para obtener los tamaños más pequeños de partículas).

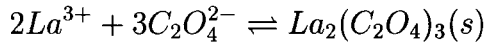
2.1.1. Estudio analítico de $La_2(C_2O_4)_3(s)$

Con los apuntes del profesor [Queré, 1999] y constantes de solubilidad, acidez y disociación de complejos ¹tomadas del Manual de Química [Dean, 1996], donde se tiene que para la precipitación de oxalato de *La*, los equilibrios presentes son los siguientes:



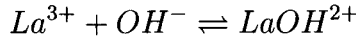
¹Las constantes que se utilizan en las reacciones de los estudios analíticos son las constantes de formación β , a las que se les asigna el valor inverso de las constantes de disociación K o Ka . Cuando existen dos o más constantes K los valores de β en la razón inversa serán acumulativos.

Donde la reacción principal es:

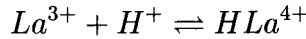


A la cual se le asocia una constante de solubilidad $K_s = 10^{-26,6}$, que indica cuánto sólido se disuelve, este es un valor negativo porque prácticamente no se disuelve. Mientras más grande sea el valor negativo, menos se disolverá.

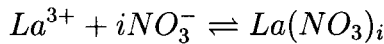
Las reacciones parásitas son:



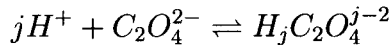
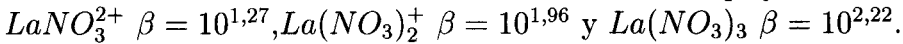
esta es porque se sabe que el catión La^{3+} puede formar un complejo hidróxido soluble por hidrólisis con el agua y se le asocia una constante de formación $K = 10^{3,3}$



esta es porque el catión La^{3+} puede formar un complejo soluble, y se le asocia una constante de formación $\beta = 10^{9,03}$



esta es porque el catión La^{3+} puede formar tres complejos nitrato solubles y se les asocia una constante de formación a cada complejo:



esta es porque el oxalato puede formar dos complejos solubles y se les asocia una constante de formación a cada complejo: $HC_2O_4^-$ con $\beta = 10^{4,272}$ y $H_2C_2O_4$ con $\beta = 10^{5,543}$.

Los coeficientes de reacción parásita α sobre los reactivos de la reacción principal (donde las reacciones son en fase homogénea) se expresan:

$$\alpha_{La(H)} = 1 + \beta_1^{La/H} |H^+|$$

$$\alpha_{La(OH)} = 1 + \beta_1^{La/OH} |OH^-|$$

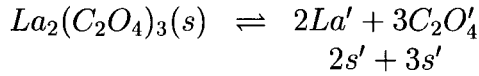
$$\alpha_{La(NO_3)} = 1 + \beta_1^{La/NO_3} C_{NO_3} + \beta_2^{La/NO_3} C_{NO_3}^2 + \beta_3^{La/NO_3} C_{NO_3}^3$$

$$\alpha_{C_2O_4(H)} = 1 + \beta_1^{C_2O_4/H} |H^+| + \beta_2^{C_2O_4/H} |H^+|^2$$

El coeficiente global de reacciones parásitas simultáneas está dado por:

$$\alpha_{La(H,OH,NO_3)} = \alpha_{La(H)} + \alpha_{La(OH)} + \alpha_{La(NO_3')} - 2$$

En el equilibrio



La constante de solubilidad condicional de la reacción queda:

$$Ks' = Ks[\alpha_{La(H,OH,NO_3')}]^2[\alpha_{C_2O_4(H)}]^3$$

Para obtener la solubilidad condicional:

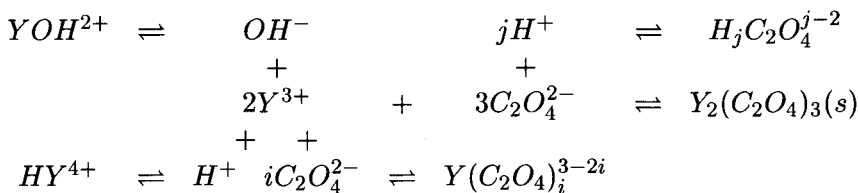
$$Ks' = |La'|^2 |C_2O_4'|^3 = |2S'|^2 |3S'|^3 = 2^2 \cdot 3^3 \cdot S'^5$$

$$S' = \sqrt[5]{\frac{Ks'}{108}}$$

Cálculos y gráficos de $\log S' = f(\text{pH})$ para pH 0-5 en un incremento de 1, utilizando una hoja de cálculo en Microsoft Excel como lo explica [Queré, 2000]. La Fig. 2.1 muestra diagrama de solubilidad condicional en función del pH para los equilibrios estudiados. Se puede observar claramente la posibilidad de que precipite el hidróxido; sin embargo también se tiene el oxalato de forma cuantitativa. Para favorecer la formación del oxalato de lantano se tendrá un medio en exceso de oxalato (como se maneja en la técnica experimental).

2.1.2. Estudio analítico de $Y_2(C_2O_4)_3(s)$

Para la precipitación de oxalato de Y, los equilibrios presentes son los siguientes:



Los coeficientes de reacción parásita sobre los reactivos de la reacción principal (donde las reacciones son en fase homogénea) se expresan:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \beta_1^{Y/H} |H^+|$$

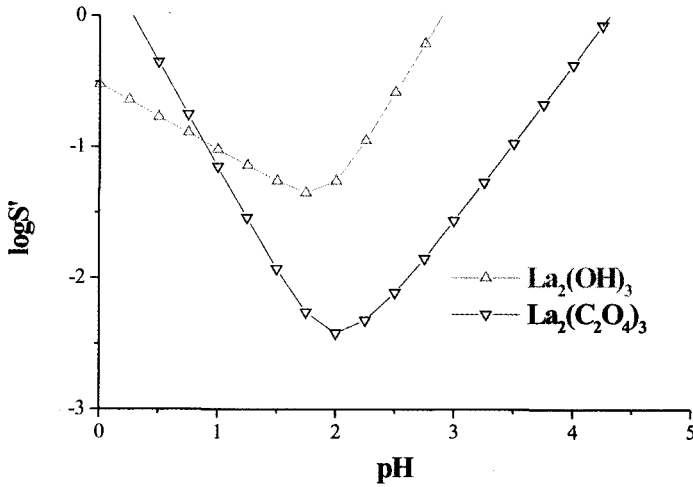


Figura 2.1: Diagrama de solubilidad condicional del hidróxido y oxalato de lantano.

$$\alpha_{Y(OH)} = 1 + \beta_1^{Y/OH} |OH^-|$$

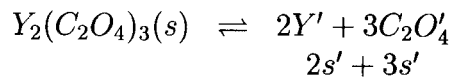
$$\alpha_{C_2O_4(H)} = 1 + \beta_1^{C_2O_4/H} |H^+| + \beta_2^{C_2O_4/H} |H^+|^2$$

$$\alpha_{Y(C_2O_4')} = 1 + \beta_1^{Y/C_2O_4} \left(\frac{C_{C_2O_4}}{\alpha_{C_2O_4(H)}} \right) + \beta_2^{Y/C_2O_4} \left(\frac{C_{C_2O_4}}{\alpha_{C_2O_4(H)}} \right)^2 + \beta_3^{Y/C_2O_4} \left(\frac{C_{C_2O_4}}{\alpha_{C_2O_4(H)}} \right)^3$$

El coeficiente global de reacciones parásitas simultáneas está dado por:

$$\alpha_{Y(H,OH,C_2O_4')} = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(OH)} + \alpha_{Y(C_2O_4')} - 2$$

En el equilibrio



La constante de solubilidad condicional de la reacción queda:

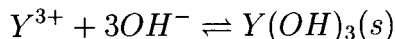
$$K s' = K s [\alpha_{Y(H,OH,C_2O_4')}]^2 [\alpha_{C_2O_4(H)}]^3$$

Para obtener la solubilidad condicional:

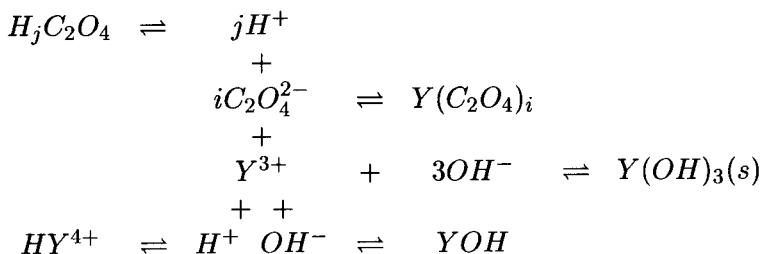
$$Ks' = |Y'|^2 |C_2O_4'|^3 = |2S'|^2 |3S'|^3 = 2^2 \cdot 3^3 \cdot S'^5$$

$$S' = \sqrt[5]{\frac{Ks'}{108}}$$

Sin embargo, el catión Y^{3+} puede formar un hidróxido que precipite cuando se encuentre en presencia de OH^- , con una constante de solubilidad $K_s = 10^{-22,1}$



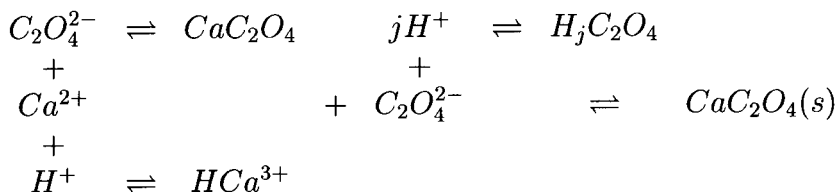
para la precipitación del hidróxido de Y, los equilibrios presentes son los siguientes:



Cálculos y gráficos de $\log S' = f(pH)$ para pH 0-14 en un incremento de 1, utilizando una hoja de cálculo en Microsoft Excel como lo explica [Queré, 2000]. La Fig. 2.1 muestra diagrama de solubilidad condicional en función del pH para los equilibrios estudiados. Se puede observar claramente la posibilidad de que precipite el hidróxido; sin embargo también se tiene el oxalato de forma cuantitativa. Para favorecer la formación del oxalato de ytrio se tendrá un medio en exceso de oxalato (como se maneja en la técnica experimental).

2.1.3. Estudio analítico de $CaC_2O_4(s)$

Para la precipitación de oxalato de Ca, los equilibrios presentes son los siguientes:



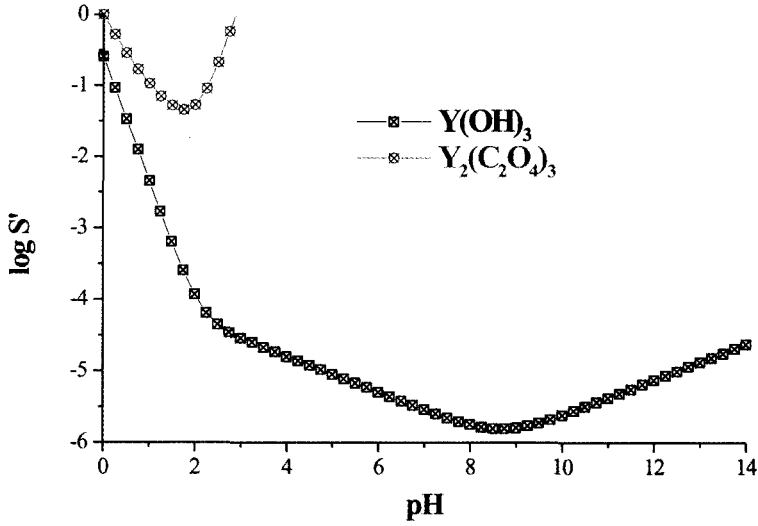


Figura 2.2: Diagrama de solubilidad condicional del hidróxido y oxalato de ytrio.

Los coeficientes de reacción parásita sobre los reactivos de la reacción principal (donde las reacciones son en fase homogénea) se expresan:

$$\alpha_{Ca(H)} = 1 + \beta_1^{Ca/H} |H^+|$$

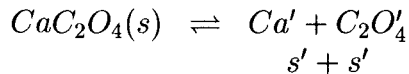
$$\alpha_{C_2O_4(H)} = 1 + \beta_1^{C_2O_4/H} |H^+| + \beta_2^{C_2O_4/H} |H^+|^2$$

$$\alpha_{Ca(C_2O_4')} = 1 + \beta_1^{Ca/C_2O_4} \left(\frac{C_{C_2O_4}}{\alpha_{C_2O_4(H)}} \right)$$

El coeficiente global de reacciones parásitas simultáneas está dado por:

$$\alpha_{Ca(H,C_2O_4')} = \alpha_{Ca(H)} + \alpha_{Ca(C_2O_4')} - 1$$

En el equilibrio



La constante de solubilidad condicional de la reacción queda:

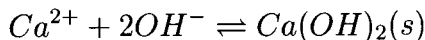
$$Ks' = Ks[\alpha_{Ca(H,C_2O_4')}][\alpha_{C_2O_4(H)}]$$

Para obtener la solubilidad condicional:

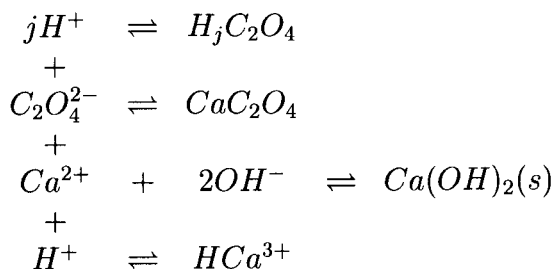
$$Ks' = |Ca'| |C_2O_4'| = |S'| |S'| = S'^2$$

$$S' = \sqrt{Ks'}$$

Sin embargo, el catión Ca^{2+} puede formar un hidróxido que precipite cuando se encuentre en presencia de OH^- , con una constante de solubilidad $K_s = 10^{-5,26}$



para la precipitación del hidróxido de Ca , los equilibrios presentes son los siguientes:



Cálculos y gráficos de $\log S' = f(pH)$ para pH 0-14 en un incremento de 1, utilizando una hoja de cálculo en Microsoft Excel como lo explica [Queré, 2000]. La Fig. 2.1 muestra diagrama de solubilidad condicional en función del pH para los equilibrios estudiados. En este caso, el hidróxido precipita a pH muy elevados por lo que se descarta la posibilidad de que precipite el hidróxido en pH ácido. Finalmente se graficaron juntos los tres oxalatos de interés. Ver Fig. 2.4.

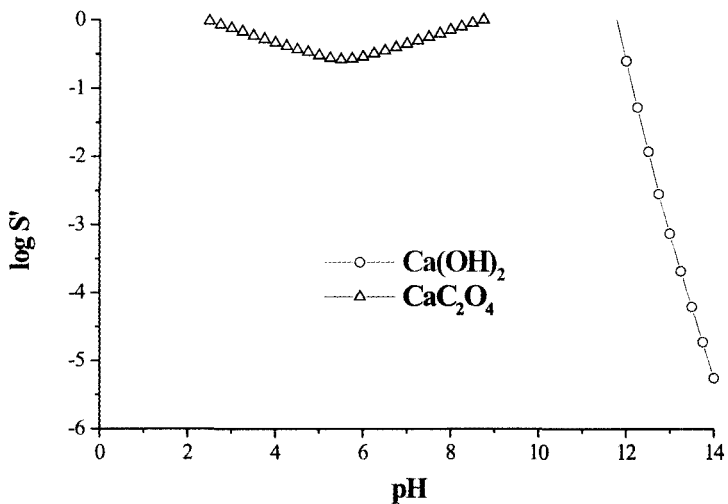


Figura 2.3: Diagrama de solubilidad condicional del hidróxido y oxalato de calcio.

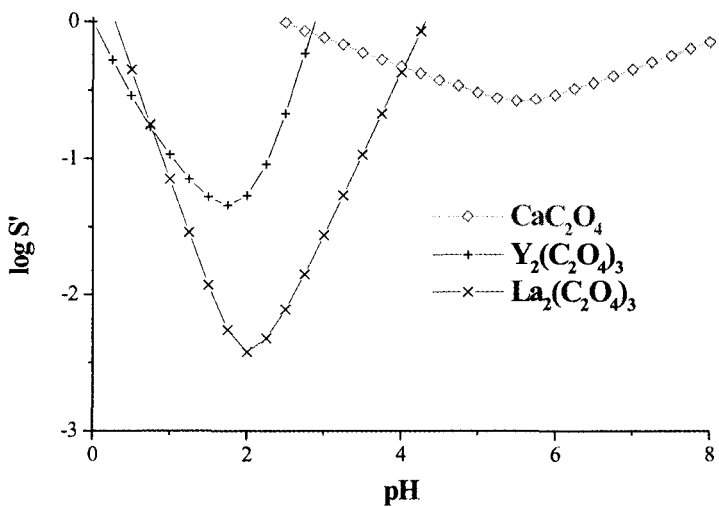


Figura 2.4: Precipitación de oxalatos de Y, La y Ca.

*Hace falta una persona con una misión
para que un objetivo sea logrado.
Clarence Thomas.*

Capítulo 3

Síntesis de oxalatos

3.1. Procedimiento experimental

Preparación de la reacción.

- Secado de sólidos: Se pesaron las cantidades aproximadas de 10g de Ln_2O_3 donde $Ln = Y$ y La y 2g de $CaCO_3$; se colocaron en crisoles y se calentaron durante 4h a 800° Ln_2O_3 y a 900° el $CaCO_3$.
- Preparación de disoluciones de ácido oxálico: Para preparar disolución con concentración 0,1M se pesaron $\sim 2,5239$ g de $H_2C_2O_4$ y se disolvieron en 200mL de H_2O desionizada. Para preparar disoluciones con concentración 0,4M se pesaron $\sim 10,0957$ g de $H_2C_2O_4$ y se disolvieron en 200mL de H_2O desionizada. Para preparar disoluciones con concentración 1M se pesaron $\sim 25,2390$ g de $H_2C_2O_4$ y se disolvieron en 200mL de H_2O desionizada.
- Preparación de una disolución de oxalato de amonio: Para preparar disoluciones con concentración 0,4M se pesaron $\sim 2,8422$ g de $(NH_4)_2C_2O_4$ y se disolvieron en 50mL de H_2O desionizada.
- Preparación de una disolución de nitrato de Ln : Se suspendieron ~ 2 g de Ln_2O_3 en 100mL de H_2O desionizada, se calentó a $\sim 80^\circ C$ y se agregaron lentamente ~ 15 mL de HNO_3 concentrado ± 5 mL, con agitación magnética.

- Preparación de disolución de nitrato de *Ca*: Se suspendieron $\sim 0,5\text{g}$ de CaCO_3 en 100mL de H_2O desionizada, se calentó a $\sim 80^\circ\text{C}$ y se agregaron lentamente $\sim 1\text{mL}$ de HNO_3 concentrado $\pm 0,2\text{mL}$, con agitación magnética.
- Montaje de equipo: Se colocaron 2 buretas de 50mL en un soporte universal; una con disolución de nitrato de *Ln* o *Ca* (según la reacción que se realizó) y la otra con NH_4OH concentrado. Se adaptaron el electrodo y el termómetro (pHmetro conductronic PC18) al vaso de precipitados con capacidad de 1L , conteniendo la disolución de oxalatos respectiva y se mantuvo con agitación magnética.

Reacción de precipitación.

- Precipitación de oxalato de *La*: Se adicionó gota a gota la disolución de nitrato de *La* con pH inicial ~ 0 a la disolución de ácido oxálico ($0,1\text{M}$, $0,4\text{M}$, 1M). Se observó la formación de una suspensión blanca; cuando fue necesario se le agregó amoníaco, para que se mantuviera un $\text{pH} \sim 2$, en total se gastaron $20\text{mL} \pm 3\text{mL}$ de NH_4OH .
- Precipitación de oxalato de *Y*: Se llevó a cabo el mismo proceso que para el oxalato de *La* y se le agregó la misma cantidad de amoníaco ($20\text{mL} \pm 3\text{mL}$) para que se mantuviera un $\text{pH} \sim 2$.
- Precipitación de oxalato de *Ca*: Se adicionó gota a gota la disolución de nitrato de *Ca* con pH inicial ~ 0 a la disolución de ácido oxálico $0,4\text{M}$. Se observó la formación de una suspensión blanca; cuando fue necesario se le agregó NH_4 . Para que se mantuviera $\text{pH} \sim 6$, en total se gastaron $\sim 5\text{mL} \pm 2\text{mL}$ de amoníaco.

Filtración de oxalatos.

- Para los 3 oxalatos: Los sólidos blancos y muy finos, se filtraron al vacío (papel ASHLESS 42), se lavaron con $\sim 500\text{mL}$ de H_2O desionizada (solo 100mL para *Ca*) y 30mL de isopropanol.

Secado de oxalatos.

- Se secaron en estufa a 40°C durante 12h .

Diagrama de flujo para la síntesis de oxalato de Ln ($Ln=La$ o Y)

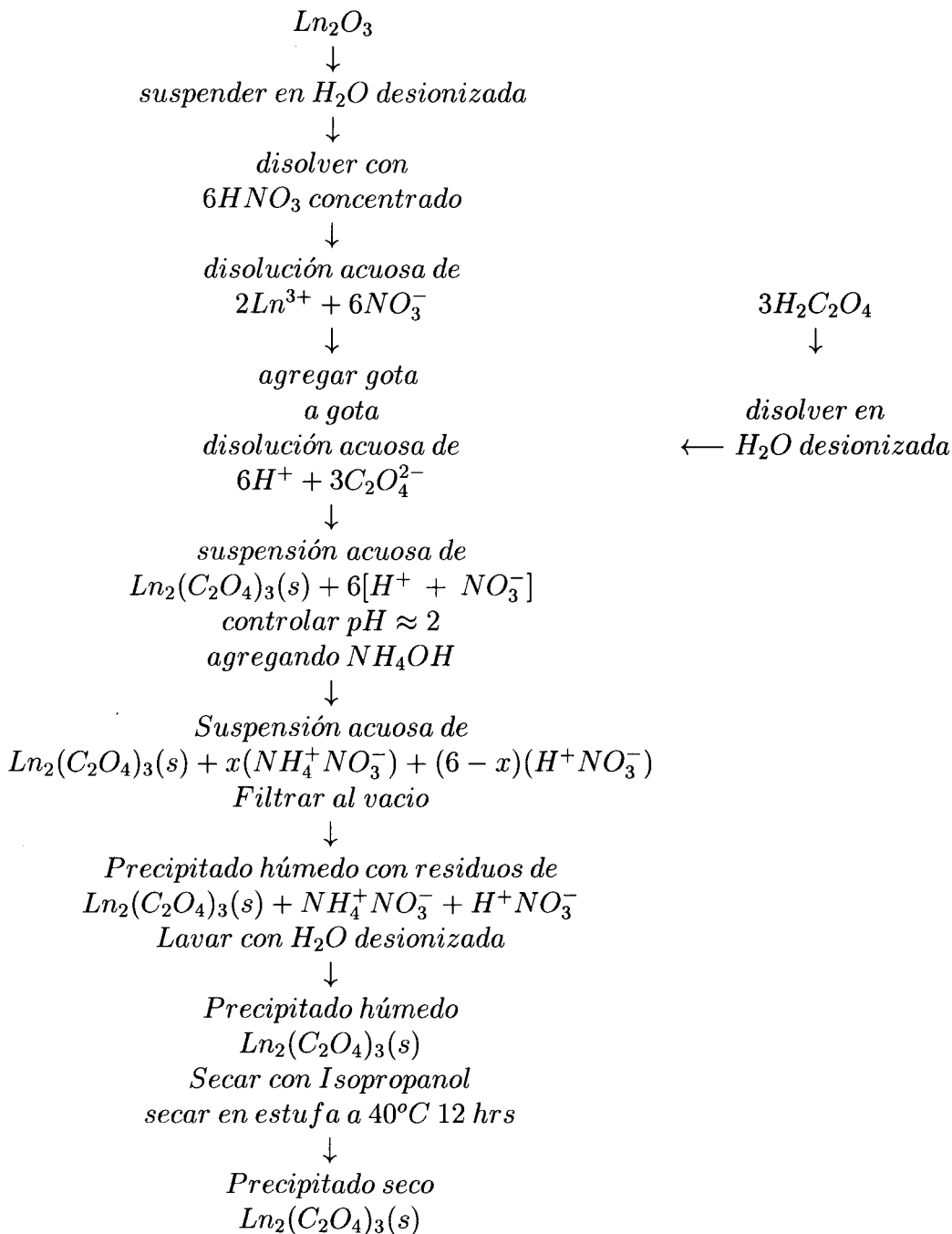
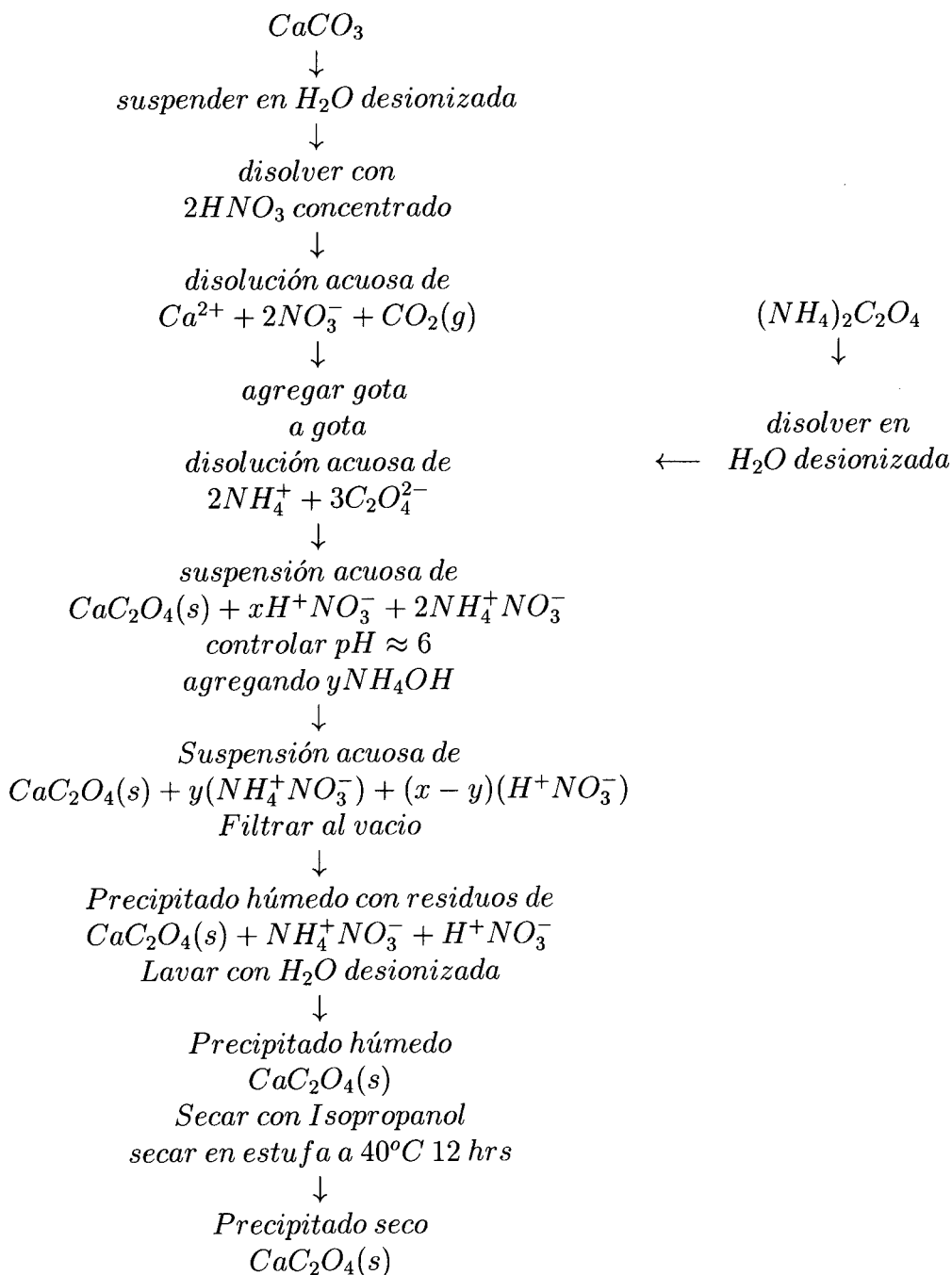


Diagrama de flujo para la síntesis de oxalato de *Ca*



Cálculos para la preparación de disoluciones.

- Disolución ácido oxálico 0.1M. Para obtener 200mL:

$$200\text{mLH}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac}) \times \frac{0,1\text{molH}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1000\text{mLH}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac})} \times \frac{126,07\text{gH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times \frac{100}{99,99} \\ = 2,5239\text{gH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

- Disolución ácido oxálico 0.4M. Para obtener 200mL:

$$200\text{mLH}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac}) \times \frac{0,4\text{molH}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1000\text{mLH}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac})} \times \frac{126,07\text{gH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times \frac{100}{99,99} \\ = 10,0957\text{gH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

- Disolución ácido oxálico 1M. Para obtener 200mL:

$$200\text{mLH}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac}) \times \frac{1\text{molH}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1000\text{mLH}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac})} \times \frac{126,07\text{gH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times \frac{100}{99,99} \\ = 25,2390\text{gH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

- Disolución oxalato de amonio 0.4M. Para obtener 50mL:

$$50\text{mL}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac}) \times \frac{0,4\text{mol}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{1000\text{mLH}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac})} \times \frac{142,11\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{1\text{mol}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ = 2,8422\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$$

- Óxido de calcio que se obtendrá al pesar 0.5g de CaCO_3 :

$$0,5\text{gCaCO}_3 \times \frac{1\text{molCaCO}_3}{100,09\text{gCaCO}_3} \times \frac{1\text{molCaO}}{1\text{molCaCO}_3} \times \frac{56,08\text{gCaO}}{1\text{molCaO}} = 0,2802\text{gCaO}$$

3.2. Resultados

Se sintetizaron los oxalatos de ytrio, lantano y calcio con diferentes condiciones experimentales. En la coprecipitación de oxalatos se obtuvo un dopaje que va desde 6 hasta 10 por ciento atómico de calcio, por este método sólo se utilizó concentración 0,4M de ácido oxálico u oxalato de amonio.

En las primeras síntesis se utilizó hidróxido de sodio para controlar el pH alrededor de 6 para el oxalato de lantano con calcio y alrededor de 4 para el oxalato de ytrio con calcio; en las siguientes síntesis se cambió la base a hidróxido de amonio para que los iones Na^+ no intervinieran en el dopaje.

Las materias primas se secaron para garantizar la pureza de los óxidos de ytrio, lantano y calcio con los cuales se realiza la síntesis en los menores intervalos posibles de tiempo y temperatura.

El método de coprecipitación tiene la desventaja de que se depende del equipo de MEB para determinar la cantidad exacta de dopaje, por tal razón, se propuso realizar las precipitaciones de los oxalatos de ytrio, lantano y calcio por separado.

Los oxalatos de ytrio y lantano fueron obtenidos por precipitación que se realizó por separado, se manejaron tres concentraciones de ácido oxálico 0,1M, 0,4M y 1M.

Como se ha mencionado, las cantidades de dopante van del 1 a 10 % atómico respecto al *Y* o al *La*, por ello la precipitación del oxalato de calcio se realizó sólo a concentración de 0,4M de oxalato de amonio.

Se utilizó amoniaco como base para ajustar el pH, para la precipitación cualitativa del oxalato de lantano e ytrio se fijó el valor de pH=2 y para el calcio pH=6. Los oxalatos se secaron con isopropanol. En un principio las materias primas se secaron a 600°C por 24 horas y después se decidió disminuir el tiempo y aumentar la temperatura, es decir a 800°C por 18 horas.

Los detalles de los resultados de coprecipitación se reportan en el cuadro 3.1¹.

¹Las abreviaturas usadas en la tabla son: Ln se refiere al lantano *La* e ytrio *Y*. %Ca es el por ciento atómico de calcio. Concentración molar de las disoluciones de ácido oxálico y

<i>Ln</i>	<i>Ca</i> (%atómico)	C_2O_4 (conc. molar)	Base	pH	Secado (°C/horas)
<i>La</i>	6,0	0,4ac	sosa	6	710/98
<i>Y</i>	8,9	0,4ac	sosa	5	710/98
<i>Y</i>	8,9	0,4ac	sosa	6	710/98
<i>La</i>	8,8	0,4ac	sosa	4	710/98
<i>Y</i>	9,0	0,4ac	sosa	7	710/98
<i>La</i>	8,9	0,4ac	sosa	6	710/98
<i>Y</i>	8,9	0,4ac	sosa	4	710/98
<i>La</i>	10,3	0,4ac	amoniaco	4	600/24
<i>Y</i>	8,6	0,4ac	amoniaco	4	600/24
<i>La</i>	9,1	0,4ox	-	6	600/24
<i>Y</i>	9,4	0,4ox	-	5	600/24

Cuadro 3.1: Condiciones experimentales para diferentes síntesis de oxalatos, obtenidos por coprecipitación. Se secaron con acetona. Ver abreviaturas¹ en la página anterior.

Las dos primeras columnas muestran las condiciones experimentales para la coprecipitación tales como el catión presente y % atómico de calcio (dopante). Se observa que para las muestras que se les agregó dopante al 10 % atómico, en realidad, se doparon con intervalo de 6 a 10 % aproximadamente. La tercera columna especifica el medio en que se precipitó: concentración de las disoluciones de ácido oxálico u oxalato de amonio. Cuando se usa oxalato de amonio, no se necesita usar el amoniaco para controlar el pH. La cuarta columna muestra la base que se utilizó para controlar el pH sosa o amoniaco, fue necesario cambiar la sosa por el amoniaco para que no intervinieran los iones Na^+). La penúltima columna indica el pH de precipitación, que para el oxalato de lantano fue cercano a 6 y para el oxalato de ytrio cercano a 4. La última columna muestra el tiempo de secado a las que se sometieron las materias primas, para eliminar el agua y carbonatos presentes. Se usaron dos valores arbitrarios de temperatura y tiempo.

oxalato de amonio donde el ácido oxálico se abrevia ac y el oxalato de amonio se abrevia ox. Las bases usadas $NaOH$, sosa y NH_4OH , amoniaco.

*Entre las dificultades se esconde la
oportunidad.
Albert Einstein.*

Capítulo 4

Caracterización de oxalatos

4.1. Análisis termogravimétrico (ATG)

Esta técnica registra la masa de una muestra en función de la temperatura o tiempo. La muestra con masa M_i , es calentada a una velocidad constante, y comienza la descomposición a una temperatura T_i . Bajo condiciones de calentamiento dinámico generalmente la descomposición toma lugar arriba del intervalo de temperaturas, T_i a T_f y una segunda meseta con masa constante es observada al rededor de T_f , la cual corresponde a la masa del residuo M_f . Las masas M_i , M_f y la diferencia ΔM son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de cambios de composición, etc. Lo anterior se aprecia en la Fig. 4.1. Por el contrario, las

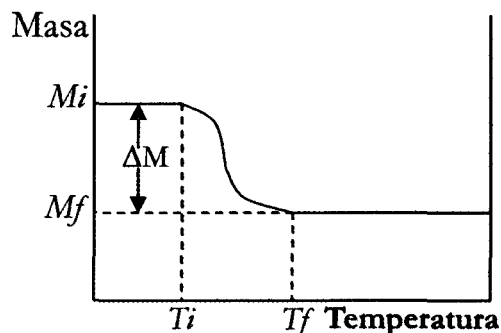


Figura 4.1: Curva ATG para una reacción de descomposición en un solo paso.

temperaturas T_i y T_f dependen de variables como velocidad de calentamiento, microestructura (como tamaño de partícula) y la atmósfera alrededor de

la muestra. El efecto de la atmósfera puede ser dramático; como se observa en la Fig. 4.2 para la descomposición de $CaCO_3$ en vacío, la descomposición está completa a $\sim 500^\circ C$, pero en CO_2 la descomposición comienza hasta $\sim 900^\circ C$. T_i y T_f se refieren a las condiciones experimentales particulares, así no necesariamente representa la temperatura de descomposición del equilibrio.

Termogravimetría Derivada (TGD) Se obtiene al determinar la velo-

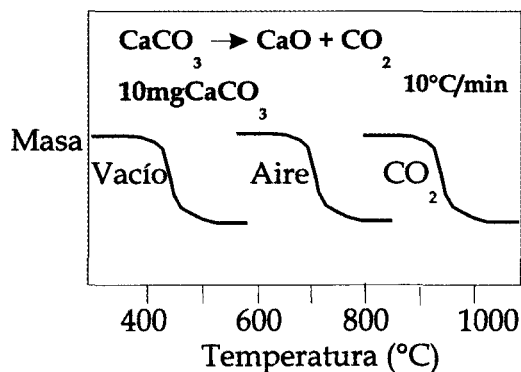


Figura 4.2: Descomposición de $CaCO_3$ en diferentes atmósferas.

cidad de cambio de la masa (dM_i/dt), en función de la temperatura. En los resultados que se presentarán, se nota claramente el punto de inflexión del ATG ahora como un pico. Ello se observará en los resultados (figuras 4.5 y 4.4).

Análisis Térmico Diferencial (ATD) El profesor Castiglioni (2005) explica cómo la técnica en la que la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura, mientras la temperatura de la muestra cambia según un programa establecido, en una atmósfera específica. Una curva típica de ATD (ver Fig. 4.3), usando la convención en que los picos endotérmicos son hacia abajo. δ indica la diferencia de temperaturas ($\delta = \Delta T = T_r T_m$) En el cuadro 4.1 se resumen las técnicas de análisis térmico usadas en este trabajo.

Los resultados de las técnicas ATG, TGD y ATD para oxalatos de La, Y y Ca son presentados en la figuras 4.4 y 4.5 como TG (ATG), DTG (TGD) y DTA (ATD) simultáneamente para una muestra de oxalato de ytrio y oxalato de lantano. Se utilizó un equipo Mettler Toledo Star^e con atmósfera de aire y una velocidad de calentamiento de $5^\circ C$ por minuto.

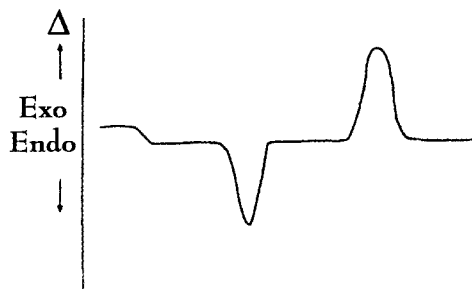


Figura 4.3: Diagrama de ejemplo del análisis térmico diferencial. Por convención, los procesos endotérmicos van hacia abajo [Castiglioni, 2005].

Técnica	Propiedad	Usos
TG, TGA	Masa	Descomposición Deshidrataciones Oxidaciones
DTA	Diferencia de temperatura	Cambios de fase Reacciones

Cuadro 4.1: Propiedades y usos de 2 técnicas de análisis térmico.

Los resultados establecen también las temperaturas de descarbonatación para trabajar a temperatura mínima para obtener el óxido respectivo, para La_2O_3 $750^\circ C$, para Y_2O_3 $700^\circ C$ y para CaO $800^\circ C$.

Las reacciones involucradas se observan en la Fig. 4.6 para el oxalato de lantano. Las características específicas de cada etapa se resumen el cuadro 4.2.

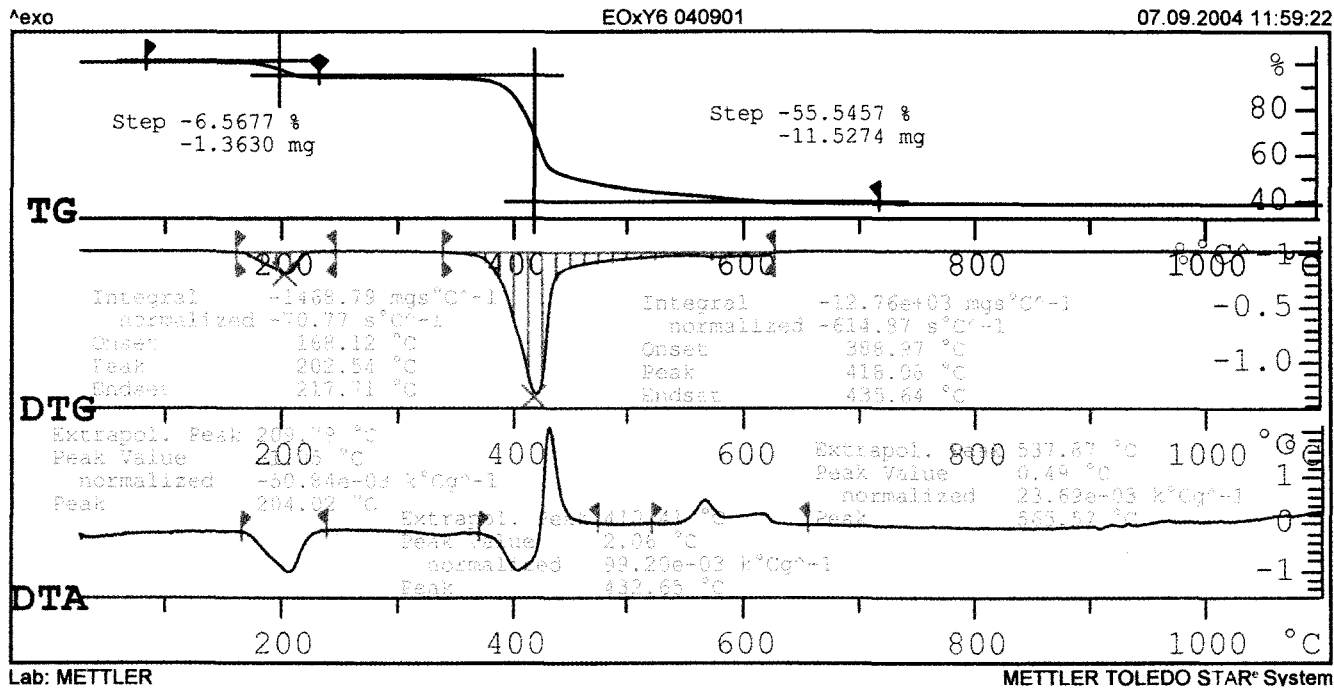


Figura 4.4: Análisis térmico para el oxalato de ytrio.

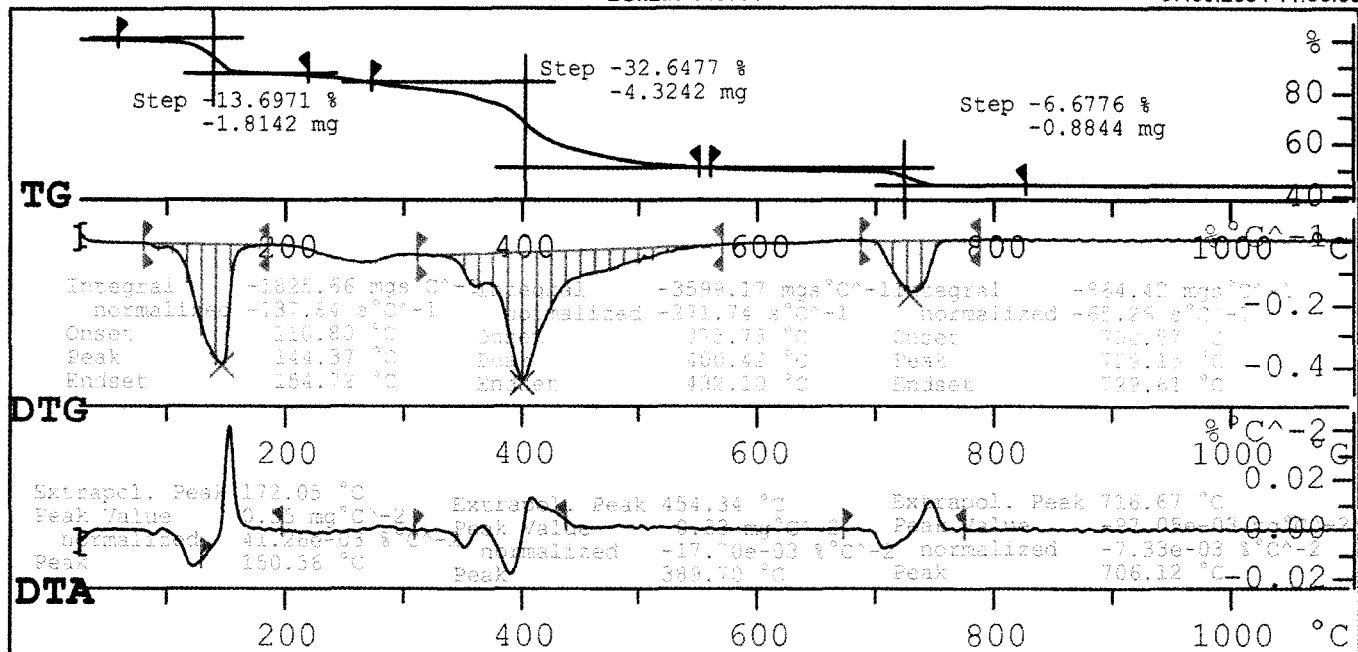


Figura 4.5: Análisis térmico para el oxalato de lantano.

$T^{\circ}\text{C}$	desprendimiento de	proceso
~ 95	H_2O	endotérmico
~ 130		
~ 260		
~ 410	CO y CO_2	exotérmico
~ 600	C remanente	endotérmico
~ 720	CO_2	exotérmico

Cuadro 4.2: Descomposición del oxalato de *La* [Fuller, 1980].

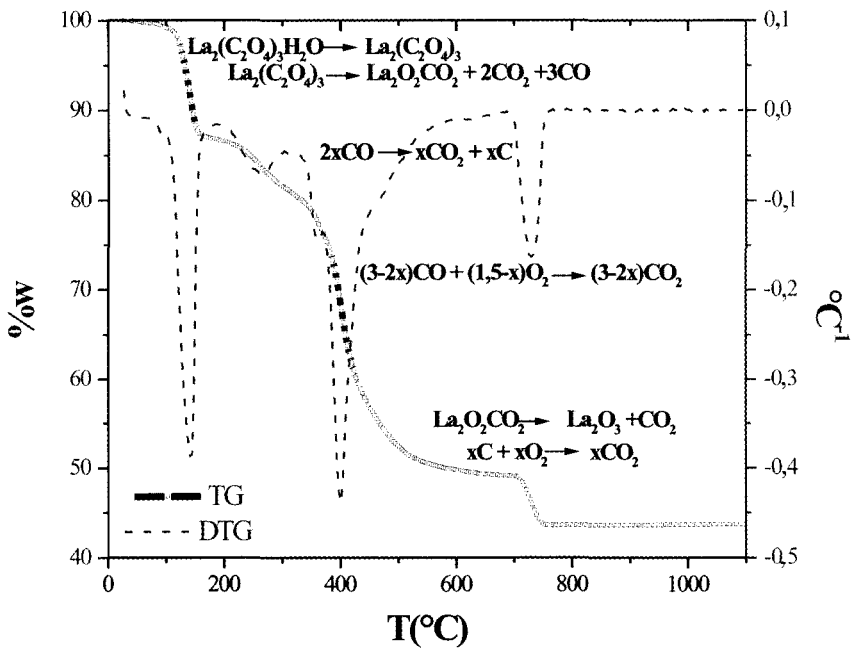


Figura 4.6: Evolución del oxalato de lantano en aire a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.2. Difracción de rayos x de polvos (DRX)

Con esta técnica se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material. Cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material incide, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg,

$$\sin \theta = \lambda / 2d_{hkl}$$

Donde el ángulo θ , es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original. λ , es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} , es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz (Fig. 4.7).

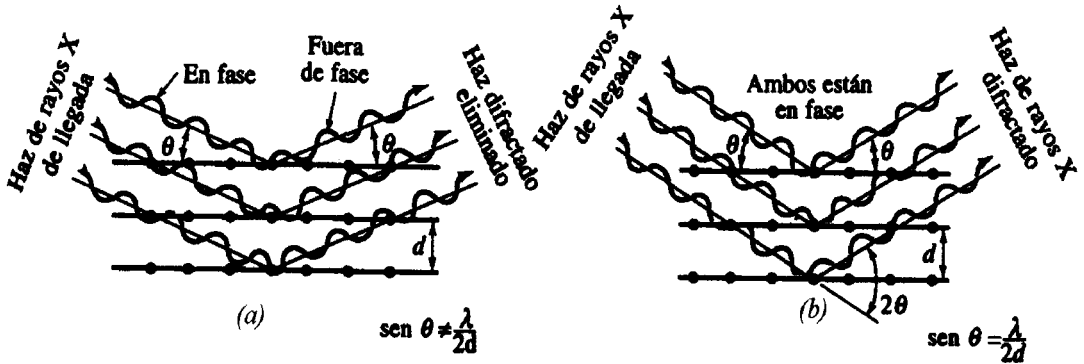


Figura 4.7: a) Interacciones destructivas, b) de refuerzo entre rayos X y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. En la Fig. 4.8 se muestra la fuente de rayos X, la muestra y el detector. Los factores que afectan la intensidad y número de picos de la difracción

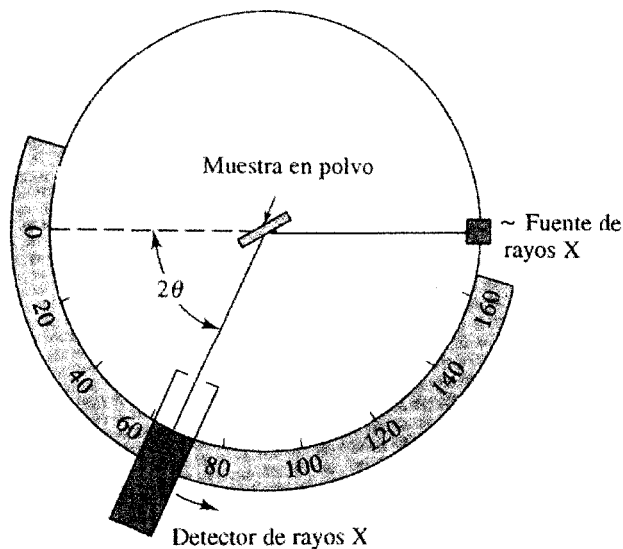


Figura 4.8: Diagrama que muestra la fuente de rayos X, la muestra y el detector.

son: tipo de cristal, tipo de red, simetría, parámetros de celda unitaria, la distribución y tipo de átomos en la celda unitaria. Además hay otros parámetros externos al cristal como tamaño y forma física de la muestra, presencia de orientaciones en el cristal, posición de la muestra en el instrumento y posibles variaciones composicionales inducidas durante el manejo de la muestra.

Los usos de los datos de DRX de polvos son: identificación de materiales desconocidos, pureza de fase, determinación y refinamiento de parámetro de red, tipo de red y ausencias sistemáticas, elementos isoelectrónicos, refinamiento de estructura y tamaño cristalino.

Ventajas sobresalientes del método de polvos: identificación de un compuesto cristalino puro o los componentes de una mezcla, no hay destrucción del espécimen, facilidad de identificación de polimorfos, estudio de compuestos

no estequiométricos, cuantificación de fases cristalinas como tales (especialmente polimorfos) y único método que acepta cualquier tipo de material cristalino para su análisis.

4.2.1. Difractogramas obtenidos con DRX de polvos para los oxalatos de Y y La

Se muestran dos difractogramas para los oxalatos obtenidos por el método de coprecipitación.

El difractograma de la muestra del oxalato de ytrio dopado con Ca al 4-10 % atómico (Fig. 4.9) presenta tanto oxalato de ytrio hidratado, como oxalato de ytrio y amonio hidratado. El oxalato de ytrio y amonio hidratado es producto de la base utilizada (hidróxido de amonio) y los picos representativos de éste se observan ligeramente desplazados, ello se debe al dopaje .

Una muestra del oxalato de lantano, obtenida por coprecipitación (Fig. 4.10) dopado con Ca al 5-7 % atómico presenta mezcla de carbonatos de lantano; como se verá en los resultados de sinterización, esta muestra no genera cuerpos densos.

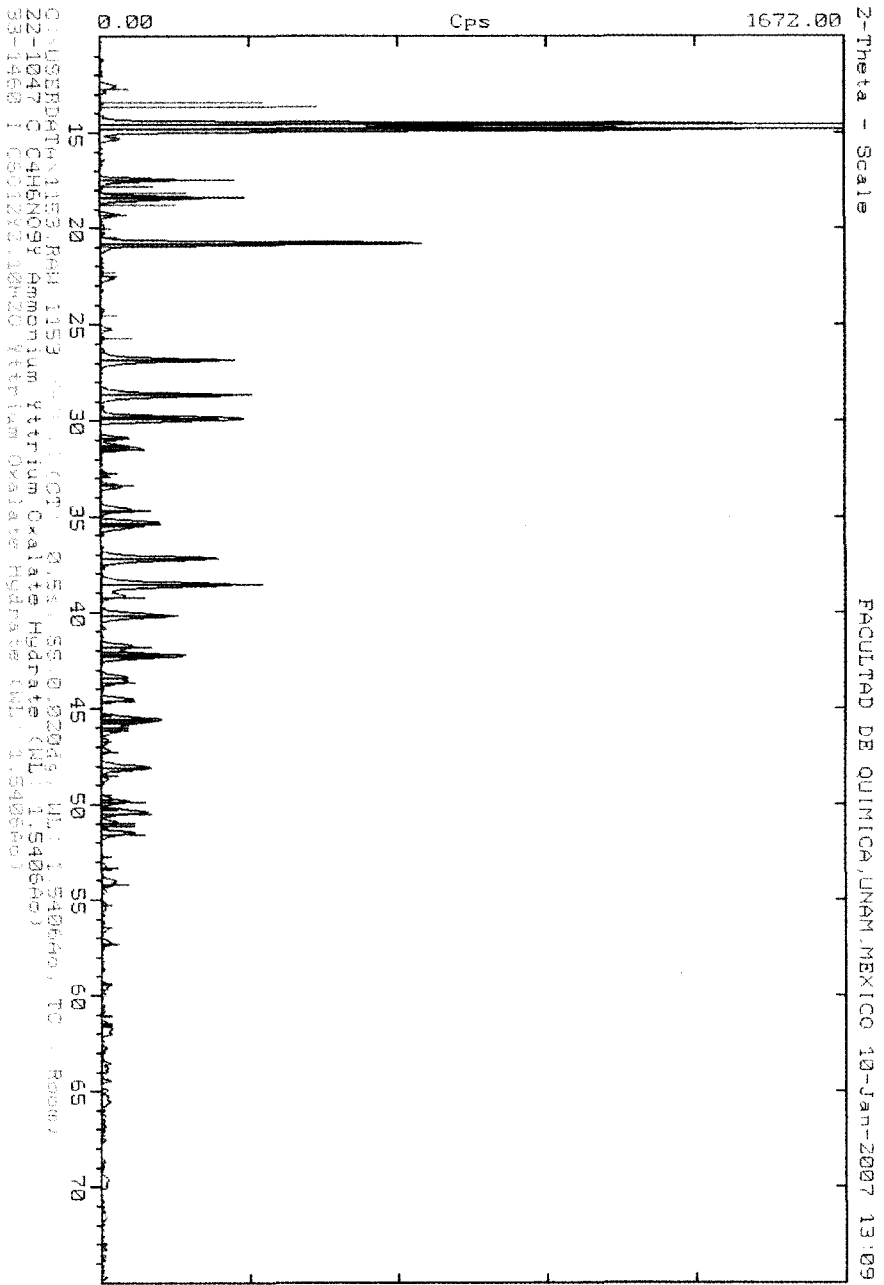


Figura 4.9: Difractograma correspondiente al oxalato de ytrio dopado con *Ca* al 4-10% atómico.

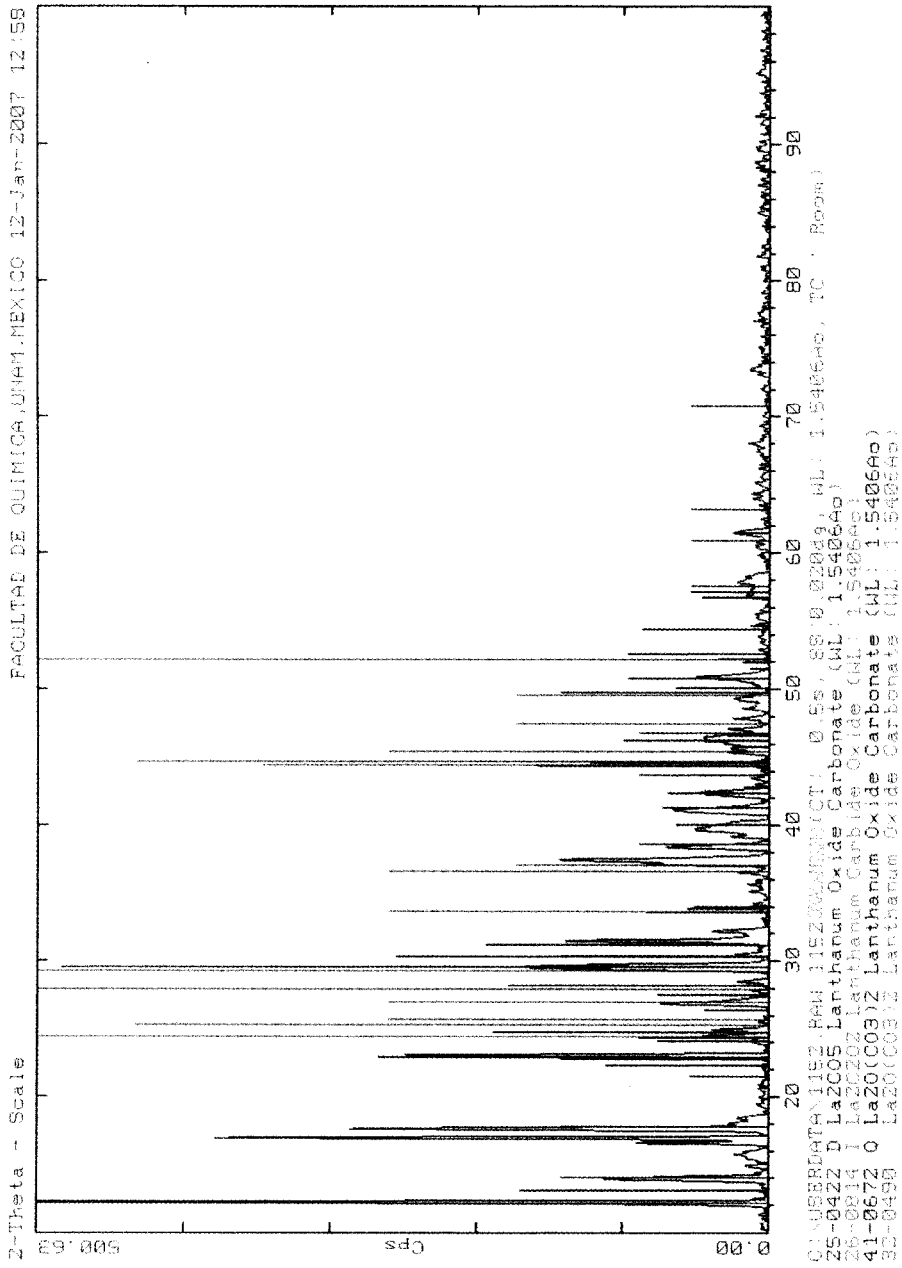


Figura 4.10: Difractograma correspondiente al oxalato de lantano dopado con *Ca* al 5-7% atómico.

4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica explora la superficie de la imagen punto por punto, su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra aparece la imagen de la misma en el monitor [González, 2005].

El esquema de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Fig. 4.11.

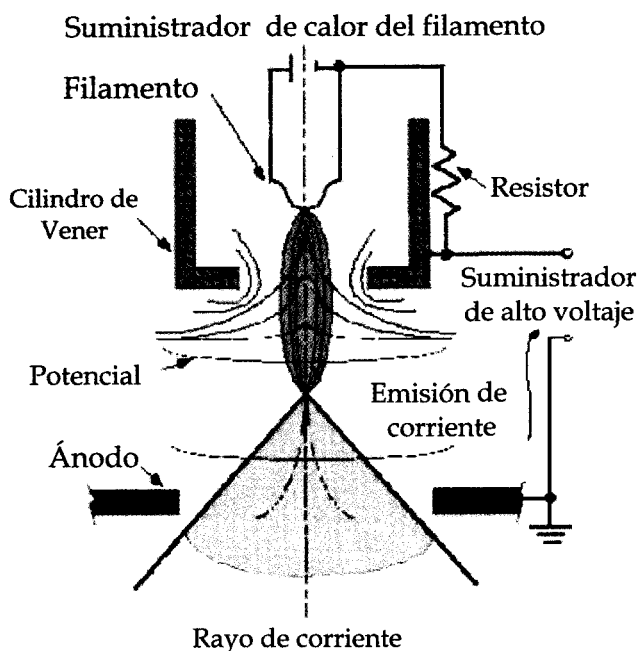


Figura 4.11: Esquema del MEB.

El resumen del funcionamiento del microscopio es el siguiente:

1. Un flujo de electrones es formado por un filamento hecho de varios tipos de materiales (el más de común es de tungsteno, otros filamentos son de hexaborato de lantano) y cañones de emisión por campo magnético, los cuales funcionan como cátodo y los electrones son acelerados hacia el espécimen usando un potencial eléctrico positivo, para que los electrones se aceleren hacia el ánodo.
2. Este flujo es confinado y enfocado usando aberturas de metal y lentes magnéticas, en un rayo delgado, enfocado y monocromático.
3. Este rayo es dirigido a la muestra usando un lente magnético.
4. Ocurren interacciones dentro de la muestra irradiada, afectando al rayo electrónico.

Las señales presentes en MEB son:

- Los electrones retrodispersados (backscattered BEC) son causados por un electrón incidente al chocar con un átomo cercano a la trayectoria del haz incidente. La producción de éstos electrones varía directamente al número atómico de la muestra. Las diferencias de las velocidades de producción, causa que los elementos con mayor número atómico aparezcan más brillantes que los elementos con menor número atómico. Esta interacción es utilizada para diferenciar partes de la muestra que tienen diferente número atómico en promedio.
- Los electrones secundarios (SEI) son causados por un electrón incidente al pasar suficientemente cerca de un átomo del espécimen y mover un electrón a una energía electrónica menor, generalmente en la capa k. Esto causa una pérdida significativa de energía y cambia la trayectoria del electrón incidente y la ionización del electrón en el átomo de la muestra.
Este electrón ionizado después deja el átomo con una energía cinética muy pequeña (5eV) y es entonces llamado “electrón secundario”. Cada electrón incidente puede producir muchos electrones secundarios. La producción de electrones secundarios está muy relacionada a la topografía. La recolección de estos electrones se lleva a cabo en conjunto con el detector de electrones secundarios.

El colector es una rejilla o malla con un potencial de 100V, el colector está en frente del detector, atrayendo la carga negativa, por lo que los electrones secundarios tienen que pasar a través de los huecos de la rejilla al detector para ser contados.

Las señales se resumen en el cuadro 4.3 y se muestran en la Fig. 4.12; no todas las señales son detectadas y usadas para obtener información. Las señales más usadas comúnmente son: electrones secundarios, electrones de Auger y rayos-X.

Señal		Información que se obtiene
Electrones secundarios	SEI	Topografía de la superficie
Electrones retrodispersados	BEI o BSE	Composición química cualitativa
Rayos X característicos	Rayos X	Microanálisis químico o elemental
Catodoluminiscencia	CL	Análisis químico cuantitativo materiales no metálicos, orgánicos e inorgánicos
Electrones Auger		Composición química, elementos de bajo número atómico

Cuadro 4.3: Señales generadas en el MEB

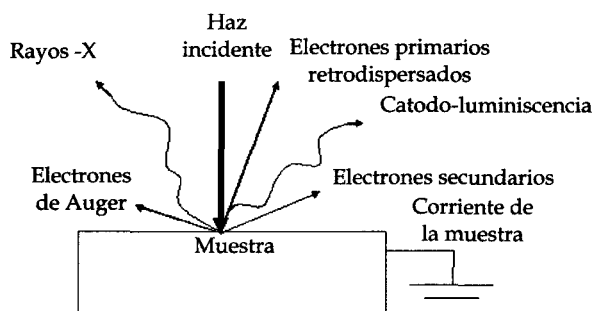


Figura 4.12: Diagrama de interacción del haz de electrones con la muestra.

Para preparar muestras es necesario remover toda el agua, disolventes u otros materiales que pudieran evaporarse en el vacío. Para montar muestras no metálicas, como microorganismos, plantas, uñas y cerámicos, es necesario recubrirlos con oro o grafito para hacerlos conductores. Las muestras metálicas o conductoras en general pueden colocarse directamente en el MEB. Cuando el MEB es usado, la columna debe estar siempre en vacío, pues si la muestra está en medio ambiente gaseoso, no puede generarse o mantenerse el rayo de electrones debido a la gran inestabilidad en él.

Los gases pueden reaccionar con los electrones o con la fuente de electrones, causándole quemaduras o descargas al azar que generan inestabilidad en el rayo.

La transmisión del rayo a través de la columna óptica de electrones puede ser impedida por la presencia de otras moléculas; y estas últimas pueden formar compuestos y condensarse en la muestra, lo que puede disminuir el contraste y detalles oscuros en la imagen.

Información que proporciona MEB:

- Topografía: Las características de la superficie o textura que tienen relación directa con las propiedades de los materiales tales como dureza o reflectividad.
- Morfología: La forma y tamaño de partículas.
- Composición: Los elementos y compuestos de las partículas, así como la cantidad relativa de éstos. Existe relación directa entre la composición y las propiedades de los materiales como el punto de fusión, la reactividad o la dureza.

4.3.1. Microanálisis químico elemental MAQE

Microanálisis químico elemental es una técnica que se basa en la medición de rayos X emitidos de una zona microscópica en un espécimen sólido, después de haber sido bombardeado por un haz de electrones. Los elementos pueden ser medidos con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) o con un espectrómetro de longitud de onda dispersiva de rayos X (WDS).

El EDS es multielemental, tiene un límite de detección de 1000ppm. En el difractograma el pico característico para cierta energía liberada, se hace más ancho mientras crece el número atómico del elemento y puede haber traslape con otros picos; también determina % en peso de cada elemento. En caso de que no detecte algún elemento, porque no lo tenga registrado en la base de datos, lo suma a cualquiera de los que sí detecta y normaliza a 100 (que todos los elementos presentes sumen 100 %). Por tanto es una técnica semicuantitativa.

En cambio, el WDS identifica elemento por elemento, tiene un límite de detección de 100ppm. Los picos siempre son delgados y no hay traslape entre ellos. Cuantifica cuánto hay de cada elemento en toda la muestra. Por tanto es una técnica cuantitativa.

En este trabajo se utilizó MEB con EDS, por ser parte del equipo utilizado para realizar esta investigación.

4.3.2. Imágenes obtenidas con el MEB para los oxalatos de *Y* y *La* dopados con *Ca*

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LU. Se midió con bajo vacío para que se ionizara la muestra y así no fue necesario recubrir con material conductor; simplemente se colocó sobre una superficie de grafito. La desventaja fue que no se pudieron hacer ampliaciones para ver partículas tan pequeñas como se esperarían. Se aplicó un voltaje de aceleración de 20kV en todas las muestras.

Las figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19 muestran las imágenes obtenidas por SEI y BEC; así como un microanálisis elemental usando EDS. Los tamaños de partícula los oxalatos están más bien dados ~ 10 micras, sin embargo cuando se realice descarbonatación de dichos oxalatos, éstos se descomponen quedando de un menor tamaño.

Lo primero que se observó fue la presencia de sodio debido a que la base utilizada fue inicialmente $NaOH$, no fue posible eliminarlo a pesar de los lavados y puede deberse a que el ión sodio pudo haber ocupado lugares del ytrio y lantano; razón por la cual se cambió a NH_4OH .

Por otro lado, también se observó gran concentración de carbono, esto es debido a que el soporte utilizado es de grafito y también se registró. Para poder eliminarlo debe hacerse una pastilla con aproximadamente 1mm de espesor. Esas pastillas no fueron elaboradas porque en los resultados de los óxidos ya no habrá presencia de carbono y así se calculará correctamente la concentración de calcio .

En una muestra de lantano se observa 1,26 % atómico de *Si*, el cual probablemente se deba a contaminación de los crisoles o mufla que se utilizaron.

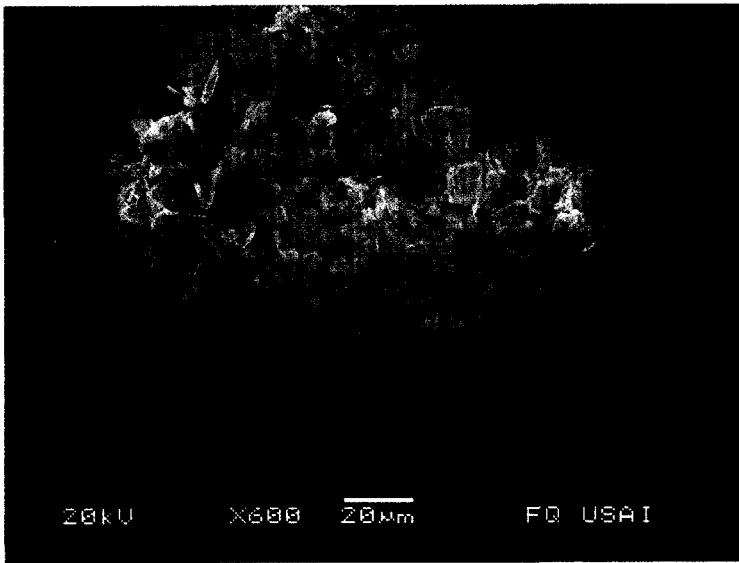
La presencia del calcio es significativa, ver cuadro 4.4. Estos resultados dan una idea previa de la cantidad de dopante que va desde 4 a 10 % atómico de *Ca*, lo cual es bastante bueno si se considera que la síntesis se realizó por coprecipitación *Ca* al 10 % atómico; además que generó unas muestras de composición homogénea. También sugiere que los tamaños de partícula todavía no son como se hubieran esperado; sin embargo es posible continuar el procedimiento puesto que en la descarbonatación se descompondrán y generará disminución en el tamaño de partícula.

Finalmente queda claro que se obtuvieron aglomerados, lo cual seguramente afecta el prensado y sinterizado como se discutirá más adelante.

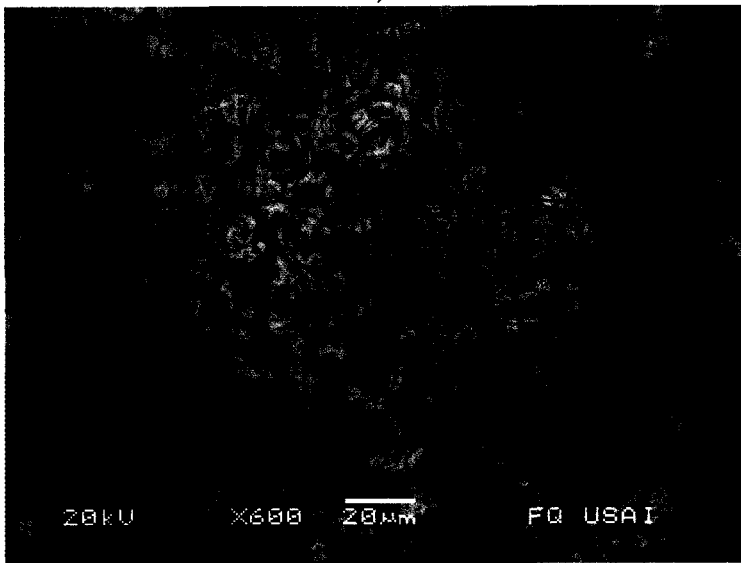
Con estos resultados se puede concluir que el oxalato de ytrio que se obtuvo con el método de coprecipitación dopado con *Ca* %10 atómico, en realidad está dopado del 4-9,8 % atómico

En las imágenes obtenidas en MEB el oxalato de ytrio del 4-9,8 % atómico de *Ca* se presenta como pequeños cristales en forma de placas y grumos en tamaños que varían de $\sim 1\mu m$ hasta $\sim 5\mu m$. Los cristales que semejan agujas pueden ser placas colocadas lateralmente o rotas.

Las imágenes en MEB muestran al oxalato de lantano dopado con *Ca* al 1 % atómico como aglomerados de plaquitas con tamaño variable de $\sim 1 - 10\mu m$.

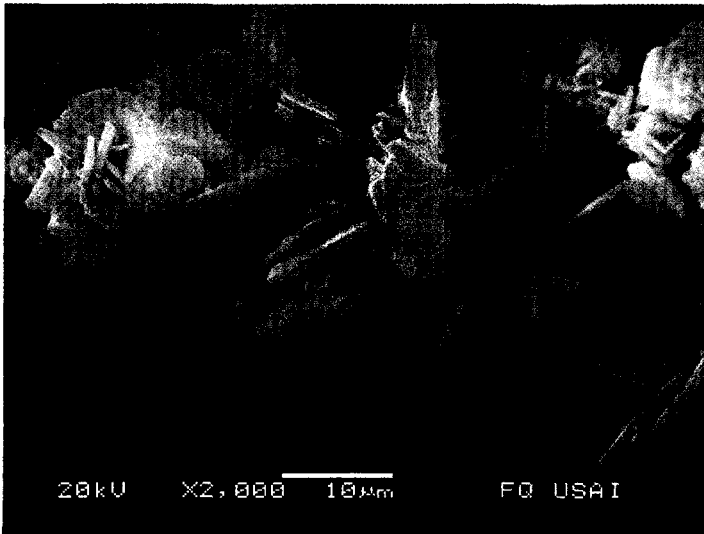


a)

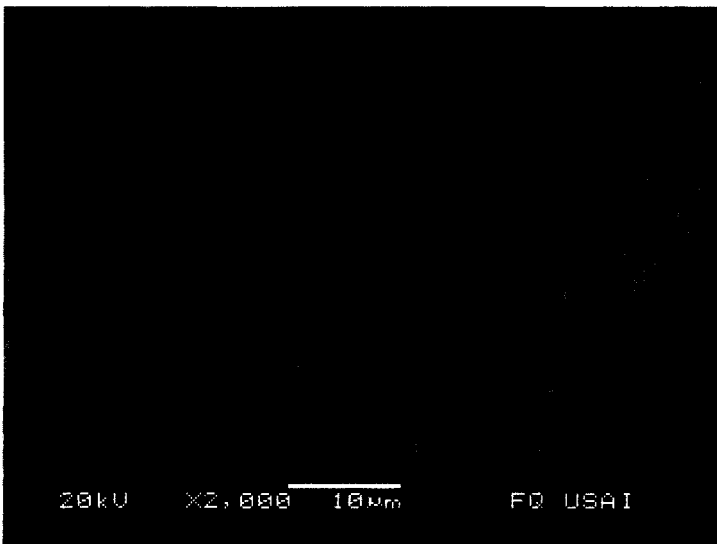


b)

Figura 4.13: Muestra de oxalato de ytrio dopado con calcio del 4-9,8 % atómico. a) SEI en cuanto a morfología se observan plaquitas y grumos; ambos de tamaños muy variados. b) BEC en cuanto a composición, se observa una muestra homogénea.



a)



b)

Figura 4.14: Muestra de oxalato de ytrio dopado con calcio del 4-9,8 % atómico. a) SEI en cuanto a morfología se observan plaquitas y grumos; ambos de tamaños muy variados. b) BEC en cuanto a composición, se observa una muestra homogénea.

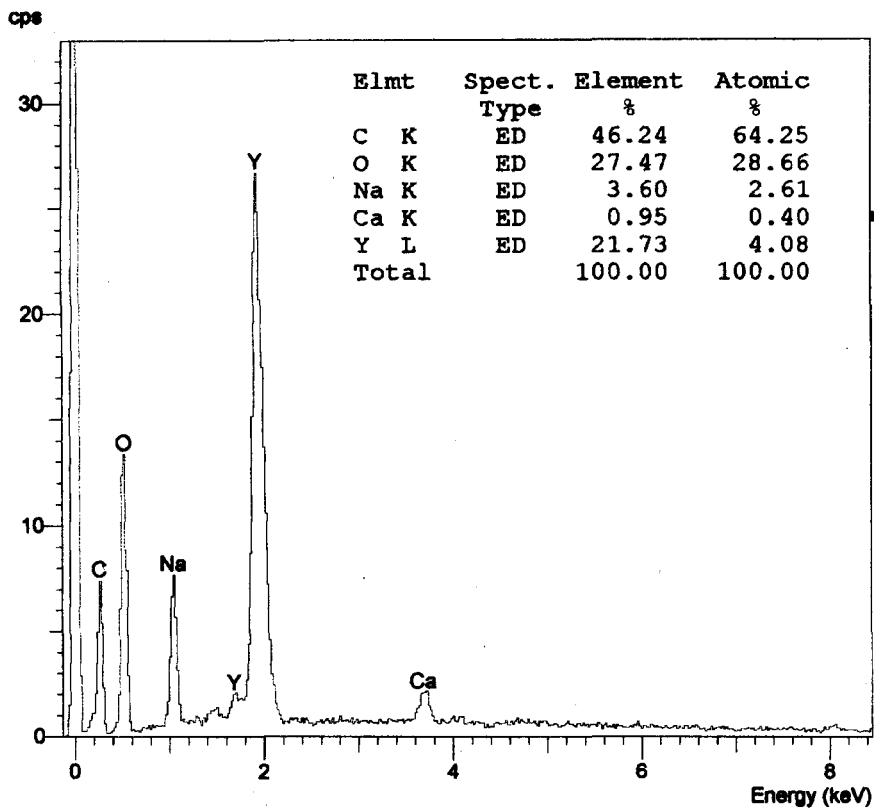
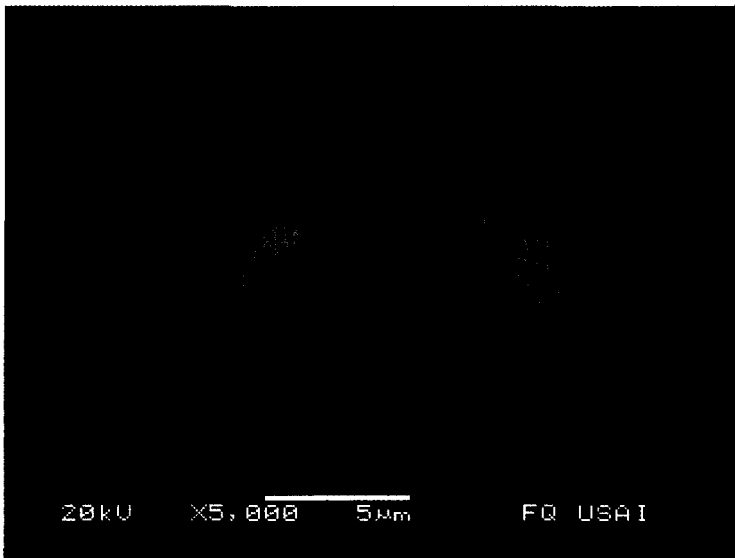
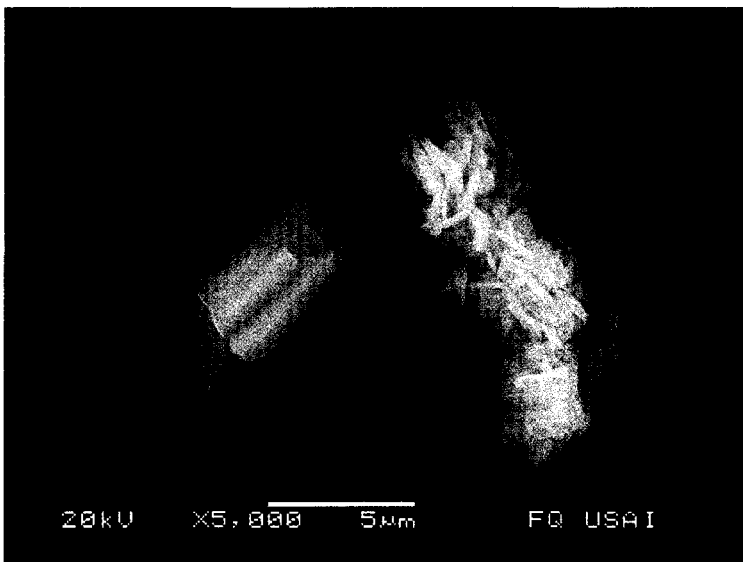


Figura 4.15: Espectro obtenido para la muestra de oxalato de ytrio dopado con calcio del 4-9,8 % atómico, en el que está claramente el ión *Na*.



a)



b)

Figura 4.16: Muestra de oxalato de ytrio dopado con calcio del 4-9,8% atómico. a) SEI en cuanto a morfología se observan plaquitas, agujas (pueden ser plaquitas vistas de perfil) y grumos; ambos de tamaños muy variados. b) BEC en cuanto a composición, se observa una muestra homogénea.

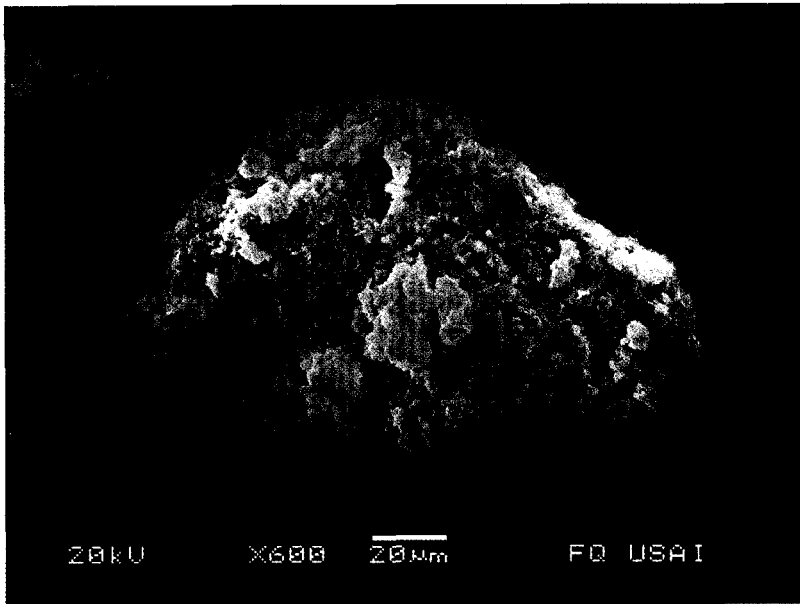
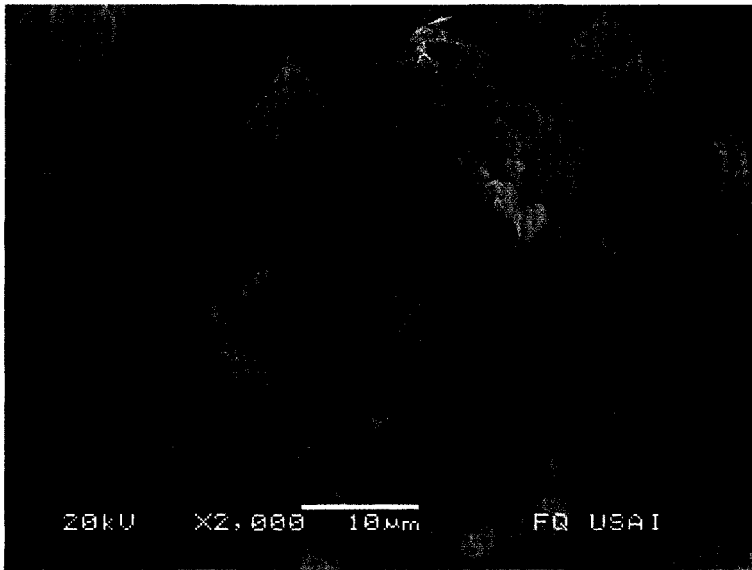
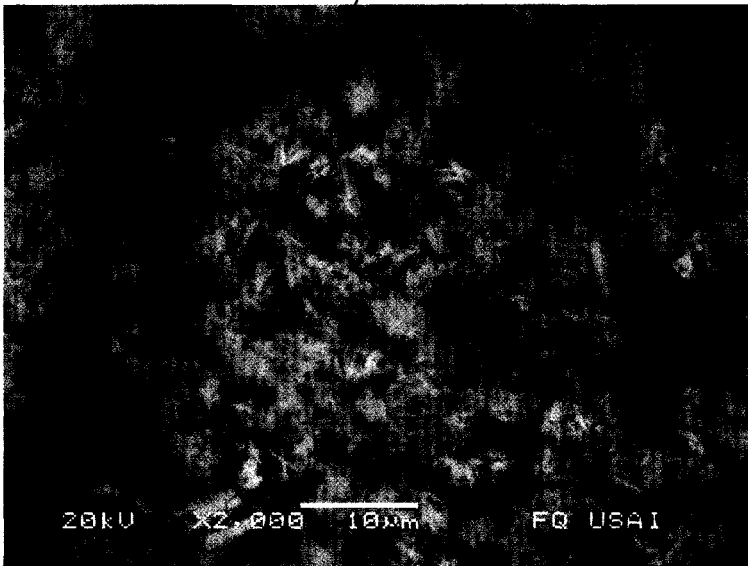


Figura 4.17: Muestra de oxalato de lantano dopado con calcio al 1 % atómico. SEI en cuanto a morfología se observa un aglomerado.

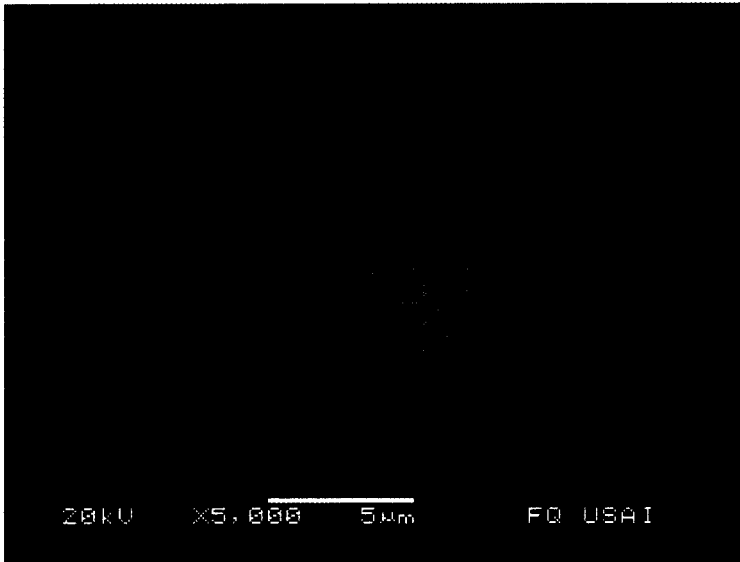


a)



b)

Figura 4.18: Muestra de oxalato de lantano dopado con calcio al 1% atómico. a) SEI en cuanto a morfología se observan agujas y aglomerados; ambos de tamaños variados. b) BEC en cuanto a composición, se observa una muestra homogénea.



a)



b)

Figura 4.19: Muestra de oxalato de lantano dopado con calcio al 1 % atómico. a) SEI en cuanto a morfología se observan placas y agujas aglomeradas; ambos de tamaños variados. b) BEC en cuanto a composición, se observa una muestra homogénea.

Muestra	átomo	%atómico	%Ca
oxalato de ytrio	<i>O</i>	77,54	9,79
	<i>Na</i>	8,44	
	<i>Ca</i>	1,25	
	<i>Y</i>	12,77	
oxalato de ytrio	<i>O</i>	83,26	4,34
	<i>Na</i>	8,44	
	<i>Ca</i>	0,36	
	<i>Y</i>	7,93	
oxalato de lantano	<i>O</i>	66,47	5,42
	<i>Na</i>	16,03	
	<i>Ca</i>	0,9	
	<i>La</i>	16,60	
oxalato de lantano	<i>O</i>	69,41	5,13
	<i>Na</i>	17,28	
	<i>Ca</i>	0,65	
	<i>La</i>	12,67	
oxalato de lantano	<i>O</i>	72,04	6,64
	<i>Na</i>	17,38	
	<i>Si</i>	1,26	
	<i>Ca</i>	0,58	
	<i>La</i>	8,74	

Cuadro 4.4: Análisis cuantitativo para los oxalatos de *Y* y *La* dopados con *Ca* obtenidos por el método de coprecipitación. Se calcula el % atómico del *Ca* respecto al *Y* para una muestra que se preparó con 10 % atómico.

*Hay derrotas que tienen más dignidad que
la misma victoria.
Jorge Luis Borges.*

Capítulo 5

Obtención de óxidos

5.1. Descarbonatación de oxalatos

Como se vió en los análisis de ATG, las temperaturas mínimas para obtener el óxido son: en el caso del óxido de lantano $\sim 720^{\circ}\text{C}$, óxido de ytrio $\sim 700^{\circ}\text{C}$, y óxido de calcio $\sim 800^{\circ}\text{C}$. Éstas mismas se utilizan para hacer la descarbonatación en atmósfera de aire.

El proceso que ocurre en la descarbonatación de oxalatos, es el mismo que se observó en ATG. Se parte de pequeñas partículas de oxalatos con tamaño $\sim 5\mu\text{m}$. Estas partículas se someten a calentamiento durante 4 horas. Se descarbonatan liberando CO y CO_2 , generando los respectivos carbonatos, para generar los óxidos.

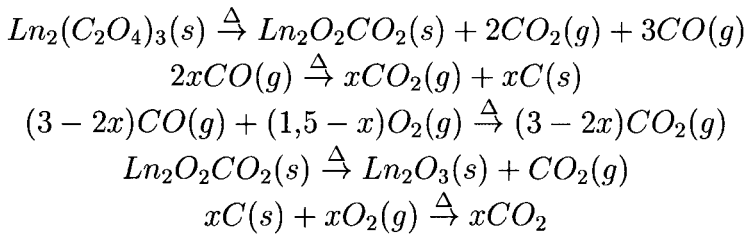
Se procura manejar la mínima temperatura de descarbonatación, por que se sabe que el tamaño del grano aumenta a altas temperaturas.

En el último paso de la descarbonatación, también se elimina carbono remanente. Los sólidos obtenidos son polvos blancos muy finos. En el el cuadro 5.1 se resumen las condiciones de descarbonatación. Las descarbonataciones realizadas a temperaturas inferiores a 700°C , se realizaron antes de recibir resultados de ATG. Consecuencia de ello se observó en algunas muestras que no completaron el proceso de descarbonatación; notándose el carbono remanente de coloración café-negro.

oxalato	T(°C)	t(h)
Y	642	1
Y y La	600	1
Y y La	600	4
Y y La	600	2.5
Y y La	650	3
La	750	1
Ca	950	1.5
Y y La	650	18
Y y La	785	4
Ca	813	2
Y y La	740	4,5
La	800	5

Cuadro 5.1: Descarbonatación de oxalatos obtenidos por diferentes métodos de síntesis (ver capítulo 2) a diferentes temperaturas y tiempos.

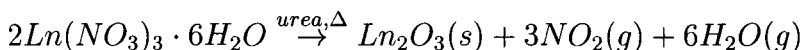
Las reacciones reportadas en la literatura [Fuller, 1980] para este proceso (donde $Ln = La, Y$) son:

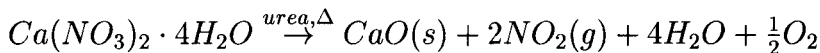


5.2. Síntesis por combustión

En este proceso, se pesa la mezcla de nitratos de manera estequiométrica y se le adiciona urea en proporción de 1mol de nitrato del metal con 2,5 mol de urea. Esta mezcla que se hace líquida debido a las moléculas de agua en los nitratos y se lleva a diferentes temperaturas. A diferencia de los polvos blancos obtenidos por la descarbonatación de oxalatos, los sólidos obtenidos por combustión de nitratos parecen hojuelas nacaradas. Ver cuadro 5.2

Las reacciones son ($Ln = La, Y$):





<i>Ln</i>	% <i>Ca</i>	T(°C)	tiempo(min)
<i>Y</i>	2,5	703	15
<i>Y</i>	3	720	15
<i>La</i>	0,7	500	15
<i>La</i>	6,0	500	15

Cuadro 5.2: Combustión de mezclas de nitratos a diferentes temperaturas y mismo tiempo. Con *Y* no se utilizó urea (como detonante).

5.3. Molienda de óxidos

Por simplicidad y/o practicidad, se esperaría que si se muelen y mezclan en proporciones estequiométricas los óxidos de ytrio con calcio así como lantano con calcio, se podrían obtener las cerámicas de dichos óxidos dopados. Sin embargo este proceso no es suficiente para obtener a los óxidos en escala nanométrica y tampoco cuerpos densos, por ello se optó por los métodos alternativos de combustión y precipitación de oxalatos, donde se esperan tamaños de partículas en escala nanométrica.

Por lo descrito anteriormente, este método se tomará como referencia para realizar pastillas, a partir de los óxidos que se usan como reactivos, los cuales únicamente se molerán con el mortero. Para este método no se esperan obtener materiales densos ~95 % de densidad respecto a la teórica.

Se puede concluir que el método más sencillo para obtener los óxidos deseados es por combustión, pero como se ha mencionado, las cantidades que se pueden obtener son limitadas (por seguridad); razón por la que el método más viable para dichos propósitos es por descomposición de oxalatos. Este método resulta interesante, al sugerir que es posible controlar el tamaño de partícula al modificar las concentraciones de las disoluciones utilizadas en la reacción de precipitación (aparentemente resulta ser concentración de ácido oxálico 0,1M). Todo ello se comprobará en los siguientes capítulos, utilizando el método de molienda de óxidos únicamente como referencia.

*Nuestra mayor debilidad reside en que
tendemos a abandonar. La manera más
segura de lograr los objetivos siempre es
intentando una vez más.*

Tomás A. Edison.

Capítulo 6

Caracterización de óxidos

6.1. Difractogramas obtenidos por DRX de polvos

Como se mencionó en los objetivos, se prepararon muestras por precipitación de oxalatos a concentraciones 0,1M, 0,4M y 1M de ácido oxálico; combustión de nitratos (con urea como detonante y sin ella) y con la simple molienda de sólidos en mortero.

En el difractograma representado en la Fig. 6.1, se presenta el patrón del óxido de lantano para una disolución de óxido de lantano dopado con *Ca* al 1% atómico obtenido de la precipitación de oxalatos con ácido oxálico al 0,1M. En el difractograma representado en la Fig. 6.2, se presenta el patrón del óxido de ytrio para un polvo de óxido de ytrio obtenido de la precipitación de oxalatos con ácido oxálico al 0,1M. Los difractogramas para diferentes muestras de óxidos de lantano, conservan la misma distribución de los picos aun cuando se sinteticen por diferentes métodos. Ver Fig. 6.3.

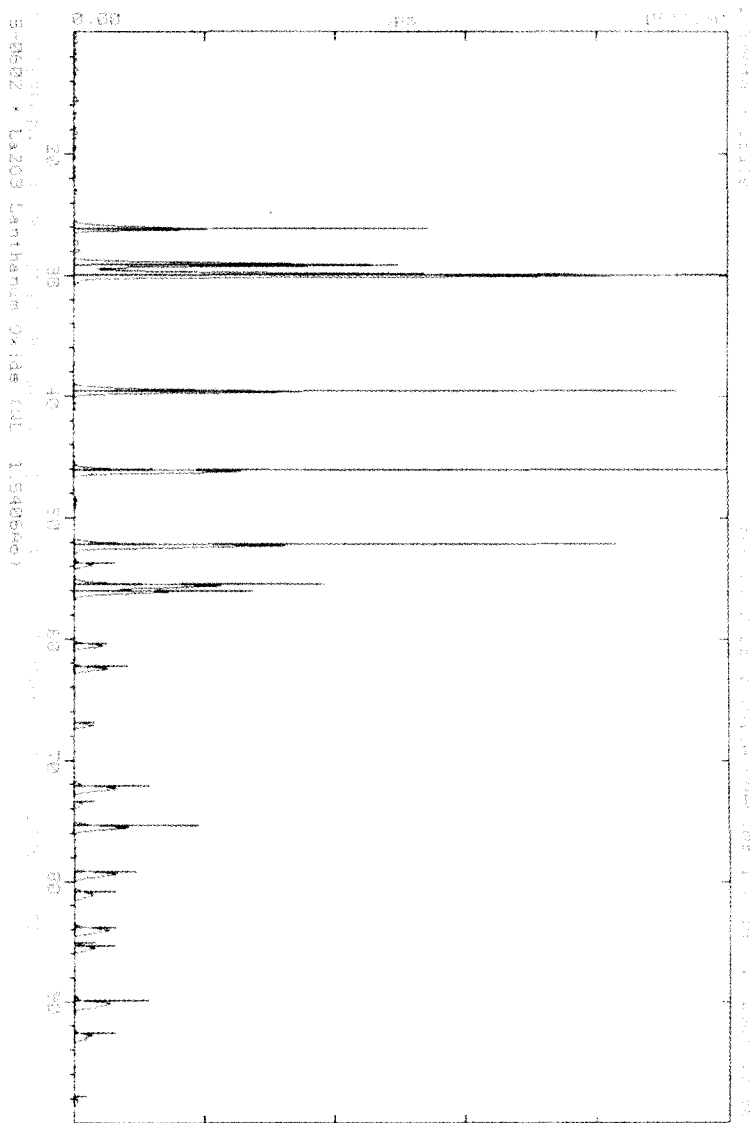


Figura 6.1: Difractograma de la disolución sólida de La_2O_3 y Ca al 1% atómico en comparación con el patrón de óxido de lantano. Puede observarse que todos los picos coinciden con el patrón y el desplazamiento de los picos de la disolución hacia la derecha del patrón se debe al dopaje con calcio.

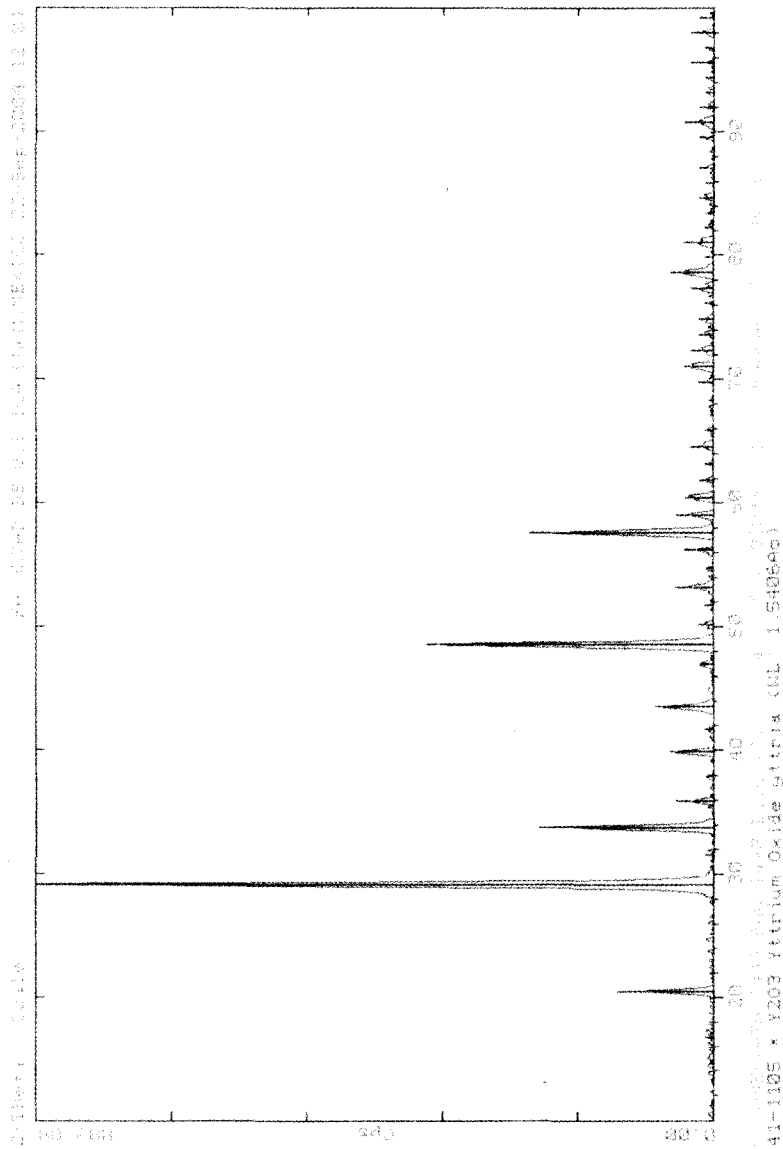


Figura 6.2: Difractograma de Y_2O_3 en comparación con el patrón de óxido de ytrio. Puede observarse que todos los picos coinciden con el patrón y a diferencia del difractograma de óxido de lantano en ésta no se observa desplazamiento de los picos de la disolución hacia la derecha del patrón porque no hay dopaje.

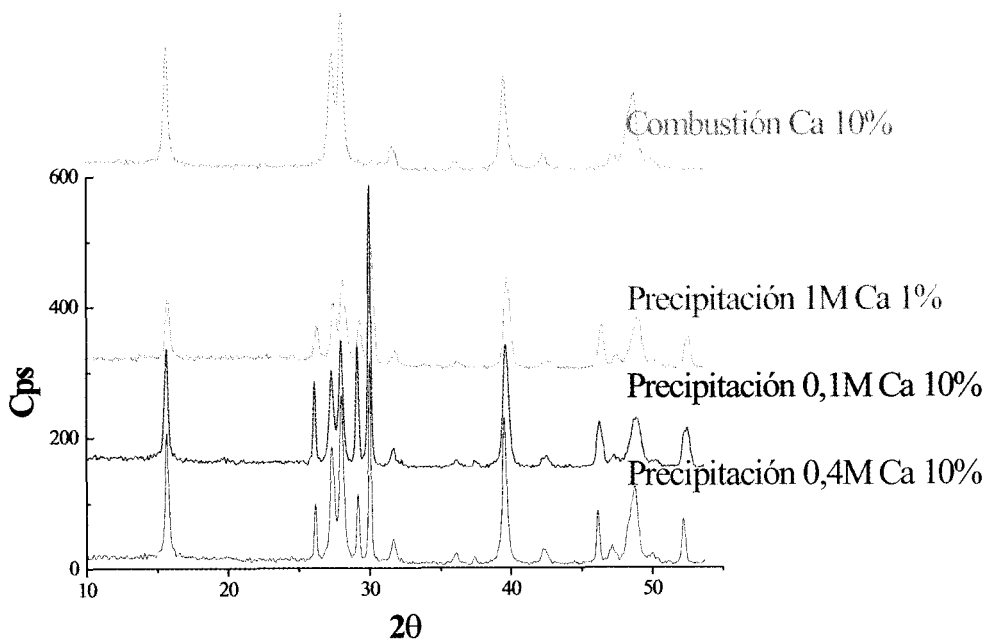


Figura 6.3: Difractograma comparativo de óxidos de lantano obtenidos por los métodos indicados.

Para determinar el tamaño de partícula se utiliza la fórmula de Scherrer.

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

En donde τ es el tamaño promedio de partícula, λ vale $1,5406 \times 10^{-10} m$ (longitud de onda de radiación del cobre), θ ángulo asociado a la línea de Bragg y B es la diferencia del ancho de pico (señalado en la figura 6.4) a la mitad de la altura de la muestra de interés (en radianes) y la de referencia, esto es:

$$B^2 = B_M^2 - B_s^2$$

Donde B_M^2 es el ancho de pico del óxido de M y B_s^2 es el ancho del pico de una sal de referencia (por ejemplo $NaCl$), el cual es tan pequeño que para fines prácticos se puede despreciar. Así que B se calcula utilizando ORIGIN y se realiza "Analysis Fit Lorentz", determinándose ancho a la mitad de la altura con "width". Ello se ejemplifica con una muestra de óxido de ytrio dopado con Ca al 10% atómico, donde se determinó $B = 0,83098^\circ$, $2\theta = 29,129^\circ$. Por lo tanto al sustituir queda:

$$\tau = \frac{0,9 \cdot 1,5406 \times 10^{-10} m}{0,83098 \frac{\pi}{180} \cos \left[\left(\frac{29,129}{2} \right) \frac{\pi}{180} \right]} = 9,87 \times 10^{-9} m$$

$$\tau = 9,9 nm$$

El cuadro 6.1 muestra los tamaños de partícula promedio τ calculados con la fórmula de Scherrer para diferentes síntesis de óxido de ytrio y lantano. Con ello se puede concluir que para los óxidos de ytrio y lantano obtenidos por simple molienda, los tamaños de partícula son los más grandes $\sim 30-40 nm$. En general, los tamaños obtenidos para el óxido de ytrio ($\sim 10 nm$) son menores que para el óxido de lantano (~ 15 y $30 nm$) por precipitación. Los tamaños promedio de partícula muestran que los tamaños de partícula para el óxido de lantano con método de precipitación es menor $\sim 15-20 nm$ concentración 1M de ácido oxálico; en cambio $\sim 30 nm$ para 0,1M de ácido oxálico. Finalmente en combustión también se obtienen tamaños muy buenos $\sim 20 nm$ de partícula pero tiene la desventaja que la distribución de tamaño no es homogénea.

Respecto al % atómico de *Ca*, se observan tamaños ligeramente menores a menores concentraciones de *Ca*.

Finalmente se observa también que hay varias muestras que no se obtuvieron puras.

<i>Ln</i>	%Ca	método de síntesis	τ (nm)	Observaciones
<i>Y</i>	5,1	coprecipitación	8	puro
<i>Y</i>	-	coprecipitación/0,4	19	puro
<i>Y</i>	-	coprecipitación/0,4	10	puro
<i>La</i>	0,7	molienda	37	con $La(OH)_3$
<i>La</i>	5,6	molienda	30	con $La(OH)_3$
<i>La</i>	0,8	precipitación/0,1	29	puro
<i>La</i>	1,0	precipitación/0,4	12	puro
<i>La</i>	1,0	precipitación/1	14	con $La(OH)_3$
<i>La</i>	6,6	precipitación/0,1	34	-
<i>La</i>	5,8	precipitación/0,4	34	con $La(OH)_3$
<i>La</i>	5,8	precipitación/1	-	-
<i>La</i>	0,5	combustión	-	con $La(OH)_3$
<i>La</i>	6,1	combustión	18	solo $La(OH)_3$

Cuadro 6.1: Comparación de los tamaños de partícula obtenidos para los óxidos de ytrio y lantano sintetizados por: Combustión de oxalatos obtenidos por coprecipitación, combustión de oxalatos obtenidos por precipitación usando 3 diferentes concentraciones de ácido oxálico (0,1M, 0,4M y 1M) y combustión de nitratos. Se realizó como referencia, la mezcla estequiométrica de óxidos únicamente con molienda de mortero.

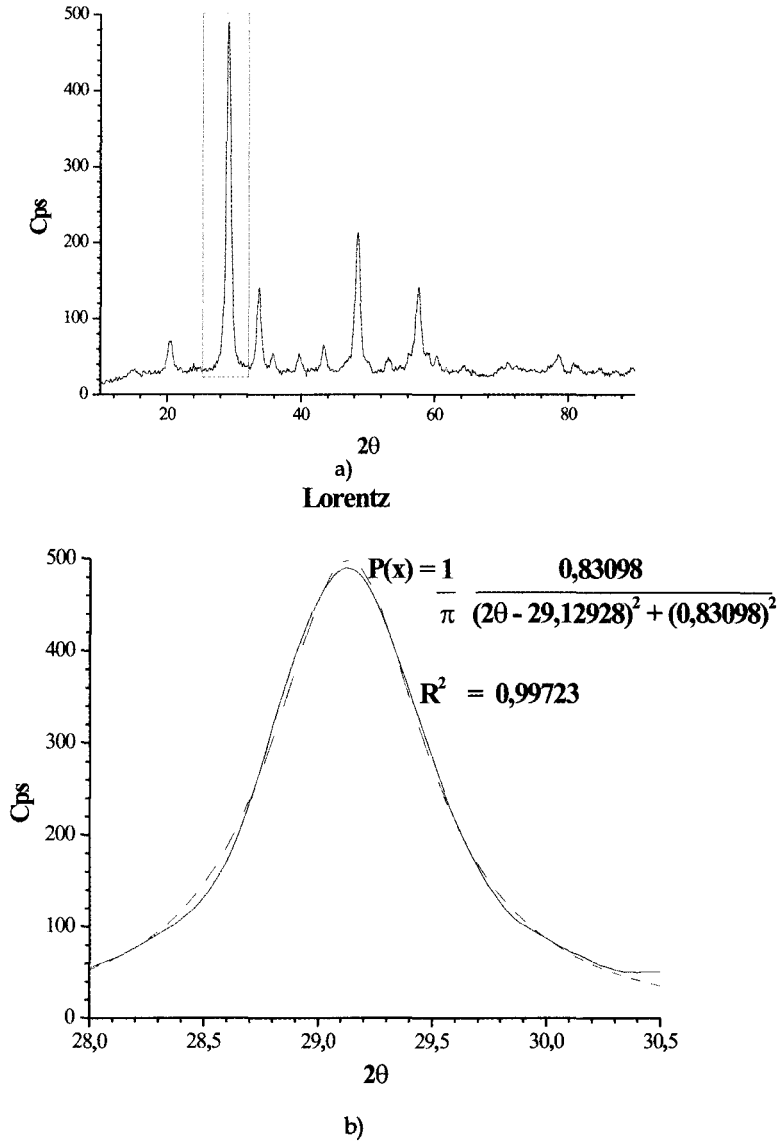


Figura 6.4: Para una muestra de óxido de ytrio dopado con *Ca* al 5% atómico. a) Difractograma obtenido experimentalmente señalando un pico característico, b) Ajuste de Lorentz aplicado al pico señalado del difractograma.

6.2. Imágenes obtenidas con el MEB

El equipo utilizado y condiciones son iguales que con oxalatos. En el cuadro 6.2 se muestran los resultados obtenidos por MAQE para unas muestras de polvos de óxido de ytrio; con los cuales se observan las cantidades del dopante que van de ~ 5 a $\sim 9\%$ de *Ca*, que fueron aproximadamente las que se agregaron en la síntesis. No se analizó composición para óxido de lantano por esta técnica porque el equipo no estaba operando. El análisis cuantitativo sólo se realizó para el óxido de ytrio, en el caso del óxido de lantano sólo se presentan dos espectros característicos. El % atómico del *Ca* con respecto al *Y*; e indica que en general la muestra de óxido de ytrio está dopada con *Ca* $\sim 5\%$ atómico. En la Fig. 6.5 se observan los cristales del óxido de ytrio dopados con calcio. Los cuales son plaquitas cuadradas de composición homogénea y muy porosas. Aumento de 5,000 veces se observa un tamaño de plaquita entre 3 y 6 μm aproximadamente. Se puede pensar que los granos están separados por los poros, para ello se debe aumentar más veces (se debe usar MET, microscopio electrónico de transmisión.)

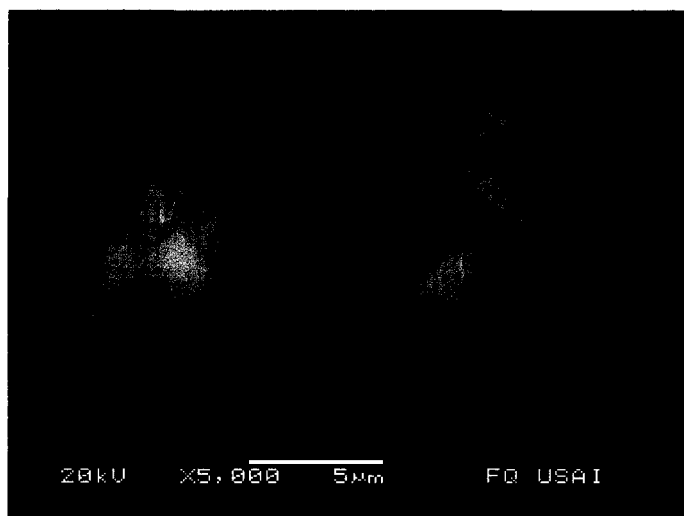


Figura 6.5: Imagen MEB del óxido de ytrio dopado con calcio 10% atómico con BEC.

En la Fig. 6.6 se observa un cristal del óxido de ytrio. Una plaquita sumamente porosa, si se piensa que se trata de un aglomerado de nanopartículas, éstas

medirían aproximadamente $50nm$. Con composición homogénea y aumento de 20,000 veces. En la Fig. 6.7 se observan los cristales del óxido de lantano.



Figura 6.6: Imagen MEB del óxido de ytrio dopado con calcio 10% atómico con BEC. Estructura extremadamente porosa de composición homogénea.

Los cuales son plaquitas puntiagudas de diferentes tamaños (tamaños desde $\sim 1500nm$ hasta $\sim 4300nm$) con composición homogénea. Con aumento de 5,000 veces. En la Fig. 6.8 se observa un aglomerado de cristales del óxido de lantano, no se observa una estructura clara y presenta un tamaño mínimo de partícula de $\sim 83,4nm$ y de composición homogénea.

Con estos resultados se puede concluir que las muestras son de una composición homogénea y los óxidos de ytrio en general son más pequeños ($\sim 50nm$) que los óxidos de lantano ($\sim 80nm$) bajo esas condiciones de precipitación (note que se tratan de síntesis diferentes). Nota: No se anexan imágenes de SEI por la definición en la impresión.

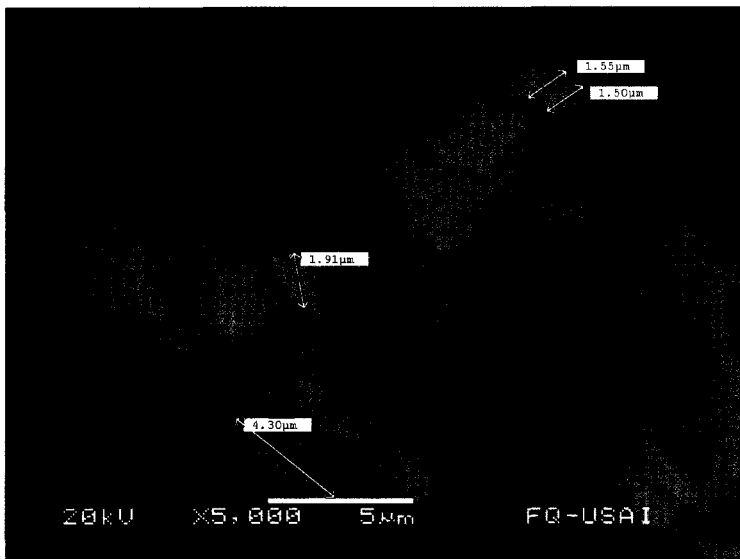


Figura 6.7: Imagen MEB del óxido de lantano dopado con calcio 10 % atómico con BEC. Cristales de composición homogénea con diferentes tamaños que van desde $1,5\mu\text{m}$ hasta $5\mu\text{m}$.

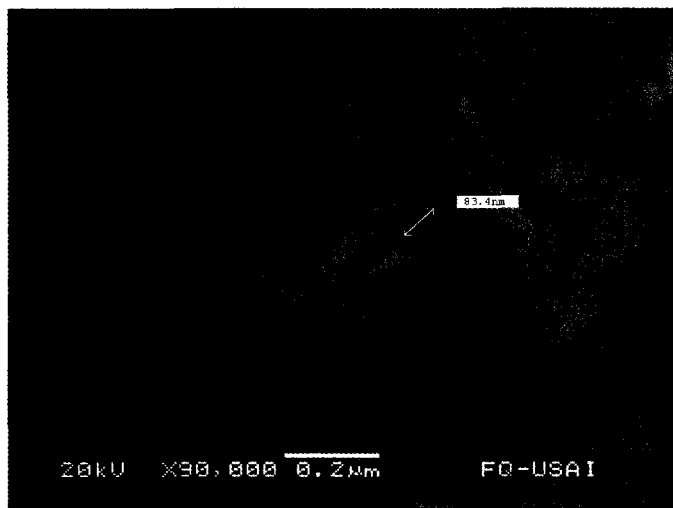


Figura 6.8: Imagen SEM de un aglomerado de óxido de lantano dopado con calcio 10 % atómico con BEC. Se señala una nanopartícula con un tamaño de 83.4nm y composición homogénea.

Átomo	%w	%atómico	%Ca
<i>O</i>	3,24	64,38	5,1
<i>Na</i>	11,84	15,96	
<i>Ca</i>	1,24	0,96	
<i>Y</i>	53,67	18,71	
<i>O</i>	45,22	73,45	5,0
<i>Na</i>	12,17	13,76	
<i>Ca</i>	0,94	0,61	
<i>Y</i>	41,67	12,18	
<i>O</i>	30,71	62,02	5,4
<i>Na</i>	11,71	16,45	
<i>Ca</i>	1,36	1,10	
<i>Y</i>	56,22	20,43	
<i>O</i>	22,29	52,70	9,2
<i>Na</i>	8,25	13,57	
<i>Al</i>	2,87	4,02	
<i>Ca</i>	2,60	2,51	
<i>Y</i>	63,94	27,21	
<i>O</i>	36,66	68,49	8,8
<i>Na</i>	9,73	12,65	
<i>Ca</i>	2,05	1,53	
<i>Y</i>	51,56	17,34	

Cuadro 6.2: Análisis cuantitativo para el óxido de *Y* dopado con *Ca* obtenido por método de coprecipitación. Se calcula el % atómico del *Ca* respecto al *Y* para una muestra que se preparó con 10 % atómico.

*Cuanto más grande es el obstáculo, mayor
la gloria.
Molière.*

Capítulo 7

Elaboración de cerámicas

7.1. Prensado

Esta es probablemente la parte del trabajo más difícil de superar, así como la sinterización de las pastillas. Es por ello que se mencionan los factores que se cree afectan a dichos procesos. Existen 3 procedimientos básicos de prensado de polvos:

1. Uniaxial, el polvo es compactado gradualmente en un metal por presión aplicada en una sola dirección.
2. Isostático (hidrostático), el material está contenido en una envoltura de goma y la presión es aplicada por un fluido isostáticamente (tiene la misma magnitud en todas las direcciones). Esta técnica es más cara y lleva más tiempo. Para ambos procedimientos, después de la operación de compactar es requerida la sinterización.
3. Con calentamiento, la compactación y tratamiento térmico al polvo son realizados simultáneamente. El agregado de polvo es compactado a una temperatura elevada. El procedimiento es usado para materiales que no forman una fase líquida excepto a muy altas e imprácticas temperaturas; éste es utilizado cuando las densidades altas, sin crecimiento de grano apreciable son deseadas. El procedimiento es caro y lleva más tiempo además el molde es desechable.

En este trabajo se prensó uniaxialmente con una prensa hidráulica (como se explicará en el procedimiento).

Durante el paso de sinterizado, la eliminación de poros entre aglomerados necesita altas temperaturas que también fomenta en crecimiento de grano, lo cual es incompatible con la aspiración de mantener el tamaño de grano sinterizado en el régimen nanométrico. En la Fig. 7.1 se aprecian partículas primarias, aglomerados y empaquetamiento de aglomerados. Para polvos ta-

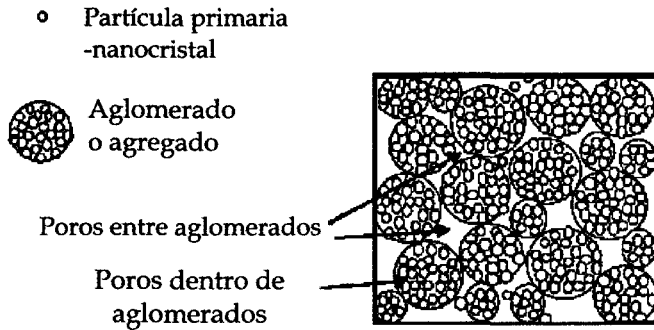


Figura 7.1: Ilustración esquemática de partículas primarias, aglomerados y empaquetamiento de aglomerados [Bowen, 2002].

maño-nano, las bajas densidades del cuerpo verde (entre 30% y 45%) son producidas como un grado seguro de aglomeración del polvo, siempre después del roce de la molienda. Sin embargo, la formación directa de dispersiones de polvo evitando el paso de secado, elimina muchos problemas de aglomeración inevitablemente encontrados cuando se secan los polvos. Las variaciones de la concentración de poros se muestran en la Fig. 7.2 resultando de a) una variación en tamaños de grano, b) empaquetamiento local, así como diferencias de aglomeración y c) eliminación de poros más rápida cerca de las superficie.

7.2. Sinterización

La sinterización es un proceso de cocción y consolidación de un cuerpo a partir de partículas en polvo, en el cual se encojen las piezas formadas, y experimentan una reducción de porosidad y una mejora en la integridad mecánica. Estos cambios ocurren por la unión de las partículas en polvo en masa más densa. En la Fig. 7.3 se observan las etapas de sinterizado.

1. En la etapa inicial, la estructura modelo está representada por esferas en contacto tangencial.

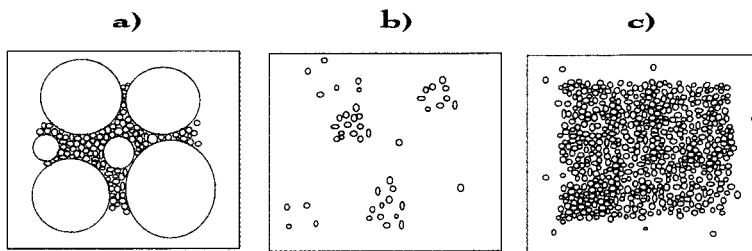


Figura 7.2: Variaciones de la concentración de poros [Chiang, 1980]. a) variación en tamaños de grano, b) empaquetamiento local, diferencias de aglomeración y c) eliminación de poros más rápida cerca de la superficie.

2. Cerca del final de la etapa inicial las esferas comenzaron a unirse.
3. En la etapa intermedia, los granos oscuros adoptaron la forma de tetradecaedro, encerrando canales de poros blancos de la orilla del grano.
4. Etapa final, los polvos son inclusiones tetraédricas en las esquinas donde cuatro tetradecaedros se encuentran.

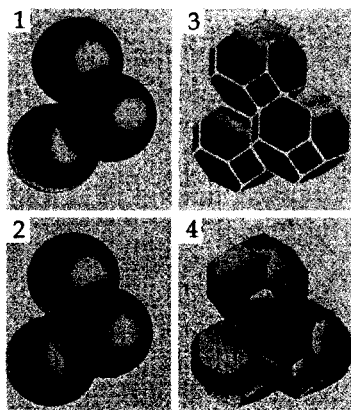


Figura 7.3: Etapas de sinterizado [Chiang, 1980].

La temperatura de difusión de los átomos observada para una eliminación de poros, es fuertemente influenciada por muchos parámetros experimentales: rapidez de calentamiento, densidad del cuerpo verde y nivel de sembrado con la fase estable.

7.2.1. Procedimiento experimental

Los óxidos se prensaron utilizando 582MPa de presión y se sinterizaron utilizando diferentes métodos. Se les determinó la densidad de cuerpo verde (antes de ser sometido a tratamiento térmico) y en algunos casos cuerpo sinterizado. Las densidades se determinaron con la masa de la pastilla y su volumen (medido con Vernier). Bajo estas condiciones solo fue posible prensar y sinterizar las muestras de óxido de lantano, las de óxido de ytrio no se densificaron. Los resultados obtenidos se resumen en los cuadros: 7.1, 7.2 y 7.3.

En los cuadros se da la siguiente información:

- Composición, Ln ya sea ytrio o lantano.
- Por ciento atómico de calcio.
- Densidad del cuerpo verde (g/cm^3).
- Temperatura de sinterizado. Se reporta de dos formas. La primera, si se reportan T_1 , T_2 y T_3 quiere decir que se realizó sinterizado en dos pasos (se parte de una T_1 inicial, se aumenta a una T_2 en la cual se mantiene 1 hora, finalmente se disminuye a una T_3 durante 12 horas y se retira la muestra al bajar a temperatura ambiente. Si sólo se reporta T_1 y T_2 se parte de una T_1 y aumenta a T_2 , dejándose en ésta durante 12 horas y se tiempla dentro de la mufla a $500^\circ C$
- Densidad del cuerpo sinterizado (g/cm^3). Cuando no se reporta densidad, es por que la pastilla se rompió antes de ser medida. Algunas densidades se marcaron con un asterisco * el cual indica que se obtuvieron pastillas con densidad muy cercana con respecto a la teórica. $\delta_{Y_2O_3} = 5,03g/cm^3$ y $\delta_{La_2O_3} = 6,48g/cm^3$.

<i>Ln</i>	%Ca	$\delta(g/cm^3)$ cuerpo verde	$T_1/T_2/T_3(^{\circ}C)$	$\delta(g/cm^3)$ cuerpo sinterizado
Y	5-9	-	25/1202/1000	-
Y	5-9	-	1000/1200/1100	2,2
Y	5-9	2,1	-	-
Y	5-9	-	1000/1200/1100	-
Y	5-9	2,6	1000/1200/1100	-
Y	5-9	3,0	-	2,5
Y	5-9	2,2	-	-
Y	5-9	2,4	-	-
Y	5-9	-	-	-
Y	5-9	3,1	500/1251/1000	5,3
La	4-10	2,4	-	-
Y	5-9	-	-	-
Y	5-9	-	500/1257/500	-
Y	5-9	-	500/1050/600	-
Y	5-9	2,5	500/1050/600	2,7
Y	5-9	2,6	500/1050/600	3,0
La	4-10	3,3	500/1050/600	6,0
La	10	3,2	500/1050/600	6,0*

Cuadro 7.1: Condiciones de sinterizado en pastillas de óxido de ytrio y lantano dopado con calcio a partir de coprecipitación de oxalatos. Se presenta intervalo de concentración de calcio obtenido por Microanálisis Químico de MEB.

<i>Ln</i>	%Ca	$\delta_v(g/cm^3)$	$T_1/T_2/T_3(^{\circ}C)$	$\delta_s(g/cm^3)$
Y	8,2	2,5	500/1050/500	3,0
Y	10,6	2,8	500/1050/500	3,3
Y	-	-	500/1050	3,3
Y	7,7	-	500/1050	3,0
La	-	2,5	500/1250/1150	3,4
La	-	2,6	500/1250/1150	3,4
La	-	2,4	500/1250/1150	3,3
La	-	2,4	500/1250/1150	3,3
Y	-	2,7	600/1050/500	3,6
Y	4,8	2,5	600/1050/500	3,8
La	-	3,4	600/1150/600	6,5*
La	5,3	3,4	"	6,5*
Y	5,3	2,9	600/1150	-
Y	5,4	2,8	500/1050/500	-
La	5,8	2,9	500/1050/500	6,2*
La	-	3,4	500/1104/500	5,3
La	-	4,0	500/1104/500	5,5
La	5,1	-	500/1200	-
La	5,1	3,4	500/1200	5,4
La	5,0	4,2	500/1200	6,3*
Y	5,1	2,8	600/1200/600	3,7
Y	5,1	2,9	600/1200/600	4,2
La	5,3	3,8	500/1100/500	6,2*
Y	5,1	2,9	500/1100/500	3,9
Y	5,1	3,1	500/800/1350	3,6
La	0,7	3,9	500/1000/500	4,3
La	0,6	4,0	500/1000/500	4,3
La	5,5	4,3	500/1200/1000	4,2
La	5,5	4,2	500/1200/1000	4,4

Cuadro 7.2: Condiciones de sinterizado en pastillas de óxido de ytrio y lantano dopados con calcio (del 1 al 10% atómico aproximadamente) a partir de precipitación de oxalatos ($H_2C_2O_4$ 0,4M). Se representa a la densidad del cuerpo verde como δ_v y a la densidad del cuerpo sinterizado como δ_s .

Síntesis	%Ca	$\delta_v(g/cm^3)$	$T_1/T_2/T_3(^{\circ}C)$	$\delta_s(g/cm^3)$
molienda	0,7	4.5	500/1200	4,2
molienda	0,7	4.9	500/1200	4,3
molienda	5,6	4.4	500/1200	4,6
molienda	5,6	4.5	500/1200	4,8
precipitación/0,1	0,8	5,3	500/1293	7,2*
precipitación/0,4	1,0	5,1	500/1293	6,1*
precipitación/1	1,0	5,1	500/1293	6,5*
precipitación/0,1	6,6	5,2	500/1293	7,0*
precipitación/0,4	5,8	4,7	500/1293	5,7
precipitación/1	5,8	4,6	500/1293	6,3*
combustión	0,7	-	-	-
combustión	5,9	4,0	500/1103	6,3*
combustión	0,5	4,9	500/1103	5,7*
combustión	6,1	4,5	500/1103	6,0*

Cuadro 7.3: Condiciones de sinterizado en pastillas de óxido de ytrio y lantano dopados con calcio (del 1 al 10% atómico aproximadamente) a partir de: molienda de óxidos, precipitación de oxalatos ($H_2C_2O_4$ 0,1M o 0,4M o 1M) y combustión de nitratos. Se representa a la densidad del cuerpo verde como δ_v y a la densidad del cuerpo sinterizado como δ_s .

Con la información del cuadro 7.1, resultados de sinterización de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación de oxalatos, se puede decir que: las densidades de cuerpo verde para el óxido de ytrio dopado con diferentes concentraciones de calcio, van de 2 a $3g/cm^3$ aproximadamente, las cuales son bajas con respecto a la teórica ($5,03g/cm^3$); es decir, menores al 45 %. Esto es producido por la aglomeración de las partículas y no ayuda al buen empaquetamiento.

Es importante mencionar que el empaquetamiento máximo, para esferas de un solo tamaño, es aproximadamente 67 %. Es de esperarse que para un aglomerado formado arbitrariamente, y con una distribución de tamaños, se esté mucho más abajo del ideal para esferas.

En cuanto a las densidades de cuerpo verde para el óxido de lantano dopado con diferentes concentraciones de calcio, se puede decir que son ligeramente superiores o cercanas a $3g/cm^3$ que equivale aproximadamente al 50 % de densidad con respecto a la teórica ($6,48g/cm^3$). Esto permite mejor empaquetamiento, porque la aglomeración no afectó tanto dicho valor de densidad.

Las pastillas se sometieron al tratamiento térmico por dos pasos a diferentes temperaturas. La mayoría de las pastillas formadas por óxido de ytrio dopadas con calcio, no soportaron el tratamiento y se rompieron. Las pastillas de óxido de ytrio que no se rompieron tuvieron valores de densidad cercanos a la densidad del cuerpo verde entre 2,2 y $3,0 g/cm^3$, es decir, no cambiaron después del proceso, excepto una.

El tratamiento térmico en dos pasos a temperaturas de 500, 1251 y $1000^{\circ}C$ generó una cerámica de óxido de ytrio dopado con calcio con una densidad de $5,3g/cm^3$, ligeramente superior a la teórica ($5,03g/cm^3$), ello se debe al método de medir la densidad con el Vernier.

Las dos muestras de óxido de lantano dopado a diferentes concentraciones de calcio generaron muy buenos valores de densidad, $6,0g/cm^3$ con tratamiento térmico en dos pasos con las temperaturas de 500, 1050 y $600^{\circ}C$.

Las densidades de cuerpo verde para las muestras obtenidas por precipitación de oxalatos con ácido oxálico 0,4M del cuadro 7.2 indican nuevamente que, para las muestras de óxido de ytrio dopado con diferentes concentraciones

de calcio, las densidades son menores al 45 % respecto a la teórica, es decir, menores o iguales a $3g/cm^3$. Sin embargo para el óxido de lantano dopado con diferentes concentraciones de calcio se obtuvieron varias densidades de entre 2,9 y 3,8 (mayores al 45 % respecto a la teórica) que generaron muy buenos resultados de sinterizado.

Los resultados de sinterización usando los diferentes tratamientos térmicos con diferentes temperaturas, muestran que no fue posible obtener muestras densas de óxido de ytrio dopado con calcio a diferentes concentraciones, es decir, todos los valores de densidad obtenidos para las muestras después de los tratamientos térmicos son muy cercanos o ligeramente mayor a los de cuerpo verde.

Sin embargo Las muestras de óxido de lantano dopadas con diferentes concentraciones de calcio generaron muy buenos valores de densidad para el tratamiento térmico en dos pasos con las temperaturas de: 600, 1150 y 600°C se obtuvieron densidades de $6,5g/cm^3$; para 500, 1050 y 500 se obtuvieron de 5, a $6,2g/cm^3$ y para 500, 1100 y 500 de $6,2g/cm^3$.

También fue posible obtener cuerpos densos con el tratamiento térmico en un sólo paso con las temperaturas de 500 y 1200°C que generaron densidades de 5,4 y $6,3g/cm^3$. Es importante mencionar que en los casos que se partió con densidad de cuerpo verde cercana a 2,5, no se generaron cuerpos densos después del tratamiento térmico.

La comparación de densidades de cuerpo verde y sinterizado para muestras de óxido de lantano dopado con diferentes concentraciones calcio obtenidas por métodos: molienda, precipitación 0,1M, precipitación 0,4M, precipitación 1M y combustión de nitratos se muestra en el cuadro 7.3. Como se puede observar, todos los métodos generan densidades de cuerpos verdes superiores al 45 % de densidad respecto a la teórica; sin embargo es claro que el único método que no genera cuerpos densos es el de molienda de óxidos.

Los métodos ordenados por densidad de cuerpos sinterizados, de mayor a menor quedan: precipitación 0,1M, precipitación 1M, combustión de nitratos, precipitación 0,4M y al final molienda.

A continuación se compararán cualitativamente pastillas del cuadro anterior que son sólo de óxido de La dopado con diferente composición de Ca y diferente método de síntesis. Se aplicaron 582MPa de presión y se sinterizaron a 1293°C durante 12 horas. En varios casos se obtuvieron cuerpos muy densos. Esto se observa en la Fig. 7.4.

Las cerámicas dopadas con 1% de calcio se observan con tonalidad de color más clara que las dopadas con 10% de calcio. Se observa que las pastillas más pequeñas son las obtenidas por combustión de oxalatos al 0,1M de ácido oxálico y combustión de nitratos; la diferencia entre ellas es que las pastillas obtenidas por el primer método son más homogéneas en cuanto pigmentación (probablemente se deba a que el tamaño de partícula es homogéneo).

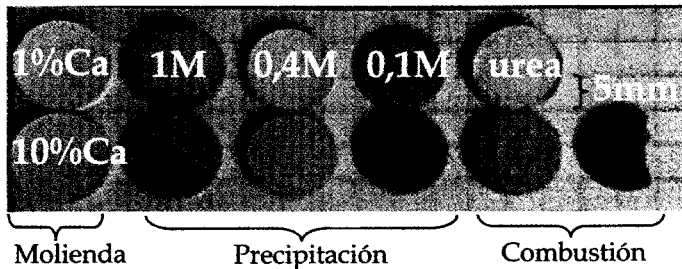


Figura 7.4: Pastillas sinterizadas de La_2O_3 dopadas con Ca al 1 y 10% atómico aproximadamente. Cada cuadrito mide 5mm de ancho.

Con estos resultados se puede concluir que los mejores métodos para obtener materiales densos son descomposición de oxalatos (precipitación en ácido oxálico 0,1M) y combustión de nitratos. Con el método de molienda, no se obtuvieron muestras densas. También se puede decir que se obtienen muestras densas para el caso del La_2O_3 dopado con Ca (al 1 y 10% atómico aproximadamente), lo que no fue posible en el caso del Y_2O_3 dopado con Ca (al 10% atómico aproximadamente).

*Nunca trates de disuadir a quien
esté avanzando, no importa cuán
lentamente lo haga.*

Platón.

Capítulo 8

Mediciones de conductividad

8.1. Corriente directa (CD)

La unidad de medida de la tensión eléctrica es el voltio (V) cuanto más grande sea el voltaje (en valor absoluto) existente entre dos cuerpos, zonas, partes de un circuito, etc., mayor será la fuerza que las cargas eléctricas experimentarán, y por tanto, mayor la tendencia a que se produzca una reordenación de dichas cargas eléctricas para reducir el voltaje con el que están sometidas. Nótese que para la magnitud de la fuerza lo importante es el valor absoluto del voltaje. Realmente, el voltaje puede tener signo positivo o negativo, dependiendo esto la naturaleza de las cargas eléctricas implicadas.

La corriente eléctrica no es más que el flujo de cargas eléctricas (usualmente electrones) a través del seno de un material más o menos conductor (aunque son posibles corrientes eléctricas en el vacío, por ejemplo en el interior del tubo de imagen de un televisor). La corriente tiene como unidad de medida el amperio, A. Un Amperio equivale a unos 625×10^{16} electrones por segundo circulando por la sección de un conductor.

La resistencia eléctrica, se trata de una oposición que presentan los materiales a que por ellos circule la corriente eléctrica. Básicamente se puede atribuir a que las partículas portadoras de carga eléctrica no se mueven libremente por el seno del material conductor, sino que en su recorrido van chocando con los átomos fijos que forman dicho material. Las partículas son en muchos casos rebotadas o desviadas de su trayectoria original, cediendo

parte de su energía cinética a la estructura del material y provocando por tanto un calentamiento de éste.

Para conocer el valor de dicha resistencia se usa la unidad de medida llamada ohmio, Ω . El ohmio se define como el valor de una resistencia eléctrica tal que al aplicarle un voltaje de 1 V se produzca una circulación de una corriente eléctrica de 1 A. Cuanto mayor sea la resistencia para un valor determinado de voltaje, más pequeño será el valor de la intensidad de la corriente eléctrica que circulará por ella. Para un valor constante de resistencia, a mayor voltaje aplicado en sus extremos; mayor corriente estará circulando por ella.

La relación directa entre voltaje y corriente (para un valor determinado de resistencia) y la relación inversa entre resistencia e intensidad (para un valor determinado de voltaje) es la siguiente:

$$I = \frac{V}{R}$$

Así pues, la corriente es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la resistencia. Esta es la conocida Ley de Ohm.

8.1.1. Técnica de 4 puntas

Para determinar la conductividad de las cerámicas de óxido de lantano dopado con calcio al 1 y 10% atómico se utilizó la corriente directa que consiste en aplicar corriente, medir el voltaje resultante y calcular la resistencia usando la ley de Ohm. El proceso se realizó para corrientes en un intervalo de -1×10^{-3} a 1×10^{-3} A y temperaturas de 546-1027°C. La conductividad y la temperatura determinan la energía de activación con base en la fórmula de Arrhenius.

La preparación de las pastillas para usar CD con técnica de 4 puntas consiste en cortar las pastillas en forma de prisma rectangular, pegar con pintura de platino cuatro alambres de platino al prisma, untar pintura de platino a los extremos de la pastilla y aplicar diferentes corrientes por los alambres extremos como se ilustra en la Fig. 8.1. El voltaje se midió en los alambres internos y junto con la corriente permitieron calcular la resistencia; posteriormente se calculó la conductividad.

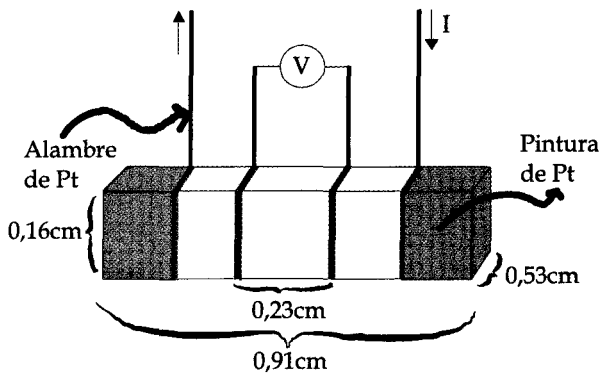


Figura 8.1: Preparación de la muestra óxido de lantano dopado con Ca al 5,3% atómico y una $\delta_{teo} = 96,08\%$ para las mediciones de conductividad CD usando la técnica de 4 puntas.

Se comprobó que a las temperaturas de trabajo anteriores se cumple la ley de Ohm, porque el cambio del voltaje respecto a la corriente a diferentes temperaturas, tiene comportamiento lineal. La resistencia, valor de la pendiente de la recta $V = f(I)$ está representada en la Fig. 8.2. Se determinó una energía de activación de $\sim 1\text{eV}$ usando la gráfica de Arrhenius (ver Fig. 8.3). Se sabe que

$$\sigma T = A e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$$

aplicando logaritmo

$$\ln \sigma T = \ln A - \frac{\Delta H}{RT}$$

la gráfica es de la forma

$$\ln \sigma T = \ln A - m \frac{1000}{T}$$

así que

$$\frac{-\Delta H}{R} = 1000m$$

de los resultados se tiene que

$$\ln \sigma T = 10,632 - 10,51237 \frac{1000}{T}$$

sustituyendo y despejando

$$-\Delta H = (1000)(-10,51237)(8,314472) = 87408,96 J/mol$$

para obtenerlo en unidades de electrón volt (eV)

$$\frac{87408,96 J}{mol} \cdot \frac{1 mol}{6,022 \times 10^{23}} \cdot \frac{1 eV}{1,602 \times 10^{-19} J} = 0,906 eV$$

Al compararse la energía de activación obtenida con lo reportado por Norby ([Norby, 1992] y [Norby, 1997]) para otros conductores donde domina conducción vía protones, vacancias de oxígeno y huecos electrónicos; es posible notar que los valores de las energías de activación por conducción protónica están alrededor de 1eV, mientras que para vacancias de oxígeno y huecos electrónicos, la mayoría son cercanas 1.5 eV (varía de compuesto a compuesto); lo cual sugiere que en la muestra de lantano dopada con calcio al 5,3 % atómico a estas condiciones experimentales, predomina la conductividad protónica.

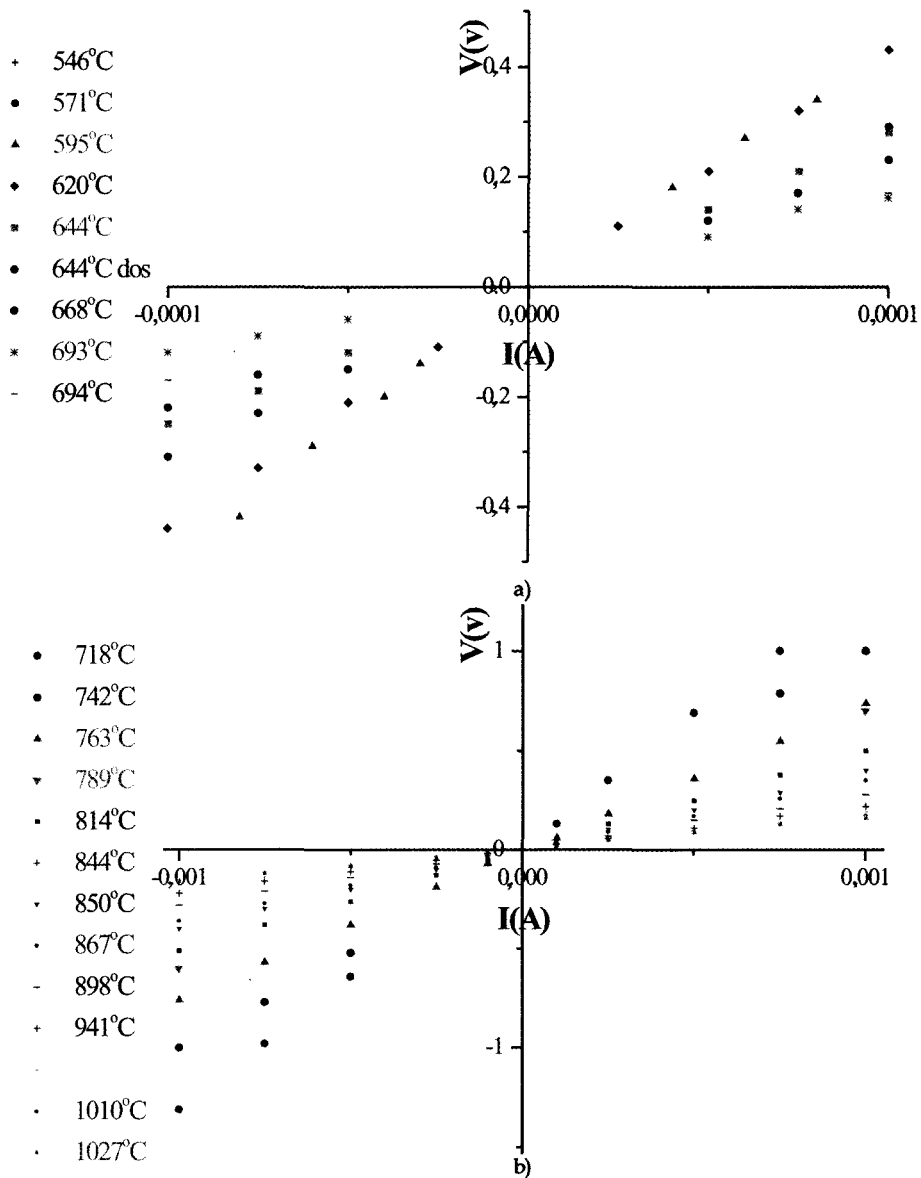


Figura 8.2: Cambio del voltaje respecto a la corriente a diferentes temperaturas a) 718 – 1027°C, b) 546 – 694°C. Óxido de lantano dopado con Ca al 5,3% atómico y una $\delta_{teo} = 96,08\%$. La pendiente expresa la resistencia del material.

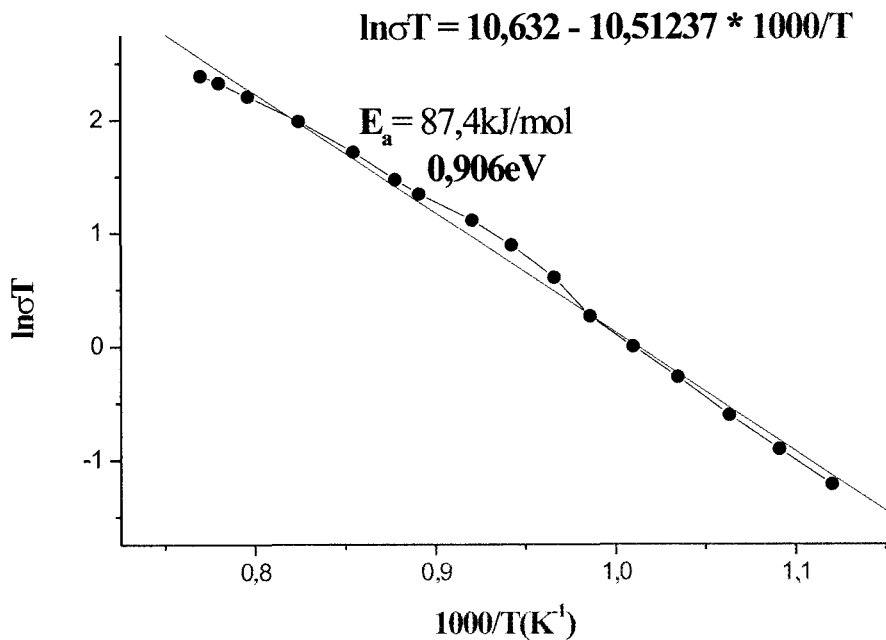
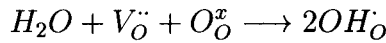


Figura 8.3: Gráfica de Arrhenius para determinar la energía de activación del sistema. Óxido de lantano dopado con *Ca* al 5,3% atómico y una $\delta_{teo} = 96,08\%$.

A la misma muestra se le midió el voltaje a una temperatura de 531°C y una corriente fija ($1 \times 10^{-4} A$) con respecto al tiempo usando LabVIEW 7 Express. Se registra el valor del voltaje cada 30 segundos durante varios días y se observan fluctuaciones en el voltaje. Estos cambios posiblemente son debidos a la humedad (la muestra es conductor protónico), la corriente (depende de cuántos equipos estén o no funcionando) y la temperatura (ésta y la humedad relativa se relacionan o afectan la constante de equilibrio). Cómo se explicó en el capítulo Conceptos Básicos, en donde se tiene un material que se dopó para generar vacancias de oxígeno, las cuales son ocupadas por la especie protonada que se genera con el agua y el oxígeno de la muestra, esto se esquematiza en la siguiente reacción:



En este caso la constante de equilibrio está dada por

$$K = \frac{[OH]^2}{p_{H_2O}[V_{\dot{O}}][O_{\dot{O}}^x]}$$

donde

$$[OH]^2 \propto p_{H_2O}^{-1}$$

y la conductividad σ a bajas temperaturas es proporcional a la concentración de especies protonadas presentes y por lo tanto al inverso de la presión de vapor del agua

$$\sigma \propto [OH] \propto p_{H_2O}^{-1/2}$$

por lo que sería necesario hacer el gráfico $\sqrt{\text{humedad}}$ vs t.

Dado que la conductividad de la muestra depende de la humedad, se solicitaron los datos de humedad relativa en la zona metropolitana y se escogió el sensor del Pedregal, por la cercanía a Ciudad Universitaria. Es importante mencionar que incluso la humedad relativa es distinta dentro del laboratorio que fuera de éste. Los datos fueron proporcionados por El Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México ².

²SIMAT de la ciudad de México: Agricultura 21, 1er piso Col. Escandón. Del. Miguel Hidalgo C.P. 11800. Tel. 5278-9931 Exts. 6161 y 6130. Correo electrónico: calidadaire@sma.df.gob.mx y página web: <http://www.sma.df.gob.mx/simat/>

Se realizó gráfico de conductividad y % de humedad relativa respecto al tiempo (ver Fig. 8.4). En la gráfica se observa una correlación muy buena, es decir; cuando disminuye la humedad relativa, disminuye la conductividad. Los intervalos en los cuales se observa mayor humedad relativa son muy temprano en la mañana y en la noche. Nota: Los datos que presentaron 99 % indicaron lluvia. Estas mediciones se realizaron aplicando una corriente de $1 \times 10^{-4} \text{ A}$ a 531°C durante un periodo de 45 horas.

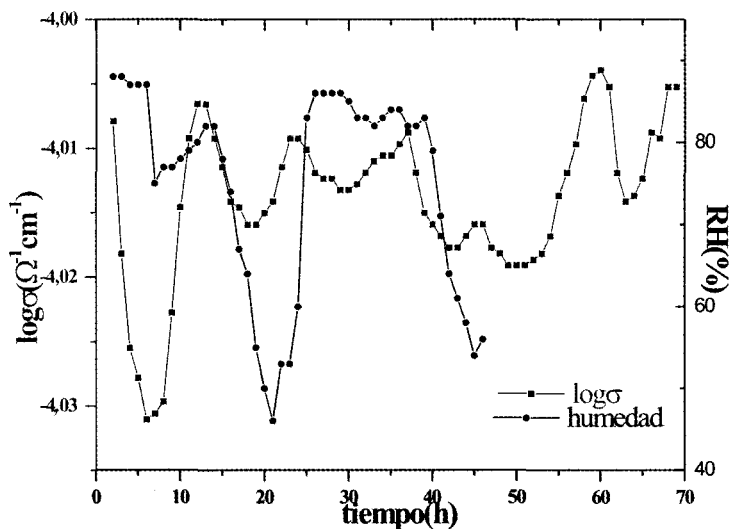


Figura 8.4: Relación entre % de humedad relativa y la conductividad con respecto al tiempo para la muestra de óxido de lantano dopado con Ca 5,3 % atómico $\delta_{teo} = 96,08 \%$

Después se procedió a estudiar el efecto de las diferentes atmósferas sobre la conductividad. La Fig. 8.5 muestra el comportamiento de la conductividad con respecto a la temperatura a diferentes atmósferas. Es importante mencionar que se tratan de altas temperaturas (mayores de $\sim 600^\circ \text{C}$).

La gráfica de conductividad a diferentes atmósferas muestra la relación entre la conductividad σ y $[O_2]$ y $[H_2O]$. Esto es debido a que a temperaturas

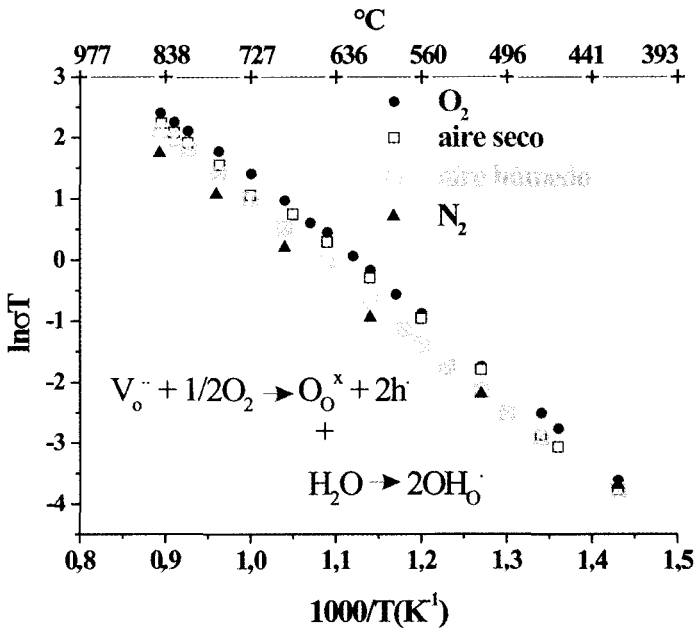


Figura 8.5: Conductividad vs temperatura para una pastilla de óxido de lanatado dopado con Ca al 0,8 % atómico y $\delta_{teo} = 96,42\%$ a diferentes atmósferas: vapor de agua, aire húmedo, aire seco y nitrógeno. Las condiciones anhidras se obtuvieron usando trampa de P_2O_5 .

$\geq 600^\circ C$ se presenta como equilibrio principal la formación de huecos electrónicos $V_O^{\bullet\bullet} + 1/2 O_2 \rightarrow O_O^x + 2h^+$ con un equilibrio colateral donde participa el agua $H_2O + O_O^x \rightarrow 2OH_O^\bullet$. Como la conductividad está dominada por agujeros electrónicos, al presentarse el segundo equilibrio disminuye la cantidad de agujeros electrónicos. Esto provoca que al aumentar $[O_2]$ aumenta σ y al aumentar $[H_2O]$ disminuye σ .

A temperaturas superiores a $\sim 600^\circ C$ predomina la conductividad por huecos electrónicos y a temperaturas inferiores a $\sim 600^\circ C$ predomina la conductividad protónica. Por eso en la Fig. 8.4 donde las temperaturas son inferiores a $\sim 600^\circ C$, predomina la conductividad protónica y así la conductividad varía con la presión de vapor del agua p_{H_2O} .

La conductividad por agujeros electrónicos varía en función de la presión parcial de oxígeno, resulta mayor la conductividad σ medida en atmósfera de O_2 , seguida por la σ medida en atmósfera de aire seco, en tercer lugar la correspondiente σ en atmósfera de aire húmedo y la mínima σ se registra en atmósfera de N_2 . Lo que indica que predomina la conductividad por agujeros electrónicos.

La presión de vapor de agua es mayor en aire húmedo que en aire seco, la conductividad disminuye cuando el H_2O ocupa los sitios vacantes de oxígeno e impide la introducción del oxígeno que generaría h^+ , huecos o agujeros electrónicos (Fig. 8.5).

Las energías de activación a diferentes atmósferas se presentan en el cuadro 8.1. Con estos valores de energías de activación para el óxido de lantano dopado con Ca al 0,8% atómico, se pudo reafirmar que se trata de un conductor protónico al presentar energías de activación cercanas a 1eV.

Atmósfera	$\Delta H(J/mol)$	$\Delta H(eV)$
nitrógeno	84886,85	0,8798
aire húmedo	94118,41	0,9755
aire seco	94313,97	0,9775
oxígeno	93803,21	0,9722

Cuadro 8.1: Energías de activación calculadas para la muestra de óxido de lantano dopado con Ca al 0,8% atómico con una $\delta_{teo} = 96,42\%$ a diferentes atmósferas.

8.2. Espectroscopía de impedancias (EI)

Las electrocerámicas son materiales avanzados cuyas propiedades y aplicaciones dependen del control de la estructura, composición, textura cerámica, distribución de dopantes y defectos. La propiedad de interés puede ser una propiedad de bulto de los cristales, en este caso, las cerámicas completamente densas libres de frontera de grano son deseadas [West, 1990].

La Impedancia es la resistencia más la reactancia. La resistencia es el valor de oposición al paso de la corriente (sea directa o alterna) que tiene el resistor o resistencia. La reactancia es el valor de la oposición al paso de la corriente (solo corriente alterna) que tienen los condensadores (capacitores) y las bobinas (inductores). En este caso existe la reactancia capacitiva debido a los condensadores y la reactancia inductiva debido a las bobinas. Cuando en un mismo circuito se tienen estos elementos combinados (resistencias, condensadores y bobinas) y por ellas circula corriente alterna, la oposición de este conjunto de elementos al paso de la corriente alterna se llama impedancia.

La impedancia tiene unidades de Ohmios, (Ω). Y es la suma de una componente resistiva (debido a las resistencias) y una componente reactiva (debido a las bobinas y los condensadores).

$$Z = R + iX \quad (8.1)$$

La i es el número imaginario $\sqrt{-1}$. No es una suma directa, es una suma fasorial. Lo que sucede es que estos elementos (la bobina y el condensador) causan una oposición al paso de la corriente alterna (además de un desfase), pero idealmente no causa ninguna disipación de potencia, como si lo hace la resistencia (Ley de Joule).

Las reactancias se grafican en el eje Y (el eje imaginario) pudiendo dirigirse para arriba o para abajo, dependiendo de si es mas alta la influencia de la bobina o el condensador y las resistencias en el eje X (solo en la parte positiva del eje). El valor de la impedancia (la línea diagonal) será:

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (8.2)$$

Z (impedancia) = raíz cuadrada de la suma de la resistencia al cuadrado y la reactancia al cuadrado.

En el caso de un circuito formado por una resistencia alimentada por una fuente de tensión alterna senoidal Fig. 8.6. El voltaje v_g tendrá un valor

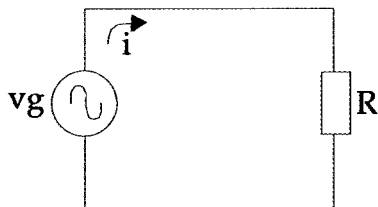


Figura 8.6: Resistencia en corriente alterna.

instantáneo que vendrá dado en todo momento por

$$v_g = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (8.3)$$

En corriente alterna la oposición al paso de la corriente eléctrica tiene dos componentes, una real y otra imaginaria. Dicha oposición ya no se llama resistencia sino impedancia, Z . La impedancia se expresa mediante un número complejo, por ejemplo de la forma $a + ib$, siendo a la parte real del número complejo y b su parte imaginaria.

A continuación se presentan dos casos por separado, el primer circuito sólo cuenta con una resistencia (Fig. 8.6) y el segundo con un capacitor (Fig. 8.7). Pues bien, una resistencia presenta una impedancia que sólo tiene componente real, ya que su componente imaginaria es de valor cero. Se tiene entonces que la impedancia total del circuito será igual al valor que presente la resistencia R , ya que no existe ningún otro elemento en el circuito. Así que:

$$Z = R \quad (8.4)$$

Así que se puede calcular el valor de la corriente I que circula por el circuito aplicando la Ley de Ohm:

$$I = \frac{V_0}{R} \text{sen}(\omega t) \quad (8.5)$$

Se tiene que la corriente, I , será al igual que el voltaje v_g , de tipo alterna senoidal. Además, como el argumento de la función seno es el mismo en ambos casos, la corriente I estará en fase con el voltaje v_g .

Para analizar la corriente que circula por el circuito se parte de la cono-

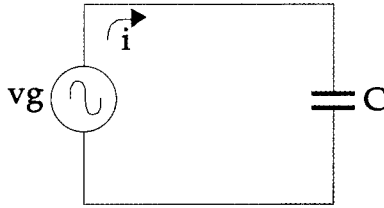


Figura 8.7: Condensador en corriente alterna.

cida expresión que relaciona el voltaje en extremos de un condensador, su capacidad eléctrica y el valor de la carga que almacena dicho condensador:

$$V = \frac{Q}{C} \quad (8.6)$$

La tensión en extremos del condensador será v_g , con lo que se puede poner que:

$$v_g = \frac{Q}{C} = V_o \text{sen}(\omega t) \quad (8.7)$$

Si ahora se deriva respecto al tiempo la expresión anterior, se encuentra que la corriente vale

$$I = C\omega V_o \text{cos}(\omega t) \quad (8.8)$$

Reordenando términos, y teniendo en cuenta que $\text{cos}\alpha = \text{sen}(\alpha + 90^\circ)$, se obtiene finalmente que

$$I = \frac{V_o}{X_0} \text{sen}(\omega t + 90^\circ) \quad (8.9)$$

Donde $X_0 = \frac{1}{\omega C}$. La expresión anterior supone un desfase de 90° en adelanto de la corriente que circula por el circuito respecto del voltaje en extremos del condensador.

Las cerámicas que se estudian, se comportan como un circuito paralelo con corriente alterna (ver Fig. 8.8). Para el circuito de la Fig. 8.8, la impedancia total del circuito, Z_t , será la siguiente:

$$Z_t = \frac{1}{\frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega C}} \quad (8.10)$$

Donde se usó la expresión para sumar impedancias en paralelo, dicha impedancia es la que se presenta en las cerámicas con las que se trabajó.

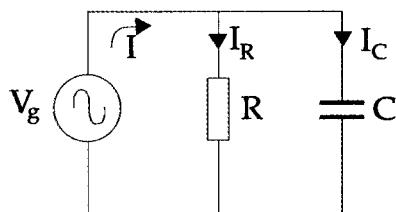


Figura 8.8: Circuito paralelo en corriente alterna.

8.2.1. Mediciones

Después de la preparación de la pastilla, las impedancias se midieron con un espectrómetro HP 4192A en un intervalo de frecuencia de 5 kHz a 13 MHz. La preparación de la pastilla se muestra en la Fig. 8.9 y el funcionamiento del programa del equipo se explica en el apéndice B. Los datos

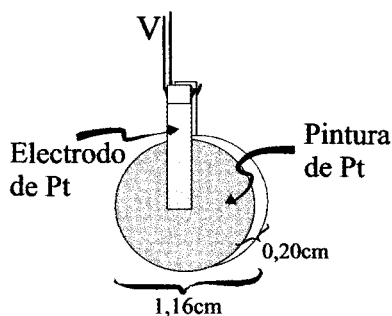


Figura 8.9: Montaje de una muestra de óxido de lantano dopado con Ca al 5,3% y $\delta_{teo} = 50,48\%$ para mediciones de impedancias.

generados de esta medición son impedancia imaginaria, Z_i , impedancia real, Z_r , en función de la frecuencia f , para temperaturas que varían de 31 a 508°C.

El tratamiento de datos consiste en hacer el gráfico $-Z_i$ en función de Z_r . Debe tenerse la misma escala en los ejes x y y . El diámetro del semicírculo corresponde al valor de la resistencia del material a la temperatura correspondiente (ver Fig. 8.10).

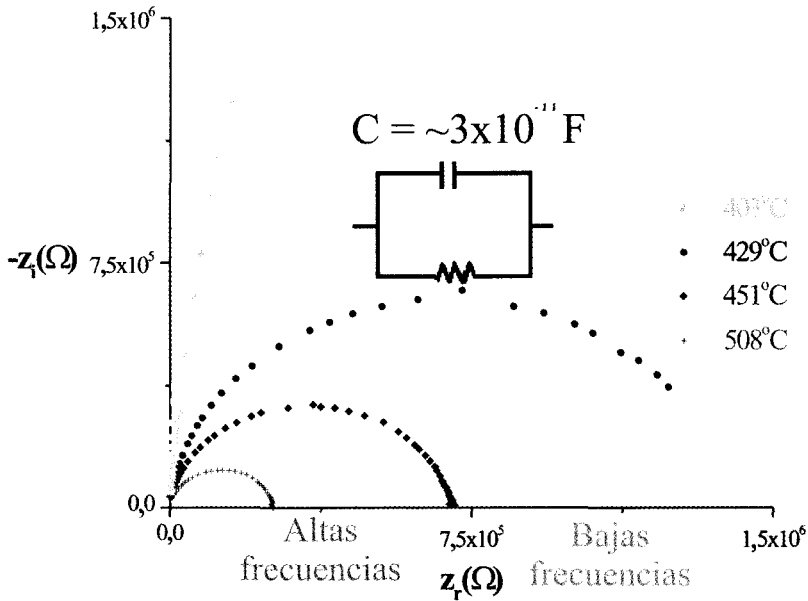


Figura 8.10: a) Espectro de EI para una cerámica de óxido de lantano dopado con 5,3 % atómico de *Ca* con $\delta_{teo} = 50,48\%$.

Para hacer aproximaciones más exactas en la determinación de la resistencia, como se observa en algunas corridas, fue necesario utilizar el programa LEVMW ⁴ El manejo de dicho programa se explica en el apéndice C.

Los resultados del ajuste generan una resistencia y capacitancia que se pueden ver en el cuadro 8.2.

El cuadro 8.3 muestra valores de capacitancia y su posible interpretación. Con los resultados obtenidos, respecto a la capacitancia se puede inferir que predomina la conductividad de frontera de grano, puesto que se sabe que no se trata de un material ferroeléctrico.

⁴Programa bajado de la página: www.solartronanalytical.com. Se explica su funcionamiento en el apéndice C.

$T(^{\circ}C)$	$R(\Omega)$	$C(F)$
31	$1,8241 \times 10^7 \pm 4,8255 \times 10^5$	$1,2299 \times 10^{-11} \pm 1,7285 \times 10^{-14}$
403	$9,2673 \times 10^6 \pm 4,2341 \times 10^5$	$2,0578 \times 10^{-11} \pm 9,9113 \times 10^{-14}$
429	$1,3191 \times 10^6 \pm 7,4338 \times 10^3$	$2,1475 \times 10^{-11} \pm 1,753 \times 10^{-13}$
457	$6,86 \times 10^5 \pm 2,654 \times 10^3$	$2,2971 \times 10^{-11} \pm 2,694 \times 10^{-13}$
508	$2,5196 \times 10^5 \pm 7,1413 \times 10^2$	$2,2757 \times 10^{-11} \pm 2,4108 \times 10^{-13}$

Cuadro 8.2: Resultados obtenidos al realizar ajuste con LEVMW.

Capacitancia(F)	Fenómeno responsable
10^{-12}	bulto
10^{-11}	menor, segunda fase
$10^{-11} - 10^{-8}$	frontera de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	bulto ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	capa superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	interface electrodo-muestra
10^{-4}	reacciones electroquímicas

Cuadro 8.3: Valores de capacitancia y su posible interpretación. Tomado de [West, 1990].

Conociendo la resistencia se calculó la resistividad:

$$\text{Resistividad} = R(\Omega) \times fg(\text{cm})$$

fg es el factor geométrico y está dado por el cociente del área y el grosor de la pastilla

$$fg = \frac{A(\text{cm}^2)}{g(\text{cm})}$$

para la pastilla medida se tiene que

$$fg = \frac{1,0568 \text{cm}^2}{0,20 \text{cm}} = 5,284 \text{cm}$$

si la conductividad σ es el inverso de la resistividad entonces σ estará dada por

$$\sigma = \frac{1}{\text{resistividad}}$$

De la misma manera que en corriente directa se determinó la energía de activación con la gráfica de Arrhenius (Fig. 8.11). No se consideraron las temperaturas de 31 y 403°C por no tener un buen ajuste de regresión lineal.

Las energías de activación con las que se comparan los resultados son reportadas por [Norby, 1997] y se muestran en el cuadro 8.4.

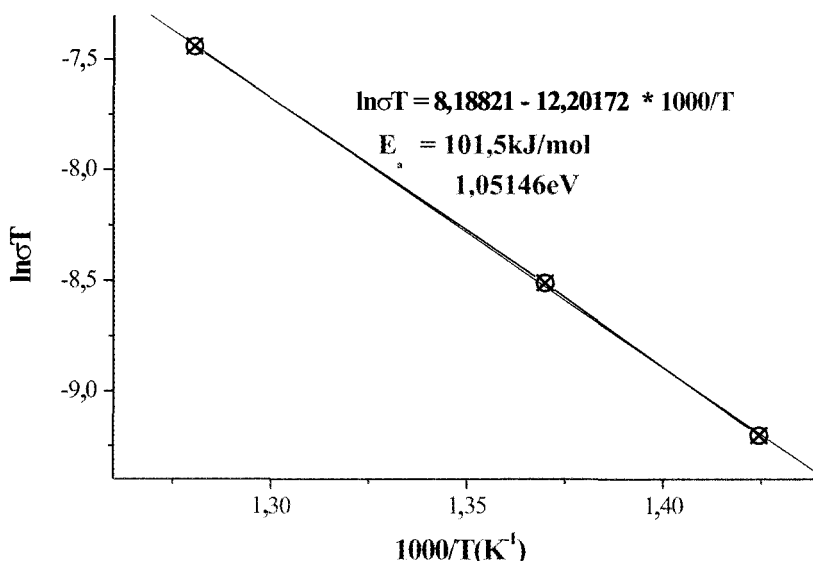


Figura 8.11: Gráfica de Arrhenius obtenida para la pastilla de óxido de lantano dopado con 5,3% atómico de Ca con una $\delta_{teo} = 50,48\%$.

La Fig. 8.12 muestra los resultados de conductividad en atmósfera de aire comparados con los reportados por [Norby, 1992]. Para poder conocer dichos valores, se utilizó Windig 2,5 como se explica en el apéndice D. Se observa que en las mediciones que en este trabajo se realizaron a temperaturas superiores a $\sim 600^\circ C$, predomina la conductividad por huecos electrónicos.

Compuesto	Em(eV) <i>Hi</i>	Em(eV) $V_{\dot{O}}$	E(eV) <i>h</i>
$LaEr_{0,9}Ca_{0,1}O_3$	0,39	0,62	1,26
$Y_{1,99}Ca_{0,01}O_3$	1,04	-	-
$La_{0,9}Ca_{0,1}ErO_3$	0,50	0,66	1,17

Cuadro 8.4: Valores de energías de activación reportadas por [Norby, 1997]. Se tomaron los compuestos que se creyeron más representativos. Donde *Hi*, se refiere a la energía de activación vía protones, $V_{\dot{O}}$ a la energía de activación vía vacancias de oxígeno y *h* a la energía de activación vía huecos electrónicos.

La diferencia de conductividades entre la muestra de óxido de lantano dopado con *Ca* al 0,8 % atómico medida con CD y los reportes de Norby para una muestra de óxido de lantano dopado con calcio al 1 % atómico es aproximadamente un orden de magnitud mayor y las conductividades generadas por EI son aproximadamente un orden de magnitud menor que las reportadas por Norby porque la muestra sólo tiene el 50 % de densidad con respecto a la teórica.

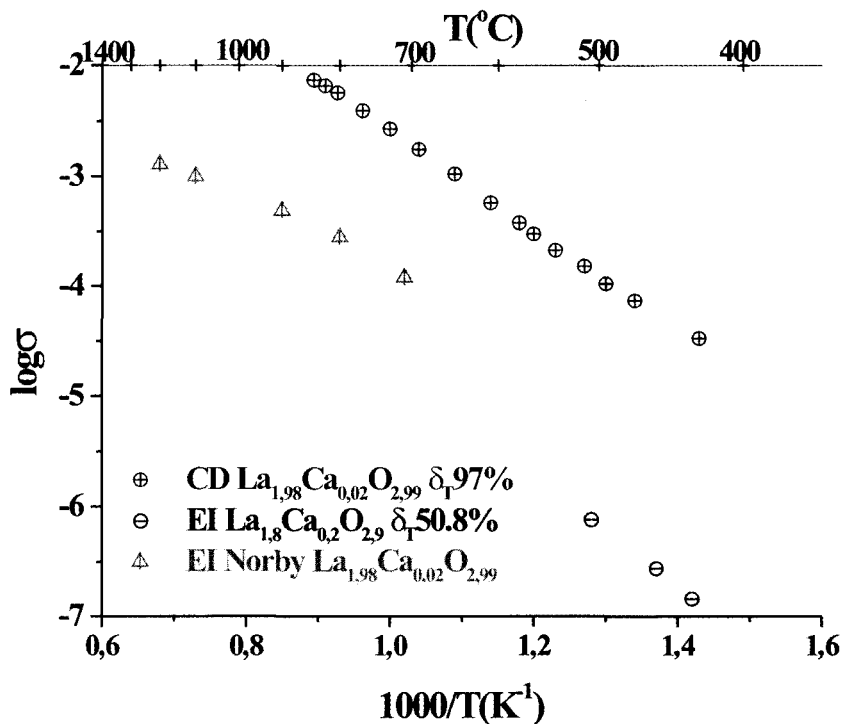


Figura 8.12: Conductividad vs temperatura para diferentes muestras, óxido de lantano dopado con 0,8 % atómico de *Ca* medido con CD en atmósfera de aire húmedo, en EI se midió la conductividad al óxido de La dopado con 5,3 % atómico de *Ca* en aire seco y los resultados reportados por [Norby, 1992] para una muestra de óxido de lantano dopado con *Ca* al 1 % atómico.

No enumeres jamás en tu imaginación lo que te falta. Cuenta, por el contrario, todo lo que posees. Verás, en suma, que la vida ha sido espléndida contigo.

Amado Nervo.

Conclusiones

El método de síntesis de precipitación de oxalatos con concentración 0,1M de ácido oxálico permite obtener nanopartículas sin límite de cantidad, en contraposición a los métodos por combustión que por seguridad no se llevan a cabo en grandes cantidades.

Con ATG se obtuvieron las temperaturas mínimas a las que se obtiene el óxido puro son: para el Y_2O_3 $750^\circ C$; para el La_2O_3 $650^\circ C$ y para el CaO $800^\circ C$. El manejo de estas temperaturas mínimas de descarbonatación evita el crecimiento del tamaño de las partículas debido al calentamiento.

A los óxidos de lantano e ytrio obtenidos por el método de precipitación de oxalatos, se les determinó un tamaño promedio de partícula $\sim 10 - 20nm$ con DRX, usando la fórmula de Scherrer $t = 0,9\lambda B \cos\theta_B$ y ajuste de Lorentz.

Los aglomerados del óxido de ytrio en MEB tienen un tamaño $\sim 50nm$ y los aglomerados del óxido de lantano miden $\sim 80nm$.

El óxido de lantano dopado con Ca al 1 y 10 % atómico aproximadamente con temperatura de sinterización de $1250^\circ C$ genera materiales con $\sim 97\%$ de densidad respecto a la teórica, a pesar de que en la literatura se reportan temperaturas de sinterizado de $1300 - 1500^\circ C$. El óxido de ytrio dopado con Ca al 1 y 10 % atómico aproximadamente en estas condiciones sólo permite obtener densidades alrededor de 76 % respecto a la teórica.

De una muestra de óxido de lantano dopado con Ca al 5,3 % atómico y 50 % densidad respecto a la teórica, las mediciones en EI muestran un semicírculo con una capacitancia de $\sim 5 \times 10^{-9} F$, la cual es característica para frontera de grano.

La energía de activación de la muestra de óxido de lantano dopado con *Ca* al 5,3 % atómico con un $\% \delta_{teo} = 96,0$ en el intervalo de temperatura de 546 a 1027°C, corriente -10^{-3} a 10^{-3} A con mediciones de CD y la gráfica de Arrhenius de 1.088eV es similar a las energías de activación de la muestra de óxido de lantano dopado con *Ca* al 0,8 % atómico y un $\% \delta_{teo} = 96,4$ con diferentes atmósferas (oxígeno, aire seco, aire húmedo y nitrógeno) que van de 0,8798 a 0,9775 eV. Estos resultados, comparados con los de las energías de activación reportados por [Norby, 1997] para Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 (1-2 %Ca) son cercanos a 1eV (la energía de activación por $V_O^{\cdot\cdot}$ es de 1.6eV y por h es de 1.7eV); por lo que se puede suponer que las cerámicas presentan conductividad protónica.

Las mediciones de la conductividad a diferentes atmósferas sugieren que a temperaturas $\geq 600^\circ C$ el equilibrio principal genera, por oxidación, la formación de huecos electrónicos $V_O^{\cdot\cdot} + 1/2O_2 \rightarrow O_O^x + 2h$; y que por el equilibrio colateral, donde participa el agua, $H_2O + O_O^x \rightarrow 2OH_O^{\cdot}$ incorporándose a la vacancia de oxígeno como especie OH, al aumentar $[O_2]$ aumenta σ y al aumentar $[H_2O]$ disminuye σ . La conductividad de la cerámica de óxido de lantano tanto al 0,8 como al 5,3 % atómico varía en relación proporcional a la humedad relativa a temperaturas inferiores de 600°C.

Las mediciones de conductividad de las cerámicas de óxido de lantano dopado con calcio al 0,8 % utilizadas en este trabajo son aproximadamente un orden de magnitud mayor a las reportadas en la literatura por [Norby, 1992] para una muestra de óxido de lantano dopado con *Ca* al 1 % atómico.

Debido a que el objetivo de este trabajo no contempló la estricta medición de $[O_2]$ y $[H_2O]$ queda para investigaciones futuras un estudio con cuidadoso control de p_{H_2O} y p_{O_2} a bajas y altas temperaturas para determinar el régimen de conductividad de las nanocerámicas.

No hay necesidad de salir de la habitación.

Basta con sentarse a la mesa y escuchar.

Ni siquiera es necesario escuchar, sólo esperar. Ni siquiera hay que esperar, sólo aprender a estar en silencio. El mundo se ofrecerá libremente para ser descubierto.

Franz Kafka.

Apéndice A

Compuestos de *La*, *Y* y *Ca*

Los datos básicos fisicoquímicos de los compuestos de lantano, ytrio y calcio que se estudian en este trabajo están resumidos en las tablas A.1, A.2 y A.3. Los productos de solubilidad se muestran en el cuadro A.4, las constantes de acidez en el cuadro A.5 as como las constantes de formación con ligantes inorgánicos en los cuadros A.6, A.7 y orgánicos en el cuadro A.8. Ref.[Dean, 1996].

	m.m. g	color, forma cristalina	d g/cm^3	p.f. $^{\circ}C$	p.e. $^{\circ}C$
La_2O_3	325,82	blanco, hcp	6,48	2320	4200
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	722,04	blanco	-	d	-0,00015 ²⁵
$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	601,97	blanco, rom	2,65	-	
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	433,02	blanco, tric	-	40	126, descomp.
$La(OH)_3$	189,93	blanco, hex	-	$-H_2O$ 260, >380 óxido	-

Cuadro A.1: Compuestos de lantano.

	m.m. g	color, f. cristalina	d g/cm^3	p.f. $^{\circ}C$	p.e. $^{\circ}C$
Y_2O_3	225,81	blanco, bcc	5,03	2420	4300
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	604,01	blanco,mn	-	$-9H_2O$, 410	-
$Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$	393,86	blanco-rojizo	-	$-H_2O$, 130	-
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383,01	blanco-rojizo, tric	2,68	$-3H_2O$, 100	-
$Y(OH)_3$	139,93	gel blanca, hex	-	$-H_2O$ 856	-

Cuadro A.2: Compuestos de ytrio.

	m.m. g	color, f. cristalina	d g/cm^3	p.f. $^{\circ}C$	p.e. $^{\circ}C$
CaO	56,08	incoloro, cub	3,25	2927	3500
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	146,12	incoloro, cub	2,2	$-H_2O$, 200	-
$CaCO_3$	100,09	incoloro, rom	2,93	d900	-
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236,15	incoloro,mn	1,896(α)	42,7	d 132
$Ca(OH)_2$	74,09	incol, hex	2,24	$-H_2O$ 522	-

Cuadro A.3: Compuestos de calcio.

Compuesto	pKs	Kps
$Ca(OH)_2$	5,26	$5,5 \times 10^6$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	8,4	4×10^{-9}
$Y(OH)_3$	22,1	$8,0 \times 10^{-23}$
$Y_2(C_2O_4)_3$	28,28	$5,3 \times 10^{-29}$
$La(OH)_3$	18,7	$2,0 \times 10^{-19}$
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	26,60	$2,5 \times 10^{-27}$

Cuadro A.4: Productos de solubilidad.

Ion	pK_1	pK_2
Ca^{2+}	12,8	
Y^{3+}	8,34	
La^{3+}	9,03	
NO_3^-	-1,38	
$C_2O_4^{2-}$	1,271	4,272

Cuadro A.5: Constantes de acidez (hidrólisis de los iones).

Hidróxido	$\log K_1$
<i>Y</i>	5,0
<i>La</i>	3,3

Cuadro A.6: Constantes de disociación de los hidróxidos de ytrio y lantano.

Nitrato	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
<i>La</i>	0,26	0,69	1,27

Cuadro A.7: Constantes de disociación del nitrato de lantano.

Oxalato	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
<i>Ca</i>	3,0		
<i>Y</i>	11,47	21,57	28,09

Cuadro A.8: Constantes de disociación de los oxalatos de calcio e ytrio.

*Existe un momento para entender las cosas:
cuando intentamos cambiarlas. No siempre
lo conseguimos, pero terminamos
aprendiendo, porque buscamos un camino
no recorrido.*

Paulo Coelho.

Apéndice B

Cómo operar el software de espectroscopía de impedancias

Procedimiento previo para operar el espectrómetro de impedancias HP4192A con un rango de frecuencia de $5kHz$ a $13MHz$:

- Colocar pastilla en mufla como se realizó en el procedimiento experimental capítulo 8.
- Encender equipo
- Encender computadora
- Encender monitor
- Conectar termopar a multímetro (limar caimanes)
- Conectar electrodos al equipo

Inicio del programa

- $a \leftrightarrow$
- $F3$ Load (cargar programa)
- $capa \leftrightarrow$ (nombre del programa)
- $F2$ run \leftrightarrow (menú)
- A (adquisición de datos)

- $b : EOL31 \leftrightarrow$ (unidad de disco, nombre del archivo, temperatura)
- 31 \leftrightarrow
- A (impedancia real) y B (impedancia imaginaria, desplazamiento del campo por la muestra)
- Leer archivo
- $b : EOL31 \leftrightarrow$
- 1 Gráfica
- Valor máximo en $k\Omega$ (recomendado 1200)
- $F2$ (Guardados en .dat)

Esperar ~ 30 minutos mínimo por cada medida para estabilizar temperatura. La temperatura se monitorea con el termopar, así que se registra un voltaje que hay que buscar en tablas. Ejemplo:

Voltaje = 0,246

$$T_{real} = T_{multímetro} + T_{ambiente}$$

$$T_{real} = 7 + 24 = 31^{\circ}C$$

Para cambiar datos a ASCII se debe iniciar programa en $MS2$

- Load (leer)
- $F2$
- $a : EOL31$ 1...
- $EOL31.dat$
- system (para salir del programa)

Para importar los datos a excel

- Abrir archivo.txt
- Asistente para importar texto
- $EOL31.dat$
- Ancho fijo, importar desde fila 8 $\leftrightarrow\leftrightarrow$ (es donde comienzan los datos)

- Windows(ANSF)
- General
- Finalizar

Los datos se tabulan de la siguiente manera: Frecuencia(Hz), Real(Ω), Imaginaria(Ω), -, No de datos. Las dos últimas columnas no son necesarias.

*Mientras hay tiempo, existe la oportunidad,
pero cuando hay oportunidad ya no queda
mucho tiempo.*

Hipócrates.

Apéndice C

Cómo usar LEVMW

Este programa se utiliza para calcular la resistencia con los resultados obtenidos de impedancia, sin necesitar aproximación. El programa fue hecho por Ross Mc Donald y se puede conseguir gratis en la página de Solartron: www.solartronanalytical.com

Primer paso: Instalación

Una vez bajado el programa se instala siguiendo los pasos a continuación.

Abrir carpeta
LEV MW
↓
LEV MW
↓
LEV MRUN
(icono del cubo)
↓
File
↓
Load TMP
↓
buscar en
FITTESTS
↓
abrir
CKT.A
↓
AZC.T
↓
open

Segundo paso: Importación de datos experimentales.

Pasar archivo.dat a carpeta de
FITTESTS
↓
CKT.A

Tercer paso: Ingreso de parámetros.

DATA
↓
Load data from ASCII
↓
abrir
archivo.dat
↓
Modificar valores en la tabla
(ver notas)
↓
SAVE AND RUN
↓
Consola negra,
↓
si todo va bien dice :
Press enter to close console

Notas:

1. Description of run. Se anota el nombre con el cual se quiera identificar la corrida.
2. Llenar con los datos que se vienen fijos en el cuadro C.1.
3. Input frequency. ¡Importante! cambiar para que esté en F, Ordinary, Hz.
4. Sign change of 2nd col(NEG), cuando los datos se importen sin modificar el signo de impedancia negativa. Este programa lo hace.
5. Help. Diagrama que indica cómo funciona el circuito, los parámetros que se miden y cómo se llaman. El circuito se muestra en la Fig. C.2.
6. Respecto al diagrama, según sea el sistema.
p[1] se refiere a resistencia y será positiva.
p[2] se refiere a capacitancia y será positiva.
p[3]...p[30] todos son fix, fijos y valen cero 0.

Description of run
 503 óvulo de lentano dopado con calcio 10%

Data and fit types

CNLS optimization operation (IOPT)	0	F. Ordinary. Hz	Model fitting function (FUN)	A	Help
Input data system (DINP)	Z. Impedance	No action taken	Residuals output type (IPAR)	0	
Fitting system (DFIT)	Z. Impedance	C. Complex	Function weighting (IFP)	0	
Complex input format (PINP)	R. rectangular	1.000000E+000	Residual weighting (IRE)	-11	
Complex fit format (PFIT)	R. rectangular	0.000000E+000			

Data, weighting, and fitting specifications

Evaluations (MAXFEV)	91	IGACC	2
Data weighting (IFCH)	2	NPRINT	0
Output level (IPRINT)	1	MODE	0
ATEMP	0.000000E+000	ICP	0
SD WC	1.013000E+000		
SD RC	1.013000E+000	# Data points	59

Model parameters

Number of model parameters (N)		40	Set		
p[1]	5.7924798E-029	pos	p[2]	9.9228677E+008	pos
p[3]	0.0000000E+000	fix	p[4]	0.0000000E+000	fix
p[5]	0.0000000E+000	fix	p[6]	0.0000000E+000	fix
p[7]	0.0000000E+000	fix	p[8]	0.0000000E+000	fix
p[9]	0.0000000E+000	fix	p[10]	0.0000000E+000	DE1
p[11]	0.0000000E+000	fix	p[12]	0.0000000E+000	fix

Figura C.1: Diagrama de ejemplo para llenar parámetros en programa LEVMVEV

Cuarto paso: Ajuste de gráficas.

RUN
↓
Launch LEVMVEV
↓
aparecen 5 carpetas con gráficas

Carpetas:

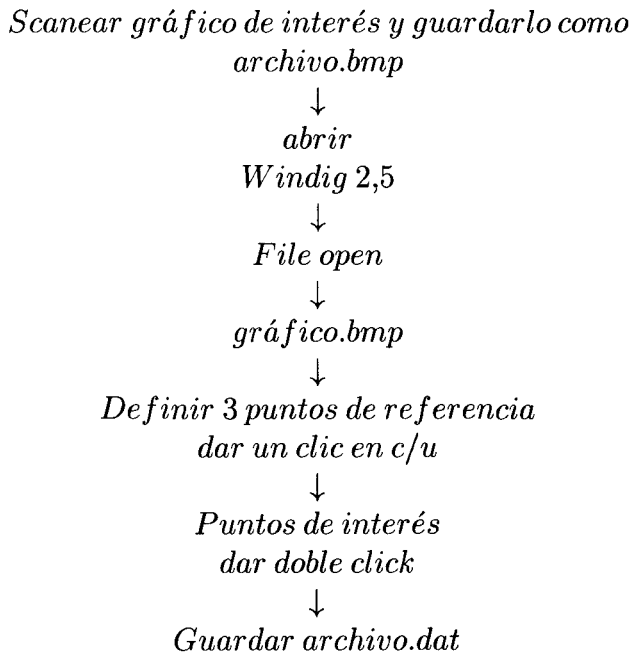
1. Graphics. Escala log, impedancia real vs frecuencia, impedancia imaginaria vs frecuencia y datos estadísticos. Guardar como imagen.bmp.
2. Complex plane. Impedancia imaginaria vs impedancia real. Guardar como imagen en mapa de bits (.bmp).
3. Numerical data. Parámetros libres, parámetros estimados, desviación estándar de los parámetros y desviación estándar relativa. Guardar como archivo.dat.
4. PNTOUTL. Datos de ajuste. Guardar como archivo.dat.
5. AUXPNTL. Datos estadísticos. Guardar como archivo.dat.

*El hombre es mortal por sus temores e
inmortal por sus deseos.
Pitágoras.*

Apéndice D

Cómo usar windig

El programa Windig versión 2.5 sirve para conocer las coordenadas de puntos de interés en gráficos reportados en la literatura. El procedimiento es el siguiente:



*El ejemplo no es una forma de
enseñar. . . es la única.
Albert Einstein.*

Presentaciones de este trabajo

Este trabajo ha sido presentado en los siguientes eventos:

- VI Taller de Química Cinvestav “Jóvenes en la investigación” con el seminario titulado “Electrocerámicas de Ln_2O_3 ($Ln = Y, La$) dopadas con CaO ”. México, D.F. a 21 de Noviembre de 2005.
- “XVIII Semana de la investigación y la docencia en química”, organizado por la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de UAM Azcapotzalco con el seminario titulado “Cerámicas de óxidos de tierras raras dopadas con calcio”. México, D.F. a 24 de octubre de 2005.
- “XL Congreso Mexicano de Química” con el cartel estudiantil “Electrocerámicas de óxidos de tierras raras”. Morelia, Michoacán a 25 de septiembre de 2005.
- VI Taller de Química Cinvestav “Jóvenes en la investigación” con la exposición “Síntesis y caracterización de La_2O_3 (1%Ca)”. México, D.F. a 10 de Noviembre de 2004.
- XXXIX “Congreso Mexicano de Química” con el cartel estudiantil “Nanocerámicas eléctricas de óxidos de tierras raras”. Mérida, Yucatán a 7 de Octubre de 2004.

*Si he podido ver más allá que los demás, es
porque me he parado en los hombros de un
gigante.*

Isaac Newton.

Bibliografía

- [Askeland, 1998] Askeland R.D. **Ciencia e Ingeniería de los materiales.** 3a edición. International Thomson Editores. México 1998. Pags.76-100.
- [Bowen, 2002] Bowen P. y Carry C. **From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides.** Powder Technology. Vol.28. 2002. Pags.248-255.
- [Castiglioni, 2005] Castiglioni R. J. **Curso Sólidos Inorgánicos.** LAFIDE-SU, Cátedra de Fisicoquímica. Facultad de Química. Agosto 2005.
- [Chiang, 1980] Chiang Y., Birnie D. y Kingery D. **Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering.** John Wiley and Sons, Inc. 1980.
- [Cox, 1992] Cox P. A. **Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties.** Clarendon Press. Oxford. 1992. Pags. 170-173.
- [Dean, 1996] Dean J.A. **Lange Manual de Química.** Tomo II. 13a edición. Mc Graw Hill. México 1996.
- [Fuller, 1980] Fuller, M J. y Pnkstone J. **Thermal Analysis of the oxalate hexahydrates and decahydrates of yttrium and the lanthanide elements.** Journal of the Less-Common Metals. Vol. 70. 1980. Pags. 127-142.
- [González, 2005] González M. G. **Curso Microscopio Electrónico.** Facultad de Química, UNAM. México 2005.

- [Higashi, 1999] Higashi K., et al. **Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method.** Journal of Materials Research. Vol.14. No 3. Mar 1999. Pags. 957-967.
- [Jones, 1972] Jones J.T. y Berard, M.F. **Ceramics industrial processing and testing.** The Iowa Universite Press, Ames, Iowa 1972. Pag. 1.
- [Kreuer, 2003] Kreuer K.D. **Proton Conducting Oxides in Materials for Fuel Cells.** Ed. K.D. Kreuer. Max-Plank-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstr.1, D-70569 Stuttgart. Annu. Rev. Mater. Res. Vol.33. 2003. Pags. 333-359.
- [Norby, 1992] Norby T., et al. **Protons in Ca-doped La_2O_3 , Nd_2O_3 and $LaNdO_3$.** Solid State Ionics. 52-56. 1992. Pags. 446-452.
- [Norby, 1997] Norby T., et al. **The equilibrium between water vapour, protons, and oxygen vacancies in rare earth oxides.** Solid State Ionics. 97. 1997. Pags. 523-528.
- [Queré, 1999] Queré T.A. **Apuntes del curso de Química Analítica III-1999-2000.** Facultad de Química, UNAM. México 2000.
- [Queré, 2000] Queré T.A. **Introducción a Excel para su uso en Química Analítica.** Facultad de Química, UNAM. México 2000.
- [Ruiz, 1997] Ruiz M.C. **Trampas de luz.** Fondo de cultura económica. México 1997. Pags. 105-118.
- [Ruiz-Trejo, 2001] Ruiz-Trejo E. **Conductores protónicos cerámicos para celdas combustibles.** Memorias del XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Querétaro, Qro. México 2001. CIDETEQ. ISBN:970-18-6474-4.
- [Smart, 1995] Smart L. y Moore E. **Química del estado sólido.** Addison-Wesley Iberoamericana. Estados Unidos 1995. Pags. 101-126.
- [West, 1990] West A., et al. **Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy.** Advanced Materials. 2. No 3. 1990. Pags. 132-138.

*¡Adelante! Por los caminos malos, si no hay
otros; por los buenos, si es posible. Pero
adelante, adelante a pesar de todos los
obstáculos para lograr el fin.
Charles Dickens.*

