



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
DE ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON ITRIO”***

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

ADRIANA BENITEZ RICO



TUTOR: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado *AÑO: 2008*



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.

Agradecimientos

A mis padres y hermanas por que sin su cariño, paciencia, amor, apoyo y compañía, no hubiese logrado este sueño.

A mi niña Sofía, por que su vida ilumina la mía y me impulsa en todos sentidos para ser mejor cada día.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de maestría.

Al soporte financiero de los proyectos PAPIIT IN105207-3 y CONACYT 67072-52493-Q.

Con mucho cariño y admiración para mi tutor el Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, por dirigir este trabajo y hacerlo crecer con sus comentarios, observaciones e innumerables contribuciones, por su dedicación y disposición para resolver cualquier duda y/o problema y sobre todo por su gran calidad humana.

A los miembros de H. Jurado, M. en C. Maria Asunción Castellanos, Dr. Germán Orozco Gamboa, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dra. América Rosalía Vázquez Ramos, Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por sus recomendaciones que sin duda mejoraron la calidad de este trabajo.

Al Dr. José Reyes Gasga, porque sin su asesoría, guía y soporte técnico en la realización de la microscopia electrónica hubiera sido imposible alcanzar las metas que en esta tesis se ven cumplidas, gracias también por su confianza y sobre todo por su invaluable amistad.

Al Dr. Enrique Ruiz Trejo por la cercana y productiva colaboración, por compartir su conocimiento y amistad conmigo.

A la Dra. Alexandra Navrotsky y al Dr. Santgae Kim de la Universidad de Davis, California, por el interés que mostraron en mi trabajo y por todas las atenciones que recibí durante mi estancia en esta universidad.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por las facilidades otorgadas para la realización de mediciones de Difracción de Rayos X y sobre todo por la amistad brindada a lo largo de estos años.

A los técnicos académicos Carlos Flores del Instituto de Investigación de Materiales, Pedro Mexía del Instituto de Física y Roberto Hernández del Instituto de Física, por su ayuda en los estudios de microscopía electrónica.

A Alejandro Solano de la USAI, Facultad de Química, por las mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica.

A Guillermo Herrera del Instituto de Ciencias Nucleares por su ayuda y cooperación en la implementación de los métodos de síntesis.

A Hugo Ávila de la Universidad de Davis, California, por su interés y ayuda en la realización de las pruebas de impedancia.

Al gran equipo de trabajo del estado sólido, mis compañeros y grandes amigos, por ser personas extraordinariamente inteligentes e interesantes, por haber contribuido de muchas formas durante la realización de este trabajo, por compartir tantos momentos inolvidables durante estos años y por muchas otras cosas que no se pueden plasmar en unas cuantas líneas. Muchas gracias a, Carlos Cosío (El Chino), Oliver Martínez, Rubén Vilchis, Melisa Ángeles, Francisco Gómez, Elisa Reyes, Shanty Ordóñez, Ángel Sánchez (La Rocka), Erick Iván (Vainillita), Héctor Ramírez (El Artista), Cesar Schimizú, Paola Arévalo y Jaime Santoyo.

A mis viejos y nuevos amigos por lo especial que es cada uno de ustedes en mi vida, por escucharme, entenderme y por estar ahí...Gracias a Paulina Gomora, Ernesto Jiménez (Chore), Thalina Rodríguez, Bertha Mercado y Eduardo Lorenzana.

Y por último gracias a mis viejos amigos porque con ustedes he crecido mucho y aprendí que existe la verdadera amistad, porque llenaron con alegría muchos huecos de mi alma, gracias por su sinceridad, mis mejores deseos para todos y cada uno de ustedes. Gracias Omar, Raúl, Juan Carlos (Chimpa), Ariel, Mirna, Julio, José Gabriel, Denisse, Monica, Felipe, Pablo Armando, Agustín, Francisco Gabriel, Martín y Víctor.

A mi hija Sofía

*“Tus ojos son mi conjuro
contra la mala jornada
te quiero por tu mirada
que mira y siembra futuro”*

M. Benedetti

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Química-Física de Sólidos, Edificio F-104, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ÍNDICE GENERAL

Introducción.....	1
Objetivos	2
Antecedentes	3
Conductores iónicos de óxidos.....	3
Tendencias generales.....	4
Conductividad iónica	5
Efecto de asociación de defectos.....	7
Óxido de cerio.....	7
Óxido de cerio dopado.....	9
Aplicaciones.....	11
Membranas de separación.....	11
Celdas combustibles de óxido sólido (SOFC).....	12
Conductividad en materiales nanoestructurados.....	15
Diseño experimental.....	16
Síntesis.....	16
Síntesis por combustión.....	16
Combustión de geles de archilamida.....	17
Coprecipitación.....	19
Compactación y sinterizado.....	20
Caracterización estructura, difracción de rayos X, (XRD).....	20

Microscopía electrónica de barrido y transmisión.....	21
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	21
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	22
Resonancia paramagnética electrónica (EPR).....	22
Propiedades de transporte espectroscopía de impedancia (IS)	24
Circuitos equivalentes.....	26
Pruebas de corriente directa con cuatro puntas (DC).....	29
Resultados y Discusión.....	30
Síntesis.....	30
Caracterización estructural.....	34
Microscopía electrónica de barrido (SEM) de polvos.....	39
Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de polvos.....	41
Conformado y densificación.....	46
Análisis elemental de pastillas.....	50
Resonancia paramagnética electrónica (EPR).....	53
Microscopía electrónica de barrido de pastillas.....	56
Caracterización eléctrica espectroscopía de impedancias (IS).....	58
Pruebas de corriente directa con cuatro puntas.....	67

Conclusiones..... 72

Referencias..... 74

Introducción

A partir de que Faraday descubrió [1] que algunos sólidos que no conducen a temperatura ambiente, son capaces de conducir electricidad en altas temperaturas se ha desarrollado una línea de investigación dirigida a la búsqueda y mejora de este tipo de materiales. Algunas de las aplicaciones tecnológicas de los óxidos que conducen electricidad a altas temperaturas, son en dispositivos electroquímicos sólidos de gran importancia en la actualidad [12], como lo son las celdas combustibles de óxido sólido, las membranas de separación de gases, los sensores de oxígeno y en general todos aquellos que usen electrolitos sólidos; por tal motivo existe un gran interés en comprender a profundidad los fenómenos que ocurren en estos sistemas. En lo particular nos interesan las propiedades electrónicas y de transporte iónico.

Los materiales para celdas combustibles en estado sólido y conductores iónicos de oxígeno han sido estudiados arduamente. Hasta hace algunos años, el material base que ha sido utilizado es el electrolito sólido de óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ). Las celdas de combustible con electrolitos basados en YSZ operan a temperaturas cercanas a 1000°C [9]; el uso de temperaturas tan altas genera algunos problemas como la degradación de los interconectores, fracturas debido a los diversos coeficientes de expansión de los componentes de la celda y reacciones entre los componentes.

La importancia de este proyecto yace en la búsqueda de nuevos materiales sustitutos de zirconia estabilizada con itrio. El candidato más prometedor es el óxido de cerio dopado con tierras raras, debido a su alta estabilidad estructural y alta conductividad iónica en temperaturas intermedias (~ 600°C) [5]. El uso de materiales basados en óxido de cerio en celdas de combustible de mediana temperatura permitiría que los materiales utilizados para su fabricación y manufactura pueda hacerse con materiales más comunes y menos costosos, además de evitar los problemas asociados al utilizar altas temperaturas.

Por otra parte, y de manera muy importante, existe un gran interés en estudiar los efectos que tienen los materiales cerámicos con tamaño de grano nanométrico en la conducción eléctrica; por consecuencia hay un reciente desarrollo en el estudio de electrocerámicas nanoestructuradas [2, 3,4]. En los materiales nanoestructurados las interfaces y el contacto entre partículas aumenta considerablemente en contraste con materiales microcristalinos, entonces, las propiedades y los mecanismos de transporte eléctrico se ven modificados debido al aumento de la relación volumen/interfaces.

Una de las hipótesis principales de la presente investigación es que la conductividad puede ser modificada controlando el tamaño de grano. En este sentido, podríamos ser capaces de diseñar en un futuro un material con una

conductividad iónica o electrónica-iónica específica que puede ser sustancialmente modificada a partir de las condiciones de obtención de las fases.

Objetivos

El objetivo general de este trabajo es:

- *Sintetizar, caracterizar estructural, microestructuralmente y eléctricamente materiales nanoestructurados basados en óxido de cerio dopado con itrio.*

Los objetivos particulares son:

- Sintetizar polvos nanoestructurados de óxido de cerio dopado con itrio ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ con $x=0.05, 0.10, 0.15$), usando diferentes métodos de preparación.
- Establecer la ruta de síntesis y el tratamiento térmico para obtener cerámicas con tamaño de grano nanométrico.
- Caracterizar estructuralmente mediante difracción de rayos X y microestructuralmente por microscopia electrónica de transmisión y barrido los compuestos obtenidos.
- Estudiar el comportamiento eléctrico a altas temperaturas con la técnica de corriente directa con cuatro puntas y bajas temperaturas por espectroscopia de impedancia las cerámicas obtenidas.
- Establecer la relación entre conductividad, tamaño de grano y cantidad de dopante.

Antecedentes

CONDUCTORES IÓNICOS DE ÓXIDOS

Los conductores iónicos de óxidos son sólidos que tienen gran movilidad de los iones oxígeno, algunos de estos son aislantes electrónicos a temperatura ambiente y otros son conductores mixtos iónico-electrónico [5].

Este tipo de materiales son la base de dispositivos que tienen un mercado potencial, por ejemplo, las celdas combustibles de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés), usan un conductor iónico como electrolito para generar energía eléctrica y los conductores mixtos son de interés como membranas de separación de oxígeno.

Un conductor iónico es un material capaz de transportar cargas a través de su estructura mediante el movimiento de los iones que lo componen. Existe una gran cantidad de óxidos que presentan conductividad iónica tanto de aniones como de cationes [6].

Este trabajo se centra en el estudio de óxido de cerio que tiene una estructura tipo fluorita (CaF_2); ésta se describe como un empaquetamiento cúbico centrado en las caras por parte del cerio, con todos los sitios tetraédricos ocupados por oxígeno, su fórmula general es X_2O . Esta estructura se presenta en algunos fluoruros (Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb, etc.) y óxidos, especialmente los de Zr, Hf y las tierras raras. La estructura tipo fluorita presenta una gran tolerancia a la sustitución de cationes, además de soportar la reducción y oxidación de los cationes sin presentar cambios estructurales, fig. 1.

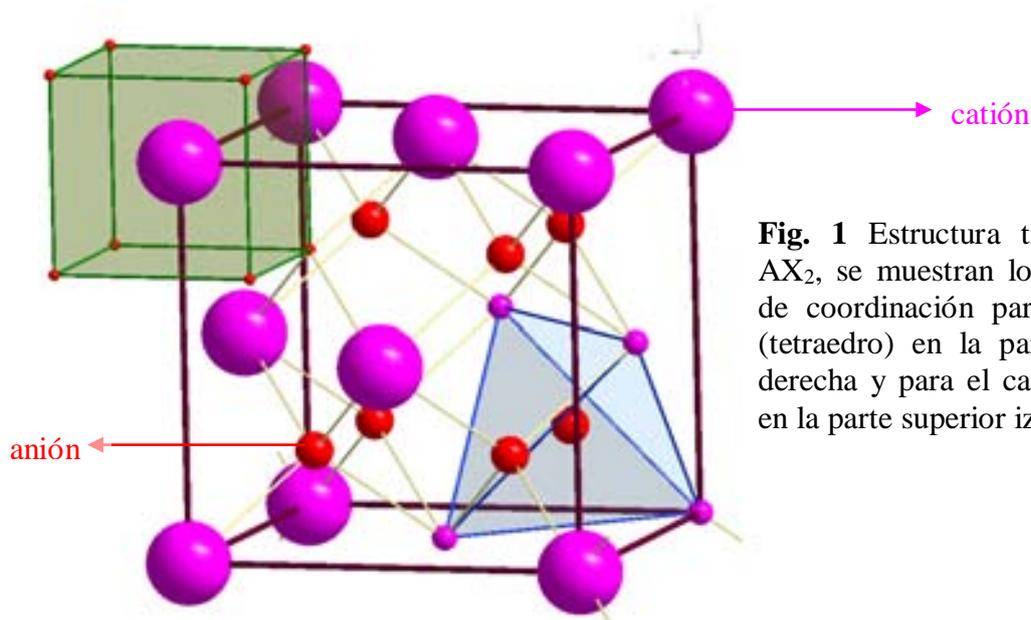
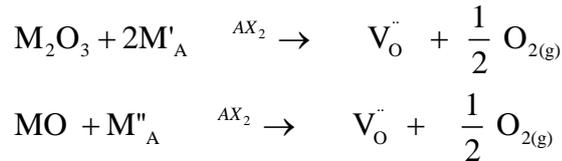
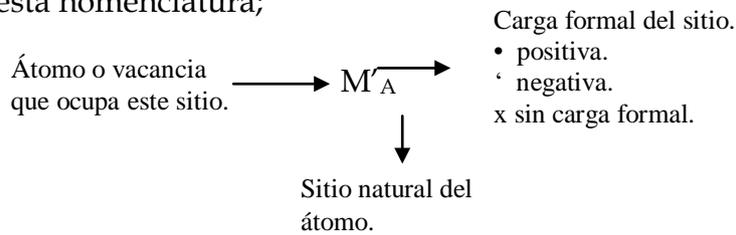


Fig. 1 Estructura tipo fluorita, AX_2 , se muestran los poliedros de coordinación para el anión (tetraedro) en la parte inferior derecha y para el catión (cubo) en la parte superior izquierda.

Una de las maneras para que las propiedades de las fluoritas resulten interesantes, consiste en sustituir una cantidad del catión M^{4+} por uno de carga inferior M^{3+} o M^{2+} . La principal diferencia entre los óxidos AX_2 estequiométricos y los sustituidos es que al introducir cationes aliovalentes en la estructura, la diferencia de cargas se compensa por la formación de vacancias de oxígeno para mantener la electroneutralidad; es a través de estas vacancias que se produce el fenómeno de conducción iónica. En las reacciones de sustitución y formación de vacancias de oxígeno es común usar la notación de Kröger-Vink [7], por ejemplo la reacción de sustitución de un catión trivalente o divalente en estructuras tipo fluorita AX_2 , se expresa de la siguiente forma:



De acuerdo a esta nomenclatura;



TENDENCIAS GENERALES

La conductividad iónica de los materiales con estructura tipo fluorita siguen la tendencia: $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{ThO}_2$ como se muestra en la figura 2 [8].

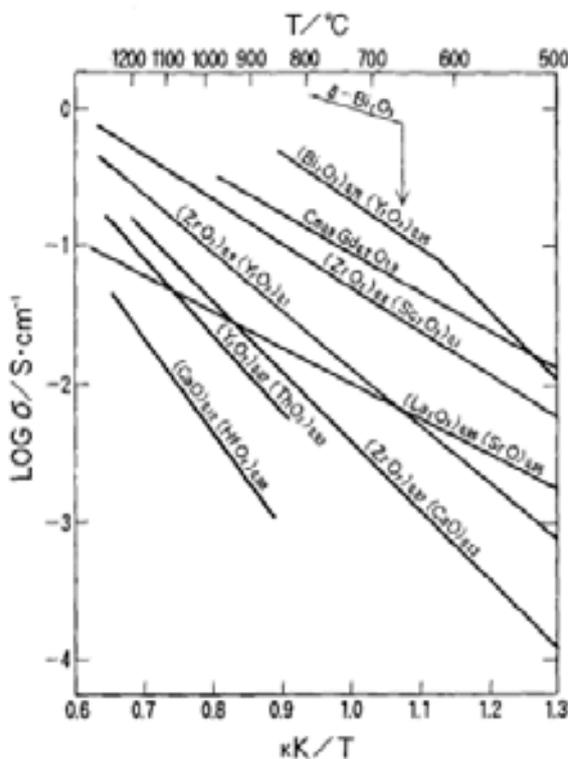


Fig. 2. Conductividad de algunos óxidos con estructura tipo fluorita [8].

δ -Bi₂O₃ es el compuesto que presenta la conductividad más alta pero tiene una baja estabilidad química, es monoclinico a bajas temperaturas y en altas temperaturas tiene estructura cúbica con alta conductividad iónica y se reduce fácilmente en bajas presiones parciales de oxígeno [10].

El óxido de cerio puro es un conductor mixto iónico-electrónico. La conductividad iónica es favorecida cuando se agregan cationes sustituyentes de bajos estados de oxidación como Ca²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Y³⁺, Gd³⁺, Sm²⁺, La³⁺, etc., por la formación de vacancias de oxígeno.

De manera tradicional el óxido de zirconio estabilizado con itrio, conocido como YSZ, es considerado el material estándar dentro de los conductores iónicos, por cuestiones comerciales el sustituyente más usado es Y³⁺ haciendo del YSZ uno de los conductores iónicos más conocidos y utilizados. Presenta conductividad iónica aceptable [11] (0.130 ohm⁻¹/cm) por encima de 800°C para una concentración de sustituyente entre el 9-10% molar. El YSZ se sinteriza a temperaturas muy altas > 1500°C, es químicamente inerte a los gases y a los materiales usados como electrodos en las celdas combustible de óxido sólido, lo que las hace un candidato ideal para la manufacturación de celdas comerciales. Una desventaja del YSZ es que en este tipo de dispositivos se usa como cátodo una perovskita de manganeso y lantano que llega a reaccionar por encima de los 1000°C con el zirconio para producir zirconatos aislantes que bloquean la migración de óxidos a través de las interfaces electrolito-electrodo, provocando que la eficiencia de la celda disminuya con el tiempo.

CONDUCTIVIDAD IÓNICA

La conductividad iónica, σ , tiene dependencia con la temperatura y está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma T = A e^{(-E_a/kT)}$$

Donde **A** es un factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, **T** es la temperatura y **k** es la constante de Boltzman. A continuación se describe brevemente como es posible llegar a dicha ecuación.

La conductividad iónica se define:

$$\sigma_v = C_v q_v \mu_v$$

Donde el subíndice **v** significa vacancia, C_v es el número de vacancias por unidad de volumen (cm³), q_v es la carga de los portadores y μ_v es la movilidad.

La movilidad se define a su vez como:

$$\mu_v = \frac{q_v D}{kT}$$

q_v es la carga de los portadores, D es el coeficiente de difusión, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura.

El coeficiente de difusión esta dado por la siguiente ecuación:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)}$$

Si sustituimos D en la ecuación de movilidad y a su vez en la de conductividad tenemos que la conductividad esta dada por:

$$\sigma_v = \frac{C_v q_v^2}{kT} D_0 e^{\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)}$$

Además si consideramos que $-\Delta G = T\Delta S - \Delta H$, entonces la conductividad queda expresada de la siguiente forma:

$$\sigma_v = \frac{C_v q_v^2}{kT} D_0 e^{\left(\frac{\Delta S}{k}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right)}$$

de la ecuación anterior definimos:

$$A = \frac{C_v q_v^2}{k} D_0 e^{\left(\frac{\Delta S}{k}\right)} \quad \text{y} \quad -\Delta H = E_a$$

Entonces la conductividad iónica seguirá la ley:

$$\sigma_v T = A e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}$$

Podemos reescribir la expresión en su forma logarítmica:

$$\ln \sigma_v T = \ln A - \frac{E_a}{kT}$$

La representación del logaritmo de σT frente al inverso de la temperatura corresponde a una recta con pendiente relacionada a la energía de activación. Estos gráficos se denominan tipo Arrhenius y son característicos de los procesos de conducción térmicamente activados [12].

EFECTO DE ASOCIACIÓN DE DEFECTOS

Cuando se induce la formación de vacancias de oxígeno es razonable pensar que no están libres, en realidad existen interacciones entre las vacancias y los cationes sustituyentes para formar asociaciones de defectos, esta interacción afecta la conductividad iónica y se da principalmente por la atracción coulombica entre defectos causadas por sus cargas efectivas en la estructura, la fuerza de la atracción depende de la carga efectiva, el tamaño de dopante y la polarizabilidad del catión.

La asociación de defectos en fluoritas puede ser vista a partir del análisis de tres casos generales:

- 1) El catión dopante con estado de oxidación 2^+ se asocia con una vacancia de oxígeno, por ejemplo Ca^{2+} en CeO_2 , la asociación de defectos es neutra.



- 2) El catión dopante con valencia 3^+ se asocia con una vacancia de oxígeno, en este caso la asociación de defectos tiene una carga positiva, por ejemplo Y^{3+} en CeO_2 .



- 3) Todas las vacancias están libres.

En la elección del elemento dopante es importante considerar los valores de la energía de asociación de defectos ya que esta afecta directamente la conductividad.

ÓXIDO DE CERIO

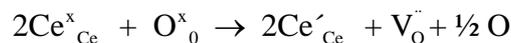
El óxido de cerio tiene usos como [13] catalizador, absorbente de luz UV, electrodo y electrolito en aparatos electroquímicos que trabajan a altas temperaturas, especialmente, en celdas combustibles de óxido sólido (SOFC). Algunos datos de sus propiedades físicas se muestran en la tabla 1.

	Valor
Densidad	7.22 g/cm ³
Punto de fusión	2750 K
Calor específico	460JKg ⁻¹ K ⁻¹
Índice de refracción	2.1 visible 2.2 infrarrojo
Constante dieléctrica (0.5-5MHz)	11
Modulo Young	1x10 ⁻⁹ Nm ⁻²
Dureza	5-6

Tabla 1. Propiedades físicas del óxido de cerio.

El óxido de cerio puro tiene una estructura tipo fluorita. El CeO₂ es de color amarillo claro por la posible transferencia de carga Ce(IV)-O(II⁻). Cuando se encuentra no estequiométrico (CeO_{2-x}) su coloración es azul y se torna negro cuando está sumamente reducido.

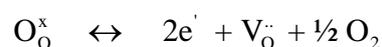
Cuando el óxido de cerio es reducido, Ce³⁺ ocupa sitios de Ce⁴⁺, en la notación de Kröger-VinK, este tipo de defectos se escriben Ce'_{Ce}, esto significa que el Ce³⁺ tiene una carga negativa en relación a la red cristalina, la generación de este tipo de defectos se compensa con la creación de vacancias de oxígeno (V_O^{••}), como se muestra en la siguiente reacción.



Las vacancias de oxígeno también pueden ser introducidas cuando se dopa con óxidos de estados de oxidación bajos, como CaO, Gd₂O₃, Y₂O₃, etc. El CeO₂ es tolerante a la disolución de óxidos de tierras raras e itrio, en algunos casos la solubilidad de estos es de 40% mol o más. A continuación se muestra la reacción de sustitución de óxido de itrio en óxido de cerio.



Cuando el óxido de cerio es sometido a bajas presiones de oxígeno y altas temperaturas presenta conductividad electrónica, es posible describir el proceso de producción de electrones en términos de reducción del Ce⁴⁺. Los electrones generados son los que dan lugar a la conductividad electrónica. La reacción que describe este proceso se representa de la siguiente manera.



Está reportado [14] que el óxido de cerio, presenta conductividad electrónica en aire cuando el tamaño de grano es nanométrico. Esto implica que no es necesario tener altas temperaturas o condiciones altamente reductoras para

producir portadores electrónicos de carga. A los materiales como el óxido de cerio que presentan conducción iónica y electrónica se denominan conductores mixtos.

La conductividad electrónica de óxido de cerio reducido es mucho mayor que la iónica. Sin embargo, en condiciones oxidantes al dopar el material e introducir vacancias la conductividad iónica es la predominante [15].

En CeO_2 es común encontrar que la resistencia en las fronteras de grano es mayor que en el bulto, esto se debe, en algunos casos, a la formación de una fase vítrea amorfa generada por impurezas, microporosidad o segregación de los dopantes. El éxito de obtener un material con altos valores de conductividad depende, en gran parte, del método de síntesis que se utilice para la generación del polvo cerámico; de ahí la importancia del método de síntesis para mejorar la conductividad en la frontera de grano.

OXIDO DE CERIO DOPADO

La magnitud de la conductividad eléctrica y la estabilidad bajo atmósferas reductoras para óxido de cerio dopado, varía con el tipo y cantidad de dopante. En la figura 3, se muestra la conductividad eléctrica de óxido de cerio puro y dopado al 20% mol con Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , CaO y CeO_2 [16].

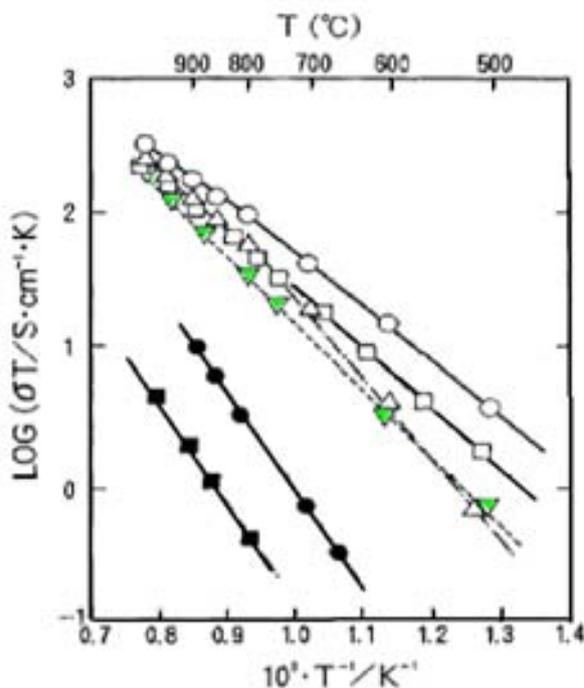


Fig 3. Grafica de Arrhenius de conductividad iónica para diferentes sistemas de óxido de cerio dopado al 20% mol [16].

(○) ($\text{CeO}_2\text{-SmO}_{1.5}$), (△) ($\text{CeO}_2\text{-GdO}_{1.5}$)
 (▽) ($\text{CeO}_2\text{-YO}_{1.5}$), (□) ($\text{CeO}_2\text{-CaO}_2$)
 (■) (CeO_2), (●) (YSZ 15% mol).

El ión Sm^{3+} de las tierras raras y el ion Ca^{2+} de los alcalinotérreos, con radios iónicos cercanos a 0.11 nm dan los valores máximos de conductividad en óxido de cerio dopado [17], esto significa que hay un radio iónico óptimo en el que la energía de asociación de defectos entre los iones dopantes y las vacancias de oxígeno es mínima. Los cálculos teóricos predicen cuantitativamente las

energías de asociación, por lo que se ha propuesto un valor de radio crítico r_c , para el mejor entendimiento de la relación entre la energía de asociación de defectos y el radio del dopante, este r_c corresponde al radio iónico que en la sustitución no causa expansión ni contracción en la celda de la fluorita. El valor de r_c para cationes divalentes y trivalentes es 0.1106 y 0.1038 respectivamente [17]. En la figura 4 se muestran los valores de conductividad iónica para diferentes dopantes en función del radio iónico.

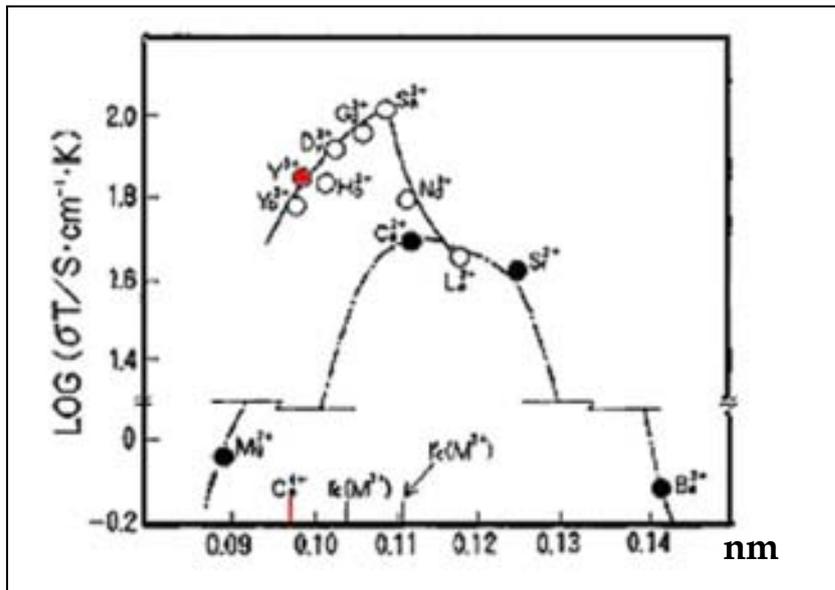


Fig. 4 Conductividad iónica de óxido de cerio dopado a 800°C contra el radio del catión dopante [16,17].

Como ya se ha mencionado, la conductividad también depende de la cantidad de sustituyente o dopante, los valores máximos de la conductividad para cada tipo de dopante es a diferentes concentraciones por ejemplo 10% en mol para Sm_2O_3 y óxidos alcalinotérreos y 4% en mol para Y_2O_3 .

Por otro lado se han realizado estudios sobre la energía de activación en función de la concentración de catión sustituyente [18]. Se encuentra un valor mínimo en la energía de activación a cierta concentración de dopante. Es importante aclarar que el máximo en la conductividad iónica y el mínimo en la energía de activación no siempre están asociados con la misma concentración, esto se debe a que el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius está en función de la concentración de dopante. En la figura 5a), se muestra la relación entre la concentración de dopante y la energía de activación para diferentes concentraciones del sistema $\text{CeO}_2\text{-YO}_{1.5}$, también se puede ver en la figura 5b), la misma relación para diferentes sustituyentes en óxido de cerio [19] a 182°C, en esta gráfica se aprecia claramente que la E_a tiene un mínimo a partir del cual los valores empiezan a crecer. En el valor mínimo de E_a coincide con la energía mínima de asociación de defectos.

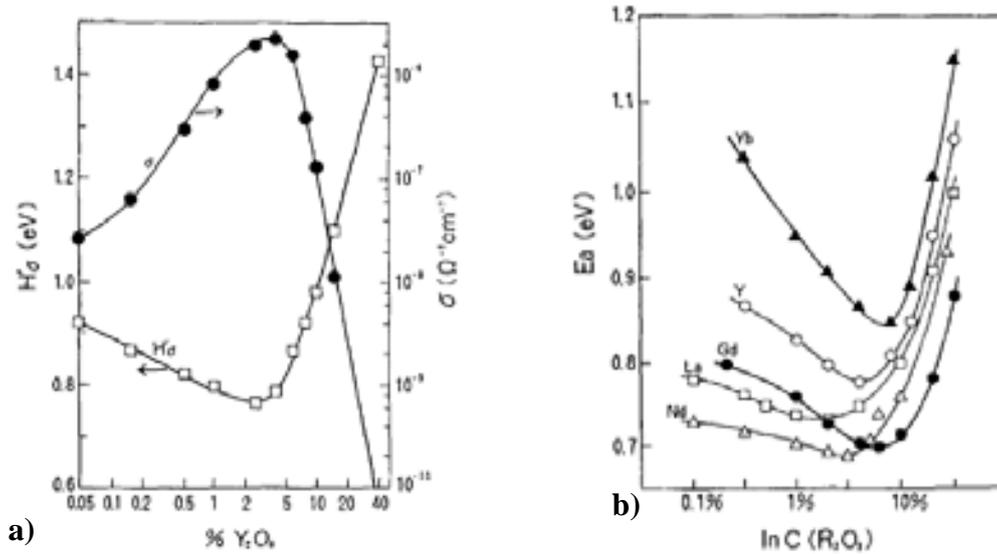


Fig. 5. en la gráfica a) se muestra la energía de activación y conductividad en función de la cantidad de dopante a 182°C para diferentes porcentajes de Y_2O_3 y en la gráfica b) se muestra la energía de activación en función de la cantidad de dopante para diferentes cationes sustituyentes de tierras raras [18,19].

APLICACIONES

El óxido de cerio dopado, se usa en forma de cerámicas densas, en algunos dispositivos electroquímicos que usan electrolitos sólidos con conductividad iónica. Este tipo de dispositivos son las membranas de separación, los sensores de gases, las celdas combustibles de óxido sólido, entre otros [20,21]...

Hay fundamentos para pronosticar que las aplicaciones más prometedoras y las que mayor impacto tecnológico representan y que pueden darse en un futuro no muy lejano son las celdas combustibles a base de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés).

MEMBRANAS DE SEPARACIÓN

En los últimos años han surgido nuevos procesos de separación, medición y detección de oxígeno, basados en el uso de membranas de separación que operan entre 800°C- 1000°C. Una ventaja de estos métodos es que el oxígeno separado es esencialmente puro, por ejemplo, hay procesos industriales que necesitan oxígeno o atmósferas enriquecidas en oxígeno como: la manufactura de vidrio, la petroquímica, la industria papelera, la siderurgia.

Las membranas de separación de oxígeno usan un electrolito sólido selectivo al oxígeno y trabajan de dos formas diferentes:

- 1) Cuando se aplica una corriente eléctrica externa.
- 2) Con conductores mixtos.

Cuando a una membrana que sólo presenta conductividad iónica vía O^{2-} se le aplica una diferencia de potencial, en el cátodo el O_2 se reduce generando O^{2-} , en este caso se usa una conexión eléctrica externa que transfiere los electrones cedidos.

El oxígeno producido por este tipo de membranas depende de la corriente que pasa a través de la membrana, por ejemplo, hay membranas que con una corriente de 1A generan 3.5ml O_2 /min. [22]. En otras palabras, la conductividad que presente el material que constituye la membrana determinará el flujo de oxígeno.

Las membranas de conductores mixtos consisten de un material cerámico muy denso, impermeable a cualquier gas que separa dos regiones de alta y baja presión de oxígeno. Como primer paso se lleva a cabo una reacción en la interfase, donde la presión de oxígeno es mayor. Las moléculas de oxígeno gaseoso interactúan con los electrones en sitios activos de la superficie, el oxígeno se disocia y se incorpora al óxido que constituye la membrana. Los iones de O^{2-} incorporados se difunden a través del material; en el otro extremo del material ocurre el proceso inverso, el oxígeno es regenerado y se liberan electrones que se mueven a través de la membrana al extremo donde la presión de oxígeno es alta.

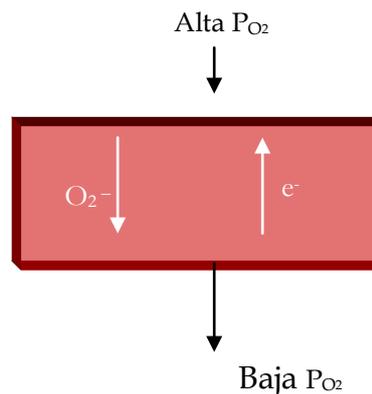


Fig. 6. Membrana de separación de oxígeno basada en un conductor mixto.

Este tipo de membranas deben de estar hechas con electrolitos que sean buenos conductores iónicos y además que sean capaces de regresar los electrones generados para compensar la corriente de los iones oxígeno; por lo general el material que constituye la membrana tiene conductividad electrónica mayor que la iónica.

CELDAS COMBUSTIBLES DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Actualmente existen numerosos prototipos de celdas de combustible, incluso se pueden encontrar comercializados algunos de ellos. Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico, que convierte la energía de una reacción química en electricidad. Algunos combustibles que se pueden usar son, hidrógeno principalmente, pero también se usa metano, metanol, etanol,

gasolina o diesel entre otros. La eficiencia que alcanza una celda de combustible puede ser elevada, 60% o más en algunos casos.

Una celda combustible de óxido sólido utiliza un material duro cerámico haciendo que la temperatura de operación sea muy elevada. La temperatura de operación de una SOFC se encuentra entre los 800 - 1000 °C.

Las SOFC se componen esencialmente de tres elementos:

- a) El ánodo. Aquí se produce la oxidación del hidrógeno para dar protones. Para catalizar esta reacción se usa Ni mezclado con el material que constituye el electrodo para minimizar diferencias en el coeficiente de expansión térmica electrodo-electrolito.
- b) El cátodo. En este componente el oxígeno proveniente generalmente del aire se descomponen en aniones O^{2-} . Se utilizan conductores mixtos ya que deben conducir los aniones generados hasta la interfase con el electrolito y drenar los electrones hacia el circuito externo.
- c) El electrolito. Éste es la parte estratégica en una SOFC, debe ser un conductor iónico selectivo para un portador de carga (positivo o negativo en función de la celda). Es muy importante que forme una barrera impermeable a los gases que se introducen en el sistema y finalmente debe presentar una conductividad iónica lo más alta posible.

Para las SOFC que presentan conductividad aniónica, por ejemplo las conductoras de O^{2-} , en el cátodo se produce la reacción de reducción del oxígeno atmosférico.



Después ocurre la migración de estos aniones a través del electrolito hasta que en la interfase electrolito-ánodo, reaccionan con los protones generados por el ánodo (si se usa hidrógeno como combustible).



Finalmente, en el proceso global se genera electricidad, calor y se produce agua. Ver esquema de la figura 7.



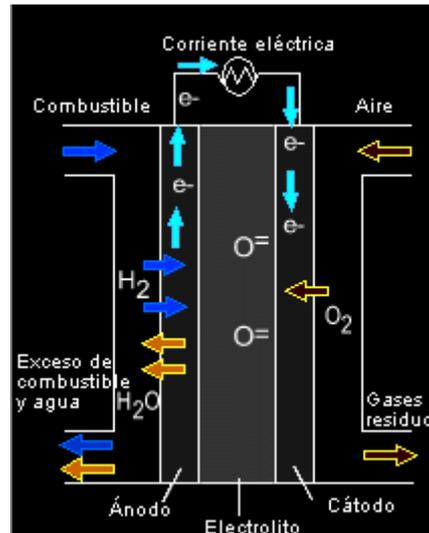


Fig. 7 Esquema general del funcionamiento de una SOFC.

En resumen, a partir de una reacción entre hidrógeno y oxígeno, obtenemos un flujo de electrones que se puede utilizar como fuente de energía en toda clase de dispositivos. Las SOFC emplean materiales cerámicos densos constituidos por óxido de zirconio estabilizado con itrio, como electrolito sólido, los cuales al someterse a altas temperaturas, adquieren conductividad iónica. En las siguientes figuras se muestra el empleo de SOFC's en plantas generadoras de electricidad.

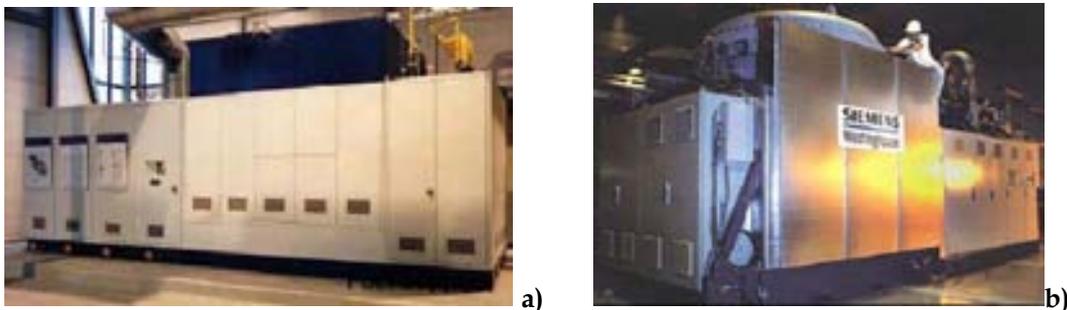


Fig.8 Planta generadora de electricidad [23] a) Central Siemens Westinghouse 100 kW, b) Central Siemens Westinghouse 1MW.

Uno de los electrolitos sólidos más estudiados para su uso en SOFC es el óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ), sin embargo existe la posibilidad de que éste sea reemplazado. Una limitación de YSZ es que la temperatura para operar una celda combustible, teniendo como componente el zirconio, es cercana a los 1000°C, lo que favorece las reacciones en las interfaces electrolito sólido/electrodo, teniendo como consecuencia que la eficiencia de la celda disminuya con el tiempo. El óxido de cerio dopado llama la atención porque puede ser usado como sustituto de YSZ como electrolito sólido ó como ánodo [24] ya que se tiene valores altos de conductividad a temperaturas inferiores a los 1000 °C.

CONDUCTIVIDAD EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS.

La manufactura de óxido de cerio dopado se hace por procedimientos cerámicos o deposición de capas delgadas de modo que siempre se obtienen materiales granulares. Actualmente se utilizan técnicas de preparación de polvos cerámicos con granos de tamaños submicrométricos o incluso de unos cuantos nanómetros.

La microestructura, reactividad y propiedades físicas de materiales cerámicos están gobernadas en gran parte por sus propiedades superficiales e interfases. La importancia de las fronteras de grano en sistemas policristalinos es más importante cuando el tamaño de grano disminuye y se convierte predominante en nanopartículas, de modo que la conductividad iónica de regiones cercanas a las interfaces puede ser mucho mayor que la conductividad del material de bulto.

En los últimos años algunos investigadores han observado [25] incrementos de hasta dos órdenes de magnitud en la conductividad de CeO_2 nanométrico respecto a las conductividades de material de bulto.

Otro efecto que se ha observado es que la conductividad electrónica puede aparecer cuando el tamaño de grano es menor a 100nm [26, 27, 73]. Este comportamiento no ha sido estudiado profundamente por lo que se abre la posibilidad de usarlo en más dispositivos electroquímicos.

Diseño Experimental

SÍNTESIS

La síntesis de soluciones sólidas cerámicas se puede hacer por una variedad de técnicas como son: las reacciones en estado sólido, la coprecipitación, la síntesis hidrotérmica, métodos de sol-gel, etc.

En general, los métodos de síntesis que envuelven procesos químicos (química suave), ofrecen la ventaja de que los precursores presentan una gran reactividad porque la mezcla de los reactivos ocurre a nivel molecular. Los productos que se obtienen son homogéneos, con grandes áreas superficiales, consecuentemente poseen una alta reactividad que ayuda a disminuir los tiempos y temperaturas de calcinado.

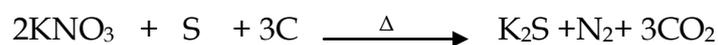
Para la formación de soluciones sólidas sustitucionales de CeO_2 se eligió como catión sustituyente de Ce^{4+} a Y^{3+} , porque la energía de asociación de defectos [$\text{Y}^{3+}\text{-V}_\text{O}$] es pequeña comparada con la de otros cationes, además de presentar altos valores de conductividad iónica.

La síntesis de nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ con $x=0.05, 0.10$ y 0.15 es el punto de partida para el desarrollo de este proyecto; se trabajó con tres diferentes rutas sintéticas con la finalidad de establecer cual de éstas conduce a mejores resultados en términos de densificación del material. Los métodos de síntesis usados son:

- Síntesis por combustión glicina-nitratos.
- Combustión de geles de acrilamida.
- Coprecipitación.

SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN

El desarrollo de este método de síntesis para la preparación de materiales cerámicos surge de examinar la reacción de la pólvora. Los porcentajes en peso de los componentes de la pólvora son: 75% de nitrato de potasio, 10% de azufre y 15% de carbón vegetal. Tan pronto como esta mezcla es encendida una reacción rápida y violenta toma lugar.



La reacción se completa si hay suficiente oxígeno proveniente del agente oxidante (KNO_3), es decir, si se cumple este punto la reacción es autosuficiente. Es importante notar que los tres reactivos son sólidos. Partiendo de esta idea se desarrolló el método de síntesis por combustión para generar polvos de óxidos cerámicos. Se usa un combustible orgánico (urea, glicina, ácido cítrico, alanina o ácidos carboxílicos) que se mezcla directamente con nitratos metálicos sin agregar agua.

Los nitratos metálicos actúan como oxidantes, además de ser la fuente de cationes. Los combustibles orgánicos no deben reaccionar violentamente ni emanar gases tóxicos.

En este caso el combustible usado es la glicina, este compuesto además actúa en la reacción como agente quelante por los extremos amino y carboxilo; esta característica le permite coordinarse a los cationes metálicos con eficacia. En la figura 1, se muestra la estructura química de la glicina.

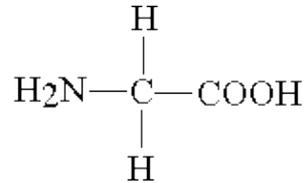
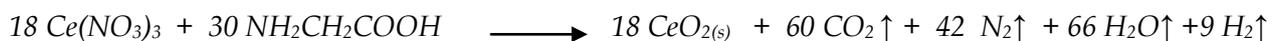


Fig. 1 glicina

Algunos estudios previos han demostrado [28] que la relación molar glicina/nitratos puede afectar las características de los polvos sintetizados por este método, por ejemplo si se usa una relación deficiente en combustible (glicina) es posible obtener polvos nanométricos de gran superficie, además, una relación deficiente en combustible es menos violenta y permite que se desarrolle un gran volumen de gases durante la combustión. Estos gases ayudan a que se disipe el calor y evitan que la temperatura se incremente, impidiendo que zonas del material sintericen parcialmente. La relación glicina/nitratos que se uso fue 0.56. Las reacciones de combustión estequiométricas son las siguientes (se asume una descomposición completa del combustible):



En un mortero de ágata se mezclan las cantidades molares requeridas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (R.A. Aldrich pureza 99.9%), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (R.A. Aldrich pureza 99.9%) y glicina, después esta mezcla se deshidrata en una parrilla de calentamiento a 90 °C para remover el exceso de agua hasta obtener un líquido viscoso transparente.

La temperatura de la parrilla se aumenta posteriormente hasta 300 °C. En este paso se forman burbujas grandes, así mismo, se desarrolla repentinamente un gran volumen de gases producto de la reacción hasta la autoignición. El tiempo de reacción es de 2-5 segundos con el desarrollo de una gran flama. Los polvos obtenidos son calcinados a 550°C por una hora para remover impurezas orgánicas.

COMBUSTION DE GELES DE ACRILAMIDA

Este método de síntesis ha sido reportado para la síntesis de materiales cerámicos como la mullita y superconductores a base de cobre [29,30,31], algunas de las ventajas asociadas son el precio, la rapidez, la reproducibilidad y la facilidad de escalar a grandes cantidades. Además se ha reportado [37], que se obtienen partículas de tamaño nanométrico con una distribución estrecha en el tamaño de partícula.

La acrilamida (AA) es un compuesto orgánico de tipo amida que es soluble en agua, etanol, éter y cloroformo; polimeriza rápidamente al alcanzar el punto de fusión (87.5°C) o al ser expuesto a la luz UV.

Un material polimérico que ha absorbido gran cantidad de solvente, se denomina gel [63]. Un tipo de gel es la poliacrilamida entrecruzada. La poliacrilamida no entrecruzada es soluble en agua y las poliacrilamidas entrecruzadas pueden absorber el agua. Un gel de poliacrilamida está constituido por largas cadenas poliméricas interconectadas en un medio acuoso. Dependiendo de la composición química y otros factores, la consistencia de los geles puede ser desde blanda hasta un sólido rígido.

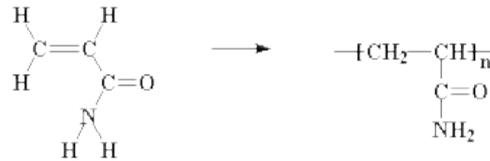


Fig. 2 Acrilamida y poliacrilamida

La polimerización de AA procede a través de reacciones en cadena, es decir, se da la interacción entre un iniciador y el monómero. La polimerización se activa y se forman cadenas de acrilamida. El primer paso de este método de síntesis consiste en la quelación de los cationes metálicos con ácido etilendiaminotetracético (EDTA). Estudios previos han demostrado [31], que la reacción de polimerización se inhibe por equilibrios colaterales del monómero con metales de transición y/o tierras raras, en algunos casos se forman complejos estables metal-acrilamida unidos por el grupo amino. La reacción de quelación actúa como encapsulador de los cationes metálicos.

Como primer paso se disuelven en agua desionizada cantidades estequiométricas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (R.A. Aldrich pureza 99.9%) e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (R.A. Aldrich pureza 99.9%). Cada catión se compleja por separado en una relación molar 1:1 con EDTA (Fluka 98%). Después del encapsulamiento de los cationes, ambas soluciones se mezclan y la temperatura se incrementa hasta 80°C . Las constantes de formación de los complejos con EDTA [32] reflejan que los compuestos son muy estables:

	log K_f
Ce III- EDTA	16.80
Y III- EDTA.....	18.32

A la solución de cationes complejados se agrega el monómero de acrilamida con una concentración de 10% en peso de la solución, este porcentaje es el óptimo para la obtención de un gel que combustione con facilidad [30]. Después se agrega N, N' metilenbisacrilamida (BIS) en una relación 1:10 (BIS/AA). La N, N' metilenbisacrilamida (BIS), es un dímero de la acrilamida que está unido a través de la amida. Este compuesto sirve como reticulante, liga dos cadenas poliméricas de acrilamida su función es darle conectividad a las cadenas además de modular el número y tamaño de conexiones. Como punto final se agregan unos miligramos del iniciador de la polimerización azoisobutironitrilo (AIBN Fluka 98%), este compuesto forma radicales libres a partir de 60°C que catalizan la reacción. A partir de este momento la polimerización toma lugar en

un par de minutos. Los geles se deshidrataron a 200 °C toda la noche para obtener el xerogel, después se calcinan en una mufla ventilada a 600°C por 2 horas para que la atmósfera sea oxidante, esto favorece que el carbon se elimine en forma de CO₂ y el Ce³⁺ se oxide a Ce⁴⁺.

Para este método de síntesis se usaron como técnicas de caracterización: análisis termogravimétrico (TGA) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

COPRECIPITACIÓN

La coprecipitación es la precipitación simultánea de dos o más sustancias. Por la coprecipitación pueden ocurrir por varios procesos como son formación de soluciones sólidas o inclusión, por adsorción superficial y por oclusión.

Para que se dé la precipitación es necesario que se formen compuestos poco solubles mediante el agregado de un reactivo adecuado, separándose luego ese precipitado del líquido sobrenadante. Un precipitado debe cumplir una serie mínima de condiciones [69] como:

- Tener baja solubilidad, es decir, que la forma precipitada sea tan poco soluble como para considerar una precipitación cuantitativa (>99%).
- Debe ser filtrable para efectuar la separación del filtrado en forma sencilla y rápida.
- Debe tener una composición química definida, aún cuando puedan aparecer moléculas de solvatación.
- La cinética de la precipitación de los compuestos debe ser del mismo orden.
- Es muy deseable que los compuestos formen sales dobles o múltiples.

En los diagramas de potencial en función de pH (véase fig. 3) para el Ce³⁺ y el Y³⁺ podemos ver el comportamiento [33] de estas especies en solución y las zonas de predominio de especies. Para pH > 9 se forman Ce(OH)₃ e Y(OH)₃, ambos compuestos tienen valores muy bajos de solubilidad, esto significa que ambos precipitan en medio básico:

	<i>Solubilidad</i> [34]
Ce(OH) ₃	6.3 x 10 ⁻²¹ M
Y(OH) ₃	1.6 x 10 ⁻²³ M

Para la obtención de los coprecipitados de nuestra solución sólida, se disuelven en agua desionizada en las cantidades estequiométricas deseadas de Ce(NO₃)₃•6H₂O (R.A. Aldrich pureza 99.9%) e (Y(NO₃)₃•6H₂O R.A. Aldrich pureza 99.9%), después se agrega gota a gota hidróxido de amonio concentrado hasta pH= 9. La solución se añeja por 48 horas con agitación y se deja reposar, el líquido sobrenadante es decantado finalmente la mezcla obtenida es filtrada y lavada con etanol. Posteriormente se calcina a 500°C por 2 horas para remover impurezas. Los polvos obtenidos se muelen en un mortero de agata.

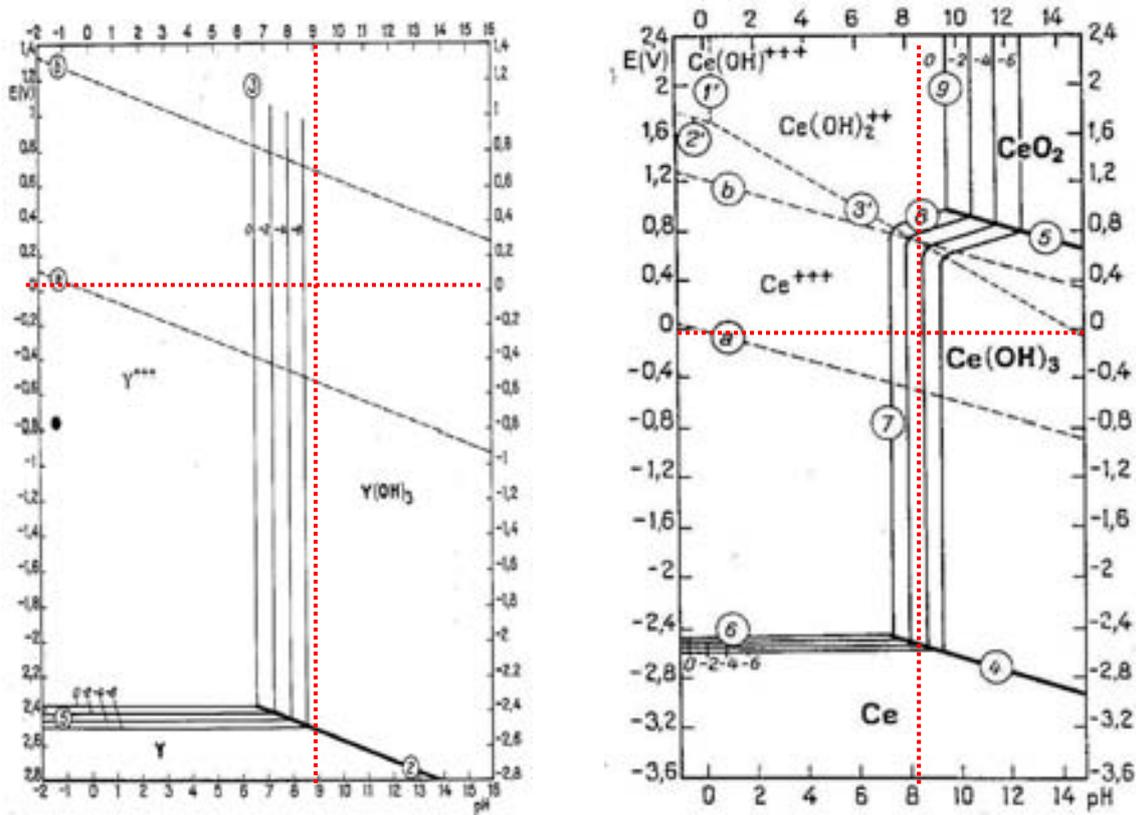


Fig. 3 Diagramas de predominio de especies para Ce^{3+} e Y^{3+} en está imagen se puede apreciar que en medios básicos se forman los hidróxidos correspondientes.

COMPACTACIÓN Y SINTERIZADO

Los polvos obtenidos por los tres métodos de síntesis anteriormente descritos se compactaron en una pastilladora de acero inoxidable (13 mm de diámetro) con una presión uniaxial entre 268-320 MPa. Se evaluó la densidad de las pastillas antes del sinterizado (densidad del cuerpo verde). Los polvos compactados se sinterizaron bajo diferentes rampas y tiempos de calcinado para finalmente evaluar la densidad de las cerámicas obtenidas por el método de Arquímedes.

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DIFRACCION DE RAYOS X (XRD).

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en ingles), resulta un método sencillo y fundamental en el análisis estructural de sólidos cristalinos ya que el conjunto de reflexiones que hacen un patrón de difracción son característicos para cada cristal. Así se puede asignar a un patrón de difracción una estructura y composición determinada.

Gracias a esto se han desarrollado diversas metodologías de trabajo para poder extraer toda la información estructural de la muestra.

En este trabajo se utilizó la difracción de polvos para la identificación y determinación de fases cristalinas, el método de Scherrer para evaluar el tamaño de cristal y el método de Rietveld para la simulación y ajuste de patrones de difracción experimentales y la obtención de parámetros de red.

Las determinaciones se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance bajo la geometría de Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, con tubo de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y detector Linx eye, los patrones de difracción se generaron en un intervalo de 3-110 grados en 2θ , con un paso de $0.05^\circ/\text{segundo}$.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO y TRANSMISIÓN.

La microscopía se ha convertido en una fuente importante de información estructural y morfológica de fases, no solo por la resolución alcanzada, sino también por las capacidades de análisis de las técnicas asociadas a un microscopio electrónico moderno, como son la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS de sus siglas en inglés "Energy Dispersive Spectroscopy"), la espectroscopía por dispersión de longitud de onda (WDS, del inglés "Wavelength Dispersive Spectroscopy") y la espectroscopía Auger, entre otras. Por su capacidad de proporcionar información morfológica, topográfica, química, cristalina, eléctrica y magnética de los materiales, la han convertido en herramientas indispensables en el dominio de la física del estado sólido, ciencia de materiales, electrónica, polímeros, metales, textiles, biología, medicina, etc.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés "Scanning Electron Microscopy"), permite extraer información morfológica, topográfica y estructural a partir de electrones secundarios y retrodispersados que se generan después de bombardear la superficie de una muestra con un haz de electrones.

Las imágenes que se producen son de gran utilidad, en este caso se usó SEM para observar polvos y la fractura de pastillas. Las muestras se recubrieron depositando una película de oro por deposición (sputtering) para poder observar tamaño, forma y distribución de partícula así como su porosidad.

Para SEM se usó un Microscopio Electrónico de Barrido JSM 5600-LV MI, que trabaja con un voltaje de aceleración máximo de 30kV y resolución de 3.0 nm en modo de alto vacío y 5 nm en modo de bajo vacío.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La forma, tamaño de partícula y datos cristalográficos se pueden obtener por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés "Transmission Electrón Microscopy"). En este caso el haz electrónico incidente atraviesa la muestra, por esta razón es posible obtener información estructural, ya que se genera el patrón de difracción correspondiente. Mediante TEM se analizaron los polvos provenientes de los métodos de síntesis descritos.

Para el análisis de TEM se utilizó un microscopio JEM-100CX con un voltaje de aceleración de 100 kV y con una longitud de cámara de 76 cm. y una resolución punto a punto de 0.4 nm.

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR).

La resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés), se basa en la absorción de radiación de microondas por moléculas, iones o átomos que poseen electrones desapareados [68,69], mide la absorción de radiación electromagnética de un sistema paramagnético colocado en un campo magnético estático. La muestra puede ser un monocristal, sólidos policristalinos, soluciones fluidas y congeladas, matrices de vidrio e incluso sistemas biológicos *in vivo*.

Esta técnica espectroscópica se basa en el efecto Zeeman: Un átomo en fase gaseosa que posee un momento magnético diferente de cero, $\mu \neq 0$, puede interactuar con un campo magnético externo caracterizado por una inducción magnética, H , es decir, $\mu \cdot H$. El momento magnético atómico relaciona los momentos magnéticos de espín, S , y de órbita L , de acuerdo con la expresión:

$$\mu = \frac{-e}{2m_e} (L + g_e S) = -\gamma_e (L + g_e S)$$

en donde e , m_e y γ_e corresponden a la carga, a la masa y al factor giromagnético del electrón, respectivamente. El momento magnético también puede ser expresado como:

$$\mu_e = -g \beta S$$

Esta ecuación toma sólo en cuenta el momento angular de espín de S ; g corresponde a la constante giromagnética y β es el magnetón de Bohr. La energía del momento magnético de un electrón en un campo magnético se expresa como:

$$E = -\mu_e H, \text{ o como: } E = g\beta H m_s$$

Donde m_s corresponde al número cuántico de espín, considerando $S=1/2$ y que la dirección del campo aplicado está definida en el eje z , entonces existen dos niveles de energía:

$$E_{+1/2} = +1/2g\beta H$$

$$E_{-1/2} = -1/2g\beta H$$

La energía de ambos estados es linealmente dependiente de H por lo que la diferencia de energía, ΔE , entre ambos estados está dada por la expresión (Fig.4):

$$\Delta E = +1/2g\beta H - (-1/2g\beta H) = g\beta H_0$$

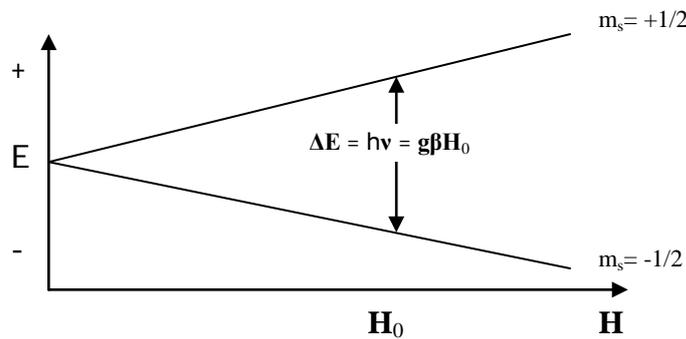


Fig. 4 Niveles energéticos para un electrón desapareado al aplicar un campo magnético.

En un experimento de EPR la condición de resonancia, $\Delta E = hv = g\beta H_0$, se cumple si existe un campo magnético oscilante perpendicular a H_0 que genere transiciones entre los niveles $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$ a una frecuencia determinada, ν_0 , originando un espectro de absorción, Fig. 5.

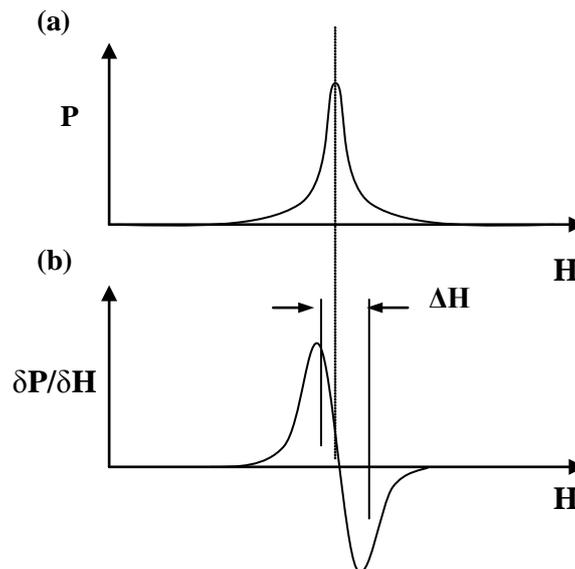


Fig. 5 (a) Espectro de absorción y (b) gráfico de su primera derivada

El parámetro g , o tensor $g(g_x, g_y, g_z)$, depende de la simetría de los alrededores del centro paramagnético. Cuando $g_x = g_y = g_z$ se trata de un ambiente isotrópico, cuando $g_x = g_y \neq g_z$ es un ambiente axial y cuando $g_x \neq g_y \neq g_z$ es un ambiente rómbico, fig. 6.

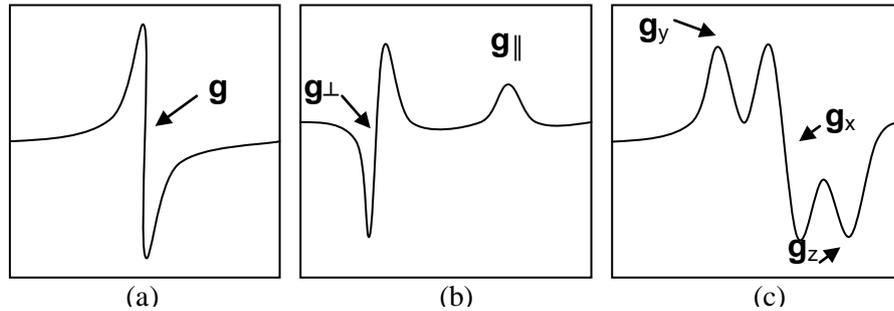


Fig. 6 Espectros de EPR. Asignación del tensor g en un ambiente (a) isotrópico, (b) axial y (c) rómbico.

Mediante los parámetros obtenidos en el espectro de la EPR es posible establecer las estructuras electrónicas de los átomos paramagnéticos de los compuestos y su dependencia con la geometría y composición de la esfera de coordinación. Por EPR también podemos describir las interacciones hiperfinas, éstas son las existentes entre el espín del núcleo observado y el electrón; brinda información acerca de la localización y naturaleza de los átomos vecinos.

Como ya se ha explicado, esta técnica provee información de muestras que cuentan con especies paramagnéticas, en el caso de óxido de cerio dopado con itrio la única especie paramagnética posible es Ce^{3+} , la cual está asociada a la conductividad electrónica del material, por tal motivo se estudio la presencia de Ce^{3+} en pastillas. El equipo usado fue un espectrómetro de EPR Broker Elexsys E-5000 a temperatura ambiente y en condiciones oxidantes.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA (IS).

La espectroscopía de impedancia (IS del inglés, Impedance Spectroscopy), es un poderoso método para caracterizar las propiedades eléctricas de materiales y sus interfaces. Las mediciones eléctricas para evaluar el comportamiento electroquímico de un material como electrodo o electrolito son generalmente realizadas en celdas (o muestras) que tienen aplicados dos electrodos idénticos. El funcionamiento general de la IS [60,61] consiste en aplicar un estímulo eléctrico a los electrodos y observar la respuesta, se asume que las propiedades del sistema electrodo-material son invariantes con el tiempo, entonces, podemos determinar las propiedades, interrelaciones y dependencia,

controlando variables como la temperatura, presión parcial de oxígeno, etc.

Al estimular eléctricamente un sistema tienen lugar un gran número de procesos a nivel microscópico, que en conjunto llevarán a una determinada respuesta eléctrica del material.

En la técnica de IS existen diferentes tipos de estímulos eléctricos, pero el más común y el que se ocupa en este trabajo, es la medida de la impedancia a lo largo de un intervalo de frecuencias. Se aplica un potencial de tipo AC a un determinado valor de frecuencia y se mide el desfase y la amplitud o bien la parte real e imaginaria de la impedancia.

La impedancia (Z^*) [60] se define como la oposición que un elemento o circuito ofrece al flujo de corriente alterna a una frecuencia determinada.

Cuando aplicamos un voltaje del tipo:

$$V(t) = V_0 \text{ sen } (\omega t), \text{ de frecuencia } \nu = \omega / 2\pi$$

Se genera una corriente resultante de:

$$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta)$$

donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje aplicado y la corriente .

La impedancia es la relación entre $V(t)$ e $I(t)$

$$Z_{(\omega)}^* = V(t) / I(t)$$

$$Z_{(\omega)}^* = V_0 \text{ sen } (\omega t) / I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta)$$

El modulo y el ángulo de desfase será :

$$| Z_{(\omega)} | = V_0 / I_{0(\omega)} \quad \text{y} \quad \theta_{(\omega)}$$

Una impedancia es un valor que se puede representar en un plano complejo (fig. 7) mediante sus componentes vectoriales real e imaginaria. En este gráfico las coordenadas de la parte real y la imaginaria se determinan claramente.

$$Z' = | Z_{(\omega)} | \cos (\theta)$$

$$Z'' = | Z_{(\omega)} | \text{ sen } (\theta)$$

Con un desfase de $\theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$
Y un módulo de $| Z | = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$

En general Z^* es dependiente de la frecuencia aplicada y los experimentos convencionales de espectroscopia de impedancia consisten en la medida de Z^* como función de ω frente a un amplio intervalo de frecuencias.

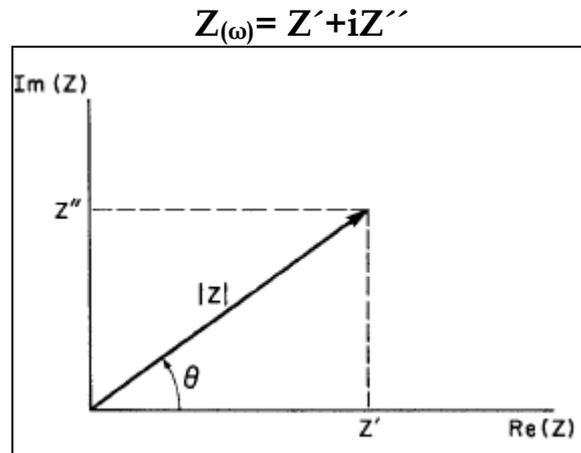


Fig. 7 Representación gráfica de la impedancia en un plano complejo.

CIRCUITOS EQUIVALENTES

Los valores experimentales de impedancias para un determinado sistema electrodo-material deben ser analizados usando un modelo matemático o mediante circuitos equivalentes[60]. Los procesos de transporte de carga presentes en una celda experimental sugieren que una combinación en serie o paralelo de condensadores y resistencias pueden ser adecuados para describir la respuesta medida.

Sin embargo los elementos de los circuitos equivalentes son ideales ya que existen propiedades en los materiales, como no homogeneidades, rugosidades y porosidades que no permiten ajustar con exactitud el comportamiento eléctrico usando solamente resistores y capacitores, entonces, es conveniente introducir elementos que consideren estas desviaciones del comportamiento ideal, estos elementos son los elementos de fase constante o CPE [60].

En casi todas las electrocerámicas la zona conocida como frontera de grano es de gran importancia para las propiedades del material, además suele tener un comportamiento diferente del interior de grano. La contribución de cada una de estas zonas modula el promedio macroscópico de las propiedades eléctricas en forma no despreciable.

Ahora bien, para el análisis y ajuste de las impedancias experimentales también es necesario saber qué modelo teórico es conveniente, en este caso se usó el modelo de pared de ladrillos (brick layer model, BLM) [35,62]. Este modelo se emplea rutinariamente para describir el comportamiento eléctrico de electrocerámicas policristalinas incluyendo conductores iónicos y electrónicos.

El modelo BLM consiste en imaginar una cerámica como una matriz en 3D de ladrillos de idéntico tamaño que representan el interior de grano conectados por una pared uniforme de cemento que actúa como frontera de grano, si la conductividad en la frontera de grano es mucho menor que la de interior de grano (como es el caso en electrocerámicas) y el ancho de la capa de cemento ($d/2$) es despreciable frente al del interior de grano (D), entonces para un campo eléctrico aplicado en dirección vertical el transporte será dominado por la contribución en serie. Cada componente RC está en paralelo y simulan el comportamiento del bulto y la frontera de grano, fig. 8.

La información del sistema se extrae a partir de diagramas complejos Nysquit, en estos se representa la impedancia real contra la impedancia imaginaria. Como se ha mencionado anteriormente para sistemas ideales deberíamos observar un semicírculo perfecto para cada combinación RC, pero en realidad sólo se obtienen semicírculos achatados y solapados entre sí, estos últimos se modelan mediante elementos de fase constante.

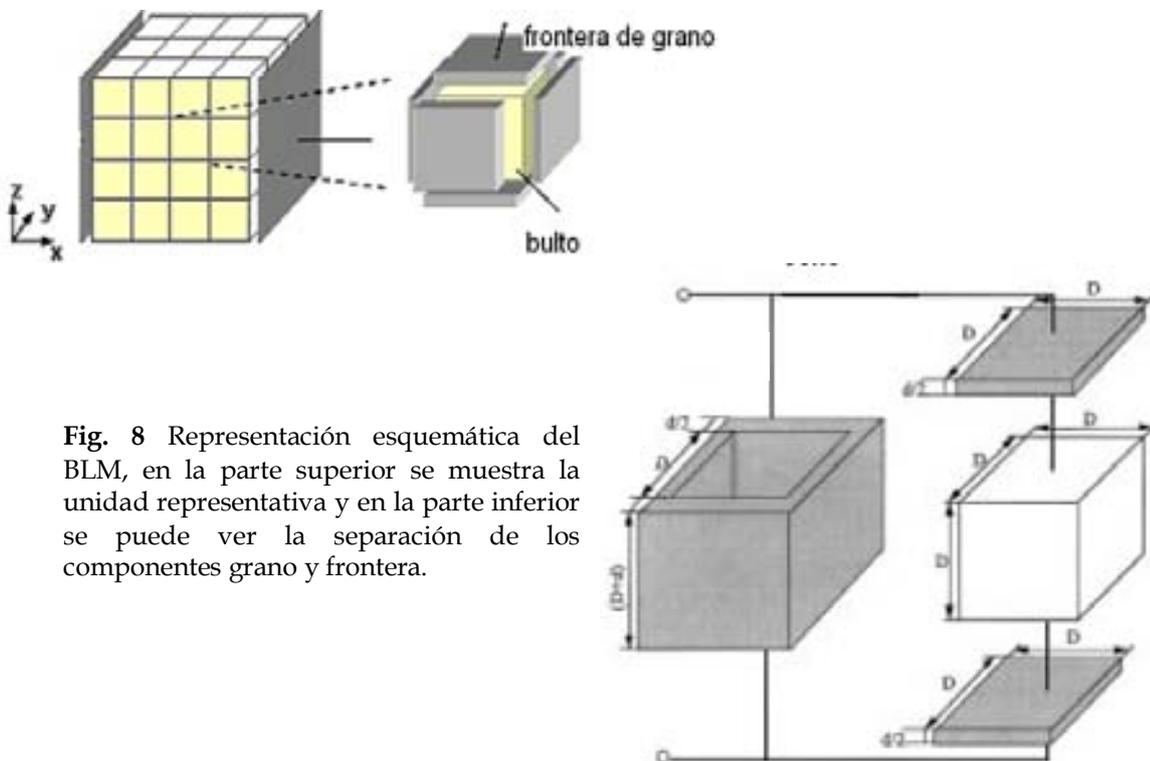


Fig. 8 Representación esquemática del BLM, en la parte superior se muestra la unidad representativa y en la parte inferior se puede ver la separación de los componentes grano y frontera.

En la figura 9, se muestra un circuito ideal para Z^* , el diagrama Nysquit que consta de dos arcos semicirculares R_b y R_{gb} que corresponden a las resistencias del bulto y frontera de grano respectivamente. Las capacitancias para interior de grano, C_b , y frontera de grano, C_{gb} , se estiman mediante la relación:

$$\omega_{\max}RC = 1$$

donde $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$ y f_{\max} es el valor de frecuencia máximo del arco.

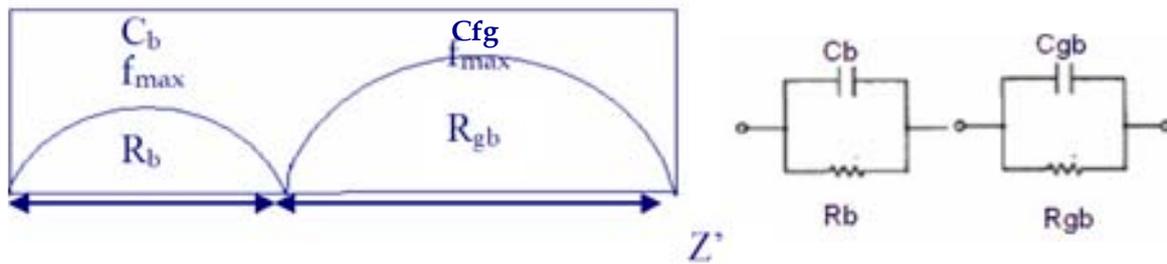


Fig. 9 Circuito equivalente y gráfico de Z^* para electrocerámicas ideales

En el caso de sistemas reales se debe ajustar con elementos de fase constante porque estos incluyen el efecto de la dispersión de valores ocurridas por características inherentes al material. En general se asigna el arco de mayores frecuencias a la conductividad en el interior de grano mientras que el arco de bajas frecuencias corresponde a la conductividad de frontera de grano. Fig. 10.

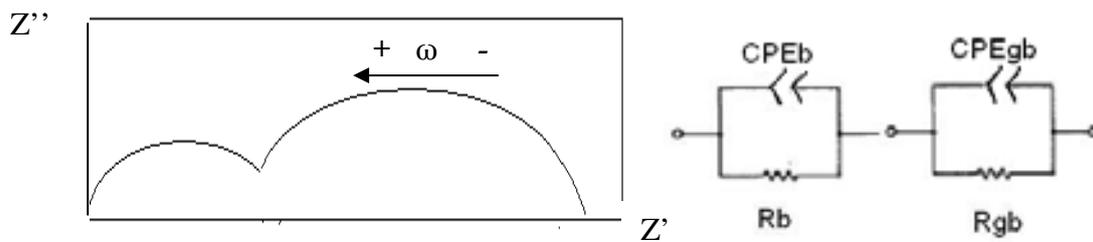


Fig. 10 Circuito equivalente y gráfico de Z^* para electrocerámicas reales

El procedimiento experimental para hacer las mediciones de impedancia es el que se describe a continuación. Con una cortadora de filo de diamante se cortan pastillas previamente sinterizadas, en cada cara de la muestra se coloca pintura conductora de platino TR-7905 (Tanaka-Kikinzoku Koygo KK) y laminillas de platino que se recocen a 700°C por tres horas. Las muestras se colocan en el interior de un horno con un sistema impermeable a gases. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo con un analizador de impedancia Novocontrol alfa-AM en atmósfera de oxígeno, con un barrido de frecuencias de 10^{-1} a 10^7 Hz en un intervalo de temperaturas de 150°C a 500°C. Una vez obtenidos los datos se exportan al programa ZView 2.80 de Scribner Associates Inc., donde se ajustan los resultados experimentales a un circuito equivalente, fig. 10, a partir de un cuidadoso ajuste de los datos al modelo teórico, se puede extraer la información del sistema, en este caso el interés se centra en conocer las resistencias del interior y la frontera de grano, puesto que conociendo las dimensiones de la muestra es posible calcular la conductividad. Posteriormente con la ayuda de un gráfico del tipo Arrhenius se calculan los valores de la energía de activación.

PRUEBAS DE CORRIENTE DIRECTA CON CUATRO PUNTAS (DC).

Esta técnica es muy sencilla ya que se basa en la ley de Ohm. Cuatro electrodos son aplicados simétricamente a lo largo de una muestra con forma de paralelepípedo.

En los electrodos externos se suministra una corriente directa controlada y en los electrodos internos se mide la diferencia de potencial generada. La resistencia total del material puede ser calculada de la relación, $R=V/I$. La conductividad total se calcula tomando en cuenta el área transversal de la muestra y la distancia entre los electrodos internos, Fig. 11.

Para las pruebas de corriente directa se cortaron pastillas en forma de paralelepípedos con ayuda de una cortadora de filo de diamante. Se amarraron simétricamente cuatro electrodos de platino que se recubrieron con pintura conductora de platino TR-7905 (Tanaka-Kikinzoku Koygo KK) que se recoció durante 3 horas a 700°C .

Las muestras se colocaron dentro de un horno con un sistema impermeable a gases el intervalo de temperatura de trabajo fue de 700°C a 1000°C . Para cada temperatura se espera que el sistema llegue al equilibrio y se hacen pasar por la muestra diferentes magnitudes de corriente que van desde $30\ \mu\text{A}$ a $100\ \mu\text{A}$ con una fuente de corriente Lakesore 120, la diferencia de potencial se midió con un multímetro Agilent 34401A.

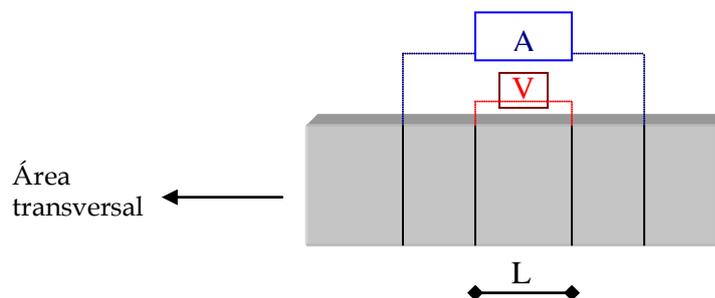


Fig. 11 Esquema de una muestra para pruebas de DC, por los electrodos externos se pasa una corriente conocida y por los internos se mide la diferencia de potencial generada. El área transversal y la longitud entre los electrodos internos nos sirven para calcular la conductividad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SÍNTESIS

La síntesis de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ se llevó a cabo mediante tres procesos, dos de los cuales involucran reacciones vía húmeda (química suave) y uno que involucra una reacción de combustión explosiva.

La síntesis por combustión resulta un método rápido y fácil, ya que la reacción consiste únicamente en mezclar cantidades estequiométricas de las sales metálicas y el combustible orgánico (glicina) para después llevar la mezcla hasta la temperatura de autoignición, por tal motivo en este apartado no se discutirán detalles de esta reacción.

De igual forma la coprecipitación es un proceso sintético que se lleva a cabo con mucha facilidad porque no posee muchos pasos intermedios, básicamente este método consiste en disolver las sales metálicas en agua desionizada y hacer la adición del agente precipitante, en este caso se usó hidróxido de amonio hasta llegar a un pH superior a 9.

Por último, la síntesis por gelificación de acrilamidas es el método más elaborado porque cuenta con varios pasos antes de la obtención del producto final. En la figura 1 se ilustra en a) la disolución de los cationes y la complejación con EDTA, en b) la adición de la acrilamida, bisacrilamida (agente reticulante) y el iniciador de la polimerización (AIBN) y en c) se muestra el gel resultante.

Después de la obtención del gel es importante realizar la caracterización para establecer las condiciones óptimas de descomposición, como son la temperatura y tiempo de calcinado. Primero se extrajo el disolvente por evaporación en una mufla a $100^{\circ}C$ por 6 horas, al polvo resultante se le conoce comúnmente como xerogel.



Fig. 1 Pasos involucrados en la síntesis por gelificación de acrilamidas, a) complejación de cationes metálicos por separado, b) adición del monómero, reticulante e iniciador de la polimerización, c) gel formado.

Después se estudió el proceso de calcinación mediante análisis termogravimétrico (TGA). Esta técnica consiste en representar la variación en el peso de la muestra a lo largo de un intervalo de temperaturas, con este análisis fue posible obtener información acerca de la degradación del xerogel, para poder determinar la temperatura de descomposición.

La estabilidad térmica fue obtenida en el equipo TGA Q50 TA Instruments con celda calibrada con In, las lecturas se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Las muestras de xerogel utilizadas tuvieron un peso aproximado de 10 mg, el programa de calentamiento fue de 10 °C/min, iniciando a temperatura ambiente y terminando en 800°C.

Los resultados obtenidos por TGA se muestran en la figura 2. La degradación de la poliacrilamida ocurre en dos pasos [36,37] acompañados de pérdidas significativas de peso. El primero paso ocurre cercano a los 350°C y está asociado con la degradación de las cadenas laterales de la poliacrilamida; el segundo paso se asocia a la degradación del esqueleto hidrocarbonado y se da encima de los 400°C, coincidiendo con la temperatura de autoignición de los acrilatos, sólo que este paso es menos intenso que el primero. Al final del tratamiento térmico queda un residuo de ~ 10% en peso que corresponde al óxido de cerio. Con base en los resultados obtenidos los geles se calcinaron a 600°C por 2 horas para favorecer la descomposición total de la parte orgánica.

Por microscopía electrónica de barrido se estudió la morfología del gel, a 50 y 500 aumentos (véase la figura 3), se reconocen aglomeraciones en la superficie debidas a la acrilamida que no polimerizó, probablemente era necesario disminuir la relación de iniciador/entrecruzante para tener una composición más homogénea.

Se sabe [37] que un alto grado de entrecruzamiento y un tamaño de poro estrecho está relacionado con la obtención de polvos de tamaño de partícula pequeño, en las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la figura 4, se aprecian claramente estructuras altamente entrecruzadas, que probablemente favorecerán la obtención de polvos de óxido de cerio con un tamaño de grano pequeño.

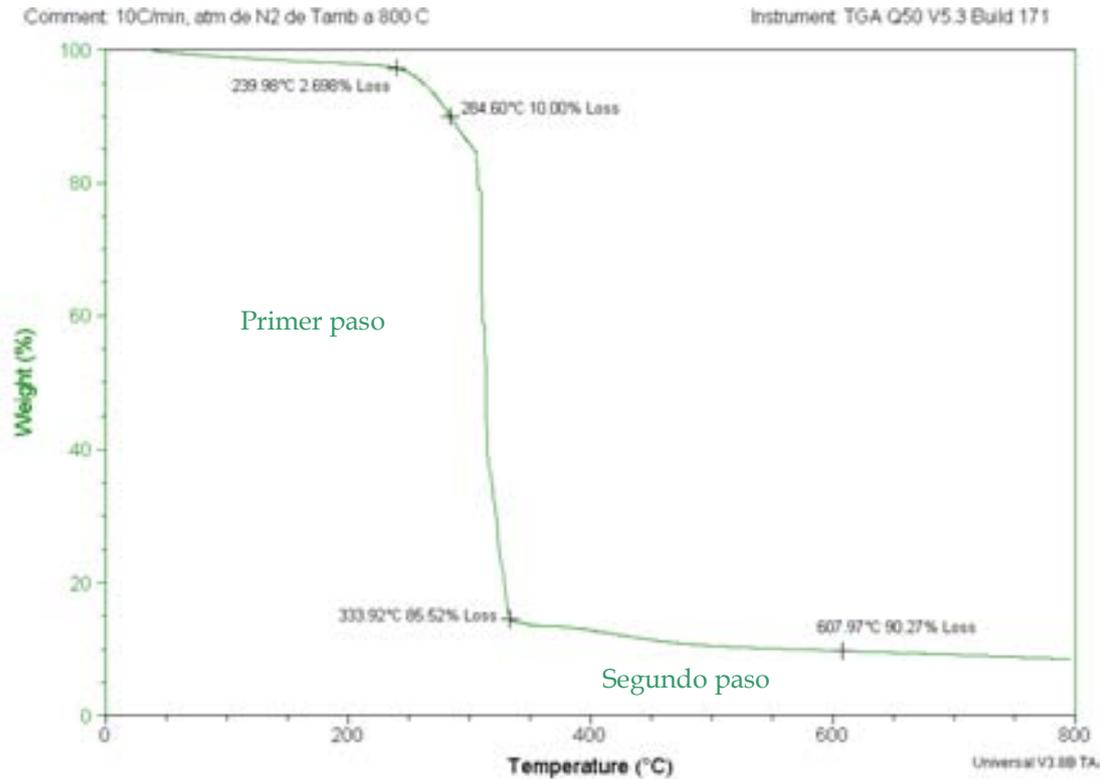


Fig. 2 Termograma de un xerogel obtenido por gelificación de acrilamidas. En esta gráfica se puede apreciar la pérdida de peso del xerogel contra la temperatura. Las regiones marcadas como primer paso y segundo paso corresponden con las pérdidas asociadas a las cadenas laterales y el esqueleto de la acrilamida respectivamente.

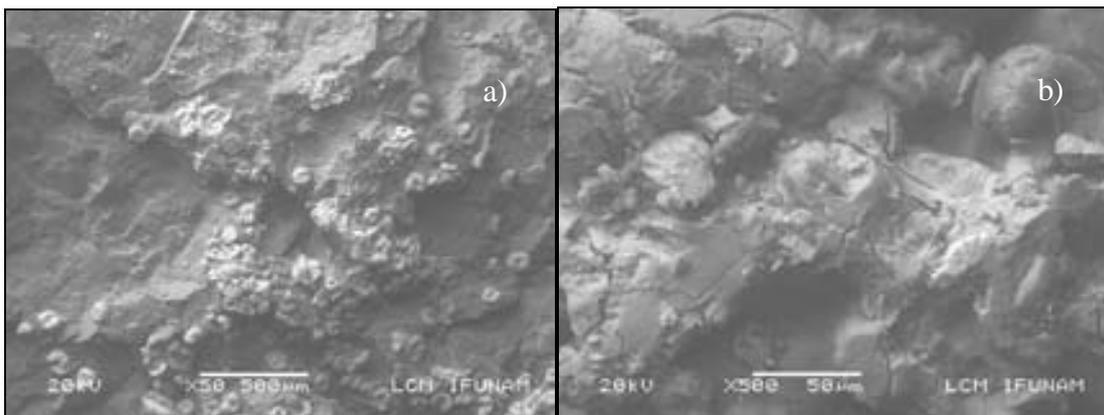


Fig. 3 Micrografías de SEM de un gel de poliacrilamida en la superficie se reconocen aglomeraciones causadas por la acrilamida que no polimerizó, en el inciso a) se muestra una imagen a 50 aumentos y en b) de 500 aumentos

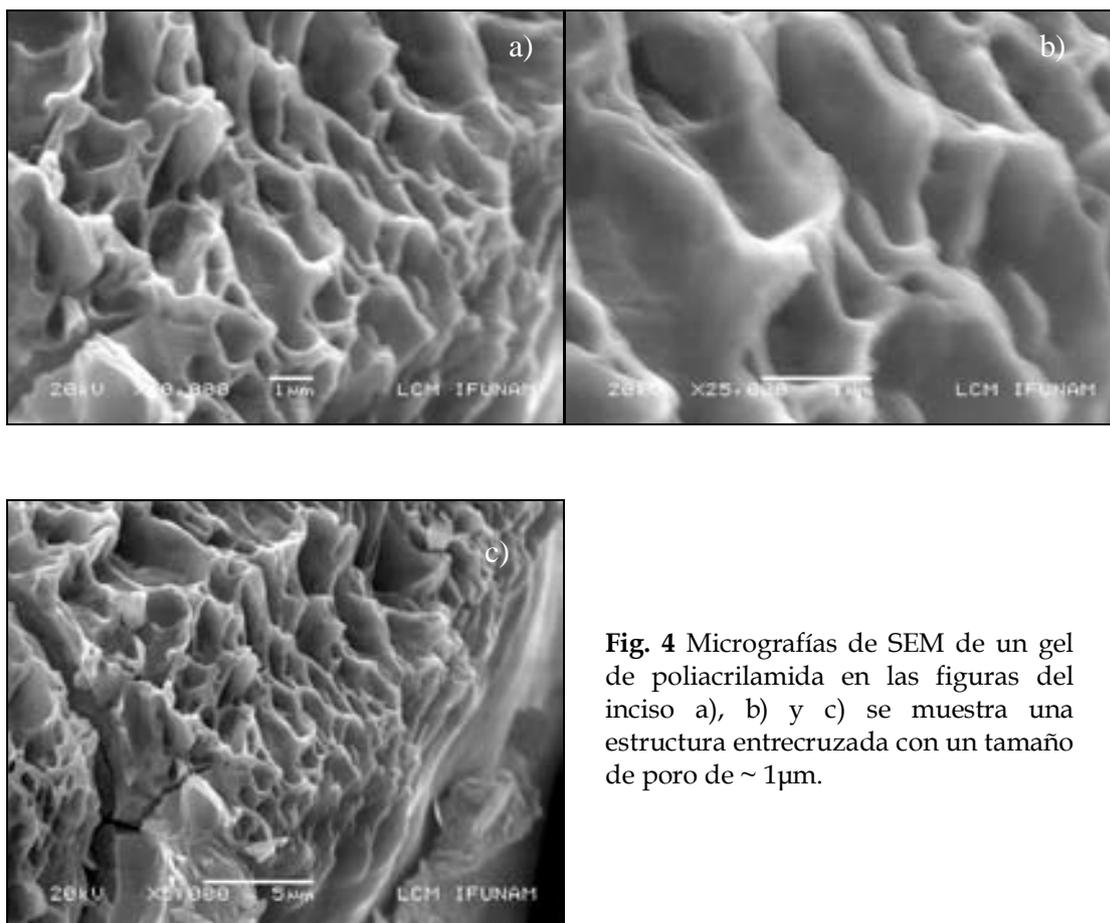


Fig. 4 Micrografías de SEM de un gel de poliacrilamida en las figuras del inciso a), b) y c) se muestra una estructura entrecruzada con un tamaño de poro de $\sim 1\mu\text{m}$.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Todos los polvos sintetizados fueron analizados por difracción de rayos X (XRD), para determinar la estructura cristalina y el número de fases presentes. En la figura 5, se muestran los patrones de difracción obtenidos para los tres métodos de síntesis propuestos. En todos los casos se obtuvo una fase cristalina correspondiente a óxido de cerio con estructura cúbica tipo fluorita. El hecho de que sólo se observe una fase por XRD y que ésta corresponda a óxido de cerio significa que se obtienen soluciones sólidas sustitucionales en todos los casos.

Además, es importante recalcar que las señales de las reflexiones son anchas para todas las muestras, este tipo de señales se atribuyen a tamaños de partícula pequeños; este hecho resulta importante ya que es de interés para este trabajo tener un control sobre las propiedades eléctricas del sistema en función del tamaño de grano. Entonces, si partimos de un tamaño de partícula pequeño y con una distribución estrecha de tamaños de grano es posible que la manufactura de cerámicas con un tamaño de grano determinado se vea facilitada.

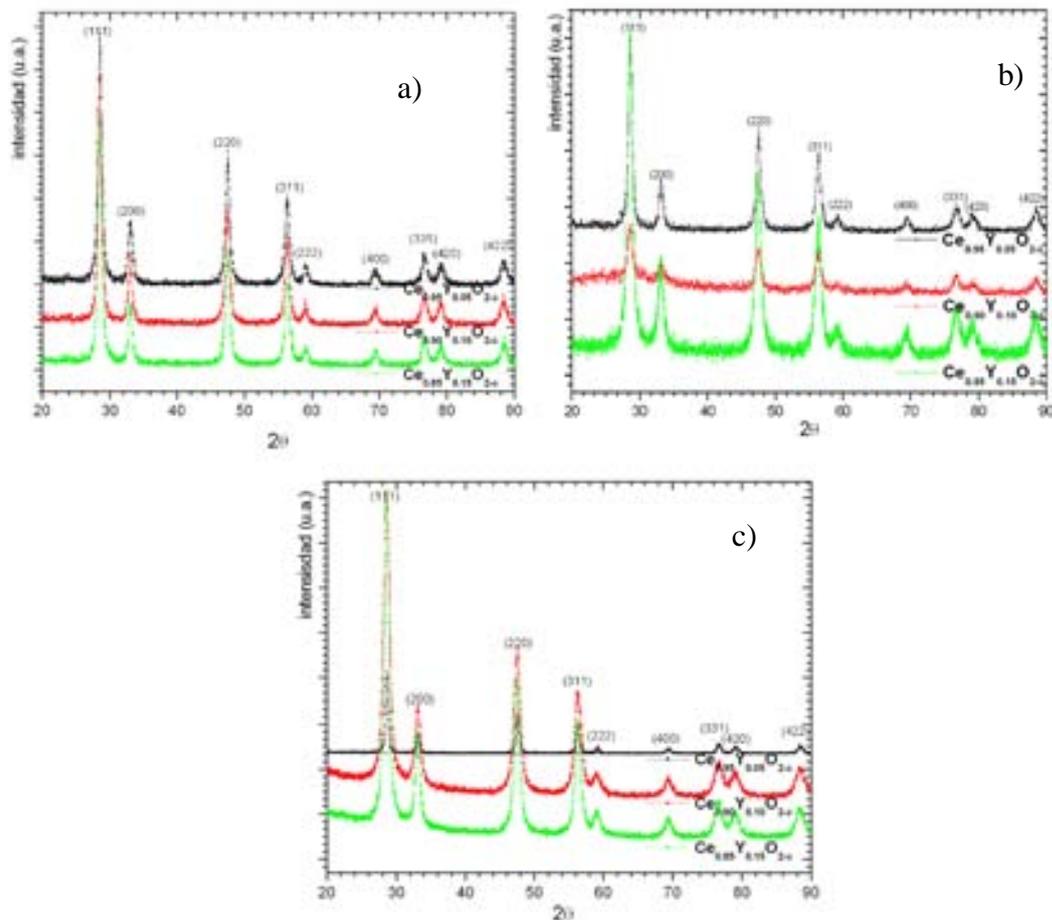


Fig. 5 Patrones de difracción para $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $X = 0.05, 0.10$ y 0.15 de sustituyente obtenidos por a) combustión, b) precipitación y c) sol-gel, en cada reflexión se marca el plano al que corresponde, los patrones de difracción se compararon con CeO_2 (JPDS, ICSD #072155).

Los patrones de difracción de la figura 6, muestran comparativamente $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ para los tres métodos de síntesis, como ya se mencionó, las reflexiones son anchas en todos los difractogramas, por tal motivo se calculó el tamaño del cristal por dos métodos:

1) Refinamiento de estructuras cristalinas usando el método de Rietveld con el programa Fullprof-Suite acoplado al graficador WinPLOTR. En las figuras 7, 8 y 9, se muestran las gráficas del refinamiento para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ por combustión, coprecipitación y geles de acrilamidas.

2) Método de Scherrer; usando el plano (111).

Los tamaños de cristal calculados por ambos métodos se muestran en la tabla 1. Los polvos sintetizados por combustión tienen un tamaño de cristal promedio de ~ 12 nm por método de Scherrer y ~ 20 nm usando el método de Rietveld. Para los polvos obtenidos a partir de coprecipitación se tienen tamaños de cristal desde 9 nm hasta 26 nm. Finalmente, para polvos obtenidos a partir de geles de acrilamida hay una distribución amplia en los tamaños de cristal que van desde 8 a 18 nm por el método de Scherrer y de 14 a 41 nm por el de Rietveld. Algo importante de resaltar es que el tamaño de cristal calculado está en escala nanométrica en todos los casos.

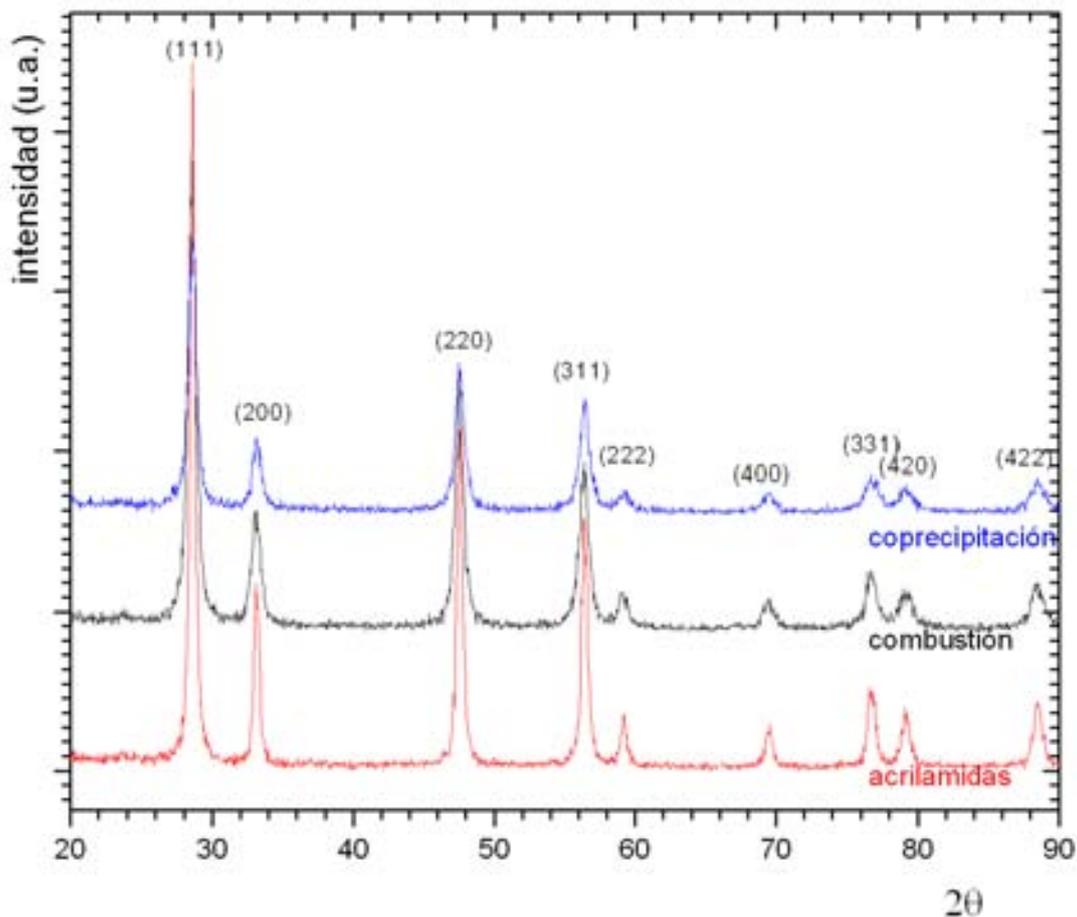


Fig. 6 Patrones de difracción para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ en cada reflexión se marca el plano al que corresponde, los patrones de difracción se compararon con CeO_2 (JPDS, ICSD #072155).

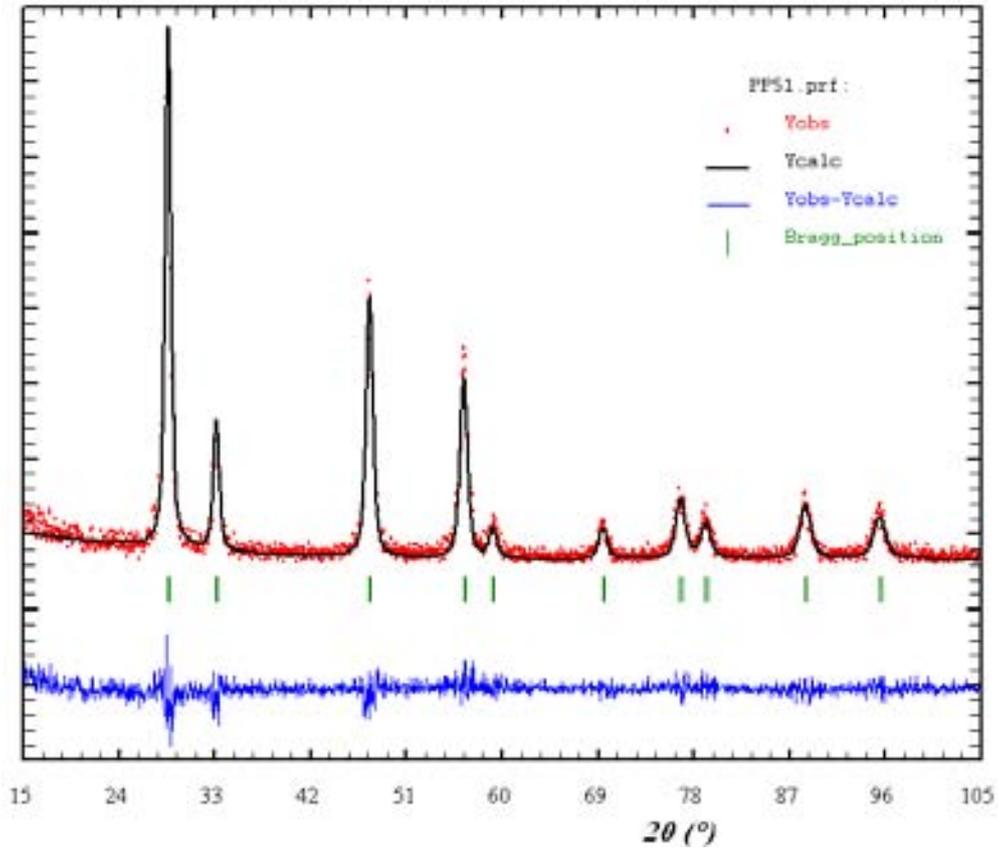


Fig. 7. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.6}$ sintetizado por coprecipitación bajo la simetría descrita por el grupo espacial 225 Fm3m, $R^{\text{bragg}}=9.71$, $\chi^2=1.48$, $R_{\text{wp}}=27.1$.

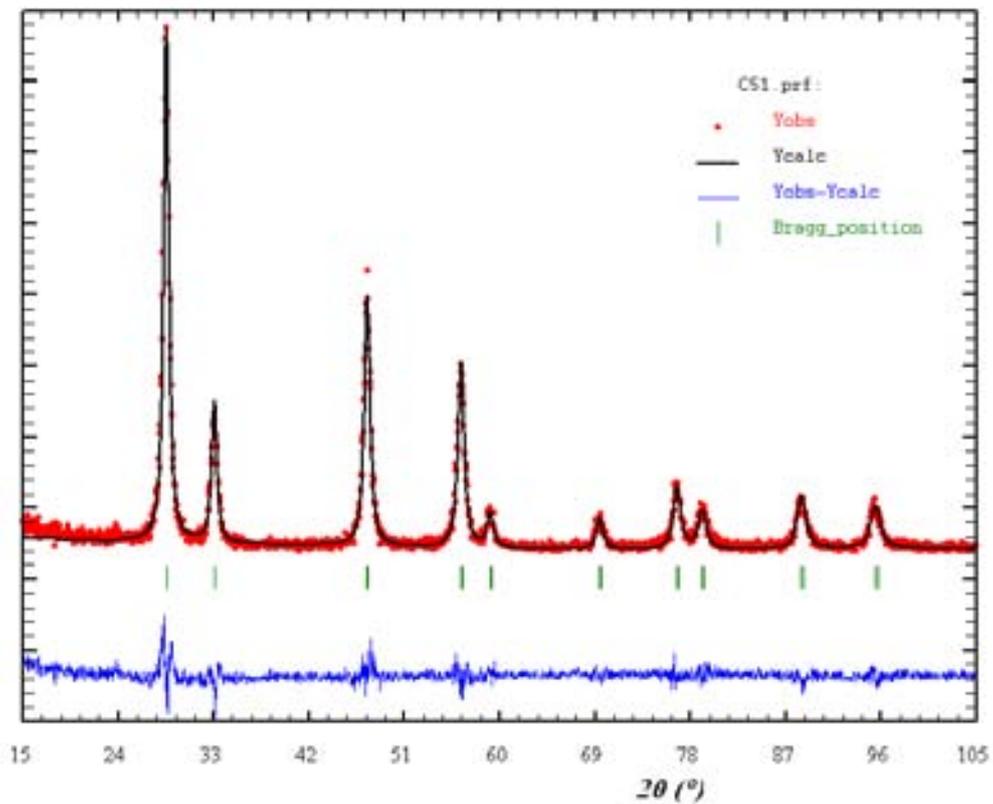


Fig. 8. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.6}$ sintetizado por combustión bajo la simetría descrita por el grupo espacial 225 Fm3m, $R^{\text{bragg}}=6.26$, $\chi^2=1.74$, $R_{\text{wp}}=23$.

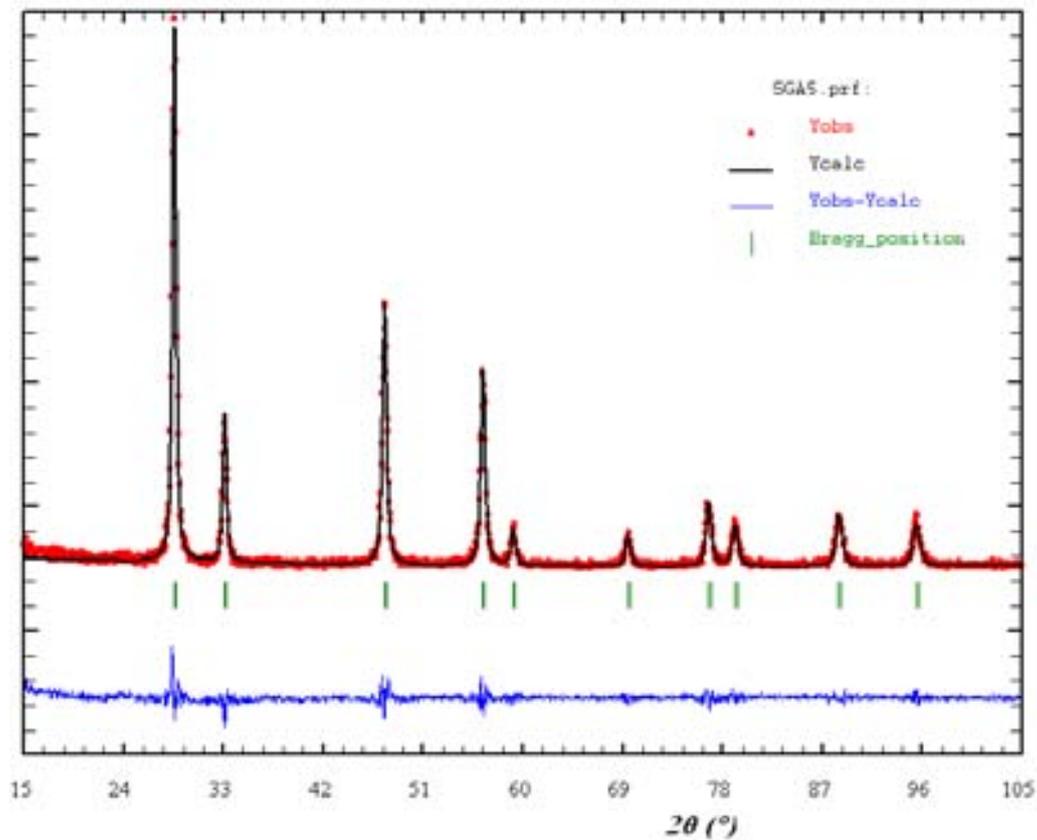


Fig. 9. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizado por gelificación de acrilamidas bajo la simetría descrita por el grupo espacial 225 Fm3m, $R^{\text{bragg}}=5.97$, $\chi^2=2.18$ $R_{\text{wp}}=22.5$.

Método de síntesis	"x" $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$	Clave de la muestra	Tamaño de cristal (nm) Scherrer	Tamaño de cristal (nm) Rietveld
combustión	0.05	CP51	12	21
	0.10	CP101	12.8	29
	0.15	CP151	11.5	20
coprecipitación	0.05	PP51	11.8	26
	0.10	PP101	-----*	-----*
	0.15	PP15	9	14
acrilamidas	0.05	SGA5	18	40
	0.10	SGA10	8.2	14
	0.15	SGA15	10	41

Tabla 1. Tamaños de cristal de polvos calculados a partir difracción de rayos X.

Del ajuste de los patrones de difracción por el método de Rietveld es posible extraer información estructural como los parámetros de celda, los resultados se resumen en la figura 10 y en la tabla 2. En la gráfica se muestran los parámetros

de red reportados [56] y los calculados. Para cristales iónicos con estructura cúbica se espera una relación lineal entre el parámetro de red y la cantidad de dopante, sin embargo, tenemos un comportamiento que no obedece la ley de Vegard [57]. Este comportamiento se discutirá más adelante en la sección de resultados de microscopía electrónica de transmisión.

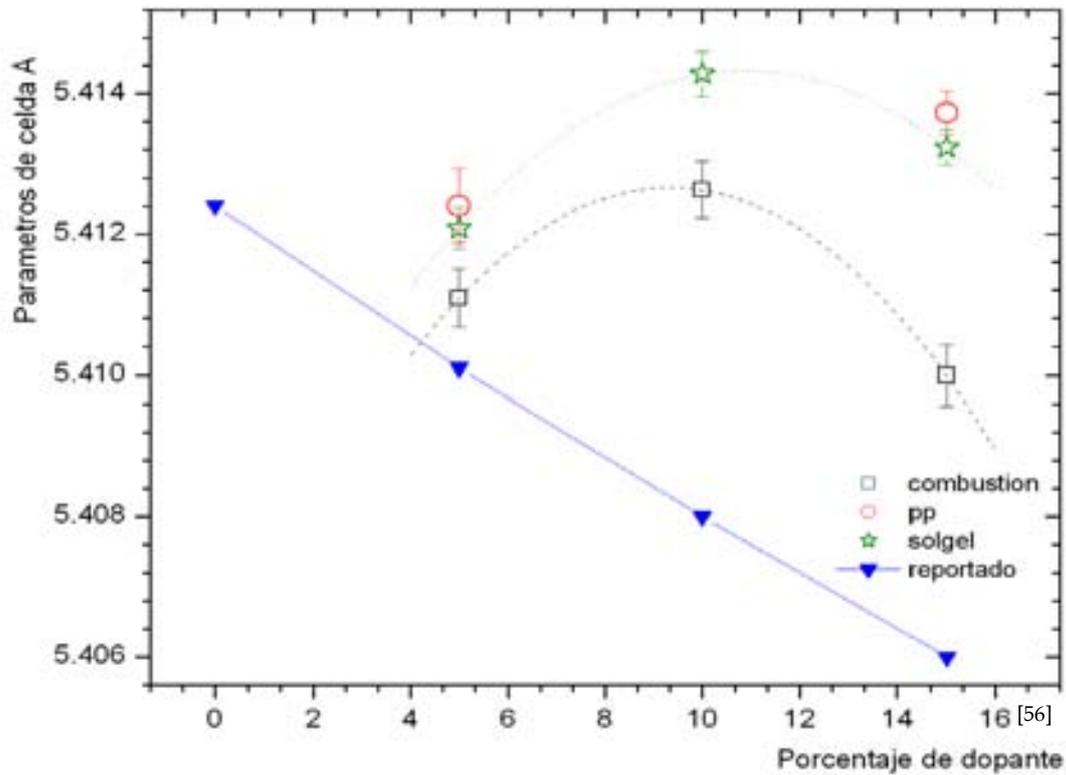


Fig. 10 Parámetro de celda vs porcentaje de dopante

Método de síntesis	"x" $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$	Parámetro de red a, (Å)
combustión	0.05	5.41109 ± 0.00041
	0.10	5.41263 ± 0.00040
	0.15	5.40999 ± 0.00043
precipitación	0.05	5.41240 ± 0.00053
	0.10	*****
	0.15	5.41373 ± 0.00031
acrilamidas	0.05	5.41208 ± 0.00029
	0.10	5.41428 ± 0.00032
	0.15	5.41323 ± 0.00025

Tabla 2. Parámetros de red de polvos calculados a partir difracción de rayos X por el método de Rietveld.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DE POLVOS.

La observación directa en muestras mediante SEM no da información de las partículas individualmente, sin embargo, esta técnica fue utilizada para caracterizar la microestructura de los polvos y establecer una relación entre microestructura y las propiedades durante el proceso de sinterizado. En las siguientes imágenes de SEM se muestra la microestructura para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizado por combustión, coprecipitación y gelificación *in-situ* de acrilamidas.

En las micrografías de la figura 11, para los polvos preparados por coprecipitación, podemos observar aglomerados con tamaños no-uniformes entre $1\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$, estos aglomerados están constituidos a su vez por partículas de tamaños que van desde $50\ \text{nm}$ hasta $250\ \text{nm}$.

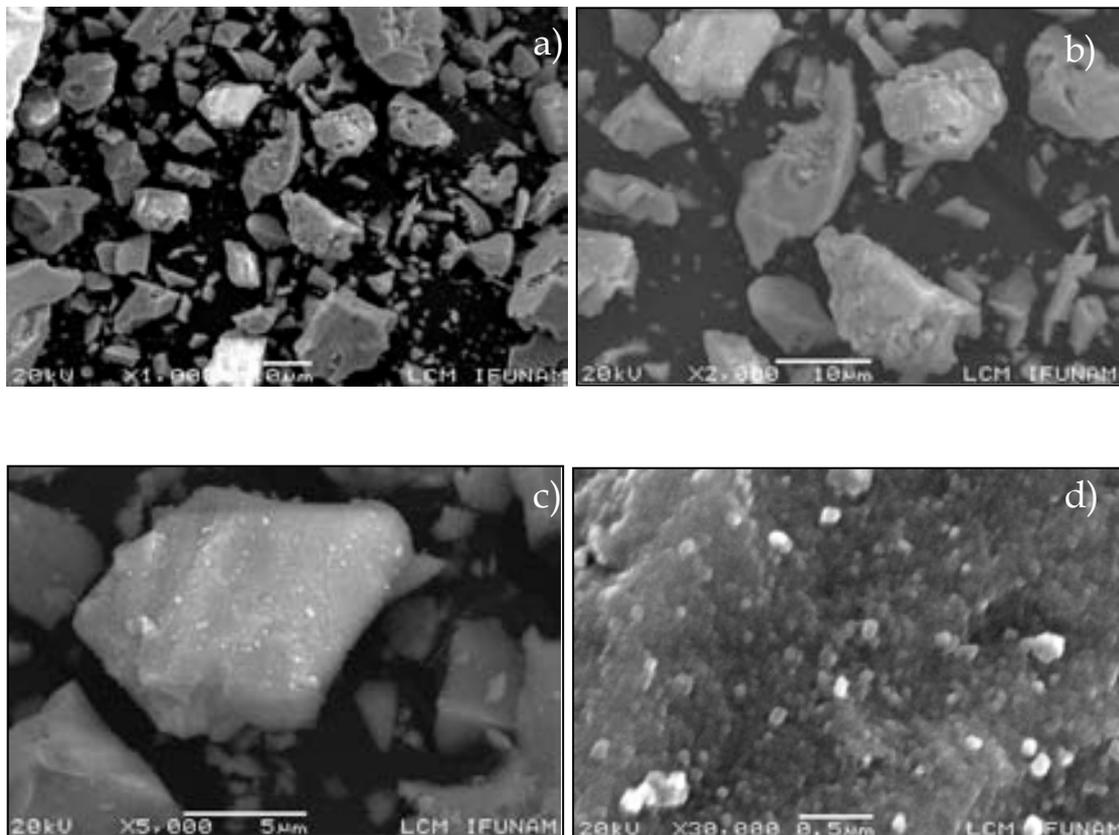


Fig. 11. Micrografías de SEM para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizado por coprecipitación, a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X y d) 30000X en esta imagen se distinguen partículas pequeñas que conforman el aglomerado.

En las imágenes de polvos sintetizados vía combustión de la figura 12, es posible observar estructuras arborescentes con mucha interconexión y abundancia de poros. Posiblemente por esta ruta sintética las condiciones de calcinado ofrecen una menor deformación del intermediario (complejo glicina-nitratos), esto provoca un escape más generalizado de los gases de combustión;

pues los poros están más repartidos por todo en material, formando lo que parecen pequeños cráteres de diámetro, abundancia y distribución variable.

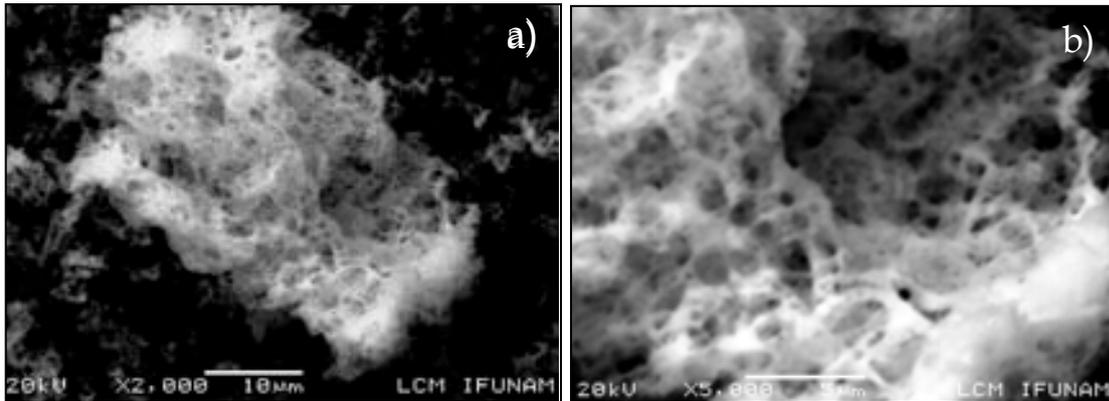


Fig. 12. Micrografías de SEM para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ sintetizado por combustión, a) 2000X, b) 5000X en estas imágenes se distingue una estructura muy porosa y ramificada.

Para polvos sintetizados vía gelificación *in-situ* de acrilamidas se encontró que la materia se acumula formando tenues películas prácticamente sin poros, con un aumento superior a 10 000X es posible observar las partículas primarias que tienen tamaño aproximado de 100 nm. Fig. 13.

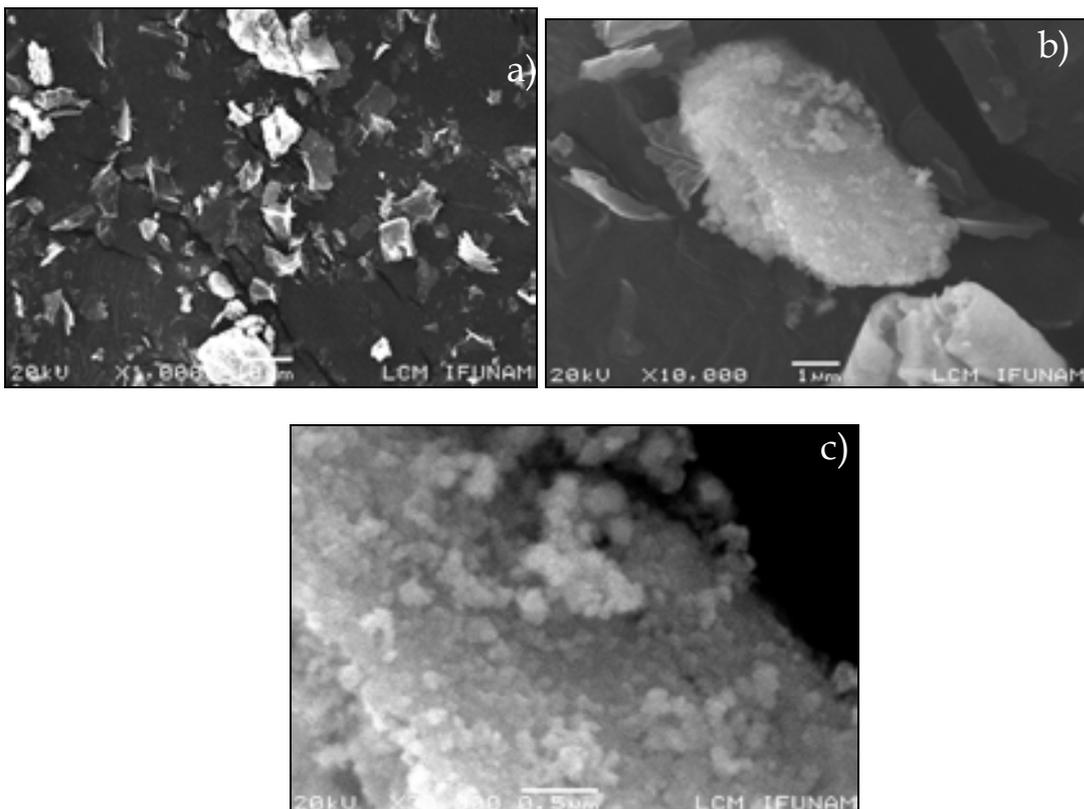


Fig. 13. Micrografías de SEM para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ sintetizado por gelificación de acrilamidas, a) 1000X, b) 10 000X, c) 30 000X d) 30000X.

Los resultados de SEM para $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x = 0.10$ y 0.15 , presentan el mismo comportamiento que los resultados aquí mostrados.

La relación microestructura- sinterizado se discutirá mas adelante.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) DE POLVOS

Con la resolución que alcanza un SEM se puede obtener información acerca de la morfología y la microestructura de los polvos. Con otra técnica microscópica como TEM, es posible la observación directa de las partículas, además, se extrae información estructural.

Los valores de los tamaños de cristal (nanómetros) calculados a partir de los resultados de XRD, sugieren que TEM, es la técnica adecuada para el estudio de estos polvos, ya que permite obtener información estructural y morfológica aún para muestras con tamaños de partícula muy pequeños. A priori se pueden esperar tres tipos de partículas diferentes de acuerdo con los resultados de SEM de polvos.

Se observaron muestras de composición nominal $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizadas por combustión, coprecipitación y gelificación de acrilamidas, mediante las técnicas de campo claro y campo oscuro; además, se obtuvieron los patrones de difracción de electrones.

Para la muestra sintetizada por gelificación de acrilamidas se encontró una estructura laminar muy fina, que se arruga y repliega sobre sí misma, con morfología equiaxial, y partículas ligeramente facetadas. Las partículas no muestran signos de sinterización entre ellas. Hay espacios entre las partículas y ausencia de cuellos de sinterizados, entonces podemos deducir que su agregación debe a efectos electrostáticos más que a la difusión de materia entre granos (véase Fig. 14).

Para la muestra sintetizada por coprecipitación se observa un aglomerado en el que las partículas que lo conforman no se pueden diferenciar, sólo por la técnica de campo oscuro es posible evidenciar cada cristal; la distribución de tamaños de granos es estrecha pero no es posible afirmar si existen efectos de cohesión difusiva entre los granulos (véase Fig. 15).

En las micrografías de TEM (Fig. 16), para la muestra sintetizada vía combustión se observan cristallitos que conforman un agregado sin interconexiones entre ellos, con una distribución estrecha en tamaños de grano.

Los patrones de difracción de electrones generados presentan la formación de círculos concéntricos, esto revela la naturaleza policristalina de las muestras. Los radios de cada círculo están relacionados con las distancias interplanares, por tal motivo se indexaron los patrones de difracción de electrones (tabla 3). Los resultados de la indexación son totalmente consistentes con aquellos obtenidos por XRD: existe sólo una fase que es isoestructural con la del óxido de cerio.

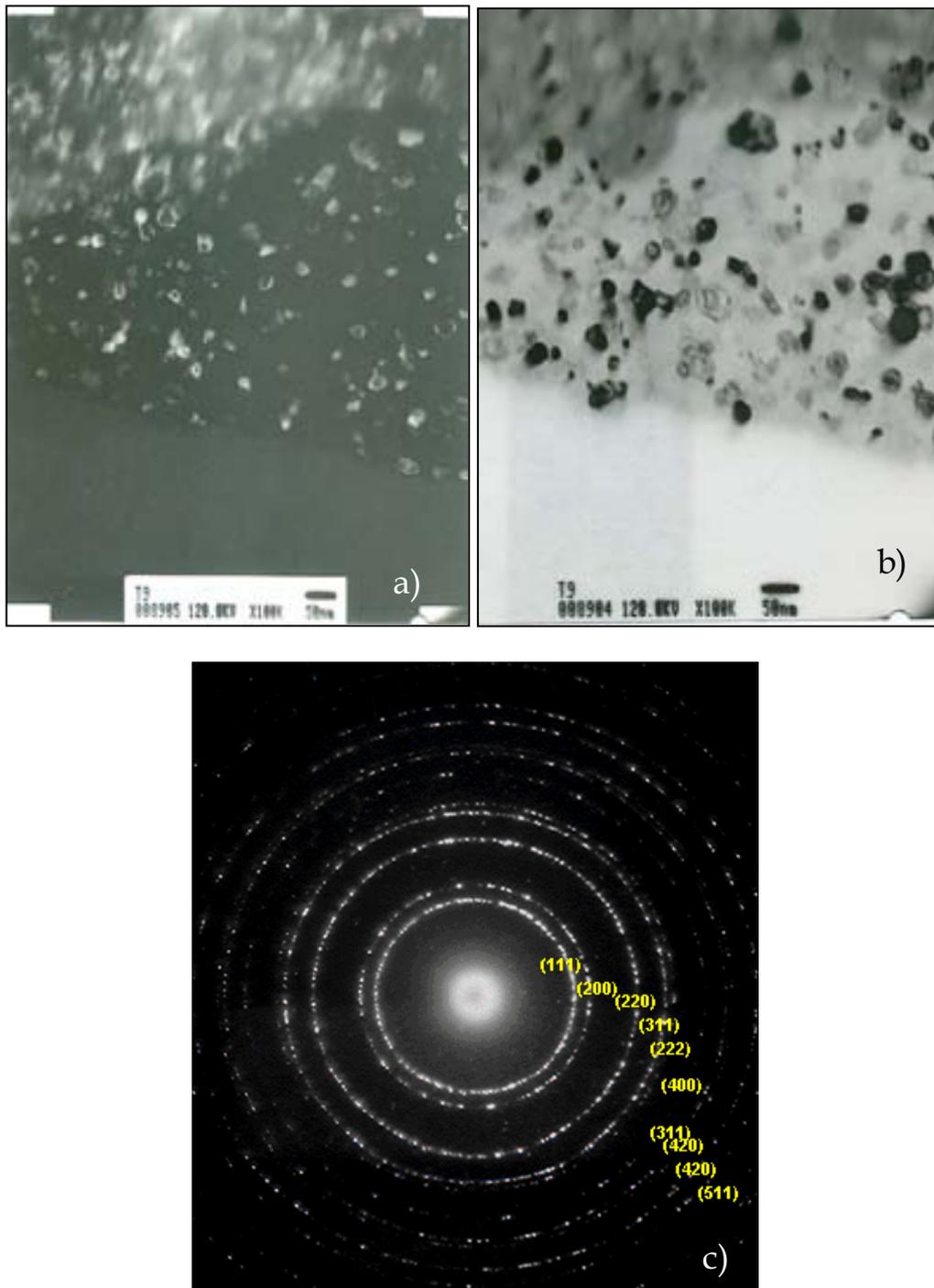


Fig. 14 Micrografías de TEM para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.6}$ sintetizada vía gelificación de acrilamidas , en la imagen de campo claro, a), se observa que la microestructura está conformada por partículas pequeñas que están sumergidas en una matriz, b) imagen de campo oscuro c) patrón de difracción de electrones.

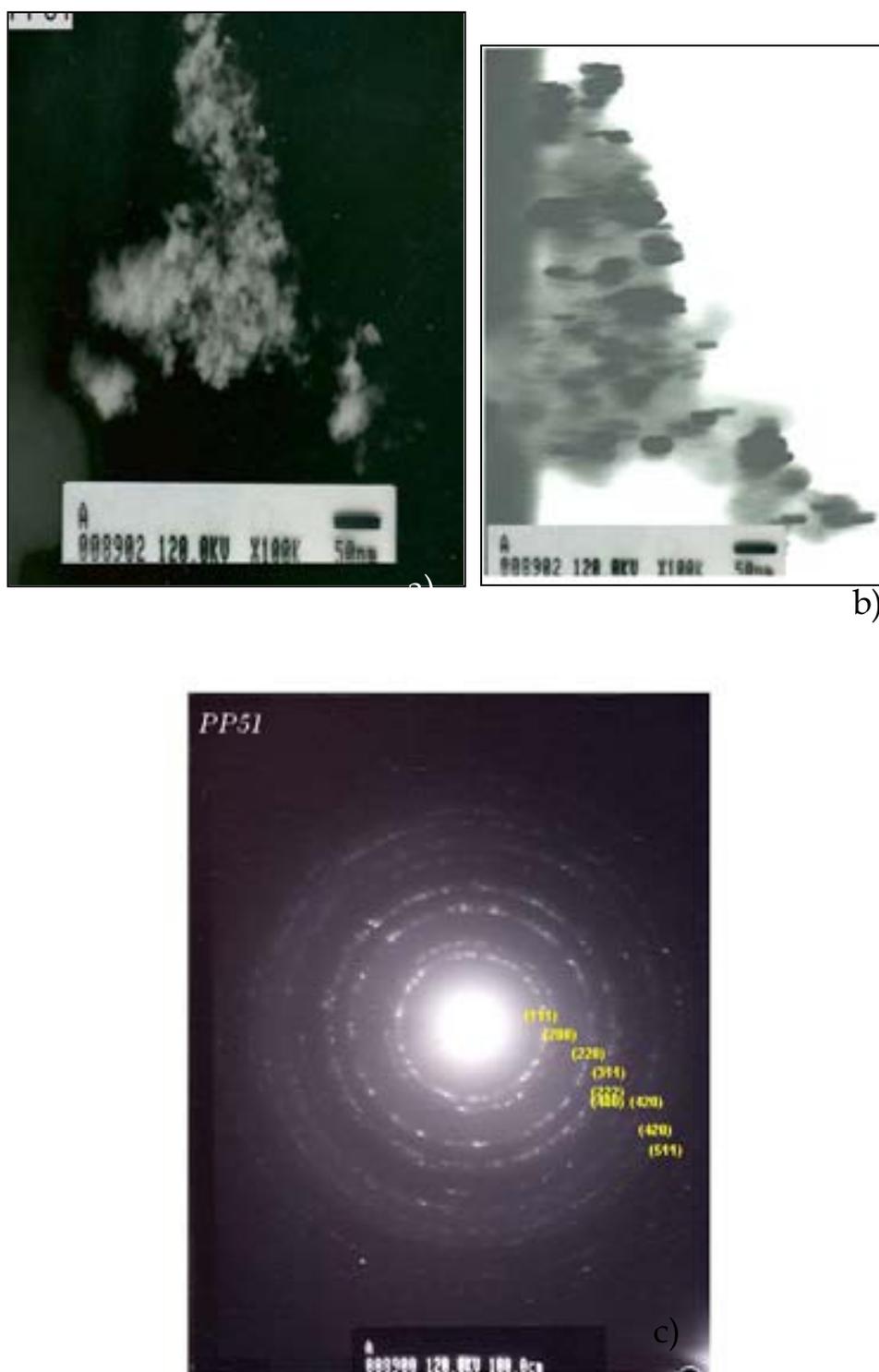


Fig. 15 Micrografías de TEM para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.6}$ sintetizada vía coprecipitación, a) imagen de campo claro, se observa un aglomerado en el que las partículas que lo conforman no se pueden diferenciar, b) imagen de campo oscuro, c) patrón de difracción de electrones.

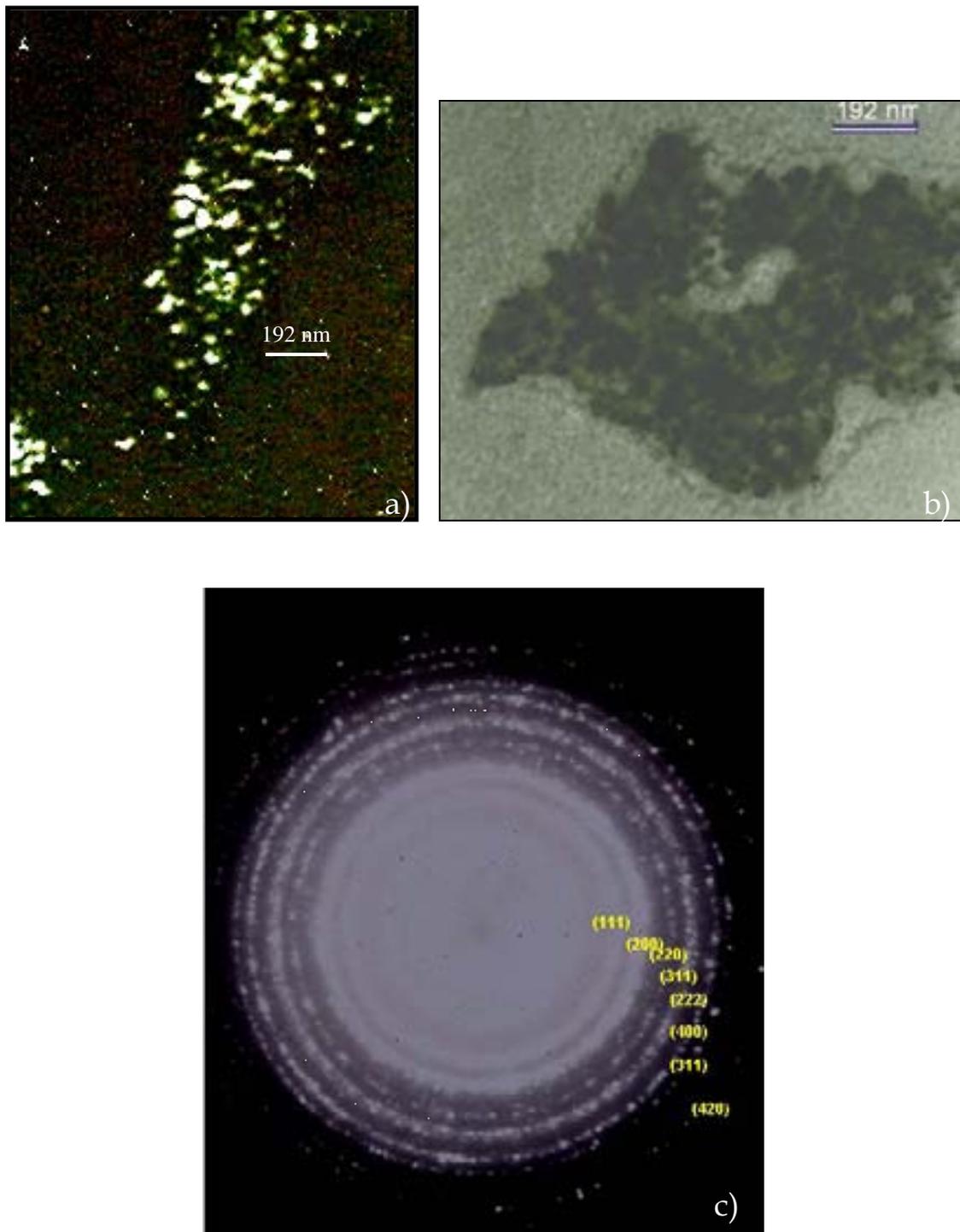


Fig. 16 Micrografías de TEM para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizada vía combustión glicina-nitratos, a) imagen de campo claro se observan partículas pequeñas que conforman un aglomerado, b) imagen de campo oscuro, c) patrón de difracción de electrones.

No. Circulo	Plano	d_{hkl} referencia [56] (Å)	d_{hkl} gelificación (Å)	d_{hkl} precipitación (Å)	d_{hkl} combustión (Å)
1	111	3.13	3.16	3.53	3.23
2	200	2.71	2.77	3.05	2.9
3	220	1.91	1.96	2.09	2.01
4	311	1.63	1.65	1.79	1.71
5	222	1.56	1.60	1.73	1.62
6	400	1.35	1.38	1.49	1.41
7	331	1.24	1.28	1.38	1.32
8	420	1.21	1.23	1.33	1.28
9	422	1.04	1.13	1.19	1.15
10	333	1.04	1.06	1.1	1.07

Tabla 3. Resultados de la indexación de los patrones de difracción electrónicos obtenidos por TEM. Los valores de las distancias interplanares calculados corresponden al óxido de cerio con estructura cúbica tipo fluorita.

Las distancias interplanares calculadas a partir de los patrones de difracción de electrones son mayores a los valores reportados [56]; significa que los parámetros de celda son mayores, este resultado es consistente con el comportamiento encontrado por XRD; y se explica considerando que en las superficies de los materiales las celdas tienen una simetría menor, esto se debe a fenómenos superficiales de relajación y reconstrucción [66,67].

En el proceso de relajación se produce la distorsión de los enlaces en la superficie, que baja la simetría de las celdas superficiales sin que se llegue a formar una fase nueva. En el proceso de reconstrucción a veces hay adsorción de determinadas especies, por ejemplo, la adsorción de oxígeno o hidrógeno [64, 65], que provoca la aparición de celdas superficiales con parámetro de celda mayor al correspondiente del material de bulto. Ambos procesos son distintos, pero tienen en común que existe un reordenamiento de átomos como consecuencia del carácter finito de los cristales expuestos a la superficie. Es decir, la superficie de un material constituye la interfase sólido-gas y por lo tanto, la estructura de los enlaces expuestos a la superficie y la estructura de los enlaces expuestos al bulto deben ser distintas.

En polvos nanoestructurados la cantidad de celdas que se encuentran expuestas a la superficie es grande, por ejemplo, si consideramos que las partículas obtenidas por los tres métodos de síntesis son esféricas y tienen un tamaño en promedio de 30 nm, además, si tomamos en cuenta que las celdas superficiales son las que se encuentran en una región con diámetro de dos celdas unitarias unidas, entonces, la cantidad de celdas expuestas a efectos superficiales son el

18% de las celdas totales, este número es un valor importante, porque los parámetros de celda de las partículas superficiales están sometidos a efectos de relajación y reconstrucción en comparación de las celdas de bulto, se ha encontrado [72] que el parámetro de celda de polvos nanoestructurados de óxido de cerio puede ser mayor que los valores reportados para muestras microcristalinas. Este comportamiento es consistente con los resultados experimentales.

CONFORMADO Y DENSIFICACION

La mayor parte de las aplicaciones de óxido de cerio dopado se relacionan con su uso como conductor iónico, principalmente en dispositivos como los sensores de gases, las membranas de separación y las celdas de combustible de óxido sólido. Todos estos dispositivos se utilizan en forma densa, ya que la conductividad iónica es fuertemente dependiente de la calidad y cantidad de interfaces presentes en el material. Algunos defectos como lo son las grietas o porosidad afectan directamente la facilidad con la que los iones atraviesan el material. Entonces, se busca un método de sinterizado que minimice este tipo de defectos tridimensionales, para que las piezas obtenidas sean útiles como componentes de dispositivos electroquímicos deben tener densidades altas (>90%). Una buena calidad superficial, es decir, muestras planas, sin grietas ni poros y un grosor homogéneo en toda la pieza es muy deseable también. La manera más simple de atacar este problema es el prensado uniaxial y su posterior tratamiento térmico.

Para realizar las pruebas de densificación, los polvos sintetizados se compactaron uniaxialmente con una presión de 250-350 MPa. Las densidades de los polvos compactados se evaluaron geométricamente, a este valor se le denomina comúnmente densidad de cuerpo verde, generalmente una densidad de cuerpo verde alta (>50%) facilita el sinterizado y la formación de cuerpos cerámicos densos, ya que las partículas se encuentran en contacto íntimo. Para el proceso de sinterizado se probaron diferentes rampas y temperaturas de calentamiento. Las densidades de las pastillas después del tratamiento térmico se evaluaron por el método de Arquímedes usando como líquido de inmersión agua.

Como uno de los objetivos de este trabajo es obtener cerámicas con un tamaño nanométrico de partícula, se trabajó con temperaturas bajas (inferiores a 1300°C) y tiempos cortos de calcinado (1-2 hr.), ya que un sinterizado a temperaturas altas y por periodos largos favorece el crecimiento de los granos y la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} [39].

En la tabla 4, se muestran los resultados para un sinterizado a 1200°C por un periodo de dos horas. Para todas las rutas sintéticas y todas las composiciones se obtienen cuerpos verdes de densidades superiores al 50% de la densidad

teórica, con base en este resultado se supondría que llegaríamos a cerámicos igualmente densos, pero al analizar los datos recopilados se observa que a pesar de tener el mismo conformado solamente las muestras sintetizadas por combustión y una por coprecipitación tienen una densidad superior al 90%. En la fig. 17, se presenta la gráfica de porcentaje de sustituyente contra porcentaje de densidad teórica alcanzada para este tratamiento térmico.

La densidad alcanzada se relaciona con el tamaño y morfología de las partículas antes del sinterizado, las propiedades de los polvos repercuten en el aspecto final de las pastillas, por ejemplo, las pastillas provenientes de polvos de la síntesis por combustión resultan con un mejor acabado superficial, sin escamas ni grietas que presentan las pastillas con polvo proveniente de la combustión de geles de acrilamida o la coprecipitación, como se puede ver en la fig. 18, las pastillas tal y como salen del horno presentan en algunos casos una multitud de defectos y son frágiles.

"x" $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$	Método de síntesis	Clave	ρ (g/cm ³) cuerpo verde	% de ρ alcanzada	ρ (g/cm ³) 1200* 2h	% de ρ alcanzada
0.05	combustión	CP51	4.0	57	6.6	<u>94</u>
0.10	combustión	CP101	3.7	53	6.4	<u>92</u>
0.15	combustión	CP151	4.0	60	6.4	<u>93</u>
0.05	coprecipitación	PP51	3.9	55	4.8	68
0.10	coprecipitación	PP10	3.7	52	6.5	<u>93</u>
0.15	coprecipitación	PP15	3.8	52	5.9	86
0.05	acrilamidas	SGA5	4.1	58	5.9	83
0.10	acrilamidas	SGA10	4.4	63	4.9	70
.015	acrilamidas	SGA15	3.8	55	5.1	75

Tabla 4. Densidades determinadas por el método de Arquímedes para muestras sinterizadas a 1200°C x 2 horas en aire. En la tabla se encuentran subrayados los valores de densidad superiores al 90%.

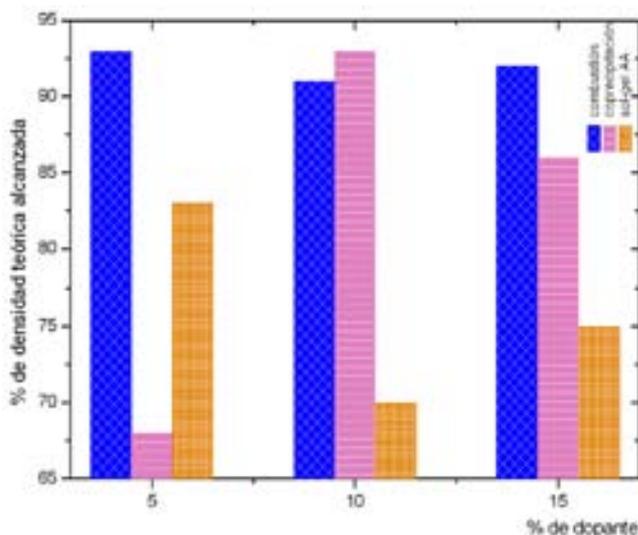


Fig. 17 Porcentajes de densidades teóricas alcanzadas contra porcentaje de dopante para un método de sinterizado de 1200°C durante dos horas para muestras provenientes de combustión, coprecipitación y gelificación.

Otro factor que resulta interesante reseñar aquí es la poca reproducibilidad en las medidas de densidad entre pastillas que a priori, deberían ser muy parecidas, es decir las variaciones de hasta el 25% para muestras preparadas por coprecipitación y del 13 % para muestras preparadas con geles. En este caso esta dispersión puede deberse o ser provocada, más que por el método de medición de densidad, por el método de obtención o síntesis; esto se sustenta en el hecho de que las condiciones de reacción son difícilmente similares.

En resumen, la tendencia general encontrada en cuanto densidades es:

$$\rho_{\text{combustión}} > \rho_{\text{coprecipitación}} > \rho_{\text{gelificación de acrilamidas}}$$

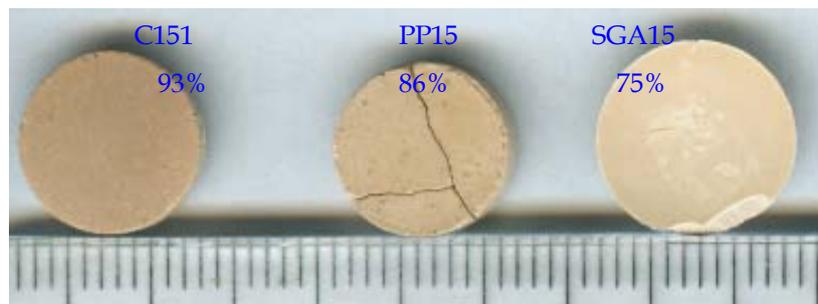


Fig. 18 Fotografías de pastillas después de sinterizarse a 1200°C por 2 horas, en la parte superior se muestra la clave y el porcentaje de densidad alcanzado. El color de las muestras tiene una relación directa con la densidad mientras más oscura es significa que su densidad es mayor. La muestra SGA5 está escamada en la superficie, PP15 está fuertemente agrietada y C151 presenta una superficie lisa, plana y regular.

En este punto se puede establecer una relación microestructura-propiedades de sinterizado. Como se vio en el apartado de microscopía electrónica de polvos, la microestructura para cada ruta sintética es diferente, las densidades más bajas son para los polvos sintetizados por coprecipitación y gelificación de acrilamidas, en ambos casos se presentan aglomerados de partículas de gran tamaño que probablemente limitan el contacto entre partículas, en cambio los polvos de combustión, al tener muchas interconexiones, facilitan que durante el conformado exista un contacto íntimo entre partículas que ayuda a que se generen cerámicas más homogéneas, densas y mecánicamente estables.

Después de la obtención de estos resultados, se tomó la decisión de trabajar solamente con polvos provenientes de combustión para hacer diferentes tratamientos térmicos. En la tabla 5, se resumen tres ensayos. Se puede apreciar que sinterizando con temperaturas por encima de 1150°C se obtienen muestras con densidades superiores al 90%, sin embargo, con el sinterizado a 1250°C se obtienen densidades aun más altas.

Tratamiento térmico	"x" $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$	Clave	ρ (g/cm ³)	% de ρ alcanzado
1200°C x 2 h	0.05	CP51	6.6	<u>94</u>
	0.10	CP101	6.4	<u>92</u>
	0.15	CP151	6.4	<u>93</u>
1250°C x 2h	0.05	CP52	6.6	<u>94</u>
	0.10	CP102	6.6	<u>95</u>
	0.15	CP152	6.6	<u>96</u>
1150°C x 2 h	0.05	CP53	6.4	<u>91</u>
	0.10	CP103	6.0	86
	0.15	CP153	6.024	87.

Tabla 5. Densidades determinadas por el método de Arquímedes para diferentes tratamientos térmicos de polvos provenientes de la combustión. En la tabla se encuentran subrayados los valores de densidad superiores al 90%.

ANÁLISIS ELEMENTAL DE PASTILLAS

Por la técnica de microanálisis por sonda de electrones (EPMA, por sus siglas en inglés), se estudiaron muestras provenientes de la síntesis por combustión. Esta técnica usa un haz de electrones de alta energía (5-30 keV) para inducir la emisión de rayos X característicos para cada tipo átomo, tienen una energía entre 0.1-15 keV.

Por esta técnica cuantitativa se tienen errores del 3% como máximo, siempre y cuando las muestras sean sólidas y tengan un pulido metalográfico. La EPMA provee de una gran versatilidad en el análisis de muestras de composición desconocida con varios elementos diferentes, con excepción de elementos muy ligeros (numero atómico menor a 6). Los límites de detección se encuentran en el orden de 100 ppm a 1000 ppm dependiendo del detector. Algunas aplicaciones típicas lo son: estudios metalúrgicos, en películas delgadas, análisis de minerales, análisis de cerámicas, estudios antropológicos, entre otras.

Se hicieron pruebas de análisis elemental en un equipo Cameca SX-100, usando un voltaje de aceleración de 15 keV y una corriente de 10 mA. Se analizaron pastillas de polvos provenientes de la síntesis por combustión que se sinterizaron a 1250°C por dos horas, con claves CP52, CP102 y CP152. Para cada muestra se realizaron diez ensayos en diferentes zonas del material, cada punto de medición tiene un área entre $1\ \mu\text{m}^2$ - $2\ \mu\text{m}^2$ (véase fig 19), los resultados se muestran en la tabla 6.

Las formulas exactas de las muestras son:

Composición nominal	Composición real
$\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{(0.955\pm 0.001)}\text{Y}_{(0.045\pm 0.001)}\text{O}_{(1.977\pm 0.0002)}$
$\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{(0.907\pm 0.001)}\text{Y}_{(0.093\pm 0.001)}\text{O}_{(1.954\pm 0.0002)}$
$\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Ce}_{(0.873\pm 0.001)}\text{Y}_{(0.126\pm 0.001)}\text{O}_{(1.935\pm 0.0002)}$

Los porcentajes de error de acuerdo con las composiciones nominales son del 10%, 9.3% y 8.4% para 5%, 10% y 15% atómico de sustituyente respectivamente.

Como se puede observar en la tabla 6, el intervalo de confianza para cada elemento se encuentra entre ± 0.0002 - ± 0.001 , esto indica que por el método de síntesis por combustión tenemos muestras con composición homogénea, entonces, podemos inferir que la diferencia entre composiciones nominales y composiciones reales se debe al método de síntesis.

Composición nominal	# Experimento	% Y en peso	% Ce en peso	% O en peso
$Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$	1	1.48	32.10	66.42
	2	1.55	32.04	66.41
	3	1.46	32.12	66.42
	4	1.57	32.03	66.41
	5	1.51	32.08	66.42
	6	1.50	32.08	66.42
	7	1.53	32.06	66.41
	8	1.53	32.05	66.41
	9	1.44	32.13	66.43
	10	1.37	32.19	66.44
	Promedio	1.49	32.09	66.42
	±	0.03	0.03	0.01
	Coefficientes	0.045	0.955	1.977
	±	0.001	0.001	0.0002
$Ce_{0.90}Y_{0.10}O_{2-\delta}$	1	3.19	30.67	66.13
	2	3.05	30.79	66.16
	3	3.26	30.61	66.12
	4	3.13	30.72	66.14
	5	3.10	30.75	66.15
	6	3.13	30.72	66.14
	7	3.10	30.75	66.15
	8	3.24	30.63	66.13
	9	3.16	30.70	66.14
	10	3.11	30.74	66.15
	Promedio	3.15	30.71	66.14
	±	0.04	0.03	0.01
	coeficientes	0.093	0.907	1.954
	±	0.0011	0.0009	0.0002
$Ce_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$	1	4.21	29.82	65.96
	2	4.40	29.67	65.93
	3	4.38	29.68	65.94
	4	4.35	29.71	65.94
	5	4.13	29.90	65.98
	6	4.29	29.76	65.95
	7	4.26	29.78	65.96
	8	4.40	29.67	65.93
	9	4.30	29.75	65.95
	10	4.35	29.71	65.94
	Promedio	4.31	29.74	65.95
	±	0.05	0.04	0.01
	coeficientes	0.126	0.873	1.935
	±	0.0015	0.0012	0.0002

Tabla 6. Resultados de EMPA para muestras provenientes de la síntesis por combustión, para análisis superficiales realizados en diez diferentes zonas de la muestra.

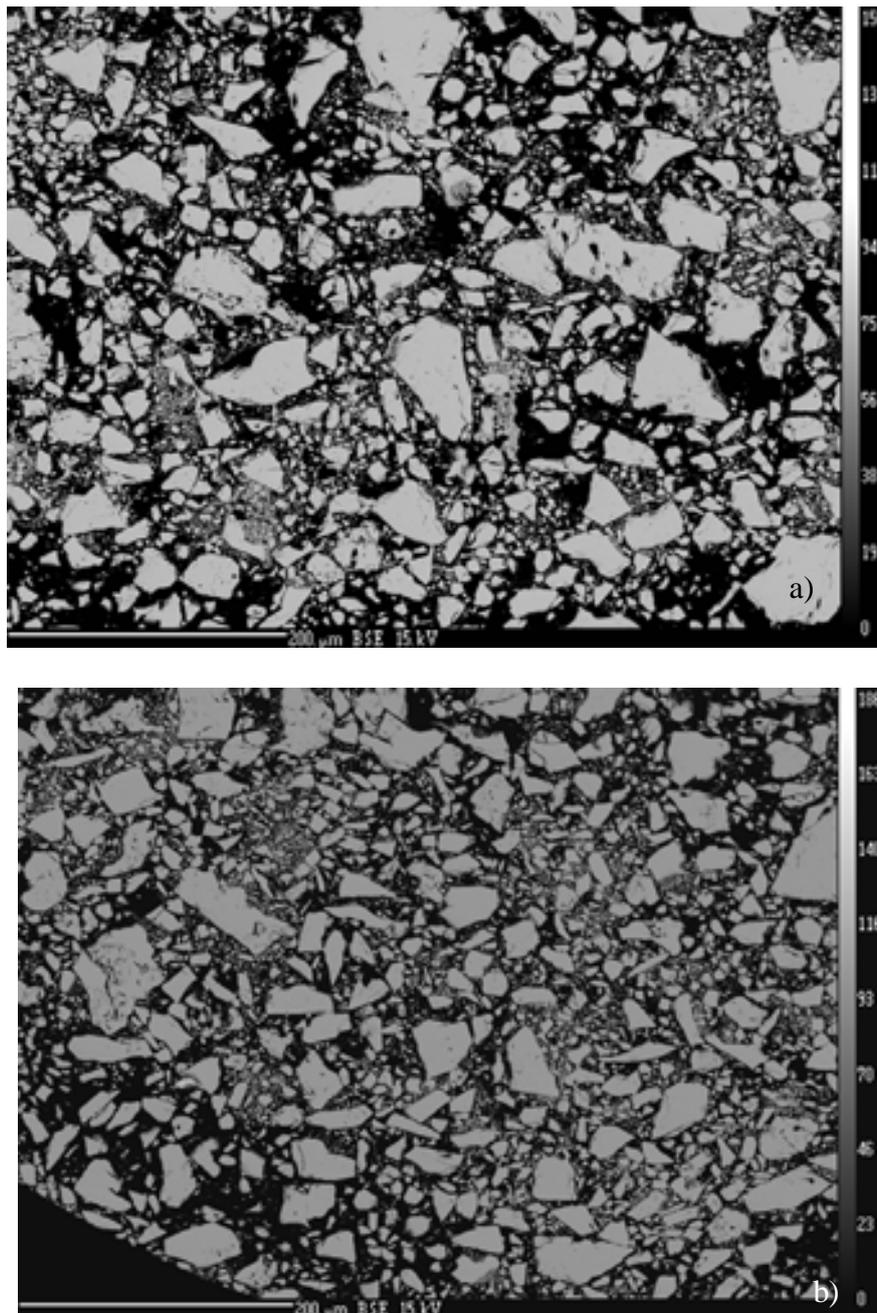


Fig. 19 Micrografías de EMPA de electrones retrodispersados para $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ para $x=0.1$ (a), 0.15 (b), de diferentes zonas del material se hizo cada ensayo para obtener las composiciones reales.

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR).

Una de las principales problemáticas de los electrolitos hechos a base de óxido de cerio dopado para su uso en celdas combustibles de óxido sólido, es la importante contribución que tiene la conductividad electrónica. Esta aparece cuando el sistema se expone a condiciones altamente reductoras. La conducción electrónica causa una pérdida de la eficiencia debido a procesos parásitos que envuelven el flujo de electrones a través del electrolito.

La resonancia paramagnética electrónica (EPR), es una técnica espectroscópica capaz de detectar pequeñas cantidades de Ce^{3+} , esta especie está directamente relacionada con la conducción electrónica del material [54,55]. El contenido de Ce^{3+} fue investigado en pastillas provenientes de la síntesis por combustión en aire a temperatura ambiente.

De acuerdo con los resultados de análisis elemental los elementos presentes en las muestras son Y, Ce y O, entonces es posible encontrar los siguientes iones: Y^{3+} , O^{2-} y cerio con dos estados de oxidación diferentes Ce^{4+} y Ce^{3+} , si las muestras contienen Ce^{3+} se obtendrá una señal en un espectro de EPR; el tipo y la forma depende de otros factores que a continuación se explican.

En óxido de cerio dopado con itrio es posible que se dé un acoplamiento entre Ce^{3+} e Y^{3+} , ya que ambos poseen un momento magnético efectivo (véase tabla 7), debido a la interacción del momento magnético nuclear del Y^{3+} y el momento magnético de espín del Ce^{3+} , este tipo de interacciones reciben el nombre de acoplamientos hiperfinos.

Tabla 7. Especies presentes en óxido de cerio dopado y sus momentos magnéticos nucleares (I) y de espín (S).

Especie	S	I
Y^{3+}	0	$\frac{1}{2}$
Ce^{3+}	$\frac{1}{2}$	0
Ce^{4+}	0	0
O^{2-}	0	0

La técnica espectroscópica de EPR se usó para determinar la presencia de Ce^{3+} . En los espectros de EPR para $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ para $x=0.05, 0.10$ y 0.15 de la fig. 20, podemos observar una señal que corresponde al catión Ce^{3+} , conforme aumenta la cantidad de dopante la intensidad de la señal incrementa, además, la intensidad de la señal está directamente relacionada con la cantidad de centros paramagnético, entonces la cantidad de Ce^{3+} aumenta con la cantidad de dopante. Si ocurriese el acoplamiento Ce^{3+} - Y^{3+} se esperaría que en el espectro aparezca una señal desdoblada en dos, sin embargo, obtenemos una señal

sencilla. Así que por el tipo y forma de las señales obtenidas podemos concluir que:

- En todas las muestras es evidente la presencia de la especie paramagnética Ce^{3+} .
- No existen acoplamientos hiperfinos, o sea no hay interacciones entre el Y^{3+} - Ce^{3+} .
- El centro paramagnético se encuentra en un ambiente isotrópico. (ver pag. 24).

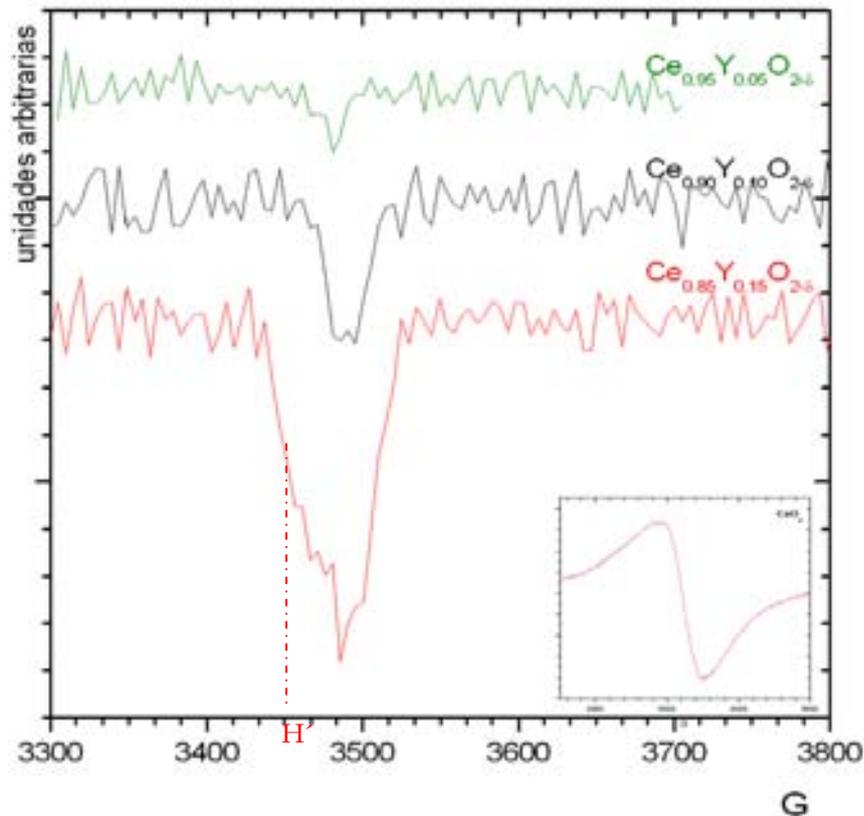


Fig. 20. Espectros de EPR para $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ para $x = 0.05, 0.10, 0.15$ de sustituyente, la concentración de Ce^{3+} aumenta con la cantidad de dopante. En el recuadro inferior derecho se muestra el espectro de EPR de CeO_2 .

En la tabla 8, se muestran algunas condiciones de trabajo y cálculos obtenidos a partir de los espectros de EPR. Las condiciones de trabajo nos ayudan a deducir sobre las cantidades de Ce^{3+} presentes en las muestras:

- La amplitud de modulación de campo que en este caso corresponde a 0.0001, le permite al equipo aumentar la sensibilidad a razón de 0.0001, veces pero disminuye la resolución del espectro. Para estas muestras fue necesario aumentar la sensibilidad del equipo para poder ver las señales.
- La potencia de las microondas fue de 10mW, que se considera un valor alto, porque potencias entre 10mW-20mW se usan para el

análisis de metaloproteínas donde los centros paramagnéticos son escasos.

- Las intensidades de las señales son menores a una unidad.

Tomando en cuenta la amplitud de modulación de campo, la potencia de las microondas y la intensidad, podemos decir que las cantidades de Ce^{3+} presentes en la muestras son bajas y pueden ser consideradas como trazas. Este resultado es importante porque la contribución que Ce^{3+} puede tener en la conductividad total del material será de suma importancia en la caracterización eléctrica.

De ν y H' podemos obtener la constante giromagnética ~ 2.02 que corresponde a un sistema con espín $1/2$, lo cual resulta congruente con el sistema de estudio.

Clave de la muestra	C51	C101	C151
Amplitud de modulación de campo	0.0001	0.0001	0.0001
Frecuencia ν (GHz)	9.866	9.864	9.865
Potencia de microondas (W)	10.08	10.08	10.08
Campo H' (G)	3499	3476	3474
Constante giromagnética g	2.014251	2.02709	2.028811
Intensidad de la señal (u.a.)	0.11	0.25	0.6

Tabla 8. Cálculos y condiciones de trabajo para experimentos de EPR.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE PASTILLAS

Para evaluar el crecimiento de los granos se estudió la fractura de pastillas usando microscopía electrónica de barrido (SEM). En este caso la selección de las muestras se redujo a la observación de aquellas provenientes de la síntesis por combustión, ya que desafortunadamente por los otros dos procesos de síntesis no fue posible la obtención de muestras con altos valores de densidad.

De acuerdo a la morfología de las fracturas podemos clasificar las muestras en dos grupos:

- a) *Granos soldados*: Está caracterizado por la pobre definición de las fronteras de grano, además existe una interdifusión que no limita la extensión de los granos. A este tipo de morfología corresponden las muestras que se sinterizaron a 1250°C por un periodo de dos horas, como se puede apreciar en la fig. 21.

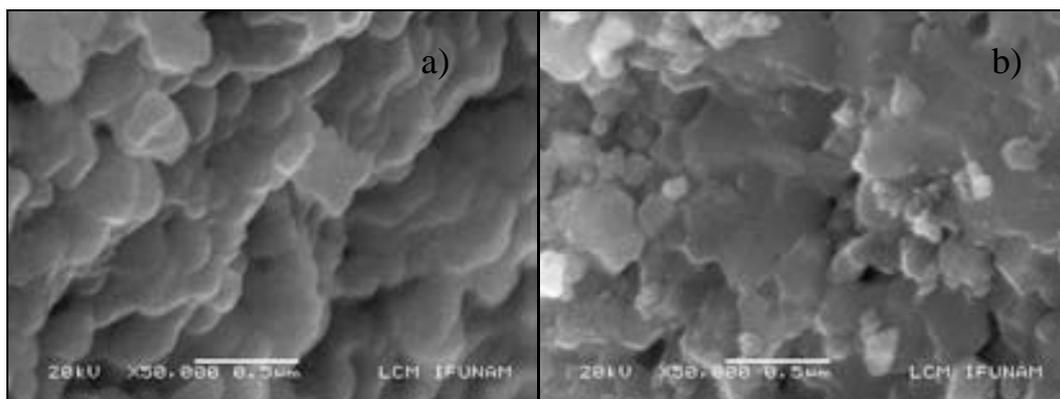


Fig. 21. Imágenes de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (a) y $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ (b) sinterizadas a 1250°C/2h preparadas a partir de polvos provenientes de la síntesis por combustión, la escala corresponde a 0.5µm, no es posible diferenciar granos ni las fronteras entre estos.

- b) *Granos unidos*: Estas muestras están facetadas y tienen la región de la frontera de grano muy bien definida, los tamaños de grano tienen una distribución estrecha y se encuentran entre 100-200 nm. Esta homogeneidad en la distribución del tamaño de grano es muy apreciada ya que las propiedades eléctricas del material dependen en gran medida de su microestructura. A este tipo de morfología corresponden las muestras que se sinterizaron a 1200°C por un periodo de dos horas, como se puede apreciar en las fig. 22 y 23.

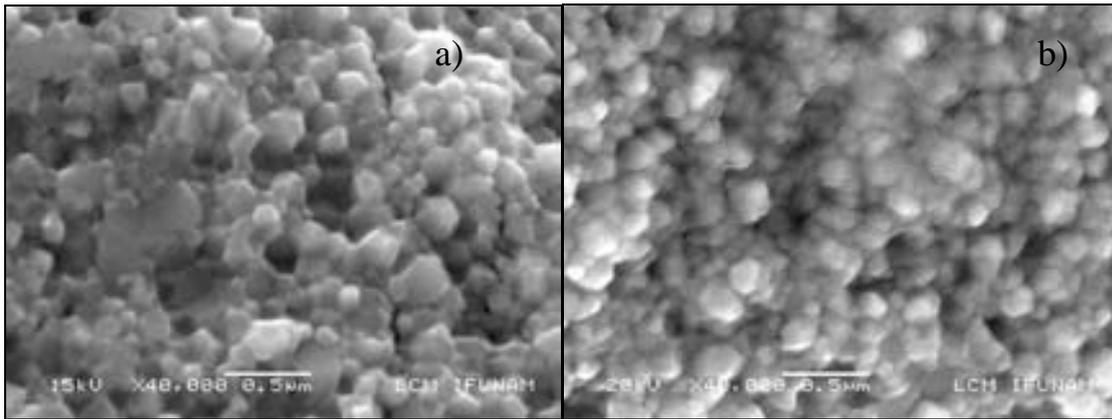


Fig. 22. Imágenes de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (a) y $\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ (b) sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ preparadas de polvos provenientes de la síntesis por combustión glicina-nitratos, la escala corresponde a $0.5\mu\text{m}$, se aprecia que la distribución de tamaños de grano es uniforme y además se conserva un tamaño de grano en escala nanométrica.

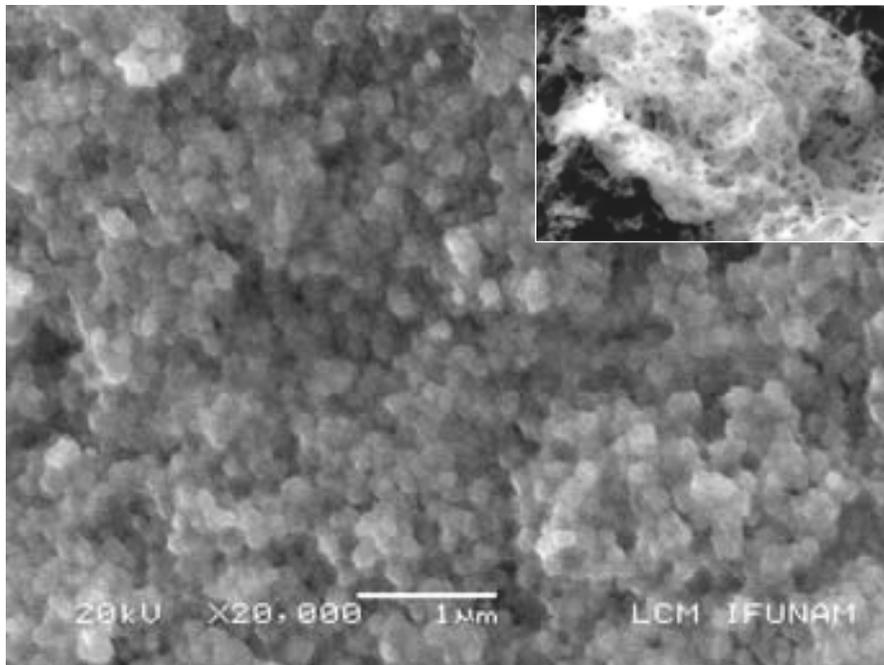


Fig. 23. Imágenes de $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ sinterizado a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ preparada de polvos provenientes de la síntesis por combustión glicina-nitratos (recuadro superior derecho).

En la figura 23, es posible comparar la morfología y el tamaño de grano de una muestra compactada con su respectivo polvo original, en el caso de la síntesis por combustión se parte de polvos con una estructura porosa muy interconectada; estos polvos están formados por aglomerados de partículas que tienen cristalitas entre 20-30 nm, después de sinterizar a 1200°C por un periodo de 2 horas esta estructura porosa evoluciona hasta formar un sólido denso constituido por granos perfectamente facetados que tienen una distribución estrecha en el tamaño de grano (100- 200 nm) y escasa porosidad. La cantidad de interconexiones que poseen estos polvos pueden favorecer el transporte másico durante el sinterizado y como consecuencia se reducen los poros, se favorece el crecimiento de los granos y el material densifica significativamente ($>90\%$).

Entonces podemos decir que con tiempos cortos y temperaturas relativamente bajas, es posible obtener cuerpos densos que conservan un tamaño de grano nanométrico para polvos provenientes de la síntesis por combustión.

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS (IS)

La espectroscopía de impedancias es una herramienta invaluable para la caracterización de electrocerámicas ya que permite distinguir entre la conducción de diferentes zonas como son la frontera y el interior de los granos o bulto.

La caracterización por espectroscopía de impedancias se realizó en una muestra con composición nominal $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, con clave CP51 y 94% de densidad alcanzada, en atmósfera de aire y oxígeno, en un intervalo de temperaturas de 150-500°C. En las figuras 24 y 25, se muestran las gráficas complejas de impedancia imaginaria contra impedancia real ó diagrama Nysquit en aire. Conforme la temperatura se incrementa, el material se hace menos resistivo o más conductor.

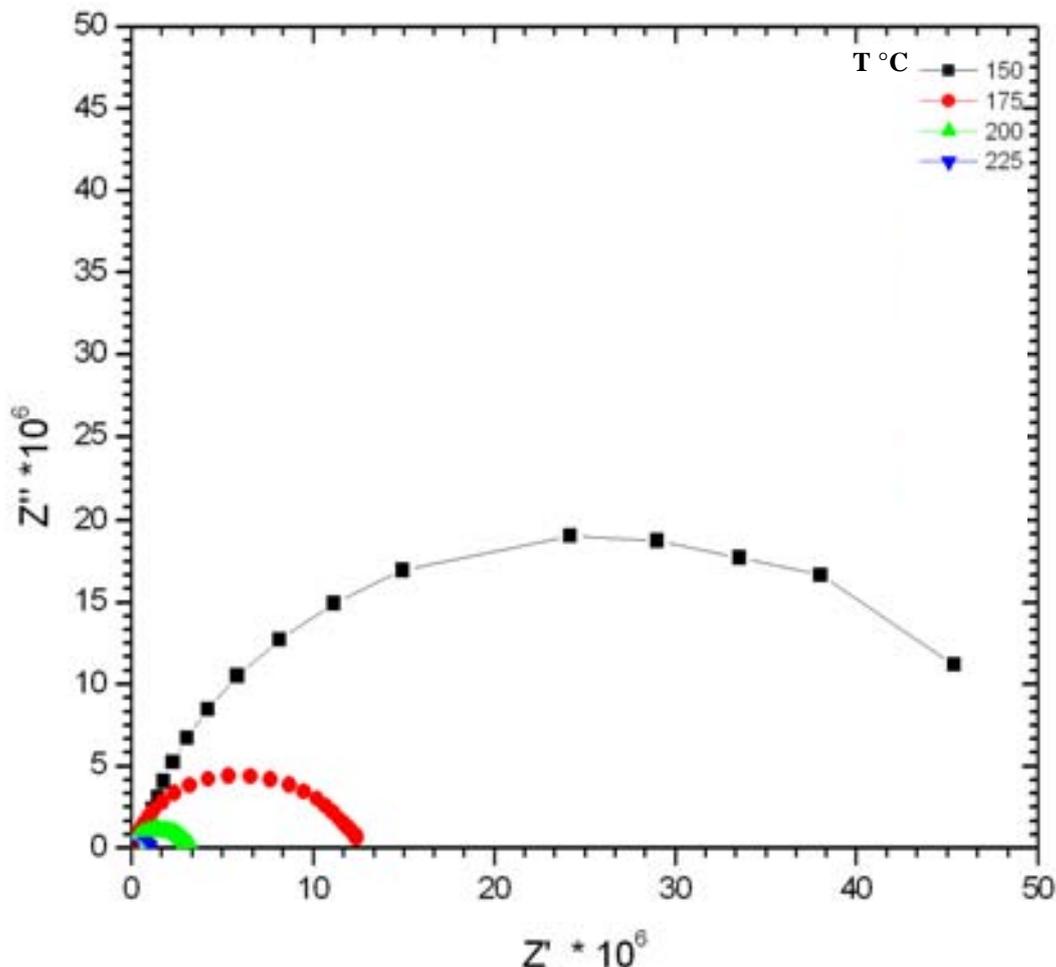


Fig. 24 Diagrama Nysquit para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ en atmósfera de aire

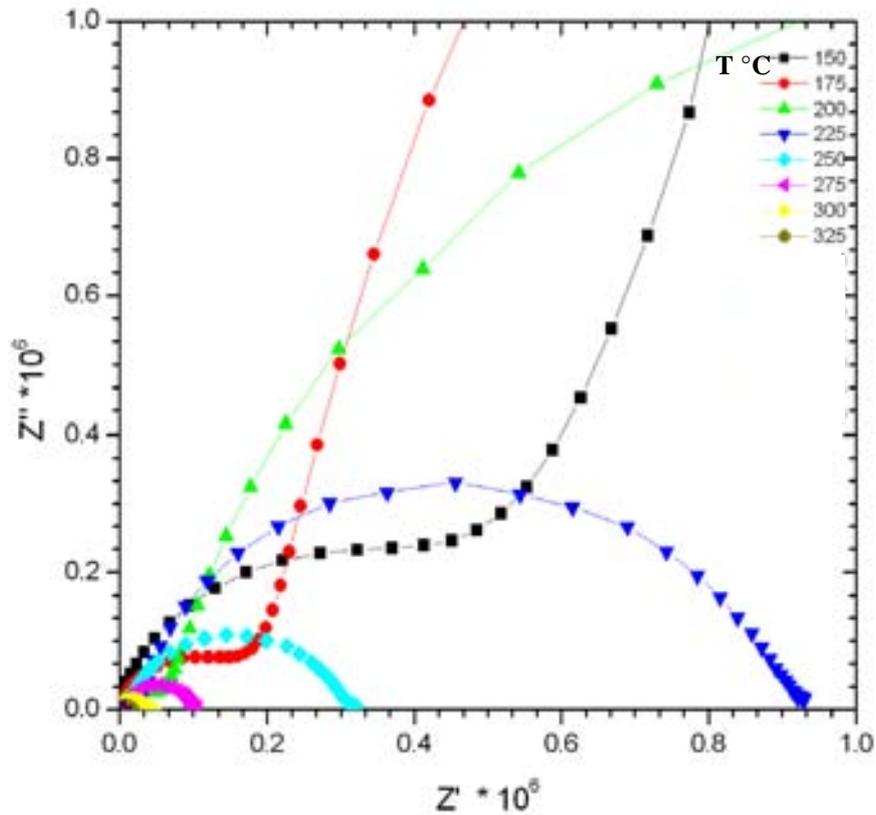


Fig. 25 Diagrama Nysquit para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ en atmósfera de aire.

El circuito equivalente que modela a este sistema consiste de dos elementos CPE-R en serie. En la figura 26, se muestra un ejemplo del ajuste y el archivo de salida de Zview, en la gráfica de la izquierda se muestra con una línea continua el ajuste y la línea punteada corresponde a los datos experimentales, en la parte derecha se muestra el circuito equivalente usado y los valores numéricos del ajuste. Se considera que un ajuste es aceptable cuando los porcentajes de error son inferiores al 10%.

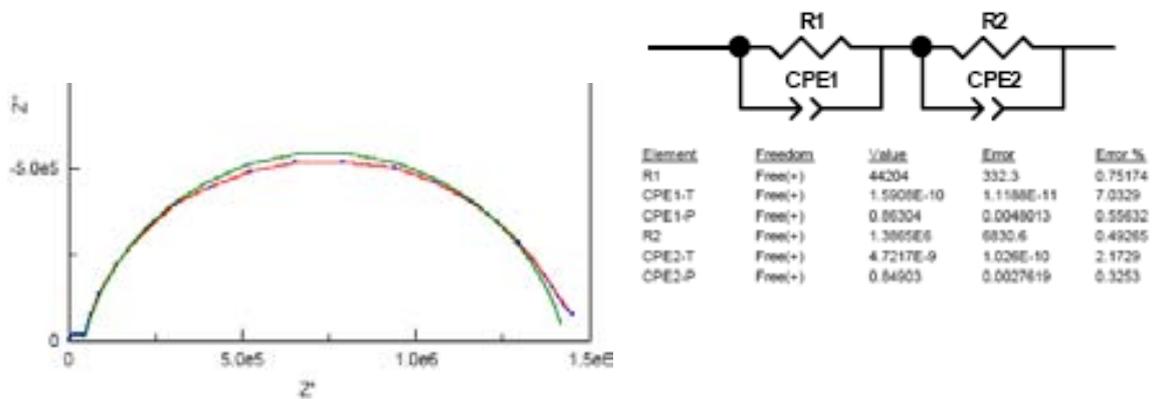


Fig. 26 Diagrama Nysquit experimental y ajustado para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ en atmósfera de aire a 200 °C .

De acuerdo con los resultados de SEM de pastillas, sabemos que esta muestra tiene un tamaño de grano nanométrico, los efectos de esta composición se refleja en las propiedades eléctricas, ya que para monocristales de óxido de cerio dopado con itrio se obtiene solamente una señal [71] correspondiente a la polarización del bulto y para especímenes con un tamaño de grano micrométrico la conductividad en frontera de grano y bulto son equiparables y en algunos casos la conductividad de la frontera de grano llega a ser significativamente mayor que la del bulto [39].

En la figura 27, se puede observar que la conductividad en bulto es mucho mayor que en frontera de grano, el semicírculo del lado derecho corresponde a la frontera de grano y el semicírculo pequeño de la izquierda corresponde al bulto, recuérdese que el diámetro de los semicírculos está asociado con la resistencia y a su vez con la conductividad del material.

La conductividad en frontera de grano es mucho menor que la conductividad de interior de grano, este comportamiento es clásico en materiales electrocerámicos nanoestructurados [42,43 ,44] esto ocurre debido a que:

1) En muestras nanoestructuradas es común encontrar la segregación de impurezas a la frontera de grano, la conductividad de estas fases llega a ser de tres órdenes de magnitud menor que el bulto [41,45].

2) De acuerdo al modelo de cargas espaciales [42,43,46] se explica la segregación de dopantes [47] y la baja conductividad de las fronteras de grano de muestras nanoestructuradas. En el equilibrio termodinámico un cristal iónico puede acarrear un potencial electrostático resultante de la acumulación de los defectos puntuales cargados. Entonces, el potencial electrostático generado es compensado con una región que tiene una carga especial de signo opuesto a la carga del potencial.

En materiales iónicos, pequeñas concentraciones de iones aliovalentes se difunden en respuesta al potencial electrostático a las fronteras de grano y forman segregados o capas que dan origen a regiones de carga espacial en las fronteras de grano. En óxido de cerio dopado con itrio, los defectos predominantes son las vacancias de oxígeno con carga efectiva positiva, en las regiones adyacentes a las fronteras de grano se segregan los defectos Y'_{Ce} que forma capas de carga espacial, la formación de estas capas requiere una redistribución de iones y vacancias. Este reordenamiento hace que la conductividad en frontera de grano sea menor que la de interior de grano. En la fig. 28, se observa un esquema de la formación de capas de carga espacial.

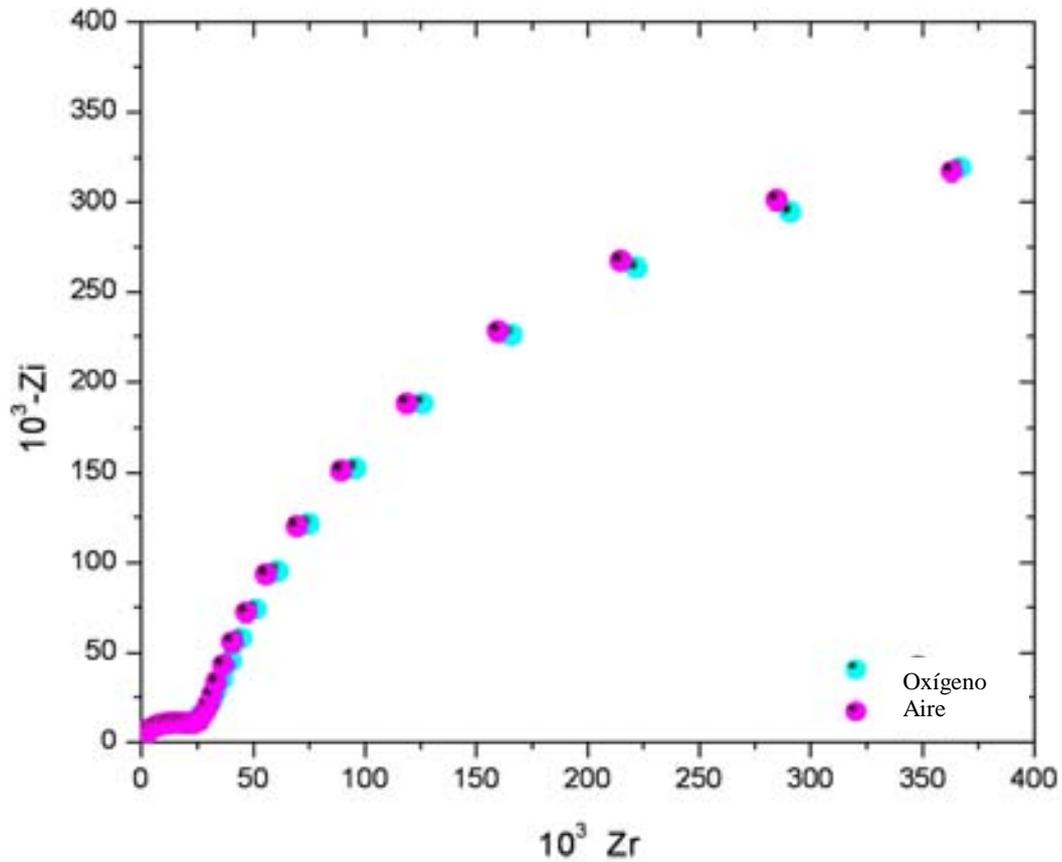


Fig. 27 Diagrama Nysquit para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$, en aire y oxígeno a 225°C, el semicírculo pequeño de la parte inferior izquierda se asocia con de bulto y el semicírculo de la parte inferior derecha corresponde a la frontera de grano.

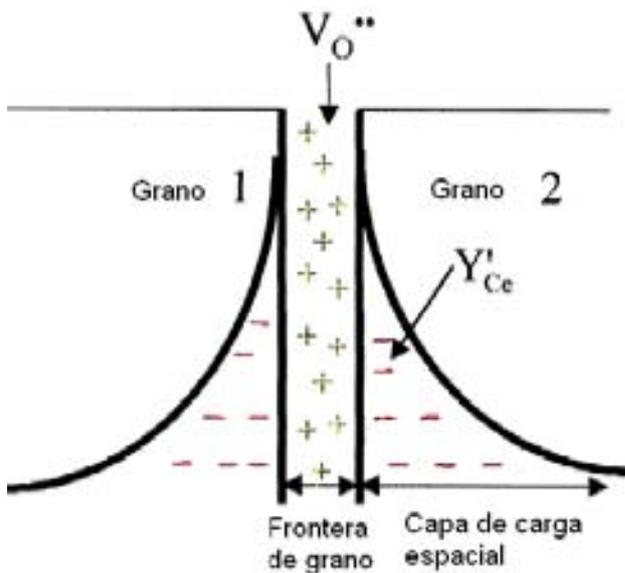


Fig. 28 Diagrama esquemático de las fronteras de grano en óxido de cerio dopado con itrio, se puede ver el ordenamiento de capas de carga espacial resultado de la segregación de los dopantes hacia las regiones adyacentes a la frontera de grano y el exceso de vacancias de oxígeno en las fronteras de grano.

En altas temperaturas los datos experimentales obtenidos se ajustaron con otro circuito equivalente, porque el semicírculo asociado al bulto que generalmente se encuentra a altas frecuencias (parte inferior izquierda) no se observa a partir de 375°C, fig. 29. Entonces el circuito equivalente usado consiste de una resistencia que sustituye al elemento CPE-R del bulto y la frontera de grano se ajusta con un componente clásico CPE-R, fig. 30.

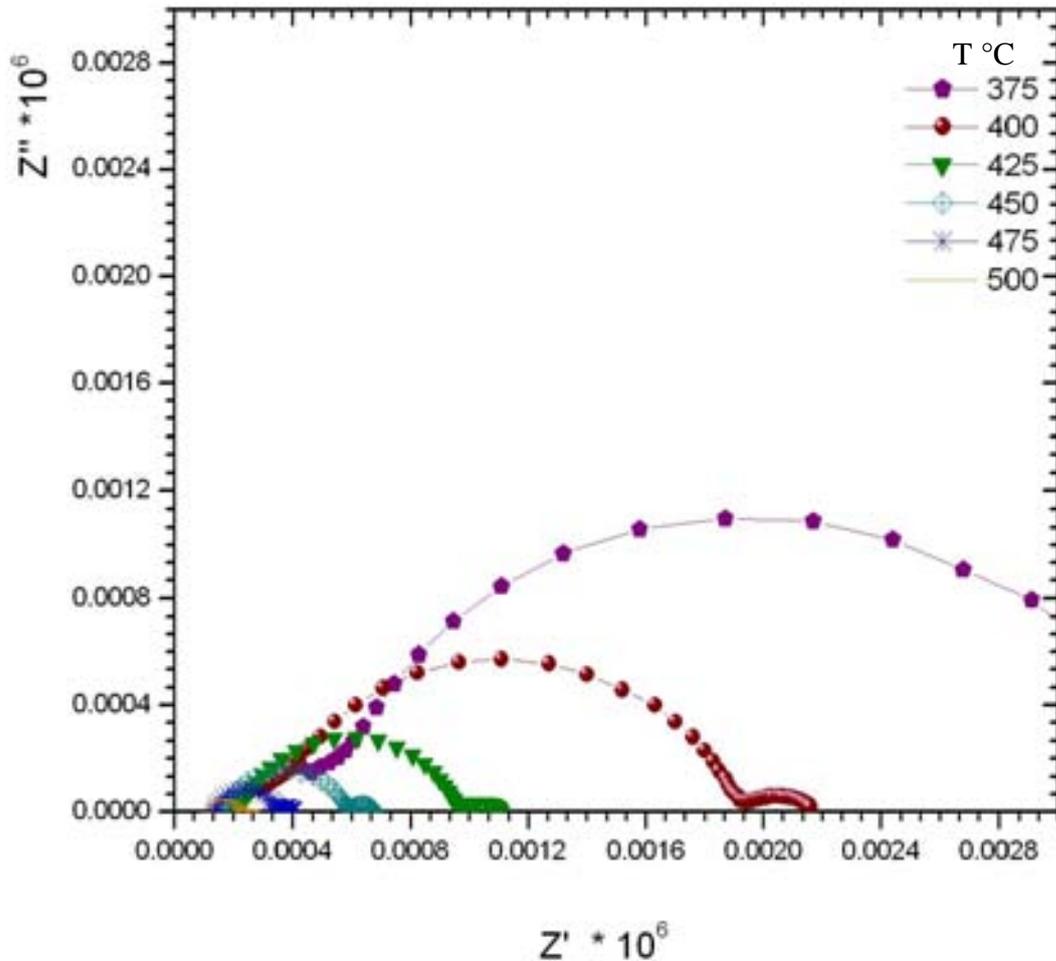


Fig. 29 Diagrama Nysquit para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2.6}$ en atmósfera de aire a altas temperaturas, en la parte inferior izquierda no se observa la contribución del interior de grano.

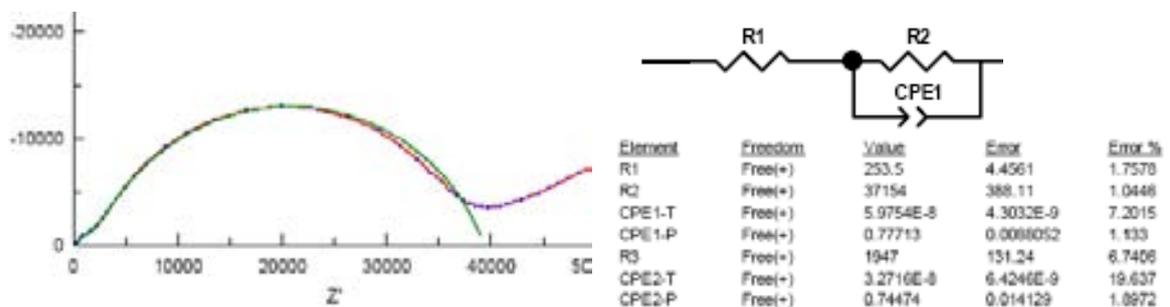


Fig. 30 Diagrama Nysquit experimental y ajustado para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2.6}$ en atmósfera de aire a 375°C.

La muestra de $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, sigue un comportamiento de acuerdo a la ley de Arrhenius (térmicamente activado), las ecuaciones del ajuste en aire y oxígeno se resumen en la tabla 9.

El óxido de cerio puro es un semiconductor tipo “n”, con una banda gap cercana a 4 eV [48], cuando este material se dopa el mecanismo de conducción cambia a transporte iónico y para conductores iónicos la energía de activación es aproximadamente 1 eV. Los valores de la energía de activación calculados son 1.04 eV para frontera de grano y para el bulto 0.75 eV, estos valores son indicio de un transporte eléctrico de naturaleza iónica.

En la tabla 9, se muestran algunos datos reportados [40,41] para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ con diferentes tamaños de partícula en atmósfera de aire, todas las energías de activación son muy cercanas a los valores obtenidos en este trabajo, se puede decir que independientemente del método de obtención la energía de activación varía ligeramente.

$$\sigma_v T = A e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}$$

Atmósfera	Zona	Factor pre-exponencial (ohm.cm) ⁻¹ /K	log (σ) a 500°C (ohm.m) ⁻¹	σ a 500°C (ohm.m) ⁻¹	Ea eV
Aire 1200°C/2h	Frontera de grano	1.107 x 10 ⁵	-0.90	0.1310	1.041
	Interior de grano	6.21 x 10 ⁴	-2.75	0.00175	0.747
Oxígeno 1200°C/2h	Frontera de grano	1.223 x 10 ⁵	-0.68	0.2080	1.040
	Interior de grano	5.81 x 10 ⁴	-2.90	0.00125	0.746
Edo. sólido 1600°C/5h [40], 3 μm	Frontera de grano	-----	-0.7460	0.1790	0.746
	Interior de grano	-----	-0.5782	0.2641	1.179
Edo. sólido 1500°C/5 h [41], 10 μm	Frontera de grano	1.605 x 10 ⁵	-5.39	4.07 x10 ⁻⁶	1.070
	Interior de grano	3.299 x 10 ²	-0.338	0.459	0.780

Tabla 9. Resultados de las ecuaciones de ajuste para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ en aire y oxígeno.

En las graficas de conductividad contra inverso de la temperatura en aire y oxígeno de la figuras 31 y 32 y en la tabla 9, se aprecia que la conductividad en bulto es dos órdenes de magnitud mayor que en la frontera de grano, algunas de la razones por las que ocurre este comportamiento se explicaron anteriormente, cabe resaltar que la conductividad en atmósfera de oxígeno es ligeramente mayor que en aire, esto obedece a que este tipo de materiales son sensibles a los cambios de la presión parcial de oxígeno [49].

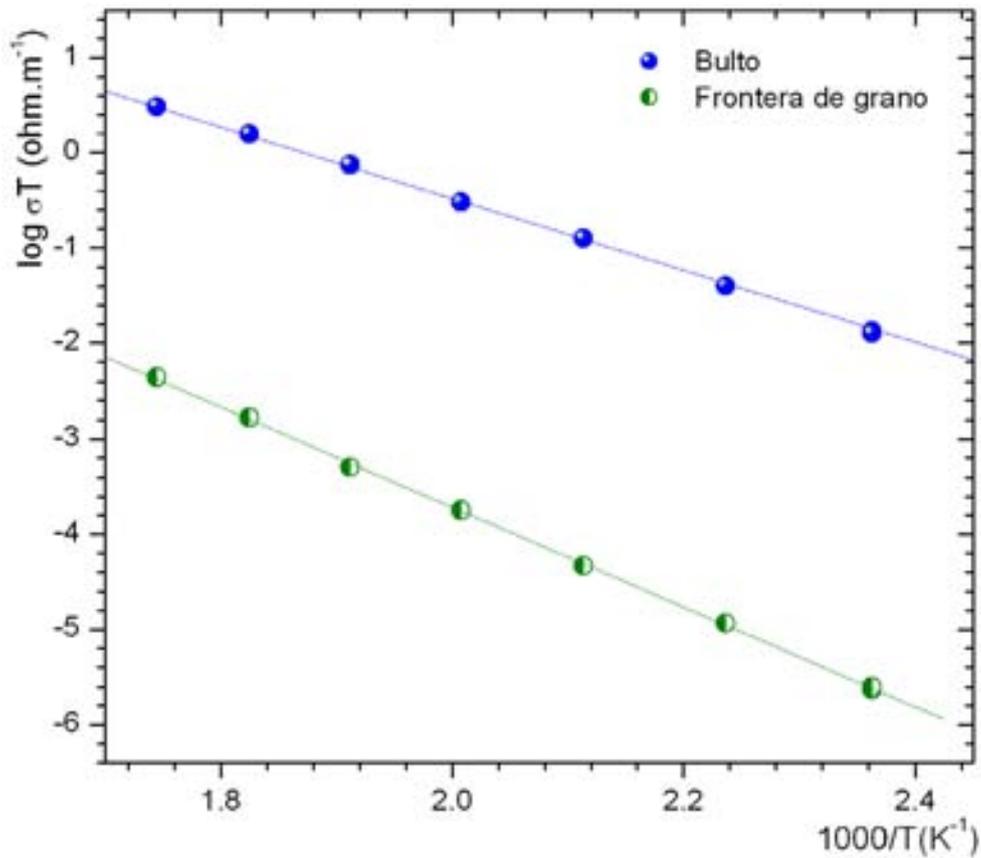


Fig. 31 . Gráfica de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para $\text{Ce}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ en aire

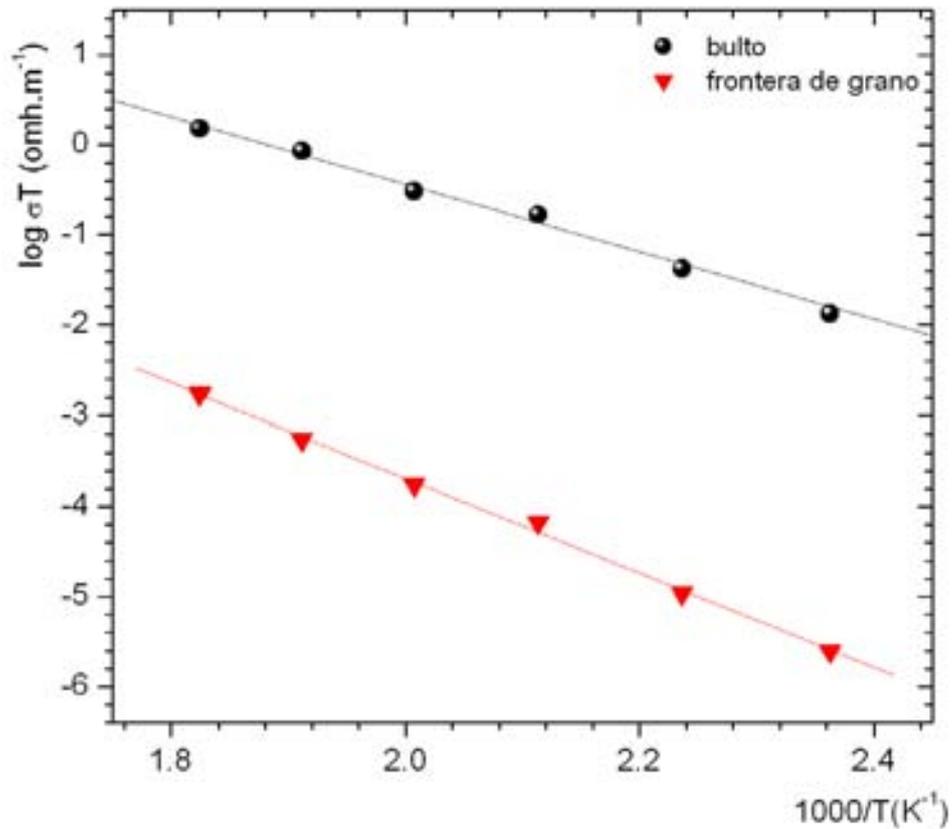


Fig. 32. Gráfica de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.6}$ en oxígeno

En la gráfica de la figura 33, se muestra el logaritmo de la conductividad contra el inverso de la temperatura de muestras con diferente tamaño de grano y composición $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.6}$. La muestra obtenida en este trabajo tiene un tamaño de grano sub-micrométrico y su conductividad es comparada con los resultados reportados por Zhang [40] (con tamaño de grano promedio de $3 \mu\text{m}$) y Chunyan [41] (con tamaño de grano promedio de $10 \mu\text{m}$), todos en atmósfera de aire. En dicha gráfica se puede observar que la conductividad en bulto no se ve afectada por el cambio de tamaño de grano ya que los tres resultados convergen, pero, en la frontera de grano sí es posible apreciar un cambio en la conductividad; la muestra con conductividad más baja en la frontera de grano corresponde a la que tiene un tamaño de partícula promedio de $10 \mu\text{m}$ (preparada por síntesis de estado sólido convencional y sinterizada a 1500°C por 5h), seguida de la muestra obtenida en este trabajo con tamaño de grano sub-micrométrico y por último la que tiene un tamaño de grano promedio de $3 \mu\text{m}$ (preparada por síntesis de estado sólido convencional que se sinterizó a 1600°C por 5h). La diferencia de conductividad en la frontera de grano para estas muestras se puede ver en la tabla 9.

La muestra que tiene menor conductividad en la frontera de grano ($4.07 \times 10^{-6} \text{ ohm.m}^{-1}$ a 500°C), reportada por Chunyan [41], muestra a lo largo de las fronteras de grano la acumulación de impurezas, según los resultados de microscopía electrónica de transmisión, esto produce que la conductividad se vea desfavorecida en esta zona.

La diferencia entre los valores de conductividad reportados por Zhang [40] y los obtenidos en este trabajo son de dos órdenes de magnitud (ver tabla 9), una de las razones que puede explicar esa diferencia es que posiblemente exista una acumulación de impurezas en las fronteras de grano y/o la formación de capas espaciales.

Sin embargo, podemos decir de acuerdo con los resultados obtenidos que no se encontró un efecto importante entre la conductividad y tamaño de grano, además, la conductividad de nuestro material está fuertemente dominada por la conductividad en el bulto.

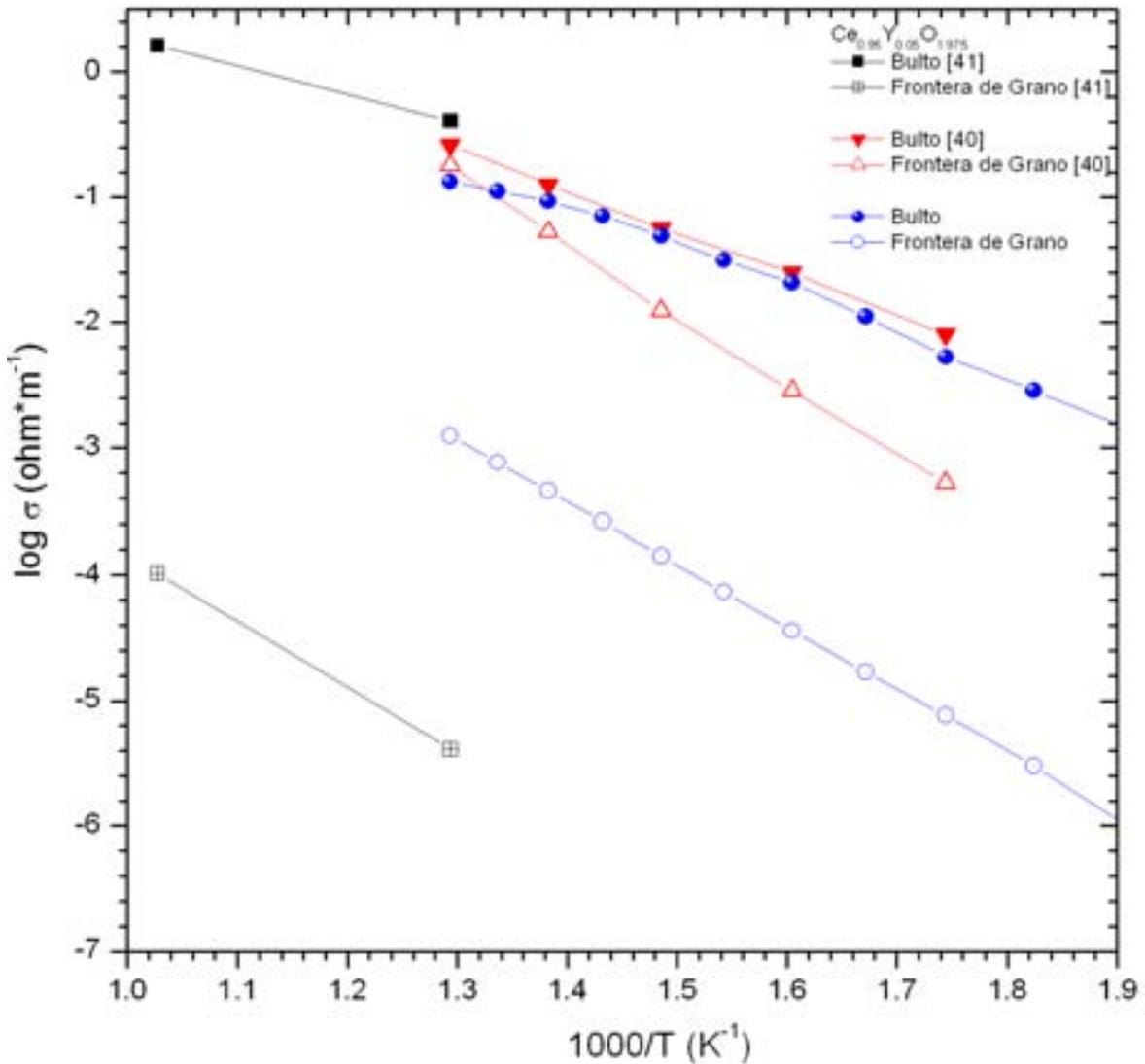


Fig. 33 . Gráfica de $\log(\sigma)$ vs $1/T$ para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, en esta gráfica se muestran comparan los resultados de tres diferentes tamaños de grano, $3\ \mu\text{m}$ [40], $10\ \mu\text{m}$ [41] y los obtenidos en este trabajo en aire.

PRUEBAS DE CORRIENTE DIRECTA CON CUATRO PUNTAS

La técnica de cuatro puntas fue usada para obtener la conductividad total de pastillas de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x= 0.05, 0.10$ y 0.15 de sustituyente en altas temperaturas.

En cada temperatura se ajustaron diferentes valores de corriente que van desde $10\mu A$ a $1mA$, para cada valor de corriente se midió la diferencia de potencial generada. El paso anterior se realiza con la finalidad de asegurarnos que la muestra presente un comportamiento óhmico en todo el intervalo de temperaturas.

Las muestras se colocaron en un sistema impermeable a gases administrando como atmósfera aire seco. Las temperaturas de trabajo fueron de $700^\circ C$ a $1000^\circ C$. Para asegurar que las muestras se encuentran en equilibrio con la atmósfera y la temperatura, se monitorearon curvas de estabilización, éstas consisten en aplicar una corriente constante y registrar los cambios del voltaje en función del tiempo. En la fig. 34, se muestra una curva de estabilización en función del tiempo para una muestra con composición $Ce_{0.9}Y_{0.10}O_{2-\delta}$ a $700^\circ C$.

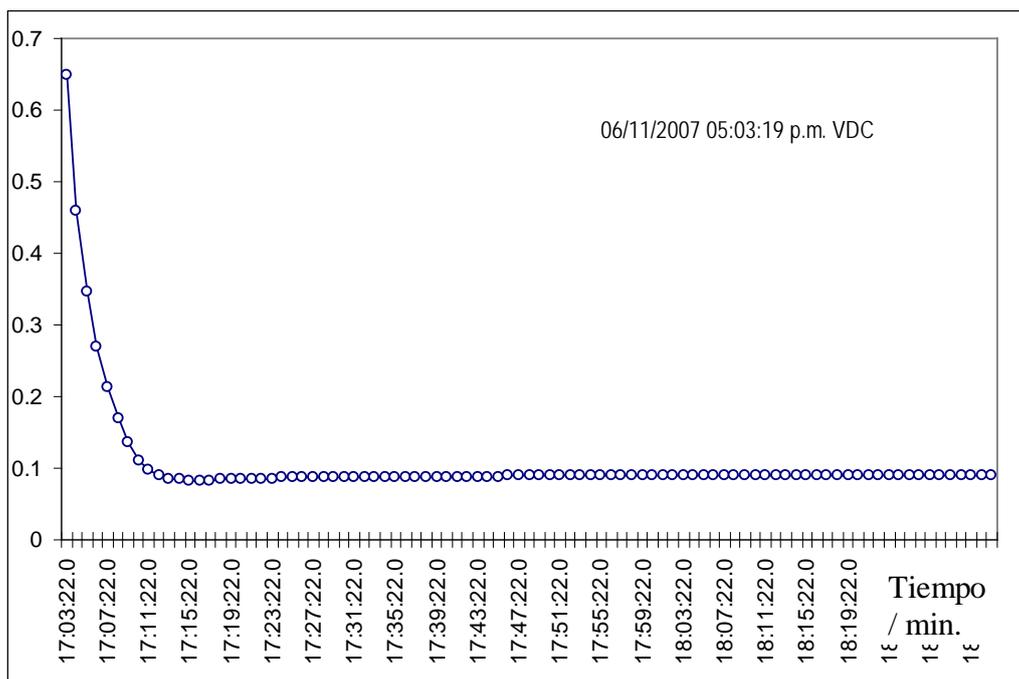


Fig. 34 Curva de estabilización de voltaje contra tiempo en atmósfera de aire seco para $Ce_{0.9}Y_{0.10}O_{2-\delta}$ a $700^\circ C$

En la fig. 35, se presenta la grafica de diferencia de potencial contra corriente para $Ce_{0.9}Y_{0.10}O_{2-\delta}$, como se puede apreciar el material muestra un comportamiento óhmico en todo el intervalo de temperaturas de trabajo, entonces de la pendiente se obtiene directamente la resistencia del material. Los

coeficientes de regresión para cada recta fueron siempre >0.999 . Cabe mencionar que todas las muestras presentaron el mismo comportamiento.

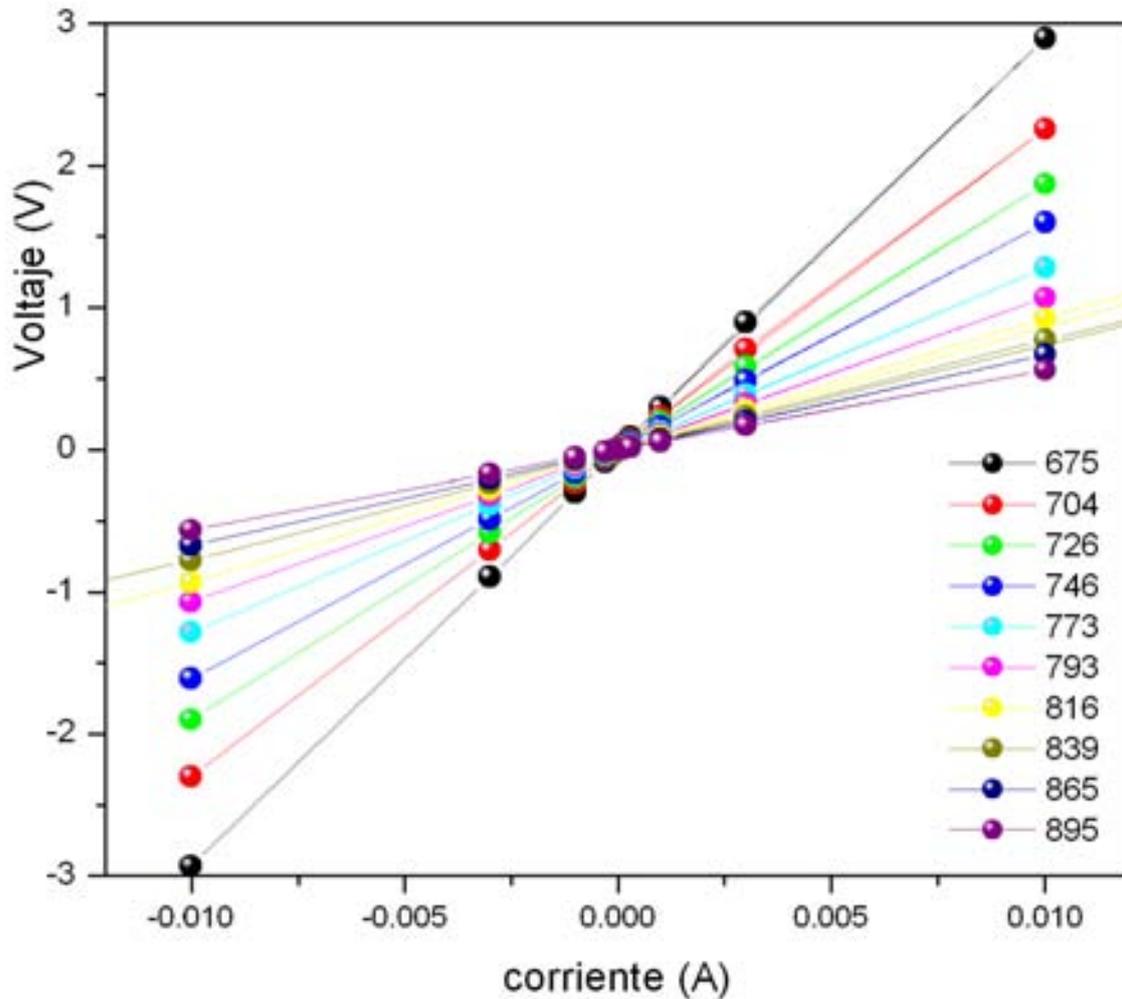


Fig. 35 V vs I para $\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. El comportamiento de la muestra es óhmico.

Las figuras 36, 37, y 38 muestran las gráficas de Arrhenius para la conductividad total de $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ con $x=0.05, 0.10$ y 0.15 , los valores de energía de activación calculados son $0.76\text{ eV}, 0.83\text{ eV}$ y 0.78 eV respectivamente. Los valores de la energía de activación son cercanos a 1 eV que corresponde a conductores iónicos [49].

Se encontró que la energía de activación cambia con la concentración de dopante con un valor mínimo para $\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, es importante aclarar que el máximo en la conductividad iónica no siempre está asociado con el mínimo en la energía de activación ya que el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius cambia con la concentración de dopante [18].

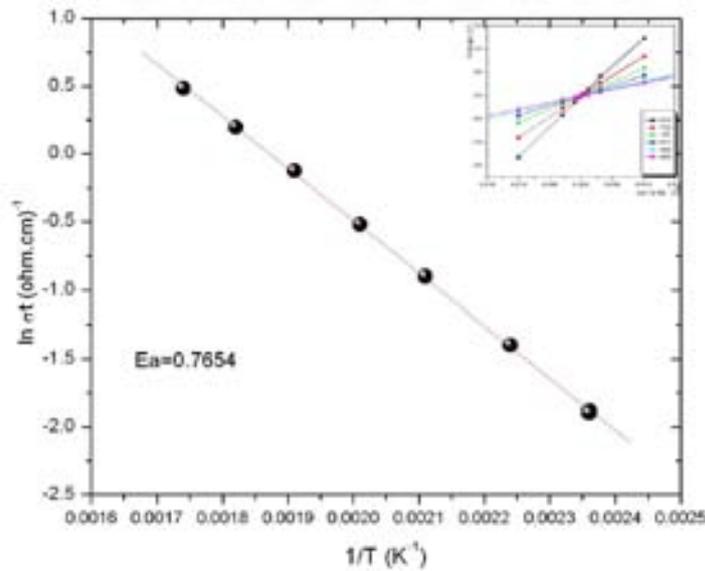


Fig.36 Gráfica tipo Arrhenius para $Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2-\delta}$, en el recuadro superior derecho se aprecia que la muestra sigue un comportamiento óhmico para todo el intervalo de temperaturas de trabajo. El valor de energía de activación es de 0.76 eV.

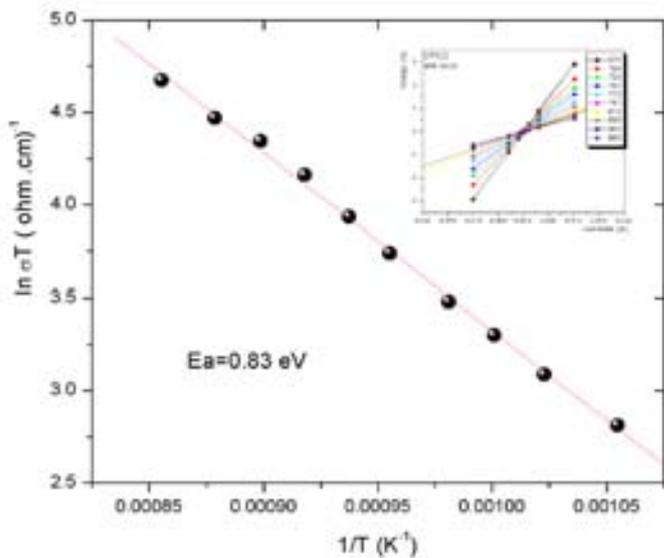


Fig. 37. Gráfica tipo Arrhenius para $Ce_{0.90}Y_{0.1}O_{2-\delta}$, en el recuadro superior derecho se aprecia que la muestra sigue un comportamiento óhmico para todo el intervalo de temperaturas de trabajo. El valor de energía de activación es de 0.83 eV.

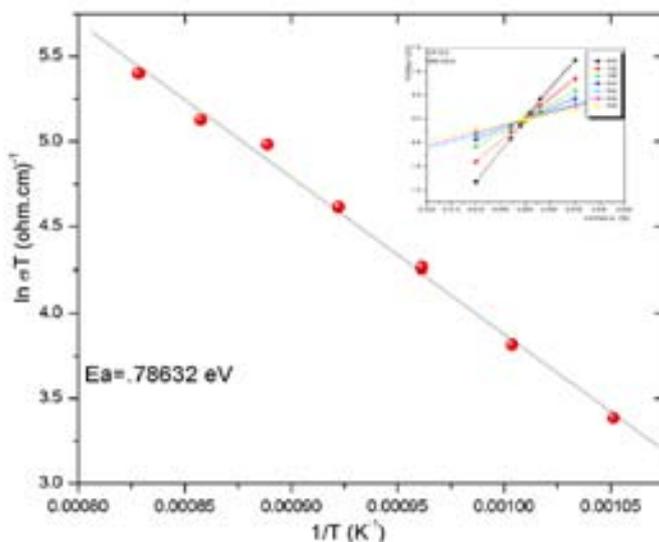


Fig38. Gráfica tipo Arrhenius para $Ce_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$, en el recuadro superior derecho se aprecia que la muestra sigue un comportamiento óhmico para todo el intervalo de temperaturas de trabajo. El valor de energía de activación es de 0.78 eV.

En la figura 39, se muestra la conductividad total de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0.05, 0.10, 0.15$ de sustituyente y de CeO_2 [8], en esta gráfica es posible observar como varía la conductividad en función de la cantidad de sustituyente (Y^{3+}). De acuerdo con los resultados a medida que se incrementa la cantidad del sustituyente la conductividad y el contenido de Ce^{3+} aumenta (ver resultados de EPR), lo cual muestra una dependencia de la conductividad con la concentración de Ce^{3+} presente, estudios previos han demostrado [51,52,53] que ha medida que disminuye el tamaño de partícula en óxido de cerio dopado es más fácil reducir Ce^{4+} , esto significa que el número de portadores de carga aumenta por ambos efectos (sustitución de Y^{3+} y reducción de Ce^{4+}), por consecuencia la conductividad total del material también lo hace. El Ce^{3+} se relaciona con la conductividad electrónica del material [54,55], entonces, podemos decir que existe una pequeña contribución de este tipo de conducción aunque no es la predominante, ya que en las gráficas no se observa un cambio de pendiente, los cambios de pendiente se asocian con un cambio en el mecanismo de transporte [58,59].

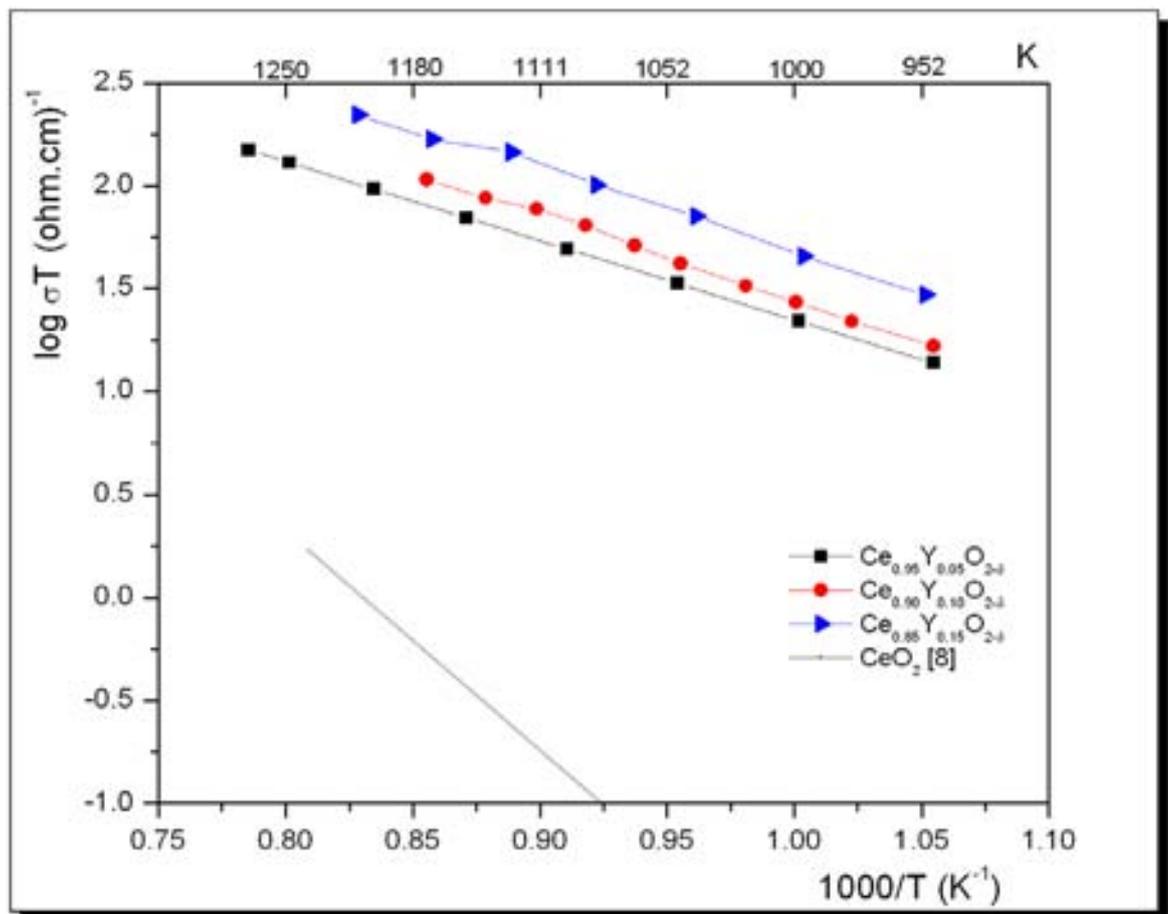


Fig. 39 Gráfica de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x= 0.05, 0.10$ y 0.15 , es claro que conforme se incrementa la cantidad del sustituyente la conductividad es favorecida.

En la figura 40, se muestra la gráfica de conductividad a 724°C y energía de activación en función de la cantidad de dopante. La muestra dopada al 15% presenta la máxima conductividad y la muestra dopada al 5% presenta el mínimo de energía de activación.

La energía de activación en óxido de cerio dopado [8], es la suma de la entalpía de migración de las vacancias (ΔH_m independiente del tipo de dopante) y la entalpía de asociación de defectos (ΔH_a).

$$E_a = \Delta H_m + \Delta H_a$$

La ΔH_m ha sido anteriormente estimada para óxido de cerio dopado con experimentos de resonancia magnética nuclear con un valor de 0.61 eV [50]. El valor de ΔH_a , varía con el tipo y concentración del dopante, en este trabajo hemos encontrado que el valor mínimo en la energía de activación es para 5% de sustituyente, esto significa que la energía de asociación de defectos es menor para esta composición.

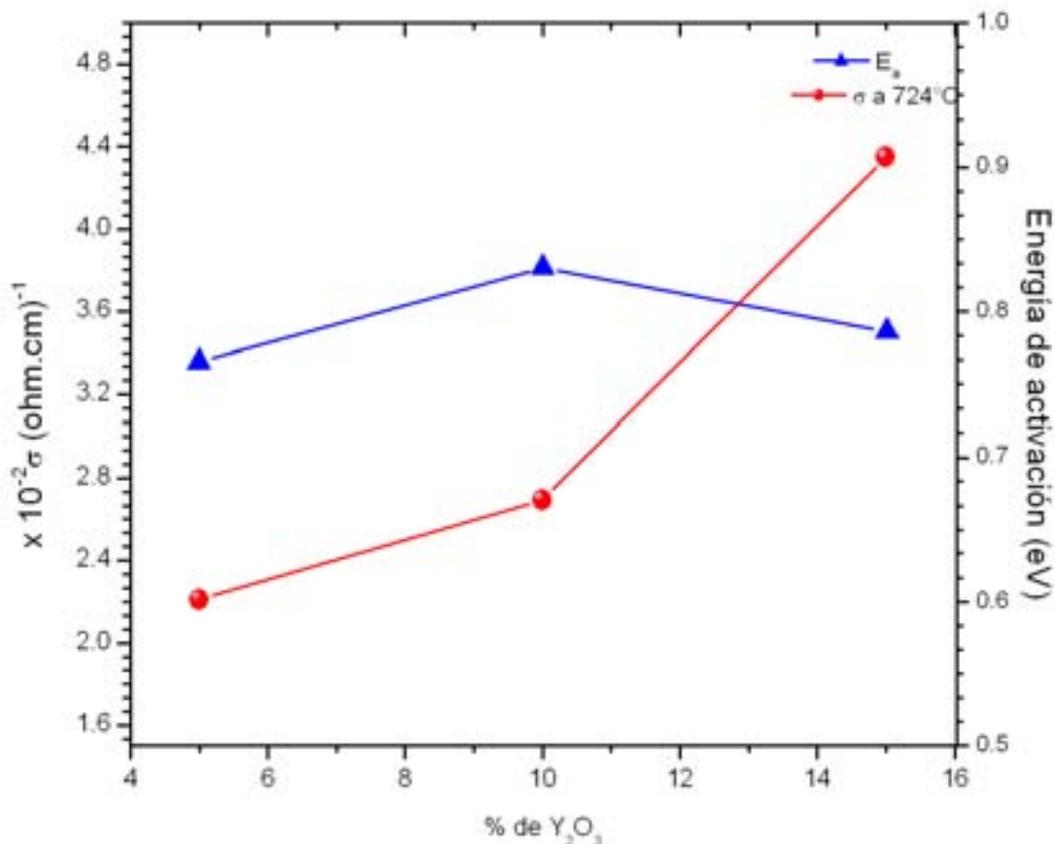


Fig. 40. Gráfica de conductividad y energía de activación contra la cantidad de dopante para $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0.05, 0.10$ y 0.15 .

Conclusiones

Uno de los objetivos principales de este trabajo ha sido explorar diferentes rutas sintéticas para la obtención de cerámicas densas de la solución sólida $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0.05, 0.10, 0.15$; de manera paralela se ha considerado que la obtención de dichos sólidos con tamaños de grano en escala nanométrica representa una oportunidad de conocer el efecto del tamaño de grano y de las fronteras entre los mismos en las propiedades de transporte eléctrico.

Entre las alternativas de síntesis se han ensayado, *la síntesis por combustión, por coprecipitación y la combustión de geles de acrilamida*. Por los tres métodos de síntesis fue posible la obtención de polvos constituidos por cristalitos de tamaño nanométrico, sin embargo, la síntesis por combustión mostró ser una excelente ruta para la obtención de muestras de muy buena densidad y mediante ésta es también posible preservar la condición de agregados nanométricos, aún en la condición de sinterizados.

Durante la realización de este trabajo fue también posible establecer una relación entre la microestructura de los polvos y sus propiedades durante el sinterizado. Para polvos provenientes de la coprecipitación y combustión de geles de acrilamida se obtienen aglomerados de gran tamaño, que durante el conformado limitan el contacto íntimo entre las partículas, motivo por el cual no fue posible la obtención de muestras con altos valores de densidad. Por otra parte, el comportamiento de los polvos de combustión es distinto ya que partimos de polvos muy poroso con estructura arborescente, esta estructura porosa evoluciona durante el sinterizado hasta formar sólidos densos constituidos por granos perfectamente facetados que tienen una distribución estrecha en el tamaño de grano (100- 200 nm) y escasa porosidad.

Para que un material sea considerado de buena calidad en una celda combustible de óxido sólido debe cumplir varios criterios como son: tener una densidad relativa alta, poseer impermeabilidad a los gases, ser resistente al choque térmico, presentar altos valores de conductividad iónica en altas temperaturas y además deben ser económicamente procesable. Las muestras preparadas presentan todas estas cualidades, por lo tanto, son excelentes candidatos para su uso en estos dispositivos.

Por la técnica de resonancia paramagnética electrónica fue posible detectar en muestras sinterizadas de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0.05, 0.10, 0.15$ pequeñas cantidades de Ce^{3+} ; esta especie está asociada con la conductividad electrónica del óxido de cerio. Si bien las cantidades de Ce^{3+} presentes pueden ser consideradas como trazas, éstas podrían representar varias desventajas en el uso de este material en dispositivos electroquímicos donde la conductividad iónica debe ser la

predominante, como lo son los electrolitos de las celdas combustibles de óxido sólido. En esta dirección es importante replantear las condiciones de equilibrio que hagan que se minimice la presencia de dicha especie. Por otra parte, un material con conductividad mixta puede ser usado como electrodo en estos dispositivos.

Por la técnica de espectroscopía de impedancias para $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0.05$, se pudo mostrar que la conductividad del bulto es dos órdenes de magnitud mayor que aquella asociada con la de las fronteras de grano, esto ocurre debido al importante aumento de interfaces. En las fronteras de granos existen fenómenos que no ocurren con las muestras con un tamaño de grano micrométrico, tales como la formación de una capa de carga y/o segregación de dopantes que parecen dificultar los procesos de transferencia de carga. Comparando los resultados obtenidos con reportes anteriores, encontramos que la conductividad de bulto no se ve importantemente afectada por el tamaño de grano, como sí ocurre con la conductividad de frontera de grano. Sin embargo, no se pudo determinar una dependencia entre la conductividad en la frontera de grano y el tamaño de los mismos. Entonces, la conductividad de los materiales preparados está dominada por los fenómenos asociados al bulto de los sistemas preparados.

La caracterización eléctrica por pruebas de corriente directa se determinó la conductividad total de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ con $x=0.05, 0.10, 0.15$, a medida que se incrementa la cantidad del sustituyente la conductividad aumenta; dicho incremento en la conductividad se ha asociado con una conductividad electrónica ligada al número de portadores de carga que se generan durante las sustituciones químicas.

REFERENCIAS

- 1) Casabó G.J., "Estructura y enlace químico". Editorial Reverté S.A., 1996.
- 2) Borm J.A., Berube D., *Nanotoday*, 3,(2008), 56-59.
- 3) Hosono H., Mishima Y., Takezoe H., MacKenzie K. J.D., Takezoe H., "Nanomaterials", Elsevier, 2006, Cap. 3 y 4.
- 4) Williams D., *Biomaterials*, 29, (2008), 1737-1738.
- 5) Steele B.C.H., *Solid State Ionics*, 129, (2000), 95-110.
- 6) Goodenough J.B., *Nature*, 404, (2000), 821-823.
- 7) Yanagida The Chemistry of ceramics. John Wiley & Sons, ChiChester, 1996, 58-73p.
- 8) Inaba H., Tagawa H., *Solid State Ionics*, 83, (1996), 1-16.
- 9) Steele B.C.H., *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, ed. T.Takahashi, World Scientific, Singapore, 1989.
- 10) Laurent K., Wang G.Y., Tusseau-Nenez S., Leprince-Wang Y., *Solid State Ionics*, 178, (2008), 1735- 1739.
- 11) Atkinson A., Barnett S., Gorte R.J., Irvine J.T.S., Mcevoy A.J., Mogensen M., S.C. Sighal, Vohs J., *Nature*, 3, (2004), 17.
- 12) Smart L., Moore E., "Química del estado sólido: una introducción". Addison Wesley Iberoamericana, 1995.
- 13) Trovarelli A. *Catalytic Properties of ceria*, Università di Udine, 1996, 439-520.
- 14) Chiang Y.M., Lavik E.B., Blom D.A., *NanoStructured Materials* 9, (1997) 633.
- 15) Kilner J.A., Steele B.C.H., "Nonstoichiometric Oxides, Academic Press, 1981, 233-245 p.
- 16) Yahiro H., Eguchi K., Arai H., *Solid State Ionics*, 36, 1989, 71.
- 17) Yahiro H., Ohuchi T., Eguchi K., Arai H.. *J. Mater. Sci.* 23, 1988, 1036.
- 18) Da Yu Wang, D.S. Park, J. Griffith, A.S. Nowik, *Solid State Ionics* 2 (1981) 95.

- 19) Fabor J., Geoffroy C., Roux A., Sylvestre A., Abelard P., Appl. Phys. A49, (1989), 225.
- 20) Ruiz T. E., Sirman J.D., Baikov M.Y., Kilner J., Solid State Ionics, 113-115, 565, (1998).
- 21) Zhu B., Albinsson I., Adersson C., Borsand K., Nilsson M., Mellander B.E., Electrochem. Commun. 8 (3), (2006), 495-498.
- 22) Kilner J., Benson S., Lane J., Walle D., Ceramic ion conducting membrane for oxygen separation, Ceramic Ion Conducting Membranes Group, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London 2000.
- 23) <http://www.fuelcell.no/index.htm>
- 24) Mogensen M., Sammes N. M., Tompsett G. A., 129, (2000), 63-94.
- 25) Bellino M. G., Lamas D. G., de la Reza W. N., Advanced Functional Materials, 16, (2006), 107-113.
- 26) Suzuki T., Kosacki I., Anderson U.H., Solid State Ionics, 151, (2002), 111-121
- 27) Ruiz T. E., Benitez R. A., Gómez R. S., Angeles R.M., Journal Electrochem, Soc., 154(4), (2007), A258-A262.
- 28) Purohit R.D. , Sharma B.P., Tyagy A. K., Mater. Res. Bull, 36, (2001), 2711.
- 29) Sin A., Odier P., Nuñez-Regueiro M., Physica C 330,2000, 9-18.
- 30) Sin A, Dubitsky Y., Zaopo A., Arico A.S., Gullo L., La Rosa D., Siracusano S., Antonucci V., Oliva C., Ballabio O., Solid State Ionics, 175,2004, 361-366.
- 31) Odier P., Sin A., Adv., Mater. 2000, No.9, 649-651.
- 32) Dean, J.A. Lange's Handbook of chemistry. McGraw Hill Inc. fifteen edition 1999 tabla 5.23.
- 33) Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. Pergamon Press, (1974), Capitulo IV.
- 34) Dean, J.A. Lange's Handbook of chemistry. McGraw Hill Inc. fifteen edition 1999 tabla 5.23.
- 35) Hwang J.H., Mclachlan D. S., Mason T.O. Journal of electroceramics, 3:1,1999, 7-16.

- 36) Caulfield M.J., Hao X., Qiao G. G., Solomon D.H.. "Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide" . *Polymer*,(2003),44, 1131-1337.
- 37) Caulfield M.J., Hao X., Qiao G. G., Solomon D.H.. "Degradation on polyacrylamides. Part II. Polyacrylamide gel" . *Polymer*,(2003),44,3817-3826.
- 38) Puroith, R.D., Sharma B.P., Tyagy A.K., *Mater. Res. Bull.* 36, (2001) 2711-2721.
- 39) Hwang Jin-Ha, Mclahlan D.S., Mason T.O. Brick, *Journal of electroceramics*, 3:1, 7-16,1999.
- 40) Zhang, T.S., Ma J., Huang H.T., Hing P., Xia Z.T., Chan S. H., Kilner J. A., *Solid State Sciences* 5 (2003) 1505-1511.
- 41) Chunyan T., Siu-Wai C., *Solid State Ionics*, 134, (2000), 89-102
- 42) Maier J., *Solid State Ionics*, 157, (2003), 327-334.
- 43) Knauth P., *Solid State Ionics*, 177, (2006), 2495-2502.
- 44) Rupp L.M., Gauckler J.L., *Solid State Ionics*, 177, (2006), 2513-2518.
- 45) Gerhardt R., Nowick A.S., Mochel E.M., Dumlér I., *J. Amer. Ceram. Soc.* 69 (9), (1986), 647.
- 46) Tschöpe A. *Solid State Ionics*, 139, (2001), 267-280.
- 47) Verkerk M.J., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J., *J. Mater. Sci.*, 17, (1982), 3113.
- 48) Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Kopitsa G.P., Baranchikov A. E., Tretyakov Y.D., *Inorganic Materials*, 44, (2008), 272-277.
- 49) Dietrich W., High conductivity, solid ionic conductors, recent trends and applications, ed. Takehiko Takahashi, 1989.
- 50) Fabor J., Geoffroy C., Roux A., Sylvestre and P. Abelard, *Appl. Phys.* A49, (1989), 225.
- 51) Tschöpe A., Sommer E., Birringer R., *Solid State Ionics*, 139, (2000), 255.
- 52) Chiang Y.M., Lavik E.B., Kosacki I., Tuller H.L., Ying Y., *Journal Electroceramics*, (1997), 1, 7.
- 53) Kim S., Maier J., *Electrochem. Soc.*, (2002), 149, J73.

- 54) Ou R. D., Mori T., Takahashi M., Zou J., Drennan J., Ye F., Auchterlonie G., *Electrochemical and Solid State Letters*, 10 (1), (2007), P1-P3.
- 55) Steele B.C.H., *Solid State Ionics*, 129,(2000),95-110.
- 56) JPDS, International Centre for Diffraction Data, 2001, ICSD # 072155, 028808, 028809 ,028810.
- 57) Denton R. A., Ashcroft W. N., *The American Ceramic Society, Physical Review A*, 43, 6, 3162- 3164.
- 58) Tuller H.L., Nowick A.S., *J. Electrochem. Soc.*,122, (1975), 225.
- 59) Estell T.H., Flengas S.N., *J. Electrochem. Soc.*,116, (1969), 771.
- 60) Macdonald R., Barsoukov E., *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*. Second edition John Wiley & Sons Inc., 2005.
- 61) Irvine T.S., Sinclair C.D., West R. A. *Adv. Mater.*3 (1990) 132-139.
- 62) Chistie G.M., van Berkel F.P.F., *Solid State Ionics*, 83, (1996), 17-27.
- 63) Rolison R.D., Dunn B., *J. Mater. Chem.*, (2001),963-968.
- 64) Wang F.H., Liu S., Shang J., Zhou Y., Li Z., Yang J., *Surface Science*, 2008, in press.
- 65) Stankiewicz B., *Applied Surface Science*, 254, (2008), 4380-4385.
- 66) http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1_6.htm
- 67) Rogalski M., Palmer S., *Solid State Physics*, Gordon and Breach Science Publishers, 2000, 429p.
- 68) Altshuler A. and Kozirev B. M., *Electron Paramagnetic Resonance*. Academic, New York, 1964
- 69) Carrington A. and McLachlan A., *Introduction to Magnetic Resonance*. Harper and Row, London, 1967
- 70) Segal D. "Chemical synthesis of advanced materials". Cambridge University Press., 148-155.
- 71) Ruiz T. E., Sirman J.D., Baikov M.Y., Kilner J. A., *Solid State Ionics*, (1998),113-115, 565-569p.
- 72) Tsunekawa S., Sahara R., Kawazoe Y., Ishikawa K., *Applied surface science*, 152, (1999), 53-59.
- 73) Dutta P., Pal S., Seehra M.S., *Chem. Mater.*, 18, (2006), 5144-5146.