



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS SÓLIDOS BASADOS EN
CERIA PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS DE
TEMPERATURA INTERMEDIA (SOFC-IT)

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :
PAOLA ELIZABETH RAMOS ALVAREZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES
FACULTAD DE QUIMICA

DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CDMX, DICIEMBRE, 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

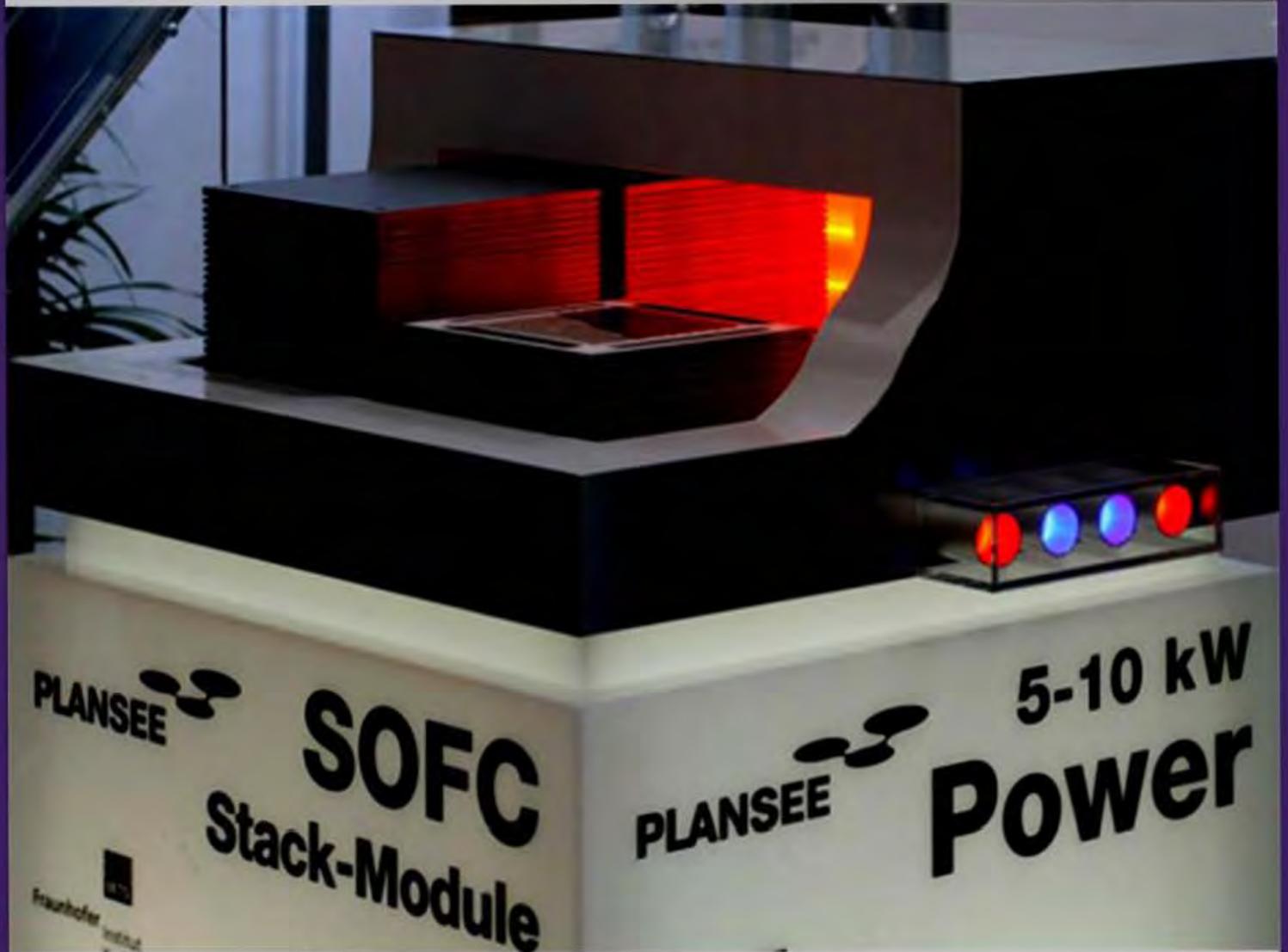
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

A mi esposo y a mi pequeño hijo

A mis padres

Los quiero



PAOLA ELIZABETH
RAMOS ALVAREZ

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS SÓLIDOS BASADOS EN CERIA PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS DE TEMPERATURA INTERMEDIA (SOFC-IT)

ÍNDICE

1 CELDAS

INTRODUCCIÓN	7
1.1 HISTORIA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE	7
1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE	8
1.2.1 Tipos de Celdas de Combustible.....	10
1.2.2 Beneficios de las Celdas de Combustible	14
1.3 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS: <i>SOFC (SOLID OXIDE FUEL CELL)</i>	15
1.3.1 Ventajas y Desventajas de una <i>SOFC</i>	18
1.3.2 Celda de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia: <i>IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell)</i>	20
1.3.3 Electrolitos utilizados en las Celdas tipo <i>SOFC</i>	21
BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 1	24
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	25

OBJETIVO DE LA TESIS

OBJETIVO GENERAL	27
OBJETIVOS PARTICULARES	27

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 COMPORTAMIENTO TÉRMICO	30
2.1.1 Análisis Termogravimétrico, <i>TGA</i> y Calorimetría Diferencial de Barrido, <i>DSC</i>	30
2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	32
2.2.1 Difracción de Rayos-X, <i>DRX</i>	32
2.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	34
2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido, <i>SEM</i>	35
2.3.2 Análisis elemental por discriminación de energía, <i>EDS</i>	37
2.3.3 Microscopía electrónica de Transmisión, <i>TEM</i>	39
2.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica, <i>AFM</i>	42

2.4 ÁREA SUPERFICIAL	45
2.4.1 Método de Brunauer-Emmet-Teller, <i>BET</i>	45
2.5 DENSIDAD	48
2.5.1 Método de Arquímedes	48
2.6 CONDUCTIVIDAD	49
2.6.1 Espectroscopia de Impedancias, <i>EI</i>	49
2.6.2 Modelo de Brick Layer, <i>BLM</i>	53
2.6.3 Preparación y enmascarillado de las pastillas	57
BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 2	58
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	59

3 PROPIEDADES Y SÍNTESIS DE LA CERIA

3.1 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS	63
3.1.1 Ceria	63
3.1.2 Estructura cristalina de la ceria	64
3.1.3 Mecanismo de transporte en la ceria	66
3.1.4 Notación de Kröger-Vink.....	69
3.1.5 Defectos en la ceria	69
3.1.6 Conductividad iónica en la ceria	72
3.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE CERIA DOPADA	74
3.2.1 Sol-Gel	76
3.2.1.1 Método Pechini	78
3.2.1.2 Preparación de los compuestos basados en ceria vía Pechini	79
3.2.2 Método de Auto Propagación Inducida: Combustión	83
3.2.2.1 Preparación de los compuestos basados en ceria por combustión	86
3.2.3 Síntesis asistida por Microondas	89
3.2.3.1 Calentamiento por Microondas.....	91
3.2.3.2 Preparación de la síntesis asistida por Microondas	95
BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 3	98
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	100

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	103
4.1.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini	103
4.1.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión	109
4.1.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas.....	113
4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO	115
4.2.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini	116
4.2.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión	118
4.2.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas.....	120
4.2.4 Análisis de estabilidad térmica de los compuestos	121
4.3 ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO BET	123
4.3.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini	123
4.3.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión	126
4.3.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas.....	127
4.3.4 Comparación de resultados	129
4.4 CONTRACCIÓN DE TAMAÑO Y VARIACIÓN EN DENSIDAD	131
4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	135
4.5.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini	136
4.5.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión	140
4.5.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas.....	143
4.5.4 Comparación de resultados	146
4.6 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	149
4.6.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini	149
4.6.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión	154
4.6.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas.....	156
4.6.4 Medición de los tamaños de grano d_g y el espesor de la frontera de grano δ_g	158
4.7 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN	160
4.7.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini	160
4.7.2 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas.....	162
4.8 PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA CERIA DOPADA $CE_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$	165

4.8.1 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por el método Pechini	165
4.8.2 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por el método de combustión	171
4.8.3 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas.....	173
4.8.4 Conductividad relacionada a la microestructura	175
4.8.5 Comparación de resultados	176
BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 4	182
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	183
5 CONCLUSIONES	188
6 AGRADECIMIENTOS	191
7 PUBLICACIONES ACADÉMICAS	193
8 ARTICULO	196



1 CELDAS

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Historia de la Celda de Combustible

1.2. Celdas de Combustible

1.2.1. Tipos de Celdas de Combustible

1.2.2. Beneficios de las Celdas de Combustible

1.3. Celda de Combustible de Óxidos Sólidos: *SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)*

1.3.1. Ventajas y desventajas de una *SOFC*

1.3.2. Celda de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia: *IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell)*

1.3.3. Electrolitos utilizados en las Celdas tipo *SOFC*

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

INTRODUCCIÓN

La necesidad de una forma de conversión de energía limpia y eficiente es un reto económico y tecnológicamente crítico. Las celdas de combustible son un camino prometedor para la generación de energía eléctrica a partir de una variedad de combustibles a base de hidrógeno de bajo impacto ambiental y alta eficiencia, lo cual juega un rol importante en el futuro de la generación de energía limpia [1-2].

Abastecer de energía eléctrica y un buen transporte a la sociedad es una necesidad fundamental. Estos dos sectores están relacionados profundamente con el consumo masivo de energía. Un problema urgente y continuo en el siglo XXI es la conservación de recursos energéticos y la reducción de emisión de CO₂ y otros contaminantes como NO_x, SO_x, etc.; por ello es indispensable la construcción de sistemas avanzados que sean eficientes y libres de residuos altamente contaminantes [3], tales como las Celdas de Combustible.

La optimización de estos dispositivos requiere la búsqueda de nuevos materiales cerámicos nanoestructurados que logren una reducción en la temperatura de funcionamiento de las Celdas, lo cual directamente reducirá costos de fabricación, aumentando la potencia de salida y vida media de la celda. Esto, puede lograrse mejorando el material utilizado como electrolito en las llamadas Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC por sus siglas en inglés *Solid Oxide Fuel Cell*) tratando de obtener una conductividad iónica del orden de 10⁻¹ Scm⁻¹ en el rango de funcionamiento de temperaturas intermedias (500 – 800°C) manteniendo una temperatura suficientemente alta para que exista reforme interno, ya que, actualmente dicha conductividad se logra a altas temperaturas (~1000°C). En esta tesis tenemos como objetivo principal la optimización de electrolitos de ceria dopados con samario y gadolinio partiendo de diversos métodos de síntesis, obteniendo materiales nanoestructurados de alta pureza y homogeneidad, con lo cual se espera incrementar la conductividad iónica de estos materiales, haciendo posible el funcionamiento de estos dispositivos en el rango de las temperaturas intermedias.

1.1 Historia de la Celda de Combustible



El descubrimiento de la Celda de Combustible se remonta a los años 1800's cuando Sir William Grove las descubrió en 1839. Posteriormente en la primera mitad del siglo XX, los científicos descubrieron distintos tipos de celdas utilizando diversos combustibles y electrolitos. Sin embargo, no fue sino hasta 1959 que Francis T. Bacon demostró satisfactoriamente la viabilidad de la primera Celda de Combustible en operación [4].

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico fueron utilizadas por la NASA en los años 60's. Estos sistemas fueron usados en la misiones Gemini y Apollo durante vuelos espaciales; sin embargo al utilizar hidrógeno y oxígeno puro como gases reactantes las celdas eran de pequeña escala lo cual las hacía bastante costosas y no comercialmente viables. El interés de la NASA y la crisis energética de 1973 impulsaron el desarrollo de esta nueva tecnología. Desde entonces, la investigación de las celdas de combustible ha ido en aumento utilizándose exitosamente en una amplia variedad de aplicaciones [5].



1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las Celdas de Combustible son dispositivos capaces de convertir energía química directamente en electricidad debido a la combinación electroquímica de un combustible y un oxidante sin que medie ningún proceso de combustión, Figura 1.1. En un proceso convencional, la energía química del combustible es transformada en energía mecánica. A diferencia de las máquinas de combustión cuya eficiencia está regida por el ciclo de Carnot y limitada por la temperatura, la eficiencia teórica de las celdas de combustible está dada por las leyes de Faraday, que relacionan directamente la corriente producida en una reacción electroquímica con la cantidad de material reactivo, es decir, con la cantidad de combustible. Así, en teoría, cada molécula de gas hidrógeno producirá dos electrones libres y junto con un átomo de oxígeno reducido se generará una molécula de agua. Tal reacción electroquímica es exotérmica, por lo que el calor desprendido puede ser utilizado para aumentar la eficiencia de la celda (cogeneración). Al lograr altas eficiencias durante la generación de electricidad y presentar muy bajas o nulas emisiones contaminantes cuando el combustible es hidrógeno, hacen que las celdas de combustible sean candidatos ideales para la generación de energía eléctrica [6]. En las Celdas de Combustible la conversión directa permite obtener mayores eficiencias (35 – 85%) al no requerir etapas intermedias en el proceso [7-9] Figura 1.2.

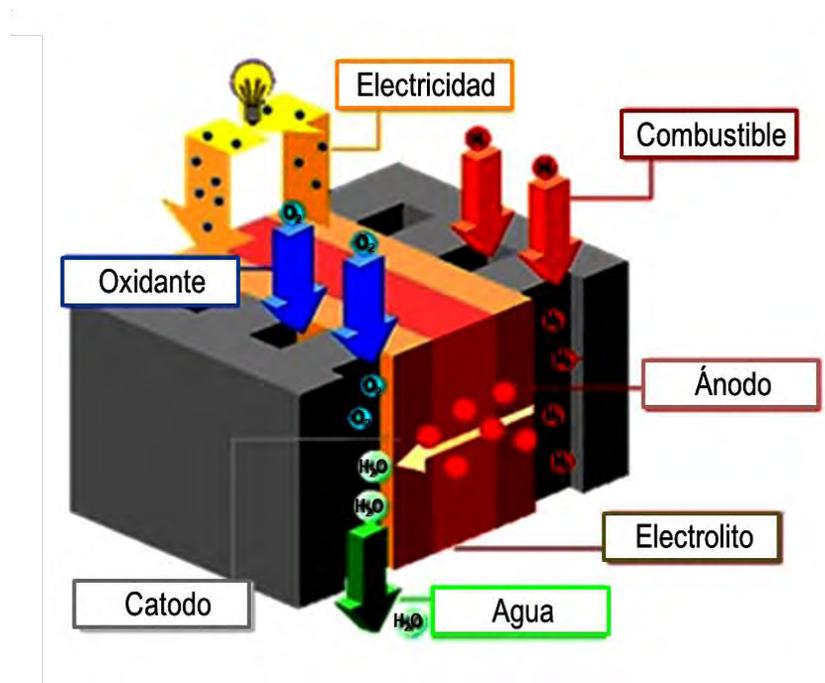


Figura 1.1. Diagrama de una Celda de Combustible.

Debido a la gran variedad de materiales que las componen es posible el uso de distintos combustibles; cualquier combustible (si incluye hidrógeno en su composición) puede ser reformado.

Pueden emplearse para este proceso gas natural, carbón gasificado, gasóleo o metanol y debido a su alta eficiencia, las cantidades emitidas de CO_2 son muy inferiores a los sistemas de combustión interna (100 a 1000 veces más limpias), además no emiten óxidos de nitrógeno como estos últimos [10]. Son muy silenciosas debido a que no presentan partes móviles, y por ello tampoco requieren de un excesivo mantenimiento al no sufrir desgaste mecánico; la falta de movimiento permite un diseño más simple, una mayor fiabilidad y operatividad. La ausencia de ruido permite que se puedan colocar en un lugar muy próximo al que se consume la energía eléctrica, existiendo la posibilidad de realizar diseños a la medida de cada necesidad, lo que reduce las pérdidas óhmicas por efecto joule en su distribución. Además, las Celdas de Combustible pueden generar potencia continuamente a diferencia de generadores de seguridad, motores diesel o ininterrumpidos y, al capturar el calor residual generado por la reacción electroquímica de la celda, éste puede emplearse para aumentar la eficiencia terminal de la misma por cogeneración.

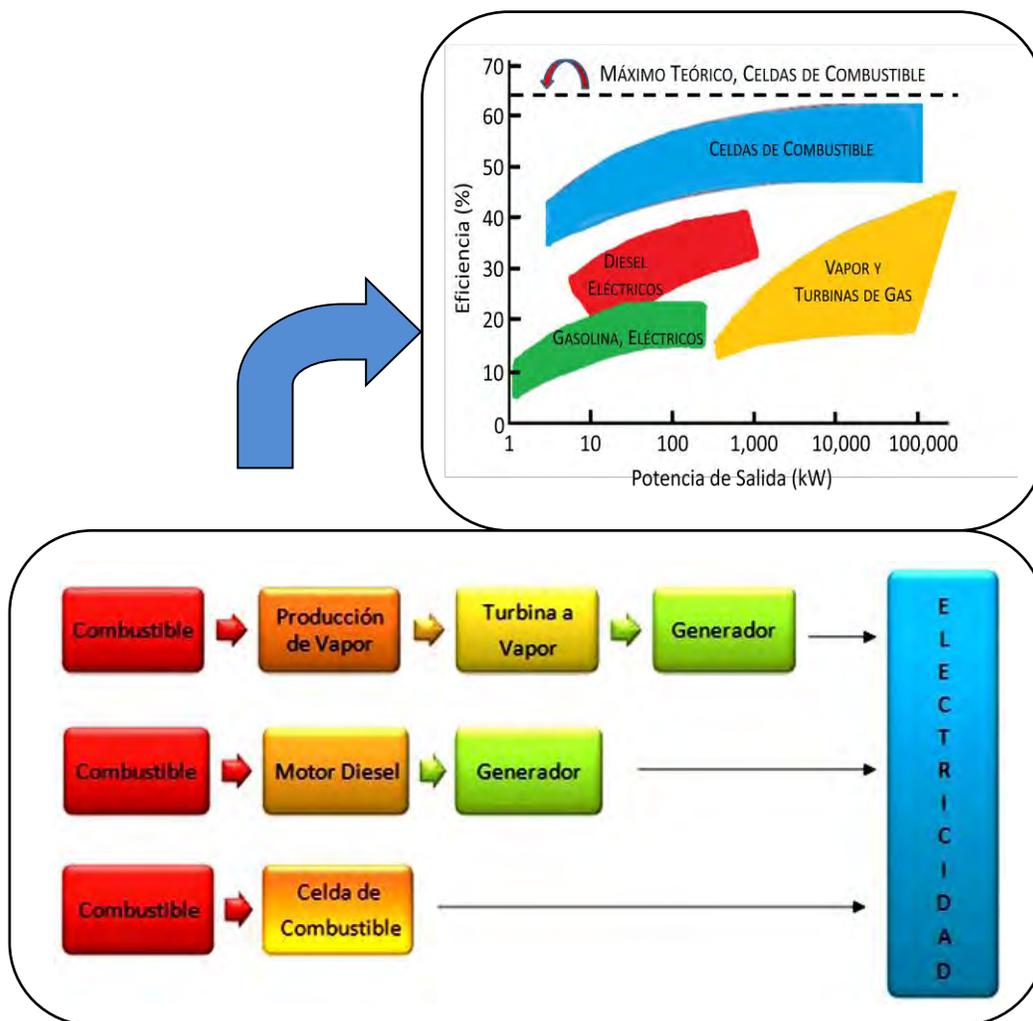


Figura 1.2. Procesos de conversión de energía para la obtención de electricidad y eficiencias para distintos tipos de combustibles.

1.2.1 Tipos de Celdas de Combustible

Las Celdas de Combustible son dispositivos que utilizan diferentes electrolitos y que operan a distintas temperaturas. Por ello, podemos catalogar a las celdas de combustible como celdas de alta temperatura a aquellas que operan a temperaturas mayores a los 200°C y de baja temperatura a las que operan hasta los 200°C. El empleo de distintos materiales como electrolitos conduce a la diferencia de sus temperaturas de operación, Figura 1.3.

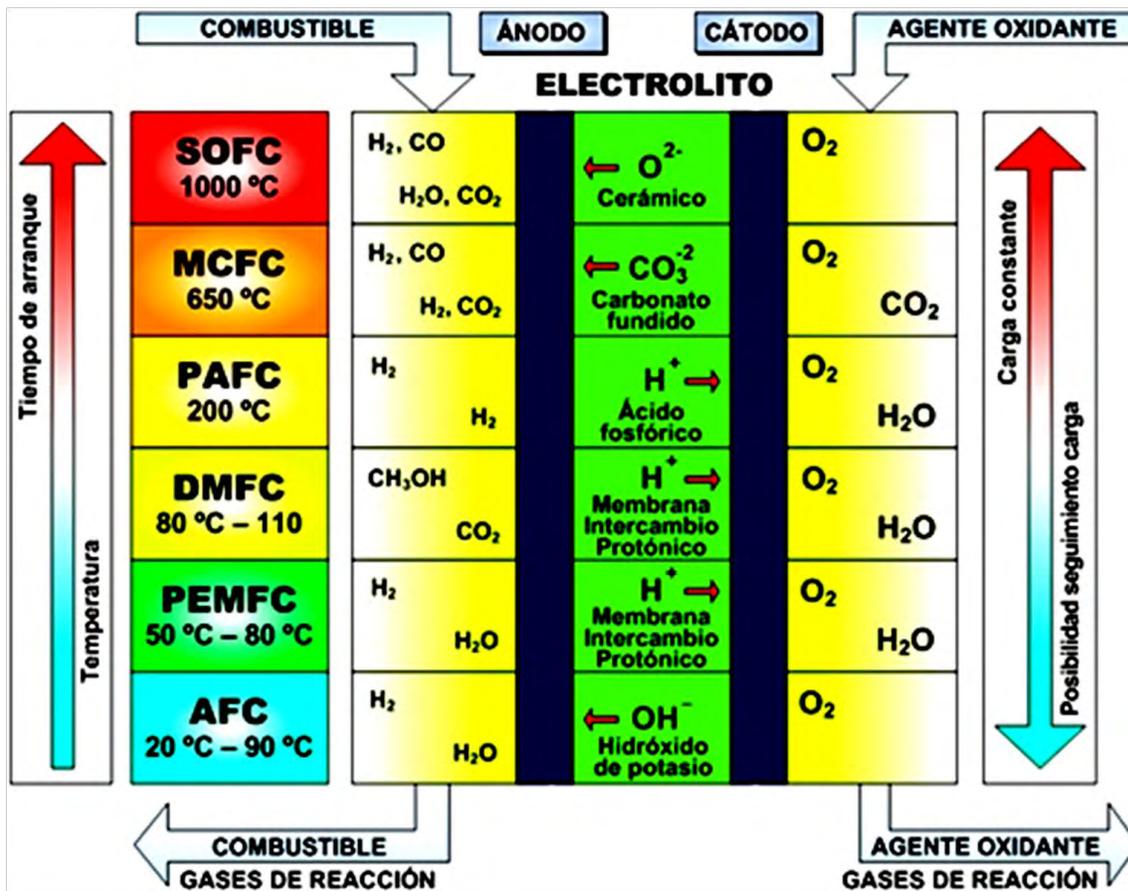


Figura 1.3. Temperatura de operación, electrolitos, combustibles y oxidantes utilizados en los distintos tipos de celdas de combustible.

A continuación se presenta una breve descripción de las distintas celdas de combustible [11]:

- **PEMFC** por sus siglas en inglés (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) o Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico. Funciona a bajas temperaturas (alrededor de 80°C). Sus ventajas son mayor densidad de potencia y vida útil. Es la tecnología más utilizada en aplicaciones de transporte y aplicaciones portátiles.
- **DMFC** (*Direct Methanol Fuel Cell*) o Celda de Combustible de Metanol Directo. Consiste en una pequeña celda tipo PEMFC, la cual funciona con metanol sin reformar. Es utilizada en aplicaciones portátiles y microelectrónica (cortadoras de césped, computadoras portátiles, teléfonos celulares).
- **AFC** (*Alkaline Fuel Cell*) Celda de Combustible Alcalina. Trabaja a temperaturas entre los 150°C y los 200°C. Su costo es muy alto al requerir hidrógeno y oxígeno puros comprimidos para su alimentación, lo cual la hace poco comercial. Tiene alrededor de 70% de eficiencia.

- **PAFC** (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) Celda de Combustible de Ácido Fosfórico. Trabaja a temperaturas medias (entre 150°C a 250°C). Requiere de un reformador externo y soporta hasta 1.5% de concentración de monóxido de carbono (CO) en el cátodo. Se puede aplicar en pequeños sistemas de potencia o estacionarios.
- **MCFC** (*Molten Carbonate Fuel Cell*) Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos. Trabaja a temperaturas cercanas a los 650°C. Su construcción y operación son más económicas, ya que utiliza níquel como catalizador e hidrocarburos como combustible. Es utilizada en grandes sistemas de potencia.
- **SOFC** (*Solid Oxide Fuel Cell*) Celda de Combustible de Óxidos Sólidos. Opera a alta temperatura (arriba de 650°C y hasta los 1000°C); produce vapor de alta presión y electricidad por lo cual es posible contar con cogeneración de energía. No requiere catalizadores y cuenta con reformado interno. Puede utilizarse a gran y mediana escala, así como en sistemas de alta potencia, incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica para edificios o conjuntos habitacionales.

En la actualidad, el estado de la tecnología de las diferentes celdas de combustible puede describirse en la Tabla 1.1, la cual muestra algunas características de estas celdas. En general, las celdas de combustible de alta temperatura tienen como objetivo principal la generación de energía eléctrica para una potencia mayor a 1 MW, mientras que las de baja temperatura se están diseñando para salidas menores a esta potencia, Figura 1.4

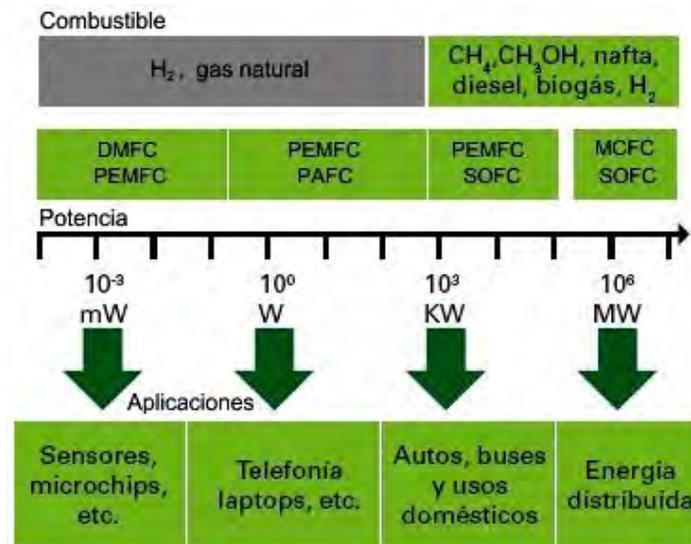


Figura 1.4. Intervalo de potencia, combustible y aplicaciones de los distintos tipos de Celdas

CARACTERÍSTICAS	POLIMÉRICAS PEMFC	ALCALINAS AFC	ÁCIDO FOSFÓRICO PAFC	CARBONATOS FUNDIDOS MCFC	ÓXIDOS SÓLIDOS SOFC
Temperatura de Operación (°C)	60 – 80	90 - 120	150 - 250	600 - 700	800 - 1000
Electrolito	Membrana de Polímero sólido (Nafión)	Solución alcalina (Sol. Aq. De KOH)	Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Carbonatos Fundidos (Li, Na, K)	Óxidos Sólidos (YSZ, CGO, CSO)
Portador de Carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Combustible / Oxidante	H ₂ / O ₂ , Aire	H ₂ / O ₂ , Aire	H ₂ , Gas Natural / O ₂ , Aire	H ₂ , Gas Natural, CH ₄ / O ₂ , Aire	H ₂ , Gas Natural, CH ₄ , CO ₂ / O ₂ , Aire
Catalizador	Pt, Ru	Pt, Ni, Ag	Pt	Ni - No es necesario	No es necesario
Reformado	Externo	Externo	Externo	Externo / interno	Interno
Rango de Potencia (kW)	0.1 - 500	10 - 100	5 - 200	800 - 2,000	5 - 3,000
Densidad de Potencia (kW/m ²)	3.0 - 7.0	-	1.0 - 2.5	1.0 - 3.0	2.0
Eficiencia (sin cogeneración)	30 - 45%	60%	40 - 45%	45 - 60%	50 - 60%
Eficiencia (con cogeneración)	75%	80%	85%	85%	85%
Aplicaciones del calor radiado	Calefacción, calentamiento de agua	Calefacción	Calefacción, calentamiento de agua	Vapor de alta presión	Calefacción, Vapor de alta presión
Tiempo de Arranque	segundos - minutos	-	1 - 4 horas	5 - 10 horas	30 - 50 minutos
Ventajas	Baja Temperatura Arranque rápido Menor Corrosión Menor Mantenimiento	Buena eficiencia Rápida reacción catódica	Acepta H ₂ con 1% de CO (monóxido de carbono)	Reforme Interno Cogeneración	Reforme Interno Cogeneración Silenciosa Sin partes móviles
Desventajas	Requiere catalizadores costosos, necesita H ₂ puro	Requiere eliminar CO ₂ del combustible y oxidante	Requiere catalizadores costosos, tienen potencias bajas, peso y tamaño elevados	Mayor corrosión y ruptura de componentes	Altas temperaturas aumentan la ruptura de sellos
Aplicaciones	Transporte Equipos portátiles	Espaciales Militares	Generación eléctrica Equipos Portátiles	Generación eléctrica estacionaria	Generación eléctrica estacionaria

La razón principal por la que las celdas de combustible de alta temperatura están diseñadas para aplicaciones de generación de alta potencia es su mayor eficiencia, comparada con las de baja temperatura. Ello se debe parcialmente a que las reacciones de oxidación y de reducción no requieren de materiales catalizadores costosos basados en metales nobles como el platino, y ocurren con mayor facilidad.

1.2.2 Beneficios de las Celdas de Combustible

Las Celdas de Combustible se consideran una excelente alternativa como fuente de energía desde un punto de vista medioambiental. Son silenciosas y producen insignificantes emisiones de contaminantes, son ideales para utilizarlas como generadores de energía sin perjudicar el medio ambiente [12].

Por otra parte, la generación de vapor a presión con suficiente energía calorífica en las celdas de alta temperatura favorece la cogeneración, por ejemplo, en turbinas de gas, ciclos convencionales de vapor o ambos, incrementando así su eficiencia hasta un 90%.

En la práctica, las eficiencias en Celdas de Combustible pueden alcanzar valores entre 50 – 90%, y tienen la particularidad de ser modulares y compactas, por lo que pueden ser construidas de tal manera que satisfagan cualquier tipo de demanda y ser diseñadas “sobre pedido”, Figura 1.5. Dicha construcción puede realizarse para proveer el voltaje y la potencia de salida deseada.



Figura 1.5. Modularidad de las Celdas de Combustible.

Su potencia de operación es bastante flexible de < 5 W hasta 100 MW (5 a 100% de su potencia nominal). Al no requerir líneas de transmisión para su distribución se facilitaría la independencia de la red eléctrica comercial, ofreciendo energía eléctrica donde fuera requerida.

A la fecha, los costos por kW generados mediante plantas SOFC disminuyen cada vez más hacia valores altamente competitivos, ubicándose hace algunos años alrededor de los 6.94 MXN/kWh [13]. En 2016 se han realizado cálculos de costo total de obtención de energía a partir de biocombustible en una planta SOFC-IT con un valor total de 0.12 USD por kWh lo cual equivale a 2.45 MXN [14] y este costo tendrá una disminución adicional a medida que los volúmenes de producción aumenten. En Europa, estos costos cada vez son más viables de acuerdo al alza en el precio del gas natural donde el costo se encuentra alrededor de 2.77 MXN/ kWh. Cabe mencionar que actualmente en la ciudad de México el costo por uso doméstico es 0.956 MXN/kWh y el valor excedente 2.802 MXN/kWh aplicado a la tarifa 1A (hogares) correspondiente al año 2016 [15], por lo cual las celdas SOFC-IT ya son viables como una solución energética y medioambiental en hogares de alto consumo energético; así como en comercios e industrias debido a que estos cuentan con precios energéticos aún más elevados.

Para poder ampliar el campo de aplicación y abaratar el coste del kWh generado, es necesario desarrollar Celdas de Combustible eficientes trabajando a temperaturas intermedias en el intervalo de 500 – 800°C. Algunos tipos de Celdas de Combustible permiten la flexibilidad en el combustible que utilizan ya que es posible el manejo de metanol, etanol, etano, metano, incluyendo el uso de la propia gasolina (oxidación parcial), diesel, gas natural, entre otros. Las celdas han demostrado una disponibilidad mayor a 95% en todos los proyectos demostrativos actuales y vida útil de veinte mil a cuarenta mil horas en generación estacionaria y de cinco mil y diez mil horas para aplicaciones en transporte, autos y autobuses, respectivamente.

Las Celdas de Combustible son silenciosas (60 dB a 30 metros), ya que no contienen partes móviles y no requieren sistemas de lubricación entre sus componentes. Pueden ser independientes de la red eléctrica convencional o bien estar conectadas a ella con independencia en caso de falla y su operación puede ser completamente automática. Sus costos de mantenimiento son menores y se ha estimado un ahorro en el costo de servicio eléctrico de un 20 a un 40% usando celdas de combustible, comparado con generación por combustión interna [16].

1.3 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS: *SOFC* (*SOLID OXIDE FUEL CELL*)

Las *SOFC* emplean un electrolito cerámico sólido, Figura 1.6. El material más utilizado como electrolito en este tipo de Celdas es la itria estabilizada con circonia, YSZ (por sus siglas en inglés, *Yttria Stabilized Zirconia*), el cual es un conductor iónico de iones oxígeno O^{2-} (vacancias de oxígeno) [17]. La conductividad iónica depende del material empleado y de la temperatura de operación de la Celda, por lo cual son necesarias temperaturas del orden de 700 – 1000°C para que dicha conductividad sea adecuada ($\sigma_{ion} \sim 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$).

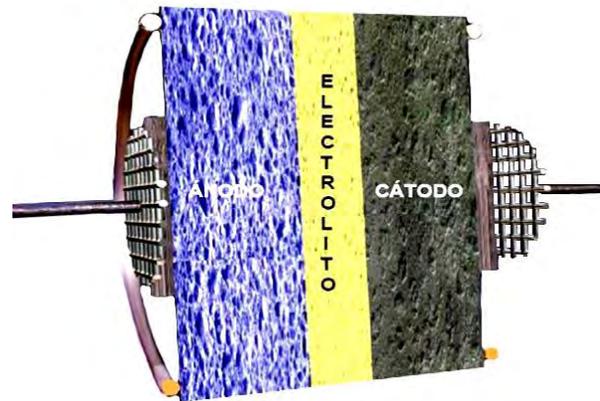


Figura 1.6. Esquema de una Celda de Combustible de Óxidos Sólidos.

Básicamente, una SOFC está conformada por tres elementos: *un ánodo, un electrolito y un cátodo*, todos ellos cerámicos sólidos. El proceso electroquímico que tiene lugar en cada uno de ellos es descrito a continuación, Figura 1.7.

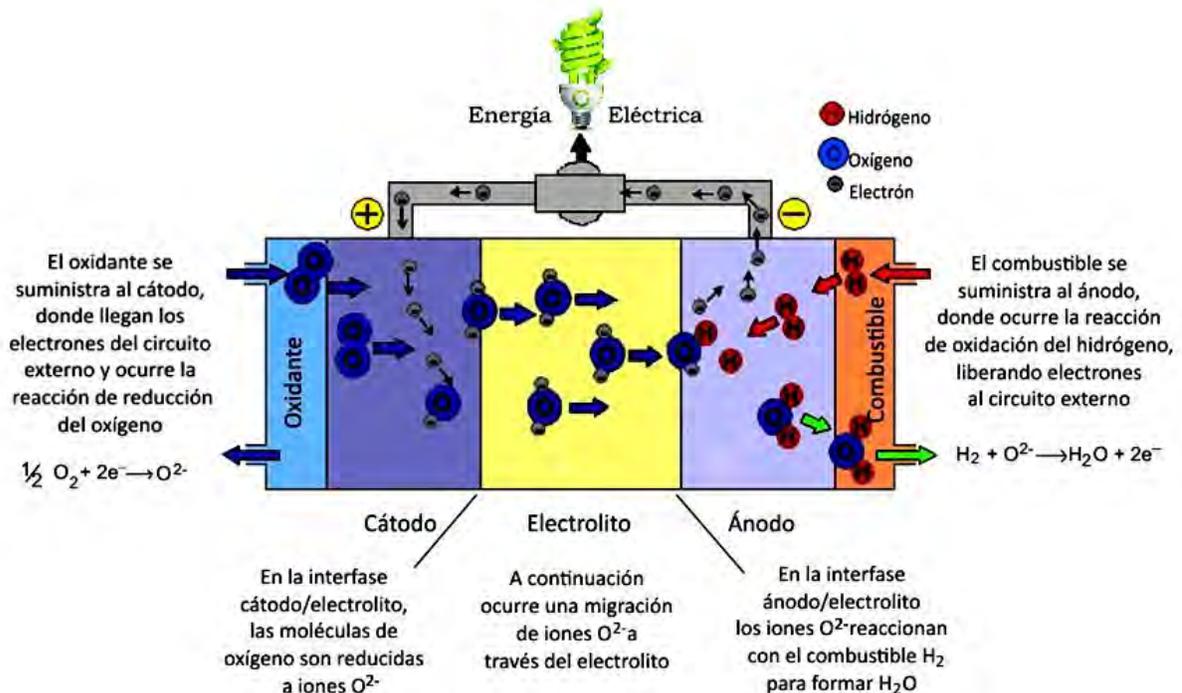


Figura 1.7. Procesos electroquímicos en una Celda de Combustible de Óxidos Sólidos.

En el ánodo se oxida el combustible (p.ej. hidrógeno, metano, gas natural) y se generan electrones, que circulan a través de un circuito externo generando energía eléctrica. Los electrones que fluyen hacia el cátodo, facilitarán el proceso de reducción del oxígeno [18].

La operación de una SOFC involucra la reducción de un oxidante en el cátodo y la oxidación del combustible en el ánodo, Figura 1.8. Si se utiliza hidrógeno como combustible tenemos la reacción global [19]



en el cátodo se produce la reacción de reducción del oxígeno descrita por



mientras que en el ánodo, en función del combustible utilizado, reaccionarán los iones O^{2-} generando los electrones correspondientes, según las diferentes reacciones (para hidrógeno, monóxido de carbono y metano respectivamente).

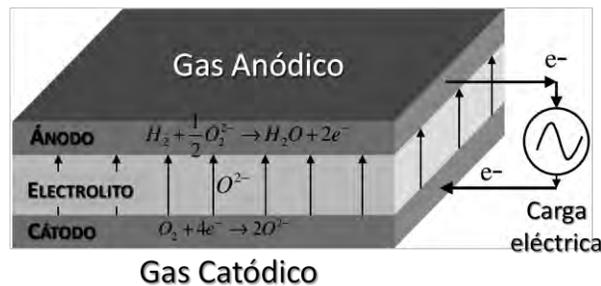
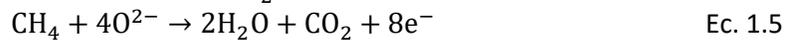


Figura 1.8. Representación esquemática de una Celda de Combustible al utilizar H_2 como combustible. Tomado del libro Fuel Cell Technology. Sammes, Bove, Pusz.

El ión O^{2-} se transporta a través del electrolito desde el cátodo hacia el ánodo por la atracción reactiva del hidrógeno y monóxido de carbono al oxígeno, mientras que los electrones son forzados a circular a través de un circuito externo del ánodo al cátodo. Puesto que los iones se mueven desde el cátodo hacia el ánodo (contrario a la mayoría de las Celdas de Combustible), los productos de la reacción se acumulan en el ánodo en lugar del cátodo.

Para la realización de cada uno de los componentes de la Celda, se han utilizado prácticamente los mismos materiales a través de los años [20]:

- Electrolito: Óxido de zirconio dopado con óxido de itrio (YSZ).
- Ánodo: Mezcla cerámico-metálica (cermet) de níquel con YSZ.
- Cátodo: Manganita de lantano dopada con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, (LSM) mezclada, o no, con el material del electrolito YSZ.
- Interconector: Cromita de lantano dopada con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$.

Éstos se han considerado (y se siguen considerando) los materiales prototipo utilizados en las Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos, debido a su elevada compatibilidad entre ellos, durabilidad y buen funcionamiento.

1.3.1 Ventajas y desventajas de una SOFC

De entre los distintos tipos de celdas de combustible, las Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos cuentan con una alta eficiencia de conversión energética y una excelente flexibilidad de combustibles. El uso de componentes sólidos en la celda elimina potenciales materiales de corrosión y el electrolito sólido es muy estable a altas temperaturas. Debido a la alta temperatura de operación, no necesitan de catalizadores costosos como el platino o el rutenio, a la vez que permiten la conversión de hidrocarburos en H_2 , confiriéndole la posibilidad de emplear otros combustibles como pueden ser el gas natural o el metano.

Las SOFC cuentan con una eficiencia de conversión directa de la energía del combustible en electricidad del orden de 50 – 60% pudiendo aumentar hasta un 70 – 90% al ser utilizados en sistemas de cogeneración al aprovechar el calor generado.

Las ventajas incluyen la flexibilidad de combustible, alta eficiencia y la habilidad para aprovechar el calor generado en la reacción posibilitando la cogeneración de energía. No presentan problemas asociados con la corrosión y mantenimiento, aumentando la resistencia ante posibles impurezas del combustible [9, 21-22].

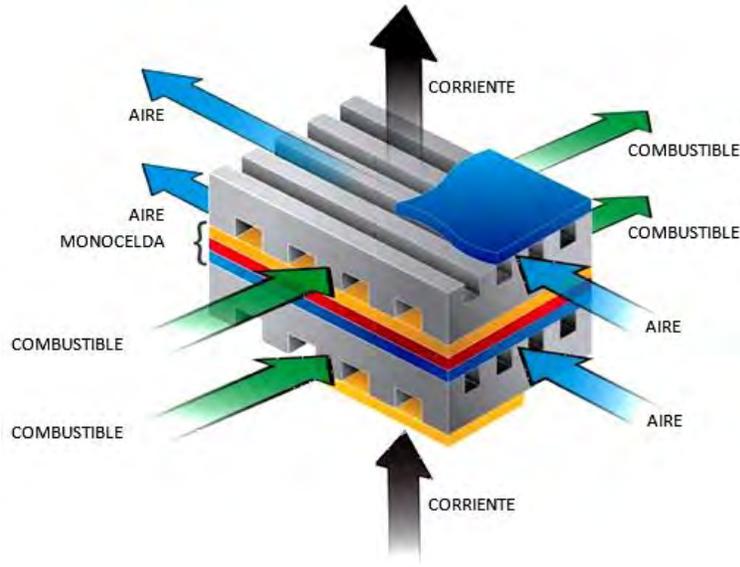


Figura 1.9. Esquema de una monocelda de tipo planar de óxidos sólidos.

El hecho de utilizar materiales sólidos fijos cuenta con la ventaja de poder realizar diseños optimizados para diversos tipos de usos, algo que resulta imposible en Celdas que presentan componentes líquidos.

El conjunto de una sola celda (ánodo/electrolito/cátodo) recibe el nombre de monocelda, Figura 1.9, un conjunto de monoceldas conectadas en serie recibe el nombre de stack; estas configuraciones hacen posible el establecimiento de pequeños sistemas de generación, próximos al consumidor, simplificando y abaratando en gran medida los sistemas actuales de distribución de corriente mediante líneas de alta tensión, Figura 1.10.



Figura 1.10. Utilización de las Celdas tipo SOFC como sistemas estacionarios de energía.

1.3.2 Celda de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia: *IT-SOFC* (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*)

Las altas temperaturas de operación en las *SOFC* originan ciertos retos en su diseño y construcción, tales como el empaquetamiento de las celdas (*stack de celdas*), el sellado e interconexiones en las mismas [23]. Las altas temperaturas hacen que los materiales requeridos deban de cumplir con ciertos requerimientos en lo que se refiere a cuestiones mecánicas, de expansión térmica y estabilidad en sus componentes, teniendo así la posibilidad de crear nuevos materiales a la medida de nuestras necesidades.

Una temperatura intermedia (500 – 800°C) en su funcionamiento, podría eliminar muchas de las desventajas asociadas con la alta temperatura manteniendo los beneficios de las *SOFC*. Sin embargo, la conductividad iónica del electrolito depende del material empleado y de la temperatura de operación, siendo necesaria la obtención de nuevos y mejores materiales que cuenten con una alta conductividad iónica en este intervalo de temperaturas [24].

Al disminuir la temperatura de operación, podremos aumentar la variedad de materiales utilizados en la fabricación de interconectores, elementos aislantes, conectores, intercambiadores, mejorando el sellado entre ellas pudiendo aumentar la vida útil de las Celdas [17]. El conjunto de todas estas mejoras reducirá el precio del kWh obtenido por medio de ellas, teniendo un coste y tiempo de vida adecuados para ser utilizadas comercialmente. Para mejorar la eficiencia de las Celdas al disminuir su temperatura de operación, es necesaria la reducción del espesor del electrolito para minimizar la resistencia global de la celda y el desarrollo de nuevos materiales que cuenten con mejores propiedades de conducción y catálisis, en sus componentes.

Actualmente se apuesta por nuevos diseños en su estructura y la incorporación de diversos electrolitos sólidos, como los basados en CeO_2 dopados con tierras raras, los cuales exhiben una conductividad iónica superior a los tradicionales. Así mismo es necesaria la utilización de películas delgadas tanto del electrolito como de los electrodos y sustratos de acero inoxidable porosos [25-26] Figura 1.11.

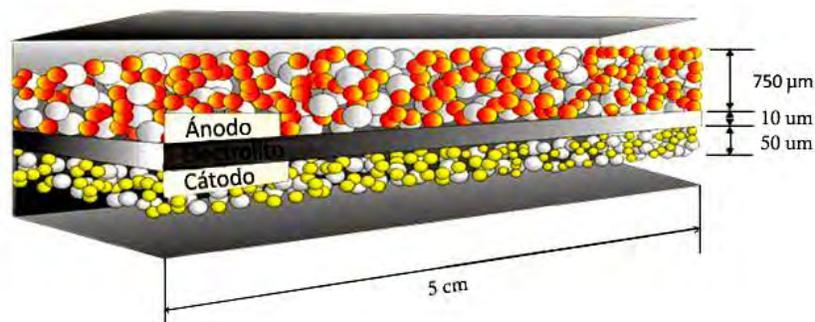


Figura 1.11. Esquema de una monocelda *SOFC* de tipo planar realizada con películas delgadas.

1.3.3 Electrolitos utilizados en las Celdas tipo *SOFC*

En la actualidad existe un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales para ser utilizados como electrolitos en las Celdas tipo *SOFC*, con el afán de reducir su temperatura de operación de 1000°C a una intermedia de 500 – 800°C [27].

En general, el óxido que actúa como electrolito debe cumplir ciertos requisitos [19, 28]:

- Debe ser un buen conductor iónico para minimizar la impedancia de la Celda.
- Debe tener una buena concentración y movilidad de portadores de carga.
- Debe tener poca o ninguna conducción electrónica para reducir al mínimo las corrientes de fuga.
- Debe ser impermeable a los gases que actúan como combustible y oxidante, lo cual conlleva a tener un grado de densificación mayor al 95% para evitar que los gases penetren a través del material y ocurra una combustión entre ambos.
- Debe presentar estabilidad química frente a los materiales del ánodo y el cátodo. El material debe ser estable ante ambientes oxidantes y reductores, pues se encuentra en contacto permanente entre ambos.
- El material de electrolito debe ser químicamente y mecánicamente compatible con los otros componentes de la Celda tales como los electrodos e interconectores. Debido a que es el soporte físico de la monocelda, son importantes las consideraciones en cuanto a fragilidad, coeficiente de dilatación y comportamiento mecánico.
- Debe presentar una expansión térmica similar a la de los electrodos y ser estable a altas temperaturas sin sufrir transformaciones estructurales (cambios de fase).

El material más empleado hasta el momento como electrolito es la circonia, pero no en estado puro, debido a la inestabilidad térmica y a la baja conductividad iónica que presenta. Normalmente se dopa con ciertos óxidos como CaO, MgO ó RE_2O_3 (RE= Tierra Rara). De estos, el más utilizado como dopante es el Y_2O_3 , en proporciones de 8% mol (YSZ fase cúbica), ya que anula la transición de fase de la circonia pura, además de que presenta un adecuado nivel de conductividad iónica a la temperatura de 700 – 1000°C, así como buena estabilidad en presencia de atmósferas oxidantes y reductoras. Sin embargo, esta temperatura de operación es relativamente alta, disminuyendo considerablemente el tiempo de vida de los materiales y multiplicando el coste de los mismos.

Una alternativa son los materiales basados en Bi_2O_3 , los cuales presentan una mayor conductividad iónica que la YSZ, pero que por el contrario tienen un bajo rango de estabilidad ante presiones parciales de oxígeno, reduciéndose fácilmente a bismuto metálico al disminuir la

misma ($pO_2 \sim 10^{-13}$ atm a 600°C); debido a estos inconvenientes su utilización como electrolito es cuestionable [18].

Otro grupo de materiales que pueden ser utilizados como electrolitos sólidos son los basados en CeO_2 dopado con diversos óxidos metálicos que contienen cationes con un estado de oxidación inferior al del Ce^{4+} , tales como CaO y los óxidos de tierras raras, RE_2O_3 [18, 29-31]. Estos materiales presentan una excelente conductividad iónica (de O^{2-}) a temperaturas intermedias, así como una baja energía de activación, comparada con la YSZ [32-33]. Sin embargo, a altas temperaturas, y bajo condiciones reductoras severas, el Ce^{4+} se reduce fácilmente a Ce^{3+} , lo cual implica una contribución electrónica a la conductividad total, lo que puede limitar considerablemente su utilización como electrolito, pero que en cambio puede potenciar su uso como ánodo.

En el CeO_2 , los dopantes trivalentes exhiben una conductividad mucho mayor que los dopantes divalentes junto con el tamaño iónico menor de similar tamaño al catión dopante Ce^{4+} [34-35]. De manera similar que cuando dopamos los sistemas basados en ZrO_2 , al incrementar la concentración de dopante inicial realzamos la conductividad iónica, sin embargo, esto sucede hasta cierto porcentaje de dopante, pues la conductividad llega hasta un valor máximo y después decrece debido a la baja movilidad de los defectos asociados [36]. El aumento en la formación de esos defectos junto con el dopante con radio iónico similar en la exacta proporción con respecto al catión anfitrión resultará en un incremento de la conductividad iónica [31, 37]. En el caso de la ceria, al dopar con samario o gadolinio, las máximas conductividades iónicas asociadas se observan en el rango entre 15 – 25% de dichos dopantes [38-39].

Otro importante grupo de materiales para ser utilizados como electrolitos son aquellos que presentan una estructura tipo perovskita (ABO_3), tales como los basados en el galato de lantano LSGM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$) [35]. Por otro lado, los materiales basados en el molibdato de lantano ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) poseen una alta conductividad iónica a temperaturas intermedias, aunque presentan una transición de fase a 580°C y se produce la reducción del Mo^{6+} bajo condiciones reductoras severas [40-41].

Las dos alternativas al YSZ más utilizadas como electrolitos en IT-SOFC son la ceria dopada y el galato de lantano dopado. La ceria tiene la más alta conductividad y la mejor estabilidad con los materiales del cátodo, pero tiene baja estabilidad ante bajas presiones parciales de oxígeno. LSGM tiene mayor conductividad que el YSZ, pero es menos estable con el ánodo y es más difícil de preparar que el YSZ.

Actualmente, los diseños de Celdas de Combustible con estructuras en capas se pueden combinar para obtener las ventajas de los diversos materiales, pero se apuesta por estructuras simples y novedosas para reducir los costos y mejorar la fiabilidad de los sistemas [42-43].

La variedad de materiales probados como electrolitos se resume en la Figura 1.12, donde se muestra la conductividad en función de la temperatura para diferentes composiciones de óxidos dopados. Muchos de estos materiales poseen una mayor conductividad iónica que el YSZ.

No obstante, para su aplicación como electrolitos también deben ser compatibles tanto térmica como químicamente con el resto de los componentes de la Celda de Combustible y ser estables tras largos periodos de operación.

Las propiedades de conducción de los electrolitos vienen determinadas por el material y el espesor del mismo: cuanto más fino sea el grosor del electrolito menor será su resistencia. Por tanto, y debido a sus características los electrolitos basados en circonia o ceria se seguirán empleando en las *IT-SOFC*, variando las técnicas de fabricación de las cerámicas permitiendo la mejora de sus propiedades y la reducción del espesor en las mismas.

Actualmente existen varios enfoques para controlar estas propiedades a través de la síntesis de los materiales, obteniendo mejoras en la estructura, homogeneidad, composición y propiedades físicas y químicas del material [44-45]; esta tendencia se extiende incluso en la obtención de los componentes utilizados en las Celdas de Combustible.

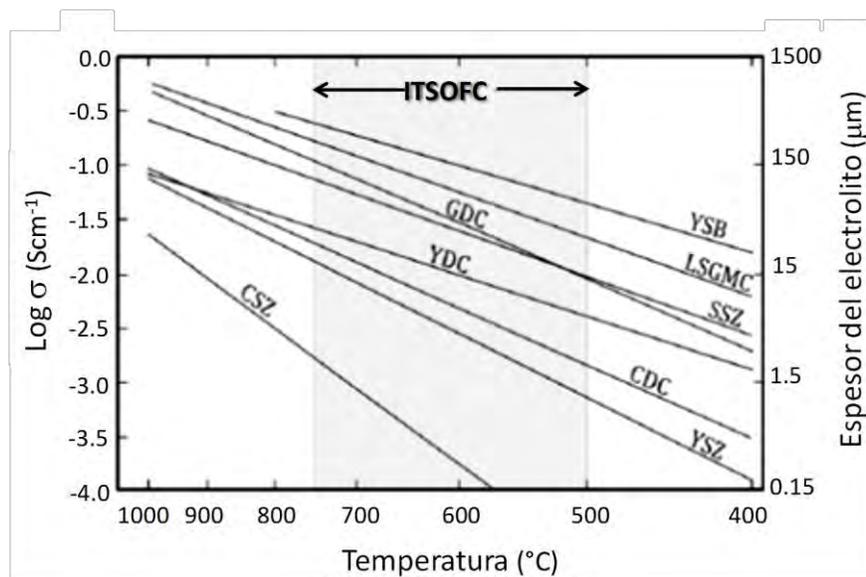


Figura 1.12. Conductividad iónica de los electrolitos en función de la temperatura:
 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ (YSB); $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ (LSGMC); $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC);
 $(\text{Zr}_2\text{O}_2)_{0.8}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.2}$ (SSZ); $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.96}$ (YDC); $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.8}$ (CDC); $(\text{Zr}_2\text{O}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (YSZ)
 y $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ (CSZ).

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

- [1] Steele BCH, Heinzl A. *Materials for fuel-cell technologies*. Nature **414** (2001) 345–352.
- [2] Hail SM. *Fuel cell materials and components*. Acta Mater **51**(2003) 5981–6000.
- [3] Neelima M, Amitava B, Alka G, Shobit O and Kantesh B. Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review. Prog Mater Sci **72** (2015) 141–337.
- [4] Hikosaka BN. Fuel Cells: Current technology challenges and future research needs. Elsevier (2013) Ch.2.
- [5] *Hydrogen Fuel Cell Engines*, Module **4**, College of the Desert (2001).
- [6] Castiilo C. Boletín IIE, Septiembre/octubre (1999) 208-215.
- [7] Yamamoto O. Electrochimica Acta **45** (2000) 2423-2435.
- [8] Matthew and Mench. Fuel Cell Engines, John Wiley & Sons, Inc. (2008).
- [9] Fuel Cell Handbook, 7nd Ed, EG&G Technical Services Inc. (2004) Sec 7.
- [10] Dayton DC. *Fuel Cell Integration*; National Renewable Energy Laboratory (2001).
- [11] *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*: Rev **0** (2001).
- [12] Domínguez S. *Anales de mecánica y electricidad*; Celdas de combustible II (2002).
- [13] Centre de Disseny i Optimització de Processos, *Preparación y evaluación de pilas de combustible de óxido sólido en una sola cámara operada con hidrocarburos* (2008).
- [14] Ozgoli HA and Ghadamian H. Energy price analysis of a biomass gasification-solid oxide fuel cell-gas turbine power plant. IJHFC **1** (2016) 45-58.
- [15] http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/tarifas_casa.asp
- [16] Cano Castillo U. *Aplicaciones tecnológicas*. Boletín IIE Septiembre/Octubre (1999).
- [17] O'Hayre, Cha, Colella and Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*; Jhon Willey & Sons (2006).
- [18] Pérez Coll. Ciencias y Tecnologías, Publicaciones Universidad de la Laguna (2006).
- [19] Sammes and Nigel. Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization; Springer (2006) Ch1.
- [20] Neelima M, Amitava B, Alka G, Shobit O, Kantesh B Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. Prog Mater Sci **72** (2015) 141–337.
- [21] Mench M. Fuel Cell Engines, John Wiley & Sons, Canada (2008) 391-392.
- [22] Fuel Cell Technology, College of the Desert (2001) 4-25, 4-26.
- [23] Kuang K and Easler K. Fuel Cell Electronics Packaging. Springer (2007) 108-110.
- [24] Wacshman ED and Kang TL. Lowring the temperature of SOFC's. Science **334** 18 (2011) 935-939.
- [25] B.C.H. Steele, Solid State Ionics **134** (2000) 3–20.
- [26] Bove R and Ubertini S. Modeling Solid Oxide Fuel Cells Vol 1. Springer (2008) 123-132.
- [27] Ralph JM, Schoeler AC and Krumpelt M. Nanostructured Semiconductor Oxides for the Next Generation of Electronics and Functional Devices (2014) 321-373.
- [28] Singhal and Kendall; Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier UK (2003) 7.

- [29] Alvarado-Flores J and Ávalos-Rodríguez L. Rev. Mex. Fis. **59** (2013) 66–87.
- [30] Neelima M, Amitava B, Alka G, Shobit O, Kantesh B. Prog. Mater Sci **72** (2015) 141–337
- [31] Rameshz S and James Raju KC. Electrochemical and Solid-State Letters, **15-3** (2012) B24–B26.
- [32] Gerhardt-Anderson R and Nowick AS. Solid State Ionics **5** (1981) 547.
- [33] Eguchi K, Setoguchi T, Inoue T and Arai H. Solid State Ionics **52** (1992) 165.
- [34] Inaba H and Tagawa H. Solid State Ionics **83** (1996) 1–16.
- [35] Ishihara T, Matsuda H and Takita Y. J. Am. Chem. Soc. **116**(1994) 3801.
- [36] Seo DJ, Ryu KO, Park SB, Kim KY and Song RH. Mater. Res. Bull. **41** (2006) 359–366.
- [37] Mogensen M, Sammes NM and Tompsett GA. Solid State Ionics **129** (2000) 63–94.
- [38] Steele BCH. Solid State Ionics **129** (2000) 95–110.
- [39] Torrens T, Sammes NM and Tompsett G. J. Electroceram. **13** (2004) 683–689.
- [40] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O and Retoux R. Nature **404** (2000) 856–858.
- [41] Goutenoire F, Isnard O, Retoux R and Lacorre P. Chem. Mater. **12** (2000) 2575–2580.
- [42] Fergus JW. Journal of Power Sources **162** (2006) 30–40.
- [43] Ishihara T. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer (2009) Ch2.
- [44] Shao Z, Zhou W and Zhu Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel. Prog Mater Sci **57** (2012) 804–874.
- [45] Hui SR, Roller JR, et. al. Electrochemical Society Proceedings; SOFC **IX** (2005-07) 964–977.

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

- Figura 1.1. Diagrama de una Celda de Combustible.
- Figura 1.2. Procesos de conversión de energía para la obtención de electricidad y eficiencias para distintos tipos de combustibles.
- Figura 1.3. Temperatura de operación, electrolitos, combustibles y oxidantes utilizados en los distintos tipos de celdas de combustible.
- Figura 1.4. Intervalo de potencia, combustible y aplicaciones de los distintos tipos de Celdas.
- Figura 1.5. Modularidad de las Celdas de Combustible.
- Figura 1.6. Esquema de una Celda de Combustible de Óxidos Sólidos.
- Figura 1.7. Procesos electroquímicos en una Celda de Combustible de Óxidos Sólidos.
- Figura 1.8. Representación esquemática de una Celda de Combustible al utilizar H₂ como combustible.
- Figura 1.9. Esquema de una monocelda de tipo planar de óxidos sólidos.
- Figura 1.10. Utilización de las Celdas tipo *SOFC* como sistemas estacionarios de energía.
- Figura 1.11. Esquema de una monocelda *SOFC* de tipo planar realizada con películas delgadas.
- Figura 1.12. Conductividad iónica de los electrolitos en función de la temperatura: (Bi₂O₃)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25} (YSB); La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₃ (LSGMC); Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC); (Zr₂O₂)_{0.8}(Sc₂O₃)_{0.2} (SSZ); Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.96} (YDC); Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{1.8} (CDC); (Zr₂O₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} (YSZ) y Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85} (CSZ).
- Tabla 1.1. Características de las distintas Celdas de Combustible.



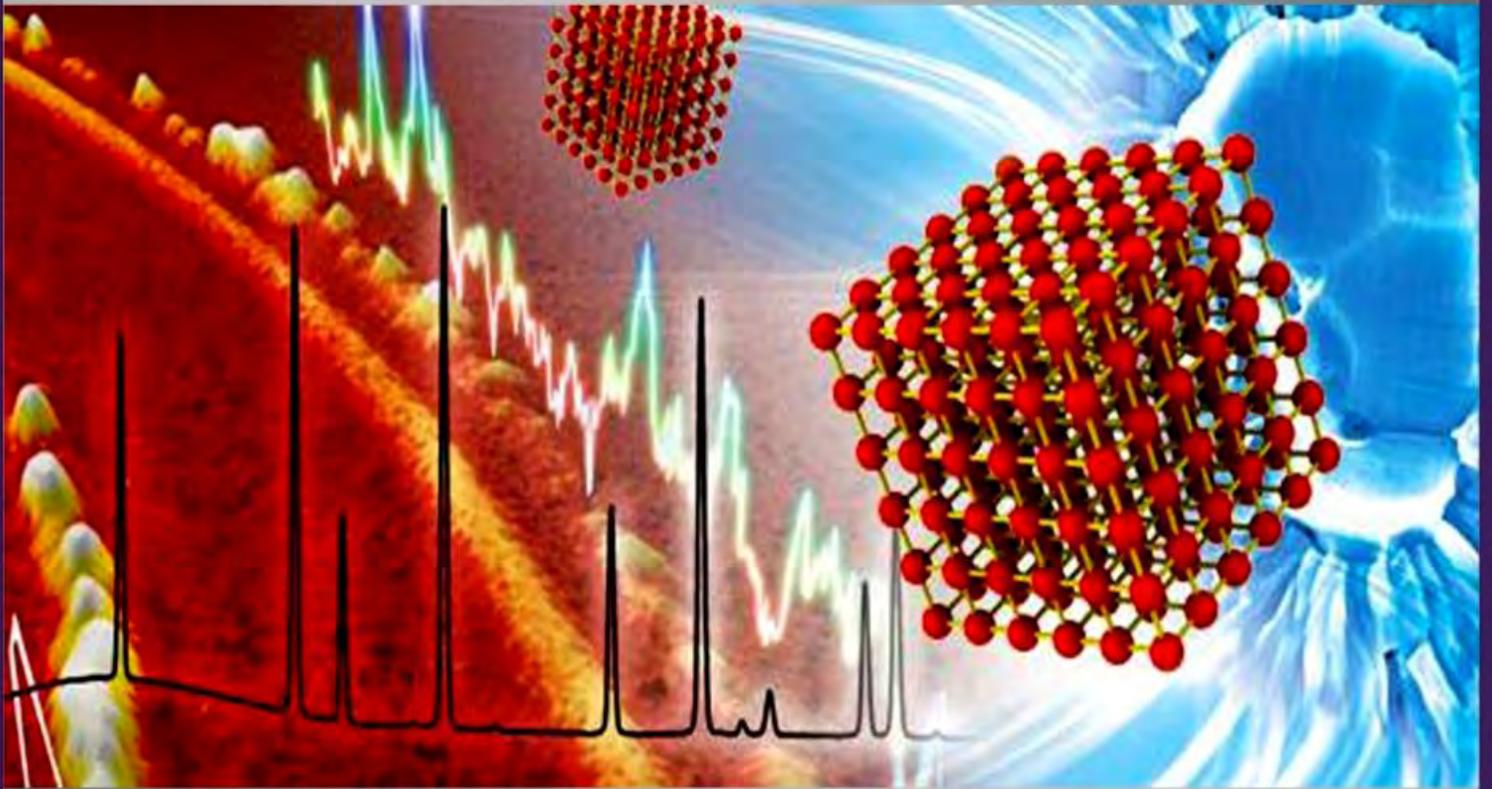
OBJETIVO DE LA TESIS

OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de este trabajo de investigación consiste en realizar la síntesis y caracterización de soluciones sólidas nanoparticuladas basadas en ceria, dopadas con samario y gadolinio con notable densidad, homogeneidad y mejorando la conductividad iónica de los materiales para su potencial aplicación como electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxidos sólidos *SOFC* en el rango de temperaturas intermedias.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar polvos nanométricos de las soluciones sólidas correspondientes a $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$, RE= Sm, Gd con $x = 0, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ utilizando distintos métodos de síntesis de cerámicas avanzadas.
- Mejorar los procesos de preparación de las cerámicas en cuanto a tiempo y costos de fabricación.
- Mejorar las propiedades de conducción, área superficial y estabilidad de los compuestos.
- Caracterizar, mediante distintas técnicas, los materiales obtenidos para determinar sus propiedades:
 - ▶ Estructurales (Difracción de Rayos-X).
 - ▶ Morfológicas, de homogeneidad y pureza (Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis elemental por discriminación de energía, Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía de Fuerza Atómica, Método de Brunauer-Emmett-Teller, y Método de Arquímedes).
 - ▶ Térmicas (Análisis Termogravimétrico, Calorimetría Diferencial de Barrido).
 - ▶ De transporte (Espectroscopía de Impedancias).



2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

CONTENIDO

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1. Comportamiento Térmico

2.1.1. Análisis Termogravimétrico, *TGA* y Calorimetría Diferencial de Barrido, *DSC*

2.2. Caracterización Estructural

2.2.1. Difracción de Rayos-X, *DRX*

2.3. Caracterización Morfológica

2.3.1. Microscopía electrónica de Barrido, *SEM*

2.3.2. Análisis elemental por discriminación de energía, *EDS*

2.3.3. Microscopía electrónica de Transmisión, *TEM*

2.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica, *AFM*

2.4. Área Superficial

2.4.1. Método de Brunauer-Emmett-Teller, *BET*

2.5. Densidad

2.5.1. Método de Arquímedes

2.6. Conductividad

2.6.1. Espectroscopía de Impedancias, *EI*

2.6.2. Modelo de Brick Layer, *BLM*

2.6.3. Preparación y enmascarillado de las pastillas

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El proceso de síntesis de un compuesto o fabricación de una muestra, siguiendo una metodología determinada, no garantiza que las propiedades estructurales del material final sean las mismas a aquellas que se esperaban, al cambiar la composición u otro parámetro de fabricación. Por este motivo, es necesario determinar las propiedades de cada material en las distintas etapas de la síntesis hasta la obtención del producto. Distintas técnicas son utilizadas para determinar diferentes propiedades, tales como la estructura cristalina del material, reactividad bajo diversas atmósferas, interacción entre diversos materiales, densidades relativas, morfología del material sinterizado y preparación de muestras.

2.1 COMPORTAMIENTO TÉRMICO

2.1.1 Análisis Termogravimétrico, TGA y Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC

Mediante el análisis del cambio de masa de una sustancia sometida a un aumento lineal de temperatura, llamado análisis termogravimétrico o TGA, es posible determinar la pérdida de material (al ser calentada o enfriada a una rapidez constante) en forma de gas tras un proceso de desorción, descomposición, cambio de fase o un cambio en estequiometría del compuesto.

La ganancia de masa puede resultar de la adsorción y/o absorción de gases o vapores, o de la combinación directa con reactantes gaseosos (reacciones sólido-gas). En contraste, las pérdidas de masa pueden ser el resultado de la desorción de gases y vapores, vaporización de líquidos, sublimación de sólidos, deshidratación y descomposición química de la muestra [1-2]. Para el caso de los óxidos multi-metálicos, es posible cuantificar la pérdida de oxígeno (adsorbido o de red) cuando la muestra es sometida a un calentamiento en aire.

Al estudiar una muestra por termogravimetría es posible analizarla de manera simultánea en función de la diferencia de flujo de calor que absorbe o genera la muestra en $mW = mJsec^{-1}$ como función de la temperatura o el tiempo; esto es conocido como calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry* o DSC). En esta técnica, una muestra de masa conocida es calentada o enfriada y los cambios en su capacidad calorífica son rastreados como cambios en el flujo de calor. Esto permite la detección de transiciones en el material, tales como fundición, transiciones vítreas, cambios de fase y curado. Así mismo, podemos observar si la muestra absorbió energía del entorno para efectuar la reacción (endotérmica) o liberó energía en forma de calor al entorno (exotérmica) por vía de reacciones químicas durante el proceso de calentamiento. Este análisis permite conocer si los cambios de fase, descomposiciones, cristalizaciones, u otros fenómenos que ocurren en la muestra durante su medición son exotérmicos o endotérmicos.

Con la finalidad de registrar los cambios de descomposición y la formación de la fase cristalina de los productos de la síntesis, se realizó un análisis simultáneo de *TGA-DSC* utilizando una termobalanza TA Instruments SDT Q600, Figura 2.1. Los productos obtenidos se analizaron por difracción de rayos-X. Así mismo se realizaron análisis de las muestras sintetizadas previamente tratadas a 400°C. Las muestras fueron analizadas en el intervalo de 25 – 1000°C con rampas de 10°C /min en atmósfera de aire utilizando un flujo de oxígeno de 100 ml/min y en N₂ para oxidar ligeramente el material y poder identificar la cantidad estequiométrica de oxígeno δ contenido de las muestras Ce_{1-x}Re_xO_{2- δ} . Los polvos cuyo peso inicial osciló entre 2 – 5mg fueron colocados sobre portamuestras de alúmina.

Las gráficas obtenidas fueron analizadas utilizando el software Universal Analysis 2000 versión 4.5A de TA Instruments.

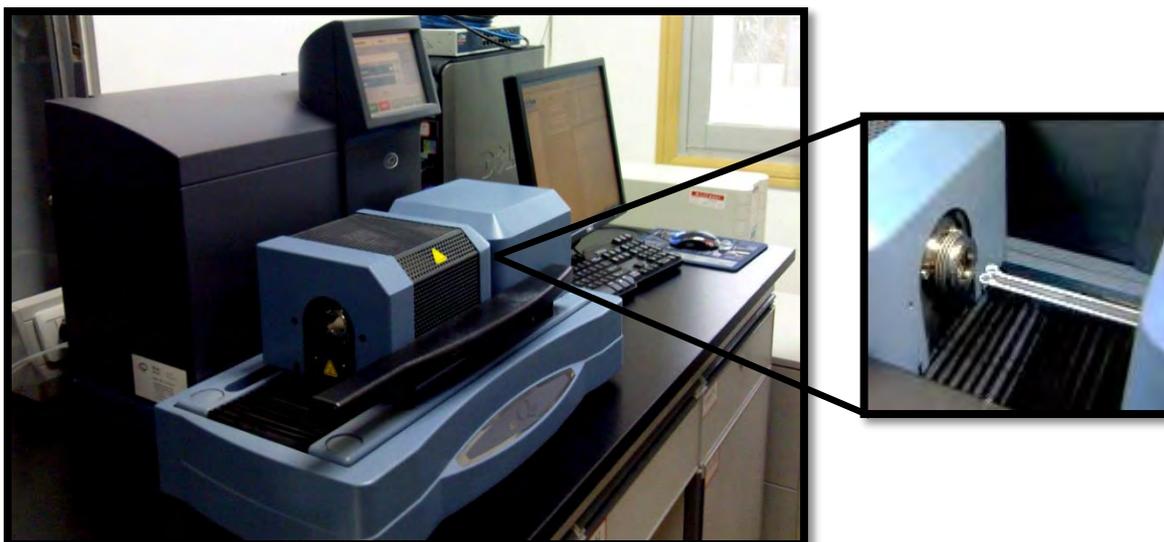


Figura 2.1. Termobalanza TA Instruments SDT Q600 utilizada para realizar el análisis termogravimétrico.

2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Las propiedades de los materiales se encuentran determinadas, en gran medida, por su estructura, la cual depende de las condiciones de síntesis y la composición de la muestra a analizar. La formación y el crecimiento de defectos en la estructura cristalina tienen influencia directa sobre las propiedades de los materiales. Por ello, es necesaria tanto la caracterización de la composición como de la microestructura, para poder comprender el comportamiento del material y facilitar su diseño.

2.2.1 Difracción de Rayos-X, DRX

La difracción de rayos-X es una técnica de caracterización básica bastante útil ya que nos proporciona información estructural muy detallada y nos da información a escala atómica. Es una técnica no destructiva que nos permite determinar la estructura cristalina de un compuesto, cuya preparación de muestra no es laboriosa ni costosa [3].

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X por el método de polvos cristalinos. Todos los difractogramas fueron obtenidos con los equipos pertenecientes al laboratorio de rayos-X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Para realizar las mediciones se utilizó un difractómetro D-8 de Brucker, Figura 2.2a, equipado con una fuente de Cu con $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ y monocromador secundario. Las condiciones de trabajo del difractómetro fueron 30 KV y 40 mA, con un intervalo desde 20 hasta 120 grados en 2θ , con un tamaño de paso de 0.016° y un tiempo de adquisición de 0.5 s/paso.

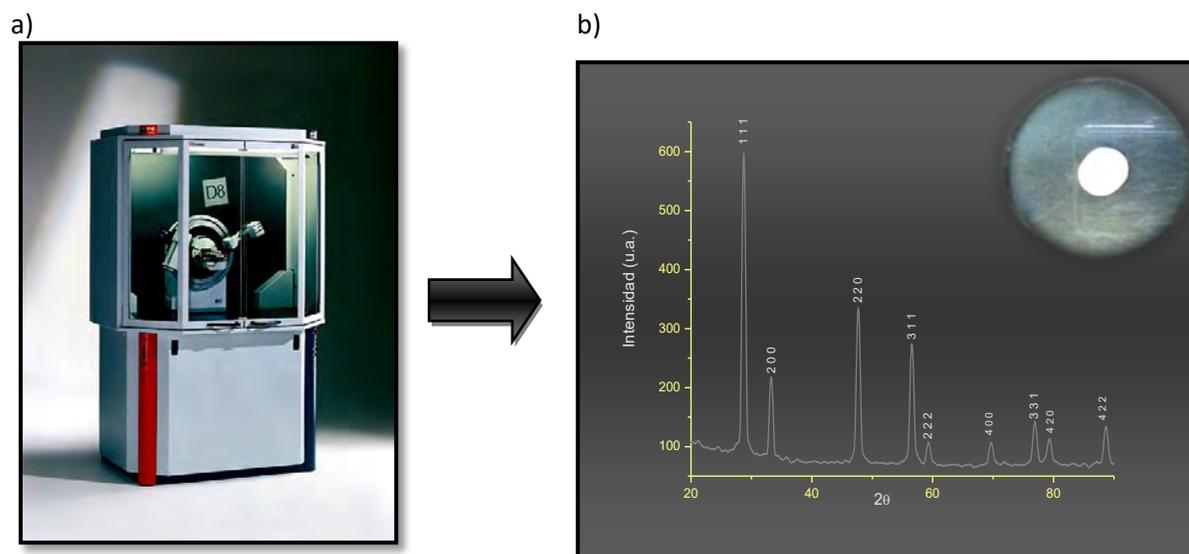


Figura 2.2. a) Difractómetro D-8 de Brucker. b) forma de soportar la muestra de polvo de ceria con su correspondiente difractograma en 2θ .

La calidad de los patrones de difracción se ve usualmente limitada por la energía de radiación disponible, la resolución del instrumento y las condiciones físicas o químicas del espécimen a analizar. La intensidad difractada se mide en función de una sola variable independiente: el ángulo de Bragg [4].

La difracción de rayos-X proporciona dos tipos de información:

- Tamaño y geometría de la celda unidad del cristal, que viene determinada por la posición de los máximos de difracción (2θ).
- La intensidad de los rayos difractados está relacionada con la composición del cristal, naturaleza de los átomos y con las posiciones que ocupan éstos en la red, entre otras variables.

En polvos policristalinos además de obtener el grado de cristalinidad, es posible determinar las fases que componen el material, los parámetros de red y las simetrías del cristal. La anchura de pico media (FWHM) permite obtener, de una manera estimativa, el tamaño de cristal, lo que nos da una idea del tamaño medio de partícula del material. Así, cuanto mayor es la temperatura de calcinación, una vez obtenida la fase deseada, la anchura de los picos se va reduciendo, mientras que su intensidad aumenta, indicativo del aumento del tamaño de las partículas cristalinas primarias debido a su mayor ordenación cristalina [5].

En estudios de difracción de rayos-X, la muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta manera, el enorme número de pequeños cristales está orientado en todas las direcciones posibles; y por tanto, cuando un haz de rayos-X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas esté orientado de tal manera que cumpla la condición de Bragg [6]:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Ec.2.1}$$

Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que es posible detectar conjuntos de planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados, y conteniendo idénticas disposiciones atómicas. Si un rayo incidente forma un ángulo θ con tal conjunto de planos, el rayo difractado también forma un ángulo θ con los planos. Por lo tanto, el ángulo entre los rayos incidente y difractado es 2θ . Físicamente, el proceso consiste en la dispersión de los rayos-X por las nubes electrónicas de los átomos del cristal. El diagrama de difracción observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos. Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos-X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirían entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de caminos entre los rayos procedentes de planos sucesivos es igual a un número entero de la longitud de onda.

Los rayos-X de longitud de onda λ inciden, formando un ángulo θ , sobre un conjunto de planos con espaciado d_{hkl} . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia adicional, de longitud $AB + BC$, que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si $AB + BC = n\lambda$, donde n es un número entero.

Por la geometría del conjunto $AB = BC = d \sin \theta$, se obtiene que $2d \sin \theta = n\lambda$ ($n=1, 2, 3\dots$). Esta relación es conocida como Ley de Bragg y es consecuencia de la periodicidad de la red de átomos en una estructura cristalina, Figura 2.3.

Con el fin de obtener una mejor estadística que permita un buen refinamiento estructural y para una obtención de datos más precisos, las condiciones de trabajo en el difractor fueron tomadas con un tiempo de adquisición mayor. La muestra se fijó en seco a un portamuestras circular de acrílico montado en un rotor o "spinner", que permite hacer barridos de 2θ a la vez que la muestra está girando. Se realizaron barridos comprendidos entre 20 y 130 grados en 2θ , girando a 30 rev/min, tamaño de paso de 0.008° y un tiempo de adquisición de 1 s para realizar mediciones de gran precisión.

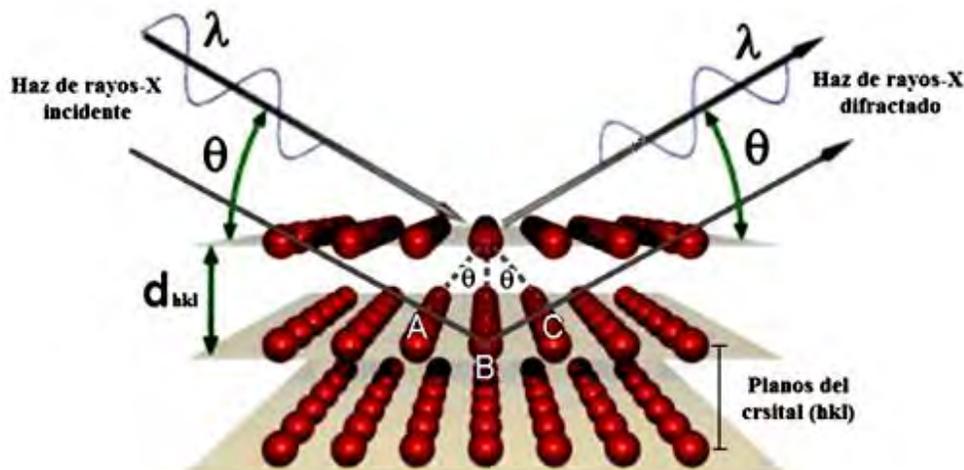


Figura 2.3. Representación esquemática de la ley de Bragg.

Mediante comparación con bases de datos de referencias conocidas (fichas JCPDS o ICDD), es posible determinar si un material posee una determinada estructura cristalina, si la estequiometría es la esperada, y la temperatura suficiente para formar una sola fase cristalina. Por el contrario, si la cantidad de reactivos iniciales o la temperatura (o el tiempo) de calcinación no han sido apropiados, varias fases cristalinas podrán ser observadas en el difractograma del material obtenido. Estas múltiples fases cristalinas deberán ser identificadas para determinar si corresponden a impurezas, a compuestos más estables o bien a distintas estructuras con la misma composición [7].

2.3 Caracterización Morfológica

Una primera aproximación a la estructura de un material puede obtenerse por un simple análisis visual. La ciencia de materiales examina tradicionalmente metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y mezclas compuestas de esos materiales. La estructura atómica, y por tanto sus propiedades, se reflejan en la morfología del material.

La microscopía es un área de trabajo multidisciplinario y por tanto aplicable a diversos tipos de muestras y procesos. La información obtenida es muy variada, por ejemplo podemos relacionar la forma de un material u objeto con sus propiedades y estructura interna, así como deducir procesos de formación y crecimiento, o inferir información sobre la homogeneidad de la muestra en estudio, es por ello que la microscopía es ampliamente utilizada en el estudio de los materiales [8].

2.3.1 Microscopía electrónica de Barrido, SEM

La técnica de microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) analiza los electrones que interactúan con muestras de gran espesor y densidad para obtener una imagen aumentada de la superficie observada, logrando analizar áreas topográficas de gran magnificación (10 – 300,000X)[9].

Esta técnica nos permite determinar tamaños de partícula, morfología y defectos superficiales. Es posible analizar tanto la superficie como cortes transversales de la muestra para observar, por ejemplo, la topografía de cada una de las capas en una Celda de Combustible y poder medir el grosor de cada una de las películas delgadas que la constituyen.

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz visible para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones, el cual es acelerado por una diferencia de potencial, el cual se hace incidir sobre la muestra; los electrones generados de la interacción con la superficie de la muestra crean una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de su forma, textura y composición química [10], Figura 2.4.

Esta técnica requiere que las muestras a analizar sean conductoras de electrones, por lo cual las muestras poco conductoras como los electrolitos sólidos, buenos conductores iónicos y malos electrónicos, deben ser recubiertas por capas finas (del orden de nanómetros) de oro o grafito, aplicadas mediante deposición por pulverización catódica (sputtering) o de hilo incandescente (carbon coater), respectivamente, Figura 2.5.

Mediante el análisis por SEM, se puede observar la cantidad de porosidad, bordes de grano, densificación y fracturas si es que existen en la superficie del material, estudios necesarios para la caracterización de nuestro electrolito sólido.

Para analizar los electrolitos por SEM, es necesario preparar las muestras de manera conveniente. En este trabajo, las muestras fueron molidas en mortero de ágata y dispersadas en acetona bajo un baño ultrasónico por un tiempo de 15 a 20 min.

Se dispone un poco de líquido sobre un vidrio de reloj, el cual es secado al aire; desaglomerado el polvo se procedió a montar las muestras sobre portamuestras metálicos recubiertos con una cinta doble-cara de carbón siendo bañada finalmente por una capa delgada de oro. Otra forma de observar las muestras fue en forma de pastillas de 7 mm de diámetro recubiertas con oro, Figura 2.5b.

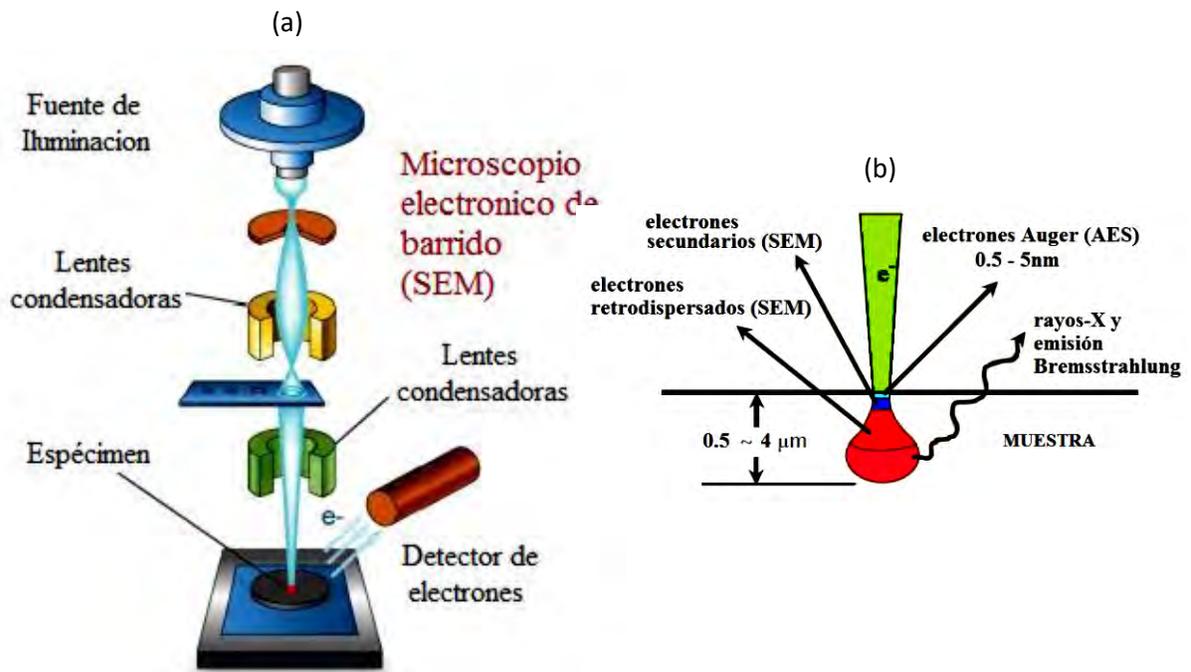


Figura 2.4. a) Esquema del microscopio electrónico de barrido SEM. b) Interacción de electrones de alta energía con una muestra sólida y radiación generada en el proceso.



Figura 2.5. Método para realizar el recubrimiento de muestras no conductoras: a) vía carbon coater y b) sputtering, utilizando un blanco de oro puro.

El análisis de los electrolitos se llevó a cabo en el Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica (LUME), IIM-UNAM, con el equipo SEM Jeol 7600 y un microscopio electrónico de barrido Leica–Cambridge, Stereoscan 440. Cabe señalar que con el equipo de barrido Jeol las muestras no necesitan un recubrimiento adicional proporcionando imágenes nítidas aun cuando las muestras no son conductoras, Figura 2.6a.

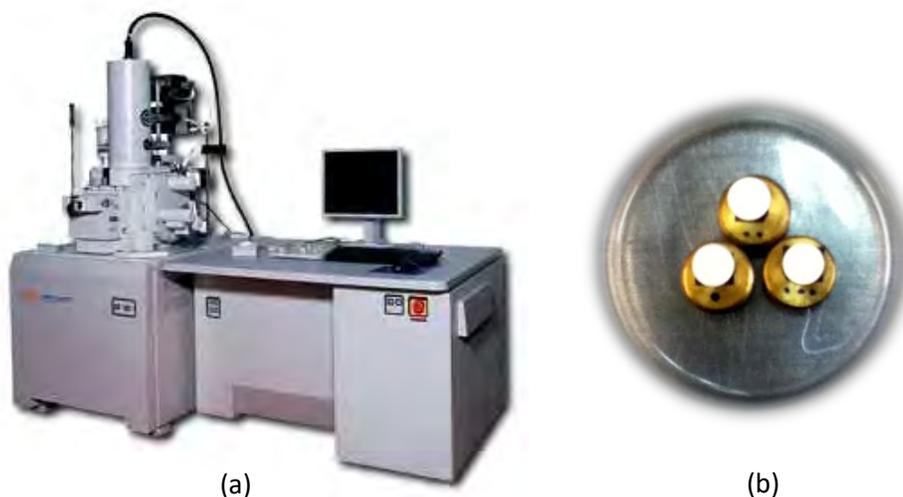


Figura 2.6. a) SEM Jeol 7600 y b) muestras de ceria para su análisis por microscopia electrónica de barrido.

2.3.2 Análisis elemental por discriminación de energía, EDS

Cuando un haz de electrones, en un microscopio electrónico de barrido, entra en contacto con la superficie de una muestra, una de las señales emitidas corresponde a los rayos-X, mediante la colección y análisis de las energías de estos rayos-X, se puede formar un espectro de energía el cual contiene los elementos químicos que componen la muestra [11].

Las posiciones de los picos, a lo largo de la escala de energía, permiten la identificación de los elementos presentes en la muestra, mientras que las áreas integrales de estos picos pueden darnos los porcentajes de concentración de los elementos constituyentes. Con ello podemos determinar la composición elemental de regiones de las muestras ($\leq 1\text{mV}$) para poder identificar zonas enriquecidas en alguna fase o identificar la posible interdifusión del material entre capas.

En el caso de mezclas de materiales con distinto número atómico (compósitos cerámica-metal o cerámica-cerámica), el detector de electrones retrodispersados (Back Scattered Electron BSE) permite visualizar la distribución de los mismos. El detector está constituido por un espectrómetro de rayos-X que registra la energía de los fotones emitidos localmente por la muestra debido a la incidencia de un haz muy fino de electrones sobre ella. Las líneas de emisión son características de cada elemento y, por lo tanto, esta técnica permite hacer un análisis cualitativo de los elementos presentes en la muestra [12].

La intensidad con la que los electrones se detectan, está relacionada con el número atómico de cada elemento sobre el que inciden. Las imágenes más brillantes corresponderán a las zonas en las que los elementos tengan mayor número atómico, mientras que las más oscuras, a los de menor número atómico. Utilizando este detector, la resolución de la imagen disminuye pero aumenta el contraste entre las fases con elementos de distintos números atómicos. Después de la aplicación de factores de corrección apropiados, con el método EDS todos los elementos con número atómico por encima del Li pueden ser detectados con una rápida adquisición de datos en un tiempo ~ 100 s de todos los elementos constituyentes de la muestra, pudiendo detectar concentraciones $> 1 - 2\%$ total en peso, con una exactitud $> 2\%$ de la mayor concentración relativa.

Para el análisis de muestras por EDS se utilizó el microscopio electrónico de barrido Jeol 7600, en condiciones de 20 kV y distancia de trabajo de 6 mm, el análisis se realizó a través de imágenes obtenidas por electrones retrodispersados en forma global, por área y en forma puntual, Figura 2.7.

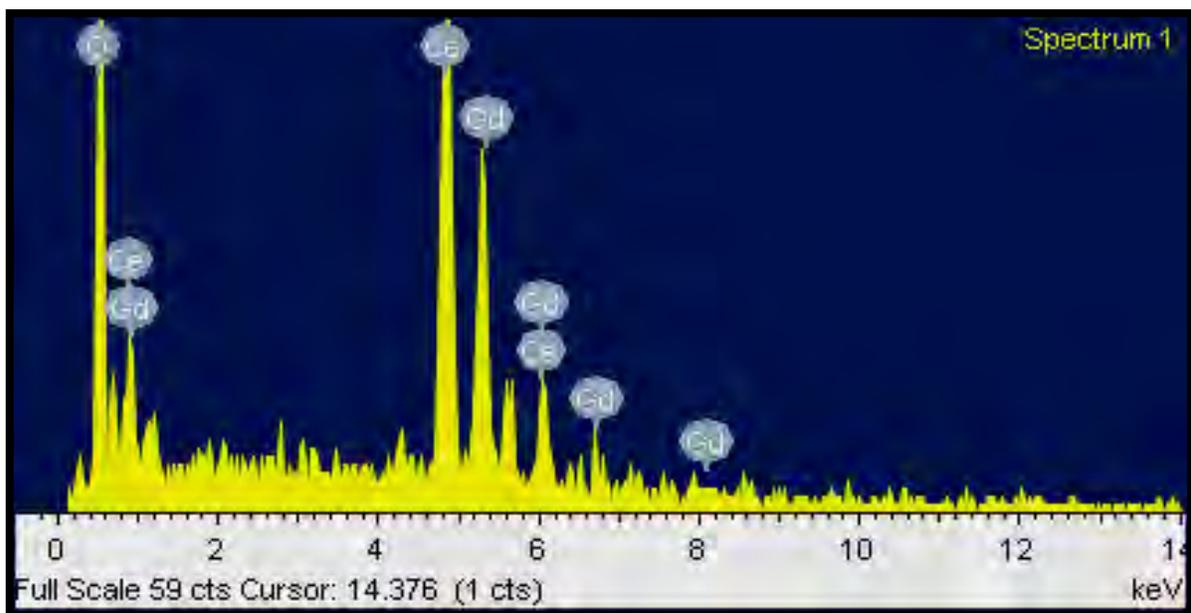


Figura 2.7. Espectro de emisión de rayos-X característico para una muestra de ceria dopada con gadolinio.

2.3.3 Microscopía electrónica de Transmisión, TEM

Para realizar el análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM (Transmission Electron Microscopy), es necesario contar con muestras de un espesor máximo de 200 nm. Éstas se someten a un haz de electrones de alta energía e intensidad. Dependiendo del espesor o de la densidad electrónica del material, los electrones serán más o menos absorbidos por éste. En el lado opuesto al emisor de electrones, se coloca el detector de electrones que registra aquellos que han conseguido atravesar la muestra, pudiendo así obtener una imagen bidimensional basada en claros y sombras (normal bright field), así como una proyección 2D de la muestra en el eje de emisión de electrones, Figura 2.8.

Mediante esta técnica es posible distinguir partículas y fondo, de tal manera que el contraste delimita estas partículas pudiendo cuantificar su tamaño y forma, tanto si se encuentran solas o aglomeradas. Del mismo modo, según la capacidad de penetración de los electrones en las muestras de distintos materiales, es posible distinguir la multiplicidad de fases en la muestra, que pueden haber sido identificadas previamente por el método de difracción de rayos-X [13].

La preparación de las muestras se llevó a cabo realizando una molienda del material en un mortero de ágata, este polvo se dispersa en acetona mediante un baño ultrasónico, de esta manera las partículas más grandes decantan al fondo. A continuación, pequeñas gotas de esta suspensión son vertidas sobre un vidrio de reloj para secarlas y obtener un polvo fino, el cual es depositado sobre la parte plana del émbolo de una jeringa de vidrio. Se hace vacío sobre la jeringa, el polvo es depositado sobre una rejilla quedando asentadas las partículas de ceria que posteriormente serán analizadas en el microscopio, Figura 2.9a. Las rejillas utilizadas son de cobre de 3mm de diámetro recubiertas de una película de Butvar-B-98 (Terpolímero de polivinil butil) sobre la cual se ha depositado una membrana de carbono por sus propiedades conductoras de calor y electricidad, lo cual ayuda a estabilizar el Butvar cuando éste es expuesto al haz de electrones, Figura 2.9b.

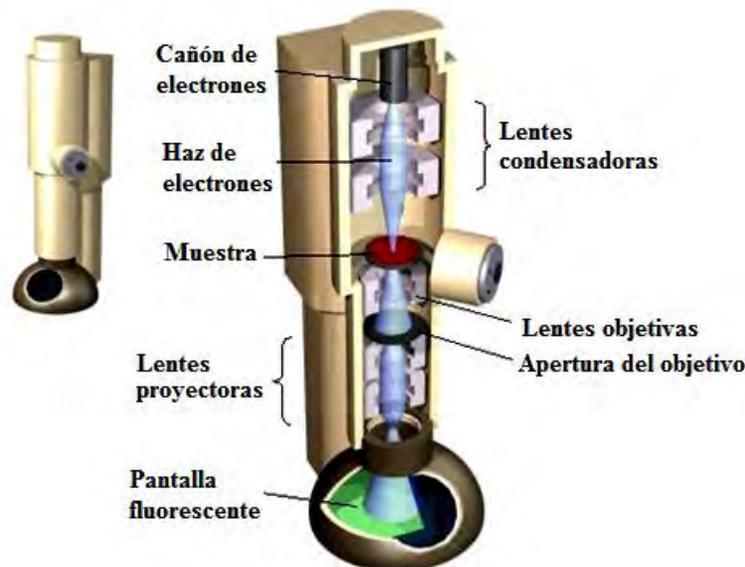


Figura 2.8. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión, TEM.

El análisis de las muestras fue llevado a cabo en los siguientes microscopios:

- Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM1200EX, con voltaje de aceleración de 30 kV, filamento de tungsteno y resolución de 10 nm, Figura 2.10a.
- Microscopio de transmisión de ultra alta resolución JEOL JEM 4000EX, con resolución punto a punto de 0.17 nm, Figura 2.10b.
- Microscopio electrónico de transmisión subAngstrom FEI TITAN de alta resolución con voltaje de aceleración de 80 – 300 kV, filamento de emisión de campo, resolución punto a punto de 0.085 nm, resolución en STEM de 0.17 nm, corrector de aberración esférica y técnicas de análisis: EDS/ EELS (Filtro GATAN), Figura 2.10c.

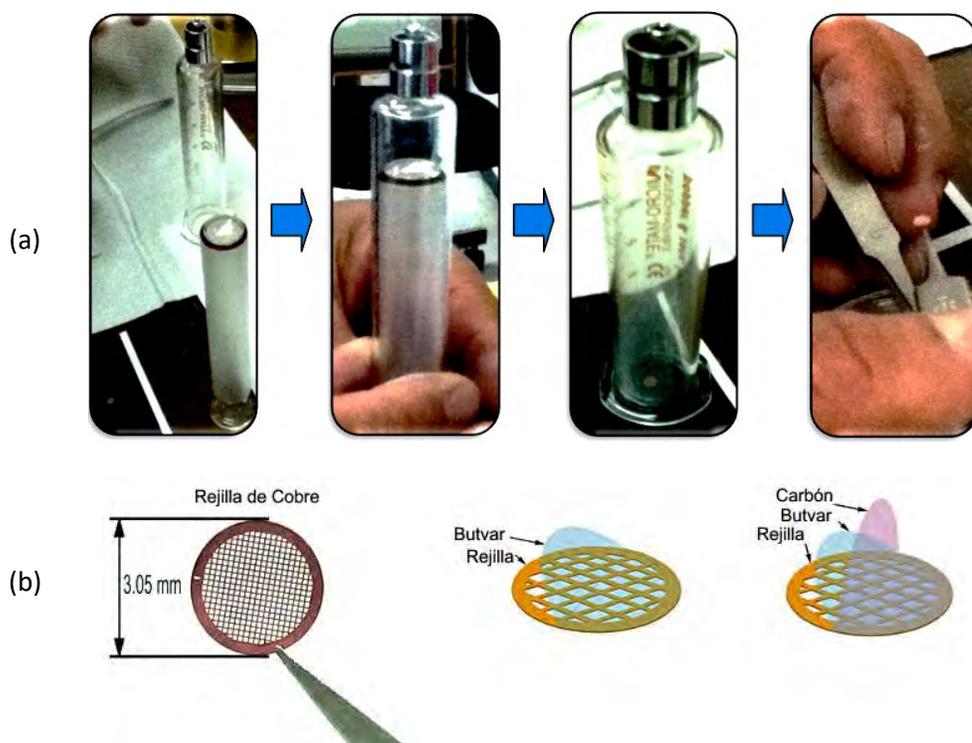


Figura 2.9. a) Preparación de las rejillas para TEM utilizando polvos de ceria. b) rejillas de cobre cubiertas con Butvar-B-98 y carbón.



Figura 2.10. a) TEM JEM1200EX, 30kV, resolución ~ 10 nm, b) HRTEM JEM 4000EX, 400kV, resolución ~ 0.1 nm.

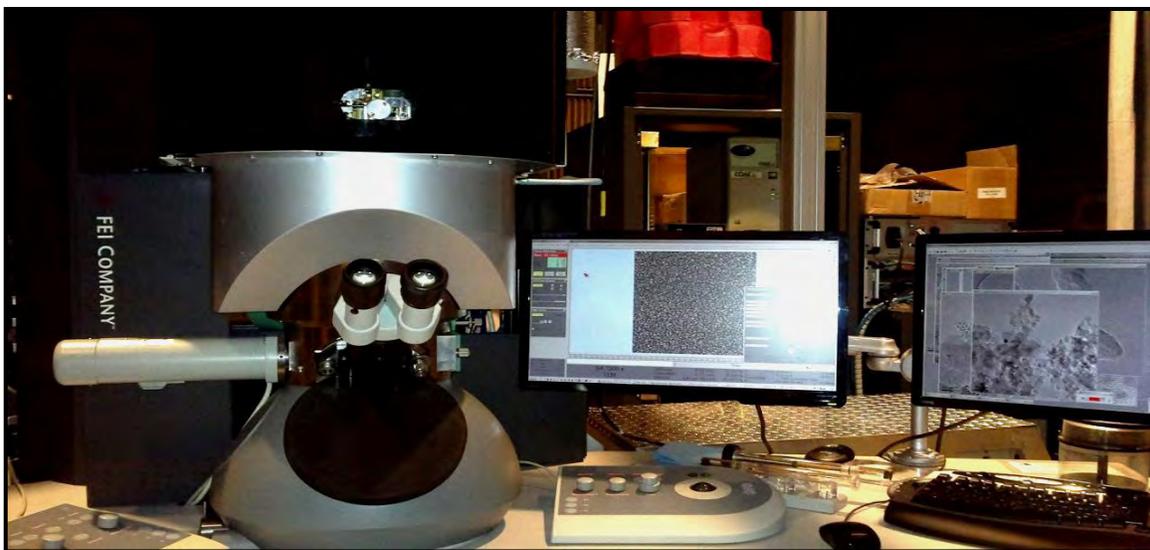


Figura 2.10c. HRTEM TITAN, 80 – 300 kV, resolución ~ 0.085 nm.

2.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica, AFM

El microscopio de fuerza atómica, AFM (Atomic Force Microscopy), permite el análisis topográfico de todo tipo de materiales (conductores y no conductores) a escala nanométrica. Esta técnica se basa en la interacción local entre una punta muy fina, aproximadamente 2 – 50 nm de radio, localizada en la parte final de un cantiléver, y la superficie de una muestra gracias a las fuerzas electrostáticas y moleculares entre ellas. Esto genera imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial del orden de nanómetros (1 – 5 nm lateral, < 0.05 nm vertical) permitiendo realizar un análisis superficial de las muestras [14-15].

Las imágenes obtenidas mediante AFM son generadas por el barrido de la punta sobre la superficie de una muestra. La parte dorsal del cantiléver está cubierta por un material reflector sobre el cual incide un rayo láser. El reflejo del haz láser sobre el cantiléver es captado por un fotodetector. Conforme se realiza el movimiento de barrido de la punta sobre la superficie, el cantiléver sufre deflexiones verticales que dependen de las características de la muestra. Las deflexiones del cantiléver, promueven deflexiones en el ángulo de incidencia del rayo láser las cuales son captadas por el fotodetector, posteriormente un sistema electrónico usa esta información para generar una micrografía digital de la superficie de la muestra, Figura 2.11.

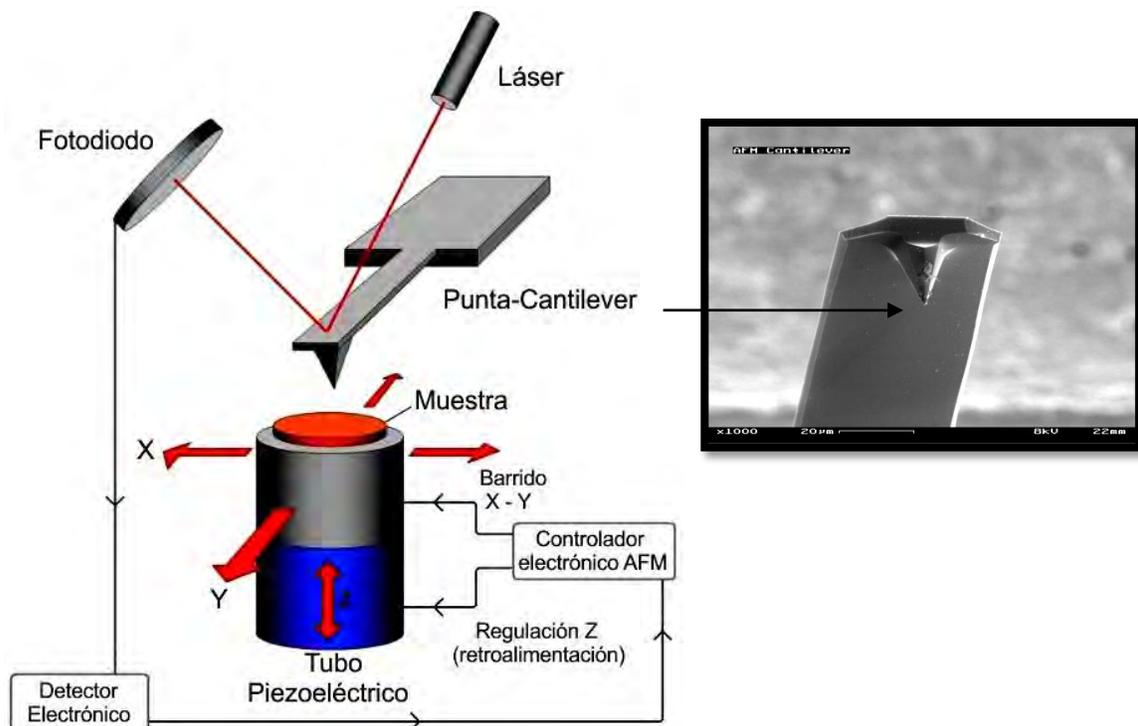


Figura 2.11. Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica y detalle de una punta-cantiléver.

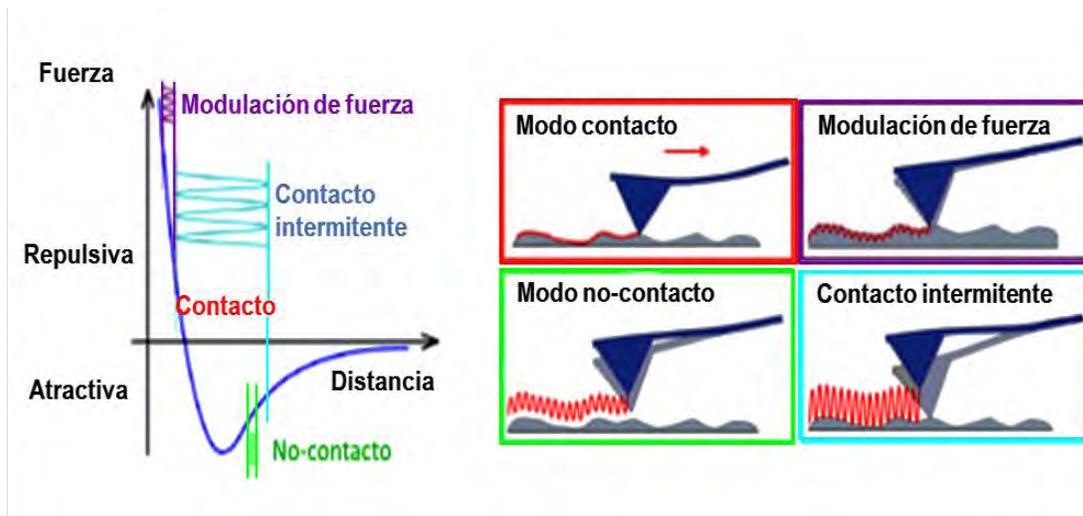


Figura 2.12. Modos de operación del microscopio de fuerza atómica.

El microscopio de fuerza atómica puede operar en 3 distintas modalidades [16], Figura 2.12:

- En el modo contacto, se puede determinar la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie. El cantilever se sitúa a unos pocos Angstroms de la superficie y las fuerzas interatómicas que actúan son las de repulsión.
- En el modo de no-contacto podemos observar la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta. La punta se mantiene a decenas o cientos de Angstroms de la superficie y las fuerzas que actúan son las de atracción.
- En contacto intermitente se mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie. En esta modalidad se puede ocasionar el deterioro en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra.

La elección de los distintos modos de operación y de la punta depende del tipo de muestra que se desea analizar. Para analizar las muestras sinterizadas en este trabajo de investigación se utilizó un equipo Jeol JSPM-421 SPM. Las muestras fueron preparadas en forma de pastilla, precalentadas a 80°C y con una limpieza previa de Ar para eliminar impurezas superficiales (tales como polvo o pelusa) antes de cada medición, Figura 2.13. Se trabajó en modo de contacto intermitente en dos canales (fase y topografía) con un filtro de 0.5 – 1 y velocidad de barrido en el intervalo de 1.6 – 333 μs , barriendo áreas cuadradas de 2 μm^2 – 100 nm^2 .

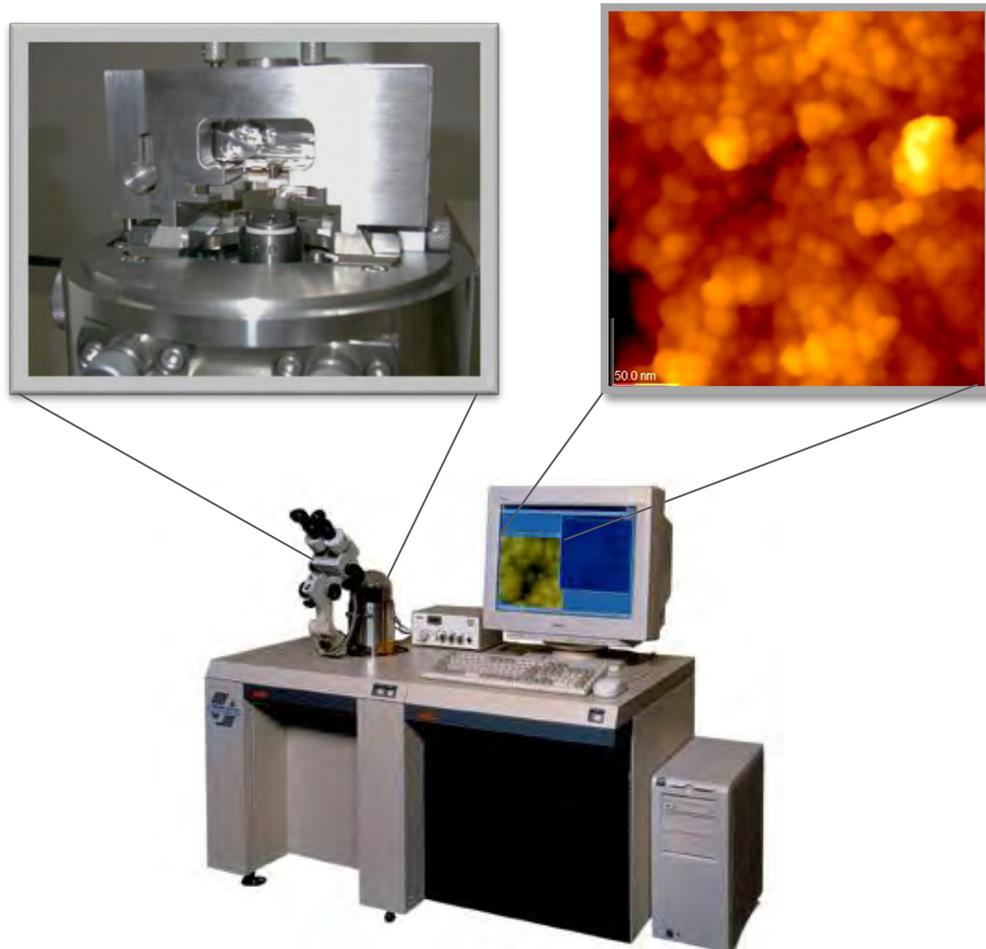


Figura 2.13. Microscopio de fuerza atómica Jeol JSPM-421 SPM, detalles de la forma del cabezal del microscopio e imagen de la topografía superficial de una muestra nanoestructurada de ceria dopada con samario.

2.4 Área Superficial

El área superficial y la porosidad son dos propiedades físicas importantes para determinar la calidad de los materiales utilizados como electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxidos sólidos. Estas propiedades nos permiten conocer el grado de compactación y densidad del electrolito sólido. Para controlar el tamaño de cristalito y optimizar la porosidad de los materiales empleados, es necesario realizar cuidadosamente su proceso de síntesis. Para que estos cuenten con una considerable área superficial, tienen que ser fabricados a partir de nanopartículas o clústers ya que éstas cuentan con una gran relación área-volumen lo que provoca un incremento de reactividad superficial al aumentar el área de reacción catalítica entre el electrolito y los electrodos en la celda.

2.4.1 Método de Brunauer-Emmett-Teller, BET

La teoría BET fue elaborada originalmente por Brunauer, Emmet y Teller [17-18]. La determinación del área específica por medio de la teoría BET se basa bajo el fenómeno físico de adsorción de gases en las superficies externas e internas de un material poroso. Este material al encontrarse rodeado y en equilibrio con cierto gas a una cierta temperatura T , y una presión de vapor relativa, p/p_0 , adsorbe físicamente una cierta cantidad de gas. La cantidad de gas adsorbida depende de la presión de vapor relativa y es proporcional a la superficie total externa y a la superficie interna del material. La conexión entre la presión de vapor relativa y la cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante es llamado isoterma de adsorción.

Brunauer dividió físicamente en 5 los tipos de isotermas de adsorción [19]:

- Tipo I. Los poros son típicamente microporos (< 2 nm) con la superficie expuesta, residen casi exclusivamente dentro de micro esporas, una vez llenos los microporos con el adsorbato, queda poca o ninguna superficie externa para su posterior absorción. Es válido solo para sólidos con poros extremadamente estrechos.
- Tipo II. Son isotermas más frecuentes, la adsorción ocurre en polvos no porosos o polvos con diámetros que exceden los microporos (> 2 nm). Puntos de inflexión ocurren cerca de completarse la primera monocapa adsorbida. La mayoría de los materiales sintetizados suelen tener isotermas del tipo II, al menos cuando el adsorbato es vapor de agua.
- Tipo III. Están caracterizados por tener el calor de adsorción menor que el calor de licuefacción del adsorbato.
- Tipo IV. Ocurre en poros adsorbentes con poros en el intervalo de 1.5 – 100 nm. A altas presiones la pendiente muestra un crecimiento de consumo de adsorbato como de poros rellenos, el punto de inflexión ocurre típicamente cerca de completarse la primer monocapa.
- Tipo V. Son observados cuando el potencial de interacción adsorbato-adsorbente es pequeña (similar al tipo III), y son asociados a los poros cuyos rangos se encuentran entre los 1.5–100 nm. Desde un punto de vista teórico, las isotermas de tipo II y III son únicamente válidas para sólidos no-porosos. Isotermas de tipo IV y V son válidos solo para materiales porosos [20], Figura 2.14.

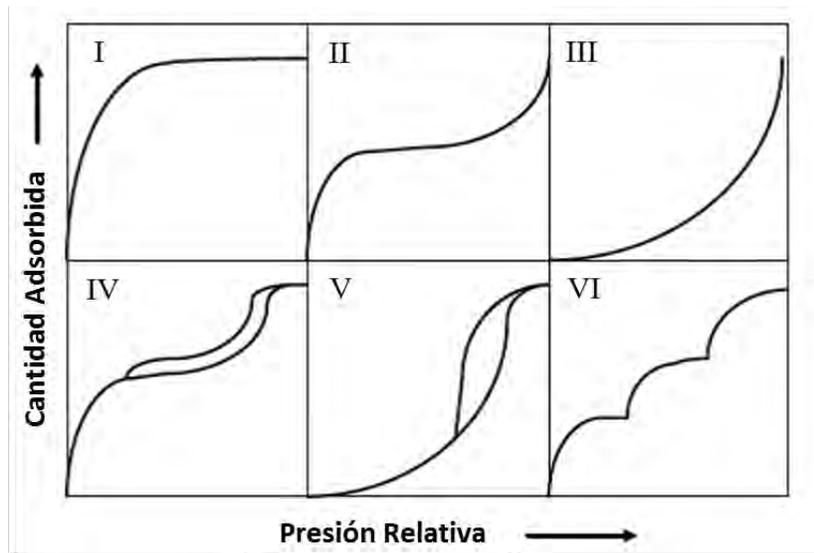


Figura 2.14. Tipos de Isothermas de Adsorción

La forma exacta de la isoterma de un cierto material se ve afectada directamente por el tipo de adsorbato utilizado, por ello el cálculo de la superficie específica depende del mismo.

La ecuación básica para calcular el área específica por los datos de adsorción está dada por

$$S = \frac{X_m}{M} N A_M \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde X_M es la masa del adsorbato formando una monocapa por unidad de masa adsorbente, M es el peso molecular del adsorbato, A_M es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa y N es el número de Avogadro.

En este trabajo de investigación se utilizó el equipo SORP MINI II de BEL Japan para realizar las mediciones de área superficial, Figura 2.15. Antes de realizar las mediciones, las muestras fueron desecadas eliminando el aire a una presión de vacío de 10^{-5} Torr y realizando un leve calentamiento. Transcurridas al menos dos horas se transfieren al equipo para realizar las mediciones bajo una atmósfera de Nitrógeno a una temperatura de 77K (N_2 líquido) con tamaños de muestra entre 0.1 – 0.3 g.



Figura 2.15. Equipo para realizar la medición de área superficial.

2.5 Densidad

La densidad ρ de un cuerpo se define como la masa por unidad de volumen. En las celdas de combustible de óxidos sólidos el electrolito debe tener un alto grado de densificación para ser impermeable a los gases que actúan como combustible y oxidante con el fin de evitar que los gases penetren a través del material y ocurra una combustión entre ambos.

2.5.1 Método de Arquímedes

Arquímedes, al buscar una forma de medir la densidad de los cuerpos descubrió el siguiente principio [21]:

“Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo.”

Al sumergir un cuerpo en un vaso de agua, el agua ejercerá un empuje sobre el cuerpo que, según el principio de Arquímedes será

$$E = V_{\text{cuerpo}} \cdot \rho_{\text{agua}} \cdot g = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{\rho_{\text{cuerpo}}} \cdot \rho_{\text{agua}} \cdot g \quad \text{Ec. 2.3}$$

Según la tercera ley de Newton, el cuerpo reaccionará sobre el agua con una fuerza igual y opuesta. Es decir, al sumergir el cuerpo en agua, la balanza incrementará su valor en una magnitud igual a m_E :

$$m_E = \frac{E}{g} = V_{\text{cuerpo}} \cdot \rho_{\text{agua}} = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{\rho_{\text{cuerpo}}} \cdot \rho_{\text{agua}} \quad \text{Ec.2.4}$$



Para determinar su densidad, las muestras fueron pesadas en una balanza analítica, Figura 2.16. Se realizaron diez pesadas en seco para medir la masa de la pastilla en aire m_{aire} y diez más sumergiendo las pastillas en agua destilada a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) para determinar el valor de empuje del agua m_{agua} , utilizando la siguiente ecuación

$$\rho_{\text{pastilla}} = \rho_{\text{agua}} \left[\frac{m_{\text{aire}} - \left(\frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{agua}}}\right)m_{\text{agua}}}{m_{\text{aire}} - m_{\text{agua}}} \right] \quad \text{Ec.2.5}$$

Figura 2.16. Medición de la densidad de los compuestos de ceria por el método de Arquímedes.

2.6 Conductividad

La conductividad, iónica y/o electrónica, es una característica fundamental de los materiales utilizados en las celdas de combustible. Como se mencionó anteriormente, un electrolito debe tener una elevada conducción iónica pero nula (o despreciable) conductividad electrónica. Mediante mediciones DC podemos determinar la conductividad total del material, pero no es posible obtener más información respecto a cuáles son los procesos de transporte que intervienen en dicha conductividad, no podemos discernir si la conductividad está limitada en mayor o menor grado por el transporte en el interior del material (conductividad de grano) o entre los distintos granos que conforman la muestra (conductividad en el borde o frontera de grano). La espectroscopía de impedancias nos permite identificar estos procesos, obtener mediciones de cada uno de ellos y determinar el valor de la conductividad asociada a cada uno de estos procesos por separado y de manera global. Las respuestas obtenidas pueden ser correlacionadas con fenómenos del material como son el transporte de masa, reacciones químicas, corrosión, propiedades dieléctricas, defectos, estructura e influencias de la composición sobre la conductividad de los sólidos.

2.6.1 Espectroscopía de Impedancias, EI

En la espectroscopía de impedancias, a la muestra se le aplica un voltaje dependiente del tiempo y su respuesta se analiza en función del cociente entre V e I y su diferencia de fase, Figura 2.17. En el caso DC, las medidas para obtener la resistencia a partir del voltaje y corriente aplicados por medio de la Ley de Ohm son magnitudes escalares (reales), sin embargo en el caso de la espectroscopía de impedancias, las señales de voltaje-intensidad tienen una dependencia armónica, sinusoidal con el tiempo, por lo que la impedancia se puede tratar como una magnitud compleja, con componentes real e imaginaria en el plano complejo, siendo la parte real de la impedancia el valor de la resistencia y la parte compleja las reactancias capacitiva e inductiva.

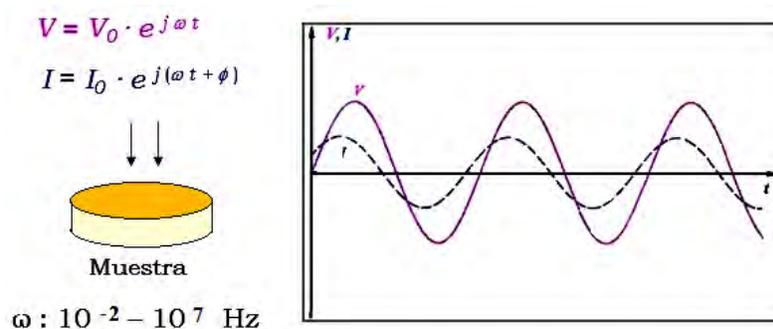


Figura 2.17. Señal voltaje-corriente dependiente del tiempo aplicada en la técnica de espectroscopía de impedancias.

La razón entre el voltaje y la corriente es la impedancia y está dada por [22]:

$$Z^* = \frac{V}{I} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \phi)}} = Z_0 \cdot e^{-j\phi} \quad \text{Ec.2.6}$$

y por medio de la relación de Euler

$$Z^* = Z_0(\cos \phi - j \sin \phi) \quad \text{Ec.2.7}$$

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad \text{Ec.2.8}$$

en coordenadas polares

$$Z^* = |Z| \cdot e^{-j\phi} \quad \text{Ec.2.9}$$

Donde

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad \text{Ec.2.10}$$

Y

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Ec.2.11}$$

A la representación gráfica de la parte real ($\text{Re } Z = Z'$) e imaginaria ($\text{Im } Z = Z''$) de impedancias se le denomina grafica de Nyquist. Figura 2.18.

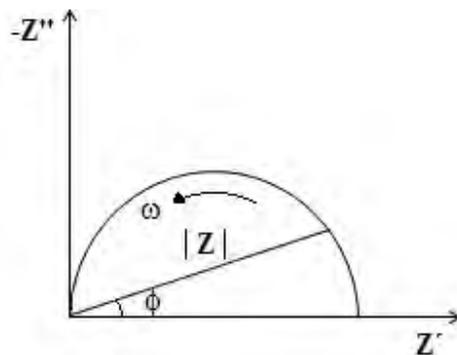


Figura 2.18. Representación gráfica de impedancias o grafica Nyquist.

Cada uno de los procesos que ocurren en un material sucede a distintas velocidades. Al realizar medidas en el plano complejo, en base a distintas frecuencias, es posible separar los procesos según su tiempo de respuesta (inverso de la velocidad de reacción). Los procesos de transporte electrónico o de huecos son más rápidos por lo que se producen a elevadas frecuencias, mientras que otros procesos más lentos (cuyo tiempo de respuesta es mayor) se observan a bajas frecuencias, como es el caso de la difusión.

El comportamiento eléctrico de una muestra, como resultado de la migración de diferentes tipos de cargas y fenómenos de polarización observados en las regiones del sistema, pueden ser modelados por medio de un circuito equivalente apropiado donde los elementos RC que representan el grano B (Bulk), la frontera de grano GB (Grain Boundary) y los electrodos el (Electrodes), pueden ser conectados en el mismo orden en que ocurre el proceso físico en la muestra. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de los tiempos de respuesta como de los mecanismos de transporte del material identificando cada uno de los procesos involucrados, Figura 2.19.

Para realizar el análisis de los datos de impedancia, éstos se representan gráficamente y se modelan por medio de circuitos equivalentes, obteniendo los valores para los diferentes parámetros eléctricos involucrados. Mediante la combinación de condensadores, resistencias e inductores (circuito equivalente de elementos R C L conectados en serie o en paralelo) es posible ajustar la respuesta experimental de un material [23-25].

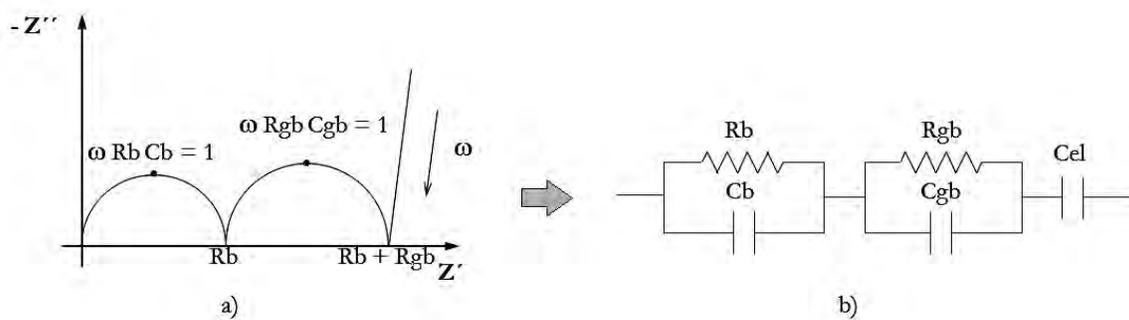


Figura 2.19. a) Diagrama de impedancias correspondiente a un policristalino ideal con electrodos bloqueantes. b) su respectivo circuito equivalente.

Una vez que se han obtenido los valores de los elementos R y C en un intervalo de temperaturas, es posible identificar los fenómenos responsables mediante el análisis de las magnitudes de sus capacitancias, Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Valores de capacitancia asociados a posibles procesos físicos en una muestra.

Capacitancia (F)	Fenómeno Asociado
1×10^{-12}	Grano/Bulto
1×10^{-11}	Fase minoritaria, Segunda fase
$1 \times 10^{-11} - 1 \times 10^{-8}$	Frontera de grano
$1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-9}$	Bulto ferroeléctrico
$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-7}$	Capa superficial
$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$	Interface electrodo-muestra
1×10^{-4}	Reacciones electroquímicas

En sistemas reales los datos (Z'') representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento suele ser asociado al ruido experimental o a la porosidad superficial.

A fin de ajustar los diagramas de impedancia con cierto grado de deformación o depresión a un circuito eléctrico equivalente, se suelen utilizar elementos de fase constante CPE (constant phase elements), Figura 2.20. Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos [26-27]. De manera formal, la impedancia de un CPE (ZCPE) está dada por la ecuación

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^{-n} \quad \left\{ \begin{array}{l} n = 0 \Rightarrow R = Z_0 \\ n = 1 \Rightarrow C = Z_0^{-1} \end{array} \right. \quad \text{Ec.2.12}$$

$$n > 0.8 \Rightarrow CPE \approx C \quad \text{y} \quad n = 0.5 \Rightarrow CPE = Z_W.$$

La impedancia de Warburg Z_W observada a bajas frecuencias es elemento que suele observarse en un diagrama de impedancias como una línea a 45° con el eje real.

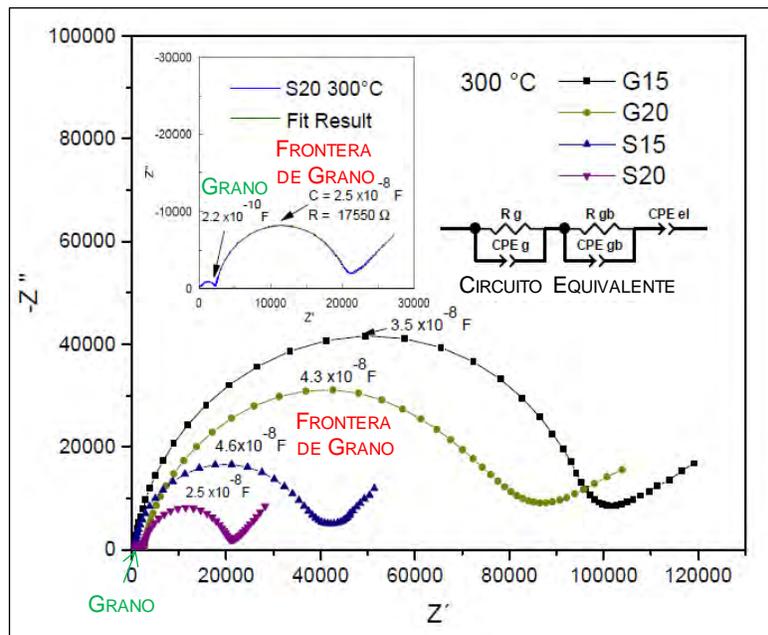


Figura 2.20. Datos experimentales en un diagrama de impedancias y su ajuste mediante un circuito equivalente utilizando elementos CPE.

Los conductores iónicos al igual que los conductores electrónicos, cumplen con la Ley de Ohm $V = I Z$, donde I es la intensidad de corriente, V la diferencia de potencial y Z la impedancia, donde la parte real es la resistencia R .

En una muestra la resistencia R está dada por

$$R = \rho \frac{d}{S} \quad \text{Ec.2.13}$$

donde ρ = resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
 d = ancho muestra (cm)
 S = área de la sección transversal conductor (cm^2)

El inverso de la resistencia es la conductancia ($L = 1/R$) cuya unidad son los Siemens (S ó Ω^{-1}) de esta manera

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{d} = \sigma \left(\frac{S}{d} \right) \quad \text{Ec.2.14}$$

por lo cual

$$\frac{1}{R} = \sigma \frac{S}{d} \Rightarrow \sigma = \frac{d}{RS} \quad \text{Ec.2.15}$$

donde σ es la conductividad (Scm^{-1}) y $\frac{d}{S}$ la llamada constante. geométrica, Figura 2.21.

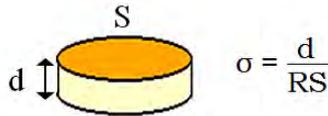


Figura 2.21. Conductividad de una muestra de acuerdo a su factor geométrico.

2.6.2 Modelo de Brick Layer, BLM

En la mayoría de las electrocerámicas, la frontera de grano suele tener un comportamiento diferente del interior de grano y modula el promedio macroscópico en gran medida. El modelo de brick layer o BLM por sus siglas en inglés (Brick Layer Model) se emplea en la descripción del comportamiento eléctrico de electrocerámicas policristalinas incluyendo conductores iónicos y electrónicos.

Este modelo considera que la muestra consiste de granos idénticos de forma cúbica con arista d_g , separados por bordes de grano de espesor δ_{gb} , los cuales se encuentran orientados en forma paralela a los electrodos que suministran el campo eléctrico, Figura 2.22, de esta forma la resistencia atribuida al proceso de conducción del grano se puede expresar por la ecuación

$$R_b = \rho_b \cdot \frac{d_b}{S_b} \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde ρ_b es la resistividad del proceso de conducción del grano/bulto, d_b es el espesor atribuido a todos los granos del material y S_b es el área efectiva de todos los granos.

Si asumimos que la suma de todos los espesores de los granos del material es igual al espesor de la muestra d ($d=d_b$) y el área coincide con el área de los electrodos ($S = S_b$), entonces podemos expresar la conductividad del grano como:

$$\sigma_b = \frac{d}{S} \cdot \frac{1}{R_b} \quad \text{Ec. 2.17}$$

El proceso capacitivo total asociado al grano será:

$$C_b = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad \text{Ec. 2.18}$$

Y de forma similar para la contribución asociada a la frontera de grano

$$R_{gb} = \rho_{gb} \cdot \frac{d_{gb}}{S_{gb}} \quad \text{Ec. 2.19}$$

Si tomamos el espesor de todos los límites de grano d_{gb} , este será igual al número total de límites de grano N_{gb} en la muestra multiplicados por el espesor medio de los límites de grano δ_b

$$d_{gb} = N_{gb} \cdot \delta_{gb} \quad \text{Ec. 2.20}$$

considerando que el número total de límites de grano es prácticamente igual al número de granos entonces

$$N_{gb} \cong N_g \approx \frac{d}{d_g} \quad \text{Ec. 2.21}$$

y sustituyendo las Ecuaciones 2.20 y 2.21 en la Ec. 2.19 encontramos que la conductividad de la frontera de grano asociada a la microestructura del sistema se encontrará dada por

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \frac{d}{S} \frac{\delta_{gb}}{d_g} \quad \text{Ec. 2.22}$$

Ésta última ecuación asocia la conductividad a la geometría de la muestra y a su microestructura, puesto que ésta se encuentra relacionada con la resistencia del límite de grano de las muestras.

En los materiales cerámicos a base de ceria, en la región de bajas temperaturas, las fronteras de grano suelen ser altamente resistivas al movimiento de los portadores de carga iónica. Esto da lugar a que la conductividad de límite de grano sea incluso hasta dos órdenes de magnitud inferior a la del grano.

En general, pueden presentarse desviaciones del “modelo ideal” si las muestras cerámicas presentan una porosidad apreciable [28], segregaciones de fases, o inhomogeneidades en la distribución de tamaños de grano, ya que estos fenómenos podrían dar lugar a distorsiones en el diagrama de impedancias [29-30].

En este trabajo se realizaron mediciones de conductividad por espectroscopía de impedancias utilizando pastillas de 13 mm de diámetro, sinterizadas a 1400 – 1450°C. Las pastillas fueron pulidas y recubiertas con tintura de oro en ambas caras (electrodos), con un proceso de secado, entre capa y capa, a una temperatura de 600°C, sección 2.6.3, Figura 2.23.

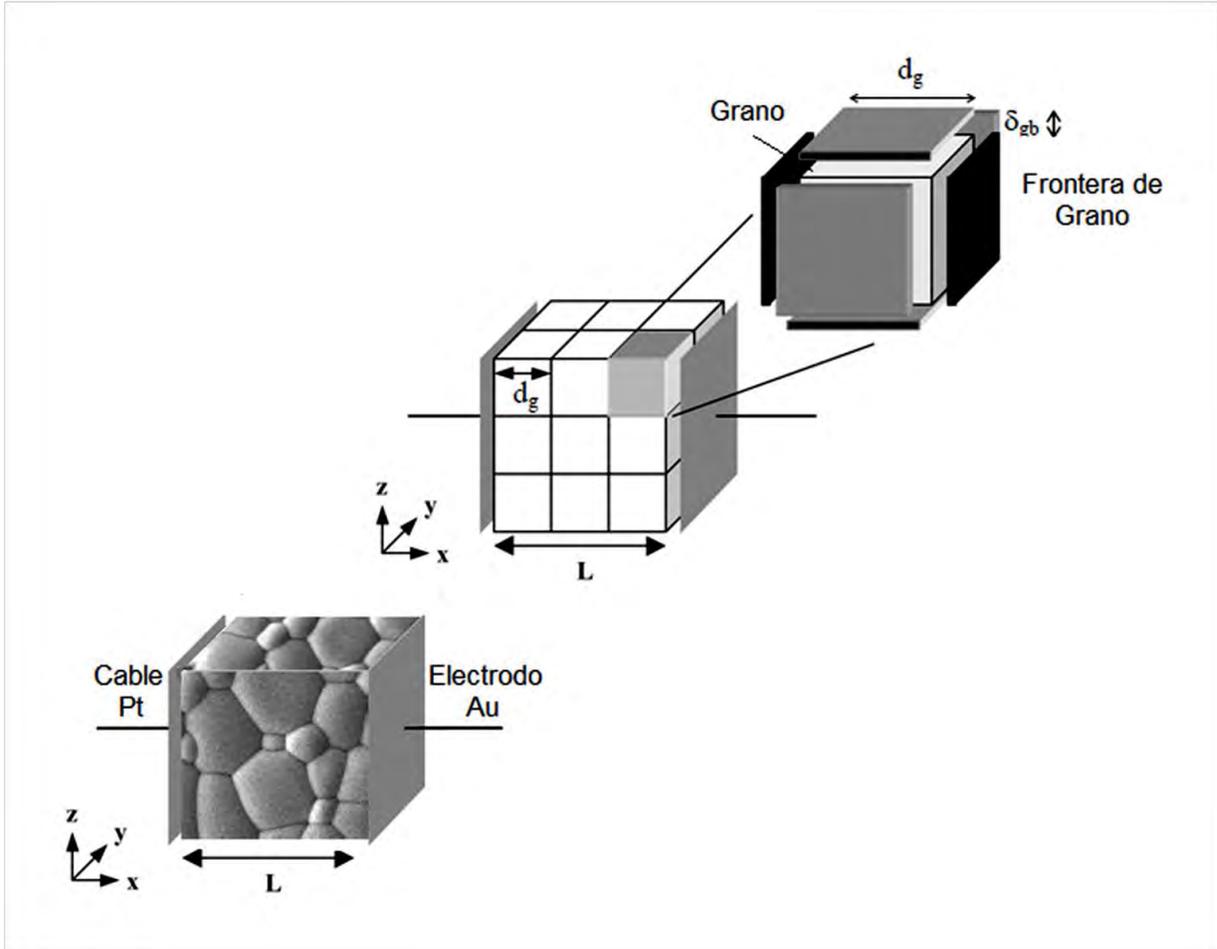


Figura 2.22. Idealización de la microestructura de una muestra cerámica por el modelo de Brick Layer.

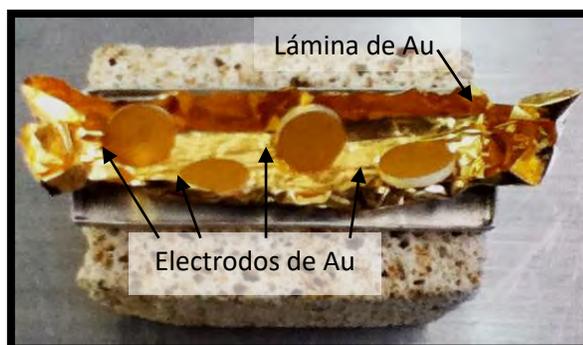


Figura 2.23. Pastillas de ceria sinterizadas y enmascaradas con tintura de oro sobre sus caras para su medición por espectroscopía de impedancias.

Se utilizó un analizador de impedancias Solartron SI 1260 conectado a una Interfase dieléctrica Solartron 1296, en el intervalo de frecuencias de 10^{-2} – 10^7 Hz con una amplitud de señal de voltaje de 100 mV y 10 puntos por década.

La conductividad de las muestras se midió en función de la temperatura entre 200 – 700°C utilizando un horno Thermolyne 47900 en el cual se introdujeron las muestras sujetadas a un cabezal construido en el laboratorio NUMACEN (Nuevos Materiales Cerámicos Nanoestructurados). Los datos de impedancia obtenidos nos permitieron obtener los procesos asociados al grano, frontera de grano y la transferencia de carga de la interfase material/electrodo, Figura 2.24.

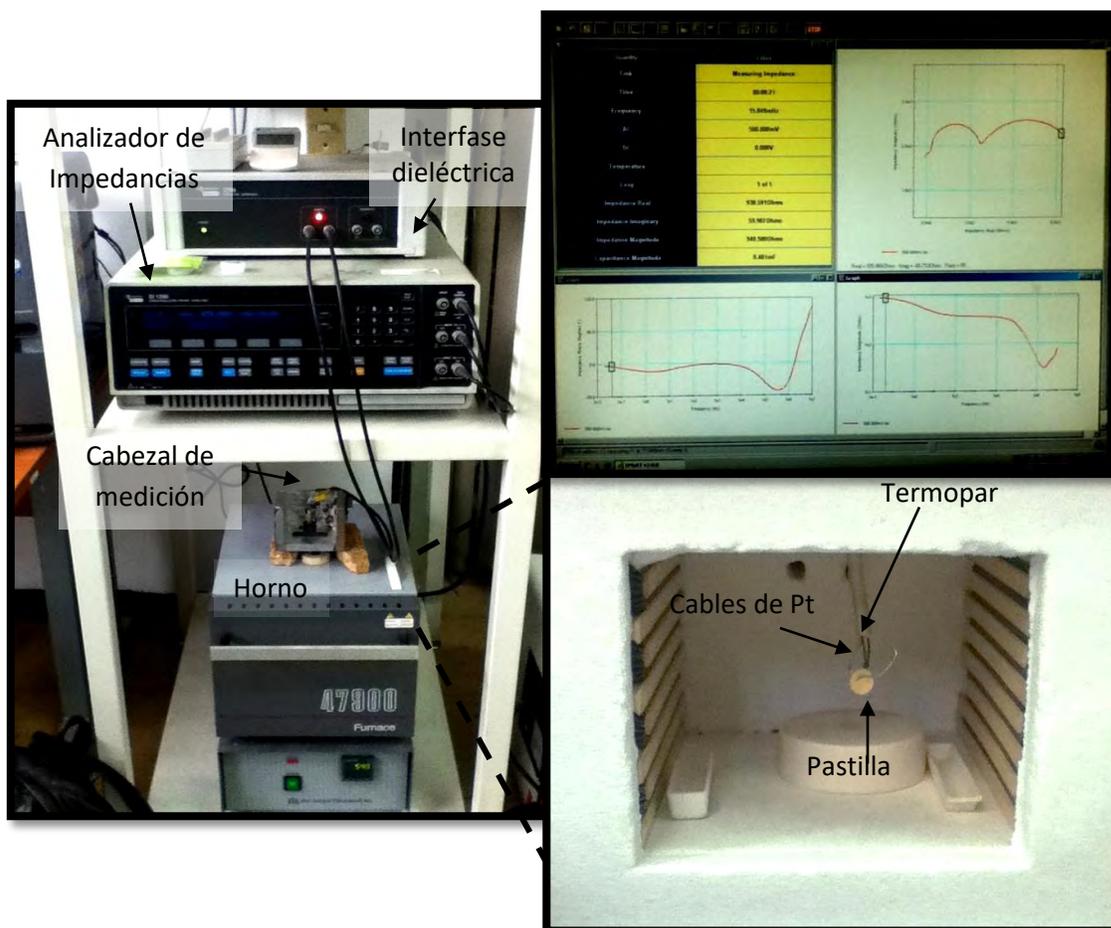


Figura 2.24. Equipo de medición Solartron para el análisis de las propiedades de transporte por espectroscopia de impedancias.

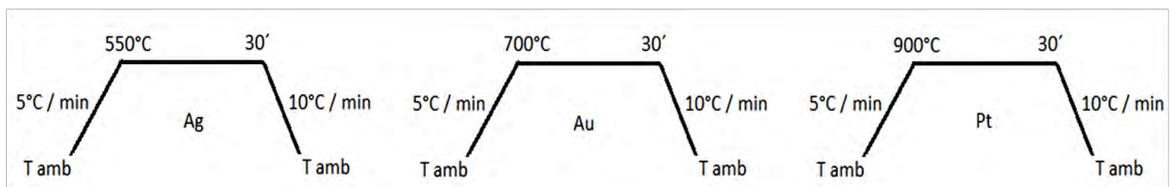
2.6.3 Preparación y enmascarillado de las pastillas

Se formaron pastillas de los polvos sintetizados, tratados térmicamente a 400°C realizando posteriores tratamientos térmicos a 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C y 1450°C. Las pastillas contaron con diámetro iniciales de $\phi=7$ mm y $\phi=13$ mm al compactar los polvos cristalinos de los compuestos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.

El sinterizado se realizó colocando las pastillas dentro de una charola de Pt cubierta con una hoja del mismo material, para asegurar la pureza del sinterizado a altas temperaturas. Las pastillas pequeñas fueron utilizadas en la caracterización de los compuestos por difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica y la estimación de la densidad por el método de Arquímedes. Las pastillas de 13 mm fueron utilizadas para realizar las mediciones por espectroscopía de impedancias.

El enmascarillado de las muestras utilizadas en espectroscopía se realizó aplicando tintura de oro de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Se toman las medidas de cada pastilla (diámetro y espesor).
2. Se pulen las pastillas en seco con lijas de mayor a menor tamaño de grano (600 – 2000).
3. Se agrega un poco de solvente a la tintura antes de trabajarla y se homogeniza el producto. Se toma un hisopo de algodón bien compactado, se remoja en la tintura, se retira el exceso y se pinta una cara de la pastilla lo más homogéneamente posible dejando secar la tintura al aire durante 10 min.
4. Se mete la pastilla en el horno en modo manual a una temperatura de 150°C por 15 min. Se deja enfriar.
5. Se aplica la tintura sobre la otra cara de la pastilla y se repite el procedimiento anterior.
6. Se retira el excedente de tintura de los bordes de la pastilla con solvente en caso de ser necesario.
7. Se colocan las pastillas dentro de una lámina de Pt u Au dependiendo de la tintura utilizada.
8. Podemos trabajar con tinturas de tinturas de Ag, Au y Pt según sea el caso. De acuerdo al tipo de tintura debemos elegir el tratamiento térmico adecuado y al terminar el proceso la muestra se deja enfriar lentamente hasta llegar a temperatura ambiental.



9. Se mide la resistencia a cada uno de los electrodos debiendo obtener una resistencia $R \leq 1\Omega$ (nunca deberá excederse los 5Ω) de ser así, las muestras deberán pulirse y ser enmascarilladas nuevamente.

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2

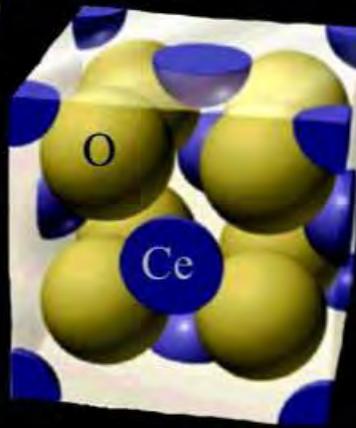
- [1] Haines PJ, *Principles of Thermal Analysis & Calorimetry*, Royal Society of Chemistry (2002).
- [2] Hatakeyama and Zhenhai L. *Handbook of Thermal Analysis*, Wiley (1999).
- [3] Matesanz Sáez E, *Aplicaciones de la difracción de rayos X por el método de polvo*. UCM (2011).
- [4] Vitalij K, Pecharsky P and Zavalij Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer (2009).
- [5] West AR. *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley and Sons Ltd (1987).
- [6] Warren BE. *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley (1969).
- [7] Giencke J. Introduction to EVA: A Complete Orientation to Features and Functions, Bruker (2007).
- [8] Mulvey T. *Imaging and electron Physics* **96**, Academic Press (1996).
- [9] Goldstein I. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum (1992).
- [10] Gago M. *Microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas*. 526-530.
- [11] EDS in the TEM explained. Oxford Instruments (2013). OINA/TEMExplained/0813.
- [12] Brundle, Evans and Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann (1992).
- [13] Williams Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Science (2009).
- [14] E. Meyer, *Atomic Force Microscopy*, Progress in Surf. Sci. **41** (1992) 3.
- [15] Bojovic B, Babic B, Matija L and Mileusnic I. Topography image roughness quantification based on phase image information. Advanced Research in Scientific Areas (2012) 1735-1740.
- [16] Eaton and West. *Introduction to Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press (2010).
- [17] Brunauer. *The adsorption of gases and vapours*. Princeton Univ. Press. (1943).
- [18] Brunauer S, Emmet P.H and Teller E. J. Amer. Chem. Soc. **60** (1938) 309.
- [19] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JM, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW and Unge KK. Recommendations for the characterization of porous solids. Pure Appl Chem **66-8** (1994).
- [20] G. Fagerlund. *Matériaux et Construction* **6. 3** (1973) 239-245.
- [21] Gil S and Rodríguez E. *Física re-Creativa*. Prentice Hall (2001).
- [22] McDonald JR and Francheschetti D. *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*. Wiley-Interscience (1988) 90.
- [23] West AR, Adams T, Morrison F and Sinclair D. Novel high capacitance materials BaTiO₃:La and CaCu₃Ti₄O₁₂. J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 1439–1448.
- [24] West AR, Sinclair D and Hirose N. Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics by Impedance Spectroscopy. J. Electroceram. **1(1)** (1997) 65-71.
- [25] Abram EJ, Sinclair D and West AR. A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate. J. Electroceram. **10** (2003) 165–177.
- [26] Mendoza Flores et. Al. *Notas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*, IMP, UNAM (2010).
- [27] Frechero MA, Rocci M, Schmidt R, Díaz-Guillén MR, Durá OJ, Rivera-Calzada A, Santamaria J and Leon C. Bol Soc Esp Ceram V **51(1)**:13–18.

- [28] Pérez-Coll D, Sánchez-López E and Mather GC. Solid State Ionics **181** (2010) 1033-1042.
[29] Fleig J. Solid State Ionics **131** (2000) 117-127.
[30] Fleig J. Solid State Ionics **150** (2002) 181-193.

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

- Figura 2.1. Termobalanza TA Instruments SDT Q600 utilizada para realizar el análisis termogravimétrico.
- Figura 2.2. a) Difractómetro D-8 de Brucker y b) forma de soportar la muestra de polvo de ceria con su correspondiente difractograma en 2θ .
- Figura 2.3. Representación esquemática de la ley de Bragg.
- Figura 2.4. a) Esquema del microscopio electrónico de barrido SEM. b) Interacción de electrones de alta energía con una muestra sólida y radiación generada en el proceso.
- Figura 2.5. Método para realizar el recubrimiento de muestras no conductoras: a) vía carbon coater y b) sputtering, utilizando un blanco de oro puro.
- Figura 2.6. a) SEM Jeol 7600 y b) muestras de ceria para su análisis por microscopía electrónica de barrido.
- Figura 2.7. Espectro de emisión de rayos-X característico para una muestra de ceria dopada con gadolinio.
- Figura 2.8. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión, TEM.
- Figura 2.9. a) Preparación de las rejillas para TEM utilizando polvos de ceria y b) rejillas de cobre cubiertas con Butvar-B-98 y carbón.
- Figura 2.10. a) TEM JEM1200EX, 30kV, resolución ~ 10 nm, b) HRTEM JEM 4000EX, 400kV, resolución ~ 0.1 nm, c) HRTEM TITAN, 80 – 300 kV, resolución ~ 0.085 nm.
- Figura 2.11. Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica y detalle de una punta-cantilever.
- Figura 2.12. Modos de operación del microscopio de fuerza atómica.
- Figura 2.13. Microscopio de fuerza atómica Jeol JSPM-421 SPM, detalles de la forma del cabezal del microscopio e imagen de la topografía superficial de una muestra nanoestructurada de ceria dopada con samario.
- Figura 2.14. Tipos de Isotermas de Adsorción.
- Figura 2.15. Equipo para realizar la medición de área superficial.
- Figura 2.16. Medición de la densidad de los compuestos de ceria por el método de Arquímedes.
- Figura 2.17. Señal voltaje-corriente dependiente del tiempo aplicada en la técnica de espectroscopía de impedancias.
- Figura 2.18. Representación gráfica de impedancias o diagrama Nyquist.
- Figura 2.19. a) Diagrama de impedancias correspondiente a un policristalino ideal con electrodos bloqueantes y b) su respectivo circuito equivalente.
- Figura 2.20. Datos experimentales en un diagrama de impedancias y su ajuste mediante un circuito equivalente utilizando elementos CPE.

-
- Figura 2.21. Conductividad de una muestra de acuerdo a su factor geométrico.
- Figura 2.22. Idealización de la microestructura de una muestra cerámica por el modelo de Brick Layer.
- Figura 2.23. Pastillas de ceria sinterizadas y enmascarilladas con tintura de oro sobre sus caras para su medición por espectroscopía de impedancias.
- Figura 2.24. Equipo de medición Solartron para el análisis de las propiedades de transporte por espectroscopía de impedancias.
- Tabla 2.1. Valores de capacitancia asociados a posibles procesos físicos en una muestra.



3 PROPIEDADES Y SÍNTESIS DE LA CERIA

CONTENIDO

3. PROPIEDADES Y SÍNTESIS DE LA CERIA

3.1. Materiales nanoestructurados

3.1.1. Ceria

3.1.2. Estructura cristalina de la ceria

3.1.3. Mecanismo de transporte en la ceria

3.1.4. Notación de Kröger-Vink

3.1.5. Defectos en la ceria

3.1.6. Conductividad iónica en la ceria

3.2. Síntesis de los compuestos de Ceria Dopada

3.2.1. Sol-Gel

3.2.1.1. Método Pechini

3.2.1.2. Preparación de los compuestos basados en ceria vía Pechini

3.2.2. Método de auto propagación inducida: Combustión

3.2.2.1. Preparación de los compuestos basados en ceria por combustión

3.2.3. Síntesis asistida por microondas

3.2.3.1. Calentamiento por microondas

3.2.3.2. Preparación de la síntesis asistida por microondas

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

3.1 Materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados o nanomateriales contienen unidades estructurales básicas en la dimensión del nanómetro (10^{-9} m). Las propiedades físico-químicas de los nanomateriales dependen fuertemente de sus dimensiones y suelen ser muy diferentes de las correspondientes al mismo material no nanoestructurado [1]. Los nanomateriales cristalinos poseen una temperatura de fusión en general mucho menor que la de los mismos materiales con tamaño de cristal micrométrico. Por otro lado, algunas de las fases metaestables de materiales nanocerámicos pueden ser retenidas a temperatura ambiente. Éstos son solamente algunos de los numerosos cambios de propiedades observados en los nanomateriales cuando son comparados con las de materiales con unidades estructurales micro o macroscópicas.

La síntesis de nanomateriales incluye el control del tamaño, forma y estructura. En la década pasada, los materiales cerámicos conformados por nanopartículas (partículas < 100 nm) se han producido a gran escala empleando una gran variedad de métodos físicos y químicos [2].

3.1.1 Ceria

El nombre del elemento cerio (Ce), descubierto en 1803, se deriva de un asteroide descubierto en 1801. Es el metal más abundante de las llamadas tierras raras. El cerio es especialmente interesante debido a su estructura electrónica variable. La energía del nivel interior $4f$ es casi la misma que la de los electrones exteriores o electrones de valencia y por ello sólo requiere pequeñas cantidades de energía para cambiar la ocupación relativa de esos niveles electrónicos. Esto da lugar a estados de valencia ambivalentes. Por ejemplo, un cambio en volumen cerca del 10% sucede cuando el cerio es sujeto a altas presiones o a bajas temperaturas; esto sucede porque la valencia cambia de Ce^{+3} a Ce^{+4} cuando es enfriado o comprimido.

El cerio es un metal grisáceo y lustroso, Figura 3.1a. Es maleable y se oxida rápidamente a temperatura ambiente, especialmente bajo una atmósfera de aire. A excepción del europio, el cerio es el metal más reactivo de las tierras raras. El metal puro hace ignición al ser rayado con un cuchillo.

El CeO_2 , también conocido como ceria, es un catalizador heterogéneo bien conocido [3]. Es un polvo blanco en su forma pura (Ce^{3+}), Figura 3.1b, aunque en grado técnico es de color rojizo o amarillo claro (Ce^{4+}), presenta una estructura cúbica, con densidad 7.65 gcm^{-3} , que funde a 2400°C y es insoluble en agua [4].

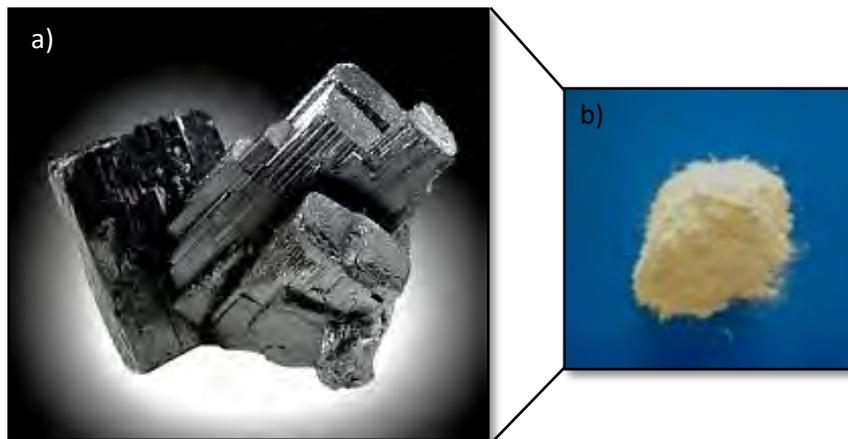


Figura 3.1. a) Ce metal y b) CeO₂ en polvo.

El CeO₂ es utilizado en la industria vidriera como abrasivo y pulidor o bien para opacar vidrios fotocromáticos. Inhibe la decoloración del vidrio hecha por la exposición a la radiación. También es utilizado en recubrimientos cerámicos, esmaltes y materiales refractarios. Otras aplicaciones de este compuesto son como materiales semiconductores, electrolitos en celdas de combustible, cátodos, capacitores y fósforos, diluyente de combustibles nucleares y catalizadores en síntesis orgánicas.

En las celdas *SOFC* el CeO₂ puede utilizarse como parte de un material absorbente que permite eliminar el ácido sulfhídrico (H₂S) del biogás. Las nanopartículas permiten absorber hasta el 85% del H₂S, mientras que el polvo fino micrométrico sólo absorbe el 35% [5] o bien dopado con Sm₂O₃ (SDC) o Gd₂O₃ (GDC) como electrolito sólido [6]. Las nanopartículas de CeO₂ poseen propiedades fisicoquímicas poco comunes que les confieren capacidades para abarcar un amplio campo de aplicaciones. Algunas de sus características más importantes incluyen: propiedades eléctricas y ópticas, capacidad para asociarse en forma no estequiométrica con el oxígeno, y la fácil obtención de nanocristales de tamaño y morfología homogéneos por medio de diferentes métodos de preparación [7].

3.1.2 Estructura cristalina de la ceria.

La estructura cristalina del CeO₂ es tipo fluorita, grupo espacial Fm $\bar{3}$ m, centrado en las caras, plano espejo a lo largo del eje a, triple eje de rotación a lo largo del eje b, plano espejo a lo largo del eje c. En general, los compuestos iónicos de la forma RX₂, en el cual el radio iónico r satisface la desigualdad de la Ecuación 3.1 pueden formar la estructura tipo fluorita.

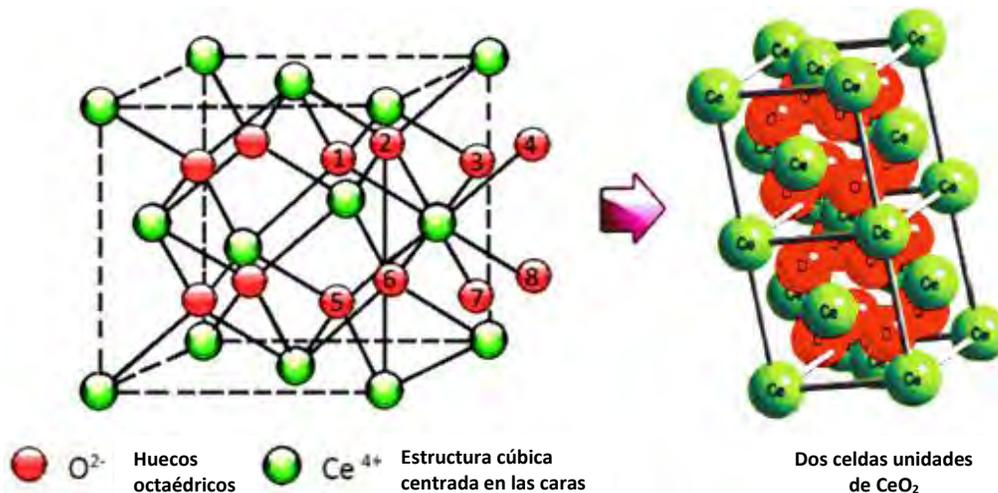
$$\frac{r(X^-)}{r(R^{2+})} \leq 1.36 \quad \text{Ec. 3.1}$$

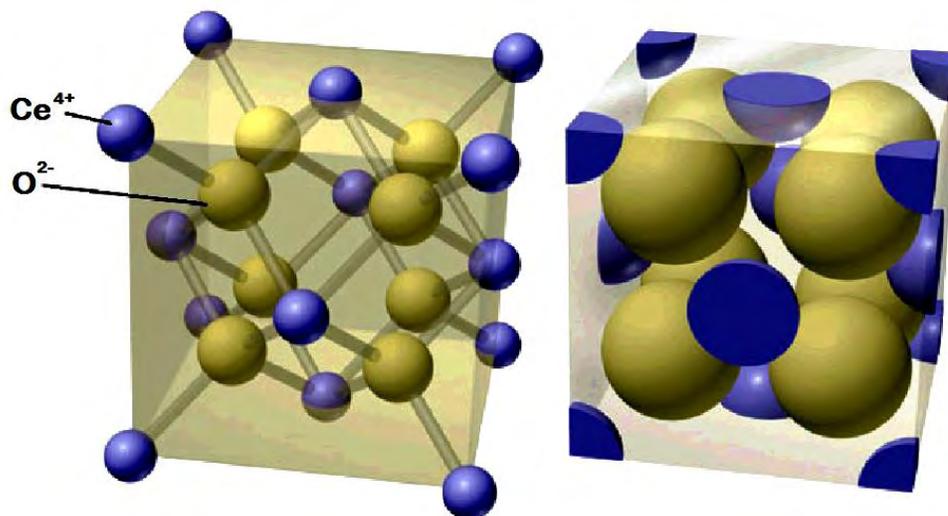
Sustituyendo los valores $R \rightarrow \text{Ce}$ y $X \rightarrow \text{O} \Rightarrow \frac{r(\text{O}^{2-})}{r(\text{Ce}^{3+,4+})} \leq 1.36$, por lo tanto se satisface la desigualdad y existe ~ 91% (22 de 24) de probabilidad de formación de la estructura fluorita en el caso de los elementos de Ce y O con diferentes estados de valencia y números de coordinación, Tabla 3.1 (Muralidhar G. Chourashiya, Ionic Conduction & basics of pure and doped ceria).

Tabla 3.1. Posibles combinaciones de los átomos de Ce y O para formar la estructura tipo fluorita.

Especies → iónicas ↓	O ²⁻				
	N.C. → ↓		2	6	8
		r (Å)			
Ce ³⁺	6	1.01	1.19	1.38	1.40
	8	1.14	1.05	1.21	1.23
	10	1.23	0.85	0.98	1.00
	12	1.34	0.63	0.73	0.74
Ce ⁴⁺	6	0.87	0.73	0.84	0.86
	8	0.97	0.75	0.87	0.88
	10	1.07	0.70	0.81	0.82
	12	1.14	0.61	0.71	0.72

La estructura cristalina del CeO₂ es similar a la de CaF₂. La estructura tipo fluorita puede ser vista como un arreglo cúbico centrado en las caras de los cationes (Ce⁴⁺), mientras que los aniones (O²⁻) residen en los huecos tetraédricos creados por los iones Ce⁴⁺, Figura 3.2. Una forma alternativa de representar la fluorita es considerando una red cúbica simple de aniones, con los cationes ocupando la mitad de los huecos cúbicos (N.C.=8), quedando la otra mitad de los huecos cúbicos vacantes. De esta forma existen cuatro iones de cerio y ocho iones de oxígeno dentro de la celda, manteniendo la relación estequiométrica 1:2.





<http://www.eis.uva.es/~galisteo/fqi/estados/solidos.htm>

Figura 3.2. Estructura cristalina de la ceria.

En las celdas de combustible de óxidos sólidos, los materiales basados en CeO_2 han sido utilizados como una alternativa para el electrolito sólido basado en la circonia estabilizada con itria (YSZ) [8-10]. Estos materiales poseen una conductividad iónica superior que la reportada para el YSZ en un intervalo de temperatura intermedio logrando bajar la temperatura de operación de las celdas de combustible debajo de los 700°C [11]. Esto es posible gracias a que la ceria posee una estructura tipo fluorita más abierta que la circonia, puesto que el radio iónico del Ce^{4+} (0.87 \AA en coordinación octaédrica) es mayor al del catión de Zr^{4+} (0.72 \AA), logrando que los iones O^{2-} se desplacen con mayor facilidad [12].

3.1.3 Mecanismo de transporte en la ceria

La estructura tipo fluorita del CeO_2 puro posee una conductividad iónica baja y una tendencia reductora en condiciones de baja presión parcial de oxígeno [13], como sucede en presencia del combustible. Esta reducción da lugar a la formación de defectos en la forma de Ce^{3+} , que producen un aumento de conductividad electrónica y una disminución de la estabilidad mecánica del material [14].

Al dopar la estructura con impurezas apropiadas es posible introducir vacancias dentro del cristal y es por ello que, para lograr un aumento en la conductividad iónica del CeO_2 , se introducen vacancias de oxígeno al doparlo con óxidos metálicos de cationes aliovalentes, con estados de oxidación inferiores al del Ce^{4+} ya sea por sustitución con iones de tierras raras trivalentes o de alcalinotérreos divalentes.

Esto produce la eliminación de una parte de los iones O^{2-} de la estructura conservando así la neutralidad de la carga eléctrica total, y produciendo por tanto una deficiencia aniónica de O^{2-} (vacantes). Ejemplos de estos materiales son la circonia dopada, la ceria dopada, etc. Con la fórmula general $RE_{1-x}A_xO_{2-\delta}$ donde A son los cationes y RE son los dopantes de tierras raras [15].

Las vacancias de oxígeno suministran los sitios equivalentes que permiten la migración de iones de oxígeno (por mecanismo de salto o *hopping*) lo cual es un requerimiento para obtener una alta conductividad iónica, permitiendo la difusión de los iones O^{2-} a través de la estructura [13]. Al aplicar un campo eléctrico sobre el material, los iones de oxígeno pueden ser transportados a lo largo del mismo, ocupando las posiciones de las vacancias de oxígeno, por lo que se considera que éstas son los portadores de carga, Figura 3.3.

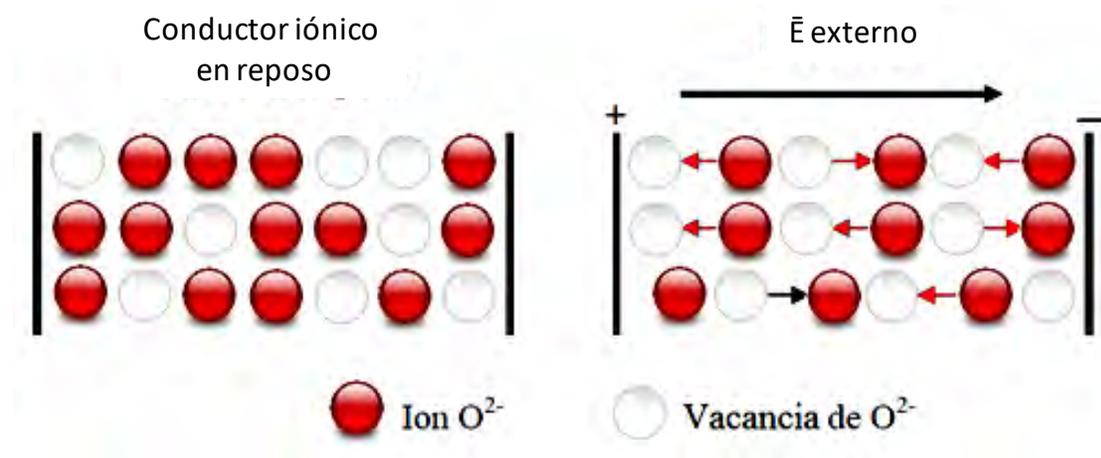


Figura 3.3. Mecanismo de conducción iónica, por vacancias de oxígeno en la ceria.

En la estructura tipo fluorita los aniones tienen una carga eléctrica baja en comparación con los cationes, por lo tanto no encuentran dificultad alguna para moverse unos cerca de otros. El transporte en estos sistemas se encuentra bien establecido por el mecanismo de salto, donde una vacancia turna su posición con un ion oxígeno vecino en una posición normal de la red, Figura 3.4. Los saltos más fáciles se producen a lo largo de los bordes del cubo formado por los ocho iones oxígeno/vacancias, Figura 3.5.

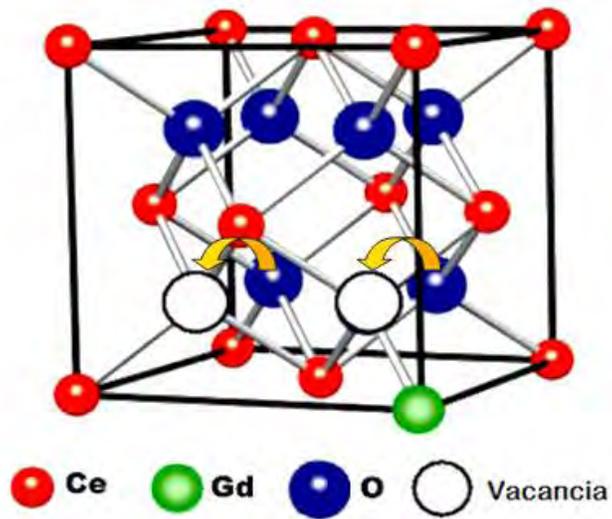


Figura 3.4. Mecanismo de conducción iónica por vacancias en la estructura de la ceria dopada con gadolinio.

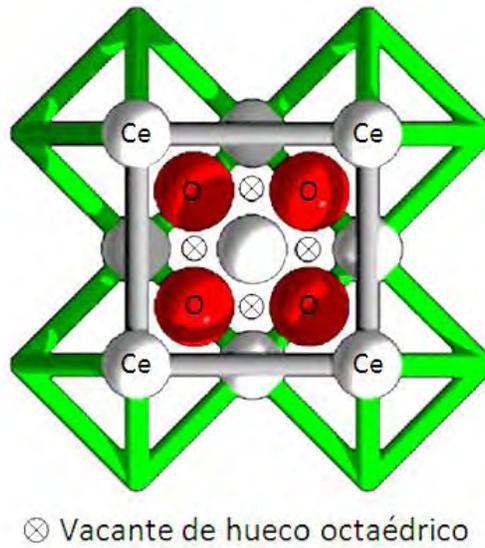


Imagen de Mr. Muralidhar G. Chourashiya, Ionic Conduction & basics of pure and doped ceria

Figura 3.5. Vacante de hueco octaédrico en la estructura del CeO₂.

3.1.4 Notación de Kröger-Vink

La creación o aniquilación de defectos en una red cristalina puede ser descrita utilizando la notación de *Kröger-Vink* [16], Figura 3.6. En esta notación, los defectos son definidos con respecto a una red perfecta y son descritos en tres partes: M_S^C .

M denota el tipo particular de átomo o, en su caso, una vacancia, designada por la letra V . El subíndice S denota el sitio en la red perfecta, sobre la cual, se encuentra localizado el defecto. El superíndice C denota la *carga efectiva* (o carga relativa) del defecto, que es igual a la diferencia en valencia entre las especies sobre el sitio S y la valencia del átomo que ocupa el sitio S en la red perfecta. La carga efectiva se representa como:

Carga efectiva positiva: $C = \bullet$, Carga efectiva negativa: $C = '$, Carga efectiva neutra: $C = x$

Los defectos electrónicos son descritos como: un electrón casi-libre se representa como e' , mientras que un electrón perdido o un hueco se representa como h^\bullet .

La concentración de los defectos se denota por *brackets*, por ejemplo, $[V_O^{\bullet\bullet}]$ y $[Sm'_{Ce}]$.

La concentración de los electrones y huecos, $[e']$ y $[h^\bullet]$, se escriben comúnmente como n y p respectivamente [17].

3.1.5 Defectos en la ceria

No es posible producir un cristal perfecto, libre de defectos, en realidad muchas propiedades de los sólidos inorgánicos tales como la conductividad, luminiscencia y difusión se ven influenciadas directamente por la existencia de defectos en la red y, al aumentar la temperatura, estos defectos se vuelven más significativos.

En general existen dos tipos de defectos, los llamados intrínsecos y extrínsecos. Los primeros son los defectos formados en el cristal (incluyen solamente los defectos creados por activación térmica dentro del cristal), mientras que los extrínsecos son los defectos creados al reaccionar las especies con el ambiente resultando en una reducción u oxidación de las especies y/o al incorporar impurezas de dopantes en la estructura huésped durante la síntesis.

Los tipos de defectos cristalinos intrínsecos más comunes en los materiales iónicos son los defectos tipo Frenkel y Schottky [18].

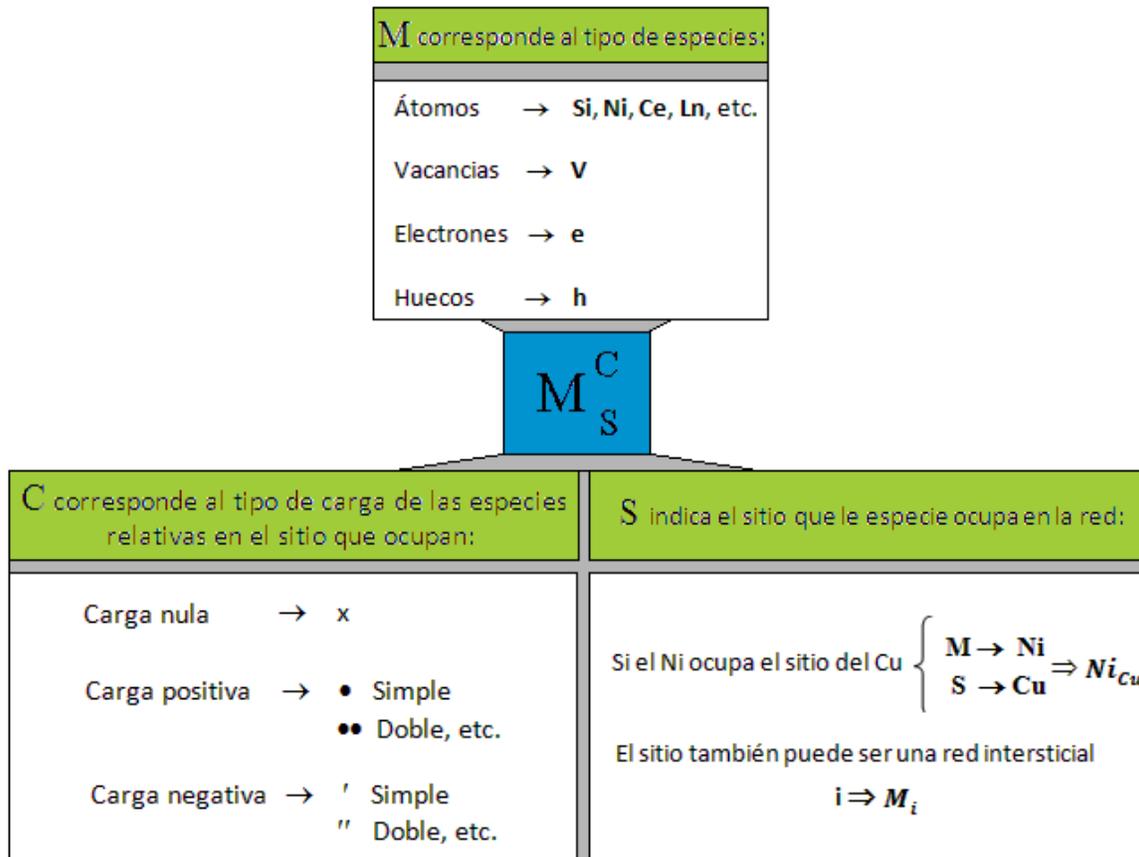
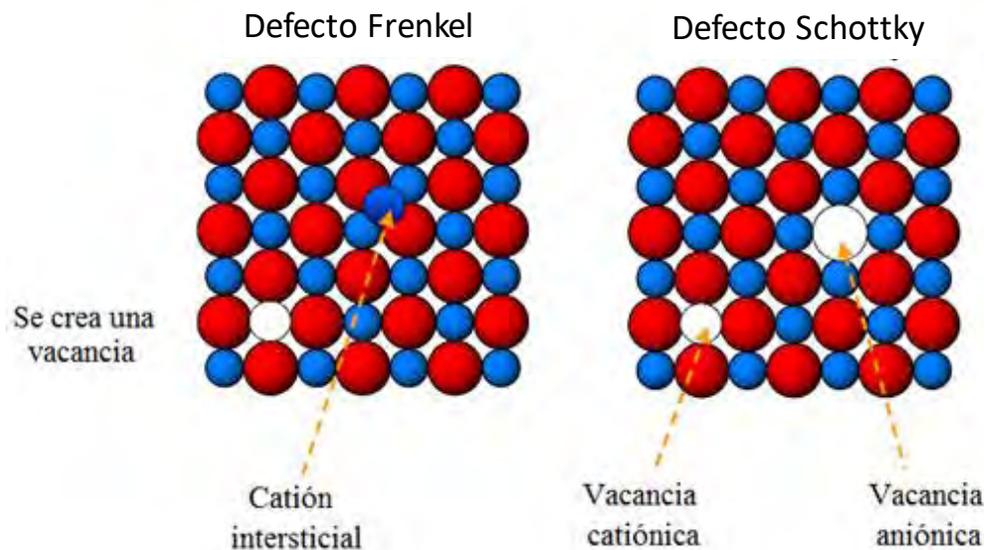


Figura 3.6. Esquema de la notación de Kröger-Vink para defectos puntuales en sólidos.

El desorden Frenkel resulta cuando un átomo es desplazado de su sitio regular hacia un sitio intersticial, dejando detrás una vacancia (en general ocurre cuando un anión y un catión difieren significativamente en tamaño y cuando la polarización en la red es alta). Cuando el tamaño de los aniones y los cationes es similar se ve favorecido el desorden tipo Schottky. Es por esto que en las estructuras abiertas como la estructura del CeO₂ (tipo fluorita), el desorden Frenkel es el más común.

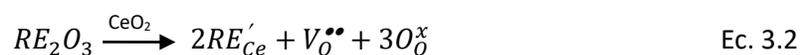
El desorden Schottky ocurre en materiales de enlace iónico tales como el CeO₂. Se crea simultáneamente cuando una vacancia catiónica y una aniónica se encuentran en equilibrio térmico. A fin de mantener la neutralidad eléctrica en la red se debe formar una vacancia de anión y una de catión, Figura 3.7.



https://chemistry.osu.edu/~woodward/ch754/lect2003/ioniccond_lect26.pdf

Figura 3.7. Defectos intrínsecos en un cristal.

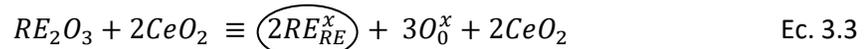
Para aumentar la conductividad iónica en la ceria, es necesario introducir vacantes de oxígeno en la estructura mediante dopantes con estados de oxidación inferior al Ce^{4+} . Al introducir en la estructura de la ceria óxidos de tierras raras del tipo RE_2O_3 tenemos



Observamos que la tierra rara RE^{3+} se introduce en el sitio del Ce^{4+} , por lo cual denotamos un ion con carga negativa en esa posición (RE'_{Ce}).

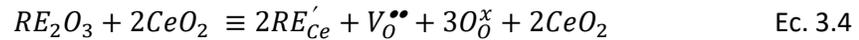
Al haber dos cationes de RE^{3+} (2 cationes \times carga 3+ = carga 6+ \Rightarrow necesitamos una carga 2+ para mantener la neutralidad en la red del CeO_2 pues Ce^{4+}), de esta forma se crea un sitio con carga efectiva 2+, la cual es una vacante de oxígeno ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$). Al aumentar la cantidad de vacantes de oxígeno automáticamente aumentamos la cantidad de portadores iónicos y por lo tanto, tendremos un posible aumento en la conductividad iónica de los O^{2-} .

Así pues, el exceso de las vacancias introducidas en el CeO_2 al doparlo con óxidos de metales de valencias (+3) puede representarse como la disolución de RE_2O_3 en el CeO_2



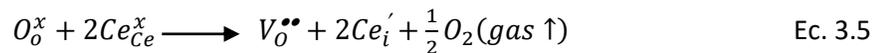
Los iones de RE ocupan las posiciones del Ce: $2RE'_{Ce} + V_0^{''}$ + $3O_0^x$

así



La ceria al ser utilizada como un electrolito sólido en una Celda de Combustible debe estar expuesta a elevadas temperaturas y atmósferas reductoras (deficientes de O_2) u oxidantes (ricas en H_2). Los procesos de oxidación–reducción son los responsables de la creación de defectos extrínsecos los cuales producen la no-estequiometría en la red.

El proceso de la reducción de la ceria en un ambiente deficiente de oxígeno y el equilibrio entre el oxígeno del medio y el propio material se denota como



En esta ecuación se asume que los O_2 son utilizados en el proceso de reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} .

En un ambiente oxidante (H_2) la ceria se modifica como



3.1.6 Conductividad iónica en la ceria

En general, la conductividad de cualquier especie química que presenta un material viene determinada por la ecuación

$$\sigma_i = z_i e [C]_i \mu_i \quad \text{Ec. 3.7}$$

donde i representa a la especie química transportada, $z_i e$ representa su carga, $[C]$ es la concentración y μ_i su movilidad.

Si el material exhibe conductividad de distintas especies químicas, entonces la conductividad total del mismo estará representada por la suma de todas sus contribuciones. Si el conductor es mixto y presenta conductividad eléctrica σ_e y conductividad iónica σ_i , la conductividad total del mismo será

$$\sigma_T = \sigma_e + \sigma_i \quad \text{Ec. 3.8}$$

Algunos cerámicos son importantes debido a que son conductores iónicos. El ancho de banda E_g de estos materiales es generalmente grande (típicamente $> 5\text{eV}$) y solo los mecanismos por conducción de carga estarán dados por el movimiento de iones.

En algunos casos, el tiempo de movimiento de los iones es tan rápido que esto posibilita la existencia de buenas conductividades [19].

La conductividad iónica es la capacidad de un material para dejar circular libremente iones a través del mismo. El comportamiento de la conductividad iónica de un material se encuentra influenciado por diversos factores tales como el tipo y la concentración del dopante, la temperatura, atmósfera y la frontera de grano [20]. Ésta tiene una dependencia exponencial al aumentar la temperatura y, en el caso de los electrolitos sólidos muestra una relación del tipo Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad \text{Ec. 3.9}$$

donde σ es la conductividad específica, σ_0 el pre-factor exponencial, E_a es la energía de activación en eV, K es la constante de Boltzmann ($8.6173324 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$) y T la temperatura absoluta en K.

En el caso de un electrolito sólido la existencia de los defectos en la red es la que determina el posible desplazamiento de los iones a través de ella; la naturaleza y concentración de los defectos vienen determinados por su temperatura. Los electrolitos sólidos en las celdas *SOFC* funcionan a altas temperaturas debido a que la movilidad de los portadores de carga es muy pequeña a temperatura ambiente, al activar térmicamente el proceso de conducción, la conductividad dependerá de la temperatura de trabajo y esta quedará expresada como

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad \text{Ec. 3.10}$$

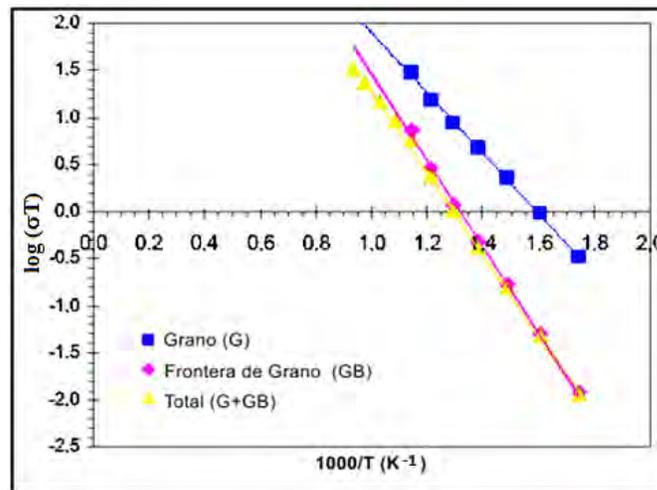


Gráfico Arrhenius para encontrar la conductividad iónica de un material. Las contribuciones de las conductividades fueron obtenidas por medio de la técnica de espectroscopía de impedancias.

3.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE CERIA DOPADA

El descubrimiento de nuevos materiales para la fabricación de electrodos y electrolitos, así como el uso de técnicas avanzadas para su fabricación, son dos factores críticos para la reducción de la temperatura de operación y los altos costos en las *SOFC*; una solución para reducir ambos es la optimización de rutas de síntesis para la elaboración de los polvos sintetizados (en verde), las propiedades del electrolito se encuentran directamente relacionadas con las propiedades de estos polvos.

Los compuestos basados en ceria han sido producidos mediante diversos métodos tales como combustión [21], surfactantes [22], hidrotermal [23-24], hidrotermal asistido por microondas [25], precipitación química [26], co-precipitación [27], liofilización [28], sol-gel [29] y método de citratos [30]; siendo los dos últimos métodos los que proveen la más alta pureza y homogeneidad en los compuestos sintetizados.

Al utilizar polvos nanoestructurados, la temperatura de sinterización necesaria para lograr una buena densificación del electrolito puede bajar algunos cientos de grados en comparación con los polvos sintetizados mediante métodos tradicionales de preparación de cerámicos [31]. Es por ello el proceso de síntesis tiene un impacto relevante en la preparación de los compuestos. Algunas impurezas como el SiO_2 , podrían resultar en un descenso de la conductividad iónica de los electrolitos de CeO_2 dopados con Sm_2O_3 (*SDC*) por varios órdenes de magnitud [32]; por lo cual, es necesario el cuidado óptimo en el proceso de síntesis para la obtención de materiales puros, de fase única.

Cabe mencionar que las muestras con tamaños de grano grandes presentan una estabilidad mecánica pequeña, lo cual representa un inconveniente en los materiales que se quieran utilizar como electrolitos en las *SOFC*, debido a que suelen ser el soporte físico de la celda. Por tal motivo, uno de los principales objetivos del proceso de preparación de los compuestos ha consistido en disminuir al máximo la temperatura de síntesis de los mismos, utilizando métodos que involucran precursores que permitan la obtención de polvos nanoparticulados, de alta pureza y buena homogeneidad.

Tradicionalmente el método de síntesis para realizar materiales cerámicos es el denominado estado sólido o método cerámico; éste consiste en la mezcla de reactivos mediante molienda mecánica, seguida de un tratamiento térmico para dar lugar a la difusión de los componentes y, finalmente, la obtención del compuesto cerámico. Debido a que la mezcla se produce a escala macroscópica, son necesarias altas temperaturas de calentamiento ($> 1000^\circ\text{C}$) por mucho tiempo (varios días) los cuales, permiten la difusión de los elementos químicos durante el proceso de reacción haciendo que las reacciones entre los óxidos precursores ocurran muy lentamente. El método tiene como ventaja una extrema simplicidad, y su utilización es esencialmente para la preparación de óxidos mixtos.

Sin embargo, los materiales obtenidos carecen de un previo control estequiométrico y una buena homogeneidad de los materiales preparados.

Para evitar esas desventajas, existen numerosos métodos de síntesis capaces de mejorar la preparación de estos materiales. Estos métodos también llamados métodos precursores, se caracterizan por ser mezclas homogéneas a escala atómica de la mezcla de los precursores iniciales en la estequiometría del material que deseamos obtener.

El método consiste en la mezcla de los reactivos precursores en solución, la remoción posterior de los solventes utilizados y la obtención de una mezcla amorfa o nanocristalina de cationes con uno o más de los siguientes aniones: acetatos, citratos, hidróxidos, oxalatos, alcoxidos, etc., los cuales son tratados térmicamente para inducir la reacción del producto deseado [33]. Estas mezclas superan con facilidad la mala difusión del método cerámico, logrando síntesis a menores temperaturas. Además, el tamaño de partícula, la morfología y el área superficial de los compuestos obtenidos pueden ser controladas pudiendo obtener fases metaestables y la eliminación de fases intermedias impuras [34].

Como alternativa al método cerámico o estado sólido, en las últimas décadas se ha trabajado en el desarrollo de métodos alternativos que incorporen un precursor como etapa intermedia. Estos métodos alternativos (sol-gel, citrato, co-precipitación, combustión, métodos hidrotermales, liofilizado, etc.) conllevan una mezcla íntima de los componentes a escala atómica, lo que produce una mayor velocidad de reacción, en tanto que la distancia a recorrer por difusión de los iones que reaccionan es mucho menor que en el caso del método cerámico. Debido a esto, la temperatura y el tiempo requerido para este tipo de síntesis disminuye considerablemente [35-37], Figura 3.8.

En el método cerámico, debido a las altas temperaturas de sinterización, los granos obtenidos del producto de reacción tienen un tamaño micrométrico mientras que en los métodos precursores, los tamaños de grano suelen nanométricos.

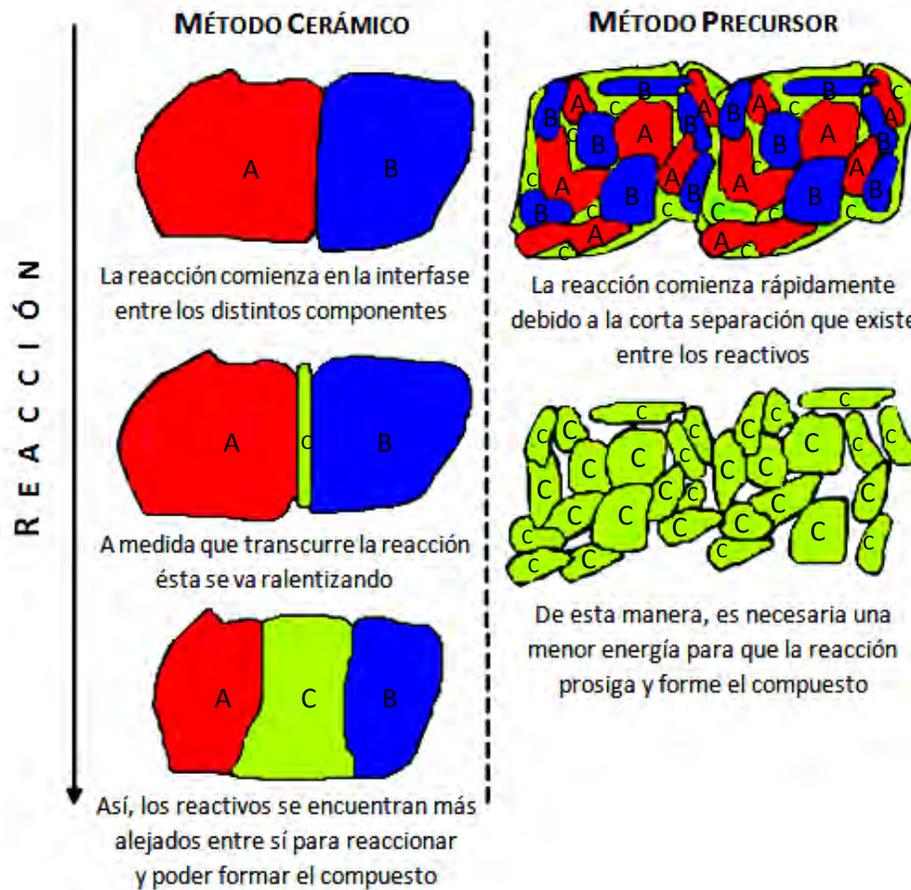


Imagen de Domingo Pérez Coll, Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustible (2006).

Figura 3.8. Comparación de métodos de síntesis cerámico y precursor.

3.2.1 Sol-Gel

El proceso de sol-gel es quizá el método más ampliamente utilizado y desarrollado en la obtención de diversos materiales cerámicos de morfología nanoestructurada. La técnica de sol-gel puede ser utilizada para formar polvos, películas o cintas monolíticas, Figura 3.9.

El proceso de sol-gel tuvo sus inicios a mediados del siglo diecinueve gracias al trabajo del químico francés Jacques Joseph Ebelman (1814-1852) y el químico escocés Thomas Graham (1805-1869), quien fue el primero en utilizar los términos *coloide*, *sol* y *gel*. No fue sino hasta las décadas de 1950 y 1970 que nuevas sustancias inorgánicas fueron descubiertas presentando propiedades gelificantes como el sílice. En este periodo, se inició la aplicación de la técnica sol-gel [38].

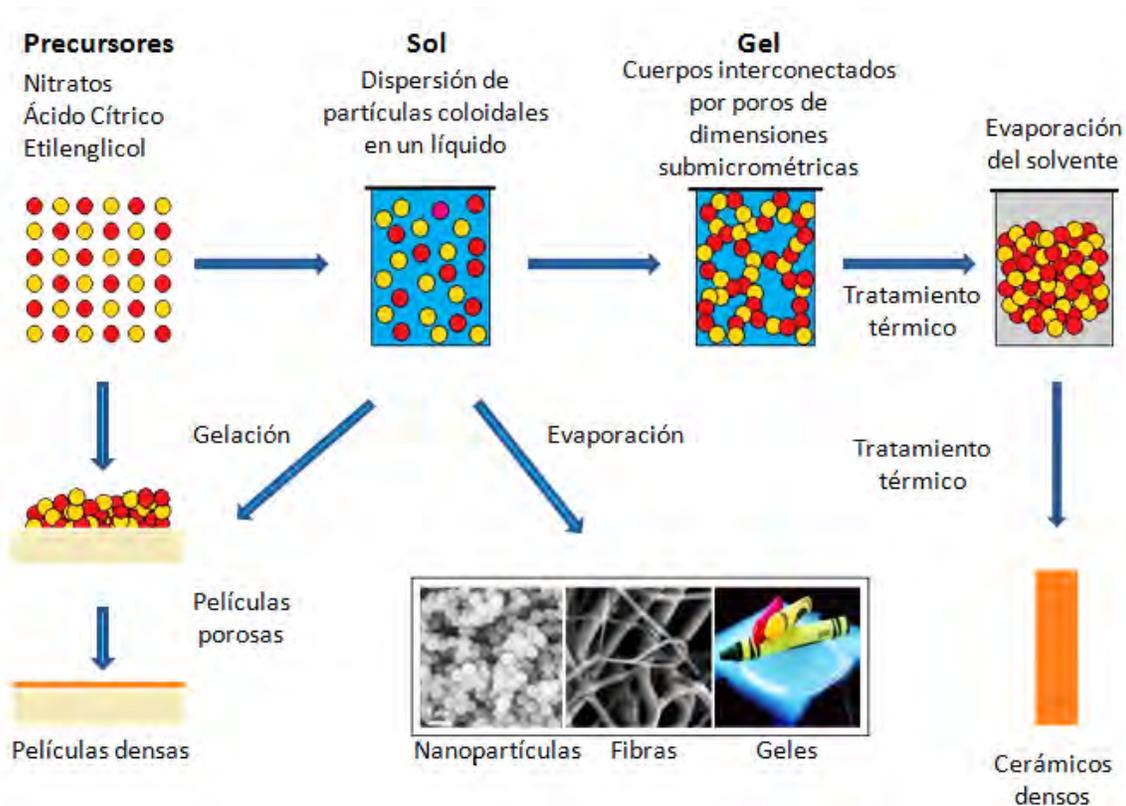


Figura 3.9. Proceso de síntesis del método sol-gel.

Este método ofrece diversas ventajas en la preparación de cerámicos multicomponentes. La rápida formación del gel provee un alto grado de homogeneidad en los compuestos y reduce la necesidad de difusión atómica durante su calcinación. El proceso a menudo parte de metales alkóxidos, muchos de los cuales son líquidos o sólidos volátiles que son fácilmente purificables, lo cual da como resultado óxidos precursores extremadamente puros, factor importante en la síntesis de cerámicos. Sin embargo, los altos costos pueden ser de cierta manera prohibitivos para algunas aplicaciones, así también la liberación de grandes cantidades de alcohol durante el proceso de calcinación requiere de algunas consideraciones especiales en cuanto a seguridad [39].

El proceso toma su nombre de los dos estados mayoritarios involucrados en la síntesis: la formación de un **sol** (una *suspensión coloidal de partículas en una fase líquida*) por medio de reacciones de hidrólisis y condensación de un precursor apropiado; hasta la obtención de un **gel** poroso semirrígido. El punto de gelación es el punto en el cual la viscosidad del sol alcanza una meseta, donde este es capaz de soportar elasticidad por estrés.

La cristalinidad del producto final depende fuertemente de las condiciones experimentales utilizadas y se obtiene después de la remoción de los solventes y residuos de los poros por añejamiento, secado y calcinación.

3.2.1.1 Método Pechini

El método Pechini es una variante del método sol-gel; se refiere al proceso original descubierto por el químico estadounidense Maggio Pechini (1922-2007) para la preparación de titanatos y niobatos utilizados en la industria de capacitores. Iones metálicos son utilizados como precursores tales como carbonatos, nitratos y alkóxidos, los cuales son acomplejados en una solución acuosa con ácidos α -carboxílicos tales como el ácido cítrico. Cuando la solución se calienta con alcohol polihidroxílico, tal como el etilenglicol, ocurre la poliesterificación y/o remoción del exceso de líquido, formando un polímero tridimensional que incorpora los complejos metálicos mezclados a escala atómica (resina transparente) Figura 3.10. Esta resina recibe un tratamiento térmico para descomponer sus constituyentes orgánicos y finalmente se calcina para producir el polvo cerámico [40].

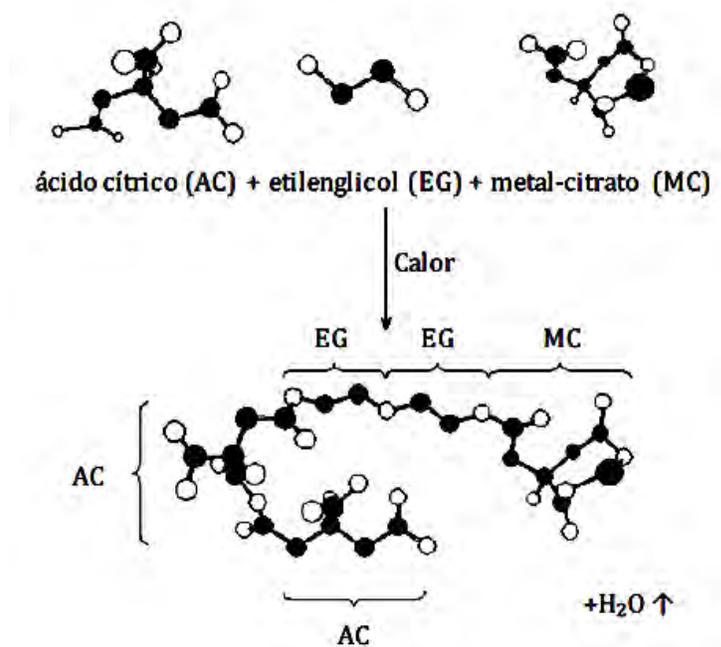
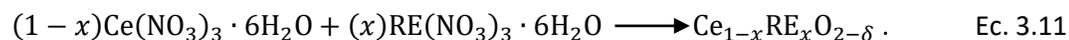


Figura 3.10. Reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico (AC), el etilenglicol (EG) y el complejo metal-citrato (MC) que tiene lugar en la síntesis de óxidos mediante el método Pechini. Los grupos alcohol (círculos blancos) libres del ácido cítrico, etilenglicol y metal-citrato pueden seguir reaccionando para formar la red tridimensional.

3.2.1.2 Preparación de los compuestos basados en ceria vía Pechini

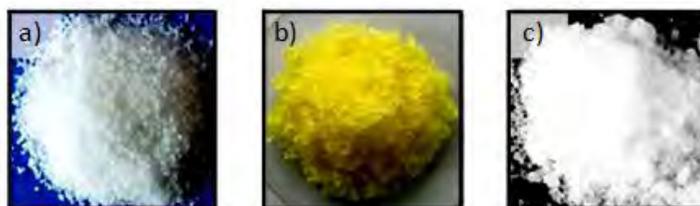
En esta tesis se sintetizaron polvos nanométricos de las soluciones sólidas $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$ (RE = Sm, Gd) con $x = 0, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.3$, por medio del método Pechini, cuya formulación química se encuentra descrita por



En general, los materiales dopados con samario serán denominados CSO, por ejemplo, el compuesto $Ce_{0.8}RE_{0.2}O_{2-\delta}$ será denominado S20. De la misma manera, los compuestos dopados con gadolinio serán llamados CGO.

Esta síntesis utiliza como precursores:

► Sales metálicas precursoras:



- a) Nitrato de cerio (III) hexahidratado $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
- b) Nitrato de samario (III) hexahidratado $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
- c) Nitrato de gadolinio (III) hexahidratado $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

► Agua desionizada



H₂O

► Ácido Cítrico



HOC(COOH)(CH₂COOH)₂

► Hidróxido de amonio



NH₄OH

► Etilenglicol



CH₂OHCH₂OH

Algunas características de los precursores utilizados en la síntesis vía Pechini se encuentran representadas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Características de los precursores empleados en la preparación de los polvos cerámicos de ceria dopada mediante la síntesis vía Pechini.

MATERIAL	PORCENTAJE DE PUREZA (%)	PESO MOLECULAR (g mol^{-1})
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99	434.22
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9	444.47
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9	451.36
$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	99	192.12
$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	99.8 anhidro	62.07
NH_4OH	Grado reactivo 28-30% base NH_3	35.05

Para preparar el producto en forma de óxidos, es necesario pesar de manera estequiométrica los precursores; todos los cálculos fueron realizados para obtener 2 g de polvo por cada solución sólida. Las sales metálicas fueron disueltas en agua destilada (0.5 molar) bajo agitación constante a temperatura ambiente (25°C); posteriormente se agrega el nitrato de samario o gadolinio hasta su disolución, Figura 3.11a. A esta solución homogénea se añade una relación molar de ácido cítrico y óxido [5:1], la solución se observa clara y transparente (en ningún momento debemos introducir espátulas o agentes externos a la solución para evitar la contaminación del producto final), Figura 3.11b. La cantidad adecuada de ácido cítrico, estabilizará los compuestos quelados en la solución evitando así la segregación y/o precipitación de los iones metálicos en la solución.

Se estabiliza el pH neutro en la solución $\sim 6 - 7$ con ayuda de hidróxido de amonio (en este punto la solución cambia de color transparente a un color amarillo pálido). En todo momento la solución debe presentarse totalmente clara y homogénea, sin grumos ni precipitación alguna. En este punto se agrega etilenglicol, éste previene el contacto entre cationes, limitando su aglomeración y precipitación.

Debido a que la cantidad de polímero puede afectar la distribución de cationes, una cantidad óptima del mismo resultará a nivel molecular en un polvo puro, altamente reactivo y homogéneo. Una cantidad insuficiente resultaría en la aglomeración de los cationes y una cantidad excesiva sería perjudicial en posteriores etapas de calcinación, donde sería necesario alcanzar tiempos o temperaturas de calcinación superiores para poder eliminar los restos de materia orgánica excedentes en el polvo.

Al tener la disolución totalmente homogénea, esta es calentada a temperatura constante de 80°C en aire; produciendo una reacción de condensación y la formación de moléculas de agua.

Al seguir calentando se elimina el exceso de líquido y se forma la resina polimérica amorfa, transparente, color caramelo, Figura 3.11d. Una vez que la temperatura y concentración son adecuadas tiene lugar el proceso exotérmico de polimerización que genera óxidos de nitrógeno unidos al vapor de agua.

Tras la evaporación y polimerización, incrementamos lentamente la temperatura hasta alcanzar los 300°C en aire durante 12 h para secar la resina y posteriormente se elimina la parte orgánica provocando la ruptura del polímero hasta obtener una mezcla seca oscura (carbonización), Figura 3.11e. Esta resina carbonizada es triturada y tratada térmicamente a 400°C por 4 h en aire siguiendo dos pasos: Rampa de subida de 2°C/min hasta llegar a 110°C manteniendo la meseta por 1 h seguida inmediatamente de una rampa en subida de 2°C/min hasta 400°C por 4 h, dejando enfriar los productos lentamente hasta temperatura ambiente. Se obtienen soluciones sólidas en forma de polvos nanocrystalinos homogéneos de alta pureza. Figura 3.11 f. El diagrama de síntesis utilizado se encuentra representado en la Figura 3.12. Las soluciones sólidas fueron realizadas en lotes, el mismo día, bajo las mismas condiciones, trabajando a temperatura ambiente $T \sim 25^\circ\text{C}$ y humedad atmosférica relativa $< 25\%$ para obtener un mejor control y reproducibilidad de las síntesis, Figura 3.11c.



Figura 3.11. Ceria dopada realizada por medio de la síntesis Pechini: a) Sol, b) gel, c) lote de resinas correspondientes a las soluciones sólidas, d) resina, e) carbonización y f) producto final en forma de polvo nanoestructurado obtenido después de su calcinación

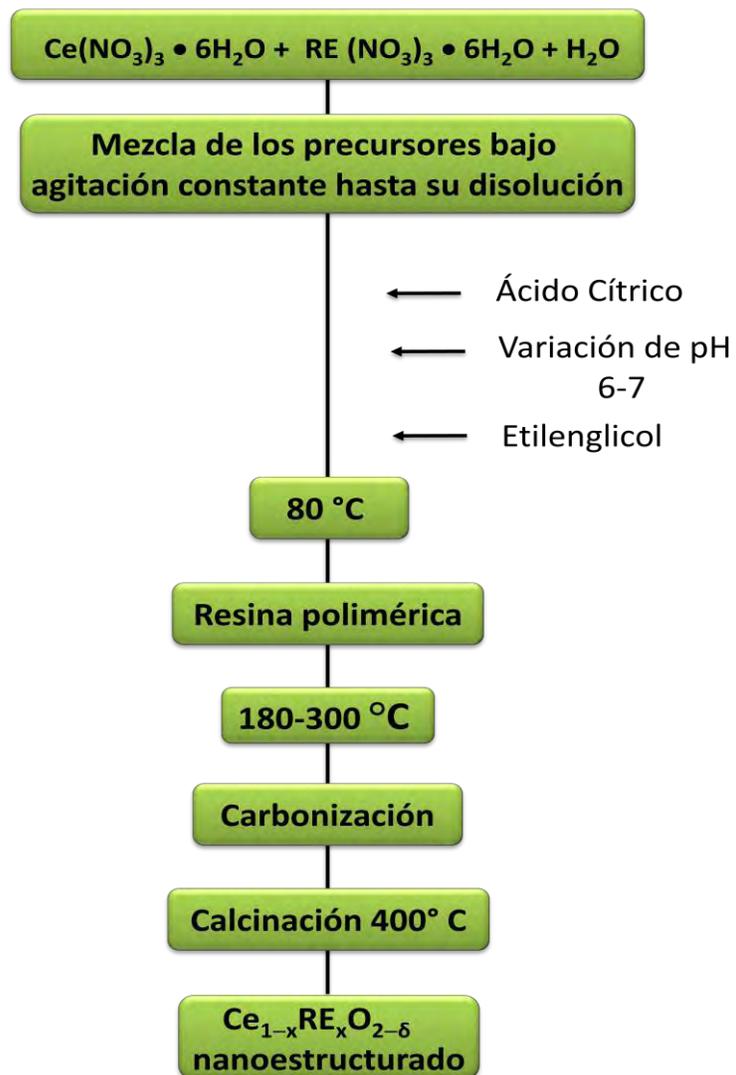


Figura 3.12. Diagrama de la síntesis, vía Pechini, para la obtención de los óxidos nanoestructurados de ceria dopada.

3.2.2 Método de Auto propagación Inducida: Combustión

La síntesis por combustión o síntesis de autopropagación inducida de alta temperatura (*SHS* por sus siglas en inglés *self-propagating high-temperature synthesis*) fue estudiada el siglo pasado por los químicos Alexander Merzhavov en la década de los 70s y retomada por Gillan y Kaner en el año de 1996 [28]. En 1967, Munir y colaboradores [41], desarrollaron el proceso de combustión en estado sólido, el cual comenzó a implementarse como método de síntesis alternativo a las vías tradicionales.

La síntesis por combustión es un método versátil, simple, rápido y de producción poco costosa. Es utilizado en la elaboración de polvos cerámicos, vidrios y cementos de tamaño nanométrico tales como nitruros [42], carburos [43], intermetálicos [44] o cermets (cerámico-metálico) [45].

Este método utiliza como precursores sales metálicas oxidantes, tales como nitratos metálicos, sulfatos metálicos y carbonatos, así como un agente de combustión (combustible), como los son la urea (CON_2H_4), la glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), el glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), la sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), tetraformato de triazina (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), la hidrazida maleica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$), la carbohidrazida ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$), el ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$) y el 2-Metoxiethanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$). Todos estos compuestos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de gases que liberan durante la combustión [46]. La urea y la glicina, se sitúan dentro de los combustibles porque son aminoácidos que pueden actuar como agentes complejantes de los iones metálicos en la solución y también sirven como combustible en la síntesis de los óxidos metálicos nanocristalinos. La urea es el combustible más empleado debido a su bajo costo y porque facilita una elevada temperatura a la síntesis al liberar menos moles de gases, lo cual reduce la disipación de energía.

Un parámetro importante es la elección del combustible porque la exotermicidad de la combustión varía de acuerdo al mismo, modificando las características finales de los productos obtenidos [47]. Otro factor importante es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción. Se suelen utilizar nitratos hidratados debido a que poseen un carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción y debido a que funden a bajas temperaturas, garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de la descomposición del combustible [48].

Este proceso utiliza como fuente energética el calor liberado de la reacción a partir de la solución homogénea de las sales y el agente de combustión, lo cual da lugar a un proceso autosostenido. Debido a que la sal es un subproducto, el calor liberado de la reacción mezcla la sal y provee un medio líquido en el cual el producto y los reactantes pueden combinarse [47].

En algunos casos es necesaria la activación del proceso, debido a que la entalpía de la reacción en la síntesis no es la suficiente para lograr que el proceso se autopropague; esto se logra adicionando un combustible que pueda oxidarse con los reactivos de la síntesis. La disolución se seca e inmediatamente se produce una reacción exotérmica bastante rápida (1 – 2s), produciendo un polvo seco, generalmente cristalino, Figura 3.13. Debido a la rápida velocidad del proceso, este tipo de síntesis es difícil de estudiar en tiempo real [49].

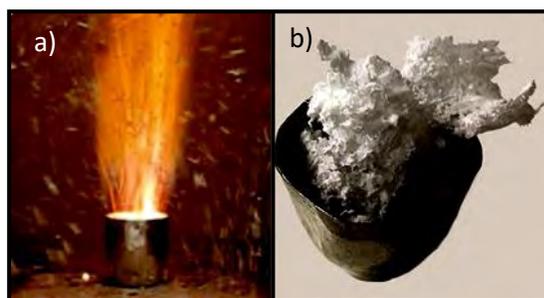


Figura 3.13. Combustión
a) Reacción exotérmica y
b) producto nanocristalino.

Dependiendo del tipo de precursor, así como de las condiciones utilizadas para su elaboración, la combustión puede ocurrir de dos maneras distintas: de manera propagada o por crecimiento volumétrico capa por capa. Este proceso no sólo produce óxidos de tamaño nanométrico, sino que también permite realizar dopajes homogéneos. Debido a que se libera una gran cantidad de energía en corto tiempo, se producen gradientes térmicos elevados debido a las altas temperaturas de reacción ($>2000\text{ K}$) haciendo difícil el control de la reacción, lo cual modifica el tamaño y la forma de las estructuras nanométricas [50].

El mecanismo de reacción de la combustión es bastante complejo. Existen muchos parámetros que influyen en la reacción, tales como el tipo de combustible, la relación combustible-oxidante, el uso de exceso de oxidante, la temperatura de ignición y la cantidad de agua contenida en la mezcla precursora. En general, una buena síntesis por combustión no debe reaccionar de manera violenta, debe producir gases no-tóxicos y debe actuar como complejante de los cationes metálicos. Las características del polvo, tales como tamaño de cristal, área superficial, naturaleza de los aglomerados (fuerte o débil), se encuentran gobernados por la entalpía y la temperatura de la llama generada durante la combustión, lo cual depende de la naturaleza del combustible y el tipo de oxidante utilizado durante la reacción [51].

La relación del combustible y oxidante ϕ_e , es considerada uno de los parámetros más importantes para determinar las propiedades de los polvos sintetizados obtenidos por combustión. Las propiedades de los productos tales como el tamaño de cristal, el área superficial, la morfología, fase, grado y naturaleza de aglomeración, son en general controladas ajustando esta relación.

La relación ϕ determina la influencia de gases sobre la morfología de las partículas. El tamaño de poro depende de la relación combustible-oxidante, porque a una cantidad de combustible grande, corresponde un tamaño de poro grande de las partículas [52].

En 1960 Barrere define la manera de calcular si la mezcla es rica o pobre en combustible a partir de la razón de equivalencia [53]

$$\phi = \frac{\phi_s}{\phi_m} \quad \text{Ec. 3.12}$$

donde ϕ_m es la razón de la mezcla (combustible/oxidante) y ϕ_s es la razón estequiométrica. Si $\phi > 1$ la mezcla es pobre en combustible, si $\phi < 1$ la mezcla es rica en el mismo.

En 1968, Bakhman calcula la relación entre el combustible y el oxidante intramolecular para una mezcla estequiométrica ($\phi = \phi_e = 1$) obteniendo la relación [54]

$$\phi_e = \frac{\text{Composición total de elementos oxidantes en la muestra}}{\text{Composición total de elementos reductores en la muestra}} \quad \text{Ec. 3.13}$$

$$\phi_e = \frac{\sum \text{coeficiente de los elementos oxidantes en la fórmula específica} \times \text{valencia}}{(-1) \sum \text{coeficiente de los elementos reductores en la fórmula específica} \times \text{valencia}} \quad \text{Ec. 3.14}$$

tal que si

$$\phi_e \begin{cases} < 1 \Rightarrow \text{mezcla rica en combustible} \\ = 1 \Rightarrow \text{mezcla estequiométrica} \\ > 1 \Rightarrow \text{mezcla pobre en combustible} \end{cases}$$

En 1981 Jain logró obtener un método sencillo para calcular la cantidad de combustible necesario para obtener una mezcla estequiométrica [55]

$$\phi_e = \frac{\sum \text{coeficiente de los elementos oxidantes} \times \text{valencia}}{(-1) \sum \text{coeficiente de los elementos reductores} \times \text{valencia}} = 1 \quad \text{Ec. 3.15}$$

de manera que

$$\sum(\text{coef. elem. oxidantes} \times \text{valencia}) + \sum(\text{coef. elem. reductores} \times \text{valencia}) = 0 \quad \text{Ec. 3.16}$$

3.2.2.1 Preparación de los compuestos basados en ceria por combustión

Para llevar a cabo la síntesis por combustión de las soluciones sólidas, correspondientes en este caso a $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\delta}$ (RE= Sm, Gd) partimos de una mezcla redox. Calculamos la cantidad de combustible necesaria para realizar la combustión por medio del balance de valencias propuesto por Jain, Ec. 3.15. Balanceamos el total de las valencias de oxidantes y combustibles de la mezcla igualándolos a cero. De acuerdo a la química de propelantes, las valencias de la parte oxidante y reductora difieren de acuerdo a los elementos como: C = +4, H = +1, O = -2, Ce = +4, Gd = +3, Sm = +3, N = 0 [52]. Todos los nitratos de metales divalentes $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ tienen una valencia total de -10, mientras que en los trivalentes $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ es de -15 y los tetravalentes $\text{M}(\text{NO}_3)_4$ de -20.

Los precursores utilizados en la síntesis por combustión fueron: nitrato de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de samario $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de gadolinio $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ como combustible, Tabla 3.3. Se realizan los cálculos para obtener 2 gramos por cada solución sólida. Para calcular las moles de urea necesarias de la mezcla de ceria dopada al 20% con samario

$$\begin{aligned} & \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} \\ & \underbrace{[(0.8) \times (-15)] + [(0.2) \times (-15)] + [(m) \times (4)] = 0}_{-12 - 3 + 4m = 0} \end{aligned}$$

$$\therefore m = 3.75 \text{ moles de urea.}$$

Tabla 3.3. Características de los precursores empleados en la preparación de los polvos cerámicos de ceria dopada mediante la síntesis por combustión.

MATERIAL	PORCENTAJE DE PUREZA (%)	PESO MOLECULAR (g·mol ⁻¹)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99.99	434.22	65
Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99.9	444.47	78
Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99.9	451.36	91
CO(NH ₂) ₂	≥99.5	60.06	132.7

Se realiza el montaje experimental dentro de una campana de extracción de aire, Figura 3.14. Se mezclan los nitratos en polvo y la urea en una cápsula cerámica de 10 cm de diámetro y 4.5 cm de profundidad con ayuda de una barra de teflón, Figura 3.15a.

Se calienta la mezcla de 100 – 150°C hasta fundir los precursores y formar un medio líquido para su disolución (Figura 3.15b). Se agita la mezcla constantemente hasta homogeneizarla y elevamos la temperatura a 300°C para favorecer la combustión, este proceso tarda algunos minutos. En este momento la mezcla toma un color amarillento liberando vapor de agua y gases, Figura 3.15c. Momentos antes de la ignición (300°C) la mezcla comienza a ebullición, expeliendo gases, Figura 3.15d. La ignición ocurre en cuestión de 1 – 2 segundos mostrando una llama intensa debido a la reacción exotérmica, Figura 3.15e. Al finalizar la reacción observamos una estructura esponjosa color crema, Figura 3.15f. El producto nanocristalino es llamado *as prepared*. El proceso entero no toma más de 15 minutos desde la pesada de los precursores hasta la obtención del producto final, Figura 3.16. El polvo *as prepared* es recogido, molido en un mortero de ágata y finalmente calcinado a 400°C para eliminar cualquier resto orgánico.



Figura 3.14. Montaje experimental de la síntesis por combustión.

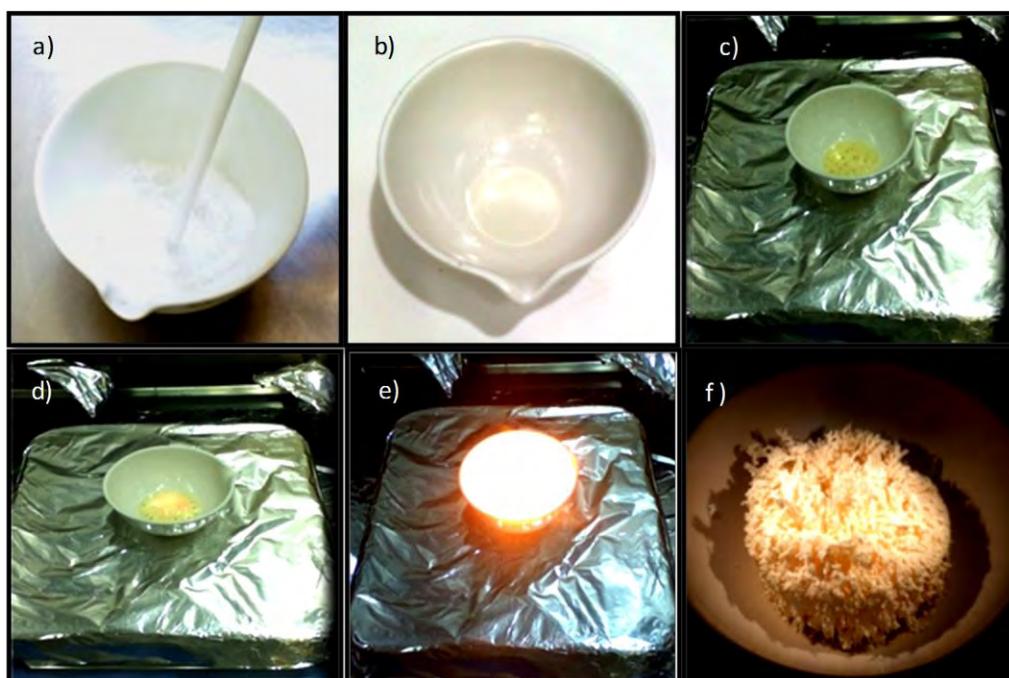


Figura 3.15. Ceria dopada realizada por medio de la síntesis por combustión: a) Precursores, b) disolución homogénea de los precursores, c) ebullición de la mezcla, d) gases liberados momentos antes de la ignición, e) ignición controlada y f) polvo de ceria dopada nanoestructurado (as prepared).



Figura 3.16. Diagrama esquemático de la síntesis por combustión para la obtención de los óxidos nanoestructurados de ceria dopada.

3.2.3 Síntesis asistida por microondas

La tecnología de las microondas fue descubierta en la Segunda Guerra Mundial, cuando Percy LeBaron Spencer diseñó el magnetrón para generar microondas de frecuencia fija. Accidentalmente descubrió que las microondas derretían una barra de dulce en su bolsillo mientras experimentaba con ondas de radar. Posteriores investigaciones mostraron que las microondas podían incrementar la temperatura de los alimentos mucho más rápido que los hornos convencionales. Así, en 1954 se introduce al mercado el primer horno de microondas comercial. En el siglo pasado, a principio de los años 50's comenzó la investigación en aplicaciones industriales. Los efectos de la irradiación por microondas en la síntesis orgánica fue explorada hasta mediados de los años 80's y los primeros artículos fueron publicados en el año de 1986 despertando el interés científico. Distintos grupos de investigación, sobre todo en química farmacéutica e inorgánica comenzaron a preparar diversos materiales mediante esta vía, sin embargo, la síntesis asistida por microondas aún no ha sido explotada en el campo de la química del estado sólido [56].

Muchas de las investigaciones han sido realizadas utilizando hornos de microondas domésticos multimodales presentando inconvenientes en cuanto a diseño, durabilidad ante ambientes corrosivos, bajos controles de seguridad ante explosiones, así como la falta de control en la temperatura y presión.

Es así, que en 1980 comienza la manufactura de hornos de microondas industriales, específicamente diseñados para uso en laboratorios. Estos sistemas multimodales son resistentes a la corrosión, realizados con cavidades de acero inoxidable y puertas reforzadas, con controladores de presión, temperatura y controles de seguridad automáticos [57].

La síntesis por microondas representa un gran avance y un cambio dramático en el modo de llevar a cabo la metodología de la síntesis química. El calentamiento convencional, largo e ineficiente consume tiempo y dinero. En este contexto, la síntesis por medio de las microondas provee a la química inorgánica un camino para expandir la creatividad, probar nuevas teorías y descubrir nuevos procesos. En vez de gastar horas o días sintetizando un simple compuesto, con ayuda de las microondas es posible la obtención del mismo compuesto en minutos, siendo posible la aplicación de esta técnica en cualquier esquema de cualquier reacción, creando reacciones rápidas, mejorando el rendimiento y produciendo transformaciones químicas limpias obteniendo partículas de tamaño nanométrico.

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas ha sido utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, permitiendo incrementar la cinética de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Así mismo, el calentamiento por microondas de muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas [58].

Debido a que las microondas pueden transferir energía directamente a las especies reactivas o “calentamiento molecular”, se promueven transformaciones que no serían posibles utilizando el calentamiento convencional, creando un nuevo ámbito en la síntesis de la química inorgánica.

3.2.3.1 Calentamiento por microondas

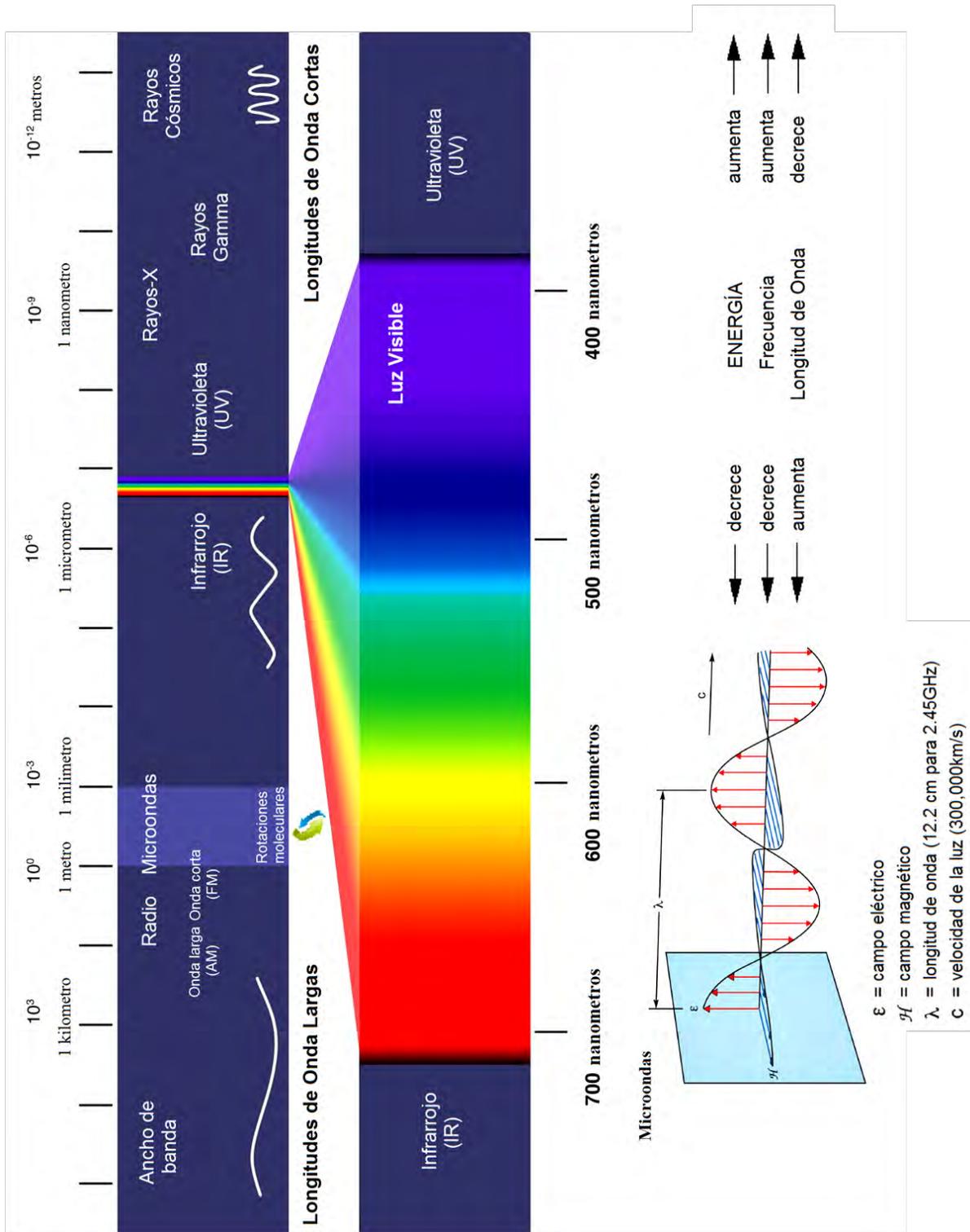
Las microondas tienen un ancho definido en el espectro electromagnético desde 1 m hasta 1mm (0.3 – 300 GHz), Figura 3.17. Las aplicaciones sin cable van desde los 2.4 a los 5.0 GHz, el radio satelital y el control de tráfico aéreo se encuentran en 2.3 GHz, y las agencias de equipo industrial, científico y médico (ISM) utilizan sólo 5 frecuencias: 25.125, 5.80, 2.45, 0.915 y 0.4339 GHz. Los microondas domésticos e industriales operan a 2.45GHz lo cual corresponde a una longitud de onda $\lambda = 12.25$ cm.

El calentamiento por microondas se basa en la habilidad que tiene una substancia para absorber la energía de las microondas y convertir efectivamente la energía electromagnética en energía cinética. Las moléculas con un momento dipolar (permanente o inducido) intentan alinearse a sí mismas con el campo eléctrico oscilante producido por la irradiación de microondas haciendo que estas roten. En la fase gaseosa, estas rotaciones moleculares son eventos de energía discretos. Sin embargo, en las fases líquidas y sólidas, estos eventos rotacionales una vez cuantizados coalescen dentro de una banda continua debido a que las rotaciones son continuas y rápidamente inactivadas debido a movimientos translacionales y a colisiones moleculares.

Las moléculas en fase líquida o gaseosa comienzan a rotar cuando la irradiación magnética incidente es enfocada en 10^6 Hz. Alrededor de la frecuencia 10^{12} Hz (región IR), incluso pequeñas moléculas no pueden rotar y una apreciable cantidad de ellas deja de rotar antes de que el campo cambie de dirección. La frecuencia óptima a la cual una molécula cambia su radiación electromagnética incidente en energía cinética se encuentra en función de diversos mecanismos, incluyendo el momento magnético dipolar, el tamaño de la molécula y su temperatura.

La profundidad que alcanza la irradiación por microondas varía en función del material, así como de sus propiedades dieléctricas y magnéticas, la frecuencia y potencia de las microondas, la temperatura, conductividad, tamaño y densidad del material.

La interacción de la energía de microondas con una molécula puede ser explicada en analogía como un lanzamiento de bola. En el momento del impacto, la energía rotacional es rápidamente convertida en energía translacional. De manera similar, una molécula de agua es excitada rotacionalmente por la radiación incidente que puede golpear a una segunda molécula de agua, convirtiendo la energía rotacional en energía translacional. Bajo la radiación de microondas, un gran número de moléculas son rotacionalmente excitadas y, estas golpean a otras moléculas, convirtiendo la energía rotacional en translacional (energía cinética) y, consecuentemente se observa un calentamiento [59], Figura 3.18.



<http://www.astronomersgroup.org/EMspectrum.html>

Figura 3.17. Espectro electromagnético.

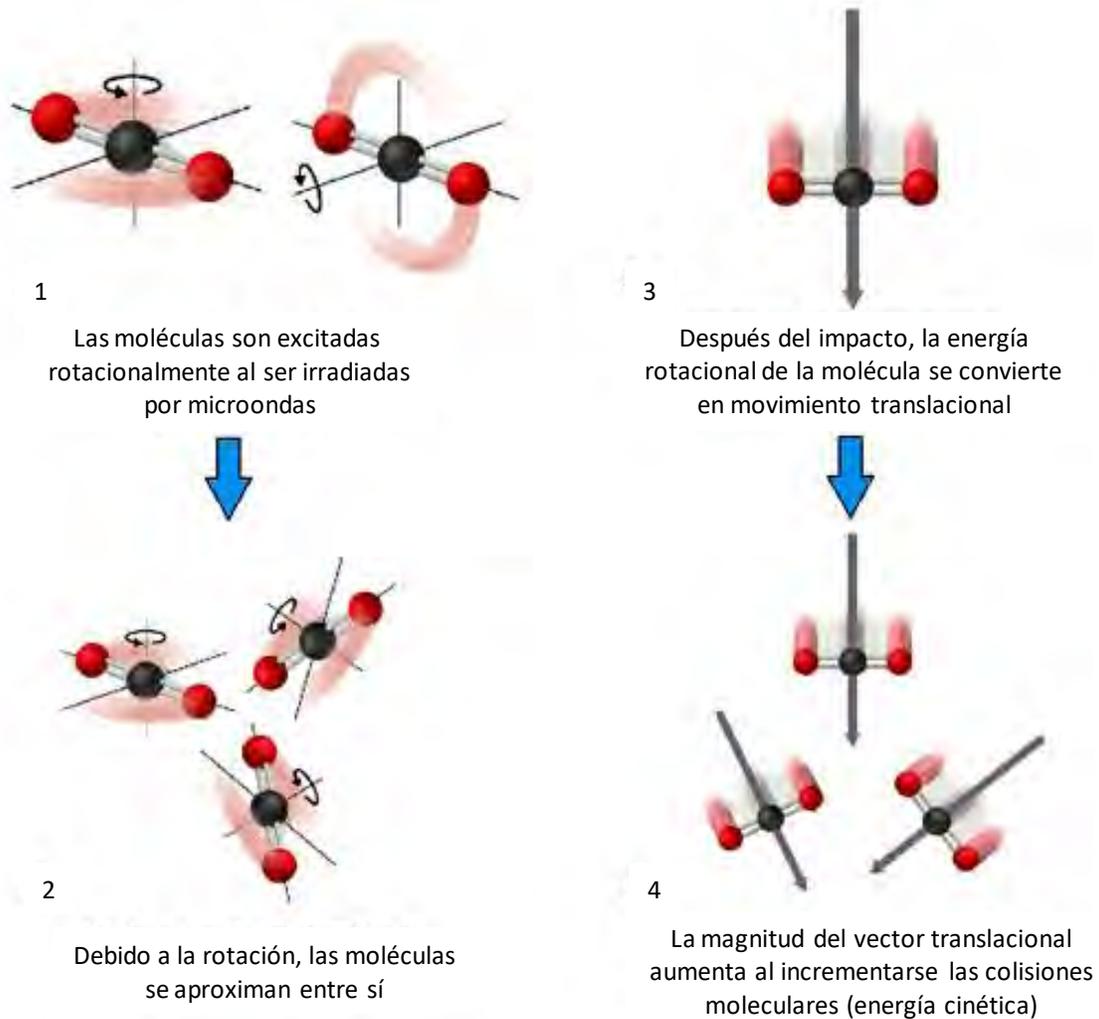


Figura 3.18. Calentamiento por microondas.

Las microondas pueden ser empleadas para efectuar un calentamiento selectivo, algo que no es posible en los tratamientos térmicos convencionales. Dependiendo de las características del material empleado (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura molecular) y su habilidad para acoplarse con el campo eléctrico y/o magnético de la radiación microondas, el calentamiento se localiza en ciertas regiones. Muchos materiales, tales como Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 o AlN no se acoplan bien con las microondas (2.45 GHz) a temperatura ambiente, por lo que es necesario adicionar un susceptor de dicha radiación como lo es el SiC, el grafito [C (grafito) \rightarrow (2 min, 1100°C)] o el carbón activado [C (amorfo) \rightarrow (1 min, 1280°C)] debido a que éstos se acoplan fuertemente con la radiación, provocando un aumento considerable de temperatura, suficiente para permitir el auto-calentamiento de los materiales [60].



Radiación penetrante: En un tratamiento térmico convencional, la energía es transferida al material mediante conducción y convección creando gradientes térmicos. En el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético.

Calentamiento rápido: el empleo de microondas reduce significativamente el tiempo de procesado respecto a las síntesis convencionales, manteniendo las propiedades e incluso muchas veces mejorándolas. Algunos autores aseguran que las reacciones se aceleran de 10-1000 veces utilizando este método [61].

El procedimiento de síntesis por microondas más utilizado consiste en mezclar los precursores y empastillarlos. Posteriormente se sitúan dentro de un horno de microondas, ya sea industrial o doméstico, dentro de un crisol de alúmina, porcelana o SiC. En algunos casos, es necesaria la adición de un susceptor de radiación para generar una temperatura suficiente que inicie la reacción [62].

Muchos sólidos térmicamente aislantes absorben eficientemente la radiación, pudiendo ser utilizados para diseñar reacciones en presencia de soportes reciclables como arcillas, zeolitas, alúmina, etc., evitando el empleo de ácidos minerales altamente contaminantes. En disolución, la radiación es absorbida por el disolvente que, a su vez, transmite la energía a los reactivos, de esta manera al eliminar el empleo de disolventes, obtenemos una técnica más eficiente, barata y limpia en la producción de materiales [63].

3.2.3.2 Preparación de la síntesis asistida por microondas

La síntesis de las soluciones sólidas basadas en ceria, dopadas con samario y gadolinio vía microondas utiliza como precursores las sales metálicas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; debido a que éstas no se acoplan bien con las microondas agregamos carbón activado como suscepter de radiación. La síntesis se llevó a cabo en un horno de microondas convencional marca LG modelo MS1149CS con potencia de salida de 1000 W, operando a 2.45G Hz ($\lambda = 12.2$ cm), con cavidad de ancho, alto y profundidad de 358×226×364mm. El montaje experimental se realizó dentro de una campana de extracción de aire, Figura 3.19. Las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\delta}$ (RE = Sm, Gd) fueron calculadas de acuerdo a la ecuación 3.10.



Figura 3.19. Montaje experimental para realizar la síntesis asistida por microondas.

Se realizaron los cálculos para la obtención de 2 g de producto. Los materiales precursores se mezclaron con 0.2 g de carbón activado (10% de la mezcla total) para agilizar su calentamiento.

Después de 1 minuto de irradiación el carbón activado eleva su temperatura hasta los 1280° C aumentando la temperatura de los precursores, facilitando su síntesis.

Los reactivos fueron molidos en mortero de ágata uno a uno, después fueron mezclados. Posteriormente se adiciona el carbón activado remoliendo la mezcla anterior hasta su homogenización, obteniendo un polvo color grisáceo, Figura 3.20a. El polvo se prensa formando pastillas de $\phi = 13$ mm de diámetro.

La síntesis se lleva a cabo utilizando dos crisoles cónicos de alúmina. El primero contiene la pastilla precursora, Figura 3.20 b, mientras que el segundo crisol se rellena con mullita; dentro de éste se coloca el primer crisol, Figura 3.20 c. Dentro de la cavidad del horno de microondas se coloca un tabique cerámico sobre el cual se sitúan los crisoles con la pastilla al centro de la cavidad, asegurando así que la radiación microondas se deposite directamente sobre la muestra y no sobre el recipiente contenedor, Figura 3.20 d. La ruta de síntesis se muestra en la Figura 3.21.

El experimento se llevó a cabo utilizando una potencia de 1000 W por un periodo de tiempo de 30 min. El producto resultante es un material amorfo de color oscuro, Figura 3.20e. Este material es remolido y tratado térmicamente a una temperatura de 400°C durante 6 hr para eliminar los restos orgánicos (calcinación), obteniendo un polvo homogéneo nanocrystalino color crema correspondiente a la ceria dopada, Figura 3.20f.

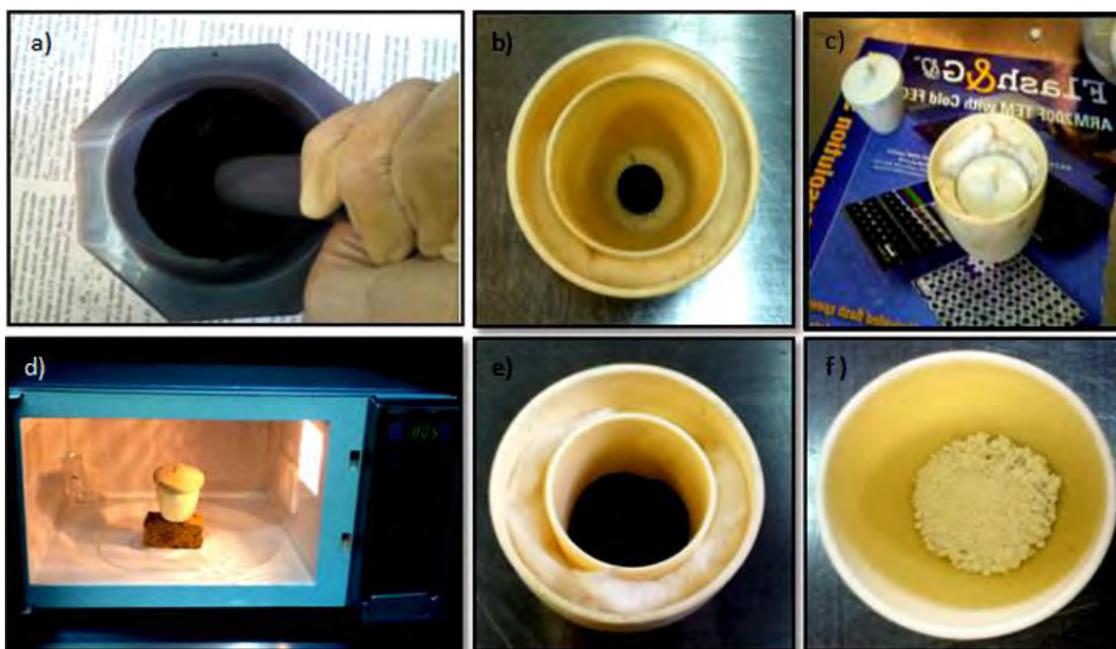


Figura 3.20. Ceria dopada obtenida por medio de la síntesis asistida por Microondas: a) Molienda de los precursores, b) pastilla precursora, c) arreglo de crisoles, d) arreglo experimental dentro de la cavidad del horno de microondas, e) producto resultante y f) polvo nanoestructurado, obtenido después de su calcinación.



Figura 3.21. Diagrama de la síntesis asistida por microondas.

Las síntesis por los métodos Pechini, combustión y microondas dieron como resultado polvos nanoestructurados de ceria dopada a bajas temperaturas. La composición de los compuestos fue homogénea y de alta pureza ambos, requisitos necesarios para la realización de electrolitos sólidos utilizados en las celdas de combustible *SOFC-IT*.

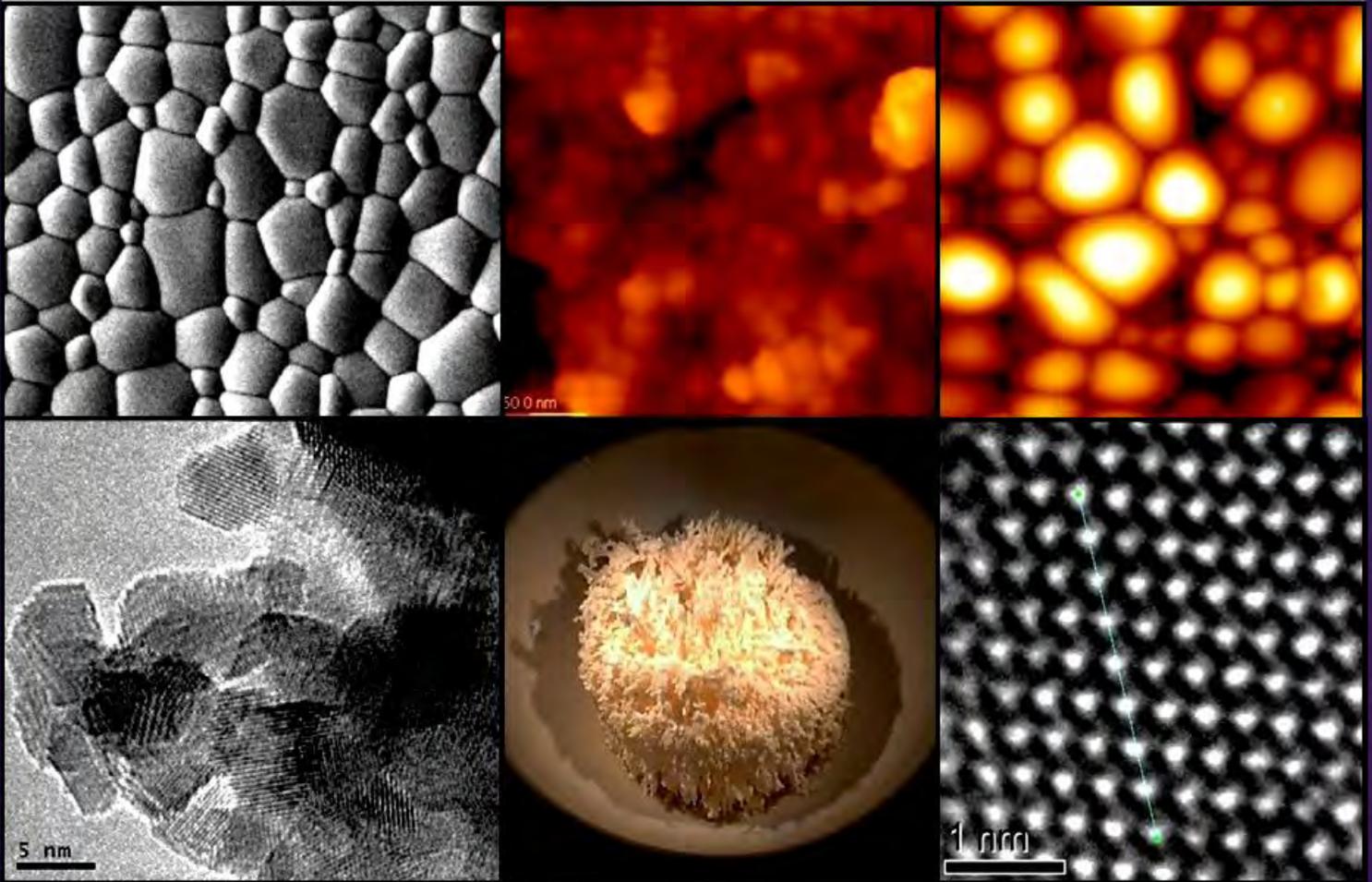
BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3

- [1] Ro MC and Jom J. *Minerals Metals and Materials* **54** (2002) 22.
- [2] Gogotsi Y. *Nanomaterials Handbook*, Taylor & Francis Group USA (2006) Ch 1.
- [3] Gschneidner, Bünzli and Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **36**, Elsevier, Holland (2006).
- [4] Pradyot and Patnaik. *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill U.S.A. (2003) 203-204.
- [5] Kempegowda, Laosiripojana and Assabumrungrat. *Korean J. Chem. Eng.* **25** (2008) 223-230.
- [6] Fergus JW. *J. Power Sources* **162** (2006) 30–40.
- [8] Ivanov, Polezhaeva and Tretyakov. *Russ J Gen Chem.* **80** (2010) 604-617.
- [9] Steele BCH. *Solid State Ionics* **129** (2000) 95-110.
- [10] Godickemeier, Sasaki K, Gauckler LJ and Riess I. *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1633-1646.
- [11] Maricle DL, Swarr TE and Karavolis S. *Solid State Ionics* **52** (1992) 173-182.
- [12] Kleinlogel CM and Gauckler LJ. *J. Electroceram.* **5** (2000) 231-243.
- [13] Dell RM. *Solid Electrolytes: General principles, characterization, materials, applications*
- [14] Mogensen M, Sammes N and Tompsett G. *Solid State Ionics* **129** (2000) 63-94.
- [15] Tuller HL and Nowick AS. *J. Phys. Chem. Solids* **38** (1977) 859.
- [16] Chourashiya. *Studies on synthesis and characterization of Gd doped ceria as solid electrolyte* (2010).
- [17] Kröger FA. *Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland, Amsterdam (1964).
- [18] Rahaman MN. *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press (2003) 431-432.
- [19] Askeland D. *Science and Engineering of Materials 3rd Ed.* PWS Publishing (1998) 89-90.
- [20] Carter and Norton. *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer (2007) 197-198.
- [21] Yamamoto O. *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2423-2443.
- [22] Nualpang W, Laosiripojana N, Assabumrungrat S, Injarean U, Pichestapong P and Charojrochkul S. *J Metals, Materials and Minerals* **18** 2-2 (2008) 223–227.
- [23] Terribile D, Trovarelli A, Leitenburg C and Dolcetti G. *J Chem Mater* **9** (1997) 2676–2678.
- [24] Ishihara T, Kilner JA, Honda M, Sakai N, Yokokawa H and Takita Y. *Solid State Ionics* **113** (1998) 593–600.
- [25] Kaneko K, Inoke K, Freitag B, Hungria AB, Midgley Paul A, Hansen TW, Zhang J, Ohara S and Adschiri T. *Nano Lett* **7**-2 (2007) 421–425.
- [26] Prado–Gonjal J, Schmidt R, Espíndola–Canuto J, Ramos–Alvarez P and Moran E. *J Power Sour* **209** (2012) 163–171.
- [27] Song X, Jiang N, Li Y, Xu D and Qiu G. *J Rare Earths* **25** (2007) 428–433.
- [28] Lapa CM, Figueiredo FM, De Souza DPF, Song L, Zhu B and Marques FMB. *Int J Hydrog Energy* **35** (2010) 2953–2957.
- [29] Pérez–Coll D, Núñez P, Frade JR and Abrantes JCC. *Electrochim Acta* **48**-11 (2003) 1551–1557.
- [30] Laberty–Robert C, Long JW, Lucas EM, Pettigrew KA, Stroud RM, Doescher MS and Rolison DR. *Chem Mater* **18**-1 (2006) 50–58.

- [31] Fuentes RO and Baker RT. *Int J Hydrog Energy* **33** (2008)3480–3484.
- [32] Lei Z, Zhu QS., *Solid State Ionics* **176** (2005) 2791–2797.
- [33] Steele BCH., *Solid State Ionics* **129** (2000) 95–110.
- [34] Palacio Santos. Universidad de Antioquia. *Revista Facultad de Ingeniería* **32** (2004) 51-61.
- [35] Rao and Cheetham. *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 2887.
- [36] Rao and Gopalakrishnan. *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge Univ. Press (1986).
- [37] West AR. *Solid State Chemistry and its applications*. Wiley U.K. (1984).
- [38] Smart and Moore. *Solid State Chemistry: An introduction*. Academic Press (1978) 291-311.
- [39] Lalena, Cleary, Carpenter and Dean. *Inorganic Materials: Synthesis and Applications*. John Wiley & Sons. Canada (2008).
- [40] Zhang, Preparation of multi-component ceramic nanoparticles, Ohio St. University (2004).
- [41] Rahaman MN. *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press (2003) 108.
- [42] Munir ZA and Holt JB. *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 710-714.
- [43] Moya JS, Iglesias JE, Limpo FJ, et. al. *Acta Mater.* **45** (1997) 3089-3094.
- [44] Contreras, Turrillas, Vaughan, Kvick and M.A. Rodríguez. *Acta Mater.* **52** (2004) 4783-4790.
- [45] Curfs, Turrillas, Vaughan, Terry, Kvick and Rodríguez, *Intermetallics* **15** (2007) 1163-1171.
- [46] Contreras, Turrillas, Mas-Guindal, Vaughan, *J. Sol. State Chem.* **178** (2005) 1595–1600.
- [47] Manoharan S and Patil K, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1012-1015.
- [48] Hwang C, Wu Y, Wan J and Tsai J. *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **111** (2004) 49-56.
- [49] Sandoval, Gaona and Caneiro. *Rev. Latin. Am. Metal. Mater.* **28** (2008) 29-37.
- [50] Rivero R, Barba MF and Rodríguez MA, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **46** (2007) 299-303.
- [51] Singanahally A and Mukasyan A. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12** (2008) 44–50.
- [52] Kopp Alves et al. *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013) Ch2.
- [53] Singh K, Acharaya and Bhoga. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **13** (2006) 525-530.
- [54] Barrere, Jaumotte, DeVeubeke and Vandenkerekhove. *Rocket Propulsion*. Elsevier, Amsterdam (1960) 132-134.
- [55] Bakhman NN. *Combust. Explo. Shock Waves* **4** (1968) 9.
- [56] Jain SR, Adiga KC, Pai VR. *Combustion and flame* **40** (1981) 71-9.
- [57] Clark DE, Folz DC and Folgar C. *Microwave Solutions for Ceramic Engineers*. Am. Ceram.Soc. USA (2005) 5-30.
- [58] Hayes L. *Microwave Synthesis: Chemistry at the speed of light*. CEM Pub. USA (2002).
- [59] Zanella R. *Mundo Nano* **5** (2012) 1.
- [60] Leadbeater N. *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*. CRC (2011).
- [61] Prado-Gonjal J and Morán E. *An. Quím.* **107** (2011) 129-136.
- [62] Zhang J and Li H. *Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance*. Novascience Publishers USA (2013) 117-140.
- [63] Chandrasekaran S, Basak T and Ramanathan S. *J. Mater. Process. Techn.* **211** (2011) 482-487.
- [64] *Anales de la RSEQ* **95** (1999) 17-28.

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

- Figura 3.1. a) Ce metal y b) CeO₂ en polvo.
- Figura 3.2. Estructura cristalina de la ceria.
- Figura 3.3. Mecanismo de conducción iónica, por vacancias de oxígeno en la ceria.
- Figura 3.4. Mecanismo de conducción iónica por vacancias en la estructura de la ceria dopada con gadolinio.
- Figura 3.5. Vacante de hueco octaédrico en la estructura del CeO₂.
- Figura 3.6. Esquema de la notación de Kröger-Vink para defectos puntuales en sólidos.
- Figura 3.7. Defectos intrínsecos en un cristal.
- Figura 3.8. Comparación de métodos de síntesis cerámico y precursor.
- Figura 3.9. Proceso de síntesis del método sol-gel.
- Figura 3.10. Reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico (AC), el etilenglicol (EG) y el complejo metal-citrato (MC) que tiene lugar en la síntesis de óxidos mediante el método Pechini. Los grupos alcohol (círculos blancos) libres del ácido cítrico, etilenglicol y metal-citrato pueden seguir reaccionando para formar la red tridimensional.
- Figura 3.11. Ceria dopada realizada por medio de la síntesis Pechini: a) Sol, b) gel, c) lote de resinas correspondientes a las soluciones sólidas, d) resina, e) carbonización y f) producto final en forma de polvo nanoestructurado obtenido después de su calcinación.
- Figura 3.12. Diagrama de la síntesis, vía Pechini, para la obtención de los óxidos nanoestructurados de ceria dopada.
- Figura 3.13. Combustión a) Reacción exotérmica y b) producto nanocristalino.
- Figura 3.14. Montaje experimental de la síntesis por combustión.
- Figura 3.15. Ceria dopada realizada por medio de la síntesis por combustión: a) Precursores, b) disolución homogénea de los precursores, c) ebullición de la mezcla, d) gases liberados momentos antes de la ignición, e) ignición controlada y f) polvo de ceria dopada nanoestructurado.
- Figura 3.16. Diagrama esquemático de la síntesis por combustión para la obtención de los óxidos nanoestructurados de ceria dopada.
- Figura 3.17. Espectro electromagnético.
- Figura 3.18. Calentamiento por microondas.
- Figura 3.19. Montaje experimental para realizar la síntesis asistida por microondas.
- Figura 3.20. Ceria dopada obtenida por medio de la síntesis asistida por Microondas: a) Molienda de los precursores, b) pastilla precursora, c) arreglo de crisoles, d) arreglo experimental dentro de la cavidad del horno de microondas, e) producto resultante y f) polvo nanoestructurado, obtenido después de su calcinación.
- Figura 3.21. Diagrama de la síntesis asistida por microondas.
- Tabla 3.1. Posibles combinaciones de los átomos de Ce y O para formar la estructura tipo fluorita.
- Tabla 3.2. Características de los precursores empleados en la preparación de los polvos cerámicos de ceria dopada mediante la síntesis vía Pechini.
- Tabla 3.3. Características de los precursores empleados en la preparación de los polvos cerámicos de ceria dopada mediante la síntesis por combustión.



4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

CONTENIDO**4. RESULTADOS EXPERIMENTALES****4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X**

- 4.1.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini
- 4.1.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión
- 4.1.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas

4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

- 4.2.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini
- 4.2.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión
- 4.2.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas
- 4.2.4 Análisis de estabilidad térmica de los compuestos

4.3 ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO BET

- 4.3.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini
- 4.3.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión
- 4.3.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas
- 4.3.4 Comparación de resultados

4.4 CONTRACCIÓN DE TAMAÑO Y VARIACIÓN EN DENSIDAD**4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

- 4.5.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini
- 4.5.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión
- 4.5.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas
- 4.5.4 Comparación de resultados

4.6 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

- 4.6.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini
- 4.6.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión
- 4.6.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas
- 4.6.4 Medición de los tamaños de grano d_g y el espesor de la frontera de grano δ_g

4.7 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

- 4.7.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini
- 4.7.2 Compuestos obtenidos por la síntesis asistida por microondas

4.8 PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA CERIA DOPADA $CE_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$

- 4.8.1 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por el método Pechini
- 4.8.2 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por el método de combustión
- 4.8.3 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas
- 4.8.4 Conductividad relacionada a la microestructura
- 4.8.5 Comparación de resultados

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 4

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de Rayos-X de polvo cristalino. Para todas las muestras obtenidas y, en general, después de realizar un tratamiento térmico se confirmó la estructura cúbica de la ceria. En el caso de los polvos obtenidos por el método de combustión además se realizó un análisis de los polvos *as prepared*, los cuales corresponden a las muestras obtenidas directamente de la combustión sin un tratamiento térmico previo.

De aquí en adelante, los nombres de los materiales referidos como G15 y G20 los cuales corresponderán a los compuestos $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$, respectivamente; de la misma manera llamaremos S15 y S20 a los compuestos dopados con samario. Así mismo, las muestras tendrán un sufijo por cada tipo de síntesis: Sol-gel Pechini SG, combustión COMB y síntesis asistida por microondas MW.

4.1.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini

Para determinar la estructura de los compuestos, se analizaron los rayos-X obtenidos por medio del software EVA realizando una comparación con las fichas JCPDs asociadas a nuestro material.

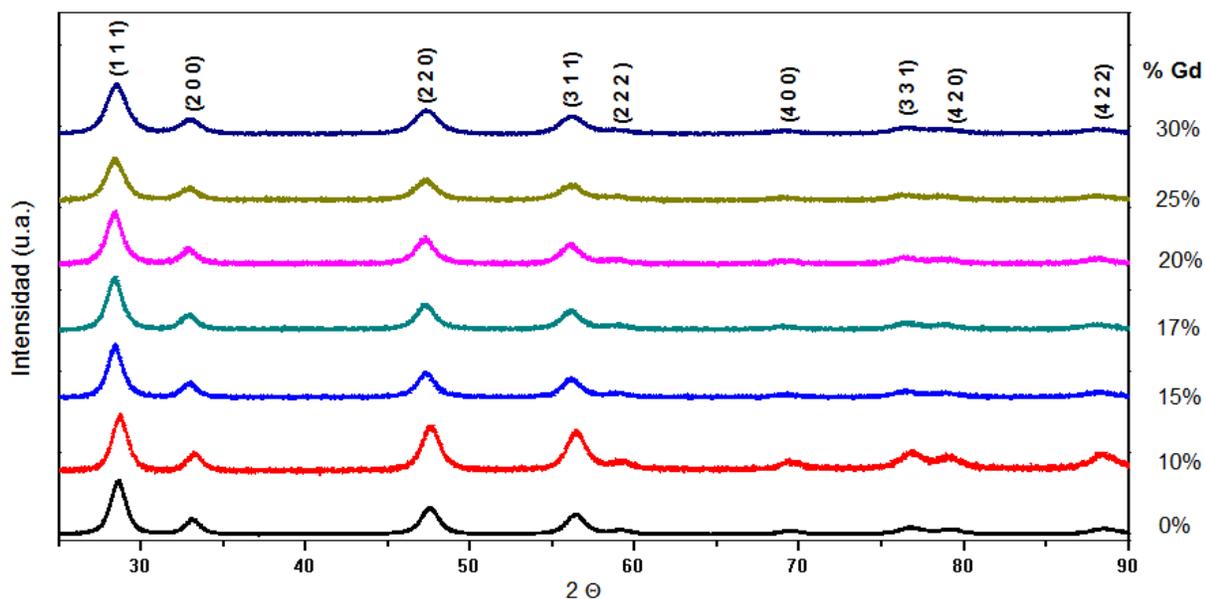


Figura 4.1. Difractogramas de las soluciones sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 30$) sintetizadas por sol-gel Pechini.

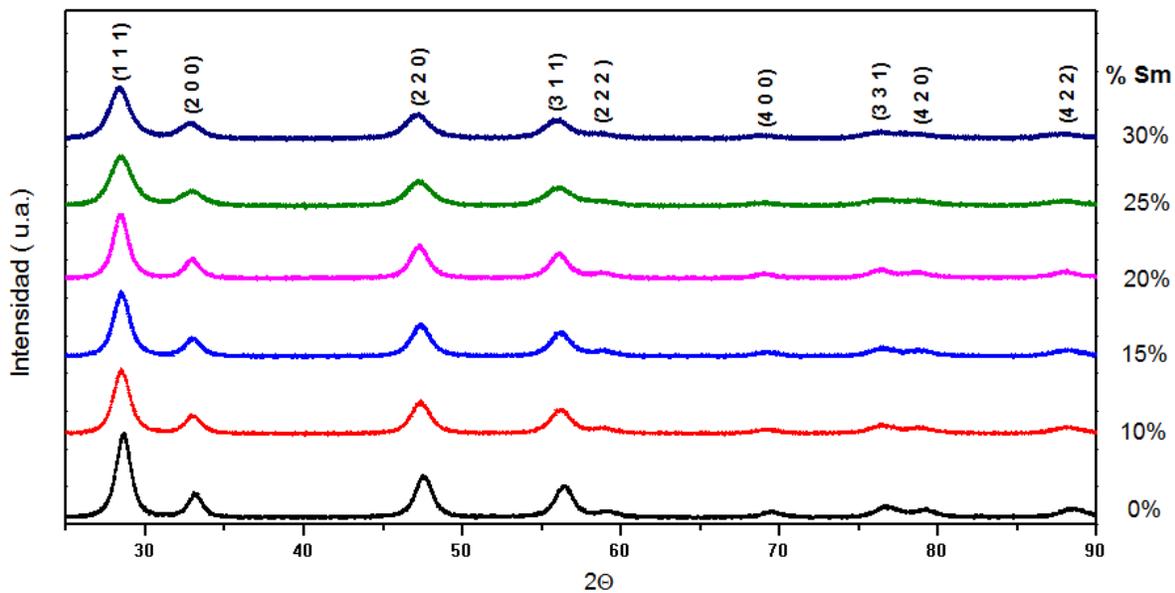


Figura 4.2. Difractogramas de las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 30$) sintetizadas por sol-gel, tratadas a $400^\circ C$.

Todas las muestras presentaron una fase única cúbica tipo fluorita correspondiente al grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Los polvos obtenidos vía Pechini recibieron diversos tratamientos térmicos: $400^\circ C$, $800^\circ C$, $1000^\circ C$, $1200^\circ C$ y $1400^\circ C$. Las soluciones sólidas $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$ que fueron dopadas con gadolinio y samario, Figuras 4.1 y 4.2. En ellas se observan picos anchos correspondientes a muestras de carácter nanométrico.

Al introducir los dopantes en la ceria, se observa un ligero desplazamiento en la posición de los picos del difractograma hacia el lado izquierdo en 2θ , debido a la expansión en los parámetros de red de la estructura cristalina de la ceria al sustituir el Ce^{4+} por Sm^{3+} ó Gd^{3+} en la red del CeO_2 , ya que los radios iónicos decrecen en el orden $Sm^{3+} > Gd^{3+} > Ce^{4+}$, Figura 4.3.

Las muestras recibieron distintos tratamientos térmicos con el propósito de mejorar la sinterización y densidad de los compuestos. Al tratar las muestras a $800^\circ C$ por $4 \frac{1}{2}$ h se obtuvieron difractogramas que si bien conservan la estructura tipo fluorita presentan descensos en el ancho medio de pico, debido al crecimiento de grano en las muestras, Figura 4.4 a y 4.4b.

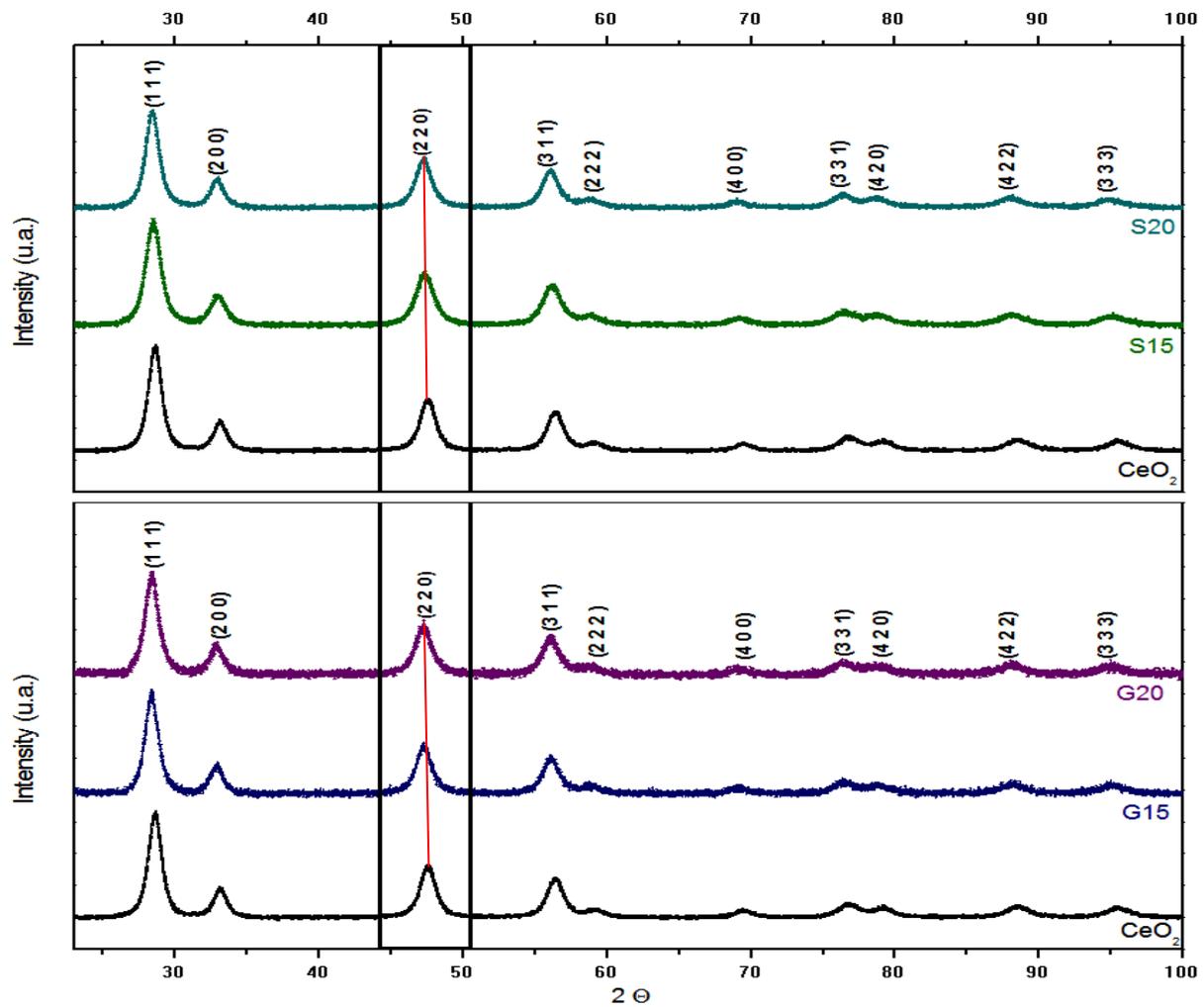


Figura 4.3. Desplazamiento de los picos debido a la sustitución del Ce^{4+} por los cationes Sm^{3+} , Gd^{3+} .

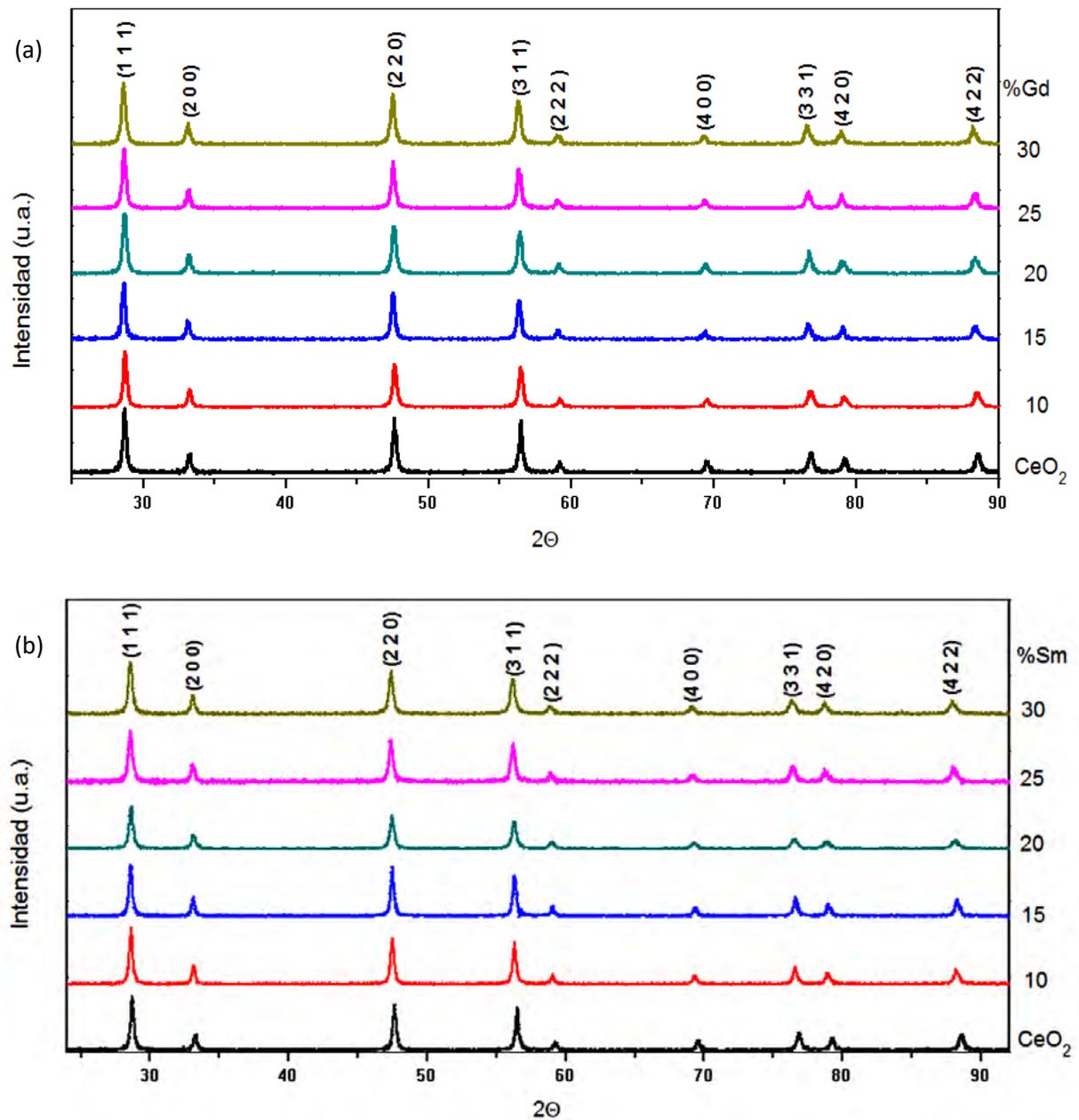


Figura 4.4. Difractogramas de las soluciones sólidas tratadas a 800°C dopadas con a) gadolinio y b) samario.

La Figura 4.5 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las familias tratadas a 1400°C por 4½ h. Se observan muestras bien cristalizadas con anchos correspondientes a muestras de carácter micrométrico, conservando la estructura y fase única.

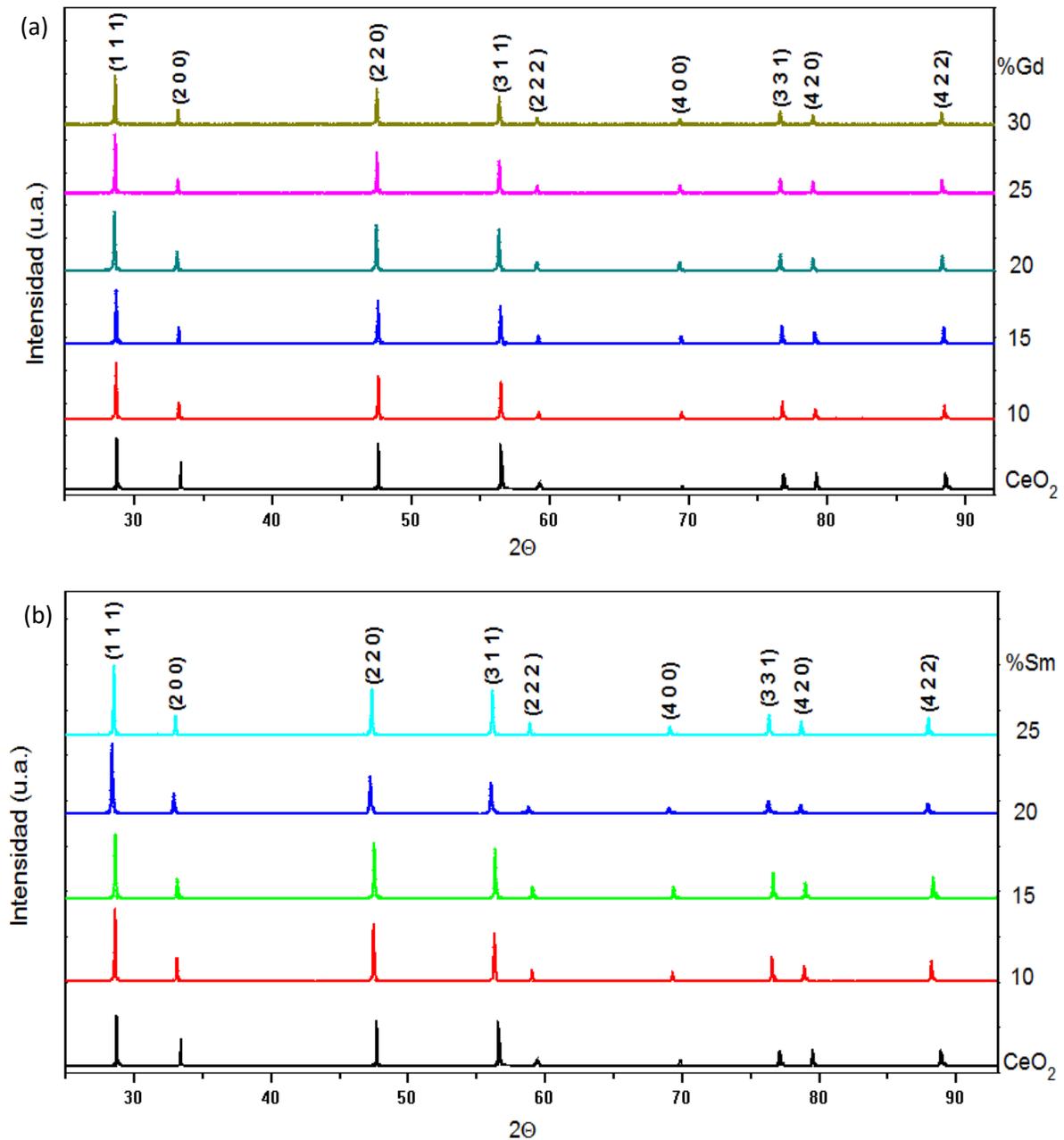


Figura 4.5. Difractogramas de las soluciones sólidas tratadas a 1400°C correspondientes a) $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ y b) $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 30$).

El tamaño promedio de cristalito fue calculado utilizando el ancho a la altura media del pico (*FWHM*) de las reflexiones (2 2 0) mediante la ecuación modificada de Scherrer propuesta por Mikrajuddin [1]:

$$\text{Tamaño promedio de cristalito} = \frac{\lambda}{\sin \Delta\theta \cos 2\theta} \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos-X para $\text{Cu}_{K\alpha 1}$, $\Delta\theta$ es el *FWHM* y 2θ es la posición del pico; esta fórmula es válida para tamaños de cristalito < 100 nm. Tamaños de cristalito de entre 7 – 10 nm fueron obtenidos para los polvos tratados a 400°C y 37 – 50 nm para los tratados a 800°C, como se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Tamaño promedio de cristalito calculado para las muestras sintetizadas por el método de sol-gel Pechini.

Muestra	FWHM (°)	2θ (°)	Tamaño promedio de cristalito (nm)
CeO₂ SG 400	1.258	47.479	10.6
S10 SG 400	1.344	47.395	9.9
S15 SG 400	1.352	47.347	9.9
S20 SG 400	1.245	47.316	10.7
S25 SG 400	1.717	47.307	7.8
S30 SG 400	1.662	47.196	8.0
G10 SG 400	1.262	47.579	10.6
G15 SG 400	1.212	47.356	11.0
G20 SG 400	1.280	47.342	10.4
G25 SG 400	1.414	47.333	9.4
G30 SG 400	1.629	47.325	8.2
CeO₂ SG 800	0.291	47.742	46.1
G15 SG 800	0.347	47.593	38.5
S15 SG 800	0.268	47.487	49.8
S20 SG 800	0.357	47.448	37.4

4.1.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión

Los polvos obtenidos de la síntesis por combustión mostraron también la estructura cúbica tipo fluorita y tamaños de cristalito nanométricos. Como se mencionó anteriormente, la síntesis por combustión produce una reacción exotérmica muy rápida, dando lugar a un polvo seco que por lo general es cristalino; estos polvos llamados *as prepared* mostraron la fase cristalina sin tratamiento térmico alguno con cristalitos de tamaño nanométrico, sin embargo por cuestiones de pureza en el material es aconsejable realizar un tratamiento térmico posterior que asegure la eliminación de cualquier resto orgánico presente en la muestra que pueda afectar negativamente a nuestro material.

Las muestras recibieron tratamientos térmicos a distintas temperaturas: 400°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C y 1450°C. La Figura 4.6 muestra la evolución de la muestra de ceria dopada al 20% con samario, figura en la que es posible observar el cambio en el ancho de pico que se relaciona con el crecimiento en tamaño de cristal de la muestra. También es posible observar la estabilidad del compuesto ya que conserva la misma fase al aumentar la temperatura incluso al superar los 1000°C, temperatura a la cual trabajan las celdas SOFC. Las soluciones sólidas tratadas a 400°C por 4h se muestran en la figura 4.7 mientras que las tratadas a 800°C por 4 h corresponden a la Figura 4.8.

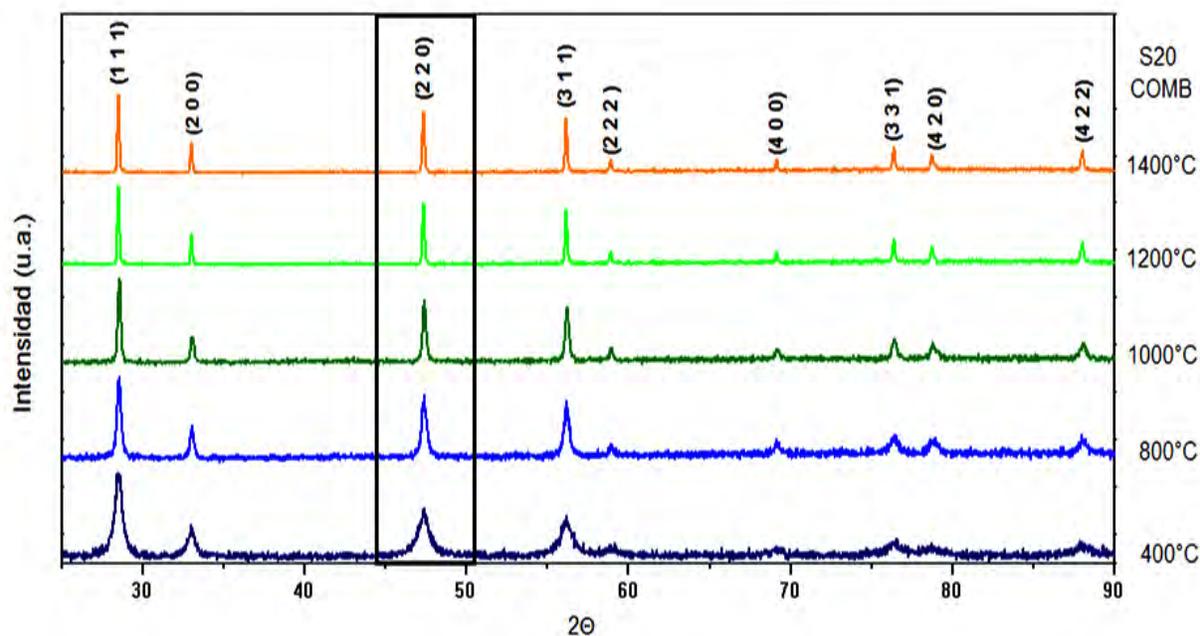


Figura 4.6. Evolución de los difractogramas de la muestra de ceria dopada con samario al 20% mol al someterse bajo distintos tratamientos térmicos.

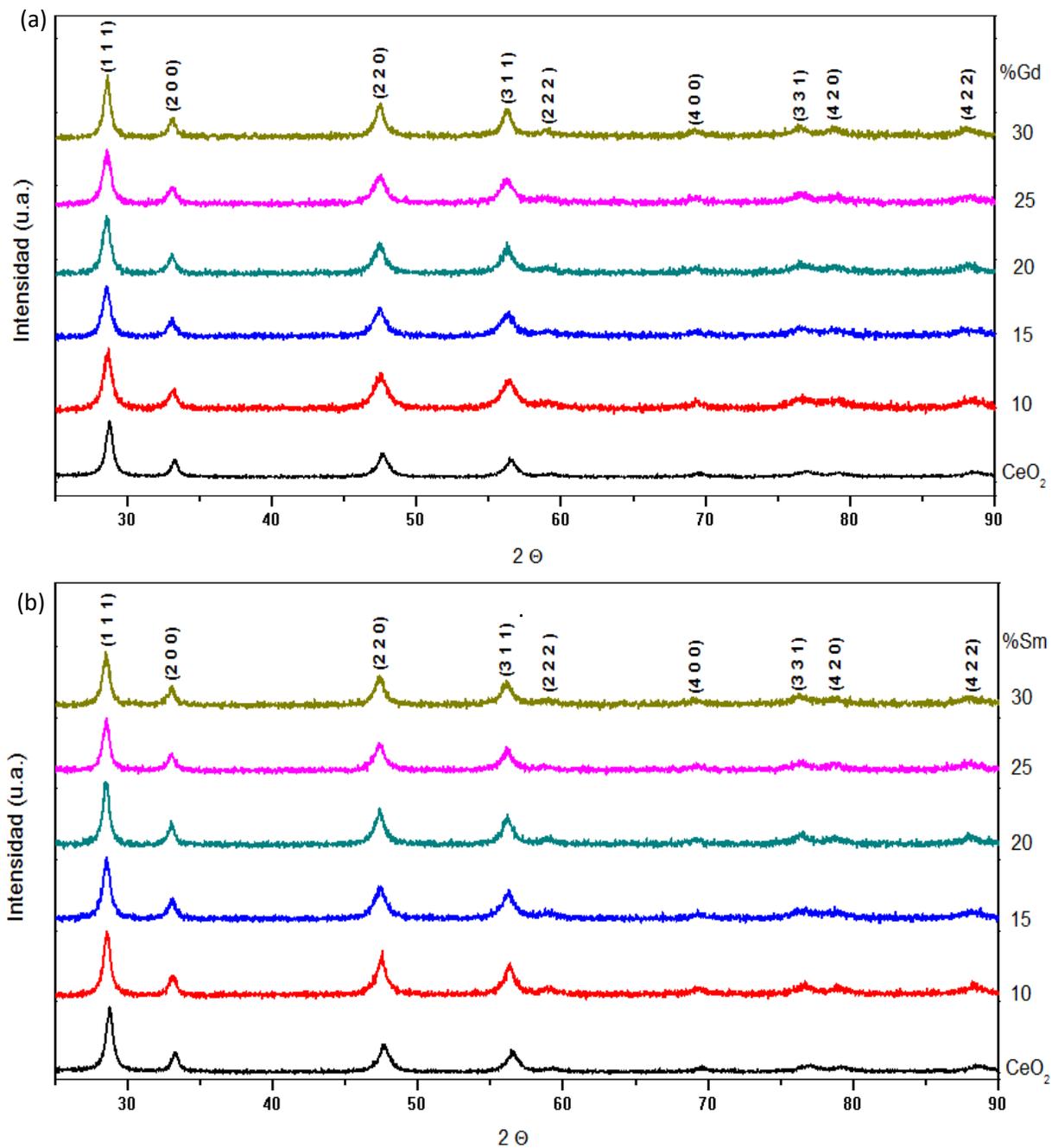


Figura 4.7. Difractogramas de las soluciones sólidas tratadas a 400°C por 4h dopadas con a) gadolinio y b) samario, sintetizadas por el método de combustión.

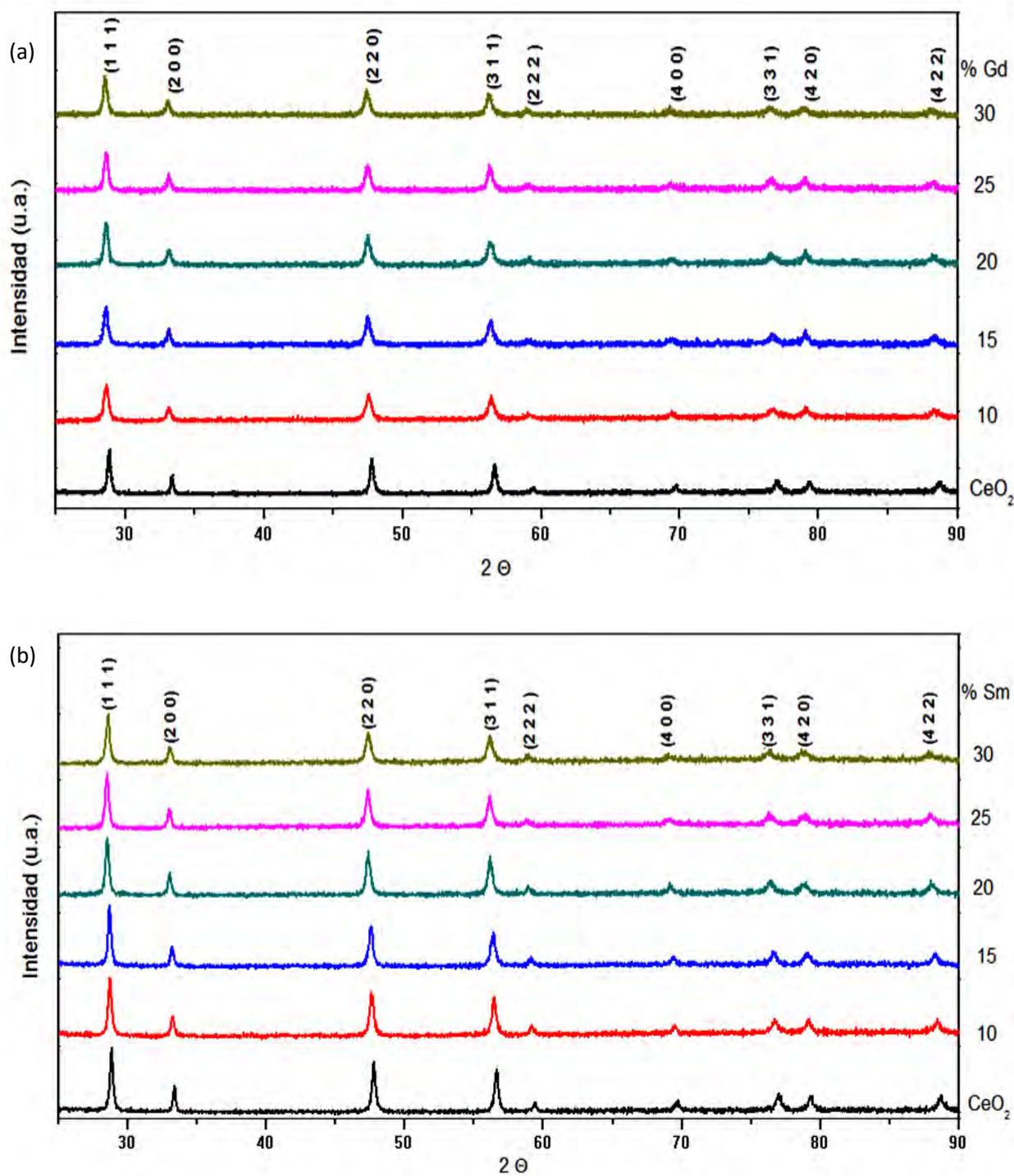


Figura 4.8. Difractogramas de las soluciones sólidas tratadas a 800°C por $4\frac{1}{2}$ h dopadas con a) gadolinio y b) samario, sintetizadas por el método de combustión.

Se calcularon tamaños promedio de cristalito entre 13 – 20 nm para las muestras tratadas térmicamente a 400°C y entre 33 – 45 nm para las muestras tratadas a 800°, Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Tamaño promedio de cristalito calculado por medio de DRX para las distintas soluciones sólidas sintetizadas por el método de combustión.

Muestra	FWHM (°)	2θ (°)	Tamaño promedio de cristalito (nm)
CeO₂ COMB 400	0.866	47.447	15.4
S10 COMB 400	0.648	47.449	20.6
S15 COMB 400	0.882	47.369	15.1
S20 COMB 400	0.747	47.330	17.8
S25 COMB 400	0.862	47.288	15.5
S30 COMB 400	0.752	47.287	17.7
G10 COMB 400	1.008	47.522	13.3
G15 COMB 400	1.003	47.433	13.3
G20 COMB 400	0.935	47.391	14.3
G25 COMB 400	1.012	47.412	13.2
G30 COMB 400	0.566	47.392	23.6
CeO₂ COMB 800	0.297	47.566	45.0
G15 COMB 800	0.399	47.474	33.5
G20 COMB 800	0.391	47.491	34.2
S15 COMB 800	0.333	47.362	40.0
S20 COMB 800	0.355	47.356	37.6

4.1.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas

Los productos obtenidos directamente del microondas son materiales amorfos de color oscuro, los cuales son recolectados y molidos. Se tratan térmicamente a una temperatura de 400°C durante 6 h para eliminar los restos orgánicos contenidos en las muestras hasta la obtención del producto final. La figura 4.9 muestra los difractogramas de las soluciones sólidas dopadas con gadolinio obtenidas después de ser sometidas bajo un tratamiento térmico a 400°C por 6hr, las soluciones sólidas dopadas con samario se muestran en la Figura 4.10. Se observa una síntesis finalizada con una fase única tipo fluorita con picos anchos (carácter nanométrico) y corrimiento a la izquierda (ensanchamiento en la red cristalina del material).

La tabla 4.3 muestra los anchos de los picos *FWHM*, las posiciones de los picos en 2θ y los tamaños promedio de cristalito calculados para las distintas soluciones sólidas obtenidas por la síntesis asistida por microondas. El tamaño promedio de cristalito de las muestras tratadas a 400°C varía entre 8 – 12 nm para las muestras dopadas con samario / gadolinio y entre 12 – 15 nm para la ceria sin dopar.

Tabla 4.3. Tamaño promedio de cristalito calculado por medio de DRX para las soluciones sólidas obtenidas mediante la síntesis asistida por microondas.

Muestra	FWHM (°)	2θ (°)	Tamaño promedio de cristalito (nm)
CeO₂ MW 400	0.85	47.442	15.7
S10 MW 400	1.122	47.520	11.9
S15 MW 400	1.134	47.379	11.8
S20 MW 400	1.470	47.385	9.1
S25 MW 400	1.214	47.320	10.8
S30 MW 400	1.260	47.169	10.6
G10 MW 400	1.269	47.413	10.5
G15 MW 400	1.658	47.429	8.1
G20 MW 400	1.370	47.386	9.7
G25 MW 400	1.467	47.453	9.1
G30 MW 400	1.571	47.552	8.5

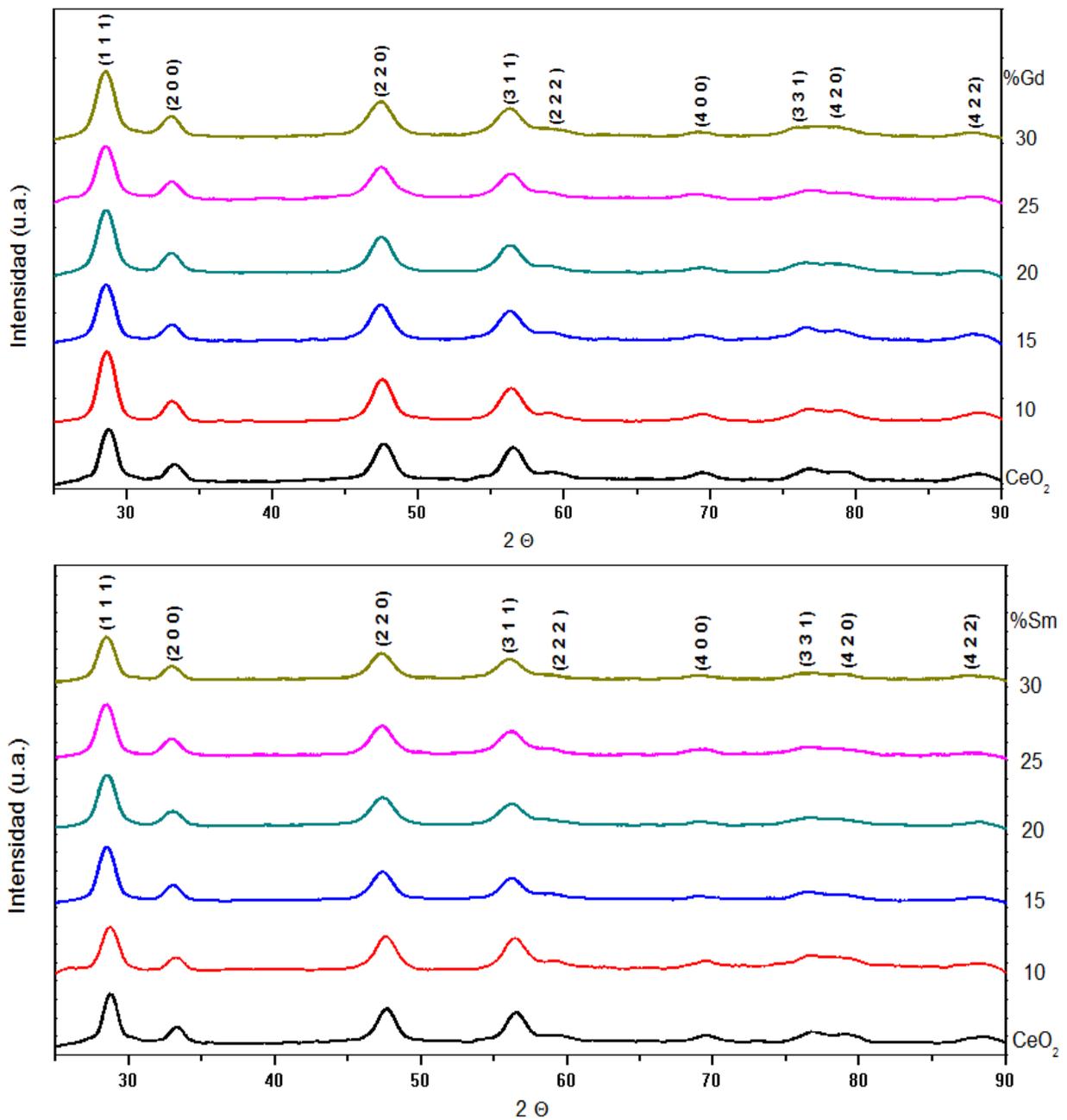


Figura 4.9. Difractogramas de las soluciones sólidas dopadas con a) gadolinio y b) samario tratadas a 400°C por 6h obtenidas por la síntesis asistida por microondas

Las rutas descritas anteriormente son capaces de producir polvos ultra finos a baja temperatura, homogéneos y de alta pureza. Al disminuir el tamaño de grano, es posible mejorar sustancialmente el soporte mecánico y la densificación de los materiales al ser sinterizados.

4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico, o *TGA* por sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*, es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material y la cantidad de sus componentes volátiles, al registrar el cambio en peso que sufre la muestra al ser sometida bajo un calentamiento térmico controlado. Las mediciones se realizan normalmente en aire o en una atmósfera inerte, tales como nitrógeno o argón y su peso es analizado como función del incremento de temperatura. Algunas veces, las mediciones se realizan bajo una atmósfera oxidante (1 al 5% de O_2) para oxidar un poco el material.

Para analizar la cinemática de la reacción se realizaron estudios de *TGA* y *DSC* para las soluciones precursoras respectivas a cada método de síntesis, Figura 4.10 en un intervalo de $25^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ con rampas de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire utilizando una Termobalanza TA Instruments SDT Q600.



Figura 4.10. Soluciones precursoras utilizadas en los métodos de síntesis.

4.2.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini

Para tener una idea de la cinemática de la reacción en la síntesis de los compuestos por la vía de sol-gel por Pechini se realizaron estudios de *TGA-DSC* en lo que llamamos las muestras precursoras, dichas muestras corresponden a las resinas de los componentes químicos utilizados para realizar los polvos de la ceria dopada y sin dopar. En el caso de la ceria dopada con gadolinio tomamos las muestras G20SG y S20SG las cuales contienen nitratos hexahidratados de cerio (99.99%), samario (99.9%) y gadolinio (99.9%), ácido cítrico (99%) y etilenglicol anhidro (99.8%) como químicos precursores disueltos en agua desionizada, sección 3.2.1.2 de esta tesis.

La Figura 4.11 corresponde al precursor utilizado para obtener la solución sólida G20; en ella se observa una pérdida de masa alrededor de los 86°C mostrando un proceso endotérmico junto con pérdida de agua, a los 130°C parece ocurrir una pérdida completa de agua junto con la emisión de diversos gases tales como NO_x, CO y CO₂ junto con una considerable pérdida de masa (~82%). Observamos un intenso pico exotérmico a los 402°C, el cual muestra una ligera pérdida de masa (~11%) proveniente del proceso de autocombustión del gel polimérico de los nitratos metálicos y el etilenglicol polimerizado. Al calentar, por arriba de los 410°C, observamos un peso prácticamente constante lo cual nos indica que el proceso de síntesis ha finalizado mostrando una fase única en los compuestos obtenidos, la cual fue identificada como cúbica tipo fluorita mediante DRX.

El análisis simultáneo de las curvas de *TGA-DSC* correspondientes al precursor utilizado en la obtención de la muestra S20 por sol-gel se muestra en la Figura 4.12. En ella observamos una pérdida de agua (~47%) alrededor de los 99°C, la ebullición del etilenglicol alrededor de los 196°C y la liberación de gases CO, CO₂, NO_x (~36%) hasta aproximadamente los 400°C, temperatura a la cual se observa una reacción exotérmica que favorece la formación de la solución sólida y temperatura a la cual autoigniciona el etilenglicol (398°C), derivando en la autocombustión del gel polimérico y eliminando la mayoría de los residuos orgánicos (~13%). Al continuar el aumento de temperatura hasta los 700°C vemos que no se observa ninguna pérdida de peso considerable en la muestra, manteniéndose el mismo constante, no observamos absorción o liberación de energía, lo cual nos indica que ha concluido la reacción.

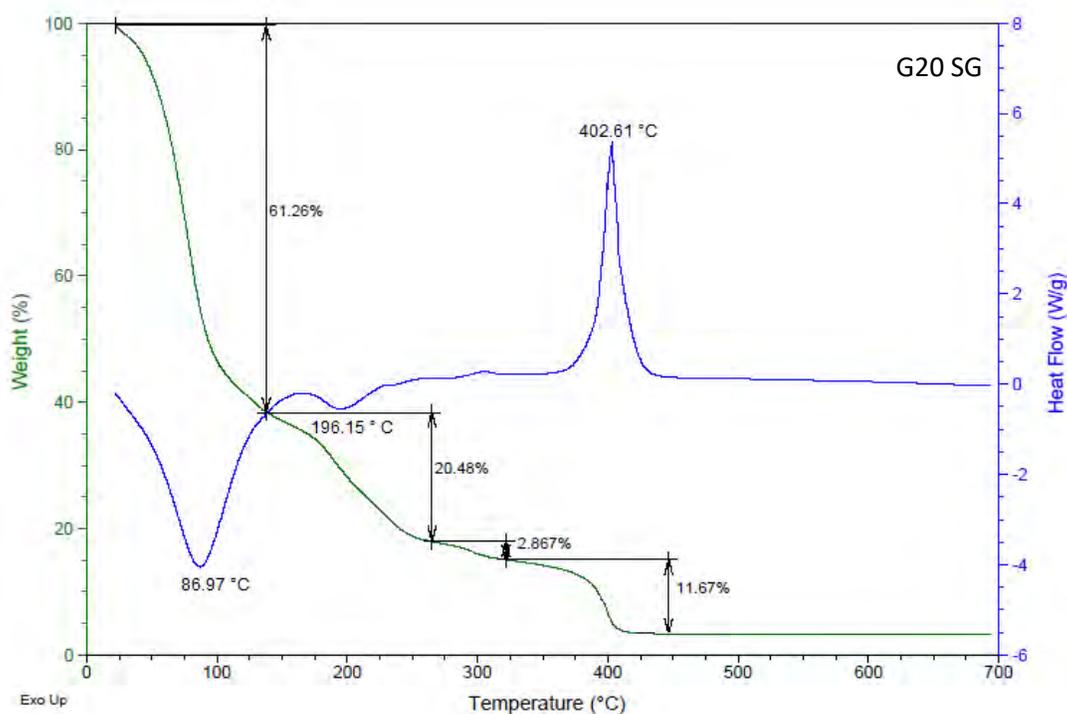


Figura 4.11. Pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos del precursor de la solución sólida G20 obtenido por sol-gel Pechini.

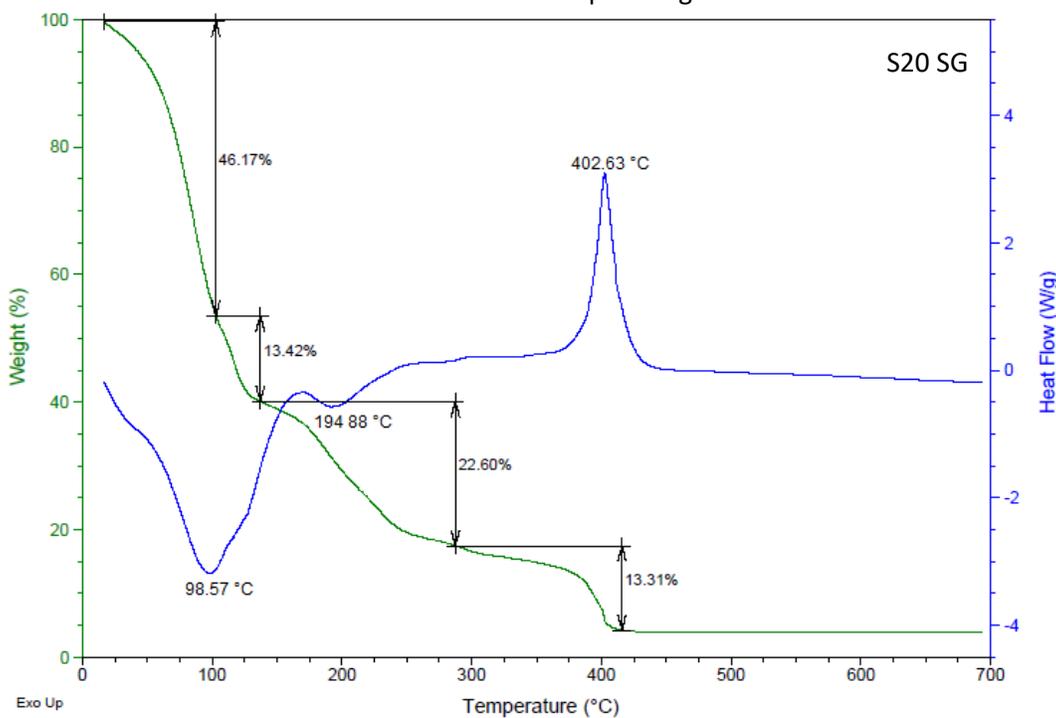


Figura 4.12. Pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos del precursor de la solución sólida S20 obtenido por sol-gel Pechini.

4.2.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión

Se realizaron análisis de pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos de la solución precursora de ceria dopada con gadolinio al 20% y ceria dopada con samario al mismo porcentaje molar. En el método de combustión los precursores químicos utilizados fueron el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), así como urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (≥ 99.5) utilizada como combustible. Como se mencionó en la sección 3.2.2, esta técnica suele utilizar nitratos hidratados debido a que poseen un carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción y porque funden a bajas temperaturas (nitrato de cerio 65°C, nitrato de gadolinio 91°C y nitrato de samario 78°C) los cuales forman una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de la descomposición del combustible (132.7°C en el caso de la urea). Ésta es nuestra solución precursora.

El análisis *TGA-DSC* de la muestra precursora G20 tiene una pérdida de agua correspondiente a los nitratos (~15%) antes de los 200°C y una pérdida de masa de ~31% debida a los gases producidos por la urea (CO , CO_2 , NO_x) instantes antes de la combustión. La ignición ocurre rápidamente, 1 – 2 segundos, mostrando una reacción exotérmica a los 301°C, la cual da pauta a la formación de la solución sólida. Se observa una última pérdida de masa (~29%) debida a la liberación de gases de los residuos orgánicos, lo cual nos permite la obtención de la fase pura, Figura 4.13. El fino polvo resultante color crema, es el producto final cristalino y nanoestructurado de ceria dopada el cual es llamado *as prepared*.

La figura 4.14, correspondiente al precursor de la muestra S20. En el análisis *TGA-DSC* se observa la pérdida de agua (~15%) antes de los 200°C similarmente al caso anterior, y una pérdida de (~33%) debida a los gases producidos por la combustión. Observamos una reacción exotérmica a 292.76°C debida a la ignición del material finalizando en la formación de la solución sólida. La eliminación de impurezas en el compuesto se observa hasta los 500°C perdiendo ~25% del peso de la muestra original debida a los gases orgánicos contenidos en la misma después de la reacción de combustión. A partir de este punto obtenemos el polvo nanoestructurado de ceria dopada con samario.

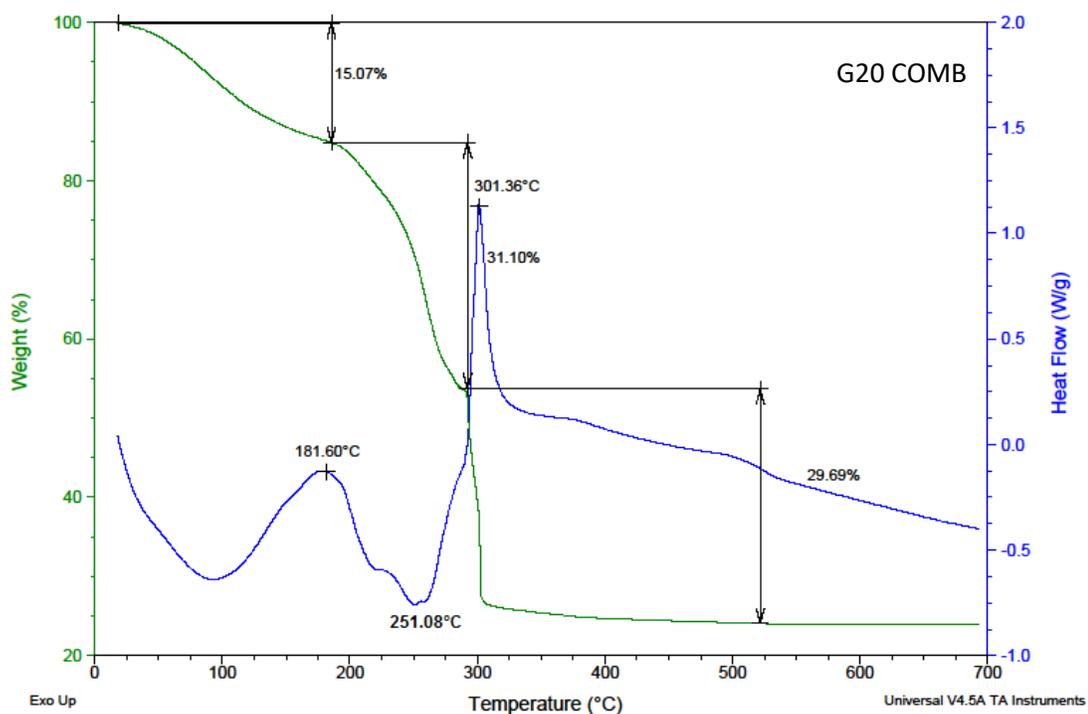


Figura 4.13. Pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos del precursor de la solución sólida G20 obtenido por el método de combustión.

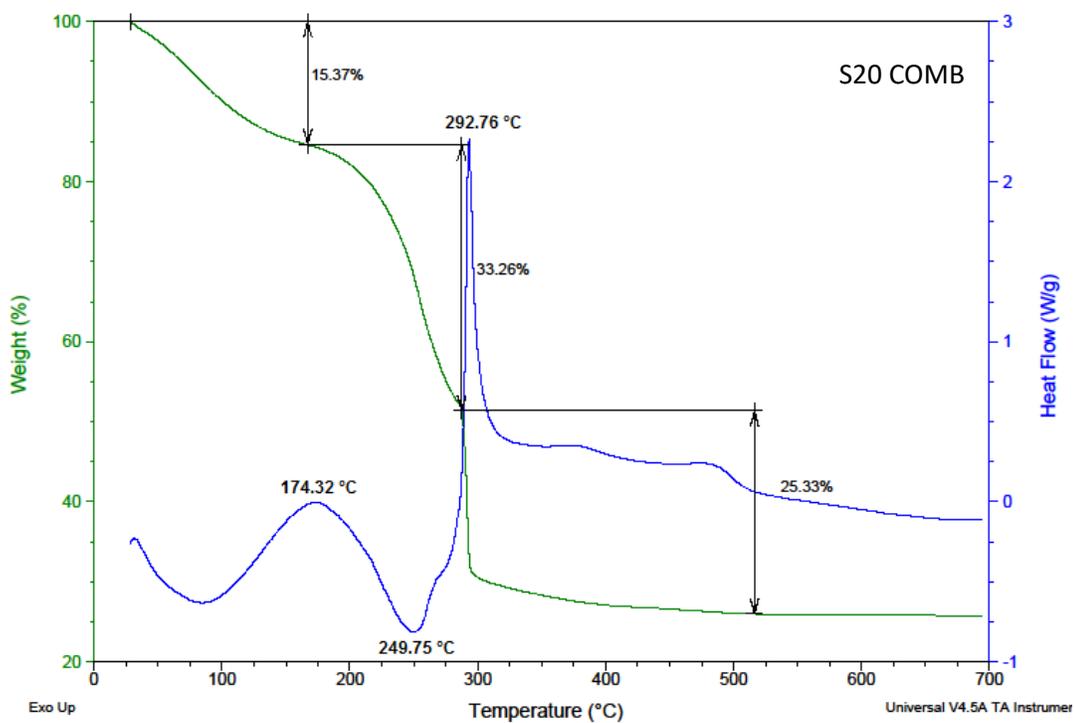


Figura 4.14. Pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos del precursor de la solución sólida S20 obtenido por el método de combustión.

4.2.3 Compuestos obtenidos por la síntesis asistida por microondas

Los precursores utilizados en la síntesis asistida por microondas fueron $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y carbón activado como susceptible de radiación. El producto resultante fue un polvo homogéneo color crema de tamaño nanométrico y cristalino, correspondiente a la ceria dopada, sección 3.2.3.2.

La Figura 4.15 mostró una pérdida de agua y productos de la combustión (~13%) antes de los 150°C y una pérdida (~14%) debida a la pérdida de agua y descomposición de los nitratos. Alrededor de los 210°C se observa una pérdida de productos originados por los gases expelidos de la combustión (CO , CO_2 , NO_x) prácticamente hasta los 580°C, proceso en el cual culmina la eliminación de los orgánicos (~33%) para la obtención del polvo de ceria nanoestructurada.

La Figura 4.16, muestra un comportamiento similar al caso anterior, se observan casi las mismas pérdidas obteniendo la combustión nuevamente a 210°C, finalizando con la obtención del producto nanocristalino hasta los 570°C donde se elimina casi 32% del peso total de la muestra debida a los productos resultantes de la combustión.

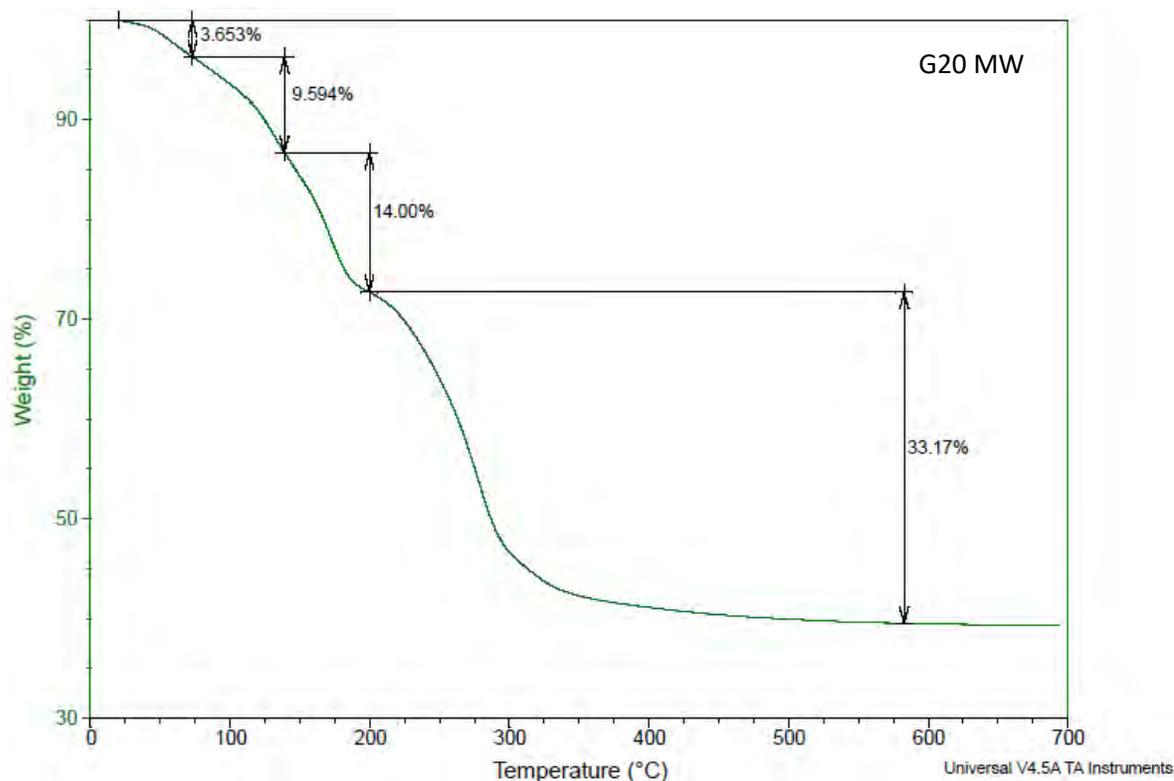


Figura 4.15. Análisis termogravimétrico del precursor utilizado en la síntesis asistida por microondas para la obtención de la solución sólida G20.

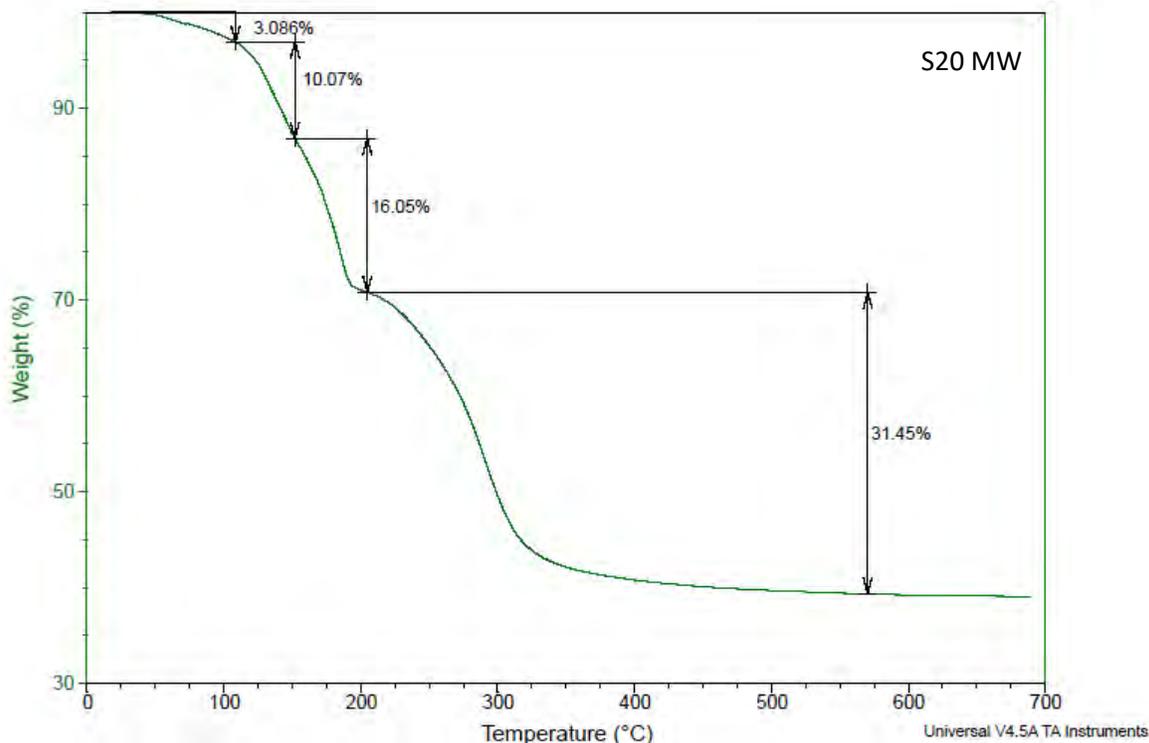


Figura 4.16. Análisis termogravimétrico del precursor utilizado en la síntesis asistida por microondas para la obtención de la solución sólida S20.

4.2.4 Análisis de estabilidad térmica de los compuestos

Adicionalmente se realizaron análisis *TGA-DSC* de las muestras sintetizadas por los tres métodos para observar la estabilidad de los compuestos, las cuales fueron medidas en el intervalo de 25 – 1000°C con rampas de 10°C/min. Se determinó la cantidad de oxígeno en las muestras haciendo una comparación entre las mediciones en aire y bajo una atmósfera ligeramente oxidante (N₂).

La Figura 4.17, muestra doce gráficos obtenidos para las muestras G15, G20, S15 y S20 por cada método de síntesis. En ellas observamos que no existe cambio de fase al incrementar la temperatura ya que no se observan cambios significativos de masa (> 0.8%) en los materiales analizados ni cambios exo/endotérmicos que lo indiquen.

SG= SOL-GEL MW= MICROONDAS COMB= COMBUSTIÓN

Figura 4.17. Análisis termogravimétrico de las muestras selectas bajo atmósfera de aire y N₂.

4.3 ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO BET

Se realizaron mediciones en los compuestos sintetizados por los distintos métodos, tratados térmicamente a 400°C. Con ello, fue posible determinar el área superficial así como el diámetro medio de poro y tamaño de partícula en las mismas. Estas propiedades son importantes en los materiales que se utilizan como electrolitos en las celdas de combustible de óxidos sólidos debido a que deben ser densos (no porosos) con una considerable área superficial, la cual provoca un aumento en la respuesta catalítica entre el electrolito y los electrodos, evitando problemas de corto circuito o combustión, elevando la eficiencia de la celda.

4.3.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini

Los compuestos elaborados por el método sol-gel Pechini mostraron isothermas de adsorción/desorción del tipo II, las cuales se asocian a materiales del tipo no poroso o macroporoso (poros > 50 nm), sección 2.4.2. En el caso de los materiales de ceria y ceria dopada, el diámetro promedio de los poros obtenidos oscila entre 3 – 5 nm lo cual, nos indica que se trata de materiales no porosos. Ya que el área superficial de los compuestos fue obtenida utilizando N₂ como adsorbato (Ecuación 2.9) esto limitó el intervalo comprendido entre 0.05 – 0.35 de P/P₀ como una región lineal válida (IUPAC) para la obtención del área superficial. Se calcularon áreas superficiales entre 82 – 110 m²g⁻¹ para estas muestras.

Los resultados para las muestras de ceria y ceria dopada con gadolinio y samario se muestran en las Figuras 4.18a y 4.18b. Las isothermas de adsorción/desorción muestran isothermas similares en ambas muestras (Tipo II no porosas). El diámetro medio de poro para las muestras dopadas con gadolinio se encontró entre 4 – 5 nm y las muestras dopadas con samario entre 3 – 5 nm. Las áreas superficiales oscilaron entre 82 – 110 m²g⁻¹ para las muestras dopadas con gadolinio y 40 – 86 m²g⁻¹ para las dopadas con samario.

Es posible realizar el cálculo del tamaño promedio de partícula utilizando la ecuación [2]

$$\text{Tamaño promedio partícula} = \frac{6}{a_{s(BET)} \cdot \rho_t} \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde $a_{s(BET)}$ es el área superficial del polvo analizado en m²g⁻¹ y ρ_t es la densidad teórica de la muestra, la cual se obtiene por medio de la ecuación

$$\rho_t = \frac{FW \times Z}{N_A \times V} \quad \text{Ec. 4.3}$$

obteniendo los valores $\rho_{CeO_2} = 7.211 \text{ gcm}^{-3}$, $\rho_{G15} = 7.23 \text{ gcm}^{-3}$, $\rho_{G20} = 7.243 \text{ gcm}^{-3}$, $\rho_{S15} = 7.167 \text{ gcm}^{-3}$ y $\rho_{S20} = 7.146 \text{ gcm}^{-3}$.

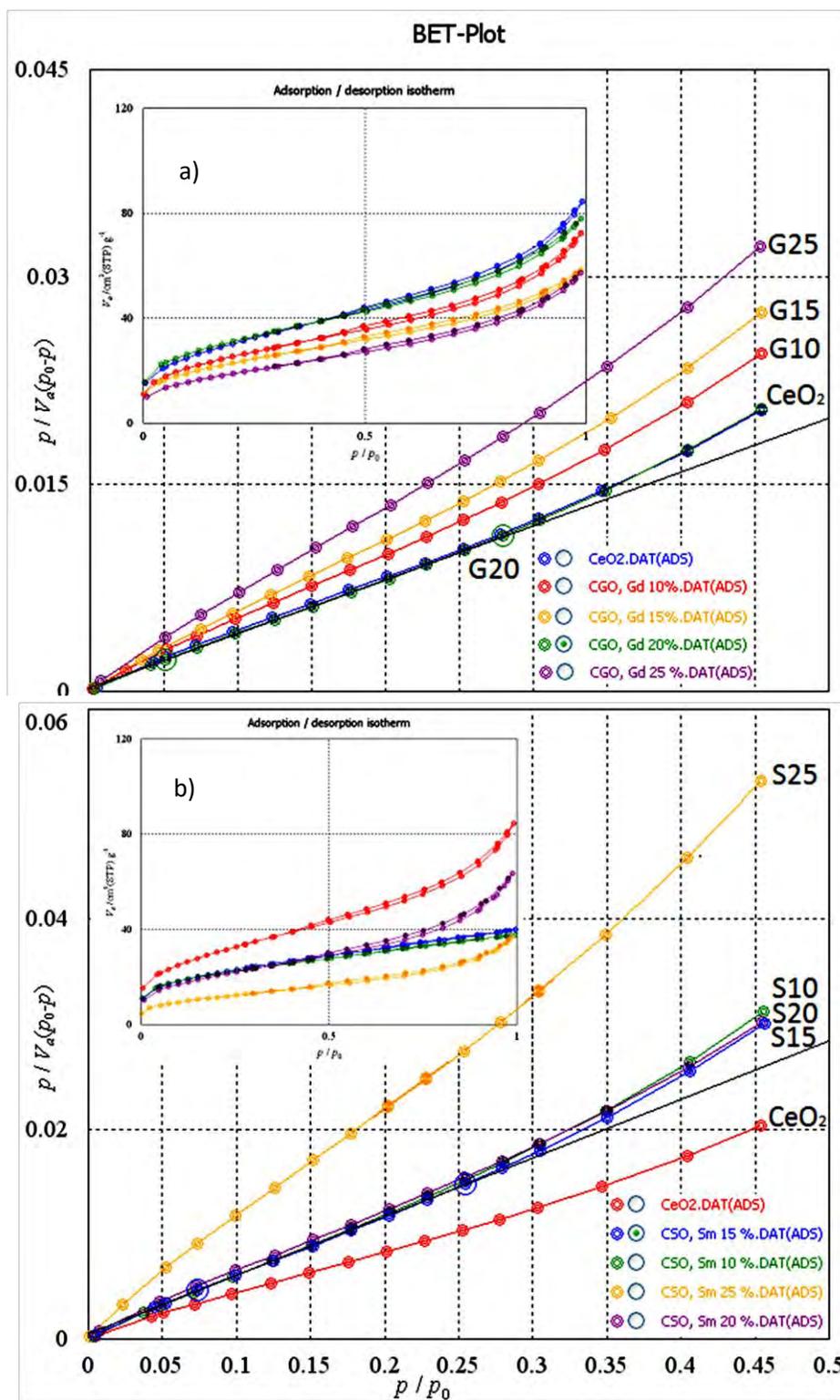


Figura 4.18. Isothermas de adsorción/desorpción y gráficos BET para las muestras de ceria sintetizadas por el método de Pechini dopadas con a) gadolinio y b) samario.

La Tabla 4.4 muestra los valores obtenidos de área superficial, diámetro medio de poro y tamaño de partícula de las muestras analizadas por BET.

Las muestras sintetizadas por el método sol-gel Pechini mostraron valores medios de poro entre 3 – 5 nm y tamaños de partícula calculados entre 7 – 11 nm con áreas promedio entre 40 – 110 m^2g^{-1} . De las muestras dopadas con gadolinio, la G20 exhibió la mayor área superficial con 110.71 m^2g^{-1} , mientras que con samario, la S15 tuvo la mayor área superficial con 77.397 m^2g^{-1} .

Los tamaños promedio de partícula calculados por BET oscilan entre los 10 – 20 nm para las muestras dopadas con samario y entre 7 – 12 nm para las muestras dopadas con gadolinio, dichos valores se encuentran dentro del rango de los tamaños de cristalito calculados por Rayos-X de acuerdo a la fórmula de Scherrer modificado (Tabla 4.1).

Tabla 4.4. Valores de área superficial, diámetro medio de poro y tamaño de partícula de las muestras sintetizadas por el método Pechini.

Muestra	$a_{S,BET}$ (m^2g^{-1})	Diámetro medio de poro (nm)	Tamaño de partícula calculado (nm)
CeO ₂ SG	86.328	4.443	9.64
S10 SG	75.053	3.102	11.14
S15 SG	77.397	3.174	10.80
S20 SG	74.366	5.281	11.29
S25 SG	41.377	5.498	20.36
S30 SG	58.640	5.702	14.38
G10 SG	92.149	4.865	9.02
G15 SG	82.396	4.386	10.07
G20 SG	110.710	4.358	7.48
G25 SG	100.790	4.178	8.21
G30 SG	78.938	5.152	10.47

4.3.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión

Las isothermas de adsorción/desorción obtenidos en las muestras sintetizadas por combustión, tratadas térmicamente a 400°C fueron del tipo II. Debido a que el tamaño medio de poro varió entre 9 – 13 nm, las muestras se clasificaron como no porosas. Se obtuvieron áreas superficiales entre 6 – 22 m²g⁻¹ y tamaños de partícula entre 37 – 123 nm; si bien estos valores no corresponden con los tamaños obtenidos por DRX (15 – 20 nm), creemos que se encuentran asociados al tamaño promedio de aglomerado de dichas muestras, sección 4.5.2 y 4.6.2. Las muestras dopadas con gadolinio contaron con valores similares en área, diámetro medio de poro y tamaño de partícula a las muestras dopadas con samario, Tabla 4.5. La muestra de mayor área superficial fue S20 con 22.677 m²g⁻¹ seguida de G20 con 12.158 m²g⁻¹.

Tabla 4.5. Valores de área superficial, diámetro de poro, volumen medio y tamaño de partícula de las muestras sintetizadas por combustión.

Muestra	$a_{S,BET}$ (m ² g ⁻¹)	Diámetro medio del poro (nm)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de partícula calculado (nm)
G15 COMB	12.06	10.935	2.7714	68.81
G20 COMB	12.158	13.213	2.7935	68.82
S15 COMB	6.7759	13.646	1.5568	123.55
S20 COMB	22.677	9.6859	5.2101	37.025

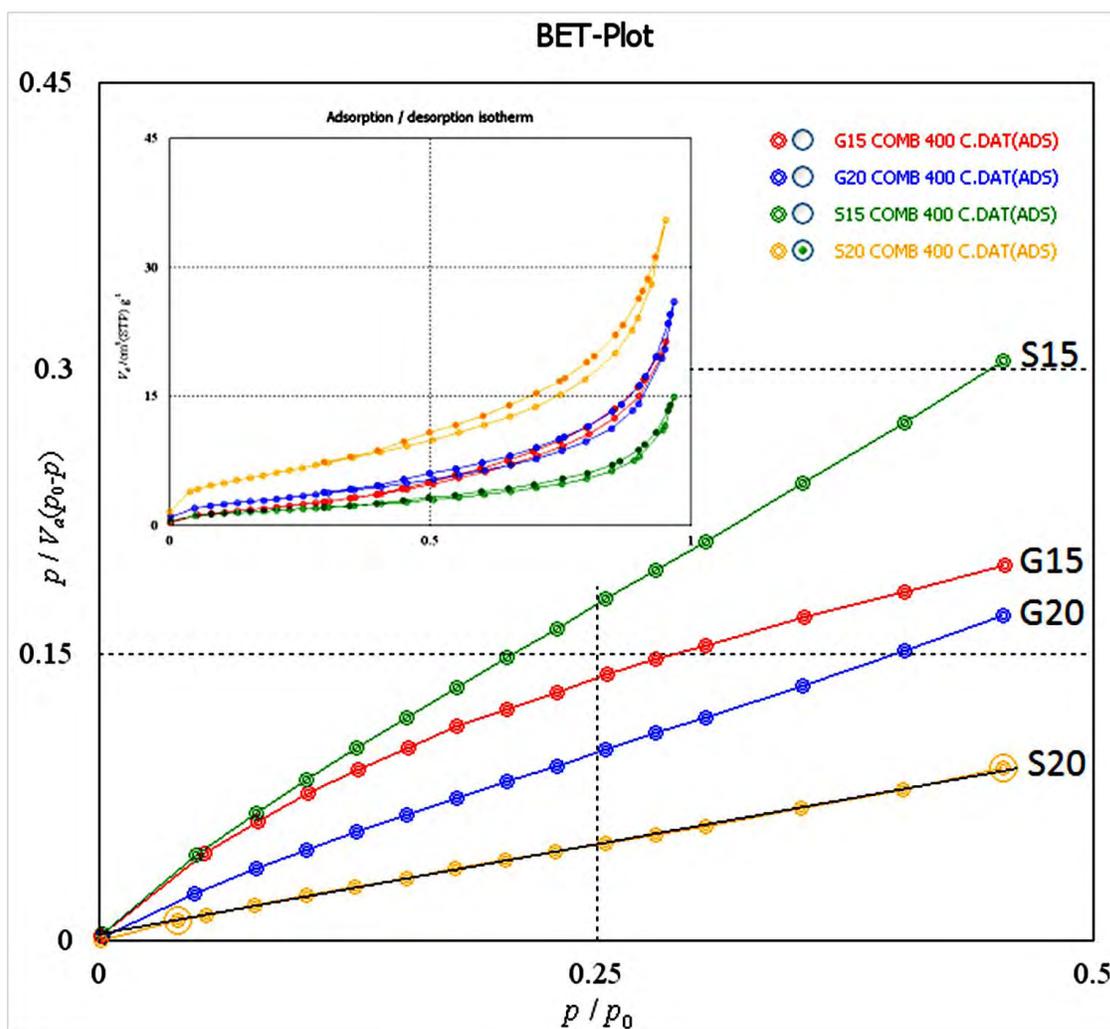


Figura 4.19. Isothermas de adsorción/desorpción y gráfico BET obtenido para las muestras selectas de ceria dopada con gadolinio y samario, obtenidas por el método de combustión.

4.3.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas

Los compuestos obtenidos por microondas mostraron isothermas de adsorción/desorpción de tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos (poros 2 – 50 nm) según la clasificación de la IUPAC. El área superficial de los compuestos varió entre 36 – 52 m^2g^{-1} , el diámetro medio del poro entre 8 – 10 nm y los tamaños de partícula entre 15 – 22 nm. La tabla 4.6 resume dichos valores. La muestra de mayor área superficial fue S20 con 57.767 m^2g^{-1} seguida de G15 con 45.272 m^2g^{-1} .

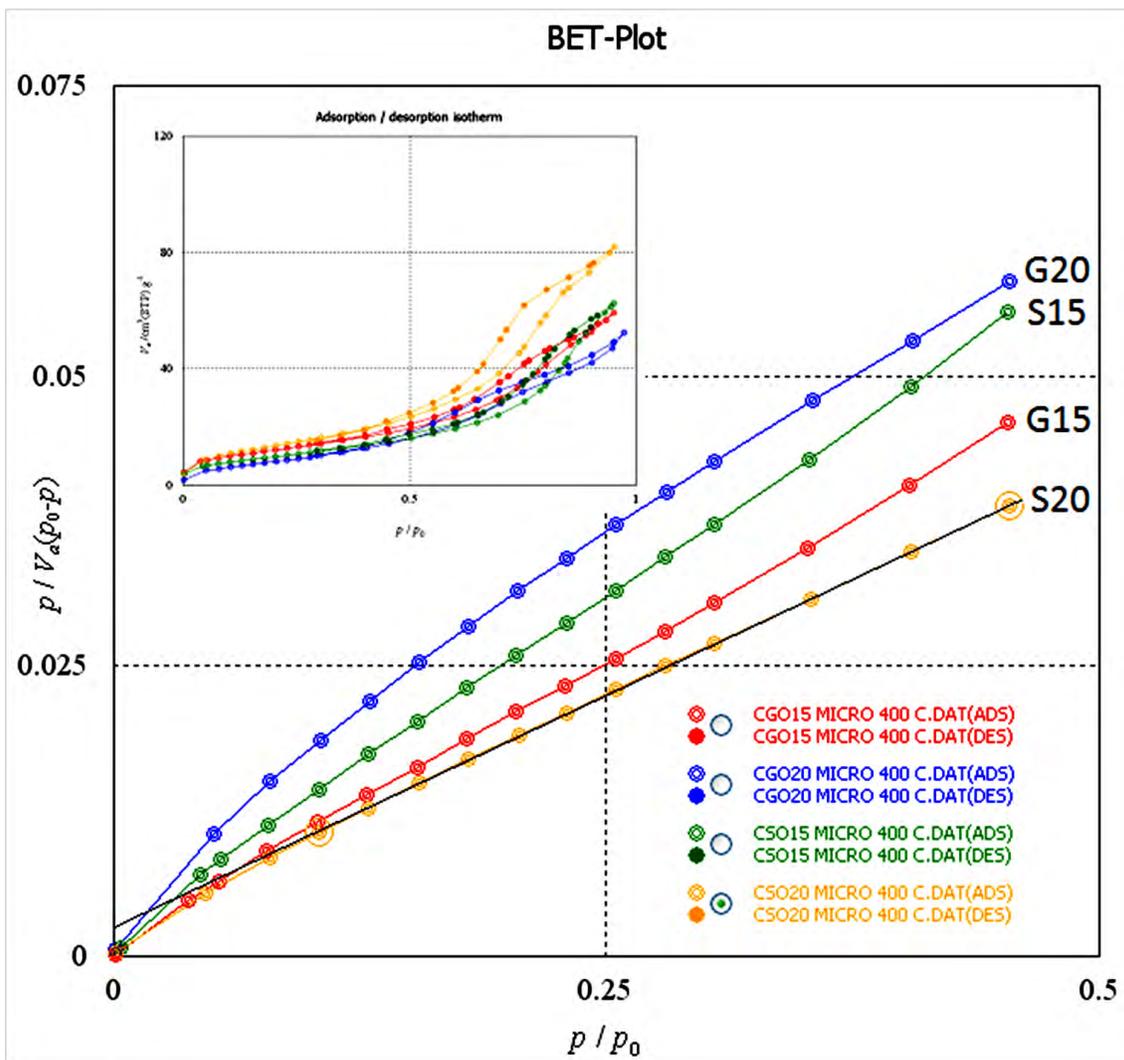


Figura 4.20. Isothermas de adsorción/desorpción y gráfico BET para las muestras selectas de ceria dopada con gadolinio y samario, obtenidas por síntesis asistida por microondas.

Tabla 4.6. Valores de área superficial, diámetro promedio de poro, volumen medio y tamaño de partícula de las muestras realizadas por la síntesis asistida por microondas.

Muestra	$a_{S,BET}$ (m^2g^{-1})	Diámetro medio del poro (nm)	V_m (cm^3g^{-1})	Tamaño de partícula calculado (nm)
G15 MW	45.272	8.0856	10.401	18.33
G20 MW	36.779	8.8189	8.4501	22.52
S15 MW	37.070	10.423	8.5170	22.58
S20 MW	52.767	9.6092	12.123	15.91

4.3.4 Comparación de resultados

Los compuestos que presentan una mayor área superficial fueron los sintetizados por sol-gel Pechini, ellos mostraron los menores tamaños de partícula asociados y menor diámetro medio de poro lo cual nos da un indicio de homogeneidad, densidad y relación área-volumen óptima para la realización de los electrolitos utilizados en las celdas *SOFC*.

Los compuestos asistidos por microondas mostraron mayores áreas superficiales, menores diámetros medios de poro y menores tamaños de partícula en comparación con los compuestos sintetizados por el método de combustión. Esto nos sugiere, al menos por esta técnica, que estos materiales mostrarán mejores resultados en cuanto a sinterización, lo cual ayuda en la obtención de una buena densificación de los compuestos, Tabla 4.7.

Los resultados obtenidos para las muestras selectas se observan en la Figura 4.21. Las mejores áreas superficiales corresponden a la síntesis por sol-gel Pechini ($82 - 110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), seguidas de los materiales obtenidos por síntesis asistida por microondas ($36 - 52 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y por último los compuestos realizados por combustión ($6 - 22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Cabe señalar que en la literatura se reportan valores típicos $S_{\text{BET}} \sim 73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ por sol-gel [4], $S_{\text{BET}} \sim 37 - 80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ por el método hidrotermal [5], $S_{\text{BET}} \sim 97.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ por hidrotermal asistido por microondas [6], $S_{\text{BET}} \sim 43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ por surfactantes [7] y $S_{\text{BET}} \sim 32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ por combustión [8]. Así, podemos concluir que las muestras obtenidas por sol-gel cuentan con una excelente área superficial, de las más altas reportadas hasta ahora, mientras que las áreas superficiales obtenidas en la síntesis asistida por microondas y por combustión se encuentran en el intervalo de los valores esperados para estas composiciones.

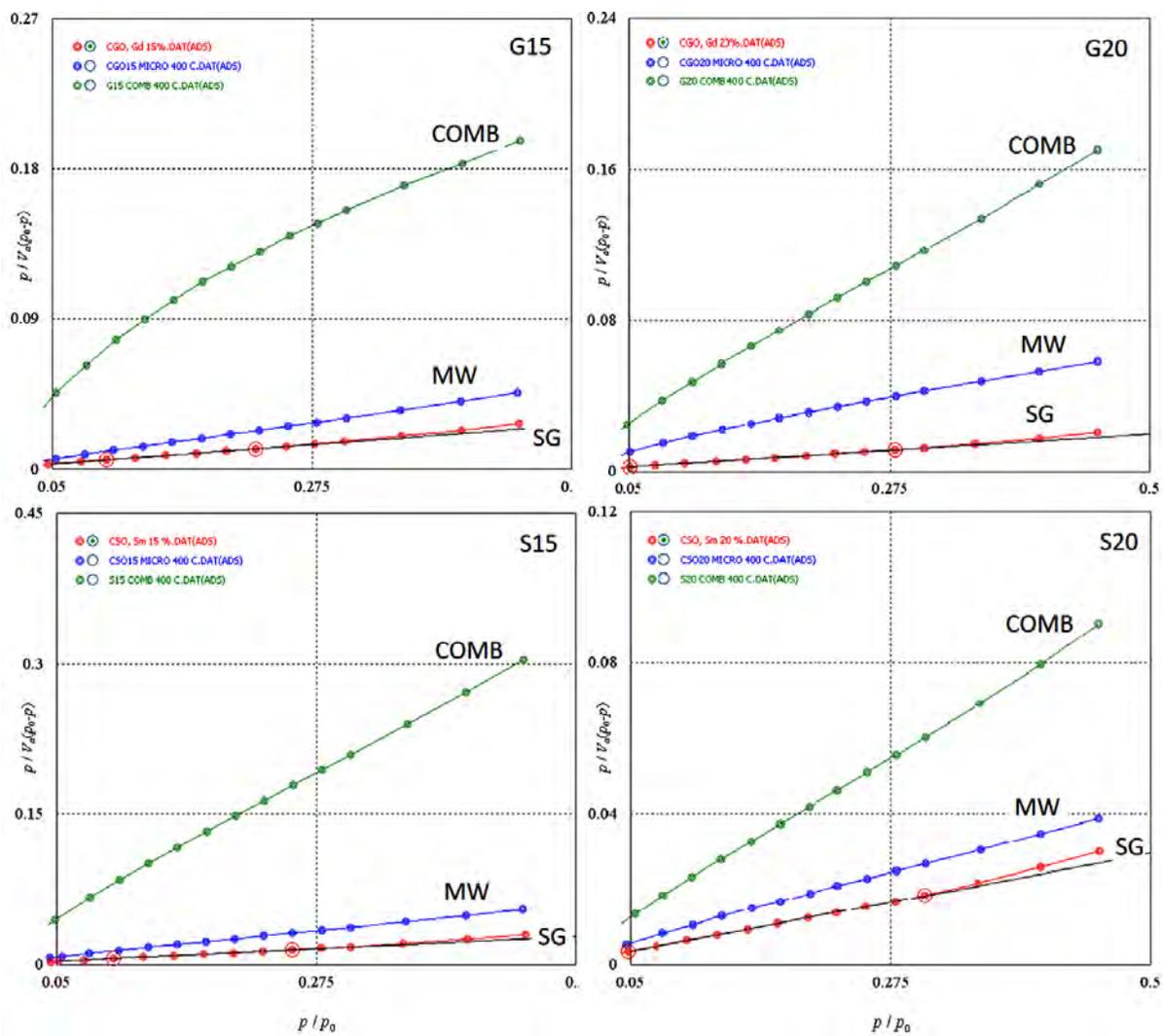


Figura 4.21. Gráficos BET de las muestras a) G15, b) G20, c) S15 y d) S20 obtenidos por: sol-gel Pechini (SG), combustión (COMB) y síntesis asistida por microondas (MW).

Tabla 4.7. Valores de área superficial, diámetro medio de poro, volumen medio y tamaño de partícula obtenidos por los distintos métodos de síntesis para las muestras tratadas a 400°C.

Muestra	$a_{S,BET}$ (m^2g^{-1})	Diámetro medio de poro (nm)	V_m (cm^3g^{-1})	Tamaño de partícula calculado (nm)
G15 COMB	12.06	10.935	2.7714	68.81
G20 COMB	12.158	13.213	2.7935	68.82
S15 COMB	6.7759	13.646	1.5568	123.55
S20 COMB	22.677	9.6859	5.2101	37.025
G15 MW	45.272	8.0856	10.401	18.33
G20 MW	36.779	8.8189	8.4501	22.52
S15 MW	37.070	10.423	8.5170	22.58
S20 MW	52.767	9.6092	12.123	15.91
G15 SG	82.396	4.386	18.931	10.07
G20 SG	110.710	4.358	25.435	7.48
S15SG	77.397	3.174	17.782	10.8
S20 SG	74.366	5.281	17.089	11.29

SG= SOL-GEL MW= MICROONDAS COMB= COMBUSTIÓN

4.4 CONTRACCIÓN DE TAMAÑO Y VARIACIÓN EN DENSIDAD

Se realizaron mediciones de las pastillas tratadas térmicamente en el intervalo de 400 – 1400°C. Los cambios en la contracción de las muestras nos da una idea de cómo influye la temperatura en la densificación y cuál método será el más apropiado para ser elegido en la preparación de las cerámicas utilizadas como electrolitos en las celdas *SOFC*. Los valores de contracción del diámetro, variación de espesor y peso (muestreo en aire) así como el área superficial de las caras para cada muestra son obtenidos al variar la temperatura. Los resultados obtenidos por sol-gel se muestran en la Tabla 4.8, por síntesis asistida por microondas en la Tabla 4.9 y finalmente los de combustión en la Tabla 4.10.

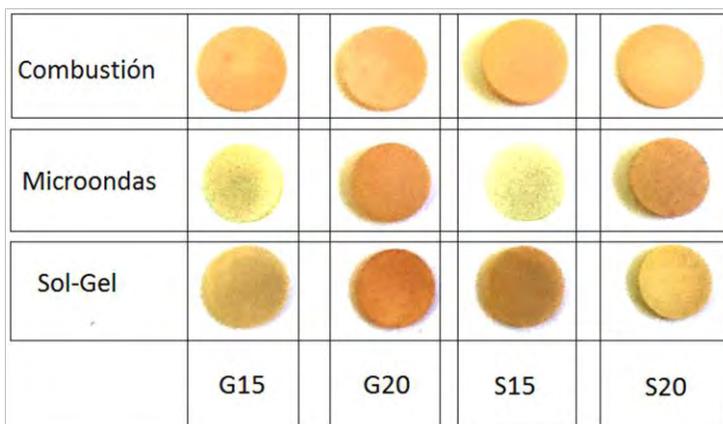
Tabla 4.8. Variación en dimensión y peso de las muestras obtenidas por sol-gel Pechini al variar la temperatura.

T _{sinterización} (°C)	Muestra	ϕ (mm)	d (mm)	W (g)	Área (mm ²)
400	G15 SG	12.82	0.85	0.47328	12.86
	G20 SG	12.86	0.78	0.24534	12.99
	S15 SG	12.75	0.79	0.36399	12.96
	S20 SG	12.72	0.66	0.2011	12.71
600	G15 SG	12.31	0.84	0.47312	11.81
	G20 SG	12.16	0.76	0.23832	11.61
	S15 SG	12.51	0.78	0.47302	12.05
	S20 SG	12.46	0.64	0.19391	12.19
800	G15 SG	11.80	0.82	0.36394	10.68
	G20 SG	11.70	0.74	0.23325	10.75
	S15 SG	11.62	0.75	0.47287	9.89
	S20 SG	11.46	0.60	0.18992	9.78
1000	G15 SG	11.18	0.81	0.36371	9.83
	G20 SG	11.12	0.74	0.23214	9.71
	S15 SG	11.10	0.75	0.4726	9.63
	S20 SG	11.06	0.86	0.18849	9.61
1200	G15 SG	10.56	0.80	0.36340	8.59
	G20 SG	10.50	0.72	0.23160	8.66
	S15 SG	10.41	0.73	0.4701	8.45
	S20 SG	10.36	0.82	0.18774	8.43
1400	G15 SG	9.48	0.79	0.36366	7.06
	G20 SG	9.77	0.61	0.23143	7.50
	S15 SG	9.45	0.72	0.4698	7.01
	S20 SG	9.38	0.61	0.18773	6.91

Como es de esperarse, al aumentar la temperatura, las muestras disminuyen sus dimensiones. La Figura 4.22 muestra los gráficos de la variación de diámetro de las pastillas al realizar tratamientos térmicos desde 400°C hasta 1400°C. En ellas se observa el comportamiento para cada una de las muestras selectas, donde se muestra que los compuestos sintetizados vía sol-gel Pechini presentan la mejor contracción seguidos de los cerámicos obtenidos por microondas y finalmente los realizados por medio del método de combustión. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos por DRX y BET, menor tamaño de partícula, menor diámetro de poro y mayor área superficial dan como resultado productos más densos al ser sinterizados, Tabla 4.11.

Tabla 4.9. Variación en dimensión y peso de las muestras realizadas por la Síntesis asistida por microondas al variar la temperatura.

T _{sinterización} (°C)	Muestra	φ (mm)	d (mm)	W (g)	Área (mm)
400	G15 MW	12.80	0.98	0.36577	12.87
	G20 MW	12.80	1.40	0.61373	12.87
	S15 MW	12.88	0.50	0.16175	13.03
	S20 MW	12.78	1.48	0.50939	12.83
600	G15 MW	12.60	0.90	0.35862	12.47
	G20 MW	12.62	1.44	0.59976	12.51
	S15 MW	12.42	0.50	0.15599	12.12
	S20 MW	12.40	1.24	0.49276	12.08
800	G15 MW	12.30	0.86	0.35187	11.88
	G20 MW	12.22	1.36	0.59119	11.73
	S15 MW	11.97	0.49	0.15560	11.24
	S20 MW	11.94	1.38	0.47682	11.20
1000	G15 MW	11.80	0.84	0.35101	10.94
	G20 MW	11.78	1.34	0.58919	10.90
	S15 MW	11.56	0.46	0.15532	10.35
	S20 MW	11.42	1.40	0.47562	10.24
1200	G15 MW	11.24	0.76	0.35041	9.92
	G20 MW	11.28	1.24	0.58768	9.99
	S15 MW	10.51	0.42	0.15512	9.96
	S20 MW	10.88	1.36	0.47359	10.02
1400	G15 MW	9.49	0.76	0.35021	7.07
	G20 MW	9.75	1.22	0.58731	7.47
	S15 MW	9.56	0.41	0.15504	7.18
	S20 MW	9.47	1.34	0.47341	7.04



Pastillas sinterizadas a 1450°C por 4½ h.

Tabla 4.10. Variación en dimensión y peso de las muestras obtenidas por combustión.

$T_{\text{sinterización}} (^{\circ}\text{C})$	Muestra	ϕ (mm)	d (mm)	W (g)	Área (mm)
400	G15 COMB	12.82	0.70	0.26195	12.91
	G20 COMB	12.82	1.01	0.37982	12.91
	S15 COMB	12.80	0.94	0.36828	12.87
	S20 COMB	12.82	1.90	0.34476	12.91
600	G15 COMB	12.74	0.68	0.25902	12.75
	G20 COMB	12.76	1.00	0.37524	12.79
	S15 COMB	12.74	0.92	0.36384	12.75
	S20 COMB	12.80	1.94	0.33923	12.87
800	G15 COMB	12.64	0.68	0.25655	12.55
	G20 COMB	12.74	0.68	0.25902	12.75
	S15 COMB	12.70	0.92	0.35988	12.67
	S20 COMB	12.64	0.90	0.33536	12.55
1000	G15 COMB	12.24	0.78	0.25565	11.77
	G20 COMB	12.30	1.00	0.37035	11.88
	S15 COMB	12.40	0.92	0.35859	12.08
	S20 COMB	12.26	0.88	0.33376	11.81
1200	G15 COMB	11.36	0.67	0.25507	9.92
	G20 COMB	11.50	1.08	0.36906	10.39
	S15 COMB	11.51	0.85	0.35775	10.40
	S20 COMB	11.48	0.88	0.33269	10.35
1400	G15 COMB	10.50	0.67	0.25502	9.85
	G20 COMB	10.49	0.98	0.36902	8.64
	S15 COMB	10.72	0.80	0.35733	9.03
	S20 COMB	10.55	0.88	0.33256	8.74

Tabla 4.11. Densidades teóricas, experimentales, relativas y tamaño de grano de las muestras sinterizadas a 1450°C por 4 ½ h.

Muestra	$T_{\text{sinterización}} (^{\circ}\text{C})$	$\rho_{\text{teórica}} (\text{gcm}^{-3})$	$\rho_{\text{Exp}} (\text{gcm}^{-3})$	$\rho_{\text{rel}} (\%)$	$d_g \text{ SEM } (\mu\text{m})$
G15 COMB	1450	7.231	6.146	85	0.50-1.00
G20 COMB	1450	7.243	6.313	87	0.50-1.50
S15 COMB	1450	7.167	6.378	89	0.25-1.00
S20 COMB	1450	7.146	6.146	86	0.50-1.50
G15 MW	1450	7.231	6.653	92	2.00-4.00
G20 MW	1450	7.243	6.808	94	1.00-3.00
S15 MW	1450	7.167	6.665	93	1.00-2.50
S20 MW	1450	7.146	6.717	94	1.00-4.00
G15 SG	1450	7.231	7.014	97	1.00-4.00
G20 SG	1450	7.243	6.953	96	1.00-5.00
S15 SG	1450	7.167	7.024	98	1.00-5.00
S20 SG	1450	7.146	6.861	96	1.00-5.00

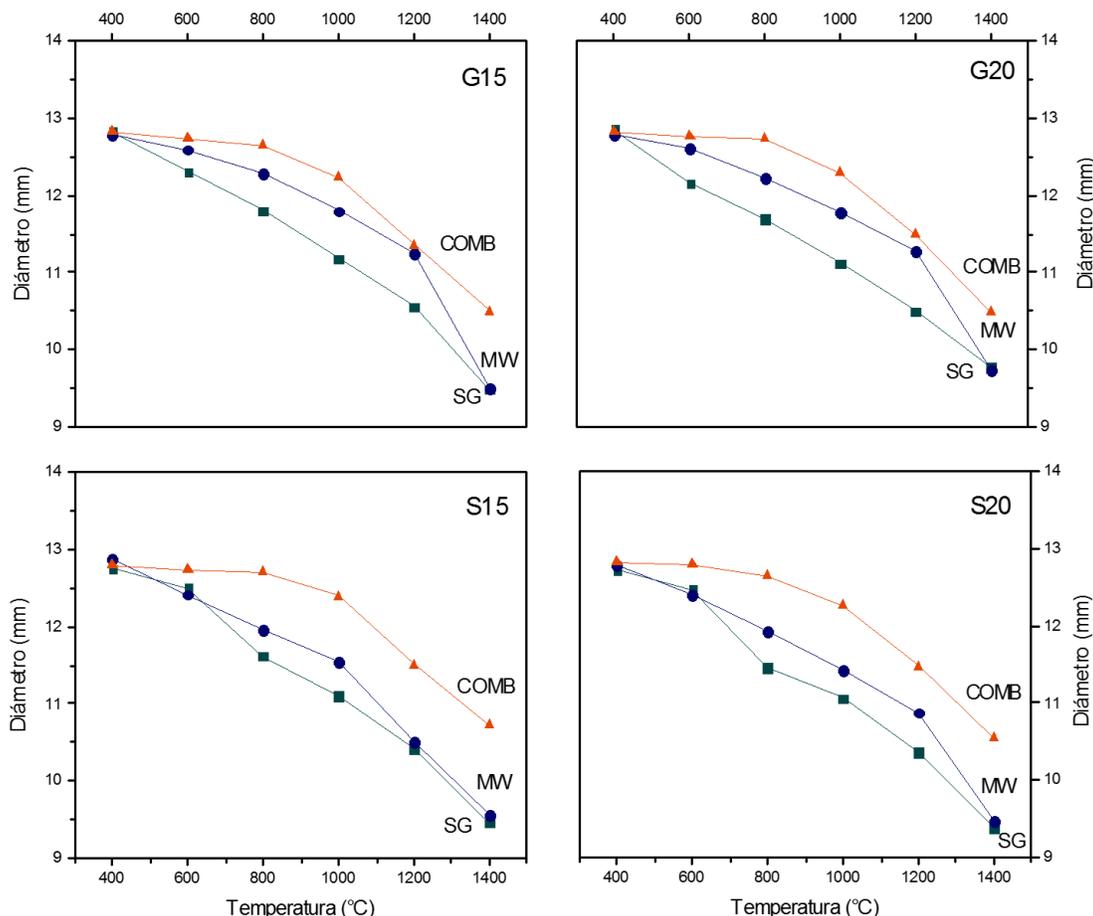


Figura 4.22. Comparación en la variación del diámetro de las pastillas selectas obtenidas por los distintos métodos al aumentar la temperatura.

4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La homogeneidad de los compuestos, el tamaño promedio de partícula y el grado de aglomeración fue observado por microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio electrónico Jeol 7600F. Se analizaron las muestras en forma de pastilla; los polvos se trataron térmicamente a 400°C y posteriormente a 1400°C y 1450°C por 6 h. Se realizaron análisis de composición elemental de manera puntual y global utilizando la técnica de EDS calculando los valores estequiométricos de cada compuesto. El tamaño promedio de grano de las muestras sinterizadas se obtuvo por medio del software estadístico IJ148. Las micrografías fueron analizadas por medio del programa ZEN 2012 de la compañía Carl Zeiss Microscopy.

4.5.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini

Los polvos obtenidos por sol-gel tratados a 400°C son polvos de tamaño nanométrico, con buena homogeneidad y pureza. Se observa que las muestras G15, S15 y S20 son polvos compactados en comparación con la muestra G20 la cual muestra polvos más aglomerados, Figura 4.23.

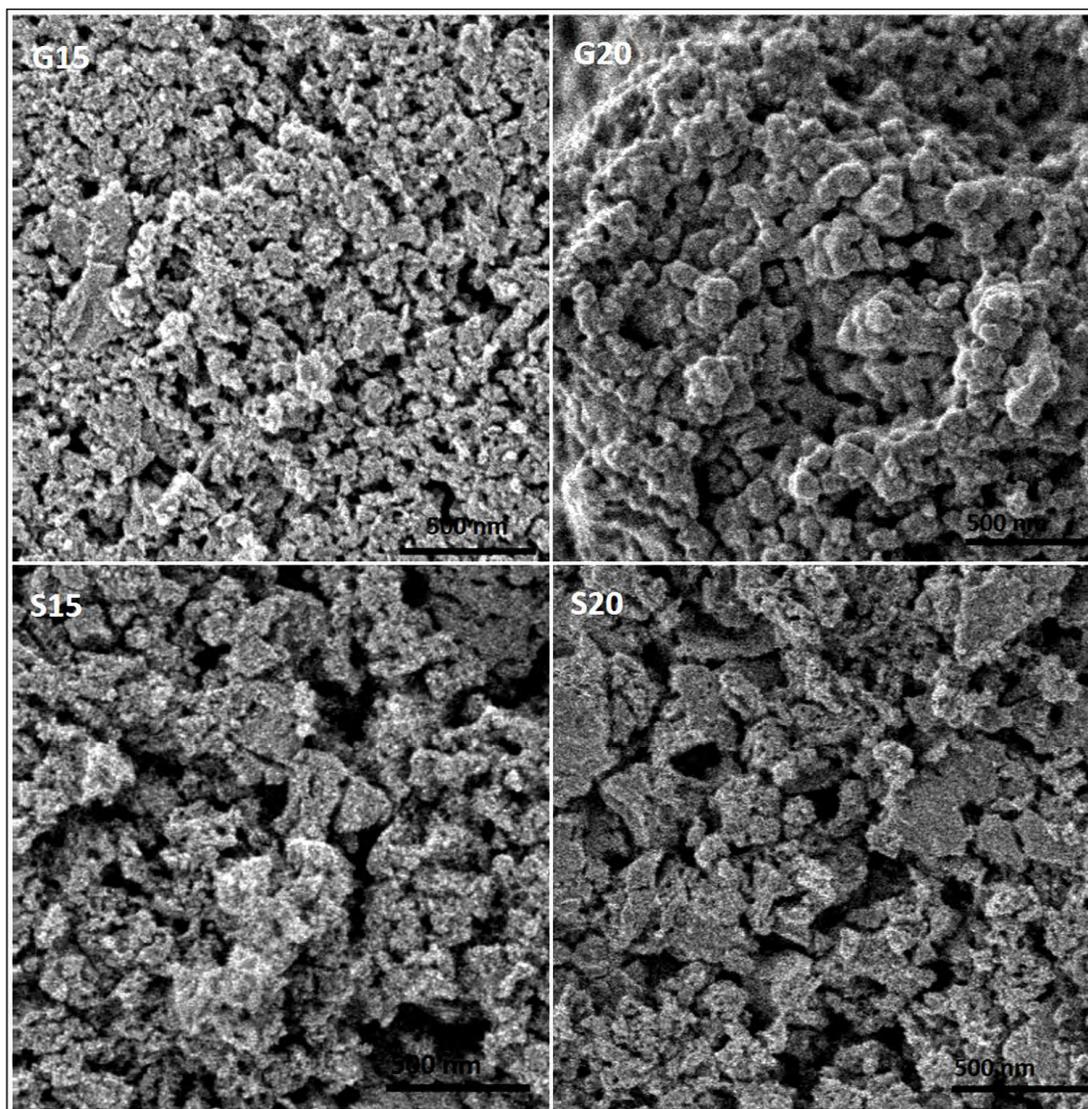


Figura 4.23. Compuestos selectos obtenidos por sol-gel, tratados a 400°C.

Los materiales empleados como electrolitos sólidos tienen que estar bastante densificados para evitar el contacto entre los gases que actúan como combustible y oxidante en las SOFC. Es por ello que los materiales iniciales deben poseer tamaños de grano lo suficientemente pequeños y desaglomerados para que la efectividad del proceso de densificación sea máxima.

Debido a la naturaleza nanométrica de las muestras, éstas presentan una fuerte tendencia a interactuar entre sí dando lugar a la formación de agregados cristalinos o aglomerados de partículas, lo cual disminuye la energía superficial de las mismas; es por ello, que los productos fueron molidos, desaglomerados y tratados térmicamente a 1400 y 1450°C con el propósito de obtener productos más homogéneos y mejor densificados. Así, las micrografías de la Figura 4.24, muestran productos de alta densidad con granos bien definidos. El compuesto G15 adquiere una buena densificación desde los 1400°C en comparación con G20 tratado a la misma temperatura. Los compuestos dopados con gadolinio o CGO tratados a 1450°C muestran excelentes densificaciones y un aumento sustancial en sus tamaños de grano.

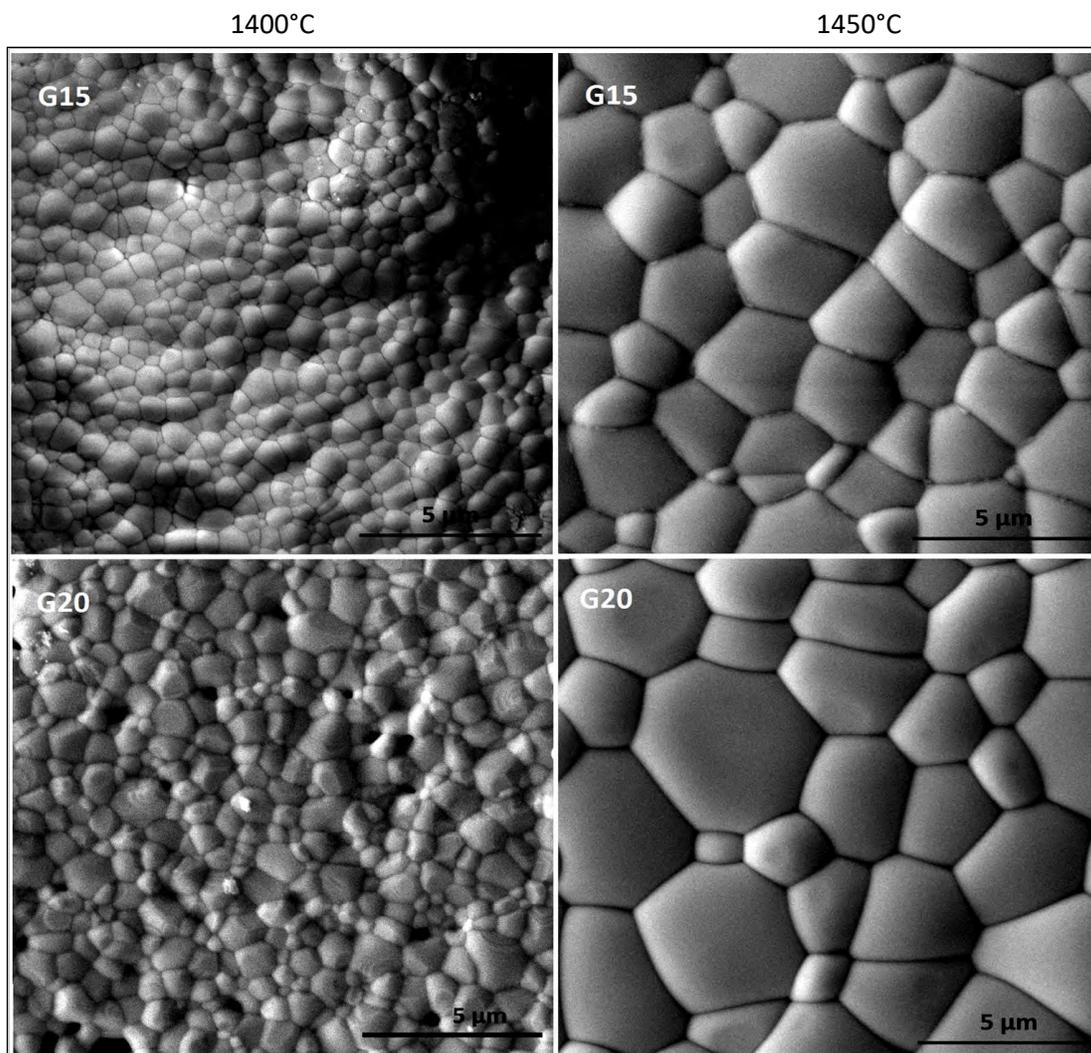


Figura 4.24. Compuestos G15 y G20 obtenidos por sol-gel, tratados a 1400 y 1450°C.

La figura 4.25 muestra las micrografías correspondientes a S15 y S20 tratadas térmicamente a 1400 y 1450°C, en ellas observamos muestras de granos homogéneos, excelentes densificaciones y crecimiento de grano de 0.5 μm a 4 μm para S15 al aumentar 50°C por 4 h y de 1 μm a 3 μm para la composición S20. El análisis de área superficial calculado para las muestras tratadas a 1400°C arrojó tamaños de grano de 0.2 – 0.5 μm para G15, 0.2 – 1.5 μm para G20, 0.5 – 1 μm para S15 y 0.5 – 3 μm para S20. Al tratar estas muestras a 1450°C por 4½ h se calcularon tamaños de grano de 1 – 4 μm para G15, 1 – 5 μm para G20, 1 – 5 μm para S15 y 1 – 5 μm para S20, Figura 4.26.

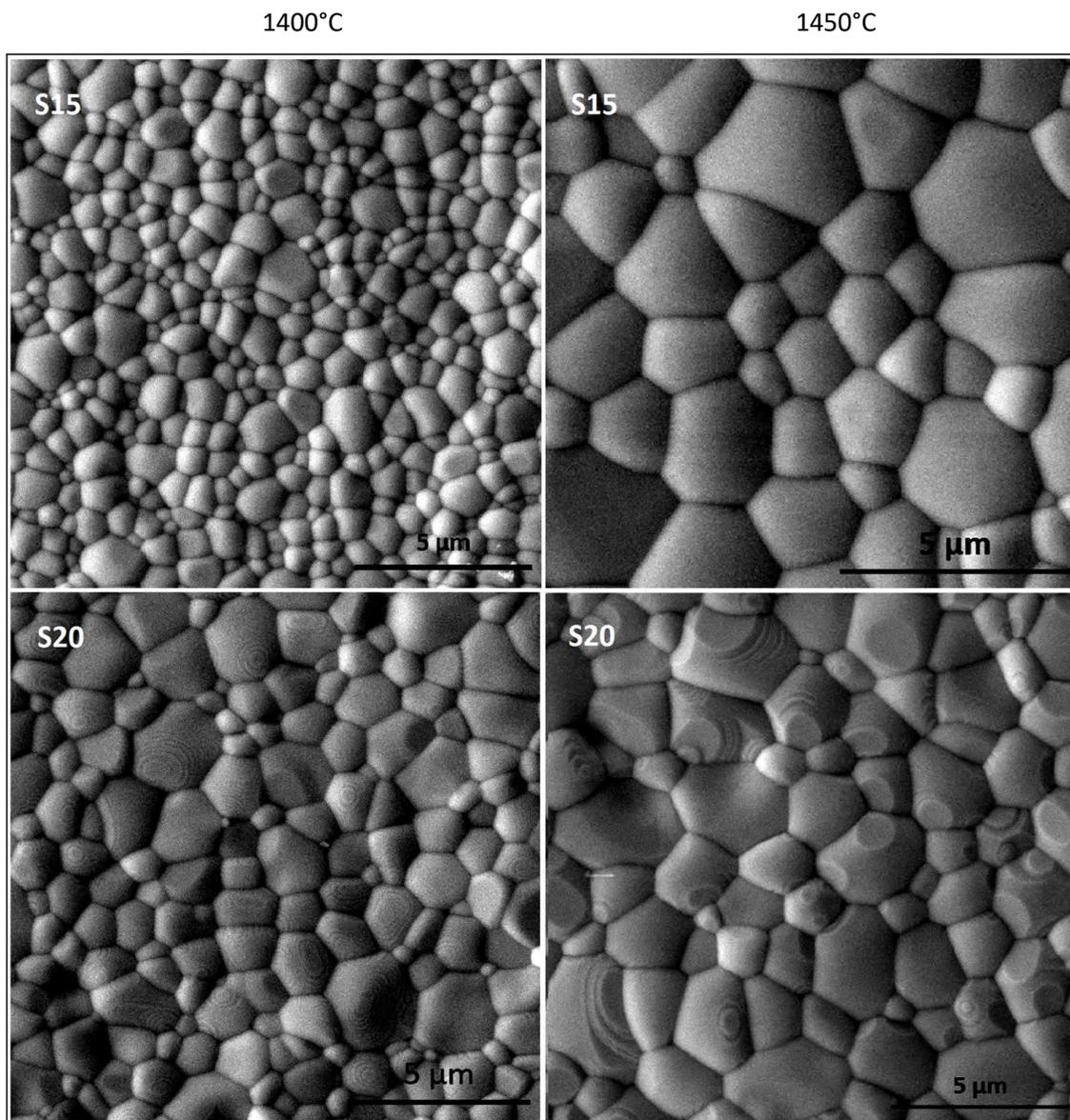


Figura 4.25. Compuestos S15 y S20 obtenidos por sol-gel, tratados a 1400 y 1450°C.

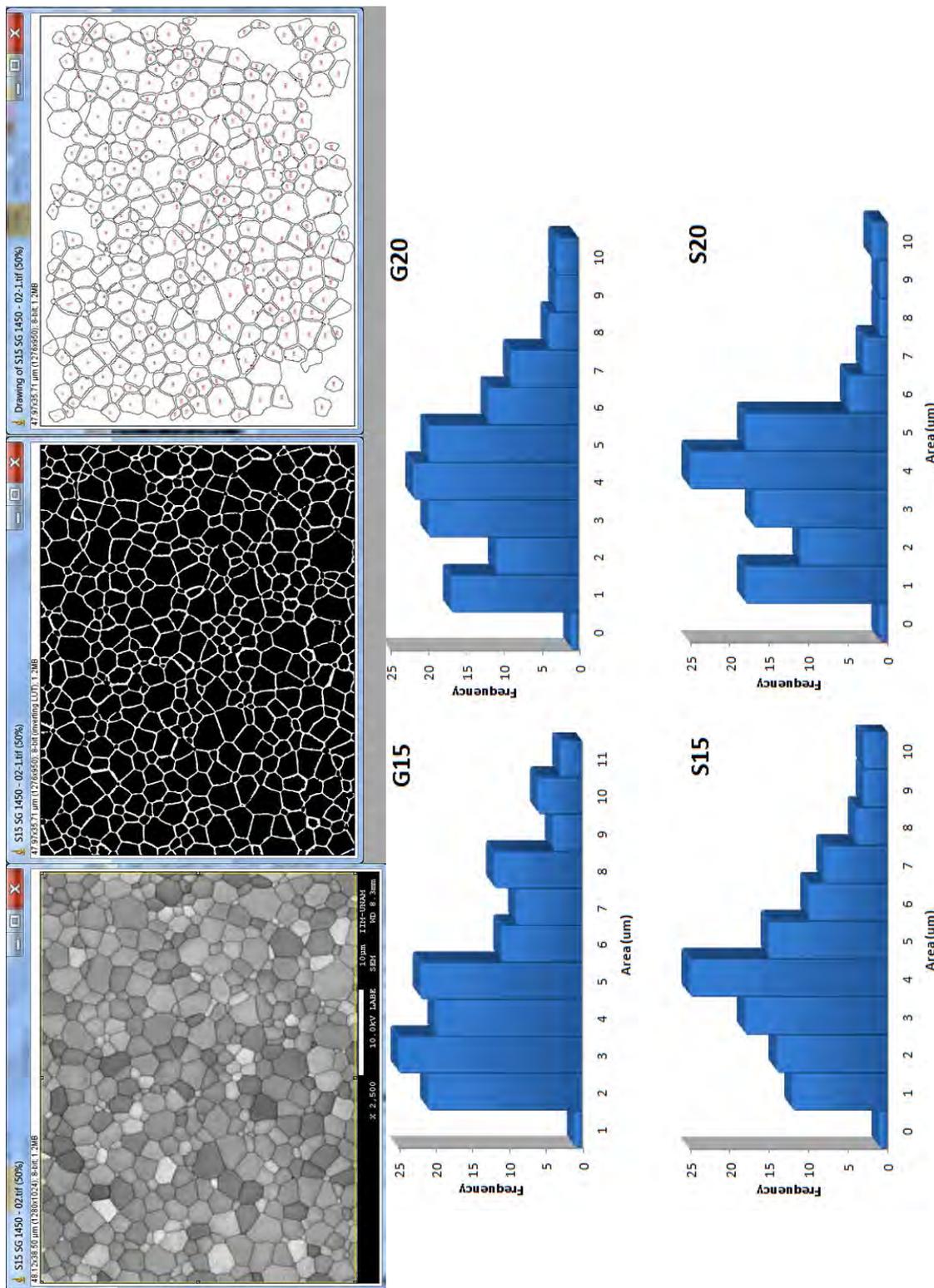


Figura 4.26. Cálculo del tamaño promedio de grano de los compuestos obtenidos por sol-gel , tratados a 1450°C por 4½ h, utilizando el software estadístico IJ148.

4.5.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión

Los compuestos obtenidos por combustión son partículas cerámicas policristalinas de tamaño nanométrico, las cuales se encuentran aglomeradas. El tamaño promedio de aglomerado oscila entre 20 – 150 nm, mientras que los tamaños de partícula se encuentran entre los 15 – 40 nm, Figura 4.27. Todas las composiciones presentan buena homogeneidad en cuanto a tamaño promedio de partícula y buena composición elemental. Se observan polvos de mayor porosidad en comparación con los polvos obtenidos por sol-gel.

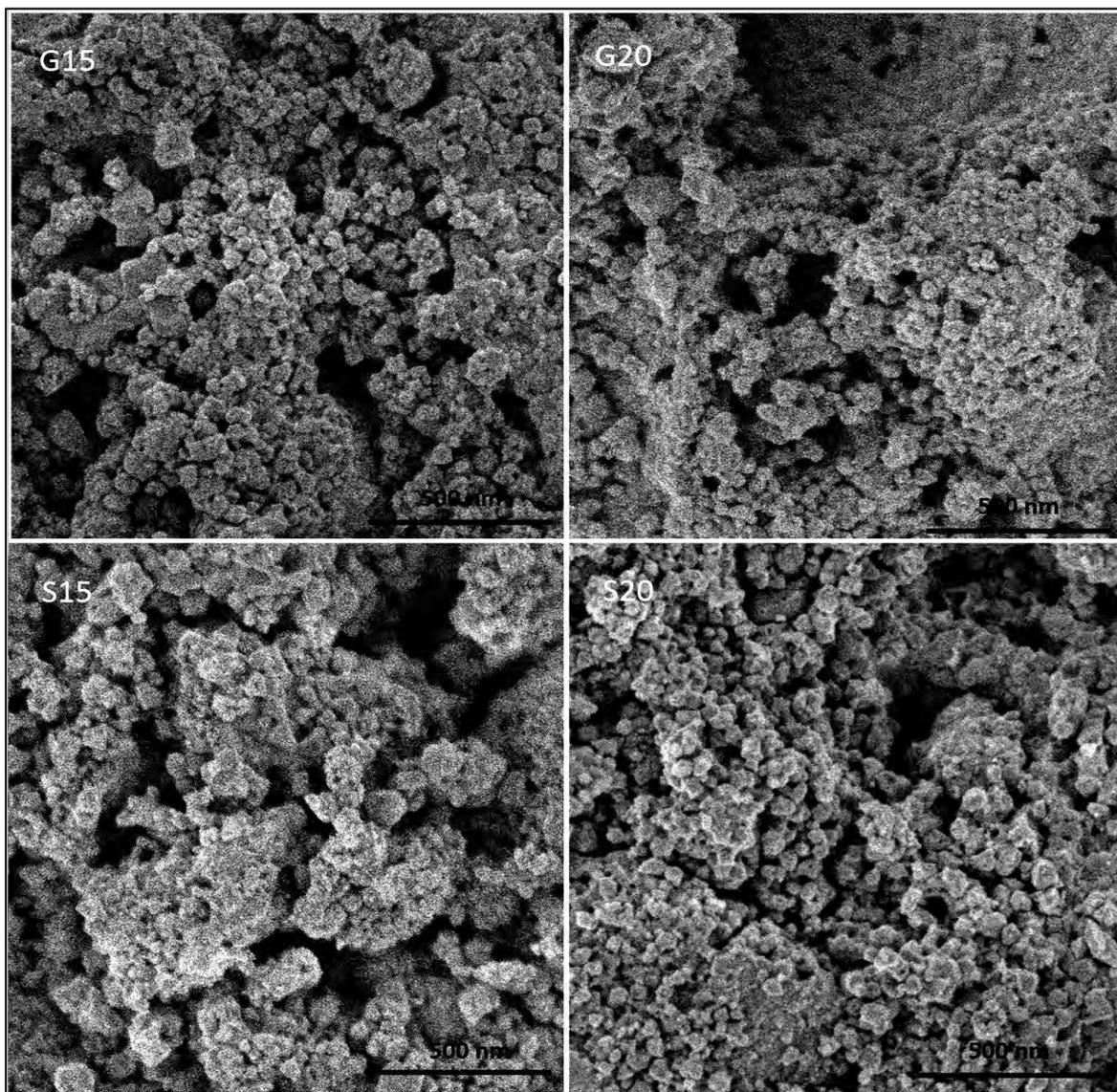


Figura 4.27. Micrografías de las composiciones selectas obtenidas por combustión, tratadas a 400°C por 4h.

La Figura 4.28 presenta las micrografías de las composiciones G15 y G20 obtenidas por combustión, tratadas térmicamente a 1400 y 1450°C por 4½h con el objeto de promover la densificación de los compuestos. La composición G15 contiene granos de 0.2 – 1 µm a 1400°C y 0.5 – 1.0 µm al aumentar 50°C la temperatura. No se observan cambios en cuanto a la densificación de los compuestos. La composición G20, presenta tamaños de grano entre 0.2 – 1 µm a 1400°C y 0.5 – 1.5 µm a 1450°C. La muestra G20 tratada a 1400°C se observa porosa, sin embargo a 1450°C ocurren mejoras en cuanto a su densificación.

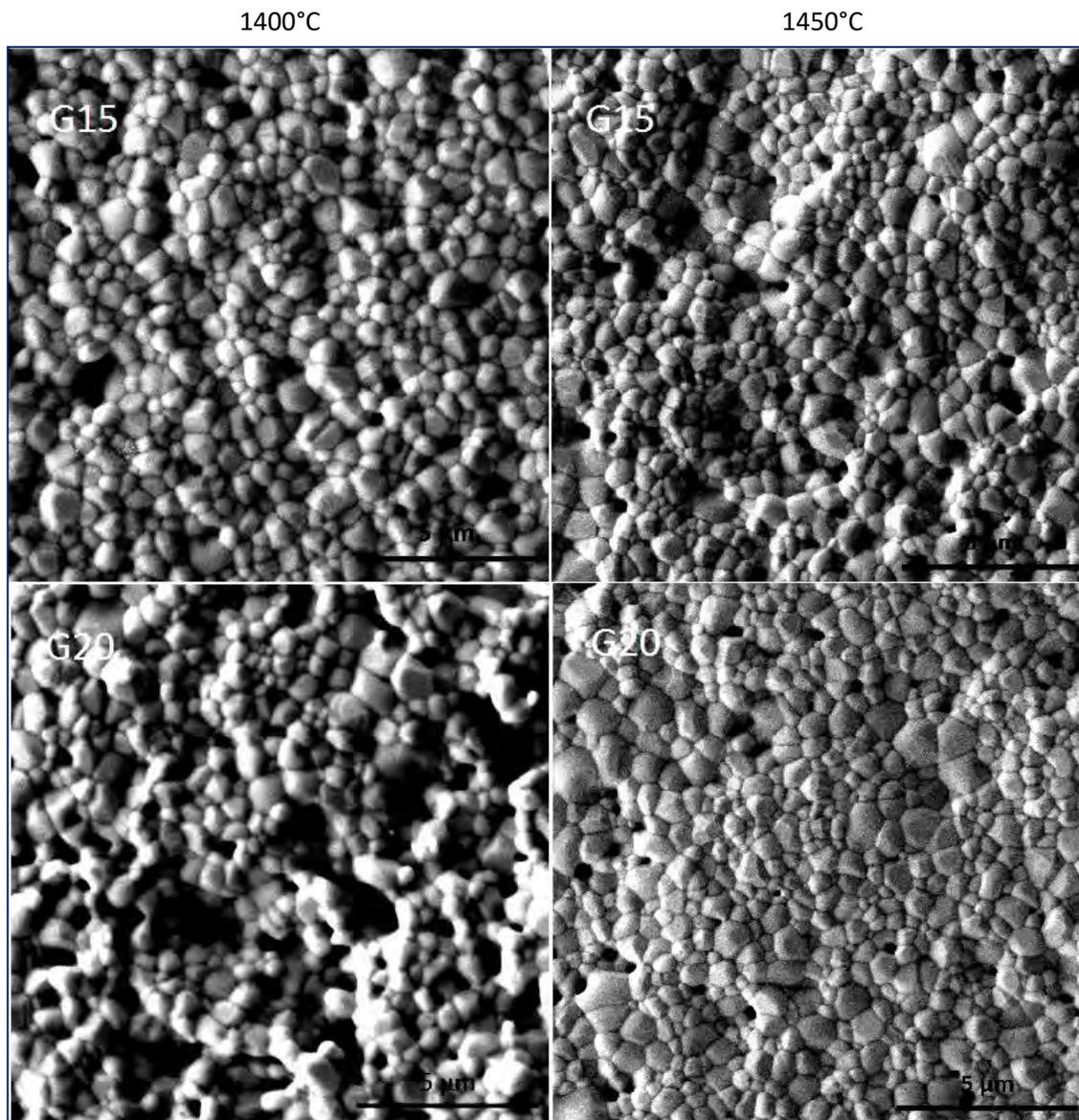


Figura 4.28. Micrografías de las composiciones G15 y G20 sinterizadas a 1400 y 1450°C sintetizadas por combustión.

La composición S15 presenta tamaños de partícula de $0.25 - 1.00 \mu\text{m}$ a 1450°C , mostrando mejoras en cuanto a disminución de porosidad al aumentar la temperatura. La composición S20 tiene un tamaños de grano entre $0.2 - 1.0 \mu\text{m}$ a 1400°C y $0.5 - 1.5 \mu\text{m}$ a 1450°C , observando la disminución de áreas porosas, Figura 4.29. Este comportamiento es similar a la muestra de ceria dopada al 20% mol con gadolinio.

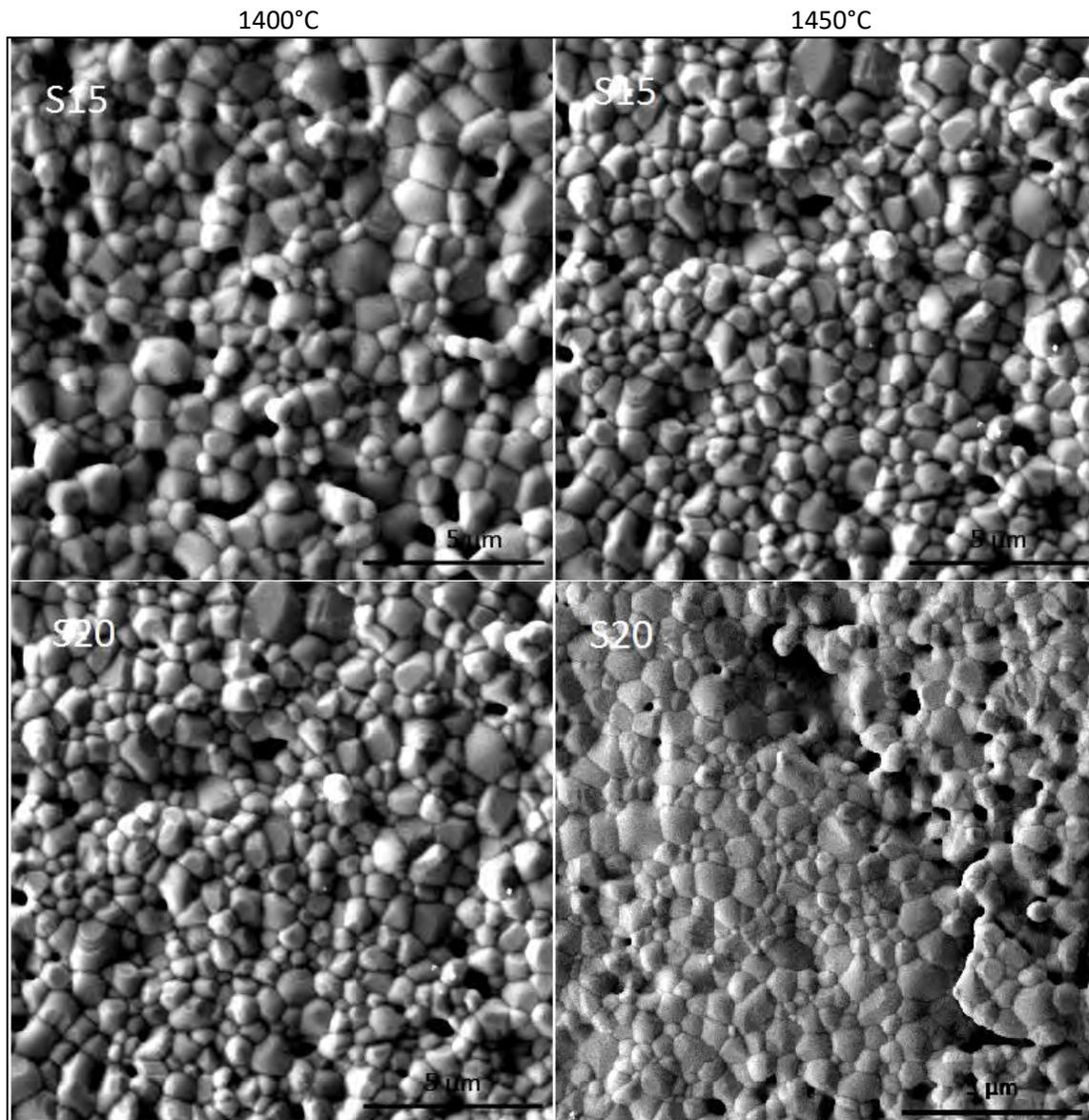


Figura 4.29. Micrografías de las muestras S15 y S20 sinterizadas a 1400 y 1450°C sintetizadas por el método de combustión.

4.5.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas

La síntesis asistida por microondas de los compuestos de ceria y ceria dopada dieron como resultado polvos nanoestructurados bastante homogéneos, Figura 4.30. La composición G15 se observa bastante más aglomerada que el resto de los compuestos, observando aglomerados entre 50 – 200 nm. Las composiciones G20, S15 y S20 exhiben polvos más sueltos, con baja porosidad, pronosticando mejores densidades al aumentar la temperatura. Los datos obtenidos de la contracción y densidad de los materiales corroboran esta idea, Sección 4.4.

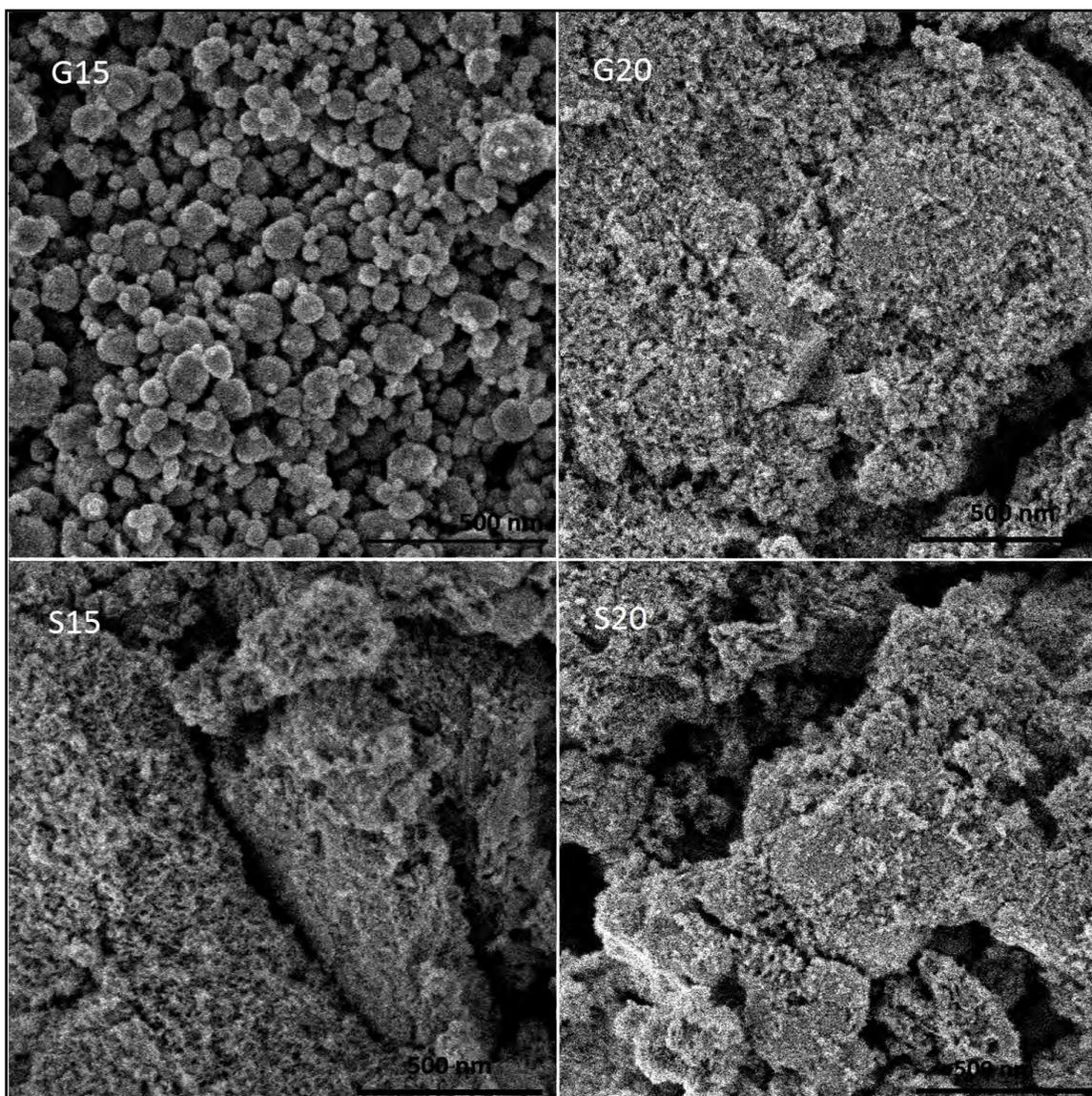


Figura 4.30. Micrografías de las muestras selectas obtenidas por síntesis asistida por microondas, tratadas térmicamente a 400°C por 4½ h.

Las micrografías correspondientes a las composiciones G15, G20 y S20 tratadas térmicamente a 1400°C por 4½ h muestran granos con tamaño promedio entre 0.5 – 1 µm en comparación con la muestra S15, la cual tiene granos un poco mayores entre 0.5 – 2 µm. Al aumentar la temperatura de sinterizado 50°C, podemos observar un incremento en el tamaño de grano, reducción de porosidad y mayor densificación en los productos. La ceria dopada con gadolinio tratada a 1450°C muestra tamaños de grano entre 1 – 3 µm, Figura 4.31.

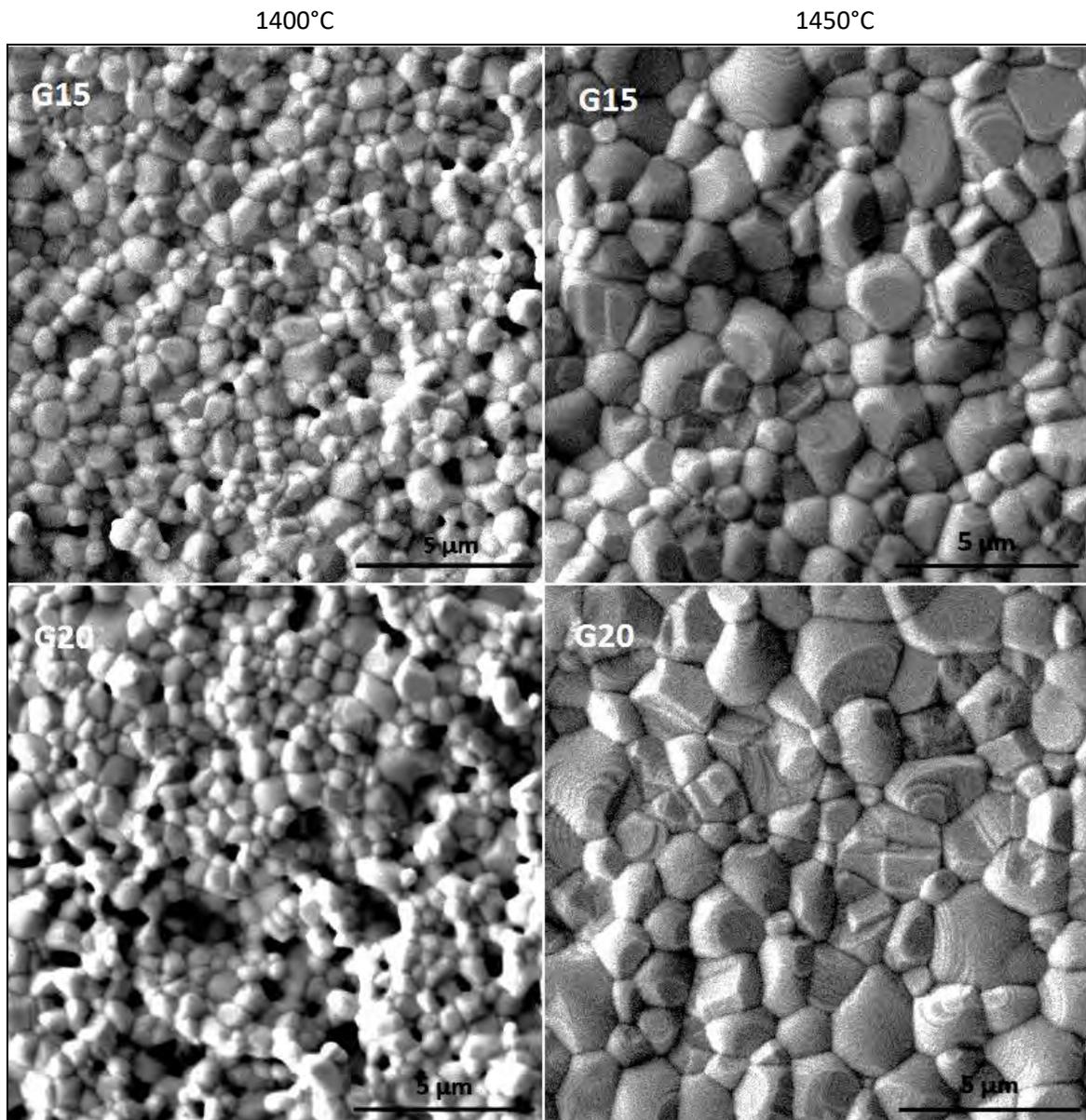


Figura 4.31. Micrografías de las composiciones S15 y S20 sinterizadas a 1400 y 1450°C obtenidas por síntesis asistida por microondas.

La composición S15 presenta tamaños de grano de $0.5 - 2 \mu\text{m}$ a 1400°C y de $0.5 - 3 \mu\text{m}$ a 1450°C . Por otro lado, la muestra S20 contiene granos de $0.5 - 1 \mu\text{m}$ a 1400°C y de $1 - 5 \mu\text{m}$ a una temperatura de 1450°C , Figura 4.32. Una observación adicional se contempla en las deformaciones originadas por la presión ejercida entre los granos al aumentar la temperatura. Estas pueden observarse en las composiciones G15, G20 y S20 a la temperatura de 1450°C . Es importante que las muestras no presenten demasiada deformación, puesto que esto podría generar tensión en las mismas pudiendo crear, en casos extremos, fracturas en el material, pudiendo generar un corto circuito o una posible combustión entre el combustible y oxidante utilizados en la Celda de Combustible.

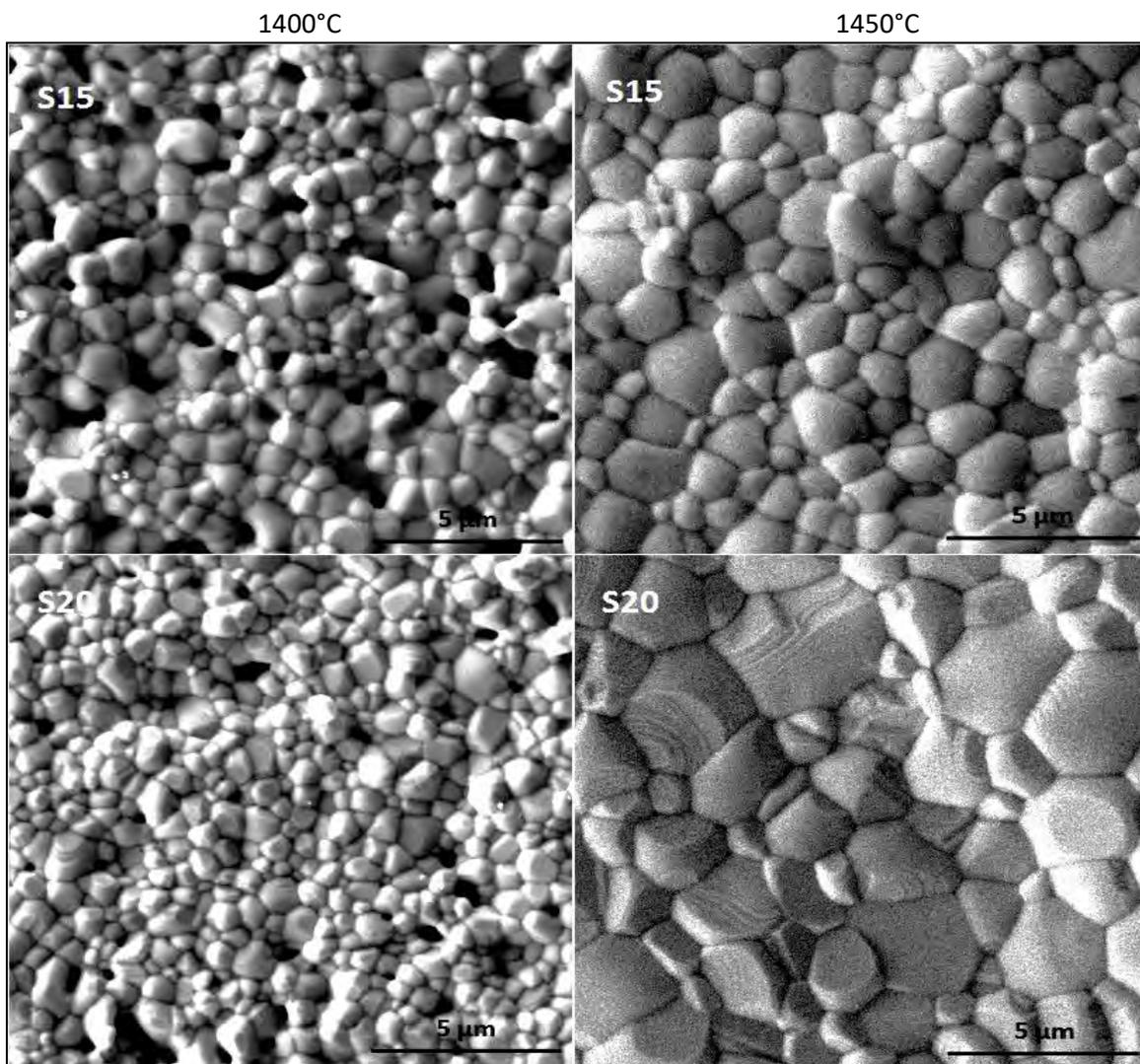


Figura 4.32. Micrográficas de las composiciones S15 y S20 sinterizadas a 1400 y 1450°C obtenidas por síntesis asistida por microondas.

4.5.4 Comparación de resultados

La respuesta eléctrica total de una muestra policristalina utilizada como electrolito sólido se encuentra determinada por las conductividades del grano y la frontera de grano (especialmente en el rango de temperaturas baja e intermedia). Específicamente, la conductividad de la frontera de grano en la ceria dopada, aumenta cuando el tamaño de grano decrece. Es por ello que se considera que el cambio en la conductividad de la frontera de grano junto con una reducción en el tamaño de grano permite un aumento en la conductividad total de la ceria dopada. Una reducción en el tamaño de grano ayudaría a incrementar la conductividad iónica de nuestros materiales.

Así mismo, un electrolito sólido debe contar con buena densidad y homogeneidad; es por ello que debemos elegir aquellas muestras que presenten las mejores características para ser utilizadas como electrolitos, por lo cual realizamos una comparación entre los materiales obtenidos por los distintos métodos de síntesis.

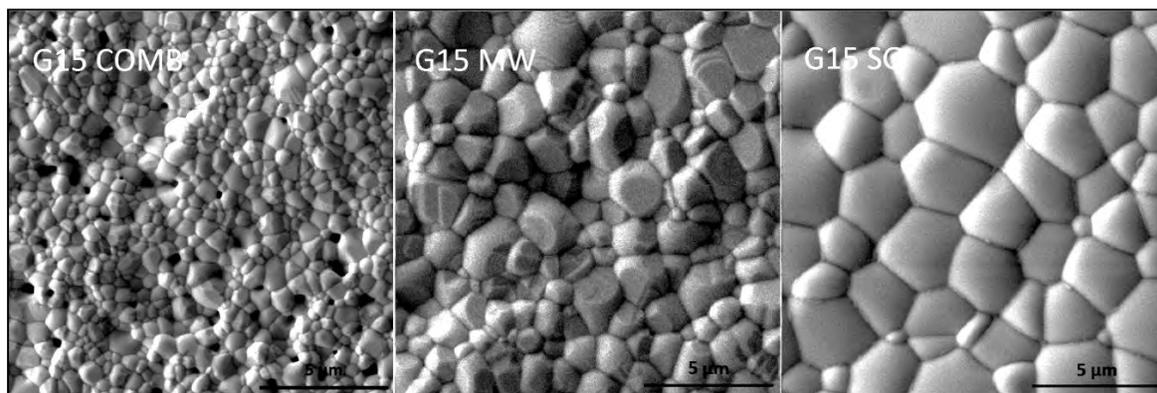


Figura 4.33. Micrografías de la composición G15 obtenida por diferentes métodos de síntesis, sinterizadas a 1450°C.

La Figura 4.33 muestra los productos de $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, G15. En ella se observa que el menor tamaño de grano corresponde al material obtenido por el método de combustión (0.5 – 1.5 μm), sin embargo su porosidad es mayor en comparación con las muestras sintetizadas por microondas y sol-gel, lo cual deriva en un descenso de densidad del compuesto (85%). La muestra sintetizada por microondas presenta granos de tamaño intermedio (1 – 3 μm) con buena densidad (92%), sin embargo las micrografías revelan deformación en el material, lo cual podría originar futuras rupturas en el mismo. Las muestras realizadas por el método de sol-gel Pechini revelan granos de gran tamaño (2 – 5 μm) en su mayoría y una excelente densificación (97%), por lo cual esperaríamos obtener mejores conductividades para las muestras obtenidas por sol-gel y microondas.

La Figura 4.34 muestra los materiales $Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{2-\delta}$, G20. En ella se observa un comportamiento similar a las muestras dopadas al 15% con gadolinio. La menor densidad corresponde al material sintetizado por combustión (87%), el cual cuenta con tamaños de grano de $0.5 - 2 \mu m$, seguidas de las muestras obtenidas por microondas, estos materiales cuentan con una densidad del 94% y tamaños de grano intermedio entre $1 - 3 \mu m$. Finalmente, la mejor densidad corresponde a las muestras sintetizadas por sol-gel (96%), la cual tiene mayor tamaño de grano ($1 - 5 \mu m$). De esta forma podemos pronosticar que las mejores conductividades corresponderán a las muestras sintetizadas por sol-gel y microondas.

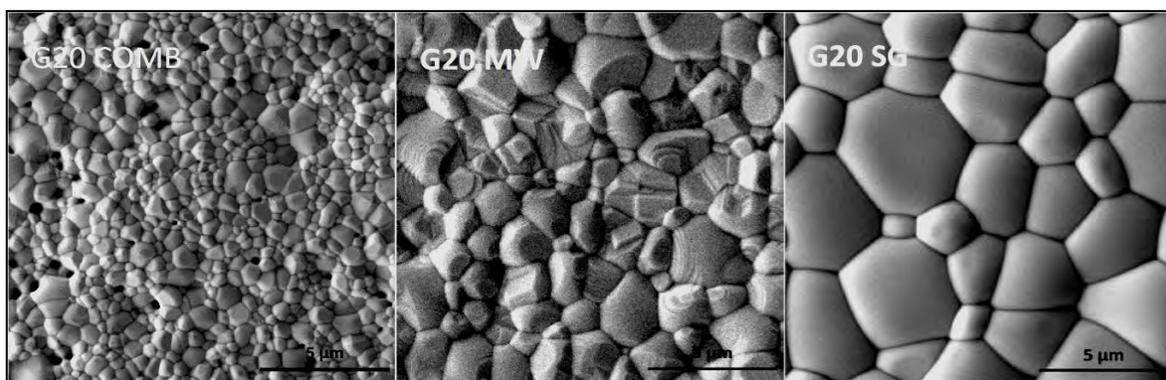


Figura 4.34. Micrográficas de la composición G20 obtenida por diferentes métodos de síntesis, sinterizadas a $1450^{\circ}C$.

La Figura 4.35 muestra los compuestos $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$, S15. Observamos que el compuesto obtenido por combustión cuenta nuevamente con los granos más pequeños ($0.2 - 2 \mu m$), presentando una densidad relativa del 89%. La muestra sintetizada por microondas presenta tamaños de grano de $0.5 - 2 \mu m$ con una densidad del 93% (sin presentar deformaciones en sus granos) y, finalmente, la muestra obtenida por sol-gel presenta tamaños de grano de $1 - 5 \mu m$ contando con una excelente densidad (98%).

La Figura 4.36 corresponde a los compuestos $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{2-\delta}$, S20. Observamos que el menor tamaño de partícula corresponde a la muestra obtenida por combustión, la cual presenta tamaños de grano de $0.5 - 1 \mu m$ y densidad del 86%. La muestra sintetizada por microondas tiene tamaños de grano de $1 - 5 \mu m$ y densidad del 94%, mientras que los compuestos sintetizados por sol-gel presentan tamaños de grano de $1 - 5 \mu m$ con densidad relativa del 96%.

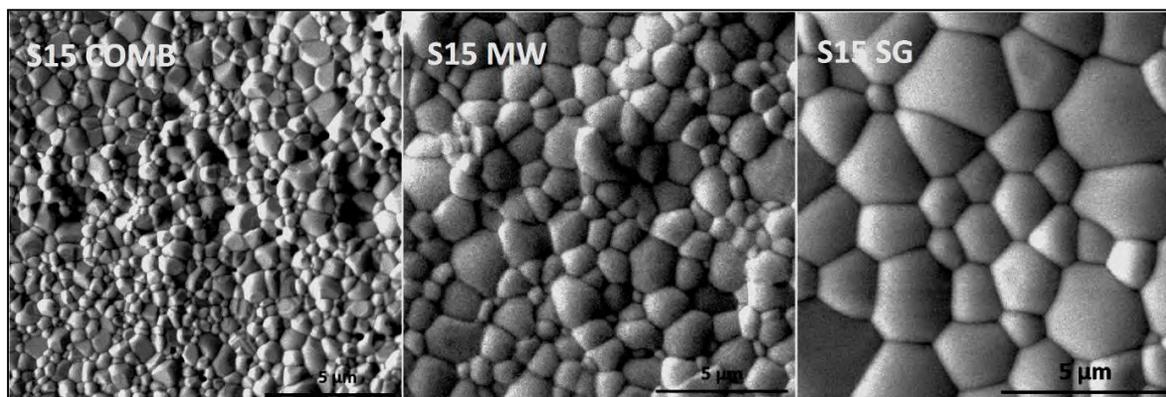


Figura 4.35. Micrográficas de la composición S15 obtenida por diferentes métodos de síntesis, sinterizadas a 1450°C.

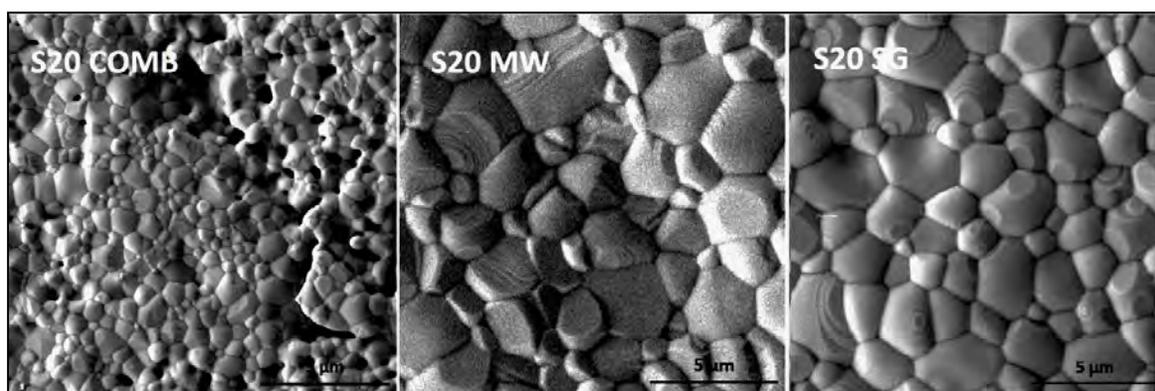


Figura 4.36. Micrográficas de la composición S20 obtenida por diferentes métodos de síntesis, sinterizadas a 1450°C.

De acuerdo a estos resultados es posible indicar que las mejores muestras son las correspondientes a las soluciones sólidas sintetizadas por sol-gel, debido a su gran homogeneidad, buena densificación y mínima cantidad de deformación, aunque el tamaño de sus granos creció de manera importante en comparación con el resto de las muestras obtenidas por los otros métodos de síntesis. En segundo lugar, las muestras obtenidas por microondas cuentan con una buena homogeneidad, densidad y tamaño de grano, sin embargo es posible observar deformaciones en sus granos lo cual puede presentar problemas futuros en la celda.

La prueba determinante para estos compuestos será obtenida al estudiar el comportamiento de los procesos de transporte por medio de la espectroscopía de impedancias, la cual nos dirá qué parámetro influye más en el aumento de la conductividad iónica del material, el tamaño de grano o la densificación del compuesto.

4.6 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA

Debido a la naturaleza nanométrica de los compuestos sintetizados, los tamaños promedio de grano no pueden ser determinados con exactitud por microscopía de barrido electrónico, es por ello que se realizaron estudios morfológicos adicionales utilizando microscopía de fuerza atómica *AFM*. Por medio de esta técnica es posible observar la morfología superficial de los compuestos y al utilizar la técnica de perfilometría podemos determinar el tamaño promedio de los granos, las fronteras de grano, el espesor de las fronteras de grano y la rugosidad superficial de los materiales. El análisis de las muestras obtenidas en el microscopio Jeol JSPM-421 SPM se realizó con ayuda del software WinSPM DPS Version 2.00 de Jeol.

4.6.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini

Se obtuvieron diversas imágenes de los compuestos selectos obtenidos por el método sol-gel. La Figura 4.37, muestra una imagen en 3D de la superficie de los compuestos G15 y S15, en ellas podemos apreciar polvos nanoparticulados, homogéneos en forma y tamaño los cuales presentan buena dispersión de los mismos sobre el área de observación. La uniformidad en la tonalidad de color en estas muestras nos indica el alto grado de homogeneidad superficial, lo cual se refleja en los bajos valores de rugosidad, Ra , por debajo de 1 nm para las muestras tratadas a 400°C. Para las composiciones G15 y S15 se obtuvieron valores $Ra_{G15} = 0.563$ nm y $Ra_{S15} = 0.466$ nm, lo cual implica una alta homogeneidad superficial. Al decrecer la rugosidad superficial se ha encontrado que las celdas SOFC presentan una baja resistencia óhmica, lo cual indica que la conductividad iónica ocurre en la superficie del electrolito o cerca de la superficie del electrolito [9], de manera que, con estos resultados se podría mejorar la conductividad del dispositivo final.

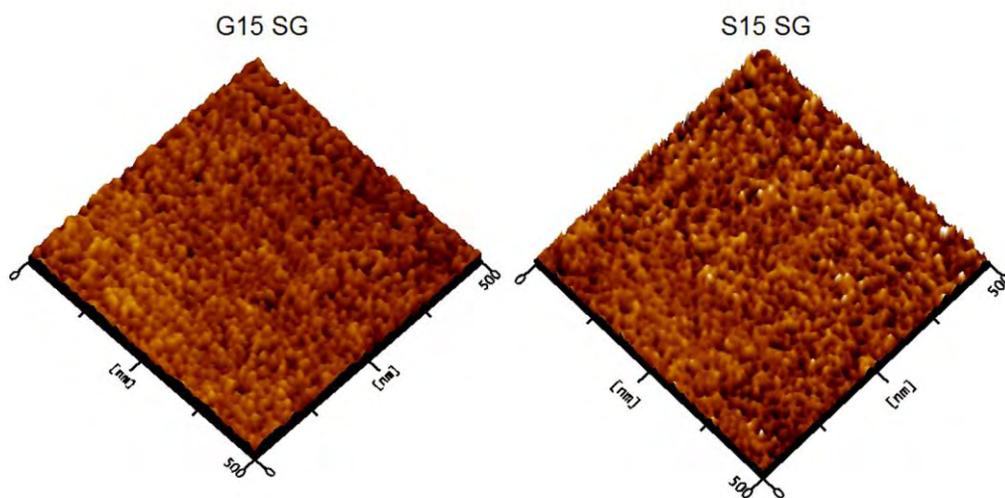


Figura 4.37. Morfología superficial, en 3D, de las muestras G15 y S15 obtenidas por sol-gel.

Las muestras correspondientes a las soluciones sólidas G15 y S15 muestran polvos dispersos en comparación con las muestras G20 y S20 cuyos polvos se muestran mucho más aglomerados, Figura 4.38. Debido a su naturaleza higroscópica y a su tamaño nanoparticulado los materiales tienden a aglomerarse. Este es el caso de la muestra S20 la cual claramente muestra este comportamiento. Gracias a la técnica de perfilometría fue posible determinar el tamaño promedio de las partículas obteniendo variedad de tamaños, 7 – 10 nm para CeO_2 , 7 – 9 nm para G15, 8 – 10 nm para G20, 7 – 9 nm para S15 y 8 – 10 nm para la muestra S20. Figura 4.39.

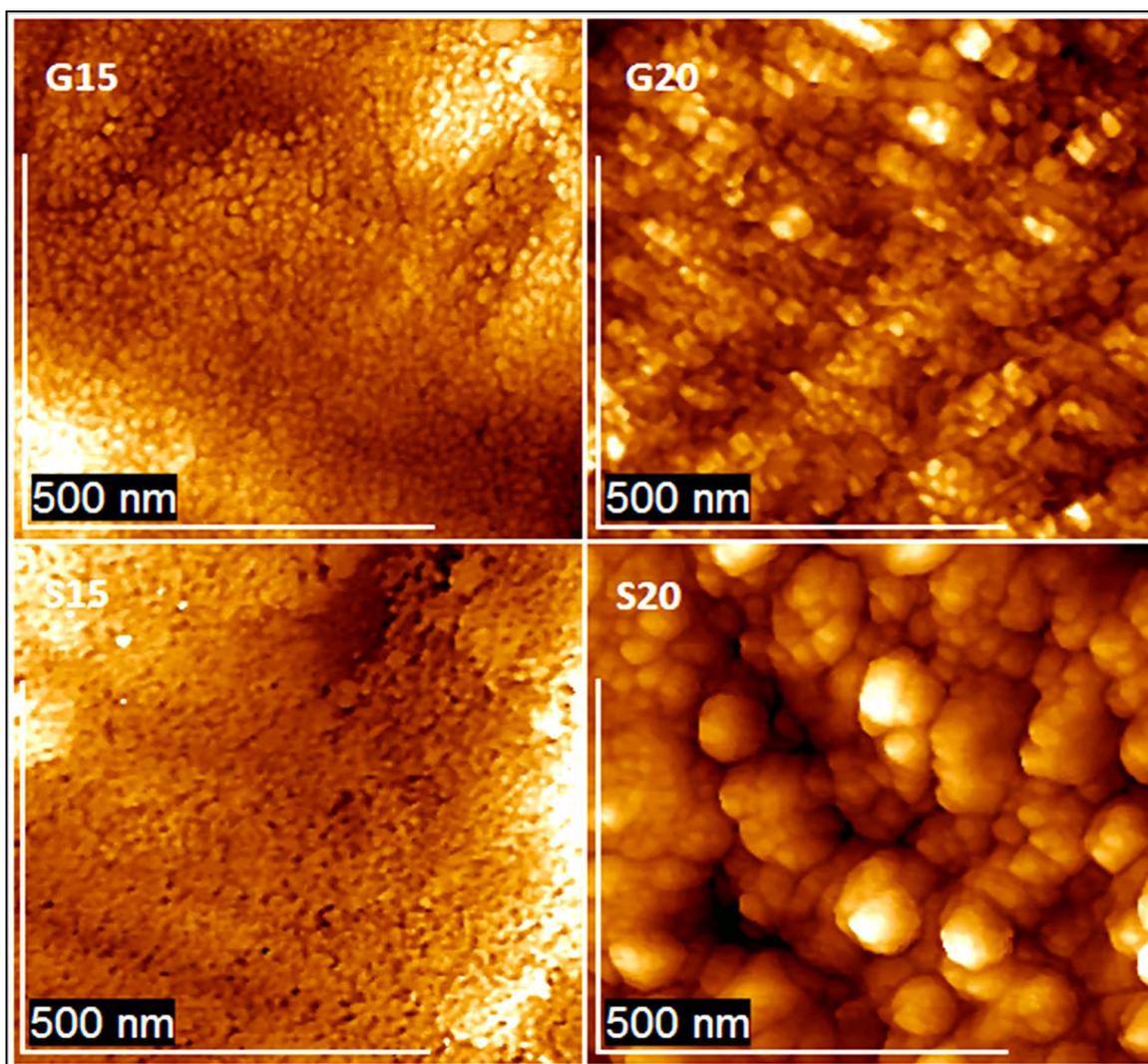


Figura 4.38. Imágenes de la morfología superficial de las muestras selectas a 400°C por 4½h obtenidas por el método sol-gel Pechini.

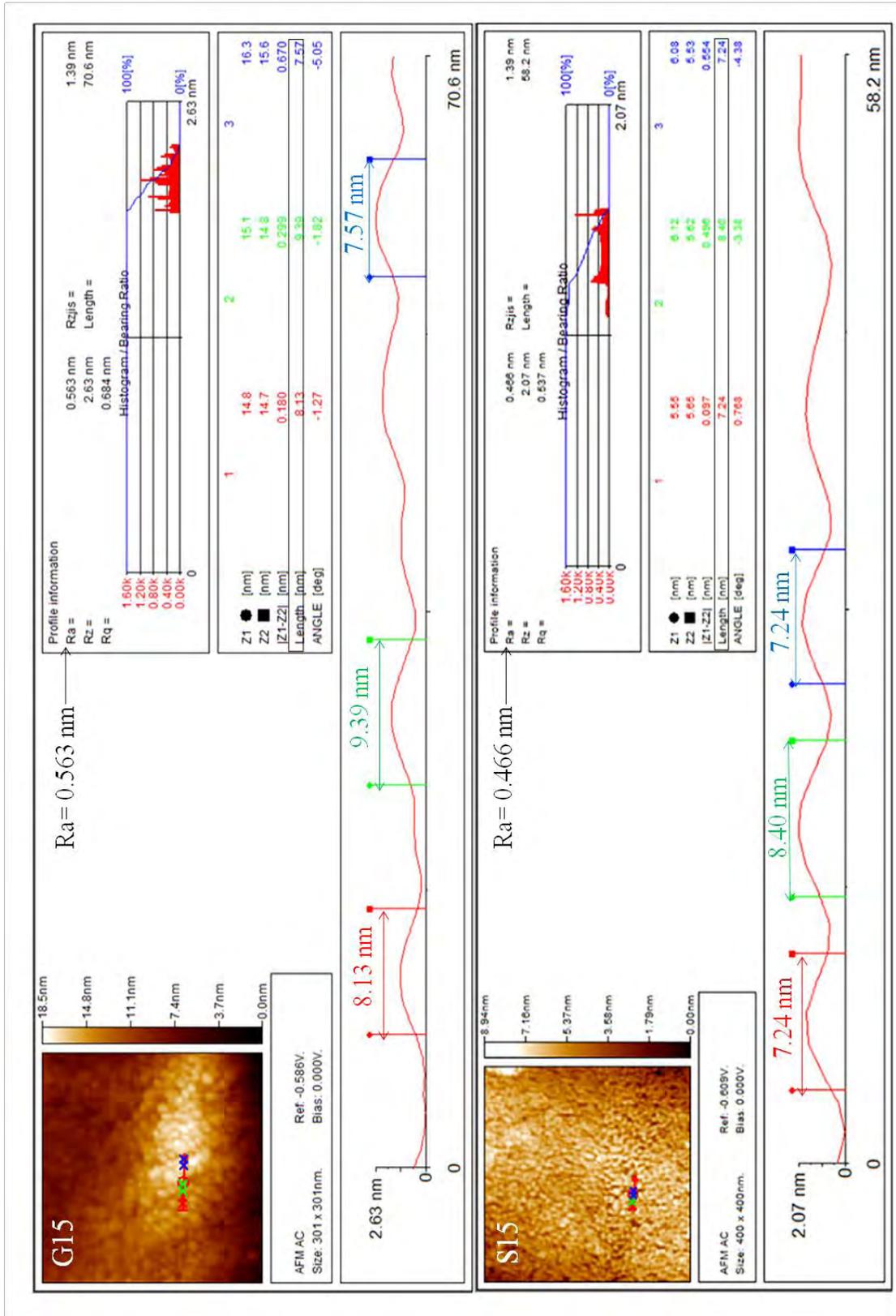


Figura 4.39. Determinación del tamaño de partícula y rugosidad por medio de la técnica de perfilometría.

Se realizaron distintos tratamientos térmicos para las muestras con el propósito de obtener compuestos homogéneos y de buena densidad ($\geq 95\%$ del valor teórico). Se presenta, por ejemplo es el caso de la composición S15, la cual se observó después de calentar el material en forma de pastilla ($\phi=7\text{mm}$) sobre Pt, en atmósfera de aire a distintas temperaturas: 400°C , 600°C , 800°C y 1450°C , Figura 4.40. Las micrografías muestran, a 400°C , polvos nanoestructurados de tamaños entre $7 - 9 \text{ nm}$, homogéneos, desaglomerados, de buena densidad y baja rugosidad. A la temperatura de 600°C se observan tamaños de grano de $14 - 25 \text{ nm}$, con buena densidad y homogeneidad; a partir de los 800°C se observan aglomerados entre $120 - 130 \text{ nm}$ con tamaños de grano de $30 - 60 \text{ nm}$. Finalmente, a la temperatura de sinterización de 1450°C se observan granos de forma homogénea con tamaños de grano de $0.5 - 2.5 \mu\text{m}$, sin fracturas y con buena densidad.

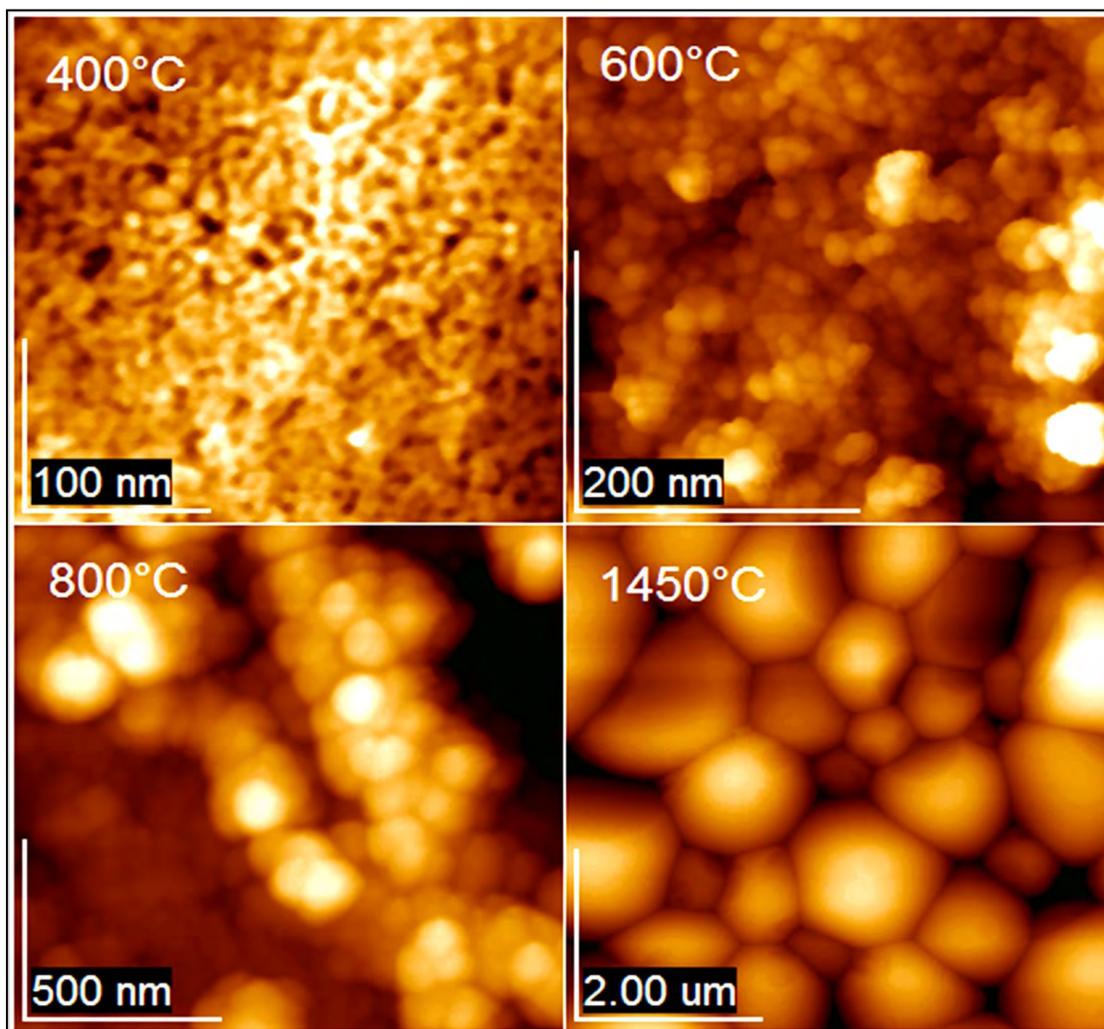


Figura 4.40. Morfología superficial de la muestra S15 al aumentar la temperatura partiendo de los polvos sintetizados (400°C) hasta la temperatura de sinterización (1450°C).

También se observaron los tamaños superficiales de grano de las muestras selectas al ser sinterizadas a 1400°C. En la figura 4.41. Es posible observar granos de tamaño entre 0.2 – 1.5 μm correspondientes a la muestra G15, 0.9 – 1.5 μm para G20, 0.3 – 2 μm para S15 y 0.3 – 3 μm para S20. Los tamaños de grano encontrados por medio de AFM son un poco menores a los obtenidos por SEM, debido a que observamos mayores áreas superficiales (35×45 μm) en comparación con las áreas de observación en AFM (10×10 μm) como máximo, obteniendo un resultado menos estadístico. En general, podemos concluir que las muestras sintetizadas por medio del método sol-gel Pechini tienen gran homogeneidad en cuanto a forma y tamaño, presentan buena densidad y densificación en sus muestras (>95% teórico), independientemente de su composición.

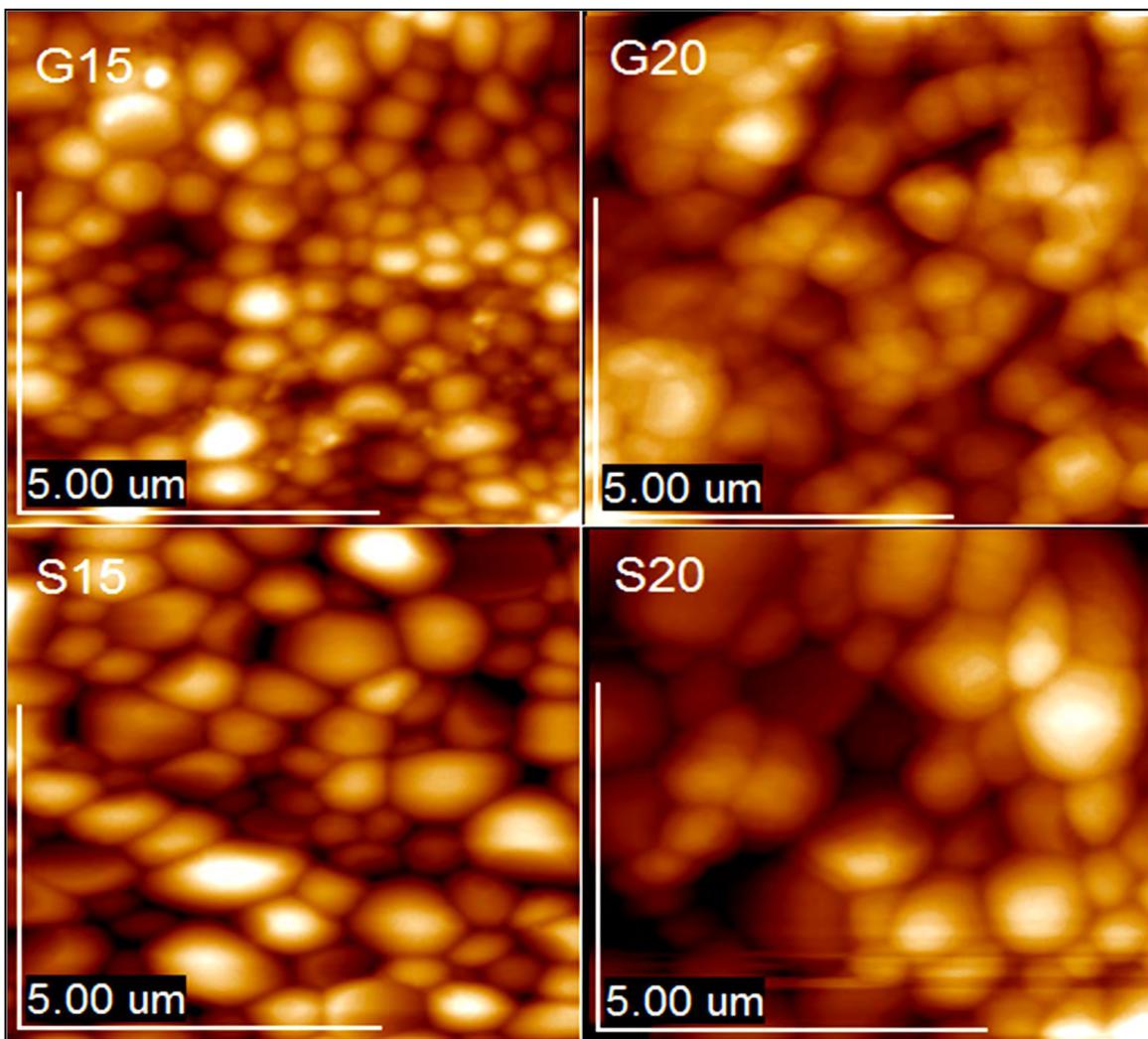


Figura 4.41. Morfología superficial de las muestras selectas sinterizadas a 1400°C.

4.6.2 Compuestos obtenidos por el método de combustión

Las imágenes correspondientes a las soluciones sólidas sintetizadas por combustión presentan polvos aglomerados de tamaño nanoparticulado, de composición poco homogénea, con aglomerados entre 80 – 150 nm y tamaños de partícula calculados de 20 – 34 nm para G15, 18 – 35 nm para G20, 18 – 40 nm para S15 y 20 – 32 nm para S20, Figura 4.42. En general, al presentarse aglomerados cristalinos existe una disminución en la superficie específica de los polvos, así como una densidad menor de éstos al ser sinterizados, tal es el caso de estas composiciones, en las cuales se observaron bajos valores de área superficial y tamaños promedio de partícula entre 37 – 123 nm calculados por BET, Sección 4.3.2. En comparación con los polvos sintetizados por sol-gel, los obtenidos por combustión muestran un mayor grado de aglomeración, tamaños de partícula poco mayores y menor densidad relativa en sus compuestos (85 – 89%).

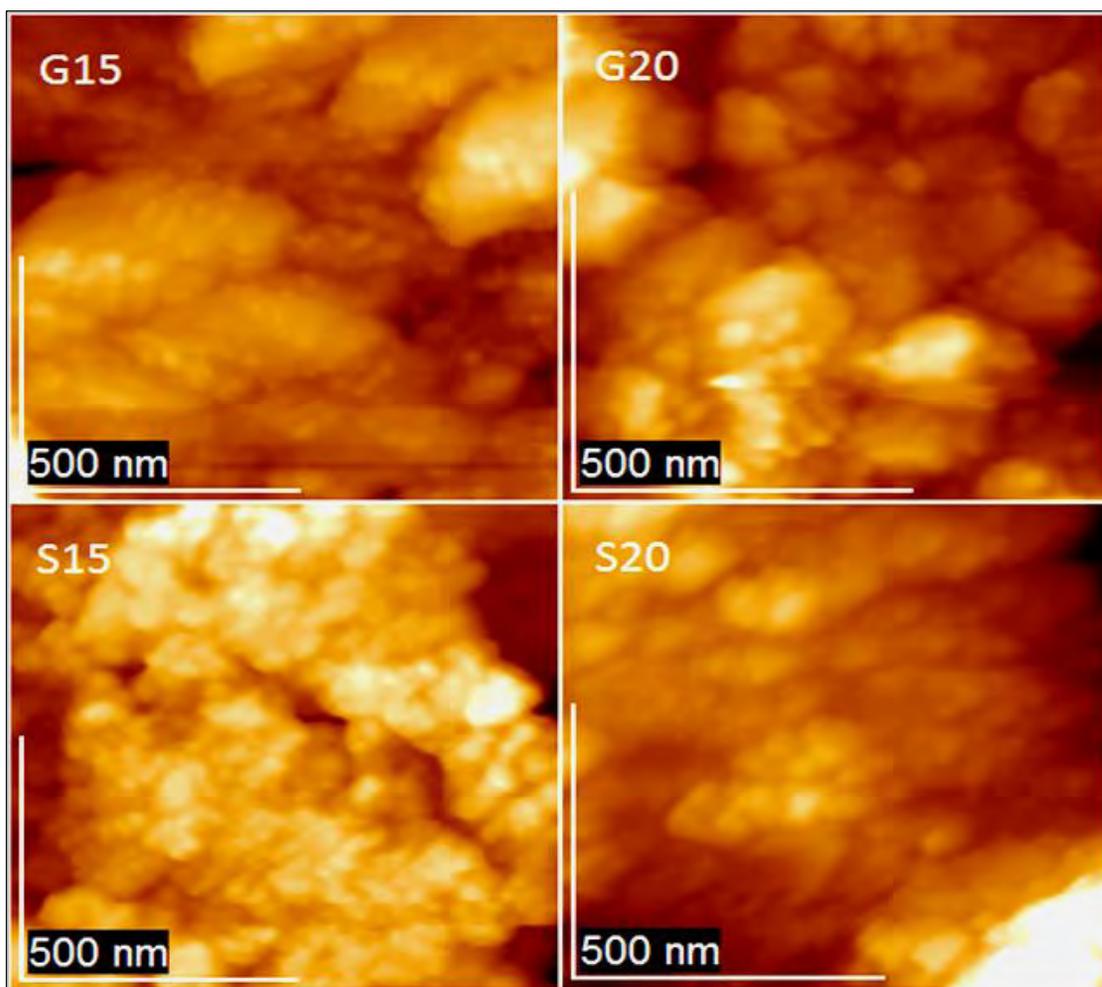


Figura 4.42. Morfología superficial de las muestras selectas tratadas a 400°C, obtenidas por el método de combustión.

Así mismo, se realizó un análisis del crecimiento de grano para la composición S15 sometida a distintas temperaturas: 400°C, 600°C, 800°C y 1450°C. A la temperatura de 400°C se observaron polvos de tamaño nanométrico que oscilaban entre los 18 – 40 nm, al aumentar a temperatura a 600°C los compuestos forman aglomerados de entre 100 – 200 nm con tamaños de grano de 30 – 40 nm; al aumentar a 800°C la temperatura se observó un crecimiento en los aglomerados de 400 – 500 nm los cuales están conformados por granos de 40 – 70 nm y al llegar a 1450°C, la morfología superficial muestra polvos bastante aglomerados, no homogéneos, con bastante rugosidad, conformados por aglomerados extensos de hasta 1 μm conformados por granos de 50 – 100 nm, Figura 4.43. Los compuestos sintetizados por el método de combustión, presentan baja homogeneidad en comparación con las muestras realizadas por sol-gel, presentando un alto grado de aglomeración lo cual deriva en un descenso en la densidad de los compuestos al ser sinterizados.

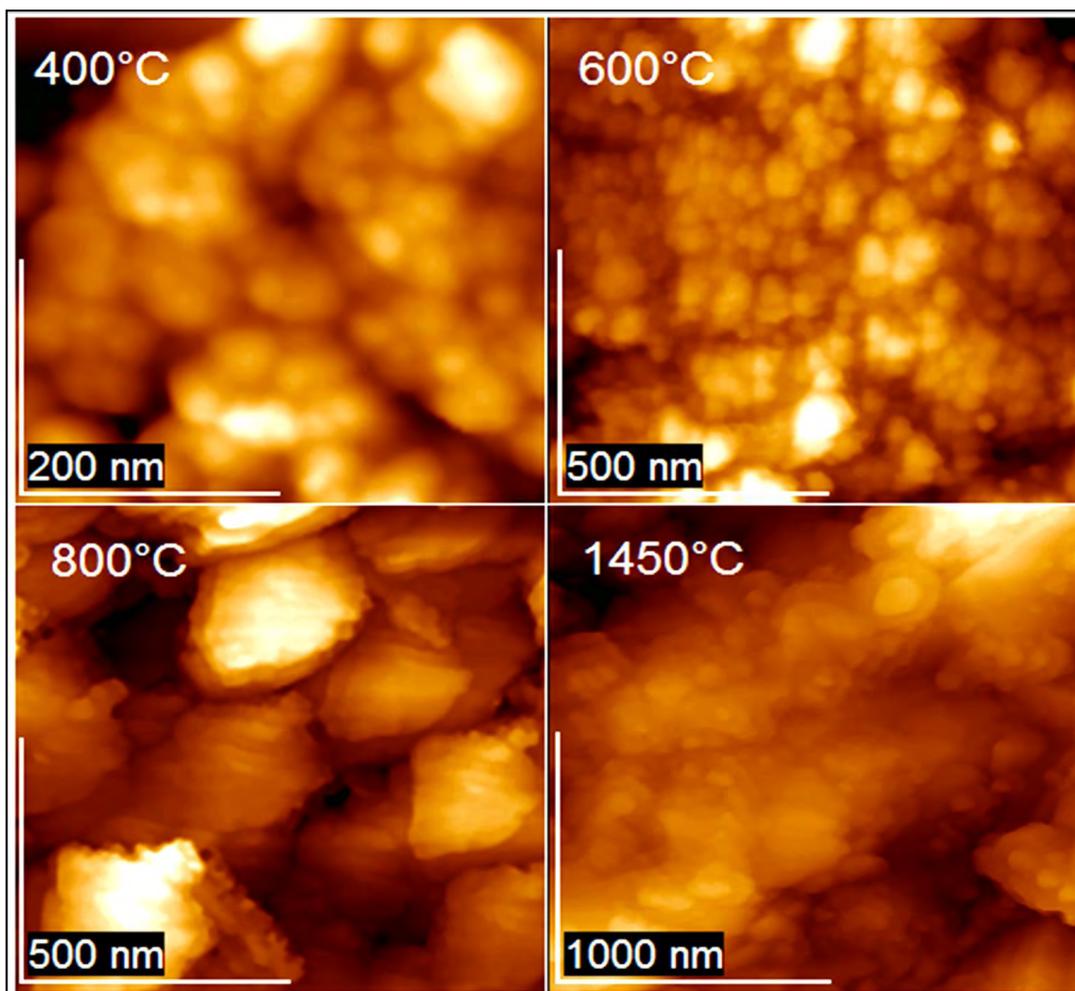


Figura 4.43. Morfología superficial de la muestra S15 al aumentar la temperatura desde el sintetizado a 400°C, hasta su sinterización a 1450°C.

4.6.3 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas

Las muestras obtenidas por síntesis asistida por microondas mostraron polvos de aglomerados suaves, compuestos de nanopartículas homogéneas en forma y con una variedad de tamaños. Por medio del análisis por perfilometría se calcularon tamaños de grano entre 6 – 9 nm para la muestra G15, 6 – 11 nm para G20, 6 – 10 nm para S15 y 5 – 10 nm para S20, Figura 4.44. El tamaño de estas partículas es comparable con el de las soluciones sólidas sintetizadas por sol-gel. La muestra G15 muestra un mayor grado de aglomeración en comparación con el resto de las muestras. Con estas características, estas soluciones sólidas presentan una mejor densificación en comparación con las soluciones sólidas realizadas por el método de combustión al aumentar la temperatura, obteniendo para estos materiales densidades relativas del 92 – 94%, medidas por el método de Arquímedes.

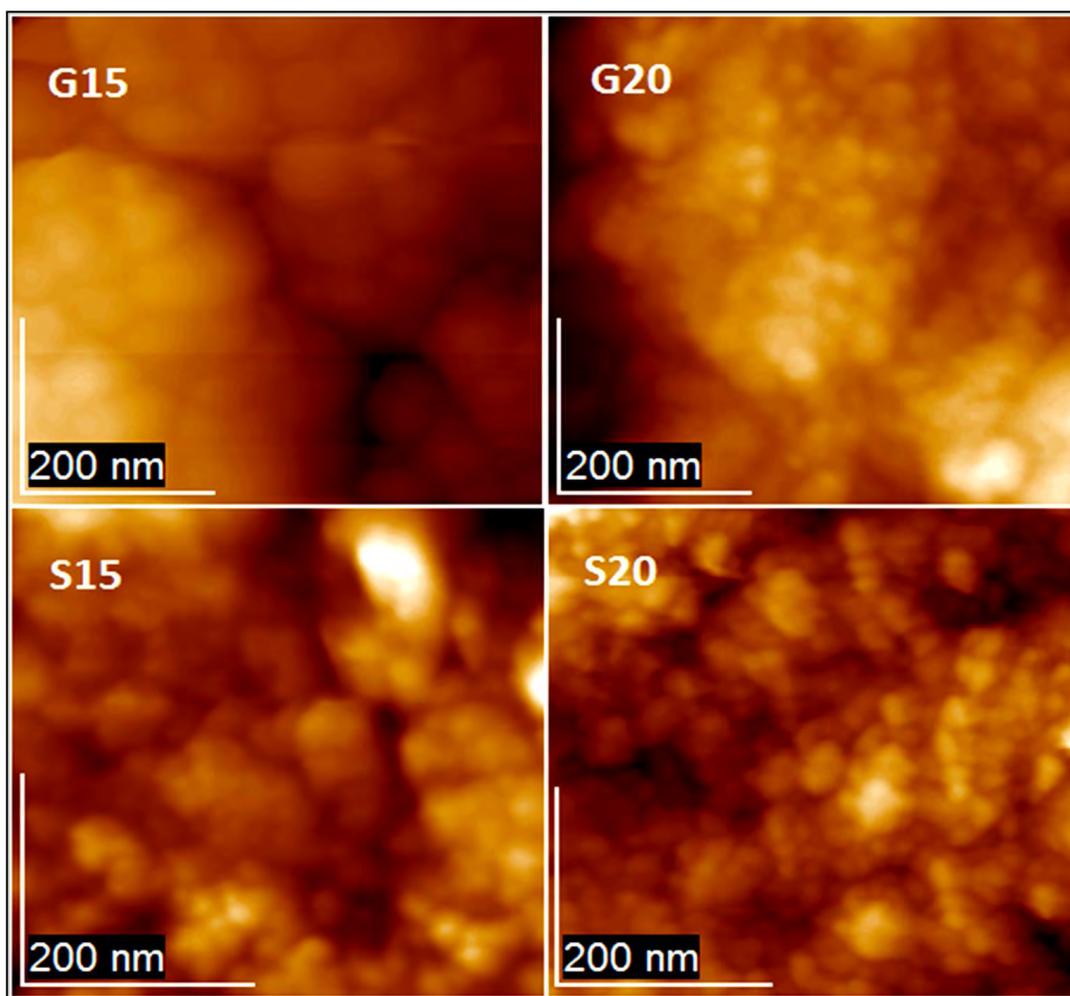


Figura 4.44. Morfología superficial de las muestras selectas a 400°C, obtenidas por síntesis asistida por microondas.

Así mismo, realizamos análisis morfológicos superficiales de las muestras sinterizadas a 1400°C obteniendo aglomerados de 1 – 4 μm conformados por partículas con tamaños de grano entre 0.4 – 0.5 μm para G15, 0.5 – 1.5 μm para G20, 0.3 – 1.5 μm para S15 y 0.5 – 2.5 μm para S20, Figura 4.45. Esto concuerda perfectamente con la muestra G15, la cual presenta un mayor grado de aglomeración y por tanto la más baja densidad relativa de estos compuestos (92%).

En resumen, podemos observar que las soluciones sólidas obtenidas por síntesis asistida por microondas son bastante homogéneas en tamaño, más no en forma, esto conduce a la formación de compuestos aglomerados suaves de buena densidad y compactación, mejorando las características de las muestras obtenidas por combustión, más no así las muestras obtenidas por el método sol-gel.

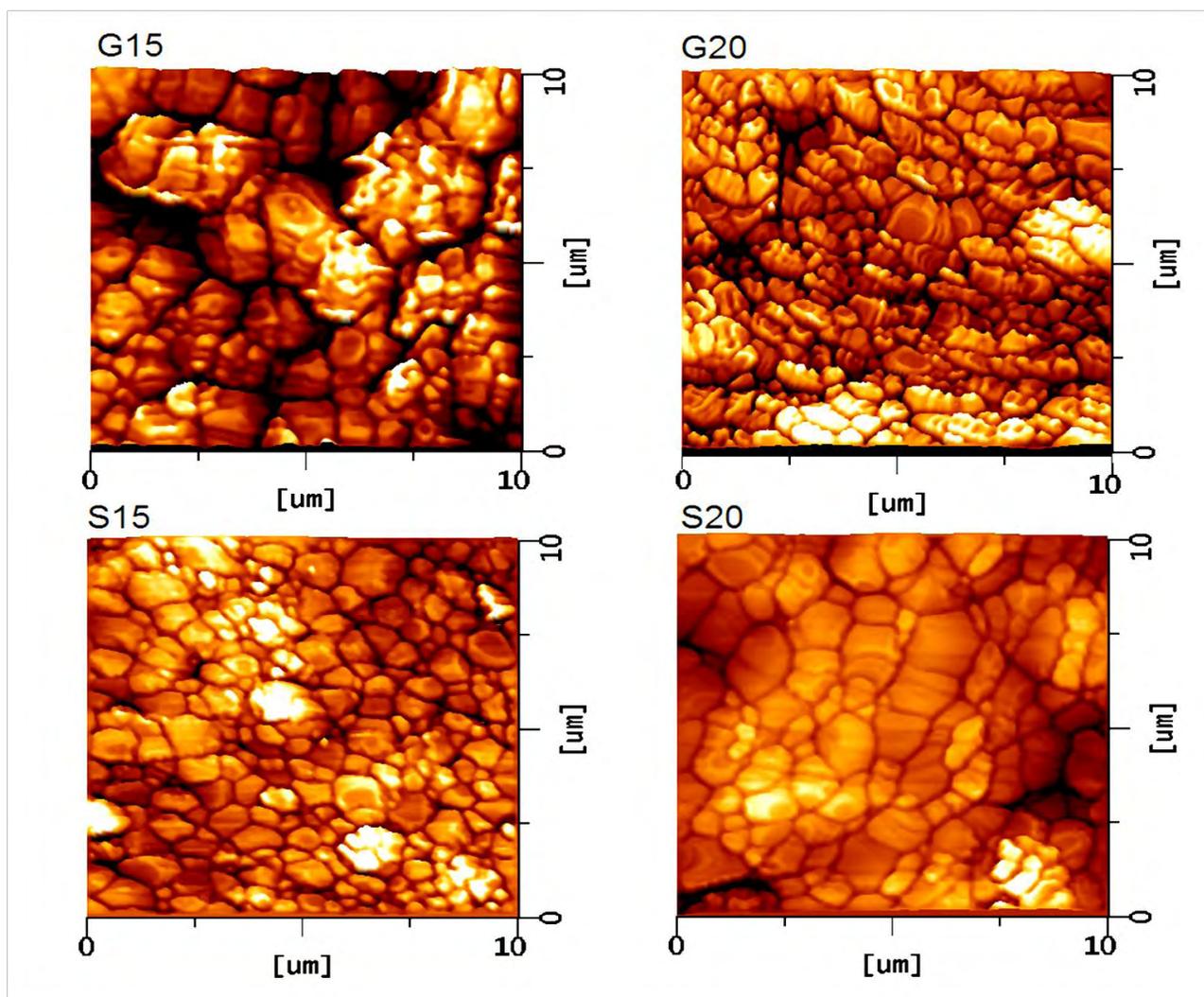


Figura 4.45. Topografía de las muestras G15, G20, S15 y S20 sinterizadas a 1450°C.

4.6.4 Medición de los tamaños de grano d_g y el espesor de la frontera de grano δ_g .

Los tamaños de grano y frontera de grano, son parámetros importantes debido a que gracias a ellos es posible determinar la conductividad relacionada a los efectos microestructurales del material, Sección 4.8.4. Por medio del análisis de perfilometría es posible determinar el tamaño promedio de grano d_g , así como el valor correspondiente al espesor del ancho de la frontera de grano δ_g . La Figura 4.46 muestra dos imágenes, la primera corresponde a la topografía superficial de la muestra (izquierda), mientras que la segunda corresponde a la misma imagen, después de ser suavizada por medio de un filtro (convolve), de haber eliminado el ruido y el fondo en la misma. Realizado lo anterior, es posible analizar y estimar un promedio de los valores asociados al límite y tamaño de grano asociados a las imágenes previamente seleccionadas, Figura 4.47. Los valores obtenidos para las muestras de ceria, sinterizadas a 1400°C se muestran en la Tabla 4.12.

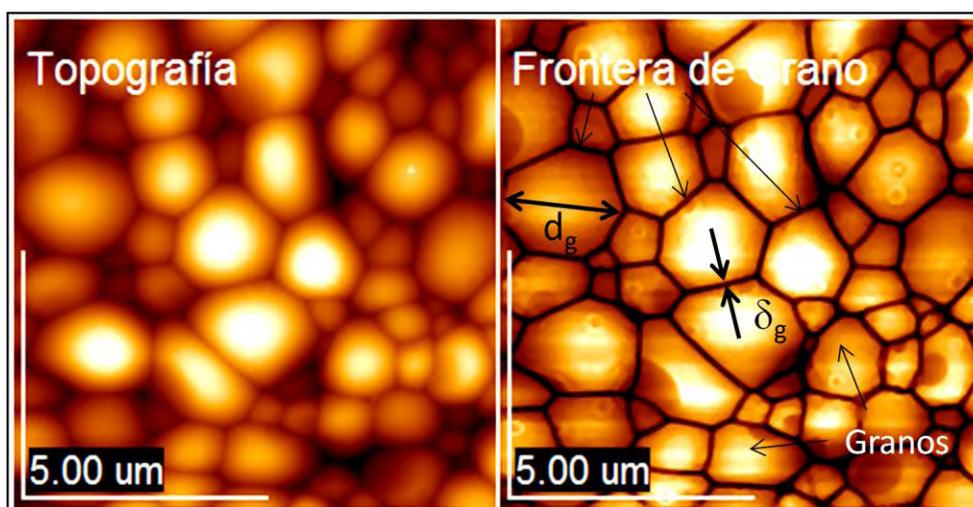


Figura 4.46. Obtención de los parámetros d_g (tamaño de grano) y δ_g (espesor de la frontera de grano) de la composición S15 obtenida por sol-gel, tratada a 1450°C.

Tabla 4.12. Tamaño de grano y espesores de frontera de grano de las muestras sinterizadas a 1400°C por 4 h en aire.

MUESTRA	TEMPERATURA SINTERIZADO (°C)	d_g (μm)	δ_g (nm)	MUESTRA	TEMPERATURA SINTERIZADO (°C)	d_g (μm)	δ_g (nm)
G15 SG	1400	760	55	S15 MW	1400	591	39
G20 SG	1400	1118	63	S20 MW	1400	653	31
S15 SG	1400	968	36	G20 COMB	1400	530	28
S20 SG	1400	853	58	S15 COMB	1450	1086	14
G15 MW	1400	416	57	S20 COMB	1400	624	73
G20 MW	1400	615	57				

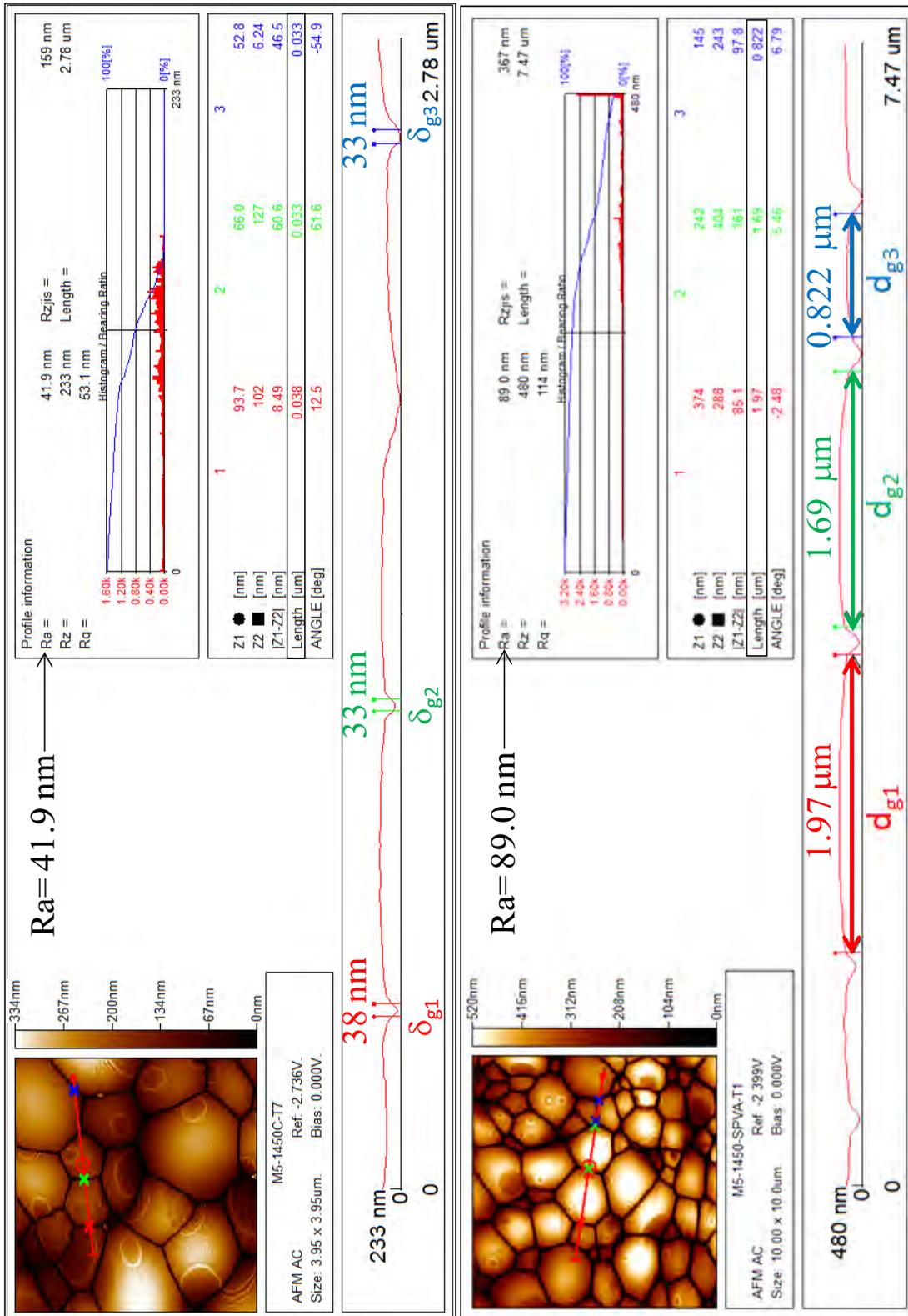


Figura 4.47. Obtención de los parámetros d_g y δ_g por medio de perfilometría.

4.7 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

Las propiedades de los materiales se encuentran determinadas por su estructura, la cual depende de su composición y del método de síntesis utilizado. La formación y arreglo de los defectos de la estructura cristalina tienen una influencia directa en las propiedades físicas de los materiales por lo cual es necesario su estudio. Por ello, se debe llevar a cabo la caracterización en cuanto a composición y microestructura a altos niveles de resolución para entender su comportamiento facilitando, el diseño y búsqueda de nuevos materiales. La técnica tradicionalmente elegida para la determinación estructural y la caracterización de sistemas cristalinos es la microscopia electrónica de transmisión. Mediante esta técnica es posible distinguir entre partículas y fondo, de tal manera que el contraste delimita las partículas pudiendo cuantificar su tamaño y forma, si se encuentran solas o aglomeradas, así como la multiplicidad de fases superficiales y parámetros de red de la muestra, Sección 2.3.3.

4.7.1 Compuestos obtenidos por el método Pechini

Se analizaron los polvos de las muestras selectas tratados a 400°C por medio de la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, con el objeto de determinar los tamaños de cristalito, los patrones SAED (*selected area electron diffraction*) y la determinación de parámetros de red por medio de imágenes de ultra alta resolución.

Las muestras fueron depositadas en rejillas de Cu de 3mm de diámetro (300Mesh) recubiertas de una película de Butvar-B-98, en seco, debido al comportamiento higroscópico de las muestras, Sección 2.3.3. El análisis de las muestras fue llevado a cabo en el microscopio de transmisión de alta resolución JEM 4000EX de JEOL, con resolución punto a punto de 0.17 nm y el microscopio electrónico de transmisión subAngstrom TITAN de alta resolución de la compañía FEI, trabajando con un voltaje de aceleración de 300 kV. Las micrografías de las Figuras 4.48 y 4.49 corresponden a las composiciones G15, S15 y S20 respectivamente; en ellas observamos que los polvos se encuentran aglomerados y, al parecer, cuentan con fase única. La muestra G15 está conformada por cristalitos que miden entre 5 – 10 nm, mientras que S15 tiene cristalitos entre 5 – 9 nm y S20 de 8 – 10 nm.

En la Figura 4.50, es posible observar las micrografías de las composiciones G15 y S15 obtenidas por sol-gel. Los patrones SAED muestran los anillos concéntricos característicos asociados a materiales polinocristalinos, tales como son las muestras de ceria dopada con gadolinio y samario. Las micrografías de un solo nanocristal muestran el arreglo de los planos atómicos, con los cuales fue posible calcular las distancias interplanares por medio del software Digital Micrograph 3.7.1 de Gatan. Se calcularon distancias de 3.13 Å para G15 y 3.14 Å para S15, las cuales corresponden a los planos (1 1 1), con parámetros de red $a_{G15} = 5.4213 \text{ \AA}$ y $a_{S15} = 5.4386 \text{ \AA}$.

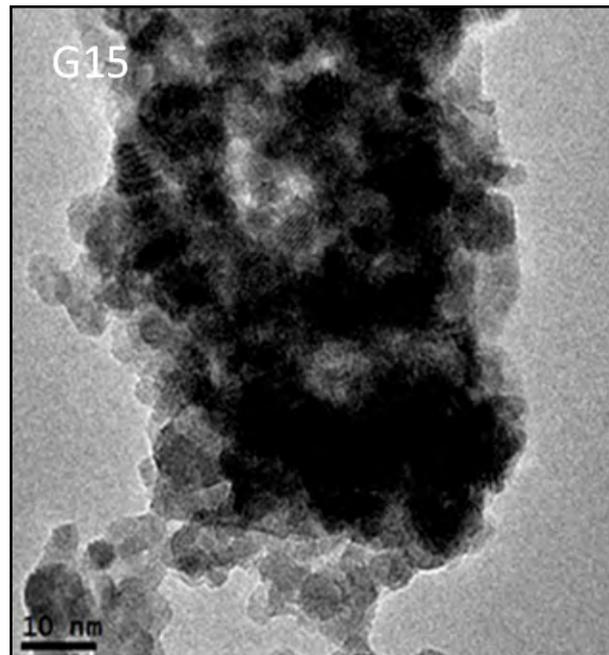


Figura 4.48. Micrografía de la composición G15 obtenida por sol-gel, tratada a 400°C por 4½ h.

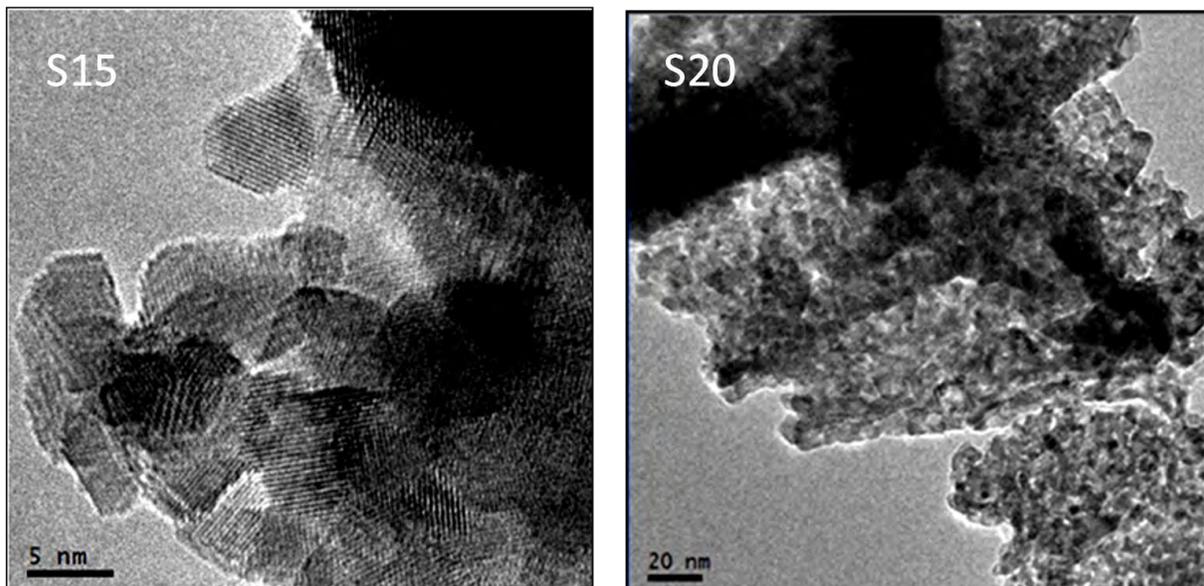


Figura 4.49. Micrografías de las composiciones S15 y S20 obtenidas por sol-gel, tratadas a 400°C por 4½ h.

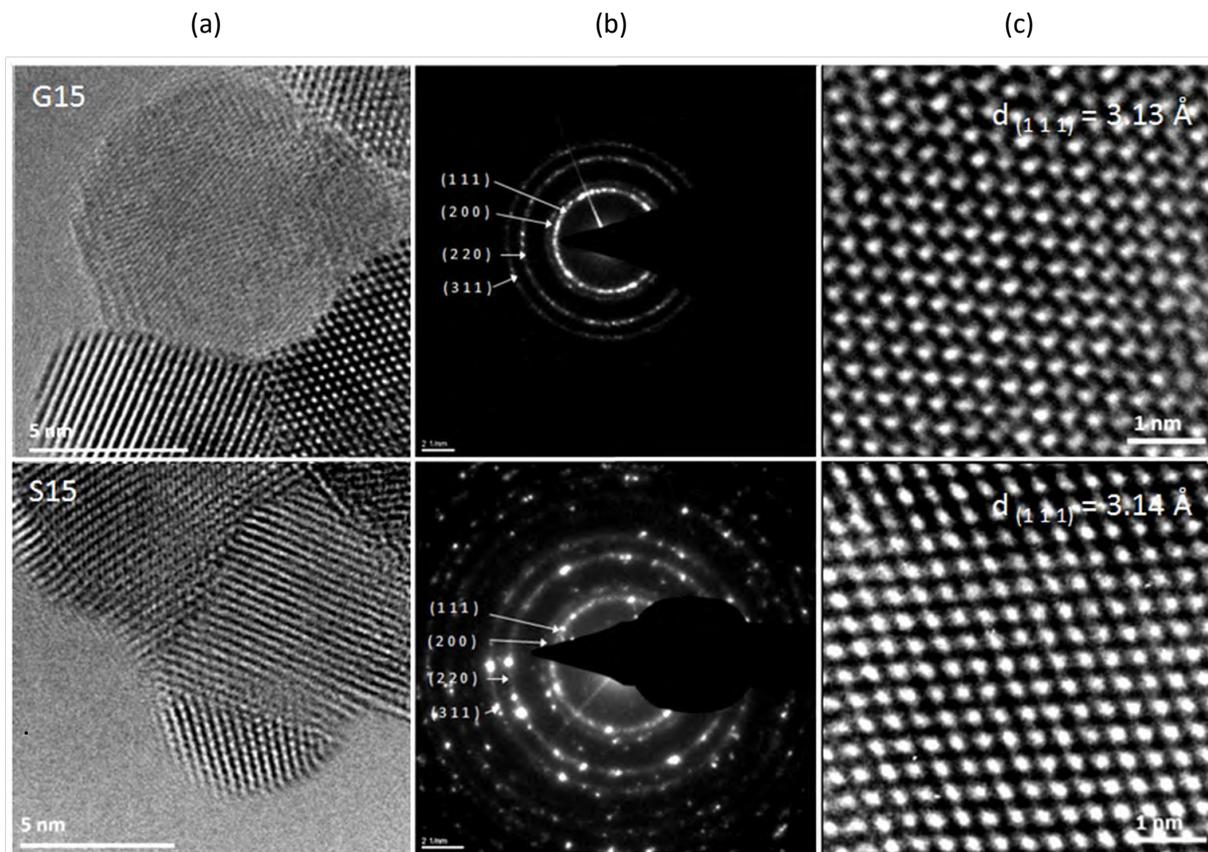


Figura 4.50. Micrografías de las composiciones G15 y S15 obtenidas por sol-gel, tratadas a 400°C. a) Aglomerado de nano cristalitos, b) patrones SAED y c) arreglos atómicos.

4.7.2 Compuestos obtenidos por síntesis asistida por microondas

Los compuestos en forma de polvos obtenidos a 400°C por síntesis asistida por microondas fueron observados por HRTEM. Se realizaron micrografías de las muestras G20 y S20, las cuales muestran polvos aglomerados conformados por nanocristalitos menores a 15 nm. En la composición G20 se observan cristalitos entre 7 – 15 nm, mientras que la composición S20 muestra tamaños de cristalito entre 5 – 12 nm aproximadamente, Figura 4.51.

Un análisis más detallado fue realizado para la muestra G20, Figura 4.52. En ella podemos observar el acercamiento de una región que muestra los planos atómicos del cristal, los cuales fueron tratados con ayuda del software Gatan. Primero se realizó un análisis con una *FFT (Fast Fourier Transform)* cuyo resultado representa una imagen en el espacio de frecuencias. A continuación se llevó a cabo un enmascarillado (*Fourier masking*) para remover el ruido no deseado, mejorando los elementos periódicos de la imagen.

Para eliminar el enmascarillado, se realizó la inversa de la transformada de Fourier *IFFT* (*Inverse Fast Fourier Transform*) sobre la máscara de la imagen, obteniendo una imagen sin ruido. Finalmente, se analizó el tamaño promedio de las distancias interatómicas por medio de una línea de perfil (*Profile of IFFT*), con la cual es posible obtener la distancia interatómica promedio asociada a la imagen [10]. Para la composición G20 se realizó un perfil de línea sobre 4 apilamientos atómicos calculando una distancia interplanar $d_{(1\ 1\ 1)} = 0.309$ nm, lo cual corresponde al parámetro de red $a_{G20} = 5.352$ Å.

La figura 4.53 muestra las micrografías correspondientes a la composición S20, realizando un análisis similar a G20, sólo que esta vez se analizaron 10 columnas atómicas en el plano (1 1 1) obteniendo una distancia interplanar $d_{(1\ 1\ 1)} = 0.3059$ nm, lo cual corresponde al parámetro de red $a_{S20} = 5.298$ Å.

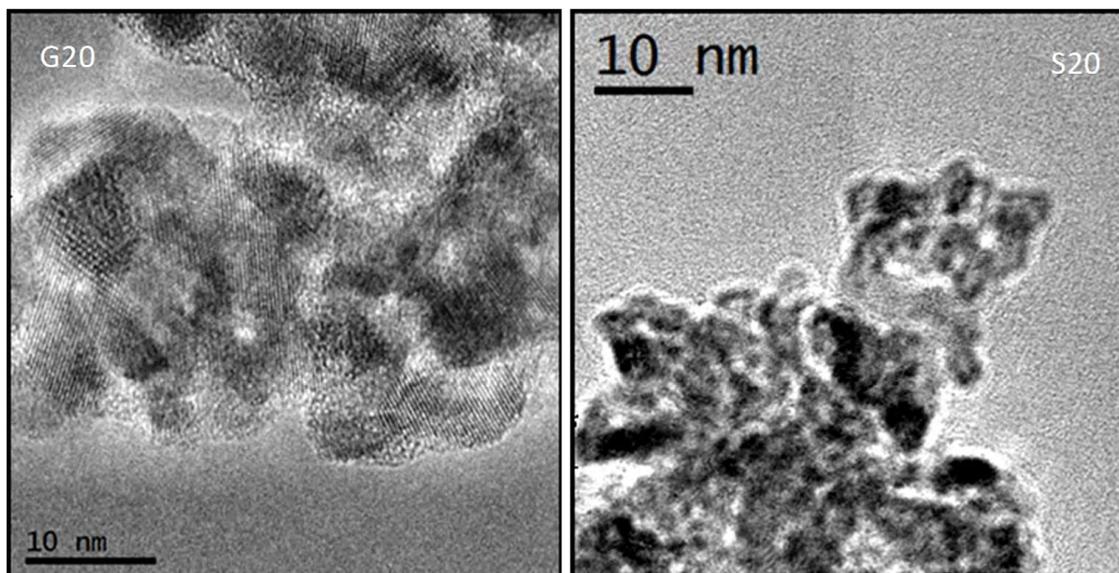


Figura 4.51. Micrografías de las muestras S15 y S20 sintetizadas por sol-gel tratadas a 400°C.

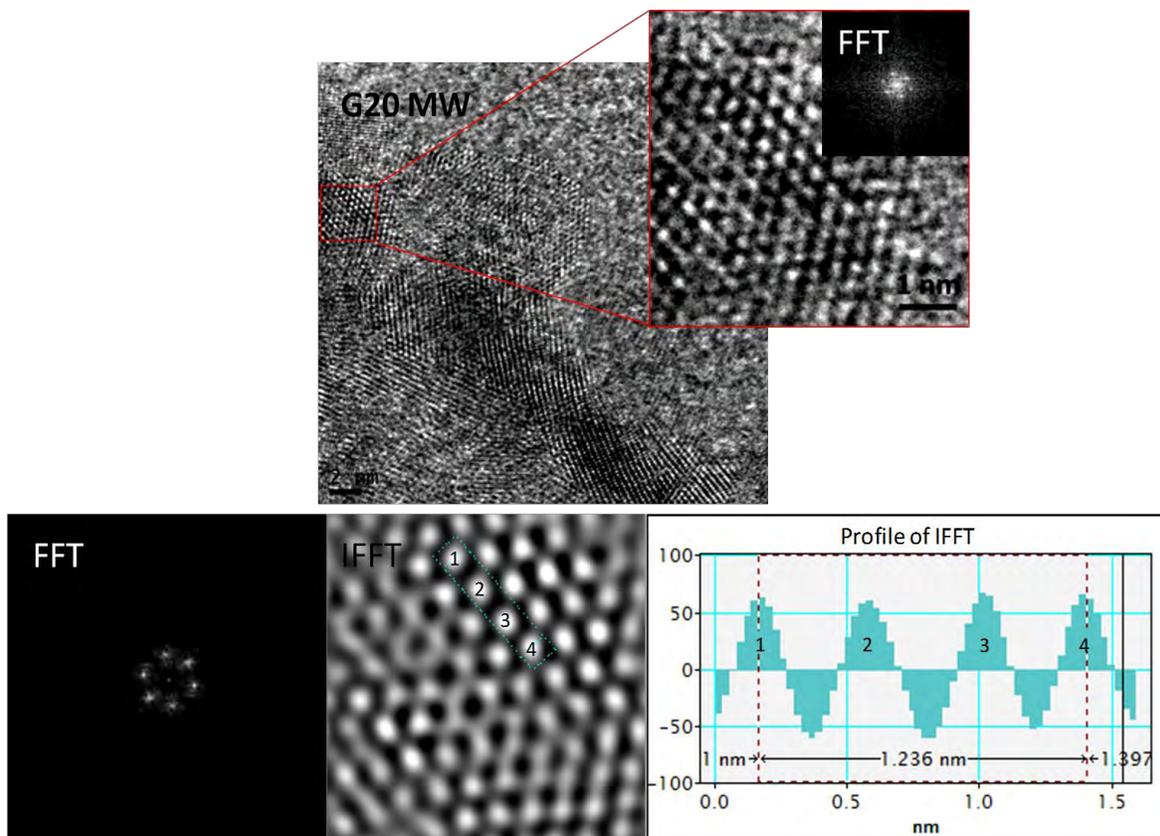


Figura 4.52. Metodología para la obtención del parámetro de red de la muestra G20 obtenida mediante síntesis asistida por microondas.

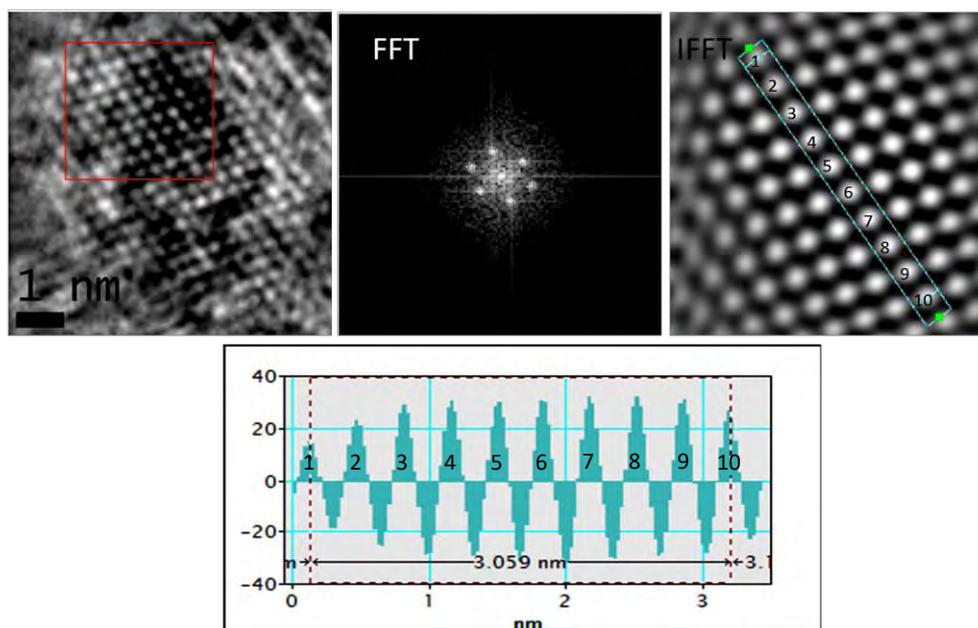


Figura 4.53. Distancia interplanar y parámetro de red de la muestra S20 obtenida por síntesis asistida por microondas.

4.8 PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA CERIA DOPADA $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\delta}$

La conductividad iónica y/o electrónica es una característica fundamental para los materiales que serán utilizados en celdas de combustible, el electrolito debe tener una elevada conductividad iónica con nula (o muy baja) conductividad electrónica. Mediante medidas AC es posible obtener un valor de las contribuciones del grano/bulto, la frontera de grano así como la conductividad total asociada al material ($\sigma_{\text{TOT}} = \sigma_{\text{GRANO}} + \sigma_{\text{FRONTERA GRANO}}$).

Las mediciones realizadas por espectroscopía de impedancias fueron llevadas a cabo en aire, con un voltaje inicial aplicado de 100 mV en el rango de frecuencias de $10^{-2} - 10^7$ Hz y temperaturas entre $200 - 700^\circ\text{C}$. En el intervalo de $200 - 300^\circ\text{C}$ todas las muestras exhibieron dos semicírculos en la región de frecuencias altas e intermedias con una cola a bajas frecuencias. La identificación de los distintos procesos involucrados fue obtenida gracias al valor de las capacitancias asociadas a cada uno de ellos; los arcos de frecuencia intermedia ($10^{-7} - 10^{-8}$ F) corresponden a las fronteras de grano, mientras que los arcos a altas frecuencias ($10^{-10} - 10^{-11}$ F) son asociados al grano/bulto. A medida que se aumentó la temperatura, en el rango de $300 - 700^\circ\text{C}$, la contribución del grano/bulto desaparece, dando paso a las contribuciones de frontera de grano e interfaz electrodo/electrolito ($10^{-3} - 10^{-4}$ F); en todos los compuestos se observó que la conductividad asociada a la frontera de grano domina el proceso de conducción. La influencia de la frontera de grano varía mucho de un material a otro, incluso de una técnica de síntesis a otra, por lo cual fue necesario llevar a cabo el análisis de cada una de las contribuciones.

4.8.1 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por el método Pechini.

Se realizaron mediciones de impedancia en las muestras selectas G15, G20, S15 y S20 obtenidas por el método sol-gel Pechini sinterizadas a 1400°C y 1450°C por 4½h. Los datos de impedancia fueron modelados por medio de circuitos equivalentes utilizando el software ZView 3.3. Esta representación gráfica es indispensable para poder calcular los valores de la resistencia del grano y frontera de grano R_g y R_{gb} a través del modelado de las gráficas de impedancias por medio de dos elementos R-CPE conectados en serie, donde CPE denota un elemento de fase constante, Sección 2.6.1.

La Figura 4.54, muestra la respuesta típica de los ceratos dopados obtenidos por el método de sol-gel, en particular la gráfica Nyquist corresponde a la muestra S20 sinterizada a 1450°C . En ella se muestran las contribuciones del grano ($C \sim 10^{-10} - 10^{-11}$ F), frontera de grano ($C \sim 10^{-8}$ F) e interfase electrodo/electrolito ($C \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ F) en el intervalo de temperaturas entre $250 - 300^\circ\text{C}$, así como el circuito equivalente asociado a esta muestra policristalina.

Así mismo, podemos observar los gráficos de Bode correspondientes a dichas contribuciones, el gráfico de frecuencias vs $|Z|$ nos indica las frecuencias de resonancia máximas $\omega_{\text{máx}}$, teniendo en cuenta que en la semicircunferencia del grafico Nyquist el máximo cumple con la relación $\omega_{\text{máx}}RC = 1$. Del gráfico de frecuencias vs θ es posible obtener la frecuencia característica asociada a la contribución del grano la cual se observa se encuentra en la región de las frecuencias intermedias ($10^1 - 10^4$ Hz) y la contribución asociada a la frontera de grano en la región de las altas frecuencias ($10^5 - 10^7$ Hz). Los procesos de transporte o de huecos son más rápidos por lo que se producen a elevadas frecuencias, tal es el caso del transporte iónico en la ceria dopada con samario. Este tipo de compuestos muestra una contribución mayoritaria en la frontera de grano tal como se observa en el grafico Nyquist, concordando con reportes anteriores para estos materiales en la literatura.

Las gráficas de impedancias son modeladas utilizando circuitos eléctricos. Los componentes eléctricos (resistores, capacitores, inductores, etc) y algunos componentes que no cuentan con análogos eléctricos (elementos de fase constante CPE, impedancia de Warburg W, etc) se ajustan a las características físicas de los materiales medidos. En este trabajo se ajustaron los semicírculos obtenidos por medio de dos elementos R-CPE en paralelo conectados en serie, Figura 4.55. La Figura 4.56a muestra la gráfica de impedancias para las muestras selectas medidas a 300°C. Los ajustes para S20 se muestran en el gráfico insertado. En la Figura 4.56b se observan los diagramas obtenidos al realizar distintos tratamientos térmicos sobre la muestra S20; también es posible observar las respuestas de las contribuciones de grano y frontera de grano con sus frecuencias características y capacitancias asociadas a cada una de las contribuciones.

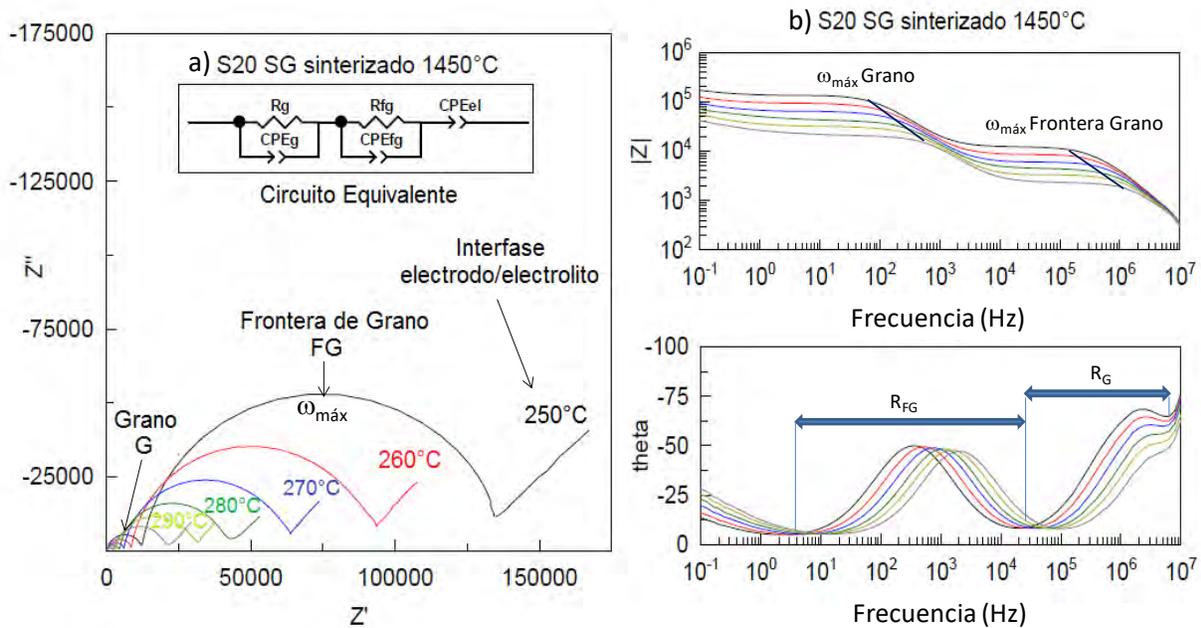


Figura 4.54. a) Grafica Nyquist y b) gráficos de Bode de la muestra S20 sinterizada a 1450°C sometida a distintas temperaturas.

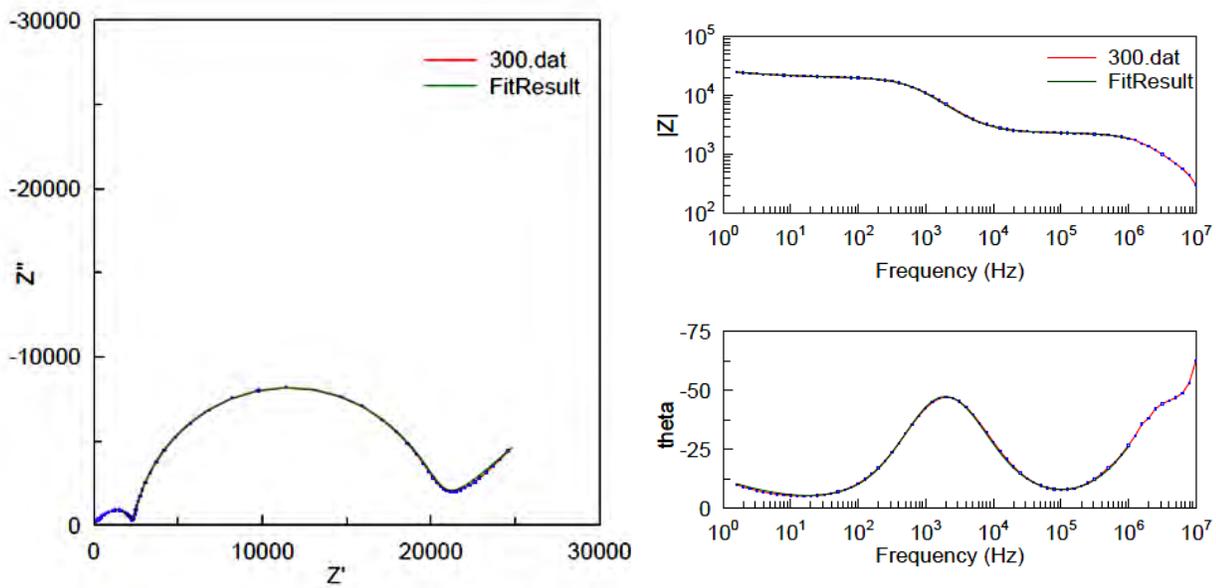


Figura 4.55. Ajuste experimental modelado con circuitos equivalentes.

Figura 4.56. a) Gráficas de impedancia de las muestras selectas. Para S20: b) ajuste/circuito equivalente a 300°C y c) gráficos de impedancia a distintas temperaturas.

La adición de los dopantes de Gd y Sm en la ceria incrementa la conductividad en los materiales. En este trabajo, realizamos el análisis de conductividad de las soluciones sólidas sinterizadas a 1400°C y 1450°C. Por medio del gráfico de Arrhenius $\ln \sigma$ vs $1/T$ fue posible determinar la energía de activación del sistema E_a . La Figura 4.57 muestra en detalle la obtención de la energía de activación del sistema. En el caso de que el gráfico sea $\log \sigma T$ vs $1000/T$, la energía de activación podrá encontrarse de acuerdo a la ecuación

$$E_a = -2.3 m \cdot k_B \cdot 1000 \quad \text{Ec. 4.4}$$

Los gráficos de Arrhenius fueron realizados al medir cada una de las muestras en función de la temperatura, inicialmente en el intervalo de 200 – 300°C con rampa de 10°C, estabilizando el sistema entre cada medición. En estas gráficas se observan las contribuciones del grano y frontera de grano. El intervalo de 300 – 500°C, con rampas de 50°C, permite obtener las contribuciones de la frontera de grano e interfase electrodo/electrolito. Al observar que el semicírculo asociado a la frontera de grano comienza a desaparecer, se realizan mediciones incrementando lentamente la temperatura en pasos de 5 – 10°C para obtener un mayor número de datos, asociando a estas mediciones la máxima conductividad del sistema.

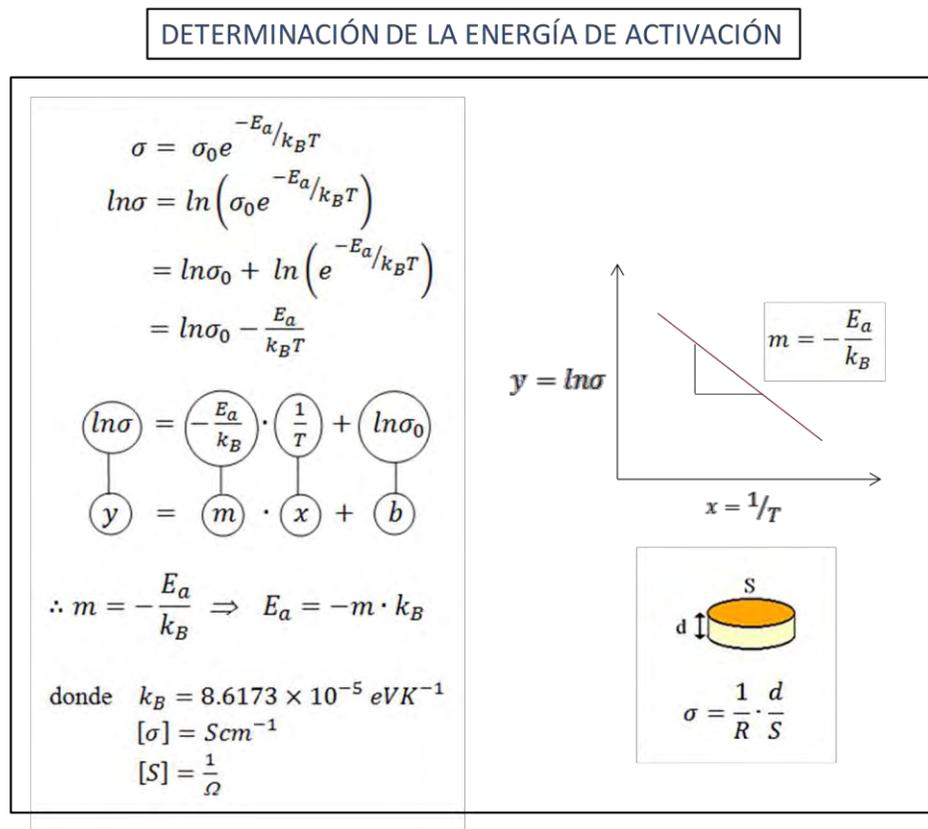


Figura 4.57. Determinación gráfica de la energía de activación E_a a partir del gráfico de Arrhenius.

Posteriormente se analizaron los semicírculos y se obtuvo la resistencia asociada a cada contribución. Se calculó la conductividad para cada temperatura utilizando la ecuación

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{S} \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde R corresponde a la resistencia asociada al grano, frontera de grano o total en Ω , y d/S es el factor geométrico en cm de la muestra antes de enmascarillar la pastilla, Sección 2.6.1.

La grafica 4.58a, muestra las contribuciones del grano, frontera de grano y total de la muestra G15 sinterizada a 1450°C. En ella observamos que la contribución del grano surge a bajas temperaturas ($\leq 300^\circ\text{C}$) con una conductividad y energía de activación menores a las contribuciones asociadas a la frontera de grano. Así mismo, al sinterizar las muestras a 1400°C y 1450°C, se calcularon energías de activación en el intervalo 0.90 – 1.15 eV, Figuras 4.58b y 4.58c. Las energías de activación encontradas en este trabajo se hallaron dentro de los valores previamente reportados [6, 11-21], sin embargo, las conductividades iónicas fueron uno o dos órdenes de magnitud mayores que los valores reportados anteriormente junto con una importante respuesta en las temperaturas intermedias (500 – 700°C).

Si bien las energías de activación son normales, debido a la buena homogeneidad, a la alta densidad los materiales y la baja deformación en su superficie, así como la adición de dopantes que aumenta los parámetros de red y el volumen de la celda, se produce una menor contribución de esfuerzo local que facilita la difusión de los iones oxígeno a través de la red mejorando la conductividad del sistema.

La adición de dopantes a la ceria incrementa la conductividad del sistema, mostrando mayor conductividad para iones que cuentan con la mínima diferencia en tamaño, tales como el samario y el gadolinio [22-24], en los cuales el radio iónico decrece en el orden: $\text{Sm}^{3+}(1.079 \text{ \AA}) > \text{Gd}^{3+}(1.053 \text{ \AA}) > \text{Ce}^{4+}(0.970 \text{ \AA})$ [25]. En aire, la mayor contribución en la conductividad total de los compuestos basados en ceria se debe a conductividad iónica (>99.5%) y el resto a la conductividad electrónica [26-27]. Para distintas composiciones de ceria, diversos autores han reportado valores de conductividad iónica, para $\sigma_{\text{G15}} = 4.07 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (700°C) [28], $\sigma_{\text{G20}} = 5.53 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (800°C)[29], $\sigma_{\text{S15}} = 2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (800°C)[30] y $\sigma_{\text{S20}} = 9.45 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (800°C)[29].

Cuando las muestras presentan el arco más pequeño correspondiente a la frontera de grano, es posible determinar la conductividad máxima del sistema puesto que $\sigma \propto R^{-1}$. De esta manera se calcularon las conductividades máximas asociadas a cada una de las soluciones sólidas seleccionadas.

Para la muestra G20 sinterizada a 1400°C $\sigma_{G20} = 4.41 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (730°C) mientras que para la muestra S20 fue de $\sigma_{S20} = 3.06 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (580°C). Al sinterizar a 1450°C se encontraron los siguientes valores de conductividad máxima: $\sigma_{G15} = 4.11 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (730°C), $\sigma_{G20} = 1.26 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (660°C), $\sigma_{S15} = 8.07 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (670°C) y $\sigma_{S20} = 1.88 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (615°C).

Figura 4.58. Gráficos de Arrhenius. a) Conductividad de grano, frontera de grano y total de la muestra G15 sinterizada a 1450°C y, conductividad total para las muestras sinterizadas a:
a) 1400°C y c) 1450°C.

Fue posible observar que las conductividades asociadas a los compuestos fue $\sigma \sim \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ en el intervalo 615 – 730°C, uno o dos órdenes de magnitud mayor a los encontrados en la literatura para los valores previamente reportados [15, 17, 29-35].

Cabe señalar, que las contribuciones asociadas al grano/bulto se observan hasta los 210°C y las de frontera de grano a temperaturas no mayores a 730°C, incluso, algunas muestras como el S20 sinterizado a 1400°C, deja de presentar esta contribución a los 580°C. Al ser sinterizado a 1450°C, la muestra exhibe una conductividad de $3.55 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 600°C, un orden de magnitud más alto que la conductividad del G20, $3.22 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a la misma temperatura.

4.8.2 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por el método de combustión.

En esta tesis se analizaron las muestras correspondientes a las soluciones sólidas selectas sintetizadas por el método de combustión. Con el propósito de efectuar una comparación entre los distintos métodos de síntesis, se realizaron las temperaturas de sinterización de 1400 y 1450°C. De igual manera, los datos de impedancia fueron modelados por circuitos equivalentes utilizando el software ZView 3.3. La Figura 4.59, corresponde a la gráfica Nyquist de la muestra G15 sinterizada a 1450°C al variar la temperatura en el intervalo de 230 – 300°C cada 10°C, se observaron las contribuciones correspondientes al grano/bulto a altas frecuencias ($10^{-10} - 10^{-11} \text{ F}$) y la frontera de grano a frecuencias intermedias ($10^{-7} - 10^{-8} \text{ F}$). La contribución de frontera de grano desaparece alrededor de los 510°C ($\sigma_{\text{TOT}} = 8.94 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) dejando solamente la contribución interfaz electrodo/electrolito ($10^{-3} - 10^{-4} \text{ F}$).

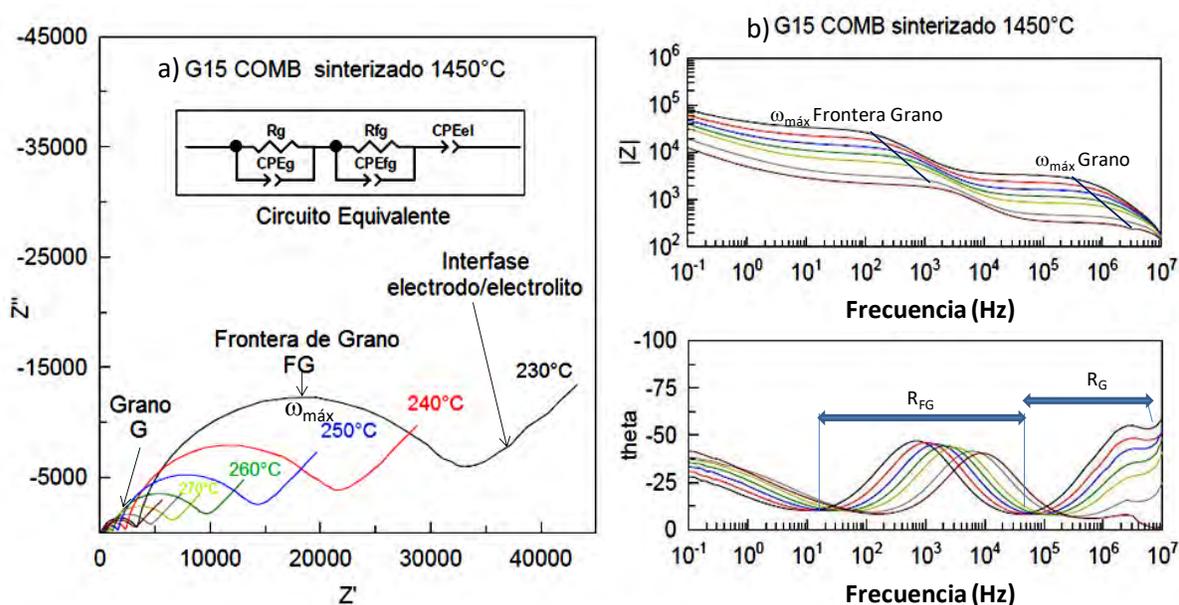


Figura 4.59. a) Grafica Nyquist de la muestra G15 sinterizada a 1450°C sometida a distintas temperaturas y b) gráficos de Bode.

Las muestras G20 y S20 fueron sinterizadas a 1400°C y 1450°C y analizadas por espectroscopía de impedancias, mientras que las muestras G15 y S15 sólo fueron analizadas a la temperatura de sinterización de 1450°C. Se observó que la contribución de la frontera de grano nuevamente rige la conductividad en este tipo de materiales, de manera análoga a los materiales sintetizados por Sol-Gel. Las muestras sinterizadas a 1400°C presentan energías de activación en el intervalo de energías 0.94 – 1.06 eV, mientras que a 1450°C muestran energías entre 0.87 – 1.08 eV, energías de activación más bajas, debido a la mejor densidad de los compuestos.

Las conductividades máximas obtenidas para las muestras sinterizadas a 1400°C fueron $\sigma_{G20} = 5.55 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (630°C) y $\sigma_{S20} = 7.70 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (605°C), mientras que al sinterizar a 1450°C obtenemos que $\sigma_{G15} = 8.94 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (510°C), $\sigma_{G20} = 2.90 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (525°C), $\sigma_{S15} = 9.25 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (515°C) y $\sigma_{S20} = 4.88 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (550°C).

La conductividad iónica se observó alrededor de 600°C para las muestras sinterizadas a 1400°C mientras que para las muestras sinterizadas a 1450°C las contribuciones se observaron entre 510 – 550°C; esto debido a la mayor densidad de los compuestos ($\Delta\rho_{\text{rel}} \sim 2 - 4\%$), lo cual disminuyó ligeramente su energía de activación Figura 4.60.

Figura 4.60. Gráficas de Arrhenius de las muestras selectas sinterizadas a: a) 1400°C y b) 1450°C.

4.8.3 Conductividad del grano, frontera de grano, conductividad total del sistema y energía de activación de los compuestos obtenidos por la síntesis asistida por microondas.

Para las muestras G15, G20, S15 y S20 sinterizadas a 1400 – 1450°C obtenidas por medio de la síntesis asistida por microondas se observaron las contribuciones asociadas al grano y frontera de grano en el intervalo de 200 – 710°C, la Figura 4.61 muestra la respuesta de la muestra G15 a bajas temperaturas. Las muestras sinterizadas a 1400°C mostraron semicírculos hasta los 710°C, mientras que las muestras sinterizadas a 1450°C sólo hasta los 640 – 680°C; esto debido a la mejora en densidad de los compuestos, $\rho_{rel} \sim 89\%$ (1400°C) en comparación con $\rho_{rel} \sim 94\%$ (1450°C). Se realizaron los gráficos de Arrhenius para determinar la energía de activación. Se obtuvieron energías de 0.87 – 1.12 eV para las muestras sinterizadas a 1400°C, mientras que a 1450°C se encontraron en el intervalo de 0.83 – 1.12 eV, Figura 4.62. Nuevamente se observa un ligero descenso en la energía de activación debido a la densidad.

Las muestras sinterizadas a 1400°C muestran conductividades de $\sigma_{G20} = 7.34 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (710°C) y $\sigma_{S20} = 9.60 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (710°C), mientras que al estar sinterizadas a 1450°C presentan conductividades totales asociadas de $\sigma_{G15} = 2.29 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (650°C), $\sigma_{G20} = 3.31 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (650°C), $\sigma_{S15} = 1.70 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (680°C) y $\sigma_{S20} = 5.91 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (640°C).

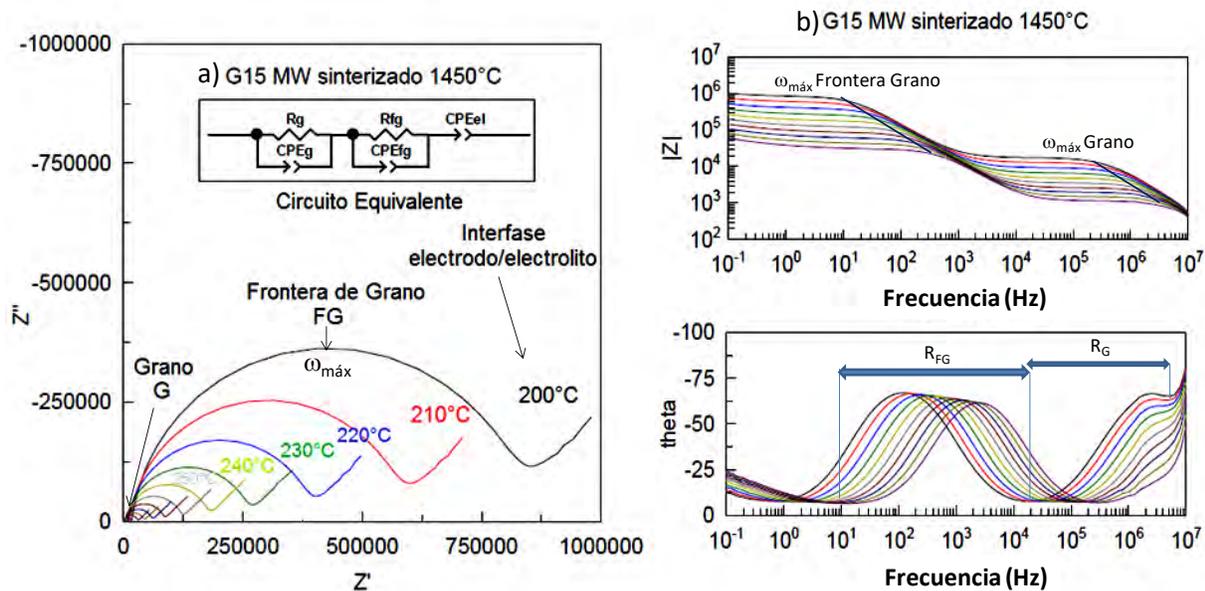


Figura 4.61. a) Grafica Nyquist de la muestra G15 obtenida por síntesis asistida por microondas sinterizada a 1450°C y b) gráficos de Bode.

Figura 4.62. Gráficas de Arrhenius de las muestras selectas realizadas por síntesis asistida por microondas sinterizadas a: a) 1400°C y b) 1450°C.

4.8.4 Conductividad relacionada a la microestructura

Los tamaños de grano y frontera de grano, Figura 4.46, son parámetros importantes debido a que gracias a ellos es posible determinar la conductividad relacionada a los efectos microestructurales del material por medio de la fórmula [34-35]:

$$\sigma_{gb} = \frac{d}{S} \frac{1}{R_{gb}} \left(\frac{\delta_g}{d_g} \right) \quad \text{Ec. 4.6}$$

donde el cociente (d/S) es el factor geométrico de la muestra, R_{gb} es la resistencia asociada a la frontera de grano (Sección 4.8), d_g representa el tamaño de grano medio y δ_g es el espesor medio del límite de grano. Según este modelo, si suponemos el mismo espesor de límite de grano para todas las muestras, la resistencia del límite de grano de las muestras con un tamaño de grano más pequeño debería ser más alta. Los valores obtenidos para d_g se encuentran entre $0.4 - 1.1 \mu\text{m}$ para las muestras sinterizadas a 1400°C , mientras que los valores de δ_g varían entre $14 - 73 \text{ nm}$, Figura 4.47, Tabla 4.13. Es por ello que el cociente $\delta_g/d_g \neq 1$. Podemos observar que la conductividad obtenida mediante el gráfico de Arrhenius presenta valores de $1 - 2$ órdenes de magnitud mayores en comparación con la conductividad obtenida mediante la Ec. 4.3, la cual representaría un resultado más realista de la conducción al considerar los efectos microestructurales de la muestra, Sección 2.6.2, sin embargo, los valores obtenidos en la Tabla 4.13 muestran conductividades $1 - 2$ órdenes más bajas que las obtenidas por medio de la técnica de espectroscopía de impedancias, debido a que las micrografías de AFM fueron obtenidas a temperatura ambiente $T_{\text{amb}} \sim 25^\circ\text{C}$ y los procesos de conducción se activan térmicamente, favoreciendo el aumento en la misma a partir de los 200°C .

Tabla 4.13. Conductividad iónica de las muestras G20, S20, tomando en cuenta su microestructura.

MUESTRA	TEMPERATURA DE SINTERIZADO (°C)	d_g (nm)	δ_g (nm)	d/A (cm)	R_{gb} (Ω)	σ_{gb} (Scm^{-1})
G20 SG	1400	1118	63	0.1387	7.8324	9.98×10^{-4}
S20 SG	1400	853	58	0.1354	23.7340	3.88×10^{-4}
G20 MW	1400	615	57	0.1769	3.2005	5.12×10^{-3}
S20 MW	1400	653	31	0.2894	33.759	4.07×10^{-4}
G20 COMB	1400	530	28	0.1399	2.5600	2.88×10^{-3}
S15 COMB	1450	1086	14	0.2426	9.6448	3.24×10^{-4}
S20 COMB	1400	624	73	0.1972	3.4451	6.69×10^{-4}

4.8.5 Comparación de resultados

Con el objetivo de observar los parámetros físicos que intervienen en las propiedades de transporte y el cambio en conductividades y energía de activación de los sistemas, se realizó una comparación de estas propiedades en las muestras sintetizadas por los distintos métodos. Así mismo, se compararon muestras de la misma composición química, sinterizadas a la misma temperatura.

En las muestras de composición G20 sinterizadas a 1400°C se observó que la energía de activación más baja corresponde a la muestra sintetizada por el método de combustión $E_{aCOMB}= 1.065$ eV, si bien esta muestra corresponde a la densificación relativa más baja ($\rho_{rel} \sim 85\%$), el tamaño de grano es el más pequeño 0.2 – 1 μm . Las muestras realizadas por sol-gel y microondas cuentan con densidades relativas similares y energías de activación similares; $E_{aSG}= 1.111$ eV, $E_{aMW}= 1.126$ eV; sin embargo existe una pequeña diferencia en la muestra de microondas, debida nuevamente al tamaño de grano de la muestra, 0.5 – 1 μm para microondas y 0.5 – 1.5 μm para sol-gel, Figura 4.63a.

Las muestras correspondientes a la composición S20 sintetizadas a 1400°C, muestran el mismo patrón que las muestras G20; nuevamente el método de combustión mostró la menor energía de activación $E_{aCOMB}=1.029$ eV seguido de la síntesis asistida por microondas $E_{aMW}= 1.022$ eV y por último, la síntesis realizada por sol-gel $E_{aSG}= 1.054$ eV; para la muestra de combustión la densidad relativa fue 84% con tamaños de grano de 0.2 – 1 μm , la de microondas contó con una densidad relativa de 92% con tamaños de grano de 0.2 – 1 μm y la obtenida por sol-gel tuvo una densidad relativa de 94% con tamaños de grano de 0.5 – 3 μm , Figura 4.63b,Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Energías de activación asociadas a las contribuciones de grano/bulto, frontera de grano y total de las muestras G20 y S20 obtenidas por distintos métodos de síntesis, sinterizadas a 1400°C.

Método de Síntesis	Contribución	Energía de Activación (eV)	
		G20	S20
Sol-Gel	Grano	1.089	0.902
	Frontera Grano	1.110	1.043
	Total	1.111	1.054
Microondas	Grano	0.960	0.872
	Frontera Grano	1.124	1.020
	Total	1.126	1.022
Combustión	Grano	0.984	0.947
	Frontera Grano	1.061	1.013
	Total	1.065	1.029

Las muestras sinterizadas a 1450°C arrojaron los siguientes resultados, Tabla 4.15: La ceria dopada al 15% con gadolinio sintetizada por microondas muestra la energía de activación total más baja, $E_{aMW}=0.961\text{eV}$ seguida del compuesto sintetizado por combustión, $E_{aCOMB}=1.058\text{ eV}$ y, finalmente, el compuesto obtenido por sol-gel $E_{aSG}=1.091\text{ eV}$. El compuesto sintetizado por microondas tuvo $\rho_{rel}\sim 92\%$, con tamaños de granos entre 2 – 4 μm , el de combustión $\rho_{rel}\sim 85\%$ y granos de 0.5 – 1 μm y el de sol-gel $\rho_{rel}\sim 97\%$ con granos de 1 – 4 μm , Figura 4.63c.

La muestra G20 sintetizada por microondas presentó la energía de activación más baja, $E_{aMW}= 1.070\text{ eV}$ con $\rho_{rel}\sim 92\%$ y granos de 1 – 3 μm , seguida de la muestra sintetizada por combustión $E_{aCOMB}= 1.072\text{ eV}$, con $\rho_{rel}\sim 87\%$ y granos de 0.5 – 2.5 μm y finalmente la muestra por sol-gel contó con una $E_{aSG}= 1.155\text{ eV}$, con $\rho_{rel}\sim 96\%$ y granos de 1 – 5 μm , Figura 4.63d.

De manera similar, la muestra S15 sintetizada por microondas contó con la energía de activación más baja $E_{aMW}= 0.998\text{ eV}$, con $\rho_{rel}\sim 93\%$ y granos de 1 – 2.5 μm , seguida de la muestra obtenida por combustión $E_{aCOMB}= 1.007\text{ eV}$, con $\rho_{rel}\sim 89\%$ y granos de 0.25 – 1 μm y finalmente la muestra realizada por sol-gel con una $E_{aSG}= 1.090\text{ eV}$, con $\rho_{rel}\sim 98\%$ y granos de 1 – 5 μm , Figura 4.63e.

Finalmente, la muestra S20 obtenida por síntesis asistida por microondas mostró la menor energía de activación, $E_{aMW}= 1.031\text{ eV}$ con $\rho_{rel}\sim 94\%$ y granos de 1 – 4 μm , seguida de la muestra sintetizada por sol-gel $E_{aSG}= 1.078\text{ eV}$, con $\rho_{rel}\sim 96\%$ y granos de 1 – 5 μm y finalmente la muestra sintetizada por combustión $E_{aCOMB}= 1.088\text{ eV}$, con $\rho_{rel}\sim 86\%$ y granos de 0.5 – 1.5 μm , Figura 4.63f.

De lo anterior es posible concluir, que los compuestos obtenidos por el método de combustión sinterizados a 1400°C presentaron las energías de activación más bajas, seguidos de los compuestos obtenidos por microondas y finalmente los obtenidos por el método de sol-gel Pechini. Se observa que el tamaño de grano es el parámetro más significativo en la reducción de la energía de activación, seguido de la densidad asociada a cada compuesto.

Al aumentar la temperatura de sinterización 50°C, se observó que las mejores energías de activación correspondieron a las muestras obtenidas por microondas; estas muestras contaron con menores tamaños de grano que las muestras obtenidas por sol-gel y mejor densificación que las muestras obtenidas por combustión.

Figura 4.63. Gráfica de Arrhenius y energías de activación asociadas dependiendo del método de síntesis utilizado para: a) G20 (1400°C), b) S20 (1400°C), c) G15 (1450°C), d) G20 (1450°C), e) S15 (1450°C) y f) S20 (1450°C).

Tabla 4.15. Energías de activación asociadas a las contribuciones de grano/bulto, frontera de grano y total de las muestras selectas obtenidas por distintos métodos, sinterizadas a 1450°C.

Método de Síntesis	Contribución	Energía de Activación (e V)			
		G15	G20	S15	S20
Sol-Gel	Grano	1.090	1.036	1.116	0.940
	Frontera Grano	1.076	1.138	1.072	1.070
	Total	1.091	1.155	1.090	1.078
Microondas	Grano	0.832	0.909	0.940	0.963
	Frontera Grano	0.958	1.125	0.996	1.025
	Total	0.961	1.070	0.998	1.031
Combustión	Grano	1.026	1.053	0.877	0.983
	Frontera Grano	1.042	1.043	0.976	1.080
	Total	1.058	1.072	1.007	1.088

La relación de la temperatura de sinterizado con la energía de activación se muestra en la Figura 4.64, en ella es posible apreciar los gráficos de Arrhenius asociados a las muestras sinterizadas a 1400°C y 1450°C por composición y método de síntesis utilizado. Se observa que la energía de activación de los compuestos queda prácticamente inalterable, mostrando pequeñas variaciones en todos los casos entre 0.004 – 0.03 eV al aumentar la temperatura de sinterización, sin embargo al comparar estos resultados con los de la Tabla 4.16, observamos que los compuestos obtenidos por sol-gel Pechini muestran en general los valores de conductividad más altos, seguidos de los compuestos obtenidos por microondas y finalmente los obtenidos por el método de combustión.

Fue posible observar que, en general, las muestras analizadas en este trabajo de tesis presentaron valores de conductividad iónica entre 1 – 2 órdenes de magnitud mayores en el intervalo de 600 – 700°C ($\sigma \sim \times 0.1 \text{ Scm}^{-1}$) con respecto a los valores reportados anteriormente. En estos trabajos se alcanzan valores similares de conductividad hasta los 1000°C [15, 17], mientras que en este trabajo se logran aproximadamente a los 600°C, por lo cual rebajamos la temperatura necesaria para la obtención de estas conductividades entre 300 – 400°C.

Es muy importante destacar que la utilización de estos compuestos como electrolitos en las *SOFC-IT*, requieren de microestructuras con tamaños de grano lo suficientemente pequeños para garantizar una alta estabilidad mecánica, buena densificación para evitar una combustión interna pero que a su vez tengan una conductividad iónica adecuada; en este sentido podemos concluir que los mejores materiales para ser utilizados como electrolitos sólidos serían aquellos sintetizados mediante sol-gel, que si bien cuentan con tamaños de grano grande, cuentan con la mejor densidad y conductividad iónica a temperaturas intermedias, seguidos de los compuestos realizados por microondas y por último los sintetizados por combustión.

Figura 4.64. Gráfica de Arrhenius asociada a las muestras sinterizadas a 1400°C y 1450°C por composición y método de síntesis utilizado.

Tabla 4.16. Conductividad máxima asociada a las muestras selectas obtenidas por distintos métodos de síntesis, sinterizadas a 1400 y 1450°C.

Método de Síntesis	Temperatura de sinterización	Conductividad iónica Máxima (Scm ⁻¹)			
		G15	G20	S15	S20
Sol-Gel	1400°C	4.1×10 ⁻² (615°C)	4.41×10 ⁻¹ (730°C)	1.32×10 ⁻² (600°C)	3.06×10 ⁻² (580°C)
	1450°C	4.11×10 ⁻¹ (730°C)	1.26×10 ⁻¹ (660°C)	8.07×10 ⁻² (670°C)	1.88×10 ⁻¹ (615°C)
Microondas	1400°C	7.1×10 ⁻² (510°C)	7.34×10 ⁻² (710°C)	6.02×10 ⁻² (540°C)	9.60×10 ⁻² (710°C)
	1450°C	2.29×10 ⁻¹ (650°C)	3.31×10 ⁻¹ (650°C)	1.70×10 ⁻¹ (680°C)	5.91×10 ⁻² (640°C)
Combustión	1400°C	1.2×10 ⁻³ (480°C)	5.55×10 ⁻² (630°C)	1.94×10 ⁻² (525°C)	7.70×10 ⁻² (605°C)
	1450°C	8.94×10 ⁻³ (510°C)	2.90×10 ⁻² (525°C)	9.25×10 ⁻² (515°C)	4.88×10 ⁻² (550°C)

Las muestras presentan valores de conductividad 1 – 2 órdenes de magnitud mayor con respecto a los valores reportados anteriormente en el rango de las temperaturas intermedias.

Valores similares de conductividad se observan hasta los 1000°C, mientras que en este trabajo se obtienen a partir de los 600°C.

Se redujo la temperatura necesaria para la obtención de una conductividad adecuada entre 300 – 400°C para los electrolitos basados en ceria dopados con gadolinio y samario.

BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 4

- [1] Mikrajuddin A and Khairurrijal. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi* **1** (2008) 28-32.
- [2] Gil V, Tartaj J and Moure C. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **48** (2009) 69–76.
- [3] West AR. *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley & Sons (1985) 142.
- [4] Pavasupree S, Suzuki Y, Pivsa-Art S and Yoshikawa S. *Ceram. Int.* **31** (2005) 959.
- [5] Pan C, Zhang D and Shi L. *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 1298.
- [6] Prado-Gonjal et. Al. *J. Power Sources* **209** (2012) 163-171.
- [7] He Y. *Powder Technol.* **155** (2005) 1.
- [8] Mahata T et. al. *J. Alloys Compd.* **391** (2005) 129-135.
- [9] Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M and Yano M. *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) 195-200.
- [10] Digital Micrograph 3.4 User's Guide, GATAN, Inc. USA (1999).
- [11] Wei Lai. PhD Thesis. CalTech (2007).
- [12] Acharya SA et. al. *Solid State Ionics* **260** (2014) 21-29.
- [13] Gihnyun K et. al. *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 1571-1587.
- [14] Fu YP. *Ceram. Int.* **34** (2008) 2051-2057.
- [15] Mogensen M, Sammes NM and Thompsett GA. *Solid State Ionics* **129** (2000) 63–94.
- [16] Steele BCH. *Solid State Ionics* **129** (2000) 95–110.
- [17] Huang W, Shuk P and Greenblatt M. *Solid State Ionics* **100** (1997) 23–7.
- [18] Sanghavi R, Devanathan R, Nandasiri MI, Kuchibhatla S, Kovarik L, Thevuthasan S and Prasad S, *Solid State Ionics* **204** (2011) 13–19.
- [19] Thangadurai V and Weppner W. *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1577–1585.
- [20] Lübke S and Wiemhöfer HD. *Solid State Ionics* **117** (1999) 229-243.
- [21] Bellino MG, Lamas DG, et. al. *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 107–113.
- [22] Schwarz K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** (10) (2006) 3497.
- [23] Andersson DA, Simak SI, Skorodumova NV, Abrikosov IA and Johansson B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** (10) (2006) 3518–3521.
- [24] Yahiro H, Eguchi K and Arai H. *Solid State Ionics* **36** (1–2) (1989) 71–75.
- [25] Shannon RD. *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- [26] Inaba H and Tagawa H. *Solid State Ionics* **83** (1996) 1-16.
- [27] Christie GM and Van Berkel FPF. *Solid State Ionics* **83** (1996) 17-27.
- [28] Zhang TS, Ma J, Cheng H and Chan SH. *Mater Res Bullet* **41** (2006) 563–568.
- [29] Alvarado-Flores J and Ávalos-Rodríguez L. *Rev. Mex. Fis.* **59** (2013) 66–87.
- [30] Chen M, Kim BH, Xu Q, et. al. *Ceram. Int.* **35** (2009) 1335–1343.
- [31] Yao HC, Zhao XL, Chen X, Wang JC, Ge QQ, Wang JS and Li ZJ. *J. Power Sources* **205** (2012) 180–187.
- [32] Dong Y, Hampshire S, Zhou J, Dong X, Lin B and Meng G. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** (2011) 2365–2376.
- [33] Liang J *Electrochim. Acta* **178** (2015) 321–328.
- [34] Christie GM and van Berkel FPF. *Solid State Ionics* **83** (1996) 17-27.
- [35] Abrantes JCC, Labrincha JA and Frade JR. *J. European. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1603-1609.

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

- Figura 4.1. Difractogramas de las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 30$) sintetizadas por sol-gel Pechini.
- Figura 4.2. Difractogramas de las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 30$) sintetizadas por sol-gel, tratadas a 400°C.
- Figura 4.3. Desplazamiento de los picos debido a la sustitución del Ce^{4+} por los cationes Sm^{3+} , Gd^{3+} .
- Figura 4.4. Difractogramas de las soluciones sólidas tratadas a 800°C dopadas con a) gadolinio y b) samario.
- Figura 4.5. Difractogramas de las soluciones sólidas tratadas a 1400°C correspondientes a) $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ y b) $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 30$).
- Figura 4.6. Evolución de los difractogramas de la muestra de ceria dopada con samario al 20% mol al someterse bajo distintos tratamientos térmicos.
- Figura 4.7. Difractogramas de las soluciones sólidas tratadas a 400°C por 4½ hr dopadas con a) gadolinio y b) samario, sintetizadas por el método de combustión.
- Figura 4.8. Difractogramas de las soluciones sólidas tratadas a 800°C por 4½ h dopadas con a) gadolinio y b) samario, sintetizadas por el método de combustión.
- Figura 4.9. Difractogramas de las soluciones sólidas dopadas con a) gadolinio y b) samario tratadas a 400°C por 6h obtenidas por la síntesis asistida por microondas.
- Figura 4.10. Soluciones precursoras utilizadas en los métodos de síntesis.
- Figura 4.11. Pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos del precursor de la solución sólida G20 obtenido por sol-gel Pechini.
- Figura 4.12. Pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos del precursor de la solución sólida S20 obtenido por sol-gel Pechini.
- Figura 4.13. Pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos del precursor de la solución sólida G20 obtenido por el método de combustión.
- Figura 4.14. Pérdida de masa y procesos endo/exotérmicos del precursor de la solución sólida S20 obtenido por el método de combustión.
- Figura 4.15. Análisis termogravimétrico del precursor utilizado en la síntesis asistida por microondas para la obtención de la solución sólida G20.
- Figura 4.16. Análisis termogravimétrico del precursor utilizado en la síntesis asistida por microondas para la obtención de la solución sólida S20.
- Figura 4.17. Análisis termogravimétrico de las muestras selectas bajo atmósfera de aire y N_2 .
- Figura 4.18. Isotermas de adsorción/desorción y gráficos BET para las muestras de ceria sintetizadas por el método de Pechini dopadas con a) gadolinio y b) samario.
- Figura 4.19. Isotermas de adsorción/desorción y gráfico BET obtenido para las muestras selectas de ceria dopada con gadolinio y samario, obtenidas por el método de combustión.
- Figura 4.20. Isotermas de adsorción/desorción y gráfico BET para las muestras selectas de ceria dopada con gadolinio y samario, obtenidas por síntesis asistida por microondas.

- Figura 4.21. Gráficos BET de las muestras a) G15, b) G20, c) S15 y d) S20 obtenidos por: sol-gel Pechini (SG), combustión (COMB) y síntesis asistida por microondas (MW).
- Figura 4.22. Comparación en la variación del diámetro de las pastillas selectas obtenidas por los distintos métodos al aumentar la temperatura.
- Figura 4.23. Compuestos selectos obtenidos por sol-gel, tratados a 400°C.
- Figura 4.24. Compuestos G15 y G20 obtenidos por sol-gel, tratados a 1400 y 1450°C.
- Figura 4.25. Compuestos S15 y S20 obtenidos por sol-gel, tratados a 1400 y 1450°C.
- Figura 4.26. Cálculo del tamaño promedio de grano de los compuestos obtenidos por sol-gel, tratados a 1450°C por 4½ h, utilizando el software estadístico IJ148.
- Figura 4.27. Micrografías de las composiciones selectas obtenidas por combustión, tratadas a 400°C por 4h.
- Figura 4.28. Micrografías de las composiciones G15 y G20 sinterizadas a 1400 y 1450°C obtenidas por combustión.
- Figura 4.29. Micrografías de las muestras S15 y S20 sinterizadas a 1400 y 1450°C sintetizadas por el método de combustión.
- Figura 4.30. Micrografías de las muestras selectas obtenidas por síntesis asistida por microondas, tratadas térmicamente a 400°C por 4½ h.
- Figura 4.31. Micrografías de las composiciones S15 y S20 sinterizadas a 1400 y 1450°C obtenidas por síntesis asistida por microondas.
- Figura 4.32. Micrografías de las composiciones S15 y S20 sinterizadas a 1400 y 1450°C obtenidas por síntesis asistida por microondas.
- Figura 4.33. Micrografías de la composición G15 obtenida por diferentes métodos de síntesis, sinterizadas a 1450°C.
- Figura 4.34. Micrografías de la composición G20 obtenida por diferentes métodos de síntesis, sinterizadas a 1450°C.
- Figura 4.35. Micrografías de la composición S15 obtenida por diferentes métodos de síntesis, sinterizadas a 1450°C.
- Figura 4.36. Micrografías de la composición S20 obtenida por diferentes métodos de síntesis, sinterizadas a 1450°C.
- Figura 4.37. Morfología superficial, en 3D, de las muestras G15 y S15 obtenidas por sol-gel.
- Figura 4.38. Imágenes de la morfología superficial de las muestras selectas a 400°C por 4½h obtenidas por el método sol-gel Pechini.
- Figura 4.39. Determinación del tamaño de partícula y rugosidad por medio del análisis por perfilometría.
- Figura 4.40. Morfología superficial de la muestra S15 al aumentar la temperatura partiendo de los polvos sintetizados (400°C) hasta la temperatura de sinterización (1450°C).
- Figura 4.41. Morfología superficial de las muestras selectas sinterizadas a 1400°C.
- Figura 4.42. Morfología superficial de las muestras selectas tratadas a 400°C, sintetizadas por el método de combustión.
- Figura 4.43. Morfología superficial de la muestra S15 al aumentar la temperatura desde el sintetizado a 400°C, hasta su sinterización a 1450°C.
- Figura 4.44. Morfología superficial de las muestras selectas a 400°C, obtenidas por síntesis asistida por microondas.
- Figura 4.45. Topografía de las muestras G15, G20, S15 y S20 sinterizadas a 1450°C.

- Figura 4.46. Obtención de los parámetros d_g (tamaño de grano) y δ_g (espesor de la frontera de grano) de la composición S15 obtenida por sol-gel, tratada a 1450°C.
- Figura 4.47. Obtención de los parámetros d_g y δ_g por medio de perfilometría.
- Figura 4.48. Micrografía de la composición G15 obtenida por sol-gel, tratada a 400°C por 4½ h.
- Figura 4.49. Micrografías de las composiciones S15 y S20 obtenidas por sol-gel, tratadas a 400°C por 4½ h.
- Figura 4.50. Micrografías de las composiciones G15 y S15 obtenidas por sol-gel, tratadas a 400°C. a) Aglomerado de cristalitos, b) patrones SAED y c) arreglos atómicos.
- Figura 4.51. Micrografías de las muestras S15 y S20 sintetizadas por sol-gel tratadas a 400°C.
- Figura 4.52. Metodología para la obtención del parámetro de red de la muestra G20 obtenida mediante síntesis asistida por microondas.
- Figura 4.53. Distancia interplanar y parámetro de red de la muestra S20 obtenida por síntesis asistida por microondas.
- Figura 4.54. a) Grafica Nyquist y b) gráficos de Bode de la muestra S20 sinterizada a 1450°C sometida a distintas temperaturas.
- Figura 4.55. Ajuste experimental modelado con circuitos equivalentes.
- Figura 4.56. a) Gráficas de impedancia de las muestras selectas. Para S20: b) ajuste/circuito equivalente a 300°C y b) gráficos de impedancia a distintas temperaturas.
- Figura 4.57. Determinación gráfica de la energía de activación E_a a partir del gráfico de Arrhenius.
- Figura 4.58. Gráficos de Arrhenius. a) Conductividad de grano, frontera de grano y total de la muestra G15 sinterizada a 1450°C y, conductividad total para las muestras sinterizadas a: b) 1400°C y c) 1450°C.
- Figura 4.59. a) Grafica Nyquist de la muestra G15 sinterizada a 1450°C sometida a distintas temperaturas y b) gráficos de Bode.
- Figura 4.60. Gráficas de Arrhenius de las muestras selectas sinterizadas a: a) 1400°C y b) 1450°C.
- Figura 4.61. a) Grafica Nyquist de la muestra G15 obtenida por síntesis asistida por microondas sinterizada a 1450°C y b) gráficos de Bode.
- Figura 4.62. Gráficas de Arrhenius de las muestras selectas realizadas por síntesis asistida por microondas sinterizadas a: a) 1400°C y b) 1450°C.
- Figura 4.63. Gráfica de Arrhenius y energías de activación asociadas dependiendo del método de síntesis utilizado para: a) G20 (1400°C), b) S20 (1400°C), c) G15 (1450°C), d) G20 (1450°C), e) S15 (1450°C) y f) S20 (1450°C).
- Figura 4.64. Gráfica de Arrhenius asociada a las muestras sinterizadas a 1400°C y 1450°C por composición y método de síntesis utilizado.
- Tabla 4.1. Tamaño promedio de cristalito calculado para las muestras sintetizadas por el método de Sol-Gel Pechini.
- Tabla 4.2. Tamaño promedio de cristalito calculado por medio de DRX para las distintas soluciones sólidas sintetizadas por el método de combustión.
- Tabla 4.3. Tamaño promedio de cristalito calculado por medio de DRX para las soluciones sólidas obtenidas mediante la síntesis asistida por microondas.

-
- Tabla 4.4. Valores de área superficial, diámetro medio de poro y tamaño de partícula de las muestras sintetizadas por el método Pechini.
- Tabla 4.5. Valores de área superficial, diámetro de poro, volumen medio y tamaño de partícula de las muestras sintetizadas por combustión.
- Tabla 4.6. Valores de área superficial, diámetro promedio de poro, volumen medio y tamaño de partícula de las muestras realizadas por la síntesis asistida por microondas.
- Tabla 4.7. Valores de área superficial, diámetro medio de poro, volumen medio y tamaño de partícula obtenidos por los distintos métodos de síntesis.
- Tabla 4.8. Variación en dimensión y peso de las muestras obtenidas por Sol-Gel Pechini al variar la temperatura.
- Tabla 4.9. Variación en dimensión y peso de las muestras realizadas por la síntesis asistida por microondas al variar la temperatura.
- Tabla 4.10. Variación en dimensión y peso de las muestras obtenidas por combustión.
- Tabla 4.11. Densidades teóricas, experimentales, relativas y tamaño de grano de las muestras sinterizadas a 1450°C por 4 ½ h.
- Tabla 4.12. Tamaño de grano y espesores de frontera de grano de las muestras sinterizadas a 1400°C por 4½ h.
- Tabla 4.13. Conductividad iónica de las muestras G20, S20 tomando en cuenta su microestructura.
- Tabla 4.14. Energías de activación asociadas a las contribuciones de grano/bulto, frontera de grano y total de las muestras G20 y S20 obtenidas por distintos métodos de síntesis, sinterizadas a 1400°C.
- Tabla 4.15. Energías de activación asociadas a las contribuciones de grano/bulto, frontera de grano y total de las muestras selectas obtenidas por distintos métodos, sinterizadas a 1450°C.
- Tabla 4.16. Conductividad máxima asociada a las muestras selectas obtenidas por distintos métodos de síntesis, sinterizadas a 1400 y 1450°C.



5 CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron polvos nanoestructurados de ceria dopada con samario y gadolinio de alta pureza utilizando los métodos de sol-gel Pechini SG, microondas MW y combustión COMB para las composiciones correspondientes a $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$, RE= Sm, Gd con $x = 0, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$.

Se utilizó exitosamente y por primera vez la síntesis de estado sólido asistida por microondas para la obtención de estos compuestos.

- Las síntesis se realizaron a baja temperatura: 400°C.
- El tiempo de obtención de los compuestos varió de acuerdo al método de síntesis utilizado:

SG: Se obtuvo en 48 h MW: Se obtuvo en 8 h COMB: Se obtuvo en tan solo 5h

En esta tesis se obtuvieron compuestos de ceria dopada de excelente calidad de manera rápida, económica y altamente reproducible.

- Todos los compuestos presentaron fase única con estructura cúbica tipo fluorita sin cambios de fase al incrementar la temperatura.
- Los tamaños de partícula observados mediante las diversas técnicas para las muestras sintetizadas a 400°C por 4 h en aire fueron:

SG: 7 – 10 nm MW: 8 – 15 nm COMB: 13 – 20 nm

A la temperatura de síntesis (400°C) el tamaño de cristalito y de partícula concordó entre sí.

- Las áreas superficiales obtenidas para los polvos sintetizados a 400°C en aire fueron:

SG: 75 – 110 m²g⁻¹ MW: 37 – 53 m²g⁻¹ COMB: 12 – 22 m²g⁻¹

Los compuestos sintetizados por Sol-Gel Pechini mostraron valores de área superficial, dentro de los valores máximos reportados para los compuestos de ceria dopada por diversos métodos de síntesis.

- Se obtuvieron excelentes densidades relativas a 1450°C por 4 h en aire:

SG: 96 – 98% MW: 92 – 94% COMB: 85 – 89%

- Fue posible determinar que una buena densificación depende de:
 - * Fase única
 - * Menor tamaño de partícula
 - * Baja aglomeración
 - * Menor diámetro de poro
 - * Compuestos homogéneos
- Las muestras sinterizadas a 1400°C mostraron las siguientes E_a :
SG: 0.902 – 1.111 eV MW: 0.872 – 1.126 eV COMB: 0.947 – 1.065 eV
- Las muestras sinterizadas a 1450°C tienen E_a :
SG: 0.940 – 1.155 eV MW: 0.832 – 1.070 eV COMB: 0.877 – 1.088 eV
- La ceria dopada al 20% con samario, mostró energías de activación más bajas en comparación con las muestras dopadas con gadolinio al mismo porcentaje.

Los materiales sintetizados en esta tesis mostraron valores de conductividad iónica entre 1 – 2 órdenes de magnitud mayores en el intervalo de 600 – 700°C ($\sigma \sim 0.1 \text{ Scm}^{-1}$) con respecto a valores reportados anteriormente; estos trabajos muestran conductividades iónicas similares obtenidas hasta los 1000°C.

Se logró reducir la temperatura necesaria para la obtención de una conductividad adecuada entre 300 – 400°C para electrolitos basados en ceria dopados con samario y gadolinio.

De acuerdo a las diversas caracterizaciones, el mejor método de síntesis observado en este trabajo para la elaboración de electrolitos en celdas tipo SOFC es el método Sol-Gel Pechini.

Los materiales obtenidos en esta tesis tienen gran potencial para ser utilizados como electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia IT- SOFC debido a su excelente conductividad en el rango de temperaturas intermedias



6 AGRADECIMIENTOS

Agradezco la colaboración de todas aquellas personas que contribuyeron en la investigación, discusión y revisión para el término de esta tesis doctoral, en particular al Dr. Omar Solorza Feria por sus certeros comentarios, al Dr. Sergio Gamboa por su apoyo y al Dr. Jaime Santoyo Salazar por su tiempo, gracias por leer y corregir esta tesis tamaño *big size*.

Agradezco de manera especial a mi tutor y gran amigo el Dr. José Alvaro Chávez Carvayar por brindarme su apoyo, guía y consejo a través de todos estos años, los cuales me formaron no solo como investigadora sino también como un buen ser humano, que no sabrá de todo, pero si casi de todo; muchas gracias por tu amabilidad, paciencia y por creer en mí.

Agradezco a los miembros de mi comité tutor, la Dra. Martha Elena Sosa Torres por ser una excelente mujer y un excelente ser humano, así como al Dr. Israel Betancourt por sus acertados y oportunos comentarios para el mejoramiento de este trabajo de tesis doctoral.

Agradezco a la Dra. Ma. Elena Villafuerte por su gran apoyo durante todos estos años, por mostrarme el camino y la gracia de saber llevar las riendas de un excelente equipo de trabajo, por facilitarme equipos fundamentales para la realización de esta tesis, y abrirme las puertas de su laboratorio, muchas gracias doctora.

Agradezco a la M. en C. Adriana Tejeda, técnico de DRX, al Dr. Omar Novelo y al Fís. Josué Romero por su amistad y gran apoyo.

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer por su apoyo y por facilitarme su equipo BET, muchas gracias.

Agradezco de manera especial a mis grandes amigos, el Ing. Carlos Flores Morales por su apoyo a través de los años, por su enseñanza y buena amistad, al Dr. José Gonzálo González por ser siempre paciente conmigo y brindarme su sincera amistad, así como a la buena Rosario Santibañez “Rosarito” que siempre es atenta y amable como ella sabe ser. Ellos son y siempre serán mis buenos amigos.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio Armando, Rubén, Germán, Kary, Rodrigo, Jesús, Salvador, Brenda, Andres y al buen Dr. Rigoberto López, a todos ellos agradezco su buena compañía en las arduas horas de trabajo y su buena amistad.

Agradezco a la técnico Damaris Cabrero Palomino por las mediciones de análisis térmico, al Dr. Arturo Ponce y al Fís. Rafael Villaurrutia por las buenas imágenes de HRTEM, gracias por prestarme sus TITANES.

Agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el apoyo brindado y por la educación que recibí en el mismo, agradezco a las doctoras y doctores que me impartieron clase y me ayudaron a disipar las pequeñas y grandes dudas en mi formación doctoral.

Agradezco a CONACyT por el apoyo económico otorgado al inicio de mis estudios, así mismo al proyecto IN119010 de PAPIIT-UNAM por el apoyo técnico otorgado para la realización de esta tesis doctoral y finalmente al proyecto ECOS-M13P01 a cargo del Dr. Michel Cassir, un gran investigador y amigo.

Husky, gracias por ayudarme siempre en todo, esta tesis y todo mi esfuerzo van por ti.
¡Muchas gracias a todos!



7 PUBLICACIONES ACADÉMICAS

PUBLICACIONES

Ceria Based Electrolytes with High Surface Area and Improved Conductivity for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

P. Ramos–Alvarez, M.E. Villafuerte–Castrejón, G. González, M. Cassir, C. Flores–Morales and J.A. Chávez–Carvayar.

DOI:10.1007/s10853-016-0350-5

Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare–earth (RE) doped ceria $Ce_{1-x}RE_xO_{2-(x/2)}$

J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J. Espíndola-Canuto, **P. Ramos Alvarez**, E. Morán

DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.02.082

CONGRESOS
INTERNACIONALES

XXV International Materials Research Congress, ***“Sol-Gel, Combustion and microwave synthesis of nanopowders based in ceria”***

P. Ramos-Alvarez and J.A. Chávez-Carvayar. Cancún, Q. Roo, México (2016)

XIV International Materials Research Congress, ***“Synthesis and structural properties of nanocrystalline $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (R=Sm,Gd) synthesized by the Pechini Method”***

P. Ramos-Alvarez, I. Castro–Cisneros, C. Flores-Morales and J.A. Chávez Carvayar. Cancún, Q. Roo, México (2010)

XVIII International Materials Research Congress, ***“Structural properties of Y-doped $BaCeO_3$ synthesized by the Pechini method”***

P. Ramos-Alvarez, I. Castro–Cisneros, C. Flores-Morales and J.A. Chávez– Carvayar. Cancún, Q. Roo, México (2009)

XVII International Materials Research Congress, ***“Structural properties of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ obtained by Pechini and combustion methods”***

P. Ramos-Alvarez, I. Castro–Cisneros and J.A. Chávez Carvayar. Cancún, Q. Roo, México (2008)

Congreso Materia 2007, ***“Caracterización estructural de polvos nanométricos de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ sintetizados por sol–gel”***

P. Ramos-Alvarez, I. Castro–Cisneros y J.A. Chávez Carvayar. Morelia Michoacán, México (2007)

XVI International Materials Research Congress, ***“Synthesis and structural characterization of nanostructured titania doped niobium obtained by sol–gel”***

P. Ramos-Alvarez, M. García–Guaderrama, M.F. Barba, J.R. Jurado, M.E. Villafuerte Castrejón and J.A. Chávez Carvayar.

Cancún, Q.Roo, México (2007)

CONGRESOS
NACIONALES

Séptimo Congreso Nacional, Sociedad Mexicana de Cristalografía,
“Síntesis asistida por microondas para la elaboración de electrolitos basados en $Ce_{1-x}Re_xO_{2-\delta}$ (Re=Sm, Gd) para Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia”

P. Ramos-Alvarez, R. López, J.A. Chávez-Carvayar. Tabasco, México (2014)

Séptimo Congreso Nacional, Sociedad Mexicana de Cristalografía,
“Síntesis y caracterización de electrolitos basados en ceria para su utilización en celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia”

P. Ramos-Alvarez, J.A. Chávez-Carvayar. Tabasco, México (2014)



8 ARTÍCULO

Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells

P. Ramos-Alvarez, M. E. Villafuerte-Castrejón, G. González, M. Cassir, C. Flores-Morales & J. A. Chávez-Carvayar

Journal of Materials Science
Full Set - Includes 'Journal of Materials Science Letters'

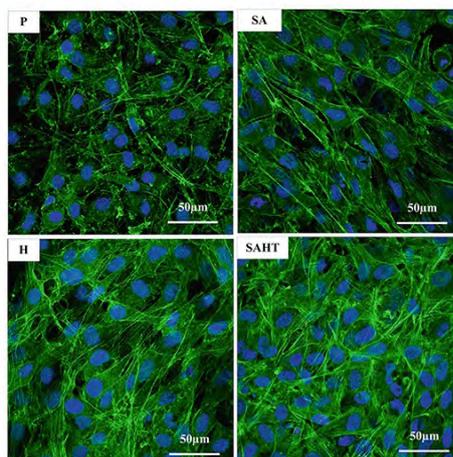
ISSN 0022-2461

J Mater Sci
DOI 10.1007/s10853-016-0350-5



Volume 51 • Number 22
November 2016

Journal of Materials Science



jms

10853 • 51(22) 9915–10318 (2016)
ISSN 0022-2461 (Print)
ISSN 1573-4803 (Electronic)

Springer

Springer



Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells

P. Ramos-Alvarez^{1,*}, M. E. Villafuerte-Castrejón¹, G. González¹, M. Cassir², C. Flores-Morales¹, and J. A. Chávez-Carvayar¹

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior s/n. Ciudad Universitaria, C. P. 04510 México, DF, Mexico

²Institut de Recherche de Chimie Paris, IRCP, UMR 8247 du CNRS, Chimie ParisTech (PSL), ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

Received: 27 May 2016

Accepted: 26 August 2016

© Springer Science+Business Media New York 2016

ABSTRACT

High-purity-doped ceria compounds $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$ (RE = Sm, Gd; $0 \leq x \leq 0.30$) were synthesized by the Pechini method at 400 °C. Nanostructured products of crystallite size 5–11 nm were obtained, presenting a single fluorite cubic phase and high surface area values in the range of 75–110 m²g⁻¹. Dense ceramic products with a relative density of 96–98 % resulted after sintering at 1450 °C. Impedance spectroscopy was used to study the conductivity of these compounds in the temperature range of 200–750 °C. Between 600 and 730 °C, the compounds with $x = 0.15, 0.20$ show conductivities on the order of 10⁻¹ Scm⁻¹, with activation energies between 0.9 and 1.1 eV. Surface areas and conductivity values were found to be comparable with the highest values reported in the literature for similar compounds.

Introduction

The search of a way to generate electric energy in a clean and efficient manner is a critical economical and technological challenge, which arises from the need to conserve natural resources while reducing ecological impact from energy production [1–3]. Fuel cells are a promising avenue of research into finding the solution to this problem, in particular solid oxide fuel cells (SOFC), which are conformed by three main elements: an anode, an electrolyte, and a cathode; all three elements are made from ceramic materials.

SOFCs are an excellent alternative for energy production from “non-renewable” traditional means (based on the combustion of fossil fuels), because they do not emit pollutants (NO_x, SO_x, CO₂), have low sound pollution level (without noise, vibrations), and they possess a strong advantage over “renewable” means such as hydroelectric or wind and solar, since fuel cells can be operated on-demand regardless of time of the year. They are also capable of reaching high operating efficiencies since they convert chemical energy directly into electricity via an electrochemical process without any intermediate steps [4].

Address correspondence to E-mail: paolaeramosalvarez@gmail.com

For the construction of the cell, the solid electrolyte should satisfy important requirements, i.e., good ionic transport, thermodynamic stability over a wide range of temperatures in oxygen partial pressure, thermal expansion coefficient compatible with both electrodes, among other properties. A present challenge in the implementation of these devices is the development of materials which can operate effectively at a temperature range of 500–800 °C (the current operating temperature is over 1000 °C), maintaining adequate conductivity for its functioning, on the order of $\sigma_{\text{ion}} \sim 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$, and still keeping a high enough temperature for internal fuel reforming. Reducing the operating temperature brings the all-around benefits of prolonging the useful life of the cells, lowering costs. Electricity generated becomes cheaper and investment in the materials used in cell construction is shifted toward more common alloys than used at present [5]. These cells are known as intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) [6].

The most common material used as solid electrolyte in commercial SOFCs is yttria-stabilized zirconia (YSZ), with an operating temperature of 1000 °C [7, 8]; however, diverse electrolytes have been used in this type of cells as an alternative to this compound, these can be seen in the following table:

Type	Composition	Conductivity (Scm^{-1})	Temperature (°C)	Reference
Zirconia-based electrolytes	6–11 mol.% $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$1.8\text{--}3.4 \times 10^{-1}$	1000	[9–11]
	$\text{Zr}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}\text{O}_{1.85}$	$\sim 10^{-2}$	1000	[12]
Lanthanum-based electrolytes	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.76}\text{Mg}_{0.19}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	4×10^{-1}	1000	[13]
	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.76}\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	4.4×10^{-1}	1000	[13]
	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	7×10^{-1}	1000	[14, 15]
Ceria-based electrolytes	$\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.10\text{--}0.25$)	$5 \times 10^{-3}\text{--}4.1 \times 10^{-2}$	600–700	[16–18]
	$\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.10\text{--}0.20$)	$5.7 \times 10^{-3}\text{--}8.8 \times 10^{-2}$	600–800	[19, 20]
	$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	3.4×10^{-2}	700	[21]
	Ca, Nd doped CeO_2	10^{-2}	600	[22]

Rare-earth doped CeO_2 exhibits superior ionic conductivity (O^{2-}) at temperatures of 600–1000 °C, and lower activation energy [23–25] in comparison with YSZ; however, it is still necessary to improve the conductivity in the intermediate temperature range mentioned before. This improvement is achieved with modifications to the structure, physical and chemical properties through a careful

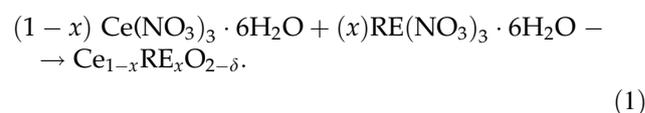
synthesis method [26]. Doped ceria compounds can be produced by synthesis methods such as combustion [27], surfactant-assisted [28], hydrothermal [29, 30], hydrothermal microwave-assisted [31], chemical precipitation [32], coprecipitation [33], freeze-dried precursors [34], sol–gel [35], and citrate methods [36]; the latter two methods have provided the highest purity and homogeneity. In this work, nanometric powders of solid solutions of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) and $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) with $0 \leq x \leq 0.30$ were obtained via the Pechini method, in a fast and low cost way, improving homogeneity of the compounds, reducing particle size and porosity, increasing surface areas, and with a conductivity of 10^{-1} Scm^{-1} between 600 and 730 °C.

Materials and methods

Sample preparation

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.99 %), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.9 %), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.9 %), citric acid (Sigma-Aldrich 99 %), and ethylene glycol anhydrous (Sigma-Aldrich 99.8 %) were used as starting reagents. The required amount of each salt for obtaining the desired quantity

of product was stoichiometrically calculated with basis on the formula:



The metallic salts were dissolved in distilled water at 0.5 molar, under constant stirring at room

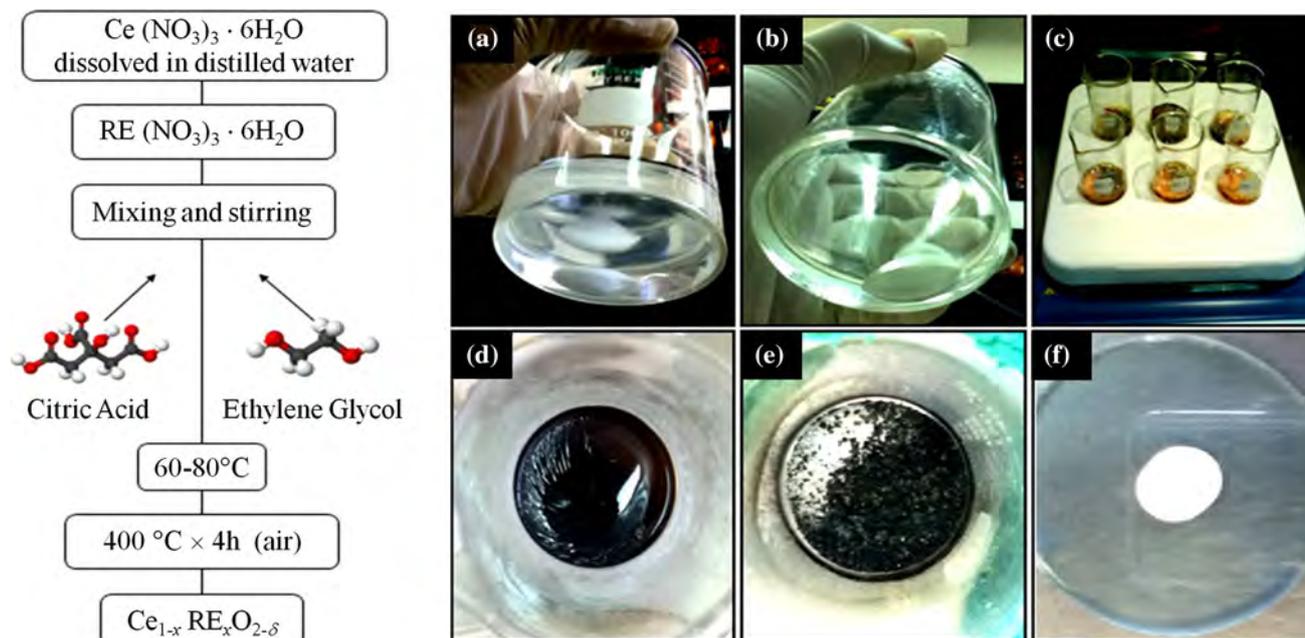


Figure 1 Flow chart of the Pechini method and synthesis process: **a** sol, **b** gel, **c** solid solutions, **d** resin, **e** carbonization, and **f** nanostructured powder after carbonization at 400 °C for 4 h in air atmosphere.

temperature. For this homogeneous solution, the molar ratio of citric acid and oxide was 5:1. pH was further stabilized at neutral, resulting in a light yellow solution. Ethylene glycol was added until the solution became homogeneous and transparent. To increase the homogeneity of the gel, it is necessary to add an adequate quantity of citric acid, which stabilizes the chelated complexes, and ethylene glycol, which prevents agglomerated compounds. Stirring on a hot plate continued for 12 h at a temperature between 60 and 80 °C. A resin is gradually formed. As part of the exothermic process of polymerization, NO_x and water vapor were released. After polymerization and evaporation, temperature was increased to 300 °C for 12 h to dry the resin and decompose the volatile organic compounds, leading to polymeric breakdown and carbonization. A further calcination treatment was applied in a furnace under air atmosphere in two steps: 1 h at 110 °C, immediately followed by 4 h at 400 °C, and the compound was left to cool until it reached room temperature. Homogeneous nanostructured powders were obtained. Figure 1 shows a diagram of the preparation process, along with photographs of the synthesis steps used to obtain the compounds.

Materials characterizations

Synthesized compounds were analyzed by X-ray diffraction (XRD) to check the phase formation and to

determine the structure of all compounds, using an X-ray Bruker D-8 Advance diffractometer with $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 30 kV and 40 mA, with a secondary monochromator. Data were collected at room temperature from 20° to 130° 2 θ , with steps of 0.008° and 1 s/step; sample was spinning at 30 rev min⁻¹. Whole pattern fitting (Rietveld refinement) was calculated to determine the variation of lattice parameters as a function of Gd or Sm contents. Powders were pelleted at 1 ton with an initial diameter ϕ of 12.7–12.9 mm and thickness between 0.7 and 0.9 mm. A further sintering step was taken at 1450 °C for 6 h; after this step, pellet dimensions were in the range of $\phi = 8.9\text{--}9.4 \text{ mm}$ and 0.6–0.8 mm of thickness. Phase identification was carried out using the EVA software by Bruker. To analyze the kinematics of the reaction, thermogravimetric analyses (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out with a TA Instruments SDT Q600 analyzer. Precursor resins with initial weights between 30 and 50 mg were heated from 25–1000 °C at 10 °C/min in air atmosphere; powder samples of synthesized compounds (400 °C), with initial weights between 2 and 5 mg, were heated in the same range of temperatures, both under air and N_2 atmospheres. Results were analyzed with the Universal Analysis 2000 software, TA Instruments. BET measurements were carried out by

nitrogen adsorption with a SORP MINI II equipment from BEL Japan, Inc. Initial weights of the samples were between 0.1 and 0.3 g. Results were analyzed using the BEL Master software.

Previous to morphological studies, the pelleted samples were heated at 80 °C overnight and then cleaned under Ar pressured flux. The morphology and elemental composition of all compounds were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively, using a JEOL 7600F electron microscope. Additional morphological studies by atomic force microscopy (AFM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were carried out. For AFM analysis, a JEOL JSPM-421 SPM microscope was used. Results were analyzed using the software WinSPM DPD version 2.0 by JEOL. For HRTEM studies of powder dried doped-ceria, the samples were placed on Cu grids (300 mesh) which were previously covered in-house in a Butvar B-98 thin film, followed by a carbon film. The equipment used was a TITAN FEI electron microscope, 300 kV, with a resolution of 0.085 nm.

Conductivity measurements

A Solartron SI 1260 Impedance/Gain-phase analyzer, connected in series with a Solartron 1296 dielectric interphase, was used to analyze the transport properties in the range of frequencies 10^{-2} to 10^7 Hz, with an applied voltage of 100 mV and 10 points per decade. AC impedance measurements were taken from dense pellets (sintered at 1450 °C), which were coated on both sides with Au tincture, as a function of temperature between 200 and 750 °C in air using a Thermolyne 47900 furnace with a two terminal jig. Impedance diagrams were fitted using the ZView software by Scribner Associates.

Results and discussion

XRD analysis

X-ray diffraction patterns showed that all the samples are cubic fluorite single-phase structures (ICDD file 04-013-4361, cubic fluorite structure of ceria), which correspond to space group $Fm\bar{3}m$ (225), with cations at the 4(a) sites at 0,0,0 and the oxygen atoms at the 8(c) sites $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ [37]. Figure 2a, b shows the collected

XRD data for all doped and undoped ceria samples investigated. Compounds $Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{1.925}$, $Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$ and $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925}$, $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ will be referred as G15, G20 and S15, S20, respectively.

In order to examine the lattice parameter variation more accurately, a Rietveld refinement was carried out on the XRD data of all solid solutions. Figure 2c, d shows the collected XRD data and the fitted curves for the solid solutions G20 and S20, respectively. Figure 2e, f shows the relative lattice distortion consistent with ionic radii. Table 1 shows the results of the performed structural analysis. From the refinement we can conclude that the lattice parameter “*a*” evolves linearly as a function of the content of Sm or Gd in the CeO_2 cell; such behavior follows Vegard’s law. The expansion of the unit cell parameters compared to those of undoped ceria is a consequence of the ionic radius difference: $Sm^{3+}(1.079 \text{ \AA}) > Gd^{3+}(1.053 \text{ \AA}) > Ce^{4+}(0.970 \text{ \AA})$ [38]; the substitution of Ce^{4+} with Sm^{3+} and Gd^{3+} in the lattice of CeO_2 enlarges the crystal lattice.

The nanometric size of the synthesized powders was evidenced by diffraction peak broadening. The average crystallite sizes D_{XRD} were calculated from the full width half maximum (FWHM) of the (2 2 0) reflections by using the modified Debye–Scherrer equation [39] and Rietveld refinement [40]. Crystallite sizes obtained are in the range of 5–11 nm.

DSC–TGA analyses

Thermal decomposition of the precursor resins was investigated in a dry air atmosphere by simultaneous DSC–TGA. Figure 3a shows the DSC–TGA curve of G20 sample. From the DSC plot, two endothermic peaks were observed, centered at 87 and 195 °C, which correspond to the two stages of weight loss, as shown in the TGA curve. Although the first endothermic peak corresponds to loss of moisture in the sample, the second endothermic peak may be due to further water loss, but mainly due to the decomposition of nitrates and the expelling of different volatile organic compounds, i.e., NO_x , CO, and CO_2 , with a considerable total weight loss of $\sim 82\%$. Also, one shallow and one large exothermic peak are observed at 300 and 402 °C, respectively. The large peak showing a weight loss of $\sim 11\%$ is due to an autoignition process of the ethylene glycol polymerized with the metallic ions of the resin. On heating

Figure 2 XRD patterns of ceria-doped compounds with: **a** Gd and **b** Sm, both heated at 400 °C for 4 h. Rietveld refinement from selected samples: **c** G20 and **d** S20. Lattice parameter as a function of dopant content: **e** Gd and **f** Sm.

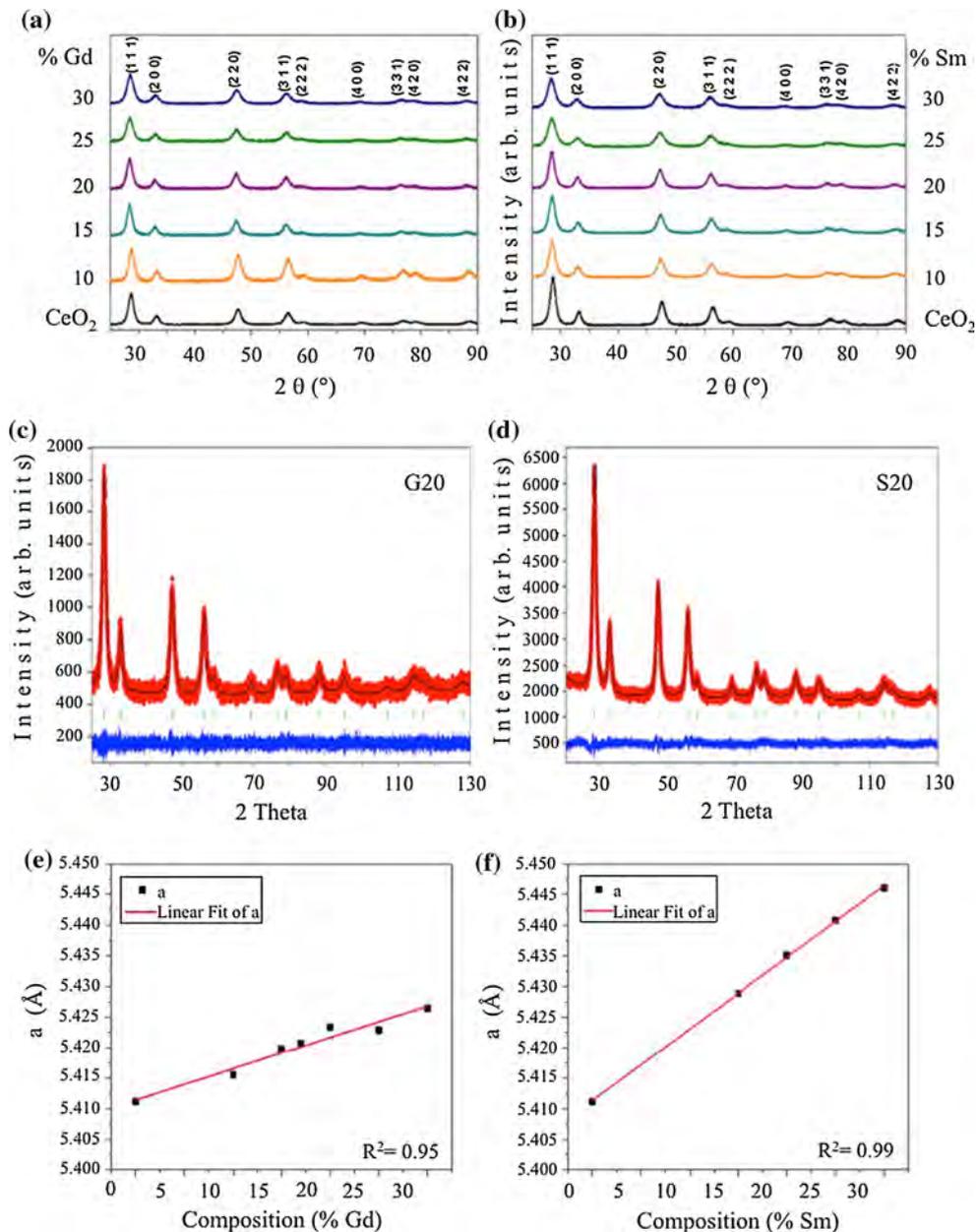


Table 1 Unit cell parameters and *R*-factors, obtained from Rietveld refinement of the XRD patterns of samples heated at 400 °C for 4 h

Sample (400 °C, 4 h)	<i>a</i> (Å)	Crystallite size (Rietveld) (nm)	χ^2	Bragg R-factor	RF-factor
CeO ₂	5.4111	6	1.55	2.55	1.52
Ce _{0.85} Gd _{0.15} O _{1.925} (G15)	5.4197	5	1.03	1.45	1.35
Ce _{0.80} Gd _{0.20} O _{1.90} (G20)	5.4234	5	1.03	1.59	1.44
Ce _{0.85} Sm _{0.15} O _{1.925} (S15)	5.4290	5	1.31	2.33	1.62
Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} (S20)	5.4351	5	1.28	2.50	1.72

Number of space group: 225, Hermann–Mauguin symbol: Fm-3m, crystal system: cubic, general multiplicity: 192

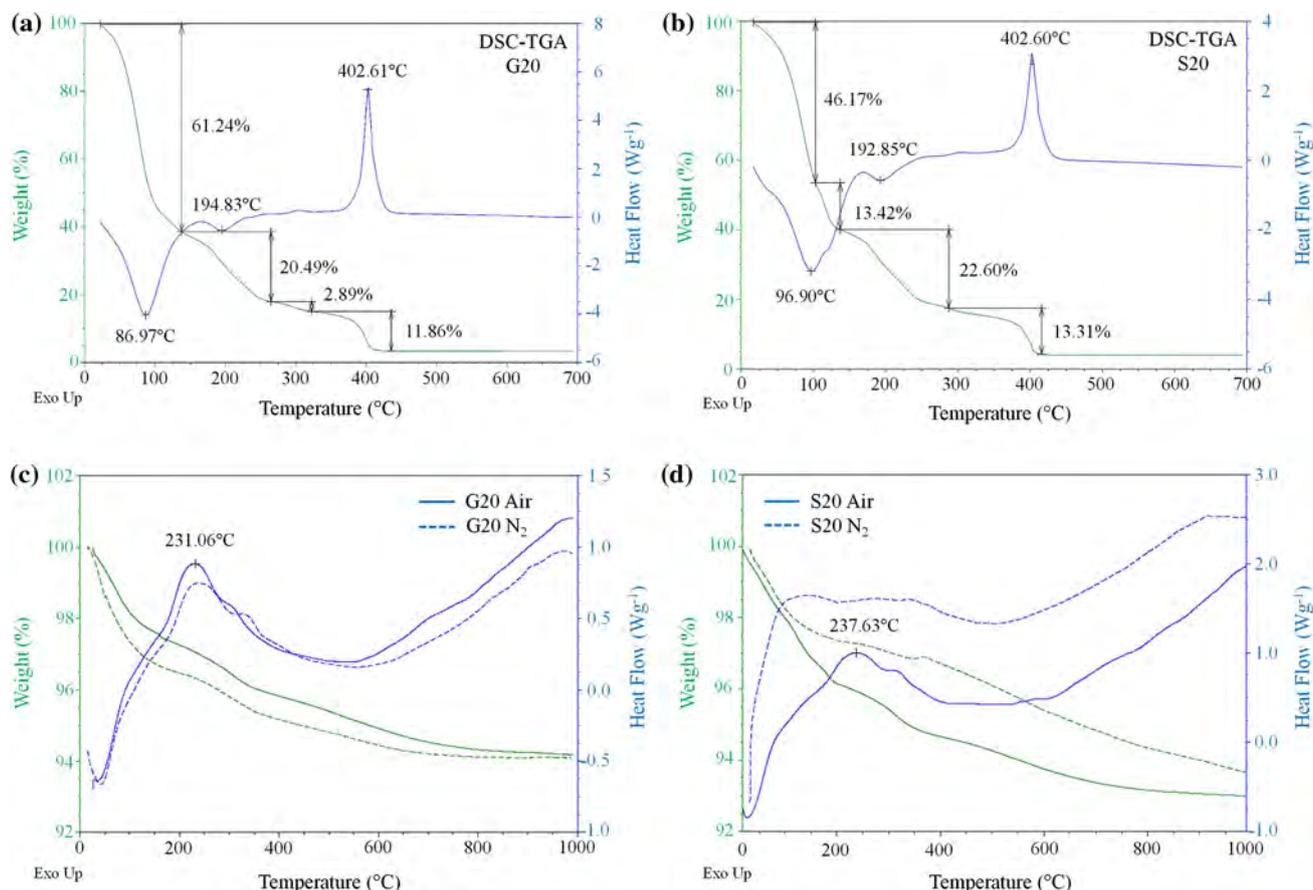


Figure 3 DSC–TGA graphs of **a** G20 and **b** S20 precursor resin in air and **c** G20, **d** S20 synthesized powder samples under air/N₂ atmospheres.

above 410 °C, the weight value remains constant as well as the DSC curve, showing that the synthesis process has ended, and a final product has been obtained. Figure 3b shows an analogous behavior for the S20 sample. These results are consistent with those reported by Arabacia *et al.* [41] and Mercadelli *et al.* [42] who observed that the syntheses for similar compounds were completed around 400 °C. Figure 3c, d shows the DSC–TGA plots under air and N₂ atmospheres for the solid solutions G20 and S20 synthesized at 400 °C, in which we observe a low temperature weight loss (~1–2 %) corresponding to the adsorbed water, and a second weight loss (~4–5 %) related to the thermal dehydration of the hydrous gadolinium/samaria-doped ceria around 200–400 °C, observing total dehydration of the compounds until 700–800 °C for both samples. DSC–TGA results suggested the heating and cooling rates for both synthesis and sintering processes to control the microstructure and to obtain the optimal densification.

BET measurements

For materials used as electrolytes, the surface area, mean pore diameter, and particle size are all important properties, since these materials should be dense (non-porous) and with a high area-to-volume ratio to avoid short circuit and/or combustion processes. Nitrogen adsorption was determined for all samples synthesized (G15, G20, S15, and S20). Figure 4a, b shows BET plots for Gd- and Sm-doped ceria, with corresponding sorption isotherms. Based on IUPAC classification, the obtained N₂ adsorption/desorption isotherms (type II) may be associated with non-porous or macro-porous materials (pore size >50 nm) [43]. To identify the nature of these materials, BET results indicated that the mean pore diameter for all samples is between 3 and 5 nm, so it can be concluded that all samples are non-porous materials. Table 2 shows the data derived from BET results.

In this work, the resulting specific surface area values for G15, G20, S15, and S20 samples are

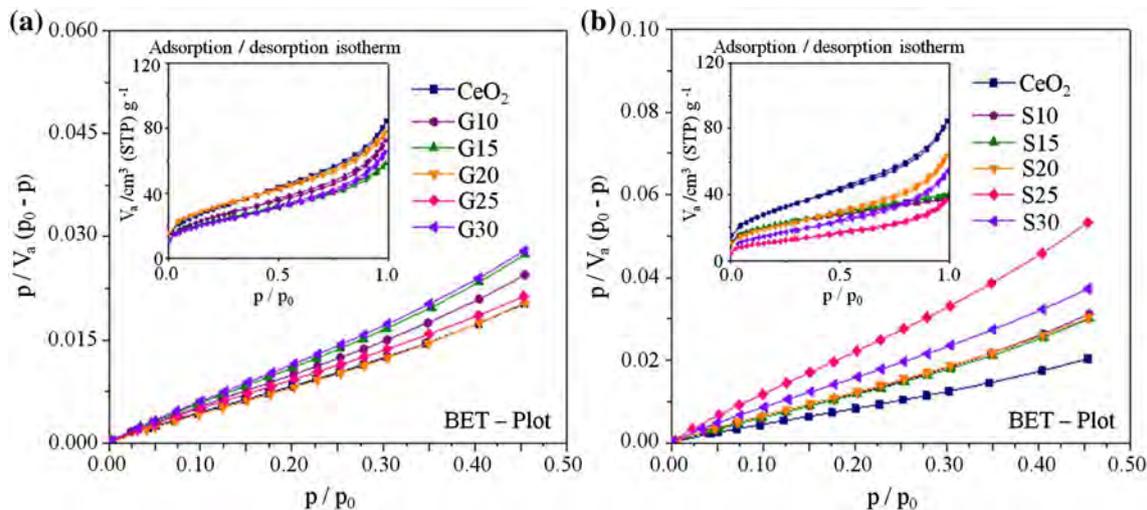


Figure 4 Doped ceria BET plots with adsorption/desorption isotherms in inset, for compounds **a** Gd and **b** Sm, synthesized at 400 °C.

Table 2 BET measurements of G15, G20, S15, and S20 samples heated at 400 °C for 4 h

Sample (400 °C, 4 h)	a_s (BET) (m^2g^{-1})	Mean pore diameter (nm)	V_m (cm^3g^{-1})	Particle Size (BET) (nm)
CeO ₂	86.3	4	25.2	10
Ce _{0.85} Gd _{0.15} O _{1.925} (G15)	82.4	4	18.9	10
Ce _{0.80} Gd _{0.20} O _{1.90} (G20)	110.7	4	25.4	7
Ce _{0.85} Sm _{0.15} O _{1.925} (S15)	77.4	3	17.8	10
Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} (S20)	74.6	5	17.1	11

between 75 and 110 m^2g^{-1} , which are greater than the uppermost values previously reported; for G15 49.4 [44] and 97.6 m^2g^{-1} [31], for G20 35.9 m^2g^{-1} [45], and for S15 89.2 m^2g^{-1} [31]. This holds even for compounds of doped ceria synthesized by sol-gel, 73 m^2g^{-1} [46].

From specific surface area values, particle sizes D_{BET} were calculated using the following equation [47]:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{a_{s(\text{BET})} \cdot \rho_{\text{th}}}, \quad (2)$$

where $a_{s(\text{BET})}$ is the surface area of the powder and ρ_{th} the theoretical densities of the samples, obtained by [48]:

$$\rho_{\text{th}} = \frac{FW \times Z}{N_A \times V}. \quad (3)$$

The theoretical densities are thus 7.21 gcm^{-3} for CeO₂, 7.23 gcm^{-3} for G15, 7.24 gcm^{-3} for G20, 7.17 gcm^{-3} for S15, and 7.15 gcm^{-3} for S20. With these values and Eq. 2, particle sizes of 10 nm for

CeO₂, 10 nm for G15, 8 nm for G20, 11 nm for S15, and 11 nm for S20 were determined.

SEM-EDS analyses

In electrolytes for IT-SOFCs, microstructures with small grain sizes are preferred, to provide high mechanical stability, and good densification to avoid gas percolation. Micrographs show soft-agglomerated nanometric powders with good homogeneity. Figure 5a shows that the nanometric nature of the samples led to strong interactions among them, producing the formation of particle agglomerates, which reduces the superficial energy. From EDS results, obtained from global and punctual measurements, the stoichiometry values for each compound were calculated, which are in good agreement with the nominal values.

Electrolytes in SOFCs should be dense, to avoid contact between combustible and oxidant gases. To obtain dense samples from the sintering process, it is favorable if the starting products are nanometric

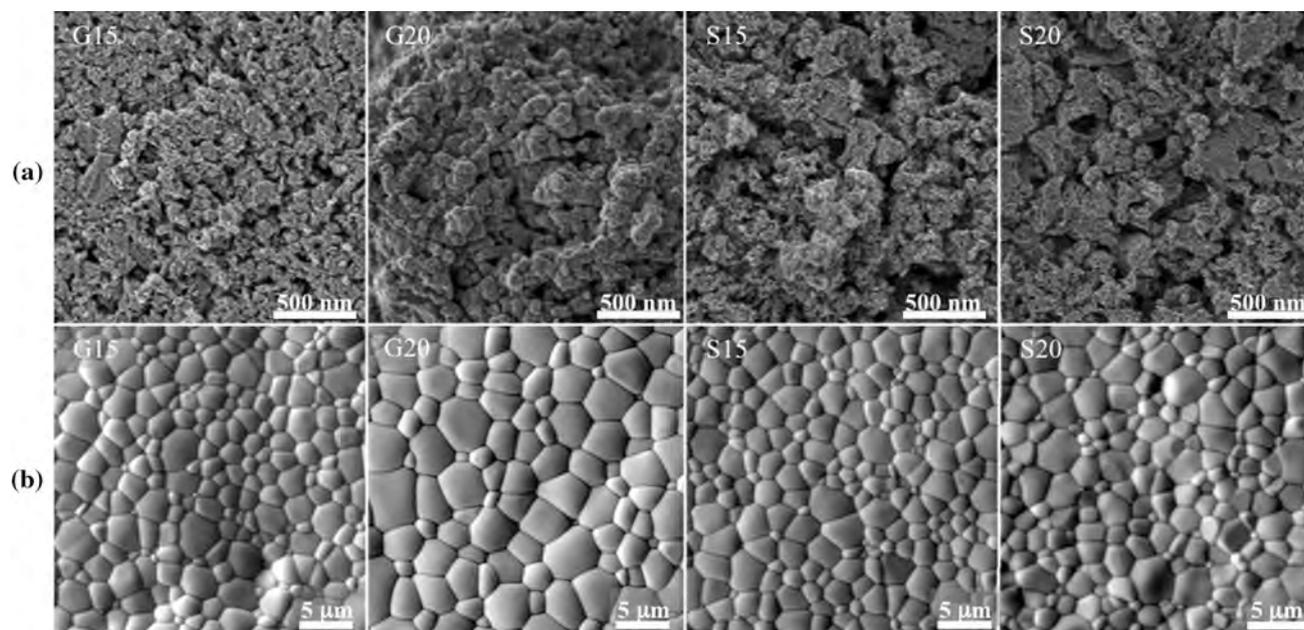


Figure 5 SEM micrographs for G15, G20, S15, and S20, heated at **a** 400 °C for 4 h and **b** 1450 °C for 6 h.

monodispersed powders. Factors such as particle size and shape, as well as agglomeration, play an important role in the sinterability of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\delta}$ powders [6]. To accomplish this goal, nanometric powders were placed under ultrasonication for 30 min. Powders were pelleted and heated at 1450 °C for 6 h. Figure 5b corresponds to SEM micrographs of these samples, that show high density products, with homogeneous surface and well-defined grains. The temperature for the sintering process was carefully determined to avoid stress in the samples, and heating was stopped when the grains started to show slip bands (Fig. 5b for S20).

Surface area analyses were simulated with the IJ148 software to calculate grain sizes of the samples, results are found for G15 1–3 μm and for G20, S15, and S20 1–5 μm . Also, relative densities were determined by Archimedes principle using distilled water, for G15 97 %, G20 96 %, S15 98 %, and S20 96 %.

AFM measurements

Additional morphological studies by AFM were carried out for samples as synthesized. Figure 6a shows a 3-dimensional projection of surface topographic images for G20 and S20 samples, which exhibit high surface homogeneity and good dispersion with particle agglomeration. Figure 6b shows roughness data and AFM images for G15 and S15

samples, pelleted ($\phi = 7$ mm) and thermally treated at 400 °C, obtained using WinSPM DPS software V 2.0. Results show that the average roughness values, R_a , for the samples are under 1 nm, *e.g.*, $R_{aG15} = 0.56$ nm and $R_{aS15} = 0.47$ nm, this low roughness implies a high surface homogeneity. Also, the decrease in surface roughness was found to lower the ohmic resistance of SOFCs, which indicates that the ion conduction mainly occurs along the electrolyte surface or at a near-surface depth of the electrolyte [49]; specialized geometric designs could be created to take advantage of this and improve the conductivity in the final device. Nanometric particle sizes in the range of 7–10 nm were observed for all compounds, as shown in Table 3.

HRTEM analysis

HRTEM was used to observe the grain size and crystal structure of samples as synthesized. Figures 7a, b correspond to the selected area electron diffraction (SAED) patterns for samples G15 and S15, respectively, and these display the characteristic concentric rings, which correspond to a large number of crystals diffracting at the same time. Micrographs showed agglomerates of nanocrystals, with sizes in the range of 5–10 nm (Table 3). The sizes are a match with those determined by the use of XRD. Interatomic distances were used to determine some crystal

Figure 6 **a** AFM 3D-projection of G20 and S20 samples and **b** roughness data and AFM images for G15 and S15 samples after heating at 400 °C for 4 h.

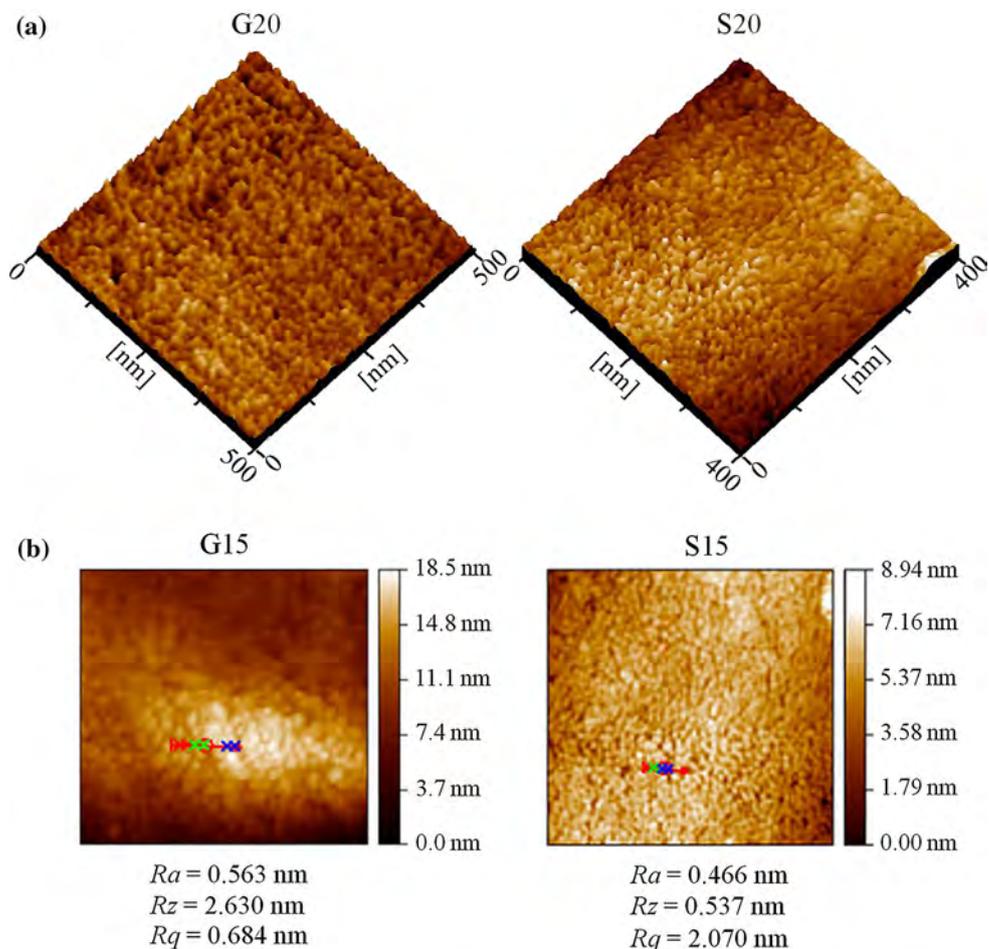


Table 3 Comparison of crystallite and particle sizes obtained by XRD (Scherrer), HRTEM, SEM, and AFM techniques, for samples heated at 400 °C for 4 h

Sample (400 °C, 4 h)	Crystallite size (nm)		Particle size (nm)	
	XRD Scherrer	HRTEM	SEM	AFM
CeO ₂	11	8–10	5–10	7–10
Ce _{0.85} Gd _{0.15} O _{1.925} (G15)	10	5–10	10–12	7–9
Ce _{0.80} Gd _{0.20} O _{1.90} (G20)	10	7–10	10–12	8–10
Ce _{0.85} Sm _{0.15} O _{1.925} (S15)	10	5–9	5–10	7–9
Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} (S20)	11	8–10	5–10	8–10

orientations, in particular $d_{111} = 3.1 \text{ \AA}$ and $d_{200} = 2.7 \text{ \AA}$.

Transport properties

Impedance measurements were carried out in air, in the temperature range 200–750 °C. From 200 to 300 °C, all the plots exhibited two semicircles in the high and intermediate frequency region, with a short tail at low frequencies. Associated capacitances led to the identification of different processes; the

intermediate frequency arc (10^{-7} to 10^{-8} F) corresponds to the grain boundaries, while the high frequency arc (10^{-10} to 10^{-11} F) is due to the bulk/grain, and for the low frequencies region the short tail may be ascribed to the electrode/electrolyte interface contributions. As the measurement temperature was increased from 300 to 750 °C, the contribution from the bulk/grain disappears, giving way to the contributions from the grain boundary and the electrode/electrolyte interphase (10^{-3} to 10^{-4} F); it was observed in all compounds that the conductivity

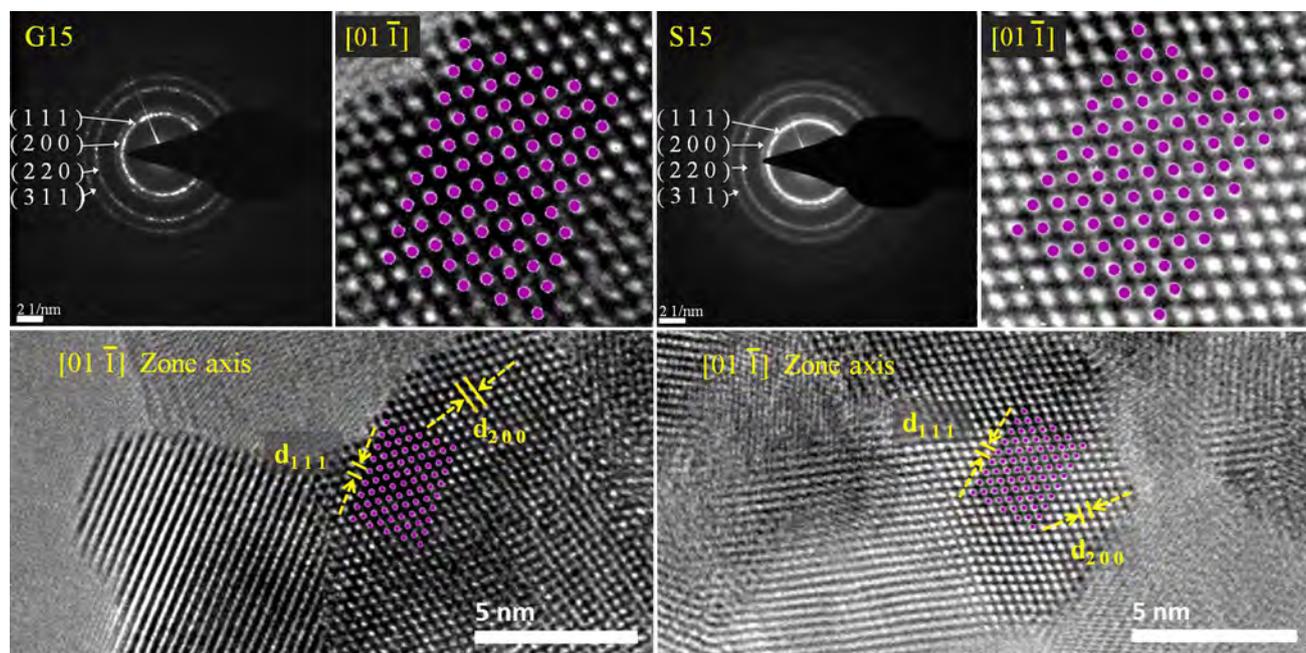


Figure 7 HRTEM micrographs, SAED patterns of: **a** G15 and **b** S15 samples heated at 400 °C for 4 h.

associated to the grain boundary dominates the conductive process. Impedance data were modeled by equivalent circuits using ZView 3.3e software; resistivity of grain and grain boundary, R_g and R_{gb} , respectively, were obtained by fitting measured impedance data with two parallel R -CPE elements connected in series, where CPE denotes a constant phase element. Figure 8a shows the impedance plots for G15, G20, S15, and S20 measured at 300 °C. Fitted data for S20 are shown in the inset, Figs. 8b, c, in which the contributions associated to the bulk/grain and grain boundary processes can be observed by means of plotting the impedance data as a function of temperature (Cole–Cole diagram). Figure 8d shows the total conductivity of all the samples measured at different temperatures.

Ionic and electronic conductivities are fundamentally important properties of electrolytes; ionic conductivity should be high and the electronic contribution as low as possible or even null. Addition of Gd and Sm as dopant increases the conductivity of bulk/grain and grain boundaries. In air, the main contribution on the total conductivity of ceria-based compounds is the ionic conductivity (>99.5 %), electronic conductivity being negligible [50, 51]. For different compositions of ceria-based products, reported conductivity values are $\sigma_{G15} = 4.1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (700 °C) [52], $\sigma_{G20} = 5.5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (800 °C) [53],

$\sigma_{S15} = 2.6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (550 °C) [54], and $\sigma_{S20} = 9.5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (800 °C) [53]. In this work, at 600 °C, S20 sample exhibits a conductivity of $3.6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, one order of magnitude higher than the conductivity of G20, with $3.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$.

From the following relationship ($\sigma \propto R^{-1}$), the maximum conductivity for each sample can be observed when the grain boundary arc is at its minimum. For the compounds studied in this work, this occurs in the temperature range of 615–730 °C; the maximum values for conductivities are $\sigma_{G15} = 4.1 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (730 °C), $\sigma_{G20} = 1.3 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (660 °C), $\sigma_{S15} = 8.1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ (670 °C), and $\sigma_{S20} = 1.9 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (615 °C). In this temperature range, the results are up to two orders of magnitude higher than those values previously reported [55–60].

According to Kilner and Brook, maximum ionic conductivity in doped fluorite-structured oxide is observed when the lattice elastic strain is minimal; this means that the ionic radius of the dopant should be as close to r_c as possible [61]. For cerium, the lowest size mismatch is with gadolinium and samarium [62]. By increasing the dopant concentration, we heighten the ionic conductivity; however, this only occurs until a certain percentage of dopant, since the conductivity reaches a maximum value and then decreases due to the low mobility of the

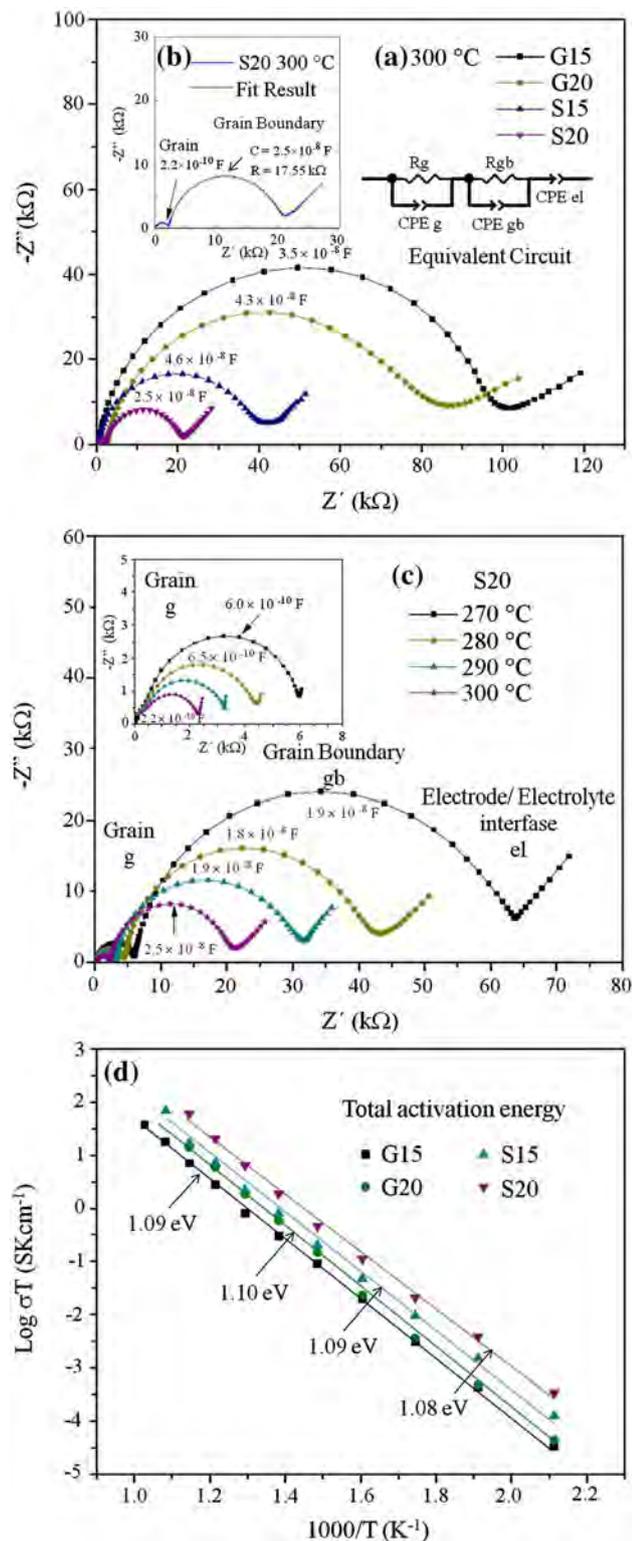


Figure 8 a Impedance plots for selected samples. For S20: b fitted data/equivalent circuit and c impedance plots at different temperatures. d Total activation energies for G15, G20, S15, and S20 samples sintered at 1450 °C for 6 h.

associated defects in the lattice [63]; in the case of doped ceria, the maximum associated ionic conductivities are observed in the range of 15–25 % doping content [56, 64]. Moreover, the addition of dopants increases the lattice parameter and therefore, the unit cell volume, which may produce a decrease in the contribution of the local strain and may facilitate the diffusion of oxygen ions through the lattice reducing the activation energy [65].

In the selected samples of this work, the total activation energy values for all the associated contribution processes (bulk/grain, grain boundary, total) are around 0.9–1.1 eV. Although the activation energies were in the range previously reported [31, 53, 54, 56, 66–70], conductivities were obtained at intermediate temperatures (500–730 °C), which are due not only to the microstructure and high homogeneity of the products but also to the good densification; this is a direct result of the controlled synthesis process.

Conclusion

High-purity nanopowders of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-\delta}$ (RE = Sm, Gd, with $0 \leq x \leq 0.30$) were synthesized by the Pechini method at 400 °C. XRD results showed single-phase compounds with a stable cubic fluorite structure in the temperature interval of 400–1450 °C. The width of all XRD peaks, along with HRTEM images indicated nanometric materials with crystallite sizes between 5 and 11 nm, in good agreement with values obtained by BET, SEM, and AFM particle sizes. The specific surface area values of the compounds are among the largest reported for synthesis carried out in air. The reduction in particle size, mesoporosity, and homogeneity in the compounds maximized the effectiveness of the densification process, leading to dense pellets which will diminish issues due to spontaneous short circuit or combustion when the material is used as an electrolyte in a SOFC. Transport properties were observed in the temperature range of 200–750 °C, where the main conduction mechanism is due to grain boundary processes. Conductivity values in the order of 10^{-1} S cm^{-1} , at measurement temperatures in the range of 600–730 °C, were found to be comparable with the highest values reported in the literature for similar compounds, but at temperatures over 800 °C, thus

achieving a reduction in the operating temperature of these types of electrolytes.

Acknowledgements

PERA (175598) thanks CONACyT for grant 203342. The authors gratefully thank D. Cabrero, O. Novelo, J. Romero, H. Pfeiffer (all at the IIM), and A. Ponce (CICATA) for technical assistance and acknowledge PAPIIT-UNAM (IN119010) and CONACyT (ECOS-M13P01) projects for financial support.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- [1] Steele BCH, Heinzel A (2001) Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 414:345–352. doi:[10.1038/35104620](https://doi.org/10.1038/35104620)
- [2] Haile SM (2003) Fuel cell materials and components. *Acta Mater* 51:5981–6000. doi:[10.1016/j.actamat.2003.08.004](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.004)
- [3] Dokiya Masayuki (2002) SOFC system and technology. *Solid State Ionics* 152–153:383–392. doi:[10.1016/S0167-2738\(02\)00345-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00345-4)
- [4] Neelima M, Amitava B, Alka G, Shobit O, Kantesh B (2015) Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. *Prog Mater Sci* 72:141–337. doi:[10.1016/j.pmatsci.2015.01.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001)
- [5] O'Hayre R, Cha SW, Colella W, Prinz FB (2009) Fuel cell fundamentals, 2nd edn. Wiley, New York. ISBN 978-0-470-25843-9
- [6] Shao Z, Zhou W, Zhu Z (2012) Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Prog Mater Sci* 57:804–874. doi:[10.1016/j.pmatsci.2011.08.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.002)
- [7] Fergus JW (2006) Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 162:30–40. doi:[10.1016/j.jpowsour.2006.06.062](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062)
- [8] Jaiswal N, Gupta B, Kumar D, Parkash O (2015) Effect of addition of erbium stabilized bismuth oxide on the conductivity of lanthanum doped ceria solid electrolyte for IT-SOFCs. *J Alloys Compd* 633:174–182. doi:[10.1016/j.jallcom.2014.12.243](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.243)
- [9] Hirano M, Inagaki M, Mizutani Y, Nomura K, Kawai M, Nakamura Y (2000) Mechanical and electrical properties of Sc_2O_3 -doped zirconia ceramics improved by post sintering with HIP. *Solid State Ionics* 133:1–9. doi:[10.1016/S0167-2738\(00\)00706-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00706-2)
- [10] Mizutani Y, Tamura M, Kawai M, Yamamoto O (1994) Development of high-performance electrolyte in SOFC. *Solid State Ionics* 72(2):271–275. doi:[10.1016/0167-2738\(94\)90158-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90158-9)
- [11] Tietz F (1999) Thermal expansion of SOFC materials. *Ionics* 5:129–139. doi:[10.1007/BF02375916](https://doi.org/10.1007/BF02375916)
- [12] Muccillo R, Buissa Netto RC, Muccillo ENS (2001) Synthesis and characterization of calcia fully stabilized zirconia solid electrolytes. *Mater Lett* 49(3–4):197–201. doi:[10.1016/S0167-577X\(00\)00367-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00367-0)
- [13] Stevenson JW, Hasinska K, Canfield NL, Armstrong TR (2000) Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of (La, Sr)(Ga, Mg) $\text{O}_{3-\delta}$. *J Electrochem Soc* 147(9):3213–3218. doi:[10.1149/1.1393885](https://doi.org/10.1149/1.1393885)
- [14] Lybye D, Poulsen FW, Mogensen M (2000) Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites. *Solid State Ionics* 128:91–103. doi:[10.1016/S0167-2738\(99\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00337-9)
- [15] Nguyen TL, Dokiya M (2000) Electrical conductivity, thermal expansion and reaction of (La, Sr)(Ga, Mg) O_3 and (La, Sr) AlO_3 system. *Solid State Ionics* 132:217–226. doi:[10.1016/S0167-2738\(00\)00661-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00661-5)
- [16] Zhang TS, Ma J, Cheng H, Chan SH (2006) Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions. *Mater Res Bull* 41(3):563–568. doi:[10.1016/j.materresbull.2005.09.008](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.09.008)
- [17] Khartov VV, Figueiredo FM, Navarro L, Naumovich EN, Kovalevsky AV, Yaremchenko AA, Viskup AP, Carneiro A, Marques FMB, Frade JR (2001) Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J Mater Sci* 36(5):1105–1117. doi:[10.1023/A:1004817506146](https://doi.org/10.1023/A:1004817506146)
- [18] Mogensen M, Lindegaard T, Hansen UR, Mogensen G (1994) Physical properties of mixed conductor solid oxide fuel cell anodes of doped CeO_2 . *J Electrochem Soc* 141(8):2122–2128. doi:[10.1149/1.2055072](https://doi.org/10.1149/1.2055072)
- [19] Herle JV, Horita T, Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M (1996) Low temperature fabrication of (Y, Gd, Sm)-doped ceria electrolyte. *Solid State Ionics* 86–88:1255–1258. doi:[10.1016/0167-2738\(96\)00297-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00297-4)
- [21] Xu H, Yan H, Chen Z (2006) Sintering and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders prepared by citric acid-nitrate low temperature combustion process. *J Power Sources* 163(1):409–414. doi:[10.1016/j.jpowsour.2006.09.021](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.021)
- [22] Zhu B (1999) Fast ionic conducting film ceramic membranes with advanced applications. *Solid State Ionics* 119:305–310. doi:[10.1016/S0167-2738\(98\)00519-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00519-0)
- [23] Gerhardt-Anderson R, Nowick AS (1981) Ionic conductivity of CeO_2 with trivalent dopants of different ionic radii. *Solid State Ionics* 5:547–550. doi:[10.1016/0167-2738\(81\)90313-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90313-1)

- [24] Kilner JA (1983) Fast anion transport in solids. *Solid State Ionics* 8:201–207. doi:10.1016/0167-2738(83)90017-6
- [25] Eguchi K, Setoguchi T, Inoue HA (1992) Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 52:165–172. doi:10.1016/0167-2738(92)90102-U
- [26] Keshmiri M, Kesler O (2006) Colloidal formation of monodisperse YSZ spheres: kinetics of nucleation and growth. *Acta Mater* 54(16):4149–4157. doi:10.1016/j.actamat.2006.05.010
- [27] Nualpang W, Laosiripojana N, Assabumrungrat S, Injarean U, Pichestapong P, Charojrochkul S (2008) Combustion synthesis of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ for use as an electrolyte for SOFCs. *J Metals Mater Miner* 18(2):223–227. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.06.036. <http://www.material.chula.ac.th/Journal/v18-2-2/223-227%20NUALPANG.pdf>
- [28] Terribile D, Trovarelli A, Leitenburg C, Dolcetti G (1997) Unusual oxygen storage/redox behavior of high-surface-area ceria prepared by a surfactant-assisted route. *J Chem Mater* 9:2676–2678. doi:10.1021/cm9702732
- [29] Ishihara T, Kilner JA, Honda M, Sakai N, Yokokawa H, Takita Y (1998) Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO_3 based perovskite type oxides. *Solid State Ionics* 113:593–600. doi:10.1016/S0167-2738(98)00390-7
- [30] Kaneko K, Inoke K, Freitag B, Hungria AB, Midgley Paul A, Hansen TW, Zhang J, Ohara S, Adschiri T (2007) Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Nano Lett* 7(2):421–425. doi:10.1021/nl062677b
- [31] Prado-Gonjal J, Schmidt R, Espindola-Canuto J, Ramos-Alvarez P, Moran E (2012) Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare-earth doped ceria $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-(x/2)}$. *J Power Sources* 209:163–171. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.082
- [32] Song X, Jiang N, Li Y, Xu D, Qiu G (2007) Synthesis and Characterization of Y-doped mesoporous CeO_2 using a chemical precipitation method. *J Rare Earths* 25:428–433. doi:10.1016/S1002-0721(07)60450-5
- [33] Lapa CM, Figueiredo FM, De Souza DPF, Song L, Zhu B, Marques FMB (2010) Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates. *Int J Hydrog Energy* 35:2953–2957. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.036
- [34] Pérez-Coll D, Núñez P, Frade JR, Abrantes JCC (2003) Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors. *Electrochim Acta* 48(11):1551–1557. doi:10.1016/S0013-4686(03)00027-6
- [35] Laberty-Robert C, Long JW, Lucas EM, Pettigrew KA, Stroud RM, Doescher MS, Rolison DR (2006) Sol–Gel-derived ceria nanoarchitectures: synthesis, characterization, and electrical properties. *Chem Mater* 18(1):50–58. doi:10.1021/cm051385t
- [36] Fuentes RO, Baker RT (2008) Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes. *Int J Hydrog Energy* 33:3480–3484. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.026
- [37] Varez A, Garcia Gonzalez E, Sanz JJ (2006) Cation miscibility in $\text{CeO}_2\text{–ZrO}_2$ Oxides with fluorite structure A combined TEM, SAED and XRD Rietveld analysis. *Mater Chem* 16:4249–4256. doi:10.1039/B607778A
- [38] Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst* A32:751–767. doi:10.1107/S0567739476001551
- [39] Mikrajuddin A, Khairurrijal (2008) Derivation of Scherrer relation using an approach in basic physics course. *J Nano Saintek* 1(1):28–32. ISSN: 1979-0880
- [40] Gonzalez G, Braham C, Lebrun JL, Chastel Y, Seiler W, Figueroa IA (2012) Microstructure and texture of $\text{Al}_2\text{Si}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 4, 8\%$) alloys processed by equal channel angular pressing. *Mater Trans* 53(7):1234–1239. doi:10.2320/matertrans.M2012011
- [41] Arabacia A, Öksüzömer MF (2012) Preparation and characterization of 10 mol% Gd doped CeO_2 (GDC) electrolyte for SOFC applications. *Ceram Int* 38:6509–6515. doi:10.1016/j.ceramint.2012.05.030
- [42] Mercadelli E, Ghetti G, Sanson A, Bonelli R, Albonetti S (2013) Synthesis of CeO_2 nano-aggregates of complex morphology. *Ceram Int* 39:629–634. doi:10.1016/j.ceramint.2012.06.074
- [43] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JM, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW, Unge KK (1994) Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl Chem* 66(8):1739–1758. doi:10.1351/pac199466081739
- [44] Mahata T, Das G, Mishra RK, Sharma BP (2005) Combustion synthesis of gadolinia doped ceria powder. *J Alloys Compd* 391:129–135. doi:10.1016/j.jallcom.2004.07.085
- [45] Matovic B, Boškovic S, Lj Zivkovic, Vlajic M, Krstic V (2005) Lattice parameters of Gd-doped ceria electrolytes. *Mater Sci Forum* 494:175–179
- [46] Pavasupree S, Suzuki Y, Pivsa-Art S, Yoshikawa S (2005) Preparation and characterization of mesoporous MO_2 ($M = \text{Ti, Ce, Zr, and Hf}$) nanopowders by a modified sol–gel method. *Ceram Int* 31:959–963. doi:10.1016/j.ceramint.2004.10.009
- [47] Gil V, Tartaj J, Moure C (2009) Low temperature synthesis and sintering behavior of Gd-doped ceria nanosized powders: comparison between two synthesis procedures. *Bol Soc Esp Ceram V* 48(2):69–76. <http://boletines.secv.es/upload/20090414132803.20094869.pdf>

- [48] West AR (1985) Solid state chemistry and its applications. Wiley, New York, pp 142. ISBN: 978-0-471-90874-6
- [49] Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, Yano M, Yoshida SI, Sano M (2002) A solid oxide fuel cell with a novel geometry that eliminates the need for preparing a thin electrolyte film. *J Electrochem Soc* 149:A195–A200. doi:10.1149/1.1431573
- [50] Inaba H, Tagawa H (1996) Ceria-based solid electrolyte. *Solid State Ionics* 83:1–16. doi:10.1016/0167-2738(95)00229-4
- [51] Christie GM, Van Berkel FPF (1996) Microstructure and ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes. *Solid State Ionics* 83:17–27. doi:10.1016/0167-27389500155-7
- [52] Zhang TS, Ma J, Cheng H, Chan SH (2006) Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions. *Mater Res Bull* 41:563–568. doi:10.1016/j.materresbull.2005.09.008
- [53] Mogensen M, Sammes NM, Thompsett GA (2000) Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* 129:63–94. doi:10.1016/S0167-2738(99)00318-5
- [54] Acharya SA, Gaikwad VM, D'Souza SW, Barman SR (2014) Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria. *Solid State Ionics* 260:21–29. doi:10.1016/j.ssi.2014.03.008
- [55] Alvarado-Flores J, Ávalos-Rodríguez L (2013) Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Rev Mex Fis* 59:66–87. ISSN: 0035-001X
- [56] Steele BCH (2000) Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics* 129:95–110. doi:10.1016/S0167-2738(99)00319-7
- [57] Chen M, Kim BH, Xu Q, Ahn BK, Kang WJ, Huang D (2009) Synthesis and electrical properties of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique. *Ceram Int* 35:1335–1343. doi:10.1016/j.ceramint.2008.06.014
- [58] Yao HC, Zhao XL, Chen X, Wang JC, Ge QQ, Wang JS, Li ZJ (2012) Processing and characterization of CoO and Sm_2O_3 codoped ceria solid solution electrolyte. *J Power Sources* 205:180–187. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.076
- [59] Dong Y, Hampshire S, Zhou J, Dong X, Lin B, Meng G (2011) Combustion synthesis and characterization of Cu–Sm co-doped CeO_2 electrolytes. *J Eur Ceram Soc* 31:2365–2376. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.037
- [60] Jinping L (2015) Low temperature fabrication of dense gadolinia-doped ceria electrolyte with enhanced electrical conductivity. *Electrochim Acta* 178:321–328. doi:10.1016/j.electacta.2015.07.182
- [61] Kilner JA, Brook RJ (1982) A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides. *Solid State Ionics* 6:237–252. doi:10.1016/0167-2738(82)90045-5
- [62] Schwarz K (2006) Materials design of solid electrolytes. *PNAS* 103(10):3497. doi:10.1073/pnas.0600327103
- [63] Seo DJ, Ryu KO, Park SB, Kim KY, Song RH (2006) Synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis. *Mater Res Bull* 41:359–366. doi:10.1016/j.materresbull.2005.08.012
- [64] Torrens R, Sammes NM, Tompsett G (2004) Characterization of Pr- and Sm-doped $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$. *J Electroceram* 13(1):683–689. doi:10.1007/s10832-004-5176-x
- [65] Verkerk MJ, Keizer K, Burggraaf AJ (1980) High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 – Er_2O_3 system. *J Appl Electrochem* 10:81–90. doi:10.1007/BF00937342
- [66] Huang W, Shuk P, Greenblatt M (1997) Properties of sol-gel prepared $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ solid electrolytes. *Solid State Ionics* 100:23–27. doi:10.1016/S0167-2738(97)00309-3
- [67] Sanghavi R, Devanathan R, Nandasiri MI, Kuchibhatla S, Kovarik L, Thevuthasan S, Prasad S (2011) Integrated experimental and modeling study of the ionic conductivity of samaria-doped ceria thin films. *Solid State Ionics* 204:13–19. doi:10.1016/j.ssi.2011.10.007
- [68] Thangadurai V, Weppner W (2004) $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$: characterization of electronic charge carriers and application in limiting current oxygen sensors. *Electrochim Acta* 49:1577–1585. doi:10.1016/j.electacta.2003.11.019
- [69] Lübke S, Wiemhöfer HD (1999) Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping. *Solid State Ionics* 117:229–243. doi:10.1016/S0167-2738(98)00408-1
- [70] Bellino MG, Lamas DG, Walsøe de Reca NE (2006) Enhanced ionic conductivity in nanostructured heavily doped ceria ceramics. *Adv Funct Mater* 16:107–113. doi:10.1002/adfm.200500186