



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA
EN
METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES

**EFFECTO DEL POTENCIAL OXIDANTE Y LA ADICIÓN DE Nd/Pr, EN LA
CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE ELECTROLITOS SÓLIDOS DE CERIA, ALEADA
CON Gd, OBTENIDOS POR ALEADO MECÁNICO**

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales presenta:

Ing. GERMÁN PÉREZ ZÚÑIGA

Dra. ENA ATHENEA AGUILAR REYES

Morelia, Michoacán, México; Febrero 2016



Of. Núm. IIM-ST-021-2015.

Morelia, Mich., Diciembre 1° de 2015.

**C. ING. GERMAN PEREZ ZUÑIGA
P R E S E N T E**

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada **"EFECTO DEL POTENCIAL OXIDANTE Y LA ADICION Nd/Pr EN LA CONDUCTIVIDAD IONICA DEL ELECTROLITOS SOLIDOS DE CERIA DOPADA CON Gd OBTENIDOS POR ALEADO MECANICO"**, le ha sido asignado la siguiente mesa sinodal:

0200157-8	DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES	(Presidente)
0200161-6	DR. CARLOS A. LEON PATIÑO	(Vocal)
0200033-4	DR. ARIOSTO MEDINA FLORES	(Vocal)
9700358-1	DR. JUAN ZARATE MEDINA	(Vocal)
7700254-7	DR. GERARDO BARRERA CARDIEL	(Vocal)
0300379-5	DR. H. GUILLERMO CARREON GARCIDUEÑAS	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirvan prestar a la presente, aprovecho para enviarles un cordial saludo.

ATENTAMENTE


**DR. ALBERTO RUIZ MARINES
DIRECTOR
INST. DE INVEST. EN METALURGIA Y MATERIALES**

U. M. S. N. H.



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

ARM/letg'

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis es la culminación de la maestría que realicé y que no hubiera sido posible sin el apoyo de muchas personas y organismos. Por tal motivo, me gustaría agradecer en primera instancia a CONACYT que sin la beca con la que me apoyó durante los 4 semestres, no habría sido posible realizar éste trabajo de investigación. También quiero agradecer al programa PIFI-PROFOCIE de la UMSNH, al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM), y la universidad misma, que gracias a la oportunidad brindada, la infraestructura y equipos con los que cuenta pude realizar y concluir la tesis.

Agradezco a la Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes que como asesora me apoyó a lo largo de la realización de la tesis y también al Dr. Carlos Alberto León Patiño por ayudarme principalmente en la técnica de dilatometría. De manera general agradezco a la plantilla de doctores, técnicos y personal administrativo del IIMM que de alguna manera contribuyeron en la realización de la tesis, ya sea en clase, seminarios y en la caracterización de muestras.

También quiero agradecer al IFUNAM, especialmente al Dr. José Reyes Gasga y a los técnicos, el Ing. Samuel Tehuacanero, Samuel y a Diego que me apoyaron en la caracterización por MET. Quisiera extender mis agradecimientos a todos mis compañeros del laboratorio de compuestos, que siempre me ofrecieron su apoyo y amabilidad para el uso de los equipos en el laboratorio, además de hacer más ameno el tiempo de estancia.

Finalmente pero no menos importante, quiero agradecer a mis padres y hermanos, especialmente a mi hermano Juan Manuel, que de muchas maneras me apoyó en el último semestre de esta tesis. A todos mis amigos, que también me apoyaron y alentaron en todo momento.

DEDICATORIA

Quiero dedicar la presente tesis a mi familia, quienes han sido en todo momento mi apoyo y en muchas ocasiones el sustento para poder alcanzar mis metas. Especialmente quiero dedicarla a la memoria de mi hermano Miguel, quien cultivo la semilla de la curiosidad en mí, y que hasta entonces mantengo gracias a sus respuestas.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	ii
DEDICATORIA	iii
ÍNDICE.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación	2
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos particulares	3
1.3 Hipótesis	3
CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE.....	4
2.1 Celdas combustibles	4
2.1.1 Principio.....	4
2.1.2 Antecedentes de las celdas combustibles.....	5
2.1.3 Tipos de celdas combustibles	6
2.2 SOFCs.....	7
2.2.1 IT-SOFCs a base de CeO ₂	8
2.3 Efecto del dopante en CeO ₂	9
2.3.1 Reducción de Ce ⁺⁴ a Ce ⁺³	12
2.3.2 Efecto de la temperatura y la P_{O_2} en la conductividad iónica.....	13

2.4 Síntesis por aleado mecánico	18
2.5 Sinterización por ruta convencional.....	22
2.6 Espectroscopia de impedancias.....	23
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Materias Primas	26
3.2 Síntesis por aleado mecánico	27
3.2.1 Refinamiento de patrones de DRX por el método de Rietveld.....	28
3.2.2 Análisis por MEB	29
3.2.3 Micro-espectroscopia Raman	29
3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión	30
3.3 Preparación de los electrolitos	30
3.3.1 Compactación	30
3.3.2 Dilatometría	30
3.3.3 Sinterización	31
3.3.4 Medición de densidad relativa real	31
3.3.5 Análisis por MEB a los electrolitos sinterizados	32
3.4 Conductividad iónica por PEIS.....	32
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1 Caracterización de los materiales precursores	36
4.1.1 Caracterización por DRX.....	36
4.1.2 Caracterización por MEB	38
4.2 Síntesis por aleado mecánico	39
4.2.1 Difracción de rayos-X y análisis Rietveld de las soluciones sólidas	39
4.2.2 Análisis por MEB de los polvos de las aleaciones sólidas	48
4.2.3 Micro-espectroscopia Raman realizadas a las soluciones sólidas	51

4.2.4 Análisis por MET de las soluciones sólidas	54
4.3 Preparación de los electrolitos	59
4.3.1 Compactación de los polvos obtenidos por aleado mecánico.....	59
4.3.2 Análisis por dilatometría.....	60
4.3.3 Sinterización convencional de los electrolitos.....	63
4.3.4 Medición de densidad por el método de Arquímedes de los electrolitos	64
4.3.5 Análisis por MEB de los electrolitos sinterizados	64
4.4 Medición de conductividad por PEIS	66
4.4.1 Diagramas de Nyquist por espectroscopia de impedancias	66
4.4.2 Conductividad iónica de los electrolitos, en aire y a bajas P_{O_2}	69
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	74
REFERENCIAS.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de una SOFC que representa un electrolito que conduce O^{2-}	5
Figura 2.2 (a) Estructura tipo fluorita que presenta la Ceria (las esferas naranjas representan los átomos de Ce^{4+} y las azules los átomos de O^{2-}). (b) Valores de conductividad iónica de las soluciones sólidas ZrO_2 - Y_2O_3 a 300 °C obtenidas por espectroscopia de impedancias [11].	8
Figura 2.3 (a) Conductividad iónica de CeO_2 dopada con varios cationes trivalentes, medida a 400 °C en función del radio iónico [16] y (b) coeficiente de difusión de oxígeno de LDC, GDC y YDC en función del contenido de dopante a 1273 K [17].....	10
Figura 2.4 Distribución del dopante, vacancias y cargas netas alrededor de la dislocación, en función de la concentración y el tipo de dopante [19].	11
Figura 2.5 (a) Dependencia de la deficiencia de oxígeno $\Delta\delta$ en Ceria pura y dopada con Gd (10, 20 y 30 % mol) en relación a la presión parcial de oxígeno [22]. (b) Desviación de la pérdida estequiométrica de oxígeno en la $Ce_{0.85}R_{0.15}O_{1.925-\delta}$ (R=Y, Nd, Sm, Gd y Dy) en atmósfera 0.1% H_2 /Ar en función de la temperatura [23].....	14
Figura 2.6 Deficiencia de oxígeno de una muestra de Ceria dopada con gadolinio (10 % mol) en función de la temperatura y la P_{O_2} [14].....	15
Figura 2.7 Conductividad de las muestras a base de Ceria en gráficas tipo Arrhenius (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora 5 % H_2 y 95 % N_2 [13].....	17
Figura 2.8 Dependencia de la conductividad total en el tamaño de grano y temperatura para Ceria dopada [26].	18
Figura 2.9 (a-c) Cambio en la energía de activación en la dirección X y, (d) la dependencia de la difusión de la red, el borde de grano y la superficie en función de la temperatura [29].	20
Figura 2.10 Perfiles de difracción de rayos-X (a) CeO_2 y Gd_2O_3 puros, y (b) CeO_2 dopada con 20 % mol de Gd_2O_3 procesada por AM a diferentes periodos de tiempo [33].	21
Figura 2.11 (a) muestra representativa de un electrolito sólido conectado, (b) circuito equivalente con la contribución del interior de los granos, el borde de grano y los electrodos, y (c) diagrama de Nyquist [36].	24
Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental para la preparación de los electrolitos sólidos y su caracterización.	26

Figura 3.2 Diagrama esquemático del molino planetario de bolas. (a) Vista aérea (b) Vista lateral [39].	27
Figura 3.3 Esquematzación del montaje de la celda de conductividad y el electrolito para la medición de conductividad por espectroscopia de impedancias a 2 puntos [43].	34
Figura 3.4 Esquema del montaje de la celda de conductividad con el horno vertical, el potencióstato/galvanostato y el flujo de gases.	35
Figura 4.1 Difractogramas experimentales de los materiales precursores; CeO ₂ , Gd ₂ O ₃ , Pr ₂ O ₃ y Nd ₂ O ₃	36
Figura 4.2 Imágenes de los polvos precursores obtenidas por MEB: (a) CeO ₂ , (b) Gd ₂ O ₃ , (c) Pr ₂ O ₃ , y (d) Nd ₂ O ₃	39
Figura 4.3 Difractogramas de las soluciones sólidas de composición 15GDC aleadas mecánicamente a 20, 30 y 40 h y la mezcla inicial a 00 h.	40
Figura 4.4 Ampliación de la señal principal a 28.549° que muestra el desplazamiento de los picos en 2θ de las soluciones a 20, 30 y 40 h de molienda.	41
Figura 4.5 Gráfica del cambio en el parámetro de red respecto al tiempo de molienda para la aleación 15GDC y Ceria pura.	44
Figura 4.6 Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de la solución sólida 15GDC a 30 h.	45
Figura 4.7 Representación gráfica del cambio en el parámetro de red respecto a la concentración de Gd ₂ O ₃	46
Figura 4.8 Refinamiento Rietveld del patrón DRX de las muestras (a) 10GDCPr, y (b) 15GDCPr.	47
Figura 4.9 Refinamiento Rietveld del patrón DRX de las muestras a) 5GDCNd, y b) 15GDCNd.	48
Figura 4.10 Imágenes obtenidas por MEB a 100,000 X de las aleaciones 15GDC para diferentes tiempos de molienda.	49
Figura 4.11 Imágenes del MEB de las muestras (a) 5GDCNd, (b) 15GDCNd (c) 10GDCPr a 100,000 X, (d) 10GDCPr a 250,000 X, (e) 15GDCPr a 100,000 X, y (f) 15GDCPr a 250,000 X.	50
Figura 4.12 Espectros Raman de las muestras 15GDC a 20, 30 y 40 h de molienda (a) ampliación de la zona relacionada a las vacancias.	52

Figura 4.13	Espectros Raman de las muestras co-aleadas con praseodimio.....	53
Figura 4.14	Espectros Raman de las muestras co-aleadas con neodimio.....	54
Figura 4.15	(a) y (b) Micrografías por MET de la muestra 15GDC, y (c) y (d) de la muestra 15GDCPr.....	56
Figura 4.16	Imágenes de campo claro y patrones de difracción de electrones por MET de (a) 15GDC, y (b) 15GDCPr.....	57
Figura 4.17	(a) Imagen de HRTEM de 15GDC 30 h y difractograma por FFT de la zona (b) a lo largo de la dirección [112].....	58
Figura 4.18	(a) Imagen de HRTEM de 15GDCPr y el difractograma por FFT de la zona enmarcada (b) a lo largo de la dirección [110].....	58
Figura 4.19	Curvas de compactación de los polvos obtenidos por aleado mecánico, correspondientes a cada composición.	60
Figura 4.20	Gráficas de dilatación de la muestra 15GDC (a) a 5 °C/min de 25 °C a 1450 °C, y (b) gráfica de densificación a 8 °C/min de 400 °C a 850 °C y 3 °C/min hasta 1450 °C.....	61
Figura 4.21	Representación gráfica del cambio en la longitud en función de la temperatura (lado izquierdo) y la velocidad de contracción en función de la temperatura (lado derecho).....	62
Figura 4.22	Ciclo de sinterización para los electrolitos, por la ruta convencional.....	63
Figura 4.23	Imágenes obtenidas por MEB de (a) 15GDC, (b) 5GDCNd, (c) 15GDCNd, (d) 10GDCPr, (e) y 15GDCPr.	66
Figura 4.24	Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 400 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.....	66
Figura 4.25	Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 500 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.....	67
Figura 4.26	Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 600 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.....	68
Figura 4.27	Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 700 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.....	69
Figura 4.28	Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 800 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.....	69

Figura 4.29 Gráfica de valores de conductividad total, (a) medidas en aire y (b) medidas en atmósfera reductora, respecto a la temperatura.	71
Figura 4.30 Gráficas tipo Arrhenius de la conductividad total de los electrolitos (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1 Tipos de celdas combustible y algunas de sus características [3,4].	7
Tabla II.2 Conductividad de electrolitos de Ceria dopados con gadolinio y co-dopados con Nd y Pr a temperaturas de 400-800 °C [20].	12
Tabla II.3 Medida del tamaño de grano, micro esfuerzos y parámetro de red calculado del patrón DRX, el área superficial específica y la medición de tamaño de partícula obtenidas del análisis de las muestras CeO ₂ - Gd ₂ O ₃ después de la molienda [33].	22
Tabla IV.1 Datos cristalográficos para la simulación de las estructuras utilizados en el programa PowderCell 2.4 para el análisis estructural de los reactivos y para los refinamientos.	37
Tabla IV.2 Parámetro de red y factores de ajuste, obtenidos mediante refinamiento Rietveld en MAUD, de las aleaciones 15GDC. Micro-estrés obtenido por el método de Williamson-Hall en PowderCell 2.4.	42
Tabla IV.3 Tabla comparativa de método de síntesis y el parámetro de red de soluciones sólidas GDC.	43
Tabla IV.4 Parámetro de red y factores de ajuste, obtenidos mediante refinamiento Rietveld de las aleaciones, co-aleadas. Micro-estrés obtenido por el método de Williamson-Hall.	46
Tabla IV. 5 Densidad relativa de los electrolitos medida por el método de Arquímedes.	64
Tabla IV.6 Conductividad de los electrolitos dopados con Pr, medidos a diferentes temperaturas y su energía de activación.	72
Tabla IV.7 Conductividad de los electrolitos dopados con Nd, medidos a diferentes temperaturas y su energía de activación.	72

RESUMEN

Una celda combustible genera electricidad a partir de una reacción química, comúnmente la reacción entre el hidrógeno y oxígeno para obtener como producto agua y electrones que pueden ser utilizados. Hay diferentes tipos de celdas combustible y se clasifican según el tipo de electrolito como las SOFCs y dentro de éstas las IT-SOFCs (celdas combustibles de óxidos sólidos de temperatura intermedia) que se caracterizan por tener una temperatura de operación entre 500 y 800 °C. Uno de los materiales de mayor interés para los electrolitos de las IT-SOFCs, es la Ceria dopada.

En el presente proyecto se prepararon electrolitos por aleado mecánico (AM), partiendo de los óxidos de CeO₂, Gd₂O₃ como aleante y como co-aleantes Nd₂O₃/Pr₂O₃, con el objeto de analizar el efecto del co-aleante en la conductividad iónica. Primero, se analizó la aleación base 15GDC (Gd₂O₃ 15%-CeO₂ 85%mol) a diferentes tiempos de molienda; 20, 30 y 40 h. Se realizó un análisis estructural a los polvos mediante refinamiento Rietveld, para monitorear el cambio en el parámetro de red y así determinar el tiempo óptimo de molienda. Además para complementar el análisis estructural los polvos molidos fueron analizados por micro-espectroscopia Raman y MET.

Una vez establecido el tiempo óptimo para la formación de las aleaciones, se hicieron preformas en verde compactadas a 550 MPa, posteriormente se realizó el análisis por dilatometría y así, establecer el ciclo adecuado de sinterización que asegura altas densificaciones en los electrolitos.

Los electrolitos obtenidos se analizaron por espectroscopia de impedancia; técnica para medir la conductividad iónica. Se midió en un rango de temperatura de 400 a 800 °C en aire y en atmósfera reductora (5% H₂/Ar) o presiones parciales de oxígeno muy bajas (de 0.2 atm a 10⁻¹² atm). Se obtuvieron diagramas de Nyquist, de los cuales se determinó la conductividad iónica efectiva y la energía de activación, para cada uno de los electrolitos. Las muestras que mejores resultados de conductividad fueron las co-aleadas con praseodimio tanto en aire como en atmósfera reductora.

PALABRAS CLAVE: Celdas combustible, conductividad iónica, espectroscopia de impedancia, aleado mecánico, refinamiento RIETVELD.

ABSTRACT

A fuel cell generates energy as of a chemical reaction, commonly the reaction between hydrogen and oxygen yields products such as water and electrons that can be used. There exist different kinds of fuel cells and they are classified according to the type of the electrolyte such as SOFCs (Solid Oxide Fuel cells) and the IT-SOFCs (Intermediate Temperature -Solid Oxide Fuel Cells) that it characterize for having high operation temperature between 500 to 800 °C. One of the most interesting material for the electrolytes in IT-SOFC, is the doped ceria.

At the present project, Gd-Doped ceria electrolytes were prepared by mechanical alloying (MA), starting from the oxides of CeO_2 and Gd_2O_3 , and $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3$ as co-alloying elements, whit the objective of analyzing the effect the of co-alloying element in the ionic conductivity. First, the base alloy 15GDC (Gd_2O_3 15%- CeO_2 85%mol) was analyzed at various milling times; 20, 30 and 40h. A structural analysis to the powders through Rietveld refinement was carried out by monitoring the change in the lattice parameter and determining the milling optimum time. In addition to the structural analysis, the as-milling powders were analyzed by Raman micro-spectroscopy and TEM.

Once it was established the optimum time for the formation of alloys, the green preforms were compacted at 550 MPa, and then dilatometric analyses were performed in order to establish a suitable sintering cycle that guaranteed high densification of the electrolytes.

The electrolytes were tested by impedance spectroscopy to measure their ionic conductivity. The ionic conductivity was measure in a temperature range of 400 to 800 °C in air and reducing atmosphere (5% H_2/Ar) or lower oxygen partial pressure (from 0.2 atm to 10-12 atm). The effective ionic conductivity and the activation energy for each electrolyte, were obtained from Nyquist diagrams. The samples with the highest conductivity value were those co-alloyed with praseodymium, in both air and reducing atmosphere.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El enfoque principal de éste trabajo es evaluar la conductividad iónica de electrolitos de óxidos sólidos a base de Ceria, aleados con gadolinio y co-aleados con otra tierra rara, variando concentraciones y condiciones de temperatura y atmósferas. No menos importante, es el método de obtención de dichos electrolitos, que se realizó por aleado mecánico, partiendo de los óxidos: CeO_2 , Gd_2O_3 , Pr_2O_3 y Nd_2O_3 .

En el primer apartado de este trabajo se describen los objetivos que persigue el proyecto así como la justificación e hipótesis planteada para el desarrollo general del proyecto de investigación. El objetivo principal del proyecto propone obtener electrolitos de conductividad iónica elevada, al agregarle aleantes y co-aleantes que aumenten dicha propiedad para su aplicación en las celdas combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia (IT-SOFCs, por sus siglas en inglés), cuya importancia en la actualidad está en crecimiento debido a los problemas de contaminación causados al utilizar combustibles fósiles.

Por ello, actualmente se buscan alternativas a dicho problema de uso de combustibles fósiles; una de ellas como se describe en el capítulo 2 son la IT-SOFCs, que acorde a estudios recientes de este tipo de celdas, dan el impulso y la oportunidad de contribuir con dicha tecnología. En el estado del arte se discuten las investigaciones que actualmente se realizan y contribuyen a la mejora de las IT-SOFCs a base de Ceria.

El siguiente paso fue desarrollar la metodología, para la obtención de los electrolitos mediante un proceso de síntesis reproducible y eficiente, utilizando las técnicas y el equipo necesario para la caracterización de las propiedades estructurales, físicas, químicas y eléctricas que se le realizarán a los electrolitos.

El análisis y discusión de los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los electrolitos propuestos en este proyecto, se discuten en el capítulo 4 de este trabajo.

1.1 Justificación

Es bien conocido que el uso de combustibles fósiles para la generación de energía como el petróleo, gas natural y carbón, generan una gran contaminación y por lo tanto daños ambientales y de salud. Uno de los recursos más importantes de algunos países son los combustibles fósiles, que generan grandes ingresos, pero son pocos los países que poseen las reservas de los combustibles antes mencionados. El uso de estos combustibles continúa incrementando a la vez que incrementa la población humana, y contrario a esto, el descubrimiento de nuevos yacimientos va en descenso desde los años 70s, por tal motivo es de esperarse que los combustibles fósiles se terminarán en algún momento [1].

La generación de electricidad por la quema de combustibles fósiles tiene varias desventajas, eficiencias muy bajas, la enorme cantidad de gases contaminantes que se emiten cada año y como estas cantidades van en aumento de 1.2 a 2 % por año [2]. Aunado a la ineficiencia de la producción de electricidad por carbón y la gran contaminación que esto conlleva, científicos, gobiernos y empresas han analizado el problema energético a grandes rasgos y las terribles consecuencias (económicas, ambientales y de salud) a las que se llegarían si no se implementan métodos alternativos que solucionen la demanda de energía. La tecnología de las celdas combustible de óxidos sólidos (SOFCs) es una de las opciones que ha surgido para solucionar los problemas de energía, ya que generan energía eléctrica usando hidrógeno como combustible, generando como producto solamente agua, por lo que no contaminan y la eficiencia es del 60 % [3].

Las primeras SOFCs utilizaban como electrolito Zirconia estabilizada con Itria (YSZ) y operaban a temperaturas entre 800-1100 °C, lo que era ideal en algunas aplicaciones, sin embargo las altas temperaturas también degradaban rápidamente los componentes de la celda [4]. Uno de los materiales más prometedores es la CeO₂ dopada comúnmente con elementos trivalentes, cuya temperatura de operación está considerada como intermedia (500 a 800 °C) y en donde la conductividad es comparable con la YSZ logrando eficiencias de hasta 85 % en sistemas combinados [5]. Por tal motivo el presente trabajo de investigación se enfoca en la evaluación de la conductividad iónica de electrolitos a base de CeO₂ aleados con Gd y co-aleados con Pr/Nd, con la finalidad de incrementar la conductividad y eficiencia de dichos materiales utilizados en las IT-SOFCs.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de la adición de Nd_2O_3 o Pr_2O_3 en la conductividad iónica de electrolitos $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ a temperaturas intermedias (400-800 °C) y atmósferas reductoras, preparados por aleado mecánico y sinterización convencional, que presenten una alta densificación para su aplicación en celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia (IT-SOFC).

1.2.2 Objetivos particulares

- Determinar el tiempo de molienda óptimo que asegure la formación de la aleación $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ por aleado mecánico, mediante el cambio en el parámetro de red usando análisis Rietveld.
- Comprobar la presencia del Gd y el co-aleante Nd o Pr que confirmen la formación de la solución sólida mediante los cambios en el parámetro de red a través de análisis Rietveld, TEM y micro-espectroscopía Raman.
- Obtener el ciclo de sinterizado óptimo por ruta convencional, que asegure una alta densificación de los electrolitos, utilizando la técnica de dilatometría.
- Determinar la conductividad de los electrolitos obtenidos, bajo temperaturas y atmósferas controladas, por medio de espectroscopia de impedancias.

1.3 Hipótesis

Al adicionar un aleante como el Gd^{+3} y un segundo aleante ya sea Nd^{+3} o Pr^{+3} se generarán defectos que aumenten la conductividad iónica a temperaturas intermedias de operación, además de contribuir con la estabilidad electrónica y estructural aún a bajas presiones parciales de oxígeno.

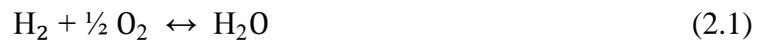
CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

2.1 Celdas combustibles

Las celdas combustible surgen de varias necesidades, siendo una de ellas la generación de electricidad y agua para el cohete espacial Apollo, cuyo desarrollo fue impulsado por el programa espacial de los Estados Unidos a comienzos de los años sesenta [6]. Dicho desarrollo en la tecnología de las celdas combustible las ha dirigido más allá de las aplicaciones aeroespaciales, alcanzando un lugar prometedor como una de las opciones viables para la generación de energías limpias, compitiendo ya en la actualidad con los métodos actuales, para la generación de electricidad [1,5].

2.1.1 Principio

El principio de funcionamiento de una celda combustible, se basa en la generación de corriente eléctrica a partir de una reacción química utilizando un combustible como el hidrógeno, que tiene una tendencia natural de reaccionar con el oxígeno y formar agua liberando energía debido a que la energía libre de Gibbs para la formación de agua a partir de los elementos que la componen tiene un valor negativo en el rango de temperatura de 298-2500 K según la siguiente reacción de la Ec. 2.1 [4,6].



La celda combustible aprovecha esta tendencia natural del H_2 y el ion O^{2-} de reaccionar y separa ambos gases de la reacción con un electrolito a través del cual únicamente pueden pasar los iones, ya sean H^+ , O^{2-} , CO_3^{2-} y OH^- lo cual dependerá del tipo de electrolito y/o celda combustible. De tal modo, las reacciones ocurren en los respectivos electrodos según el tipo de electrolito que se utilice. La Fig. 2.1 muestra el principio básico de una celda combustible de óxido sólido (SOFCs por sus siglas en inglés). En la parte inferior de la figura se observa el cátodo, mismo donde se hace pasar un flujo de aire en exceso, donde las moléculas de oxígeno son ionizadas y luego conducidas a través del electrolito hasta el ánodo donde reaccionan con el hidrógeno, generando electricidad y agua como productos, además del calor generado debido a que la reacción es exotérmica.

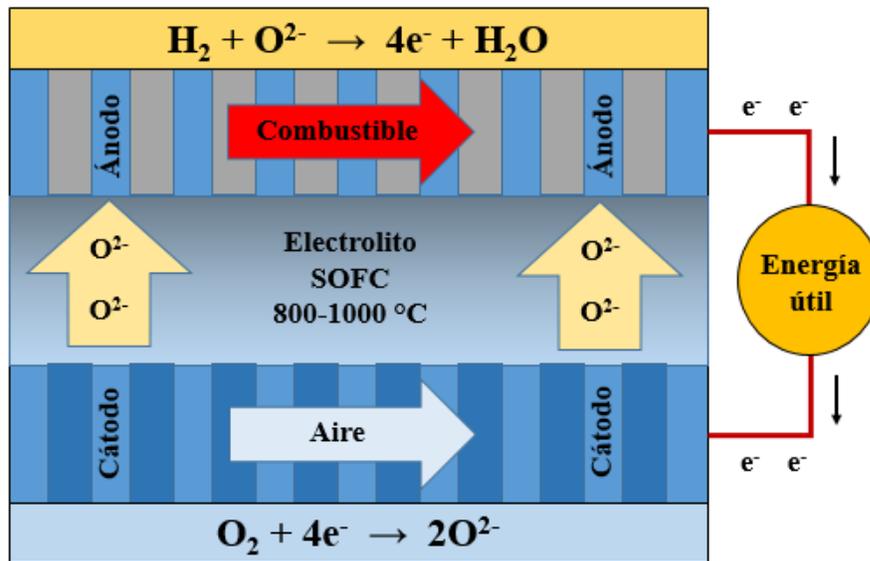


Figura 2.1 Esquema de una SOFC que representa un electrolito que conduce O^{2-} .

2.1.2 Antecedentes de las celdas combustibles

Desde el origen de la tecnología de las celdas combustible en 1838, demostrado por el físico británico William Robert Grove y posteriormente con Ludwig Mond en 1839 que produjo 0.73 Volts, dieron partida a la investigación y desarrollo de este tipo de tecnología. En los años siguientes Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) fundador del campo de la físico-química, contribuyó al entendimiento teórico de cómo es que funciona una celda combustible y sus partes que la componen. Pero no fue hasta los años 60s cuando la NASA invirtió millones de dólares para el desarrollo de tecnologías a base de hidrógeno que utilizaron para la carrera espacial. El desarrollo de las celdas combustible continúa hasta la actualidad, como lo son las SOFCs. Este tipo de celdas tuvo su origen desde los años sesenta, desarrollada por la empresa Siemens quien comenzó los estudios de esta tecnología [5,6].

Las primeras SOFCs que se estudiaron tenían como electrolito Zirconia estabilizada con Itria (YSZ) y utilizaban primeramente como ánodo y cátodo electrodos de platino (~1965), 10 años después los electrodos cambiaron a un cermet de níquel-Zirconia para el ánodo y Zirconia estabilizada para el cátodo. Ya para el año 2000 el ánodo era de YSZ y el cátodo de manganeso dopado con lantano [6,7]. En la actualidad, tanto el electrolito como el resto de los componentes

de una celda de combustible se han ido modificando, desde los electrodos hasta el mismo electrolito como lo es actualmente el dióxido de cerio o Ceria (CeO_2), que aparece en la literatura actual, como un material de gran interés que ofrece y promete mayores avances en la tecnología de las SOFCs [8,9].

2.1.3 Tipos de celdas combustibles

La clasificación de las celdas combustible se hace en base al electrolito usado ya que sus propiedades son las determinantes para su conductividad (ya sea iónica o de protones). Hay seis tipos de celdas combustible, que en relación al electrolito utilizado determina ciertas características que la definirán; como es la temperatura de operación, el tipo de ion que conducirá y los posibles combustibles, lo cual da la posibilidad de hacer una predicción del poder de generación de energía.

La Tabla II.1 muestra los tipos de celdas combustible y algunas de sus características principales. Dichas características mencionadas en la tabla, son de suma importancia para cuando se quiere diseñar una celda combustible para una aplicación en específico, ya que, en base a sus características podemos saber por ejemplo; que una celda combustible del tipo AFC o PEMFC tienen las características adecuadas para ser utilizadas en medios de transporte como carros, botes e incluso en cohetes espaciales y por otra parte las SOFCs o IT- SOFCs son mayormente utilizadas como generadores alternativos de electricidad en plantas industriales y ahora incluso en los hogares, esto debido a que son más pesadas que el resto, sin embargo, la eficiencia y el avance tecnológico continua para este tipo de celdas, compitiendo hoy en día con las tecnologías actuales para la generación de electricidad [3].

Observando la eficiencia de las celdas combustible en la misma tabla, se puede ver que las de mayor eficiencia son las celdas combustible MCFC y las SOFC con eficiencias de entre 45 y 50 % e incluso mayores cuando se combinan con otros sistemas donde pueden alcanzar hasta el 70 %. Para el caso de las celdas combustible PAFC y AFC que tienen también eficiencias del 40, además de una alta confiabilidad, silenciosas y no emitir gases, son características óptimas por las que se decidió usar este tipo de celdas en cohetes espaciales y o submarinos. También otra cosa a favor de estas celdas combustibles, sobre todo de a AFC, es la potencia que esta genera (de entre los 500 W a 10 kW), que es la necesaria para la electrónica utilizada en dichas naves, donde no se requieren potencias arriba de los Mega Watts.

Tabla II.1 Tipos de celdas combustible y algunas de sus características [3,4].

Tipo de Celda Combustible	DMFC	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Tipo de Electrolito	Membrana polimérica intercambiadora de iones	Membrana polimérica intercambiadora de iones	Solución de sales alcalinas sin flujo	Ácido fosfórico líquido sin flujo	Sales fundidas de carbonatos	Cerámicos
Temperatura de Operación (°C)	20 – 90	30 – 100	50 – 200	~220	~650	500 – 1000
Portador de Carga	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Rango de Potencia (W)	1 – 100	1 – 100k	500 – 10k	10k – 1M	100k – 10M+	1k – 10M+
Eficiencia (%)	35	35	40	40	>45	>45

2.2 SOFCs

Las SOFCs tienen una clasificación de acuerdo a su temperatura de operación y son tres categorías; SOFCs de alta temperatura que van de los 800 a 1000 °C o mayores, las IT-SOFCs de temperatura intermedia cubren el rango de 500 a 800 °C, y las de baja temperatura que operan abajo de 500 °C. En la literatura se pueden encontrar algunas variaciones en los rangos de operación, sobre todo en las de temperatura intermedia [5,7].

Dicho lo anterior, las SOFCs deben esta clasificación a la naturaleza del electrolito, como ya se mencionó anteriormente las celdas comunes o de alta temperatura son las de YSZ, sin embargo, en la actualidad las IT-SOFC han ganado suma importancia, debido a que han demostrado mejores ventajas en cuanto a las convencionales, en aspectos principalmente de la disminución de la temperatura que es importante para una menor degradación de los componentes e incluso tienen una mejor eficiencia a menor temperatura. Las SOFCs tienen como

electrolito un óxido sólido, que comparado a los otros tipos de celdas tienen una mejor eficiencia a temperaturas elevadas ya que la misma energía desprendida de la reacción es utilizada para aumentar la eficiencia de la celda combustible, del mismo modo el calor generado en una turbina de gas donde las temperaturas también son elevadas y se puede combinar con una SOFCs [7].

2.2.1 IT-SOFCs a base de CeO_2

Uno de los óxidos sólidos de mayor interés para las IT-SOFCs es el CeO_2 que se caracteriza por tener una estructura tipo fluorita como la que se muestra en la Figura 2.2(a) cuyas propiedades que la caracterizan es su estabilidad a altas temperaturas y por lo tanto, a temperaturas intermedias. La importancia de la estructura cristalina como un factor importante para la conductividad, lo muestra Mogensen y col. [10,11] en la gráfica de la Fig. 2.2(b), en la cual se observa la conductividad de un electrolito de YSZ a diferentes composiciones y fases a 300 °C.

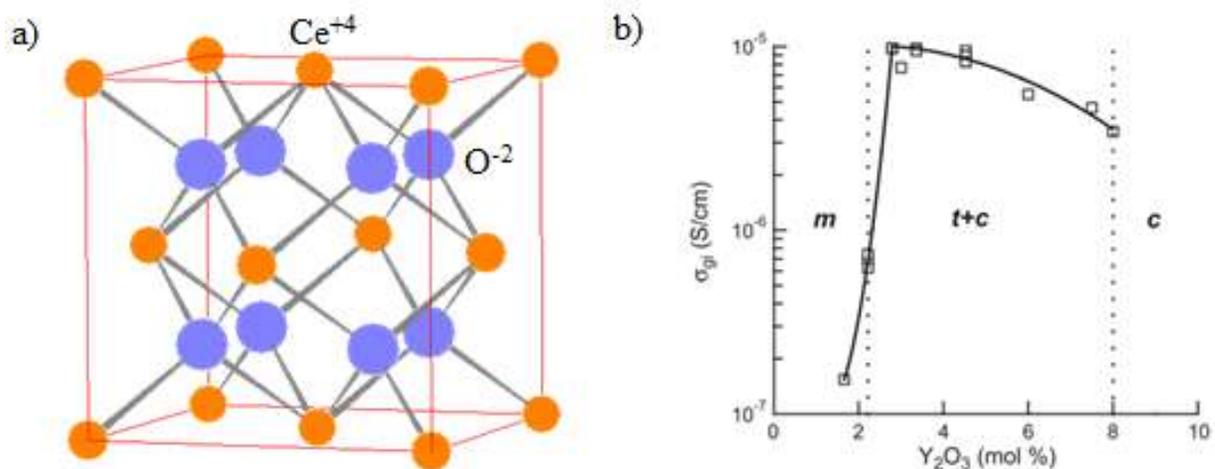


Figura 2.2 (a) Estructura tipo fluorita que presenta la Ceria (las esferas naranjas representan los átomos de Ce^{4+} y las azules los átomos de O^{2-}). (b) Valores de conductividad iónica de las soluciones sólidas ZrO_2 - Y_2O_3 a 300 °C obtenidas por espectroscopia de impedancias [11].

Si se hace una comparación entre la ZrO_2 y la CeO_2 , ambas pueden presentar una estructura tipo fluorita, sin embargo, la fase cúbica de la ZrO_2 es muy inestable en cuanto a transformaciones de estructura cristalina respecto a la CeO_2 [11]. Además, las celdas combustibles con electrolitos a base de CeO_2 tienen una temperatura de operación menor a las

que utilizan electrolitos de YSZ, ya que la YSZ comúnmente presenta buena conductividad iónica a temperaturas mayores a 800 °C, mientras que la Ceria dopada a temperaturas de 700 a 800 °C puede alcanzar conductividades cercanas a las obtenidas a 1000 °C por la YSZ [3].

De manera general, los materiales con estructura tipo fluorita tienen una elevada tolerancia para disolver otros óxidos metálicos de menor valencia dentro de su estructura y así crear defectos como las vacancias, los cuales contribuyen a que la conductividad iónica aumente [12].

2.3 Efecto del dopante en CeO₂

La Ceria pura presenta una pobre conductividad de iones ($\sim 0.24 \pm .02 \times 10^{-3}$ S/cm a 700 °C, (donde S son Siemens = Ω^{-1})) y es debido a que la conductividad en este tipo de materiales está directamente relacionada a las vacancias de oxígeno [13]. Al introducir un elemento dopante a la estructura del CeO₂ pueden ocurrir tres fenómenos que dependen del tamaño y valencia del dopante. De acuerdo con Esposito y col. [14] uno de los fenómenos que se espera es la distorsión de la red, la generación de vacancias por la reducción de Ce⁺⁴ a Ce⁺³ y por último, dicho dopante juega un papel importante en el tamaño de grano del electrolito.

El agregar un dopante como el Gd⁺³ crea tensiones electrostáticas en la red de CeO₂ debido a las vacancias que se generan de oxígeno y como anteriormente se mencionó, son las que mejoran la conductividad iónica, por lo tanto, la conductividad dependerá del tipo de dopante, la concentración del mismo y la concentración de vacancias y los defectos estructurales locales. Comparando los radios atómicos entre los iones de Ce⁺⁴ (0.097 nm) y Gd⁺³ (0.1053 nm) que ocupan los sitios octaédricos de la solución sólida Gd-CeO₂, indica un desajuste relativo Ce⁺⁴/Gd⁺³ del 8.6 % [14,15]. De acuerdo a varios autores la conductividad iónica de un material con estructura fluorita, se ve favorecida cuando el elemento dopante crea la menor deformación elástica en la red [16].

Varios trabajos experimentales, como los de Omar y col. [16] y Arabaci y col. [12] y otros trabajos de simulación como el de Hayasi y col. [17] e Inaba y col. [18], han mostrado resultados prometedores que apuntan al Gd como una de las mejores opciones para aumentar la conductividad en el CeO₂. Esto se puede observar en la Fig. 2.3(a) que muestra la conductividad iónica en función de varios dopantes trivalentes en la Ceria, y la Fig. 2.3(b) donde se observa la variación del coeficiente de difusión de oxígeno en función de la concentración del dopante para varios dopantes trivalentes en la Ceria. En ambas gráficas se puede observar que estos parámetros

alcanzan sus máximos valores cuando se utiliza el Gd como dopante en la Ceria. Introducir un segundo dopante trivalente a la estructura de la aleación generará más tensiones y por ende cambios en el parámetro de red.

Además de generar vacancias que contribuirán en el aumento de la conductividad, varios autores como Omar y col. [16] que co- doparon con Lu y Nd, llegaron a la conclusión de que la estrategia de agregar un co-dopante basado en el radio iónico del mismo puede permitir aumentar las propiedades de conductividad iónica para electrolitos en base a Ceria. Mogensen y col. [11] similarmente concluyeron que uno de los parámetros importantes para mejorar la conductividad iónica está relacionado a la distorsión de la red debido al segundo dopante.

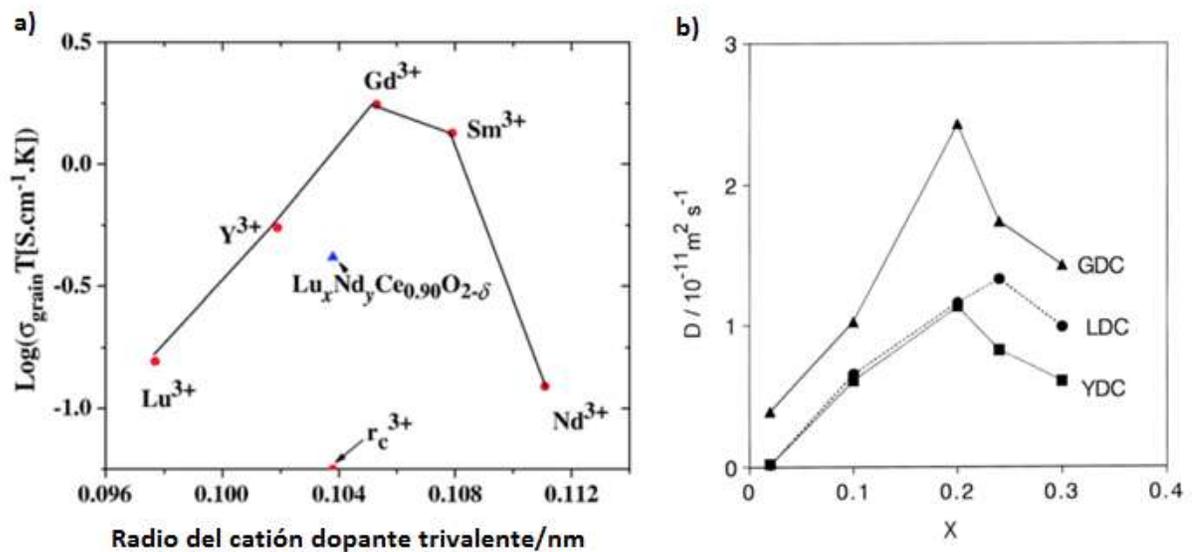


Figura 2.3 (a) Conductividad iónica de CeO_2 dopada con varios cationes trivalentes, medida a 400°C en función del radio iónico [16] y (b) coeficiente de difusión de oxígeno de LDC, GDC y YDC en función del contenido de dopante a 1273 K [17].

Recientemente, Sun y col. [19] realizaron una investigación sobre los efectos de las dislocaciones de borde en la conductividad iónica, a la fecha no existe un estudio sobre este tipo de defectos en óxidos que los relacionen directamente a una aceleración en la conductividad iónica como lo es el caso de los metales, cuyo tema ya ha sido abordado. En dicho artículo los autores realizaron la simulación de una película delgada que consiste de 26040 átomos con las dimensiones de $6 \times 2.7 \times 22 \text{ nm}^3$ y en el centro una dislocación de borde en $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{100\}$.

La simulación atómica que realizaron fue a la Ceria dopada de 4-12 %mol como modelo de conductor rápido de iones. El dopaje que ellos realizaron fue con Gd, Y y Sc, siendo el de Gd el que presentó mejores resultados en cuanto a la aceleración y difusión de iones, además de una mejor distribución de vacancias y cargas en la red, especialmente en las zonas de tensión, en la Fig. 2.4 se puede observar de manera general la distribución de cargas, vacancias y cargas alrededor de la dislocación.

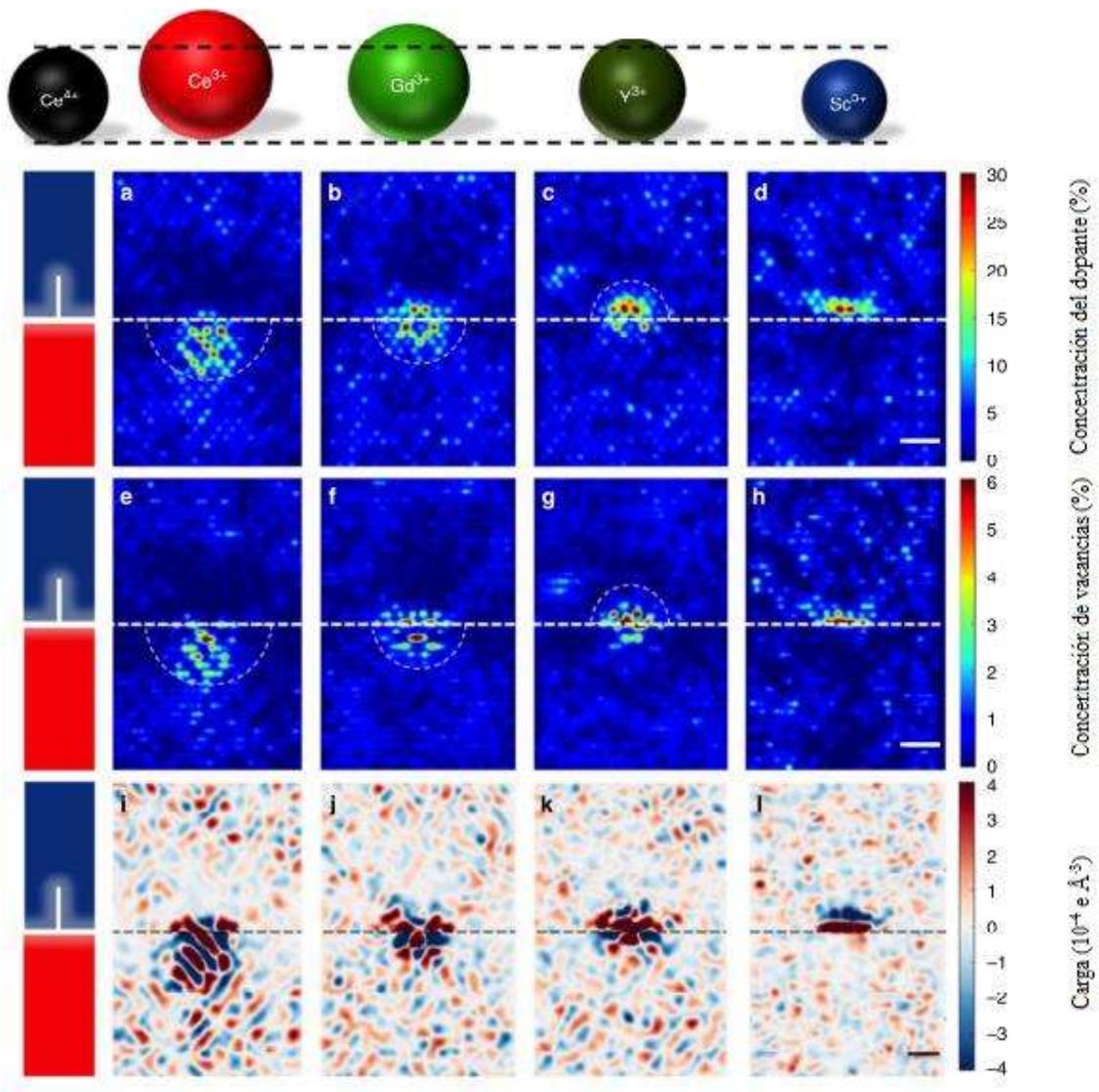


Figura 2.4 Distribución del dopante, vacancias y cargas netas alrededor de la dislocación, en función de la concentración y el tipo de dopante [19].

Finalmente dichos autores concluyeron que en las aleaciones dopadas con gadolinio los defectos de borde no generan una aceleración en la difusión de iones pero si es importante el tipo de dopante en la conductividad de iones, así como su porcentaje, ya que como se dijo anteriormente de esto dependerá la distribución de cargas, vacancias y tensiones en la red de la solución sólida.

En el trabajo de investigación previo a este trabajo de tesis, Pintor-Monroy [20] realizó la síntesis de electrolitos sólidos de Ceria aleados con gadolinio a diferentes concentraciones (5, 10 y 15 % mol) y co-aleados con diferentes tierras raras (Pr, Nd, Eu y Er) a concentraciones del 3 % mol, elaborados mediante aleado mecánico y sinterizados por ruta convencional y sinterización por aplicación de pulsos de corriente eléctrica (PECS, por sus siglas en inglés). Los mejores resultados obtenidos en dicho trabajo fueron para los electrolitos co-aleados con Pr y Nd los cuales se procesaron a un tiempo de molienda de 16 h en un molino planetario con una relación en peso de polvo/bolas de 1/8 a 300 rpm y se muestran en la Tabla II.2. Se puede observar que se obtuvieron valores próximos a 1 Scm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para los electrolitos 15GDC-Pr y 10GDC-Pr, el cual es el valor que presenta la YSZ a 1000°C . Debido a esto, se decidió continuar la investigación con electrolitos de Ceria aleados con Gd y co-aleados con Pr y Nd.

Tabla II.2 Conductividad de electrolitos de Ceria dopados con gadolinio y co-dopados con Nd y Pr a temperaturas de $400\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ [20].

Muestra	Conductividad (Scm^{-1})				
	$400 \text{ }^\circ\text{C}$	$500 \text{ }^\circ\text{C}$	$600 \text{ }^\circ\text{C}$	$700 \text{ }^\circ\text{C}$	$800 \text{ }^\circ\text{C}$
15GDC-Pr	6.58E-04	7.64E-03	0.050	0.28	1.03
10GDC-Pr	6.27E-04	7.21E-03	0.048	0.26	0.96
15GDC-Nd	9.18E-04	6.89E-03	0.039	0.28	0.69
5GDC-Nd	2.88E-04	2.88E-03	0.019	0.12	0.23

2.3.1 Reducción de Ce^{+4} a Ce^{+3}

Uno de los efectos, quizás el de mayor importancia, al introducir el dopante trivalente Gd^{+3} a los sitios de Ce^{+4} , es la reducción del Ce^{+4} a Ce^{+3} ya que la diferencia de cargas genera las vacancias de oxígeno que mejoran las propiedades de conducción iónica del electrolito. De lo

anterior, podemos expresar la reacción de ambos óxidos de la siguiente manera usando la notación Kröger Vink [15]:



donde: Gd'_{Ce} , sustitución de Ce por Gd generando $1e'$.

X , carga neutral.

$\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$, vacancia de oxígeno generando dos huecos ($\bullet\bullet$).

De acuerdo a la reacción anterior, la sustitución de dos átomos de Ce^{+4} por dos de Gd^{+3} genera una vacancia de oxígeno, de lo cual se podría deducir que al aumentar la concentración del dopante incrementa la conductividad. Sin embargo, varios autores han observado de manera experimental, que el rango de concentración con mejores resultados en conductividad iónica, para la CeO_2 dopada con Gd varía de 8-20 %mol (dependiendo de otros factores como, la presión parcial de oxígeno, tamaño de partícula y el tipo de dopante) [12,14–16,19,21].

La generación de vacancias por el dopante trivalente es apenas uno de los factores que contribuyen al aumento de la conductividad además de las distorsiones generadas en la red, ya que también es bien sabido que el Ce^{+4} tiende a reducirse a Ce^{+3} a bajas presiones parciales de oxígeno. La reacción de reducción puede escribirse usando nuevamente la notación Kröger Vink [21]:



Donde $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ es la vacancia de oxígeno creada debido a la liberación de oxígeno que permite dejar dos electrones ($2e'$) los cuales son proporcionados por el Ce al oxígeno. Esto crea un compuesto no estequiométrico de CeO_{2-x} que se sabe tiene conductividad mixta a condiciones normales ($P_{\text{O}_2} \sim 0.21 \text{ atm}$) por lo que la conductividad iónica es baja. La adición de dopantes trivalentes que generan defectos tipo Schottky Ec. (2.2) son los que mayormente contribuyen a un aumento en la conductividad iónica [13].

2.3.2 Efecto de la temperatura y la P_{O_2} en la conductividad iónica

La temperatura está directamente relacionada a la P_{O_2} y ésta a la vez con la formación de vacancias que incluso desde la sinterización tienen un papel importante para la difusión de

cationes y aniones que permite alcanzar densificaciones muy altas y generar soluciones sólidas no estequiométricas por la pérdida de oxígeno de acuerdo las Ec. (2.2) y (2.3) que generan las vacancias que aumentan la conductividad [12].

El dopante también guarda relación con la P_{O_2} y la temperatura lo cual podemos ver en la Fig. 2.5(a) que muestra Pérez y col. [22] de la correspondiente dependencia del oxígeno estequiométrico con la P_{O_2} para la ceria pura y dopada a varias concentraciones de Gd. Se nota que la deficiencia de oxígeno claramente decrece cuando la concentración de Gd aumenta para todas las temperaturas a una P_{O_2} dada, lo que sugiere que la presencia del elemento trivalente reduce la pérdida de oxígeno o la reducción de Ce^{+4} a temperaturas ideales de operación y a menores P_{O_2} . En efecto a lo anterior se puede tomar en cuenta que al aumentar la concentración del dopante se puede esperar que se mantengan las vacancias generadas por la reacción ya conocida de la Ec. (2.2) que contribuyen mayormente a la conducción iónica o movilidad de vacancias. Zajac y col. [23] realizaron un análisis por termogravimetría a la Ceria dopada con diversos elementos trivalentes en atmósfera reductora como se observa en la Fig. 2.5(b), donde comprobaron que la estabilidad de la Ceria dopada con gadolinio bajo dichas condiciones es mayor al resto de los dopantes, lo cual es importante mencionar debido a que de esta manera se comprueba la estabilidad estructural y química de la solución sólida bajo condiciones de temperatura y atmósferas reductoras.

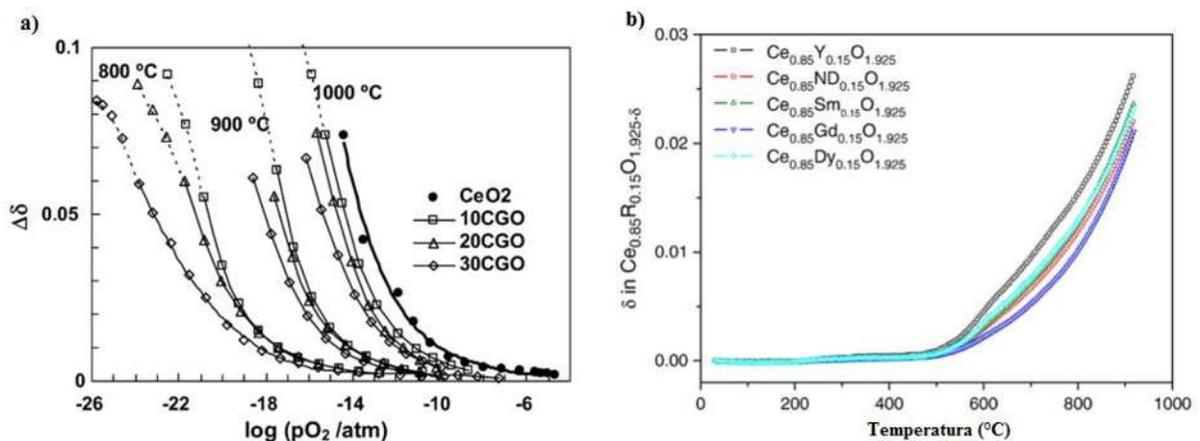


Figura 2. 5 (a) Dependencia de la deficiencia de oxígeno $\Delta\delta$ en Ceria pura y dopada con Gd (10, 20 y 30 % mol) en relación a la presión parcial de oxígeno [22]. (b) Desviación de la pérdida estequiométrica de oxígeno en la $Ce_{0.85}R_{0.15}O_{1.925-\delta}$ ($R=Y, Nd, Sm, Gd$ y Dy) en atmósfera 0.1% H_2/Ar en función de la temperatura [23].

Recientemente, un estudio termogravimétrico similar lo realizaron Esposito y col. [14] donde midieron la deficiencia de oxígeno de una muestra de Ceria dopada con 10 % mol de gadolinio en función de la temperatura y la P_{O_2} . Los resultados que obtuvieron se pueden observar en la Fig. 2.6, donde la línea punteada corresponde al cálculo teórico de la P_{O_2} de H_2/O_2 en el equilibrio a diferentes temperaturas y las líneas discontinuas son los cálculos teóricos de la P_{O_2} del aire y de una mezcla de 9% H_2-N_2 . Las líneas sólidas corresponden a los datos experimentales en condiciones de no equilibrio para la muestra de GDC a diferentes grados de calentamiento (1, 3 y 5 K/min). Lo que se puede notar de estos resultados es que la velocidad en la pérdida de oxígeno estequiométrico incrementa a ~ 900 °C para la mezcla de 9% H_2-N_2 .

Es importante notar que la deficiencia de oxígeno en aire no es dependiente de la temperatura y solo hasta los 1300 °C se observan pequeñas deficiencias, lo cual nos lleva a la teoría de que una atmósfera reductora promoverá más la difusión de iones oxígeno a menores temperaturas y bajas P_{O_2} sin pérdidas estequiométricas significativas que promuevan una conductividad mixta o mayormente eléctrica.

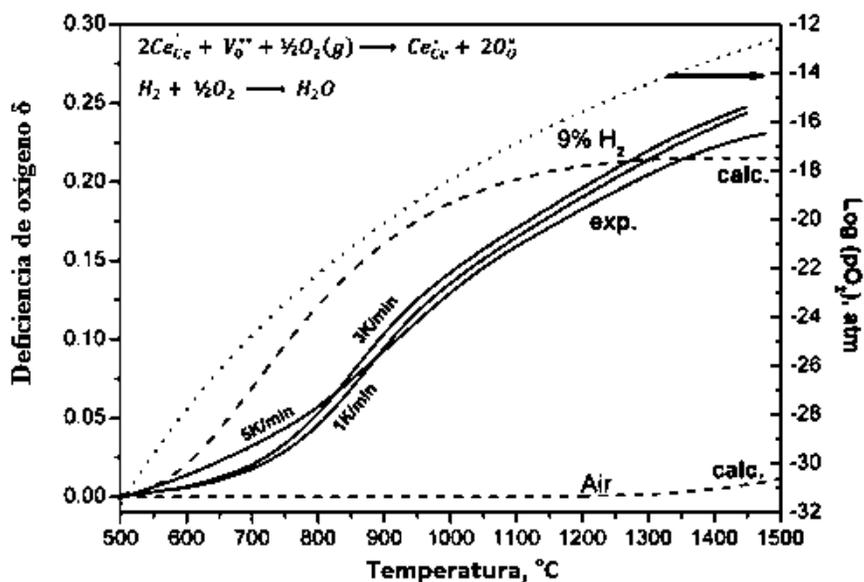


Figura 2.6 Deficiencia de oxígeno de una muestra de Ceria dopada con gadolinio (10 % mol) en función de la temperatura y la P_{O_2} [14].

Por otra parte, la temperatura también está directamente ligada a la conductividad y de acuerdo con la teoría de conductividad eléctrica, la difusión de los iones de oxígeno dentro de la estructura de la fluorita, puede ser activada térmicamente con una energía de activación característica, por lo tanto, la conductividad iónica (σ_i) depende de la temperatura y puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\sigma_i = (\sigma_0/T) \exp(-E_A/k_B T) \quad (2.4)$$

donde σ_0 es la conductividad de referencia a 0 °C, T la temperatura absoluta, k_B es la constante de Boltzman (8.617343×10^{-5} eV/K) y E_A es la energía de activación para la difusión de oxígeno. El valor de E_A es la barrera de energía que se necesita sobrepasar para permitir la migración de los iones de oxígeno. Para el caso de la ceria dopada la energía total de activación corresponde a la suma de la entalpia (ΔH_m) de los iones de oxígeno y la asociación con la entalpia (ΔH_a) del defecto estructural local [13,16].

Si a la ecuación anterior se le elimina el exponencial obtenemos una gráfica tipo Arrhenius:

$$\ln(\sigma_i T) = \ln \sigma_0 - E_A/k_B T \quad (2.5)$$

y si se gráfica $\ln(\sigma_i T)$ contra $1000/T$ se pueden obtener líneas rectas con una pendiente igual a $-E_A/1000 k_B$ y posteriormente E_A puede ser calculado [24].

Después de analizar la relación que existe entre la temperatura y la P_{O_2} (al modificar la atmósfera) algunos autores como Wu y col. [13] analizaron electrolitos a base de CeO_2 dopados con elementos trivalentes y divalentes en aire (Fig. 2.7(a)) y en atmósfera reductora donde muestran aumentos en la conductividad como puede verse en la Fig.2.7(b), dicho incremento se debe a la disminución en la presión parcial de oxígeno, promoviendo la difusión de los iones de oxígeno, sin embargo, es muy hacer una comparativa ya que los dopantes y co-dopantes utilizados, así como las técnicas de síntesis, difieren aun con la literatura.

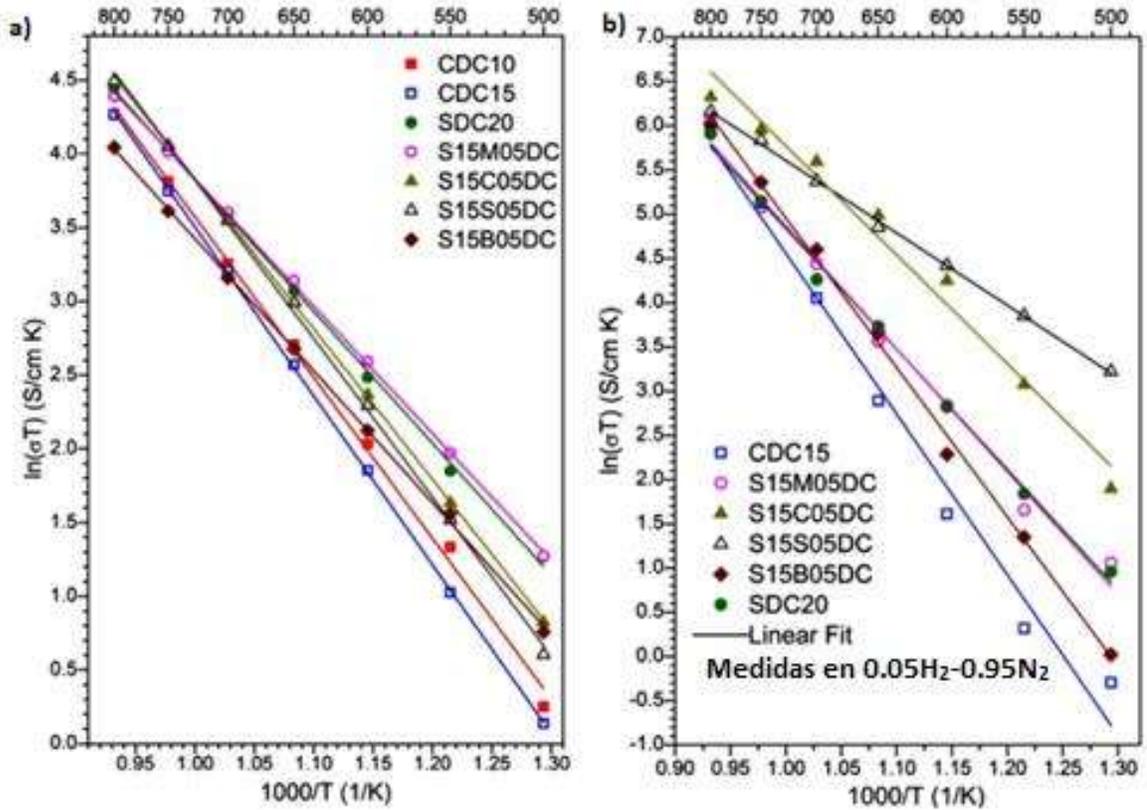


Figura 2.7 Conductividad de las muestras a base de Ceria en gráficas tipo Arrhenius (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora 5 % H₂ y 95 % N₂ [13].

Algunos trabajos como el de Jiang y col. [25] relacionan la conductividad en función de la P_{O_2} y el espesor de películas nanométricas de Ceria con 20%mol de Gd, en las que observaron que la P_{O_2} no influía considerablemente en la conductividad pero si el espesor de la película que como se dijo son a escala nanométrica (<10nm) y dichas películas mostraban mejor conductividad iónica cuando las películas tenían un espesor de entre 20 y 60 nm ya que la conductividad era predominantemente dominada por el grano y disminuía cuando la película era mayor a los 100 nm ya predominaban los bordes de grano.

Por otra parte, Wang y col. [26] realizaron un modelo basado en la barrera Schottky, para el efecto en el tamaño de grano en la conductividad de Ceria dopada en los que obtuvieron que para la Ceria dopada a tamaños de grano menores a 100 nm la conductividad decrece enormemente y que para tamaños a partir de los 200 nm y 750 °C el tamaño de grano no influye en la conductividad como se muestra en la Fig.2.8. El hecho de que a tamaños menores a los 100 nm la

conductividad se reduzca drásticamente también es debido a que a la vez incrementan las barreras Schottky que de acuerdo al modelo que proponen se presenta en los bordes de grano.

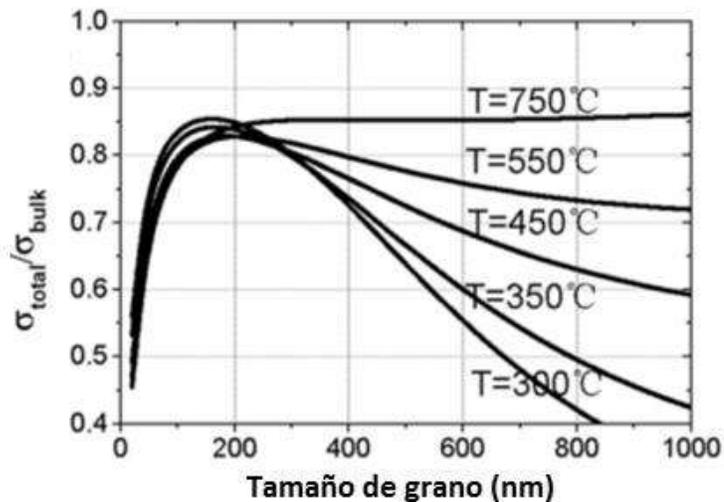


Figura 2.8 Dependencia de la conductividad total en el tamaño de grano y temperatura para Ceria dopada [26].

Por último Omar y col. [27] realizaron un estudio del envejecimiento a diferentes P_{O_2} de un electrolito de ZrO_2 dopado con Sc y Ce, en el que muestran el comportamiento de una muestra durante el envejecimiento en $H_2/N_2/H_2O$ (1 %) y posteriormente una re-oxidación en aire a 600 °C. Ellos observaron una disminución de la conductividad del 19 % después de 3000 h bajo la atmósfera reductora (la conductividad mínima para una celda combustible en operación es de 10 mS/cm después de un tiempo de 3000 h) quedando la conductividad en 15 mS/cm sobre los límites de funcionalidad de una celda en operación. Al ser sometida a re-oxidación la muestra volvía a incrementar su conductividad y esto se asume debido a la re-oxidación de Ce^{+3} a Ce^{+4} .

2.4 Síntesis por aleado mecánico

El proceso de aleado mecánico (AM) es un proceso descrito como molienda de alta energía en el cual las partículas de polvo están sujetas a repetitivos golpes que crean fracturas en el caso de materiales cerámicos. La transferencia de la energía mecánica a las partículas de polvo se da por las deformaciones generadas dentro del polvo a través de las dislocaciones y otros defectos los cuales actúan como rápidos medios de difusión. Adicionalmente, ocurre un refinamiento de la

partícula y tamaños de grano y consecuentemente las distancias de difusión se reducen. Todos los efectos anteriores se suman para permitir que se forme la aleación a partir de polvos elementales durante el proceso de molienda. Los polvos pueden resultar al final con cambios constitucionales en ambos casos, al formar las soluciones sólidas en equilibrio o en algunas ocasiones de no equilibrio [28].

El fenómeno principal durante el aleado mecánico es la difusión y su presencia disminuye la energía libre de Gibbs del material en volumen. La difusión dependerá del tipo de sitio que se ocupará en la red como pueden ser átomos sustitucionales que se sabe difunden a través de las vacancias o átomos intersticiales más pequeños que migran forzando su camino intersticialmente entre los átomos más grandes. Durante la difusión, un átomo intersticial se moverá a un intersticio adyacente, o un átomo sustitucional se moverá a una vacancia adyacente. Por lo tanto, una alta barrera de energía debe ser superada como se muestra en la Fig.2.9(a).

El incremento en la energía libre es referido como la energía de activación. La energía de activación para la difusión es igual a la suma de la energía de activación necesaria para formar la vacancia y aquella para mover la vacancia, como se ve en la Fig. 2.9(b).

$$\Delta Q = \Delta Q_f + \Delta Q_m \quad (2.6)$$

donde ΔQ_f es la energía de activación para crear vacancias, y ΔQ_m , es la energía de activación para mover vacancias. Parece ser que en la mayoría de los procesos de AM la temperatura no es un factor dominante, ya que la temperatura generada por colisión está lejos de alcanzar la temperatura de difusión.

Por lo tanto, debido a la gran cantidad de defectos formados durante el proceso de AM, la energía de activación para la difusión puede ser disminuida por la reducción de la energía de activación necesaria para la creación de vacancias como se muestra en la Fig.2.9(c). En la Fig.2.9(d) se presentan los resultados de difusión a través de la red, el borde de grano y la superficie a diferentes temperaturas, donde se observa que a bajas temperaturas, el fenómeno de difusión se da mayormente en la superficie de las partículas. A medida que a temperatura incrementa, la difusión en los bordes de grano llega a ser más significativa y, a mayores temperaturas, la difusión en la red llega a ser el principal modo de difusión [29].

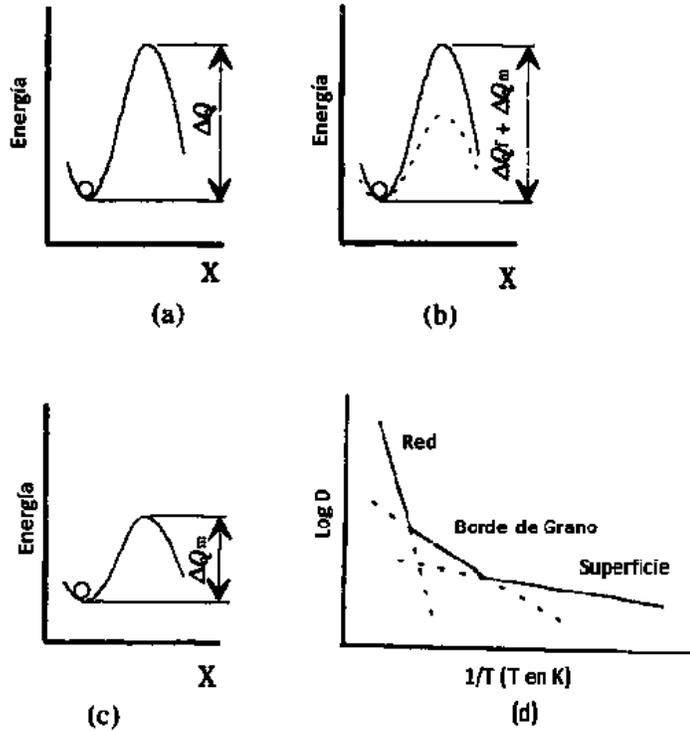


Figura 2.9 (a-c) Cambio en la energía de activación en la dirección X y, (d) la dependencia de la difusión de la red, el borde de grano y la superficie en función de la temperatura [29].

Existen diversas rutas de preparación para los electrolitos a base de CeO_2 como co-precipitación [30], síntesis hidrotérmica [31] y sol-gel [32] que son procesos en los que es difícil obtener resultados reproducibles. En este trabajo se propone la molienda mecánica de alta energía que es conocida como el método de síntesis en estado sólido, y a diferencia de los mencionados anteriormente, es de bajo costo, las materias primas son económicamente viables y se evitan pasos intermedios de preparación [33].

El molino utilizado para esta técnica es un molino planetario de bolas de alta energía, que funciona debido a la fuerza centrífuga generada por la rotación de los viales en sus propios ejes y por la fuerza de la rotación del disco soporte que ocurre en sentido contrario al de los viales, lo que genera la fuerza para que las bolas tengan la suficiente velocidad para impactar las partículas de polvo.

Entre los parámetros más importantes a controlar en el proceso de AM está el tipo de contenedor a utilizar, que debe ser capaz de soportar el impacto de las bolas y algo muy importante es que no debe reaccionar con el material. El número de bolas a utilizar es

dependiente del molino y del volumen del vial a utilizar, además algunos viales permiten ser sellados en atmósferas controladas (inertes, oxidantes, vacío, etc.).

Otro factor no menos importante es la relación en peso de polvo/bolas cuya relación se encuentra en el rango de 1/5 a 1/50 y el vial no debe llenarse a más del 50 % de su capacidad, esto para generar los impactos de alta energía. Dependiendo del tipo de polvo se puede elegir entre una molienda húmeda (puede utilizarse algún agente orgánico como el ácido acético) o en seco [34].

Khakpour y col. [33] sintetizaron una solución sólida de nanopartículas de ceria dopada con gadolinio utilizando polvos precursores de los óxidos respectivos de CeO_2 y 20 % mol de Gd_2O_3 usando molienda de alta energía. La molienda la realizaron a 10, 20, 30, 40 y 60 h. En la Tabla II.3 se puede ver que en las primeras 10 h no hubo un cambio en el parámetro de red y no fue hasta 30 h cuando el parámetro aumentó hasta 5.419 Å, valor muy cercano a los 5.423 Å de la tarjeta de datos, donde también se nota que desaparece la señal del Gd_2O_3 al comparar los difractogramas de la Fig.2.10(a) y (b). Después de 30 h de molienda ya no existe cambio en el parámetro de red pero si se observa el ensanchamiento de los picos en los difractogramas debido al aumento de la cristalita. Similar al parámetro obtenido por Khakpour y col. para Ceria dopada con Gd 20%mol y Anjaneya y col. [15] obtuvieron un parámetro muy similar de 5.4218 Å sintetizado por el método de co-precipitación de una 20GDC.

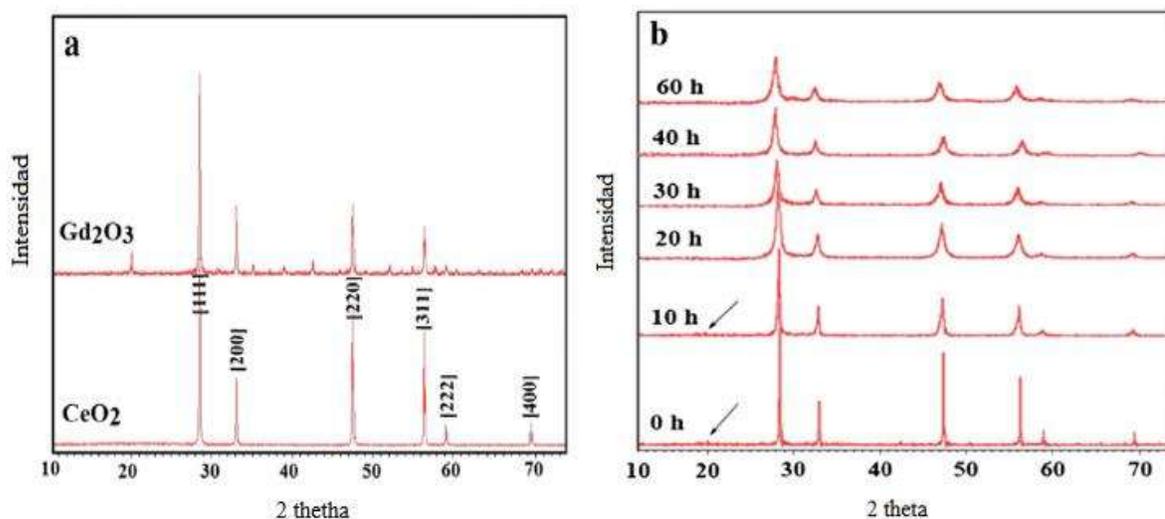


Figura 2.10 Perfiles de difracción de rayos-X (a) CeO_2 y Gd_2O_3 puros, y (b) CeO_2 dopada con 20 % mol de Gd_2O_3 procesada por AM a diferentes periodos de tiempo [33].

Tabla II.3 Medida del tamaño de grano, micro esfuerzos y parámetro de red calculado del patrón DRX, el área superficial específica y la medición de tamaño de partícula obtenidas del análisis de las muestras CeO₂ - Gd₂O₃ después de la molienda [33].

Muestra	Tiempo de molienda (h)	Tamaño de grano (nm) medido con DRX	Tamaño de partícula medido con BET	Micro esfuerzos (%)	Parámetro de red (Å)	Área superficial específica (m ² /g)
Ceria sin moler	0	-	-	-	5.411	1.62
Ceria	30	60	-	0.2	5.409	-
Ceria + 20 %mol Gd	10	85	88	0.16	5.411	9.39
Ceria + 20 %mol Gd	20	50	66	0.25	5.414	12.29
Ceria + 20 %mol Gd	30	38	50	0.4	5.419	16.56
Ceria + 20 %mol Gd	40	30	48	0.47	5.419	16.89
Ceria + 20 %mol Gd	60	20	45	0.7	5.418	18.21

2.5 Sinterización por ruta convencional

Anteriormente se mencionó que existen muchas rutas para la sinterización de los electrolitos, una de ellas es la sinterización mediante pulsos de corriente eléctrica (PECS), dicha técnica se basa en la capacidad de consolidar un cuerpo en verde sin fundirlo. Es posible realizar este tipo de sinterización al alcanzar elevadas temperaturas durante periodos muy cortos. En el trabajo previo a éste, se propuso el uso de esta técnica para la sinterización de los electrolitos, sin embargo, los resultados no fueron muy favorecedores ya que las muestras presentaban fracturas debido a la reducción de la ceria por dicha técnica y las que se lograron sinterizar tenían densidades muy bajas lo que las descartaba para su uso en electrolitos [20].

En la mayoría de la literatura se utilizan rutas de sinterización convencional para la elaboración de electrolitos en las que se alcanzan densidades de hasta 98 % lo cual se sabe es muy favorable para un electrolito. Las rampas o ciclos de calentamiento son muy variables y si se quieren alcanzar densificaciones muy elevadas, se deben considerar varios factores; como el tamaño inicial de las partículas, el tipo y cantidad del dopante y la atmósfera de sinterización,

como lo ha realizado en diversos grupos de investigación como Esposito y col. [14,35] que realizaron estudios de movilidad y difusión en la sinterización de electrolitos de Ceria dopados con gadolinio 10%mol en donde los mejores resultados obtenidos fueron los electrolitos sinterizados en aire, ya que en atmosferas reductoras aunque mostrarán una mayor velocidad de contracción que asumían debido a la reducción de la Ce^{+4} a Ce^{+3} , al final presentaban una alta porosidad tanto intergranular como en los bordes de grano.

2.6 Espectroscopia de impedancias

La espectroscopia de impedancias del potencial electroquímico (PEIS por sus siglas en inglés) puede medir resistividades complejas con métodos de corriente AC y es una de las herramientas más importantes para estudiar la difusión en sólidos. Los materiales policristalinos representan un desafío debido a que hay que distinguir entre las diferentes contribuciones de las partes estructurales del electrolito, como el grano y el borde de grano, para determinar la influencia de la microestructura en la conductividad total.

Entonces teniendo un voltaje alterno aplicado en función de una frecuencia angular (ω) y el tiempo (t) se obtiene:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

y al aplicar una corriente también alterna:

$$I(t) = I_0 e^{i\omega t + \theta} \quad (2.8)$$

Teniendo la misma frecuencia que en el voltaje pero con una fase desfasada a un ángulo. La complejidad en la impedancia consiste de una parte real y una imaginaria que llegarán a ser la conductividad y el componente capacitor, respectivamente y se puede obtener la impedancia (Z) como el cociente del voltaje entre la corriente, que está definido por la ley de Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \cos \theta - iZ \sin \theta = Z' - Z'' \quad (2.9)$$

En muchos casos la impedancia de un material puede ser descrita por un simple circuito equivalente que consiste de resistores, capacitores o inductores. En la Figura 2.11-(a), se muestra un esquema de un electrolito y sus partes estructurales como el grano, el borde de grano y las interfaces con los electrodos y son representados como un circuito de tres resistencias conectadas en serie y cada una en paralelo con un capacitor Figura 2.11-(b).

Estas tres resistencias se representan con un diagrama de Nyquist donde se grafica la parte real y la parte imaginaria (Figura 2.11-(c)). La formación de los tres semicírculos diferentes es característicos de un material policristalino. La frecuencia es un parámetro implícito y aumenta de derecha a izquierda, siendo el de más altas frecuencias el semicírculo correspondiente al interior del grano, en seguida el borde de grano y luego el de menor frecuencia correspondiente a la interfase del electrodo.

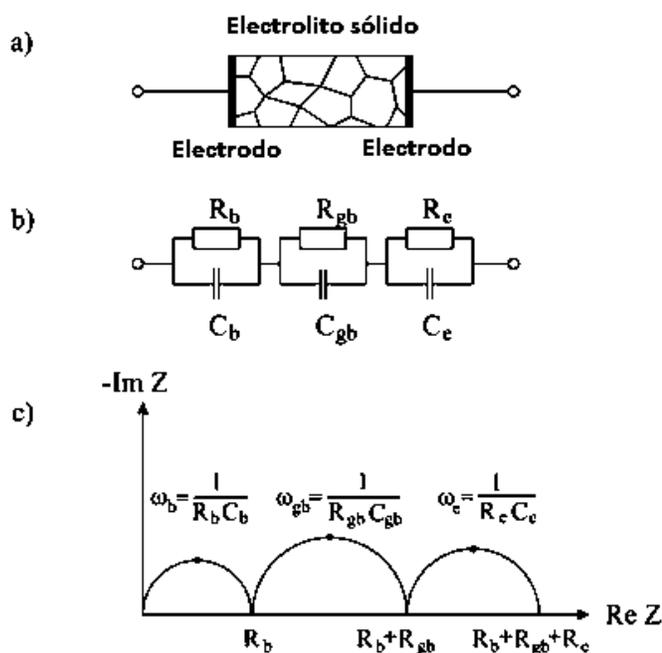


Figura 2.11 (a) muestra representativa de un electrolito sólido conectado, (b) circuito equivalente con la contribución del interior de los granos, el borde de grano y los electrodos, y (c) diagrama de Nyquist [36].

La disminución de la frecuencia se debe a que a medida que disminuye la frecuencia la frontera de grano ejerce una mayor resistencia a la difusión de iones, por lo que se obtiene un semicírculo mayor que aquel obtenido por la resistencia del interior del grano y el electrodo [36].

Los diagramas de Nyquist definen semicírculos de radio R , cuyo valor equivale a la resistencia del material correspondiente a los puntos situados a la derecha con las menores frecuencias. Los resultados pueden variar fuertemente con la temperatura, por lo que no siempre se visualizan correctamente todos los semicírculos en todo el rango de operación del electrolito.

Por lo tanto, el circuito equivalente consiste en una resistencia y un proceso capacitivo (elemento constante de fase Q) con impedancia $Z_Q = 1/[Q(j\omega)^n]$ en paralelo para cada contribución (la resistencia y el proceso capacitivo están compartiendo los mismos nodos); formando las tres contribuciones, un arreglo en serie. A partir de los resultados experimentales se obtiene el modelo matemático correspondiente y se puede calcular tanto el valor de R como el Q y sustituirlos en la ecuación de conductividad.

Para calcular los valores de R a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist, es necesario realizar ajustes con modelos matemáticos a los resultados experimentales, ya que éstos no siempre parecen semicírculos. De los semicírculos al realizar los ajustes es posible determinar la R en el eje x , que también corresponde a la parte real del diagrama de Nyquist. Como ya se dijo anteriormente, los diagramas de impedancia presentan tres semicírculos, correspondientes a las tres fases de una muestra policristalina, por tal motivo, al trabajar con materiales policristalinos iónicos, los semicírculos correspondientes a las fases del cuerpo del grano (R_g) y del borde de grano (R_{gb}) son las que se consideran para determinar las propiedades de conductividad en un material [37].

Al determinar las resistencias correspondientes a cada semicírculo, es posible obtener una resistencia total (R_T) al sumar las correspondientes al grano y al borde de grano (Ec. (2.10)), y de ésta, se puede calcular la conductividad total efectiva (σ_T) con la Ec. (2.11) [38].

$$R_T = R_g + R_{gb} \quad (2.10)$$

$$\sigma_T = \frac{d}{R_T \cdot A} \quad (2.11)$$

donde d es el espesor y A el área de la sección transversal del electrolito.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Fig. 3.1 muestra el desarrollo experimental correspondiente a la preparación, obtención de los electrolitos y la caracterización que se realizó para determinar sus propiedades, estructurales, físicas y eléctricas de los electrolitos. La fase experimental inició con la caracterización de los materiales precursores por DRX y MEB, luego la preparación de las muestras, seguido de su caracterización y finalmente la medición de las propiedades eléctricas por espectroscopia de impedancias.



Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental para la preparación de los electrolitos sólidos y su caracterización.

3.1 Materias Primas

La caracterización de las materias primas se realizó por difracción de rayos X (DRX) con un paso de $0.3s/0.01^\circ$ de 10° a 80° . Se analizaron los polvos grado reactivo de CeO_2 , Gd_2O_3 , Pr_2O_3 y Nd_2O_3 , para confirmar la composición y la estructura de cada uno de los óxidos. También se hizo la caracterización por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB), para determinar la morfología del polvo lo cual implica, distribución de tamaño y forma de las partículas. Las muestras de polvo fueron dispersadas en alcohol isopropílico y puestas 15 min en ultrasonido, para finalmente depositar una gota sobre el portamuestras que se desecó durante 2

días, con el propósito de eliminar completamente el alcohol y así depositar la cantidad suficiente de partículas bien dispersas de polvo sobre el portamuestras, para su observación en el MEB.

3.2 Síntesis por aleado mecánico

La segunda etapa consistió en la preparación de las muestras; primero se realizaron las moliendas de alta energía para obtener las aleaciones de los óxidos y disminuir el tamaño de partícula. Dichas aleaciones se llevaron a cabo en un molino planetario de bolas, ideal para la molienda de cerámicos. La velocidad de molienda que se utilizó fue de 300 rpm, a una relación en peso polvo/bolas de 1/8 en dos contenedores de 50 mL cada uno y 12 bolas de 10 mm de diámetro por contenedor, ambos de YSZ, durante 20, 30 y 40 h, a partir de los cuales se determinó el tiempo óptimo para la formación de la aleación.

La molienda se llevó a cabo en medio seco, esto con la finalidad de evitar la contaminación al agregar algún tipo de agente controlador y evitar aglomeración de los polvos en las paredes y bolas del contenedor. La Fig. 3.2(a) muestra una vista aérea del mecanismo y el funcionamiento de la molienda de alta energía y la Fig. 3.2(b) es una proyección lateral, donde en ambas imágenes se representa el sentido en el que giran tanto la rueda sol como los viales.

El principio se describió en la sección 2.4. Nuevamente se caracterizaron los polvos con las técnicas antes descritas de DRX y MEB para confirmar la formación de la aleación, además del estudio por micro-espectroscopia Raman y microscopía electrónica de transmisión (MET) y el análisis de los datos de DRX por el método de Rietveld. Como ya se dijo anteriormente en el trabajo previo a este, Pintor-Monroy [20] obtuvo los mejores resultados para las muestras que se presentaron en la Tabla 2.2, mismos que se reprodujeron en el presente trabajo.

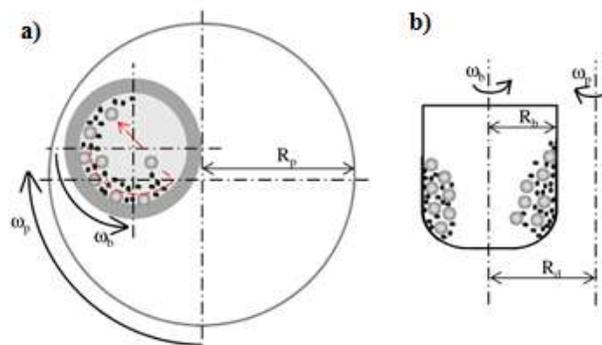


Figura 3.2 Diagrama esquemático del molino planetario de bolas. (a) Vista aérea (b) Vista lateral [39].

La preparación de las aleaciones se realizó mezclando estequiométricamente los polvos precursores de cada óxido en lotes de 25 g para cada aleación. Las aleaciones se prepararon en relaciones de % mol como se describe en la Tabla III.1, donde se les asignaron claves a las muestras en base al porcentaje del elemento aleante (ya sea 5, 10 o 15), en seguida la letra inicial del aleante (en este caso para todas es G por el gadolinio, seguida de las siglas DC que denota el término de “Ceria dopada”) y finalmente la abreviatura del nombre químico del elemento que llamaremos co-aleante (sea, Pr o Nd sin indicar el porcentaje ya que este se fijó a 3 %mol para todas las aleaciones). Los polvos se mezclaron en un molino de bolas horizontal durante una hora y posteriormente se molieron en un mortero de ágata con la finalidad de eliminar cualquier tipo de aglomerados presentes y asegurar aún más la homogeneidad de las mezclas.

Una vez preparadas las mezclas se comenzó con la molienda de alta energía de la aleación base 15GDC sometida a diferentes tiempos de molienda con el objeto de determinar el tiempo óptimo que asegurara la formación de la solución sólida.

Tabla III.1 Nombres asignados a las soluciones sólidas y los porcentajes de los óxidos aleantes y co-aleantes.

Soluciones	%mol CeO₂	%mol Gd₂O₃	%mol Pr₂O₃	%mol Nd₂O₃
10GDC-Pr	87	10	3	-
15GDC-Pr	82	15	3	-
15GDC-Nd	82	15	-	3
5GDC-Nd	92	5	-	3
15GDC	85	15	-	-

3.2.1 Refinamiento de patrones de DRX por el método de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que puede determinar con mayor precisión parámetros estructurales, a partir de la construcción de un modelo teórico, que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados hasta obtener un mayor ajuste entre ambos. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, factores térmicos, entre otros.

Asimismo, en el modelo teórico se incluyen factores micro-estructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y micro-deformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos-X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.

Mediante este análisis se refinaron parámetros como: el parámetro de red principalmente ya que con éste es posible confirmar la formación de la solución sólida, la micro-deformación para descartar la posibilidad de que el cambio en el parámetro de red sea debido a dicha deformación y el tamaño de cristal y cristallita obtenido a cada tiempo de molienda y así determinar el tiempo óptimo de molienda para la formación de la solución sólida de los electrolitos procesados por aleado mecánico. Para los refinamientos se utilizó el programa de uso libre MAUD [40] y PowderCell 2.4 [41]. El análisis por DRX se realizó a condiciones de 10-80° con un paso de 0.01°/0.3s con radiación de Cu K α ($\lambda=1.540598$ Å).

3.2.2 Análisis por MEB

El análisis morfológico de las aleaciones molidas a los diferentes tiempos fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo. Las muestras se dispersaron en alcohol isopropílico en ultrasonido durante 15 min, posteriormente se colocó una gota de la suspensión en un portamuestras para eliminar el alcohol presente se desecó a 50 °C durante 2 días. Se realizó un análisis morfológico que comprendió tamaño, forma y distribución del tamaño de partícula.

3.2.3 Micro-espectroscopia Raman

El análisis por micro-espectroscopia Raman se realizó en un equipo con una longitud de onda de excitación en la línea laser de 532nm, con un objetivo de 50X y una potencia de láser de 20 mW, en un rango de número de onda de 300 a 800 cm $^{-1}$, ya que se sabe que a ese número de onda se detectan las señales características para la Ceria con estructura tipo fluorita a 461 cm $^{-1}$ aproximadamente, y para el caso de las vacancias tanto extrínsecas como intrínsecas se presentan a un ancho de banda de alrededor de 550 cm $^{-1}$ y 600 cm $^{-1}$ respectivamente [8,33].

3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión

El análisis por MET se realizó a 200 Kv a las muestras 15GDC30T y 15GDCPr. Se hizo el análisis de morfología, imágenes de alta resolución y se obtuvieron patrones de difracción de electrones para cada muestra. La preparación de las muestras para el MET se realizó por deposición de polvo sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón y limpiada a vacío para evitar contaminación en el microscopio.

3.3 Preparación de los electrolitos

La preparación de los electrolitos se realizó en tres etapas, que incluyeron la compactación de los polvos, un análisis por dilatometría y la sinterización de los electrolitos. Finalmente se comprobó la densidad de los electrolitos por el método de Arquímedes.

3.3.1 Compactación

Posterior a la molienda los polvos se compactaron en una prensa en la que se aumentó la presión gradualmente, a la vez que se registró el desplazamiento del pistón del dado, con la finalidad de generar curvas de compactación, útiles para controlar y asegurar altas densificaciones en los electrolitos. Para la compactación se usó un dado de acero grado herramienta de 20 mm de diámetro, y con el objeto de obtener un disco de 2 mm de espesor aproximadamente, después se calculó la masa requerida de polvo en referencia a la densidad teórica de la aleación y obtener discos del tamaño previamente mencionado.

3.3.2 Dilatometría

Previo a la sinterización, se realizó un análisis por dilatometría en un equipo que alcanza una temperatura máxima de 1600 °C. Las muestras se prepararon en un dado de acero grado herramienta para obtener barras con dimensiones de 4 × 4 × 25 mm, compactadas a la presión que se determinó al realizar las curvas de compactación en los discos; el objetivo fue obtener barras altamente compactas lo mayormente posible y con densidades en verde iguales a la de los discos, para poder aplicar los resultados obtenidos en dilatometría y sinterizar los discos que se utilizarán en las pruebas posteriores para la medición de conductividad.

Las pruebas a realizar se corrieron a diferentes grados de calentamiento en aire, para determinar la velocidad y temperatura adecuada que asegure altas densificaciones en los

electrolitos. Dichas velocidades de calentamiento fueron de 3 y 5 °C/min en el rango de temperatura de 25 a 1450 °C que fue la temperatura máxima utilizada en el trabajo previo por Pintor-Monroy [20], y de igual manera Prado y col. [31], sinterizaron a 1450 °C con una velocidad de 5 °C/min para una aleación de Ceria dopada con 15 % de Gadolinio. He y col. [42] estudiaron la densificación y crecimiento de grano durante la densificación para Ceria dopada al 10 % con Gadolinio en atmósfera reductora (9 % H₂/N₂) y con tamaños de partícula de 0.05 µm. En dicho trabajo realizaron un comparativo del porcentaje de contracción de muestras analizadas en aire y atmósfera reductora, cuyos resultados mostraron que el inicio de la sinterización se da a menores temperaturas en atmósfera reductora comparando con las muestras en aire, sin embargo, las muestras sinterizadas en atmósfera reductora llegan a un límite de contracción mientras que las muestras en aire, continúan densificando.

3.3.3 Sinterización

De acuerdo con los resultados obtenidos en dilatometría se determinó el ciclo adecuado de sinterización para los electrolitos, asegurando de esta manera densidades relativas mayores a 95 %. La sinterización se realizó en un horno eléctrico que alcanza una temperatura máxima de operación de 1700 °C. Dicho ciclo de sinterización utilizado para los electrolitos se realizó a 5 °C/min de 25 °C a 100 °C durante 15 min, luego con la misma velocidad de calentamiento de 100 °C a 850 °C con una isoterma de 1 h, y finalmente a 3 °C/min de 850 °C a 1400 °C con una isoterma de 5 h (el ciclo se explica a mayor detalle en la sección 4.5).

3.3.4 Medición de densidad relativa real

Las mediciones de densidad se hicieron empleando el método de Arquímedes, que consiste en la inmersión de un sólido en un líquido registrando la fuerza generada por el empuje o fuerza que éste sufre al ser sumergido, recordando la tercera ley de Newton (acción - reacción); generalmente se utiliza agua, la cual sufre un empuje igual pero en sentido contrario. En el presente trabajo, las mediciones se realizaron en tolueno ($\rho = 0.83 \text{ g/cm}^3$) ya que las tierras raras son higroscópicas, y la densidad del electrolito se calculó empleando la siguiente ecuación.

$$\rho_{\text{electrolito}} = \frac{M_s}{M_l} \cdot \rho_{\text{tolueno}} \quad (3.1)$$

donde M_s es la masa del electrolito en seco y M_l la masa del electrolito en el líquido. Las masas en seco de cada muestra se determinaron en una balanza analítica de alta precisión después de un tratamiento de secado a 100 °C durante 12 h para eliminar la humedad presente. Después de obtener los pesos en seco y antes de realizar las mediciones en el líquido, las muestras se sumergieron en tolueno durante 24 h para asegurar que el líquido, penetrara lo mayormente posible en los poros presentes en los electrolitos. La prueba se realizó colocando un vaso de precipitados con el tolueno hasta $\frac{3}{4}$ de su capacidad para poder sumergir los electrolitos sin que hubiera derramamientos sobre la balanza analítica con la que se registró la masa del electrolito en el líquido.

3.3.5 Análisis por MEB a los electrolitos sinterizados

Los electrolitos sinterizados se analizaron por MEB, para determinar el tamaño de partícula crecido. Los electrolitos fueron fracturados y metalizados con cobre mediante deposición de partículas y poder ser observados para analizar el tamaño de grano y la porosidad.

3.4 Conductividad iónica por PEIS

Se instaló la celda de conductividad en conjunto con el potencióstato/galvanostato, el horno vertical y el sistema de alimentación de gases, necesarios para la realizar las respectivas mediciones de conductividad a los electrolitos a diferentes temperaturas, en atmósferas de aire y reductoras con la finalidad de tener variaciones en la P_{O_2} .

Para medir la conductividad se pintaron los electrodos con una pasta de platino (CL11-5349, Heraeus) por ambos lados de la pastilla. Posteriormente se secaron a 125 °C durante 20 min y se sinterizaron a 900 °C durante 1 h en aire, después se midió la resistencia del electrodo resultante, la cual debe ser 1 Ω con una tolerancia de ± 0.1 para poder medir conductividad, de no ser así, se debe agregar una capa más de pintura y repetir el ciclo de sinterizado y así sucesivamente hasta alcanzar resistencia de 1 Ω . Para medir la resistencia de los electrodos es necesario un multímetro, y al realizar las mediciones las puntas deben tener siempre la misma separación.

La medición de conductividad se realizó por espectroscopia de impedancias, utilizando un potencióstato/galvanostato y una celda de conductividad *ProboStat* de *NorECs Norwegian Electro Ceramics AS* acoplado a un horno vertical con una temperatura máxima de operación de

1200 °C se realizaron mediciones en un rango de temperatura de 400 a 800 °C en intervalos de 100 °C y frecuencias en el rango de 1 MHz a 100 mHz con una amplitud de voltaje de 50 mV [20]. Las pruebas primero se realizaron en aire y posteriormente en atmósfera reductora (5 %H₂/Ar).

Los resultados se analizaron a través de diagramas de Nyquist como el de la Fig. 2.11(c) donde se representa la parte imaginaria contra la parte real. La parte real es la resistencia (R) y la imaginaria el proceso capacitivo (jX). Para convertir la impedancia a propiedades específicas como la conductividad (σ) o resistividad (ρ) se hace en base al área efectiva del electrodo (A) y el espesor (d) de la muestra de acuerdo a la Ec. 2.11.

En la Fig. 3.3 se esquematiza la fase experimental que se llevó a cabo para la medición de conductividad. Una vez que se tienen los electrolitos con los electrodos de platino listos, la celda se monta como se muestra en la Fig. 3.3; primero se coloca el “tubo de gas interno”, por el que se introduce la mezcla de gases (5%H₂/Ar) a un flujo de 50mL/min y en el caso de las muestras en aire no se colocó dicho tubo. Posteriormente se monta el tubo “soporte de disco” y sobre este el “plato soporte” para las muestras en aire y para las muestras en atmósfera reductora se utiliza un “plato soporte con Orificio” a donde llega el “tubo de gas interno”. En seguida se colocó el electrodo inferior, después el electrolito y sobre este el electrodo superior. Como soporte se utilizaron tres barras tensadas por resortes con un plato triangular en la parte superior, para mantener fijos ambos electrodos y a electrolito. Finalmente se ubicó el termopar a un costado del electrolito y se colocó el tubo exterior de alúmina.

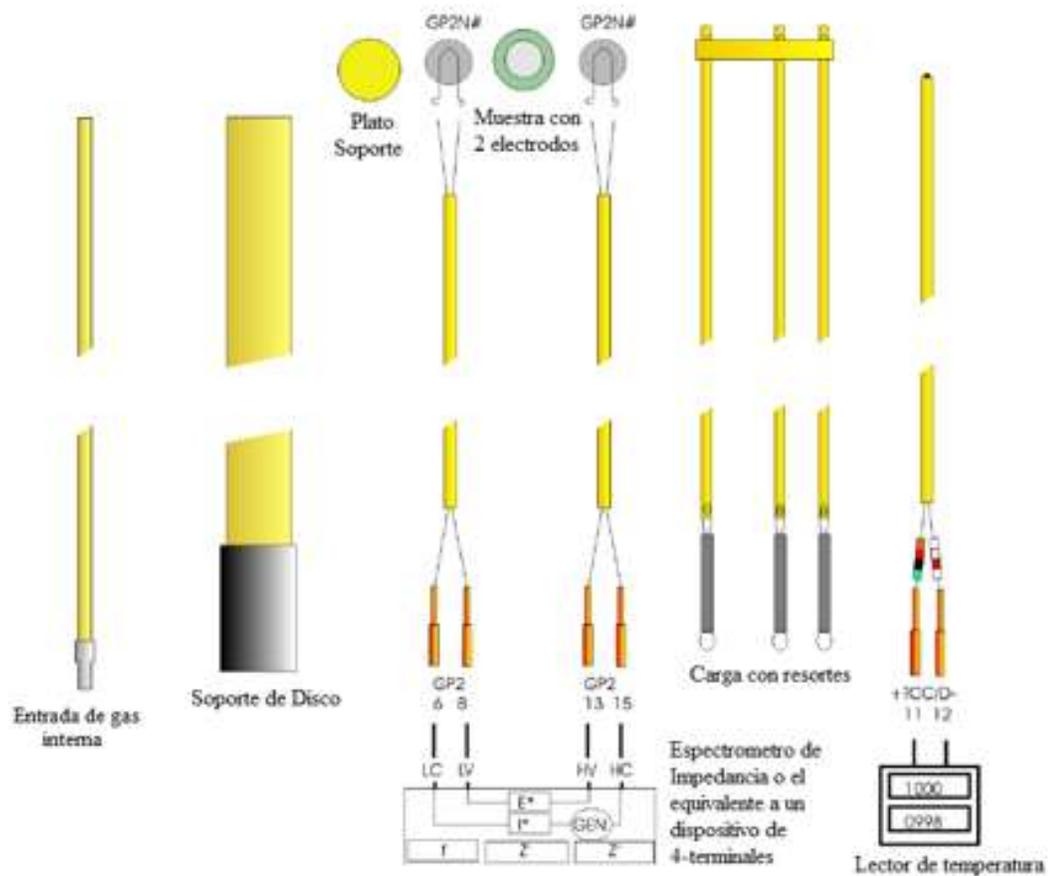


Figura 3.3 Esquematización del montaje de la celda de conductividad y el electrolito para la medición de conductividad por espectroscopia de impedancias a 2 puntos [43].

Una vez montada la celda de conductividad y el electrolito, la celda se colocó en el horno vertical, a continuación la celda se conectó al potencióstato/galvanostato, como se muestra en la Figura 3.4. Para el caso de los electrolitos que se midieron en atmósfera reductora, se realizó la conexión de los gases a la celda controlados por flujómetros, y para el caso de las muestras medidas en aire, no se realizan conexiones de gas, ya que las válvulas permanecen abiertas para la entrada y salida de aire.

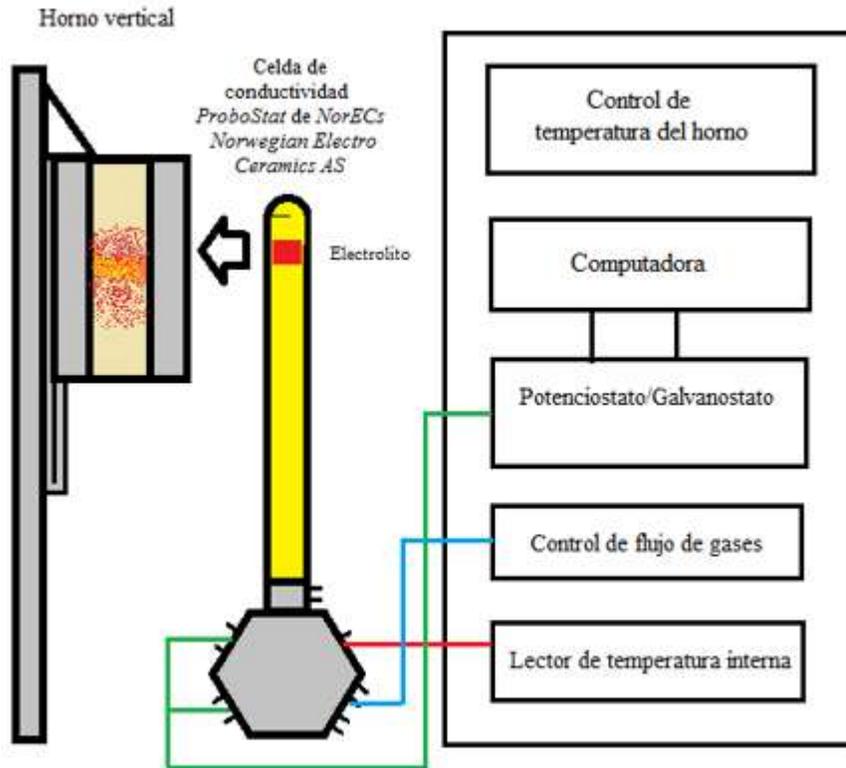


Figura 3.4 Esquema del montaje de la celda de conductividad con el horno vertical, el potenciostato/galvanostato y el flujo de gases.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los materiales precursores

Las materias primas fueron analizadas por DRX para comprobar la fase de cada óxido y por lo tanto la composición de los mismos, también se analizaron por MEB de donde se analizó lo correspondiente a la morfología de las partículas.

4.1.1 Caracterización por DRX

Se analizaron los polvos respectivos a las materias primas de CeO_2 , Gd_2O_3 , Pr_2O_3 y Nd_2O_3 mediante DRX para determinar principalmente la fase y con esto la composición de los reactivos. En la Fig. 4.1 se muestran los difractogramas experimentales de cada reactivo donde también se indica la fase correspondiente a cada óxido y su tarjeta, siendo cúbica (c) para CeO_2 , Gd_2O_3 y Pr_2O_3 y hexagonal (h) para el Nd_2O_3 .

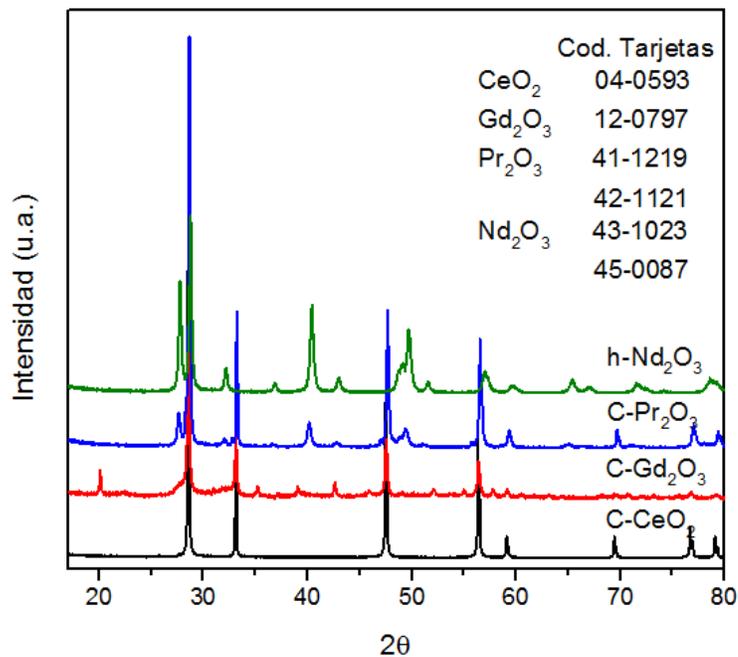


Figura 4.1 Difractogramas experimentales de los materiales precursores; CeO_2 , Gd_2O_3 , Pr_2O_3 y Nd_2O_3 .

Cabe destacar que la Ceria como ya se mencionó anteriormente tiene una estructura cúbica tipo fluorita que es fundamental para el propósito del proyecto y la cual se comprobó con un

parámetro de red de 5.411 Å. Tanto el Gd₂O₃ como el Pr₂O₃ también tienen una estructura cúbica y este último también presenta una estructura tipo fluorita pero con un parámetro de red de 5.46 Å. En la Tabla IV.1 se muestran los datos utilizados para la simulación de las estructuras; incluyendo estructura, grupo espacial, parámetros de red y posiciones de Wyckoff. Las simulaciones se realizaron con el objeto de comprobar las fases de los reactivos comparándolas con los datos experimentales de la Fig. 4.1 utilizando el programa PowderCell 2.4 [41]. Estos mismos datos se utilizaron para realizar los refinamientos por el método Rietveld en el programa de uso libre MAUD [40].

Tabla IV.1 Datos cristalográficos para la simulación de las estructuras utilizados en el programa PowderCell 2.4 para el análisis estructural de los reactivos y para los refinamientos.

	Estructura	Grupo espacial	Átomo	Posición Wyckoff	Coordenadas (x,y,z)	Parámetro de red (Å)	Ref.
CeO₂	Cúbica-F	<i>Fm-3m</i>	Ce ⁴⁺	4a	0,0,0	5.411	[44]
			O ²⁻	8c	1/4,1/4,1/4		
Gd₂O₃	Cúbica	<i>Ia-3</i>	Gd1 ³⁺	24d	0.2815,0,1/4	10.81	[44]
			Gd2 ³⁺	8a	0,0,0		
			O ²⁻	48e	0.098,0.3628,0.1287		
Pr₂O₃	Cúbica-F	<i>Fm-3m</i>	Pr ³⁺	4a	0,0,0	5.46	[45]
			O ²⁻	8c	1/4,1/4,1/4		
Nd₂O₃	Hexagonal	<i>P-32/m1</i>	Nd ³⁺	2d	0.333,0.6667,0.2494	<i>a</i> =3.8312, <i>b</i> =3.8312, <i>c</i> =6.0017	[46]
			O1 ²⁻	2d	0.333,0.6667,0.6496		
			O2 ²⁻	1a	0,0,0		

La estructura del Gd₂O₃ es una estructura cúbica (cI80, *Ia-3*, Z=16) con un parámetro de red de 10.8175 Å, la peculiaridad de esta estructura es la distribución de los átomos de Gadolinio dentro de la celda debido a la relación estequiométrica del óxido de 2:3, lo cual lleva a la necesidad de que la celda unitaria contenga 16 átomos dentro de sí, como se puede observar en la Tabla IV.1, las posiciones de algunos de los átomos de Gadolinio están ubicados fuera de la posición 0 u origen. Por último, el Nd₂O₃ tiene una estructura hexagonal que difiere del resto de

los óxidos pero que se mantiene dentro de los candidatos debido a su radio iónico de 0.099 nm [47].

4.1.2 Caracterización por MEB

La siguiente etapa de la caracterización corresponde al análisis morfológico de los precursores realizado en el MEB. En la Fig. 4.2 se pueden observar las imágenes de barrido a 5000 X correspondientes a cada uno de los óxidos. En la Fig. 4.2(a) se muestra la micrografía correspondiente a la Ceria, en la que se distingue con facilidad la forma homogénea y casi esférica de las partículas con un promedio en tamaño de 0.5 μm y un rango de aproximadamente 0.2 a 3 μm . En la Fig. 4.2(b) se muestran las partículas correspondientes al Gd_2O_3 cuya morfología es laminar con tamaño de partícula promedio de 4 μm . La Fig. 4.2(c) muestra las partículas del Pr_2O_3 en la que observamos aglomerados de aproximadamente 5 μm conformados de partículas de alrededor de 0.7 μm con forma semiesférica. Las partículas de Nd_2O_3 se presentan en la Fig. 4.2(d) con formas semiesféricas homogéneas, con tamaño promedio de partícula de 0.3 μm .

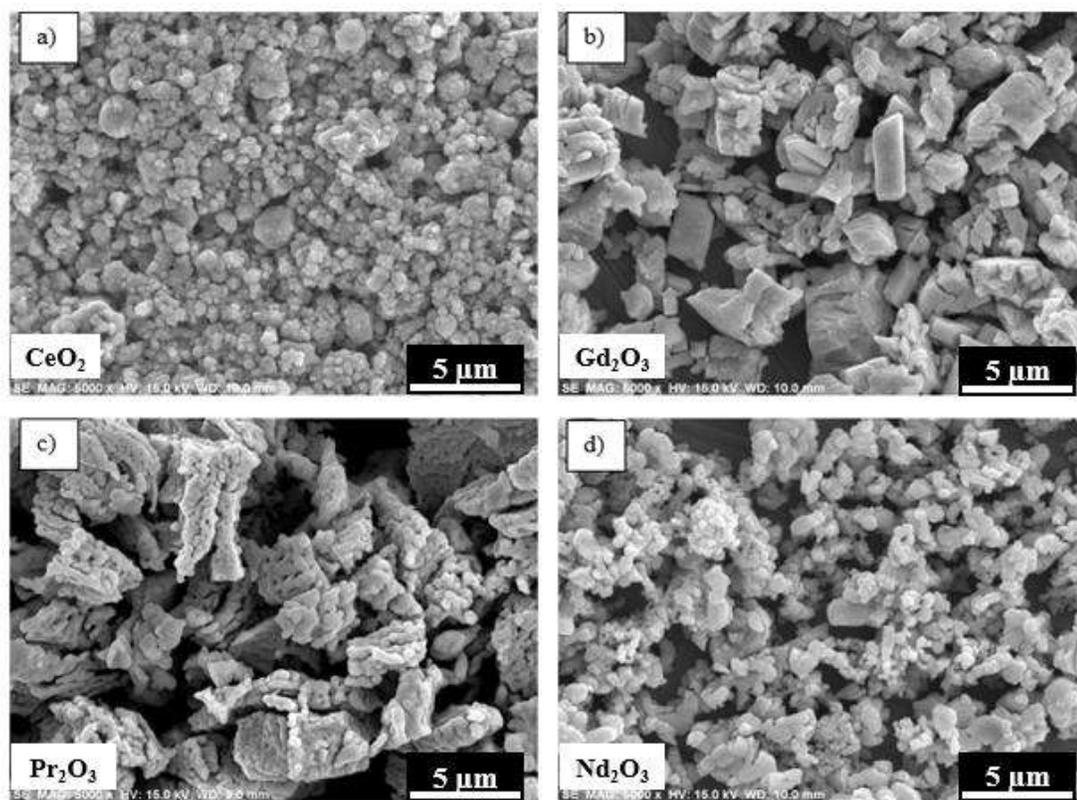


Figura 4.2 Imágenes de los polvos precursores obtenidas por MEB: (a) CeO₂, (b) Gd₂O₃, (c) Pr₂O₃, y (d) Nd₂O₃.

4.2 Síntesis por aleado mecánico

Una vez preparadas las mezclas se comenzó con la molienda de alta energía de la aleación base 15GDC sometida a diferentes tiempos de molienda con el objeto de determinar el tiempo óptimo que asegurara la formación de la solución sólida, a las condiciones descritas en la sección 3.2 y una vez determinado el tiempo óptimo, se sintetizaron el resto de las aleaciones.

4.2.1 Difracción de rayos-X y análisis Rietveld de las soluciones sólidas

Se le dio seguimiento a las moliendas de la aleación base 15GDC por tiempos de 20, 30 y 40 h, para determinar el tiempo óptimo de formación de la aleación. Lo primero que se hizo, fue la simulación de cada estructura con los datos de la Tabla IV.1, necesarias para generar el patrón de difracción calculado a las mismas condiciones experimentales y de esta manera poder realizar el ajuste entre los datos experimentales y teóricos. Después se realizó una comparación de los difractogramas experimentales, que se muestran en la Fig. 4.3 donde se observan los resultados de las muestras de composición 15GDC aleadas mecánicamente a 20, 30, 40 h y como referencia la mezcla sin alear a 00 h.

En el difractograma de la mezcla inicial hay que notar la presencia de la señal del Gd₂O₃ a 20° de 2θ que se indica en la Fig. 4.3 correspondiente al plano (211) y a partir de 20 h de molienda dicha señal desaparece, lo cual también se nota para 30 h y 40 h de molienda.

Al incrementar el tiempo de molienda se espera un ensanchamiento de picos debido a la disminución del tamaño de las partículas, y como se puede apreciar en la Fig. 4.3, esto se observa desde las 20 h y también en 30 y 40 h. Los planos (200) y (220) muestran mejor dicho comportamiento, comparando con la mezcla inicial a 00 h, y también podemos notar que entre ellos no hay mucha diferencia aparentemente, sin embargo, aun a simple vista se puede notar y suponer que el tamaño de partícula obtenido es nanométrico, lo cual se comprobó en el análisis por refinamiento Rietveld de los difractogramas.

Uno de los aspectos de mayor importancia en los difractogramas es el desplazamiento ligeramente a la izquierda del plano principal (111), que da indicio de la formación de la solución sólida debido a la sustitución de los átomos de Ce por átomos de Gd en la red.

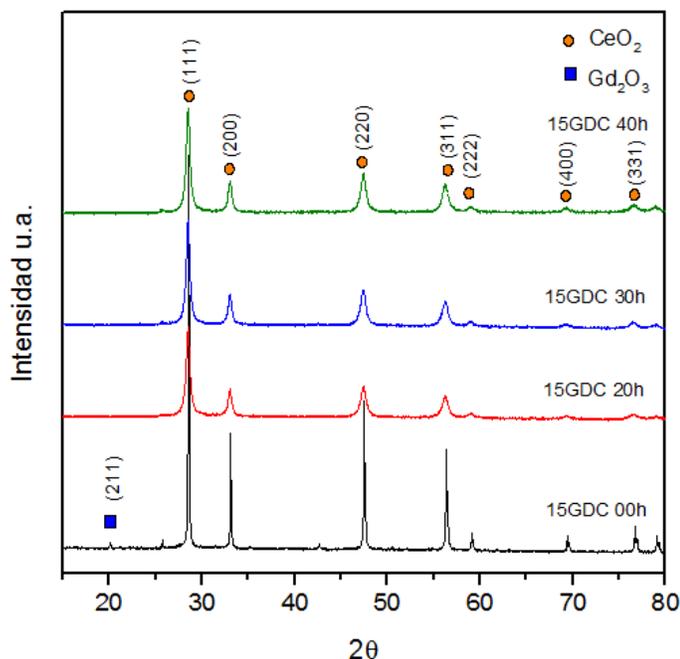


Figura 4.3 Difractogramas de las soluciones sólidas de composición 15GDC aleadas mecánicamente a 20, 30 y 40 h y la mezcla inicial a 00 h.

En la Fig. 4.4 se muestra una ampliación de la señal principal a 28.549° de 2θ correspondiente al plano (111), en donde se puede observar el ligero desplazamiento ya mencionado, hacia ángulos menores de los picos a 20, 30 y 40 h de molienda respecto de la de 00 h. La señal de la mezcla inicial se indicó con una línea punteada para denotar con mayor claridad el desplazamiento de las señales. Al incrementar el tiempo de molienda incrementa la fragmentación de las partículas y por lo tanto, el tamaño de partícula disminuye considerablemente y que observando los difractogramas podemos esperar que las partículas presenten tamaños nanométricos, ya que el ensanchamiento que se observa en la Fig. 4.4, es de casi un grado.

Como ya se sabe, una solución sólida sustitucional se dice que ocurre cuando un átomo anfitrión de la red, es remplazado por un átomo huésped ya sea de mayor o menor tamaño y se generan tensiones en la red. Cuando la sustitución se realiza por un átomo de mayor tamaño, como el Gd al sustituir al Ce en una estructura tipo Fluorita, el parámetro de red incrementa y por tal motivo se espera el desplazamiento de los picos hacia la izquierda.

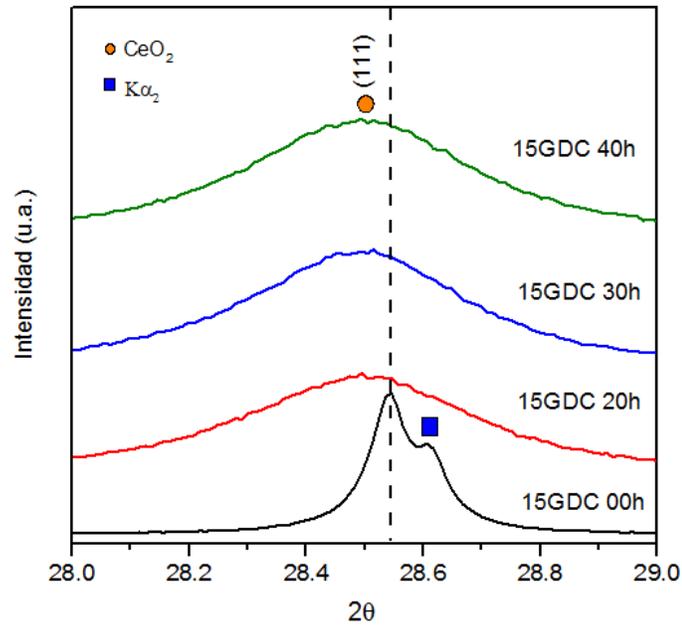


Figura 4.4 Ampliación de la señal principal a 28.549° que muestra el desplazamiento de los picos en 2θ de las soluciones a 20, 30 y 40 h de molienda.

Para realizar los refinamientos primero es necesario el patrón de difracción teórico de la Ceria, que es la fase que se espera al formar la solución sólida ya que los elementos aleantes sustituirán átomos de Ce en la red, manteniendo la estructura tipo fluorita. Lo siguiente, es tener los resultados experimentales de DRX en formato RAW y .XY para ser utilizados en los programas ya mencionados.

Finalmente, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla IV.2 para cada uno de los tiempos de molienda empleados, donde se puede observar el cambio en el parámetro de red y los factores de ajuste R_p y R_{wp} que determinan la calidad del refinamiento entre el patrón experimental y el teórico, utilizando el programa MAUD, además el porcentaje de micro-estrés y el tamaño de cristalita calculado por el método de Williamson-Hall con el programa PowderCell 2.4 [45,48,49].

Tabla IV.2 Parámetro de red y factores de ajuste, obtenidos mediante refinamiento Rietveld en MAUD, de las aleaciones 15GDC. Micro-estrés obtenido por el método de Williamson-Hall en PowderCell 2.4.

Muestra	Tiempo de molienda (h)	Parámetro de red (Å)	Micro-estrés (%)	Tamaño de cristalita (nm)	R_p	R_{wp}
15GDC	20	5.4244	0.3837	29.51	1.96	2.45
15GDC	30	5.4279	0.3777	32.61	1.91	2.40
15GDC	40	5.4250	0.3493	28.04	1.98	2.50
CeO₂	30	5.4078	0.2969	36.56	2.39	3.06

Con el objeto de analizar y determinar mediante el refinamiento los cambios en el parámetro de red, el micro-estrés y el tamaño de cristalita generados durante el proceso de aleado mecánico y compararlo con las aleaciones, se realizó una molienda de 30 h a la CeO₂ pura. Como se puede ver en los resultados de la Tabla IV.3, hubo una ligera disminución en el parámetro de red después de las 30 h de molienda, por debajo del valor teórico de 5.4111 Å, algo muy similar a lo que ocurre en el trabajo reportado por Khakpour y col. [33]. Este comportamiento puede ser atribuido a que las partículas cerámicas son fracturadas hasta llegar a un punto de límite de fractura y como se puede ver presenta el menor micro-estrés pero mayor tamaño de cristalita que las aleaciones, lo cual puede deberse a que en este caso únicamente interaccionan en el proceso partículas de CeO₂-CeO₂, a diferencia de las aleaciones donde hay interacciones de partículas CeO₂-Gd₂O₃ que por tener diferentes durezas contribuye a una mayor fragmentación de las partículas de Ceria que son las de menor dureza [10].

Como se observa en la Tabla IV.2, el parámetro de red de la solución sólida 15GDC para un tiempo de 20 h tuvo un incremento desde 5.4111 Å para la Ceria pura hasta 5.4244 Å, valor que está dentro de lo reportado en la literatura (5.423 Å [33], 5.4241 Å [44], 5.4297 Å [31], 5.402 Å [50]). Sin embargo, el resultado obtenido para la muestra con un tiempo de molienda de 30 h es ligeramente mayor al valor reportado por Khakpour y col. [33] de 5.419 Å, pero está próximo a los valores reportados por Kim y col. [50] para Ceria dopada con 10 y 20 % mol de gadolinio obteniendo parámetros de 5.402 Å y 5.438 Å, respectivamente, quienes utilizaron el aleado mecánico como método de síntesis. De igual manera, se obtuvieron resultados similares a los reportados por otros grupos de investigación que utilizan otros métodos de síntesis como Anjaneya y col. [51] que utilizaron la técnica de sol-gel obteniendo un parámetro de 5.4189 Å y

Prado y col. [31] por el método de síntesis hidrotérmal obteniendo un parámetro de 5.4297 Å. Para hacer una mejor comparativa, en la Tabla IV.3 se presenta el resultado en este trabajo y lo reportado en literatura usando AM u otras técnicas de síntesis.

Tabla IV.3 Tabla comparativa de método de síntesis y el parámetro de red de soluciones sólidas GDC.

Aleación	Método de síntesis	Parámetro de red (Å)	Ref.
15GDC	AM	5.4279	Obtenido en este trabajo
20GDC	AM	5.4190	[33]
10GDC	AM	5.4020	[50]
20GDC	AM	5.4380	[50]
15GDC	AM	5.4200	[38]
15GDC	Co-precipitación	5.4230	[23]
20GDC	Co-precipitación	5.4241	[44]
15GDC	Microondas-Hidrotérmal	5.4297	[31]

El parámetro de red obtenido a 40 h fue de 5.4250 Å, siendo menor al de 30 h de 5.4279 Å, fenómeno que se le atribuye a la formación de defectos principalmente vacancias de oxígeno debido al tiempo prolongado de molienda lo que explicaría el decremento en el parámetro de red.

Haciendo una comparación del micro-estrés generado por la molienda en los polvos cerámicos, se puede observar que el micro estrés causado a los diferentes tiempos es muy similar siendo mayor a 20 h con 0.3837 % y menor estrés a 40 h con 0.3493 % lo que podemos atribuir al tamaño de partícula al alcanzar un límite de fractura para las partículas.

Se realizó una molienda de 30 h a la CeO₂ con el objeto de analizar y determinar los cambios en el micro-estrés y parámetro de red generados en el proceso, mediante el refinamiento y compararlo con las aleaciones. Como se puede ver en los resultados hubo una ligera disminución en el parámetro de red después de realizar las 30 h de molienda, por lo que el parámetro de red que se obtuvo fue de 5.4078 Å como se muestra en la Tabla IV.2, este comportamiento puede ser atribuido a que las partículas cerámicas son fracturadas hasta llegar a un punto de límite de fractura y como se puede ver presenta el menor micro-estrés pero, mayor tamaño de cristalita que las aleaciones, lo cual puede ser debido a que en este caso únicamente interaccionan en el proceso partículas de Ceria-Ceria, a diferencia de las aleaciones donde hay interacciones de Ceria-Gd que

por tener diferentes durezas contribuye a una mayor fragmentación de las partículas de Ceria que son las de menor dureza [10]. En la Fig. 4.5 se muestra el gráfico donde se representa el cambio en el parámetro de red para cada muestra a los diferentes tiempos de molienda.

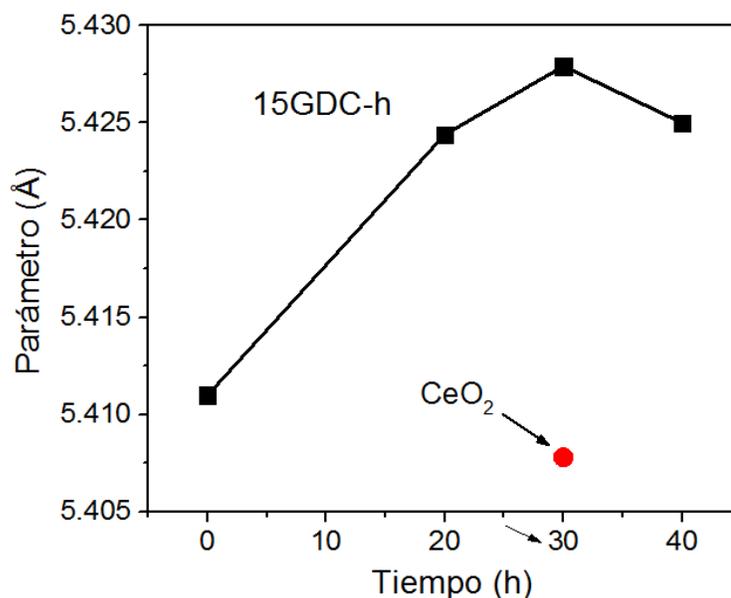


Figura 4.5 Gráfica del cambio en el parámetro de red respecto al tiempo de molienda para la aleación 15GDC y Ceria pura.

Descartando la posibilidad de que el incremento en el parámetro de red se deba a la deformación causada por la molienda, se determinó que el tiempo óptimo para la formación de la aleación sea de 30 h, ya que como se observó en los resultados a este tiempo se logra una mayor solubilidad con un tamaño de cristalita de 32.61 nm y un porcentaje de micro-estrés intermedio entre las diferentes horas de evaluación, con valor en el factor de ajuste (R_{wp}) muy aceptable. En la Fig. 4.6 se observa el patrón de difracción correspondiente a la muestra 15GDC molida a 30 h, donde se representa el resultado del refinamiento del patrón experimental.

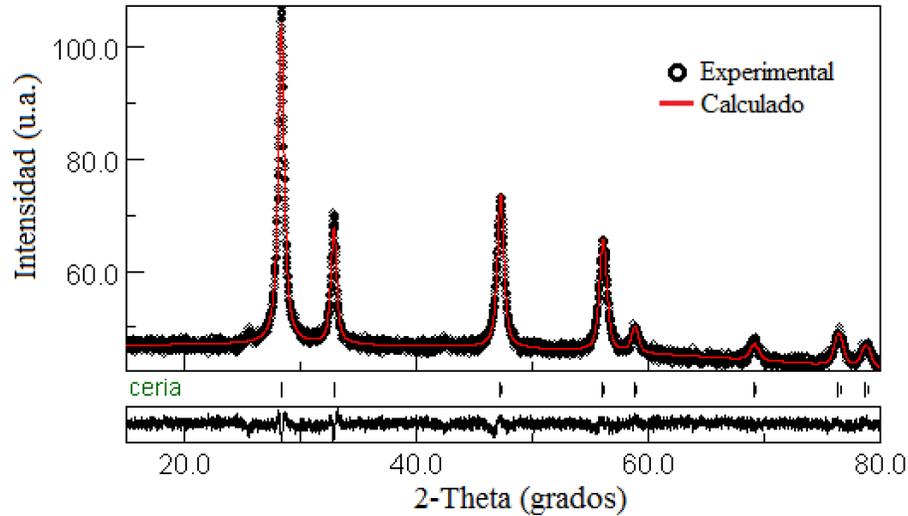


Figura 4.6 Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de la solución sólida 15GDC a 30 h.

Con los resultados obtenidos de los refinamientos se determinó que 30 h de molienda es el tiempo adecuado para la formación de la aleación, sin embargo, es necesario realizar el análisis por micro-espectroscopia Raman y MET que complementen los resultados de DRX (siguientes sección 4.2.3 y 4.2.4 respectivamente) para continuar con el aleado mecánico a 30 h del resto de las aleaciones a las que se les agregó el co-aleante, Pr o Nd a 30 h. Se realizaron los análisis por DRX de cada una de las muestras a las mismas condiciones que las muestras 15GDC. Posterior a esto se realizaron los refinamientos a los patrones experimentales ajustándolos al difractograma teórico de la Ceria. En la Tabla IV.4 se muestran los resultados obtenidos del refinamiento para las muestras 15GDC, 10GDCPr, 15GDCPr, 15GDCNd y 5GDCNd todas obtenidas a 30 h de molienda.

Revisando los resultados obtenidos para las aleaciones con el co-aleante, podemos observar que el parámetro de red obtenido para cada aleación es muy similar teniendo un promedio de 5.4212 Å y de igual manera sucede con el micro-estrés y el tamaño de cristalita con promedios de 0.3229 % y 27.486 nm respectivamente. En la Fig. 4.7 se graficaron los cambios en el parámetro de red respecto a la concentración del Gd_2O_3 , para los dos co-aleantes con una concentración fija de 3 % mol en cada aleación.

Tabla IV.4 Parámetro de red y factores de ajuste, obtenidos mediante refinamiento Rietveld de las aleaciones, co-aleadas. Micro-estrés obtenido por el método de Williamson-Hall.

Muestra	Parámetro de red (Å)	Micro-estrés (%)	Tamaño de cristalita (nm)	R _p	R _{wp}
15GDC	5.4279	0.3777	32.61	2.02	2.55
10GDCPr	5.4266	0.3244	25.61	1.97	2.48
15GDCPr	5.4311	0.3222	24.81	1.88	2.36
5GDCNd	5.4245	0.2848	25.69	2.05	2.56
15GDCNd	5.4289	0.3055	28.71	1.93	2.43

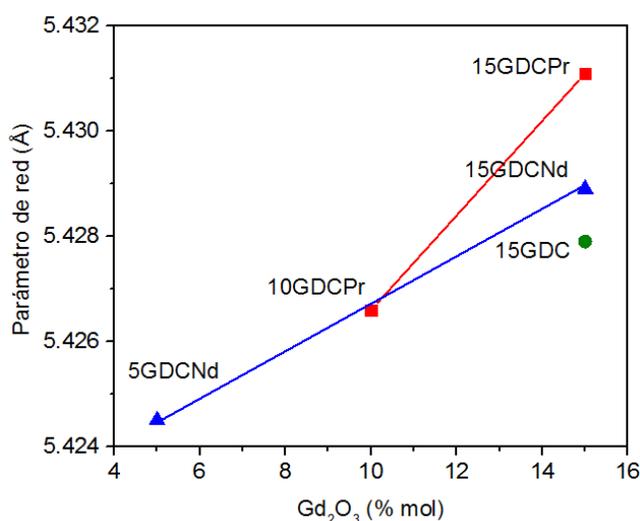


Figura 4.7 Representación gráfica del cambio en el parámetro de red respecto a la concentración de Gd₂O₃.

Analizando la Fig. 4.7 se puede observar una tendencia en el incremento en el parámetro de red en función del incremento en la concentración del Gd₂O₃, para ambos co-aleantes, Pr con 10 y 15 % de Gd₂O₃ y Nd con 5 y 15 % de Gd₂O₃.

Una observación importante, es el incremento en el parámetro de red en las muestras con un contenido fijo de 15 % de Gd₂O₃ sin co-aleantes y co-aleadas con Pr y Nd. Cabe notar que la muestra 15GDC sin co-aleante tiene un parámetro de red de 5.4279 Å, en la aleación 15GDCNd el parámetro de red aumenta a 5.4289 Å, y para la aleación 15GDCPr aumenta ligeramente a 5.4311 Å, lo que se atribuye directamente al tamaño del radio iónico del Nd⁺³ y Pr⁺³ de 1.109 y 1.126 Å, respectivamente, que entran en la red de la Ceria de manera sustitucional para formar la solución sólida distorsionándola.

En la Fig. 4.8 y Fig. 4.9 se muestran los difractogramas refinados de las muestras co-aleadas con praseodimio y neodimio, respectivamente, donde claramente se puede observar el ajuste preciso que se realizó del patrón calculado con el experimental y de manera aún más clara en la diferencia de ambos patrones. Una observación importante a considerar al realizar los refinamientos es la forma de los picos del difractograma experimental ya que es de suma importancia al realizar el ajuste. En este caso, los picos tienen forma definida debido al tamaño nanométrico de los polvos, y de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla IV.4 se puede asegurar que es debido al tamaño de cristallita y los tamaños de partícula como se mostrará en las siguientes secciones.

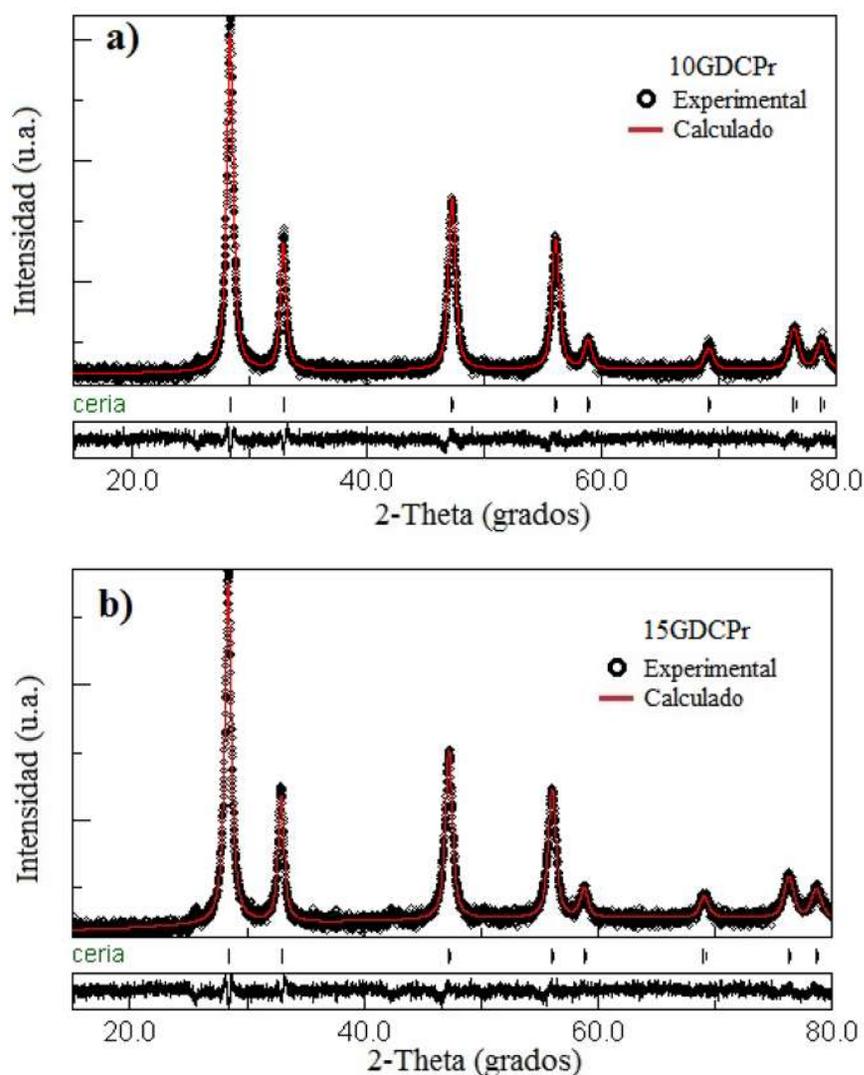


Figura 4.8 Refinamiento Rietveld del patrón DRX de las muestras (a) 10GDCPr, y (b) 15GDCPr.

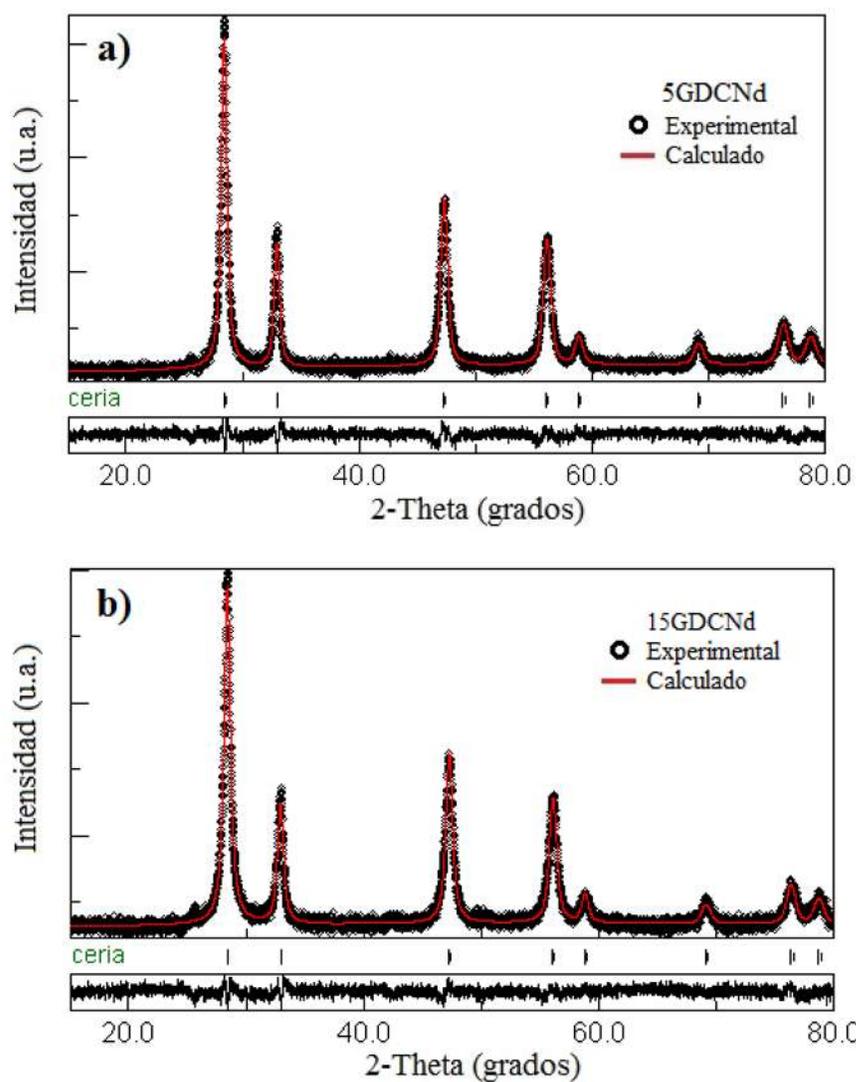


Figura 4. 9 Refinamiento Rietveld del patrón DRX de las muestras a) 5GDCNd, y b) 15GDCNd.

4.2.2 Análisis por MEB de los polvos de las aleaciones sólidas

Los polvos de la aleación 15GDC para tiempos de molienda de 20, 30 y 40 h fueron analizados por microscopía electrónica de barrido con el objeto de observar su morfología y tamaño de partícula. En la Fig. 4.10(a), se observan las micrografías obtenidas a 100,000 X, para la aleación a 20 h en la cual se puede observar grandes aglomerados de partículas menores a los 100 nm, motivo por el que se dificulta realizar mediciones a las imágenes obtenidas y poder hacer curvas de distribución de tamaño, de modo preciso, sin embargo, se puede notar de manera burda que no hay mucha homogeneidad de tamaños y forma de las partículas, además de los

aglomerados ya mencionados. La Fig. 4.10(b) muestra las partículas de la aleación a 30 h de molienda en la que también las partículas son menores a los 100 nm y donde además se puede observar que los aglomerados y las partículas tienen una mayor homogeneidad en cuanto a tamaño y forma comparado con polvos a 20 h.

La muestra de 40 h se representa en la Fig. 4.10(c) a 100,000 X en la que nuevamente se distinguen partículas menores a los 100 nm además de aglomerados relativamente grandes. Por otro lado en la Fig. 4.10(d) a 250,000 X se observa que los aglomerados efectivamente están conformados de partículas nanométricas, pero la resolución del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo no es suficiente para realizar el análisis del tamaño y forma de las partículas por lo que se tiene que recurrir a la microscopía electrónica de transmisión (MET).

A partir de los resultados por MEB (Fig.4.10), se puede concluir que se lograron obtener polvos con tamaño de partícula nanométrico (<100 nm) y relacionando estos resultados con los resultados de DRX para el tamaño de cristalita (Tabla IV.2) se puede esperar que el tamaño de las partículas corroboren dichos valores.

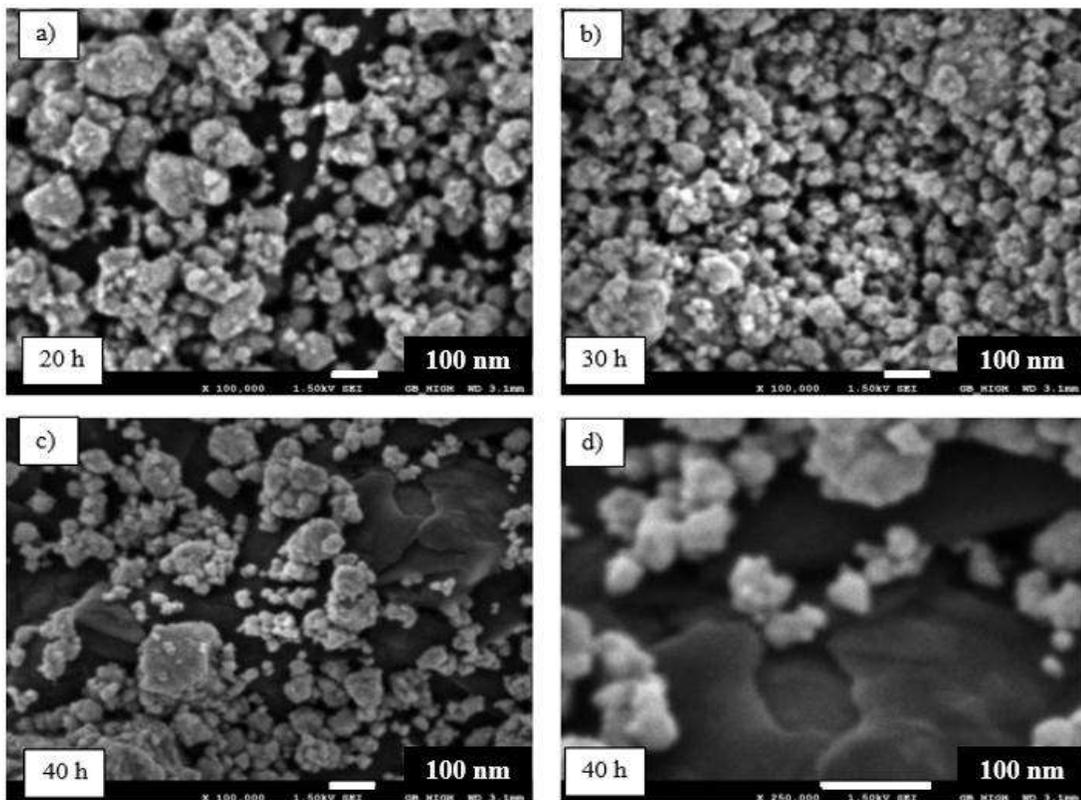


Figura 4.10 Imágenes obtenidas por MEB a 100,000 X de las aleaciones 15GDC para diferentes tiempos de molienda.

En la Fig. 4.11 se muestran las micrográficas generadas por electrones secundarios de las aleaciones con el elemento co-aleante correspondientes a las muestras 5GDCNd, 15GDCNd, 10GDCPr, y 15GDCPr.

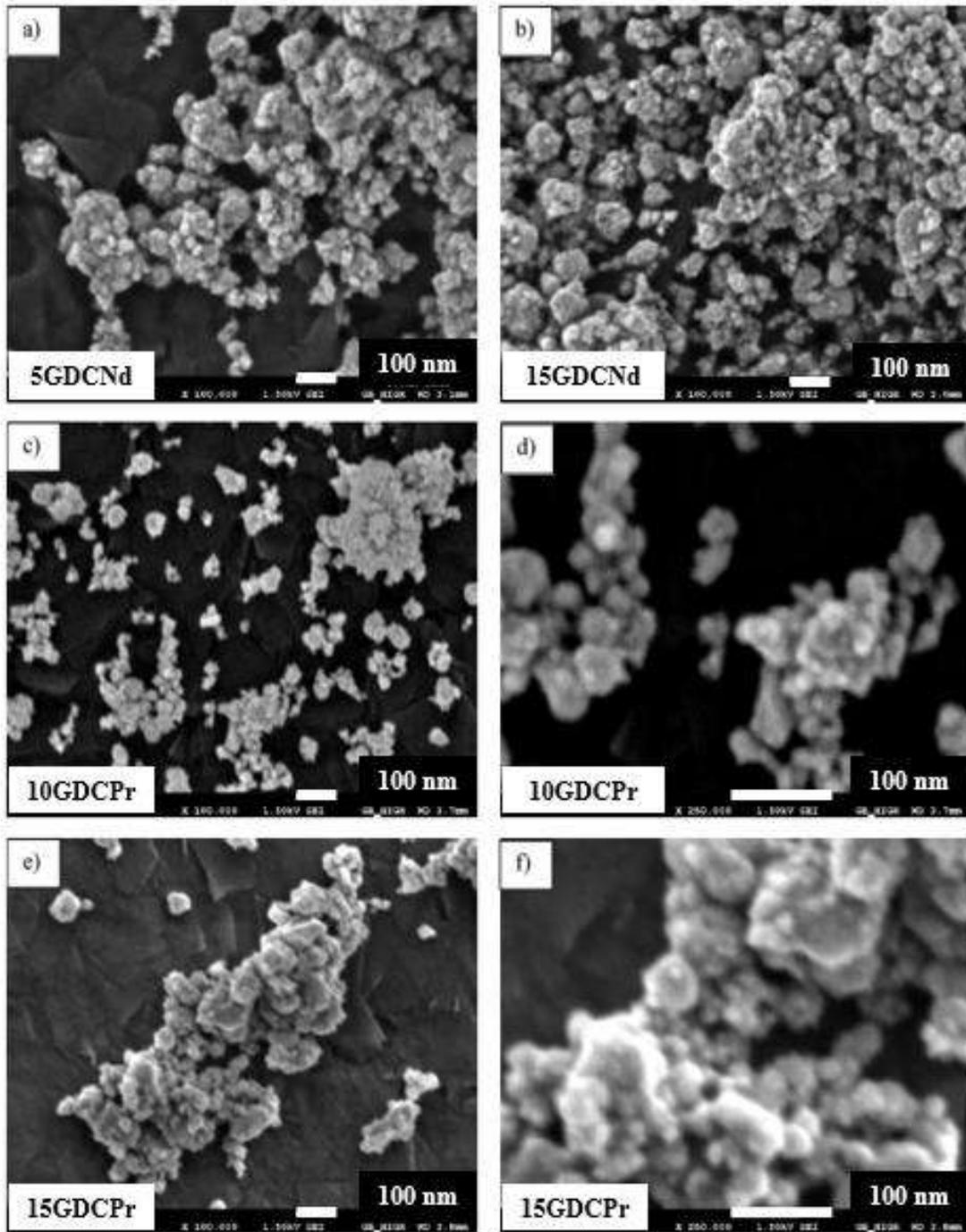


Figura 4.11 Imágenes del MEB de las muestras (a) 5GDCNd, (b) 15GDCNd (c) 10GDCPr a 100,000 X, (d) 10GDCPr a 250,000 X, (e) 15GDCPr a 100,000 X, y (f) 15GDCPr a 250,000 X.

En la Fig. 4.11(a) y Fig. 4.11(b) se ven las imágenes para las aleaciones 5GDCNd y 15GDCNd, respectivamente, donde se observa que la morfología es muy similar a la solución sólida base 15GDC para un tiempo de molienda de 30 h, esto también se observa en las Fig. 4.11(c) y Fig. 4.11(e) a 100.000 X para las aleaciones 10GDCPr y 15GDCPr, respectivamente, cuya morfología para ambos casos es homogénea y con tamaños de partícula inferiores a los 100 nm, lo cual se puede observar mejor en la Fig. 4.11(d) y Fig. 4.11(f) a mayor aumento.

4.2.3 Micro-espectroscopia Raman realizadas a las soluciones sólidas

La caracterización Raman se realizó en un rango de 300 a 800 cm^{-1} de número de onda ya que se sabe que la señal característica para la Ceria está en los 461 cm^{-1} y para la Ceria dopada es de esperarse que presente un ligero desplazamiento a la izquierda como se puede apreciar en la Fig. 4.12 para las muestras 15GDC con diferentes tiempos de molienda.

El Gadolinio formando una solución sólida con la Ceria genera vacancias de oxígeno de manera extrínseca como ya se ha explicado anteriormente, este tipo de defectos está asociado al ancho de banda de alrededor de los 550 cm^{-1} , mientras que las vacancias intrínsecas se relacionan a la reducción de Ce^{+4} a Ce^{+3} , que de acuerdo a la literatura [8,15,33,49] se asocia al ancho de banda alrededor de los 600 cm^{-1} , y cuyas señales se pueden observar en la Fig. 4.12 para las muestras dopadas a los tiempos de molienda de 20, 30 y 40 h. Como referencia se muestra el espectro de la Ceria pura, en donde se observa la señal característica a 461 cm^{-1} y las señales relacionadas a los defectos no se aprecian, lo cual se puede ver de manera más precisa en la ampliación de la zona, Fig. 4.12(a); las curvas de las muestras aleadas por el contrario, presentan las bandas asociadas a los defectos relacionados a las vacancias.

Por otra parte, también es importante observar la variación en el ancho y la altura de banda en los espectros; los picos se hacen más angostos más altos a medida que incrementa el tiempo de molienda. También se observan las dos señales correspondientes a los defectos puntuales, donde se puede notar que la señal a 558 cm^{-1} , correspondiente a los defectos extrínsecos, es de mayor intensidad, lo cual de acuerdo a algunos autores como Acharya y col. [8] es útil si se pretende hacer un estimado en la relación de concentración de vacancias extrínsecas e intrínsecas.

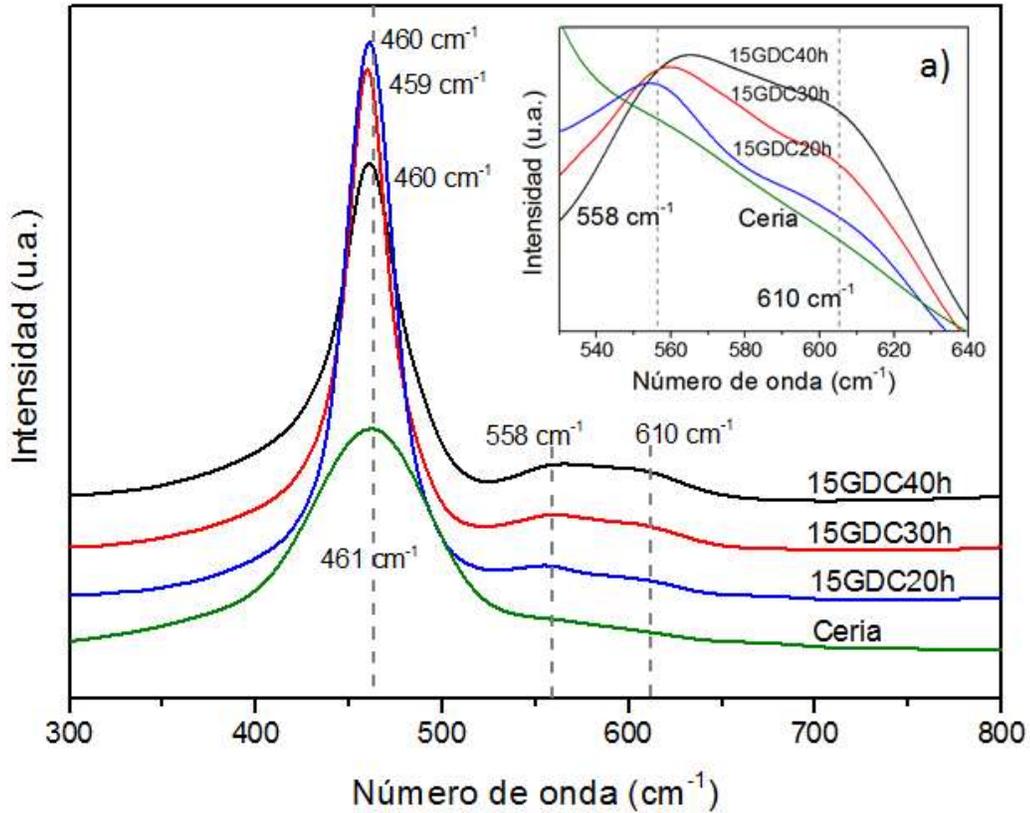


Figura 4.12 Espectros Raman de las muestras 15GDC a 20, 30 y 40 h de molienda (a) ampliación de la zona relacionada a las vacancias.

Los espectros Raman que se muestran en la Fig. 4.13 corresponden a las muestras 10GDCPr y 15GDCPr donde es claro el ensanchamiento de las señales y el desplazamiento respecto a la señal característica para la Ceria con estructura tipo fluorita, que se espera un desplazamiento generado por la formación de la solución sólida. Las señales a 575 cm^{-1} y 637 cm^{-1} de número de onda corresponden a las vacancias extrínsecas e intrínsecas, respectivamente. El ensanchamiento de banda se atribuye al tamaño de partícula nanométrico y como se puede ver en el espectro de las muestra 10GDCPr aparecen las dos señales, siendo de mayor intensidad la correspondiente a las vacancias extrínsecas. El espectro de la muestra 15GDCPr en la Fig. 4.13 solo presenta la señal correspondiente a las vacancias extrínsecas, esto significa que la presencia de vacancias intrínsecas es muy débil.

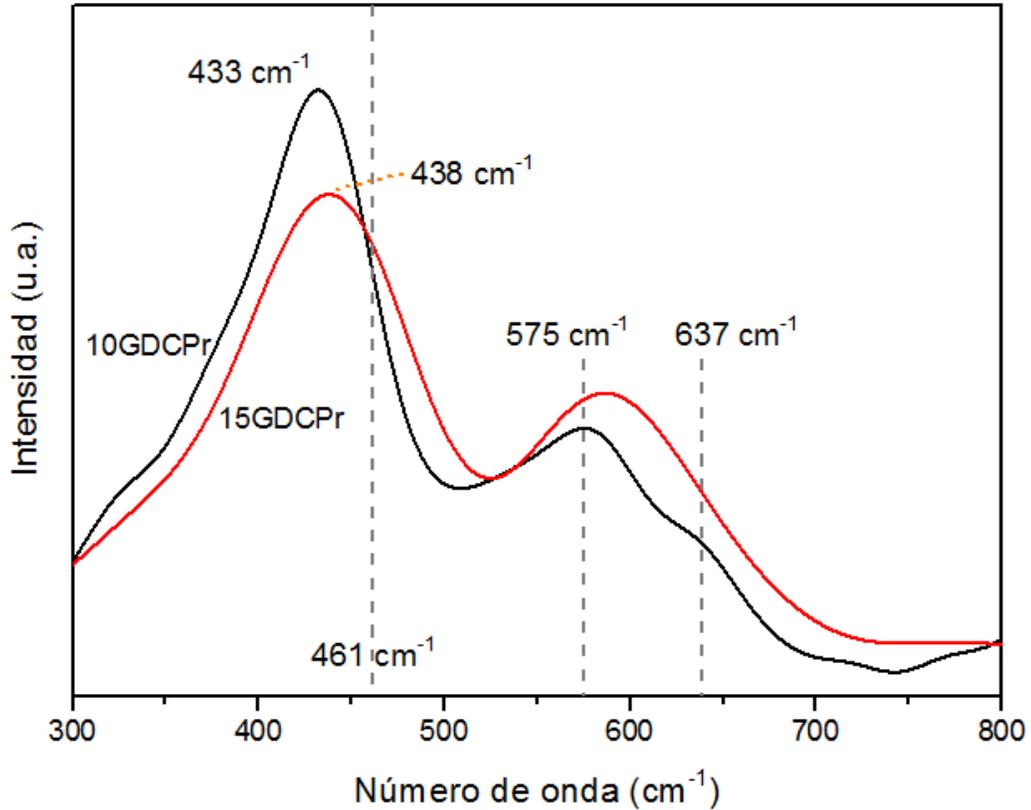


Figura 4.13 Espectros Raman de las muestras co-aleadas con praseodimio.

Los espectros para las muestras co-aleadas con Nd se muestran en la Fig. 4.14, donde se puede apreciar para ambas muestras la señal principal desplazada a 457 cm^{-1} y las dos señales a 550 cm^{-1} y 600 cm^{-1} correspondientes a las vacancias. Sin embargo, en el espectro de la muestra 15GDCNd solo se puede observar una sola señal entre los rangos de 550 y 600 cm^{-1} . Esto también da la posibilidad que ambas señales tengan una intensidad muy similar complicando la identificación de las señales.

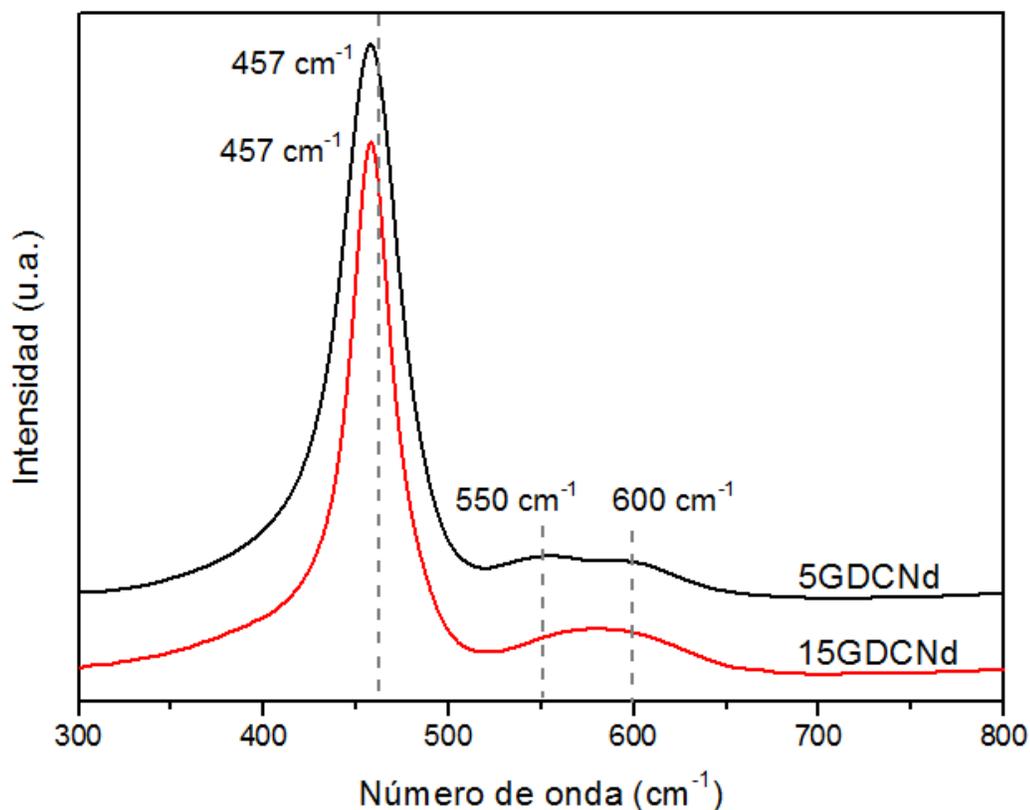


Figura 4.14 Espectros Raman de las muestras co-aleadas con neodimio.

4.2.4 Análisis por MET de las soluciones sólidas

En el análisis por MEB de la sección 4.2.2 de este trabajo, la resolución del equipo no fue la suficiente para hacer un análisis adecuado de morfología debido al tamaño nanométrico de las partículas, por tal motivo, se recurrió a la técnica de MET que complementará dicho análisis morfológico, así como estructural, respecto a lo obtenido en DRX y micro-espectroscopia Raman.

De los resultados obtenidos en los refinamientos de los patrones de difracción, la muestra 15GDC a 30 h de molienda, presentó el mayor incremento en el parámetro de red de acuerdo a la Tabla IV.2, mientras que para las muestras co-aleadas, la muestra 15GDCPr obtuvo el parámetro de red mayor, esto se muestra en la Tabla IV.4, además en los resultados obtenidos por micro-espectroscopia Raman, se comprobó la presencia de la fase fluorita y las vacancias extrínsecas generadas por el dopaje y co-dopaje. Dicho lo anterior, se corrobora la opción de analizar las

muestras 15GDC y 15GDCPr en el MET para complementar tanto el análisis morfológico, como el estructural.

En la Fig. 4.15(a) se observa la micrografía por MET de la muestra 15GDC, en la cual se puede ver un aglomerado de partículas inferiores a los 100 nm y en la Fig. 4.15(b) a una mayor amplificación, se comprueba que algunas de las partículas redundan los 10 nm e inclusive algunas son menores.

Otro aspecto morfológico en las partículas es la forma semiesférica de éstas, sobre todo en aquellas con tamaños que redundan los 10 nm esto también se aprecia en las micrografías de la muestra 15GDCPr, en la Fig. 4.15(c) se observan partículas con tamaños inferiores a los 100 nm, mientras que en la Fig. 4.15(d) a mayores amplificaciones se distinguen con claridad los tamaños y forma semiesférica de las partículas, y se aprecian partículas con tamaños alrededor de los 10 nm e incluso menores.

Por otra parte, también es importante mencionar que en ambas muestras se pueden ver partículas mayores a los 10 nm, sobre todo en las Figuras 4.15(a) y (c) en las zonas más oscuras o de mayor densidad, donde se distinguen partículas de hasta 50 nm en tamaño, con formas más irregulares a medida que incrementa el tamaño de las mismas, sin embargo, en un análisis de tamaño de partículas realizado en el programa DigitalMicrograph se obtuvo un promedio de 30 nm.

En los resultados de refinamiento de la Tabla IV.2 y Tabla IV.4 se mostraron los tamaños de cristalita, de los cuales se obtuvieron tamaños de 32 nm para la muestra 15GDC y 24 nm para la 15GDCPr, por lo tanto, ahora se puede asegurar que la molienda de alta energía provocó la fragmentación de las partículas y la disminución de las mismas hasta la formación de partículas monocristalinas, lo cual se confirma con el análisis que se realizó a las micrografías en la Fig. 4.15 y que a la vez también confirman los resultados de tamaño de cristal en DRX, ya que dichos valores son muy cercanos a los analizados en las micrografías de MET.

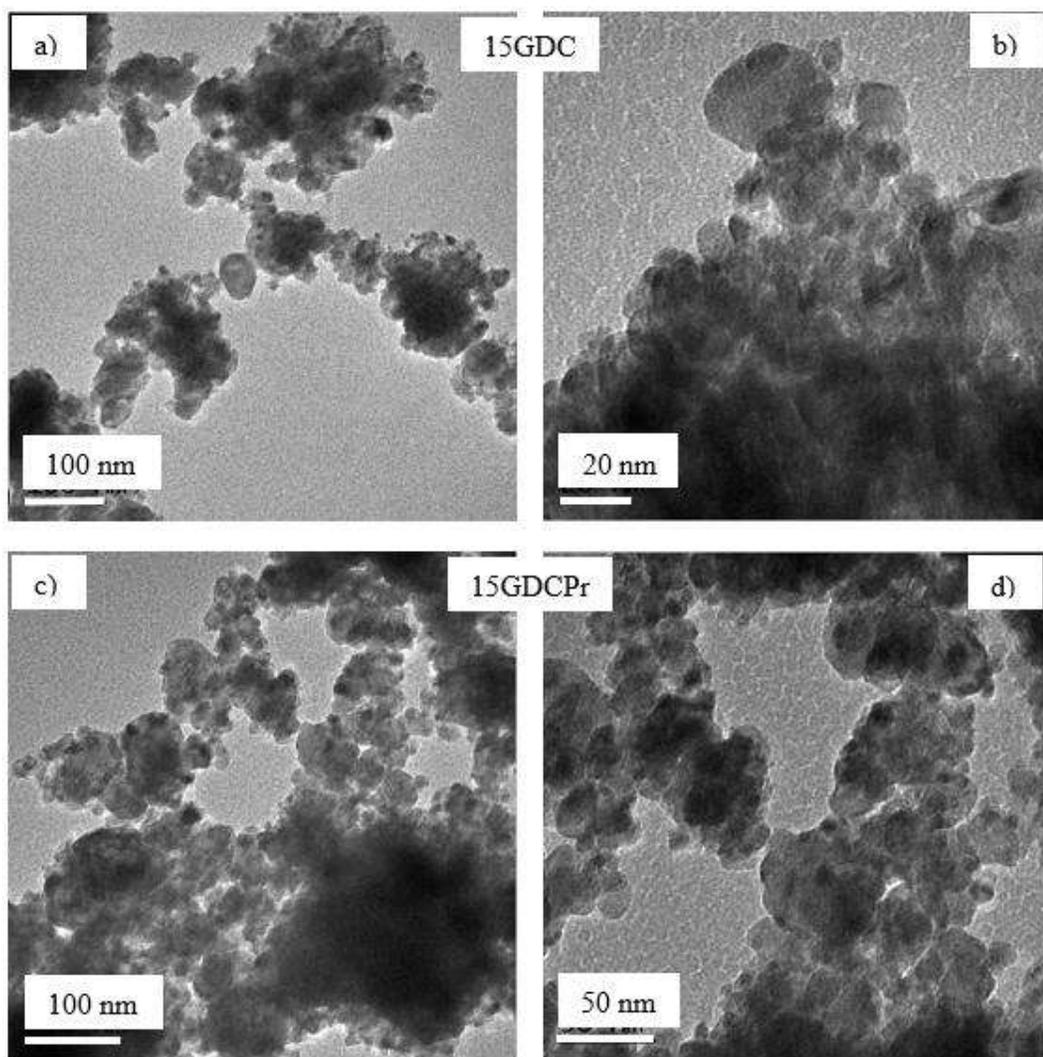


Figura 4. 15 (a) y (b) Micrografías por MET de la muestra 15GDC, y (c) y (d) de la muestra 15GDPr.

Para el análisis estructural se realizaron patrones de difracción de electrones a las partículas de la Fig. 4.16(a) y Fig. 4.16(b) de las muestras 15GDC y 15GDPr, respectivamente, mismos que se presentan como insertos en la misma figura. En ambos patrones se distinguen las señales de aros característicos de una muestra policristalina, cuya distancia en diámetro es inversamente proporcional al espacio interplanar d_{hkl} de los planos de la red. Las distancias calculadas de los anillos corresponden a los resultados obtenidos en DRX, donde dichas distancias corresponden a los planos (111), (200) y (220), respectivamente, de una estructura cúbica tipo fluorita y cabe mencionar que por esta técnica tampoco se observa el anillo cuya distancia empató con el plano (211) del Gd_2O_3 .

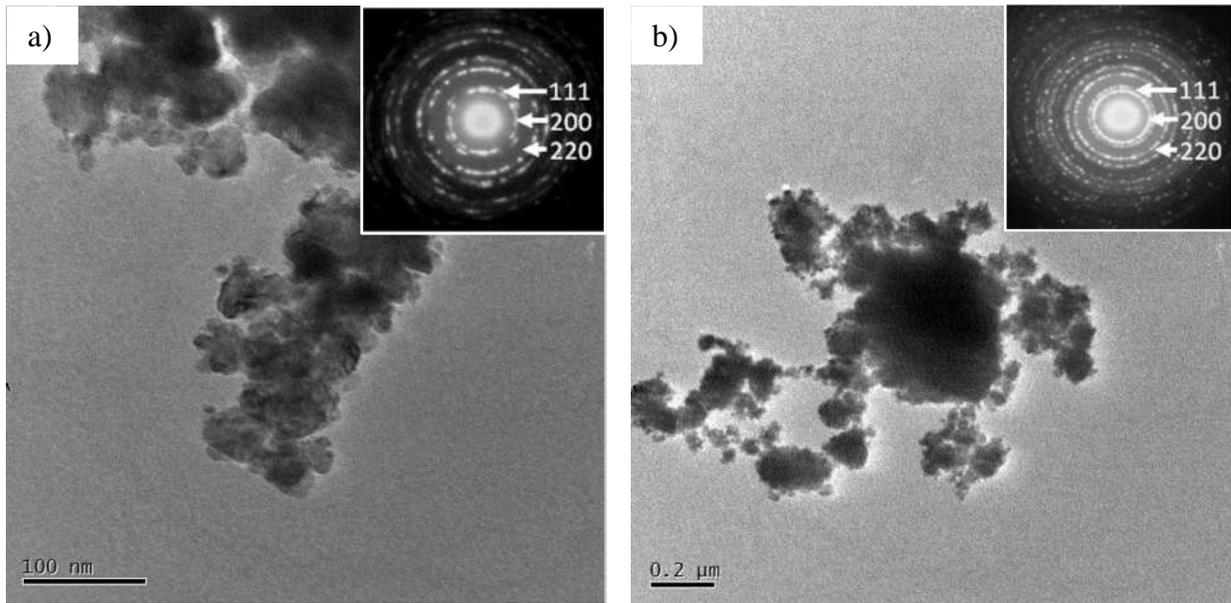


Figura 4.16 Imágenes de campo claro y patrones de difracción de electrones por MET de (a) 15GDC, y (b) 15GDPr.

Las partículas fueron analizadas también por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) como las que se muestran en la Fig. 4.17(a), y como inserto en la imagen en la parte inferior se muestra el difractograma obtenido por FFT (*Fast Fourier Transform*) a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$ de la zona enmarcada en la Fig. 4.17(b). Como puede notarse, el tamaño de las partículas que se obtuvo es de orden nanométrico, por lo que se dificulta la identificación de las vacancias en dichas partículas como lo muestran en su trabajo Li y col. [52] que adicional al dopaje, realizaron un tratamiento de reducción en hidrógeno que aumentó las vacancias y que a su vez permitió la identificación de las mismas. Por otra parte, Fei y col. [53] realizaron un modelo estructural de dominio de nanocería dopada con gadolinio a diferentes concentraciones, donde mostraron las señales extra a la fluorita generados por las vacancias, además observaron que a dopajes inferiores al 20 % era difícil observar dichas señales, esto aunado al tamaño nanométrico de las partículas.

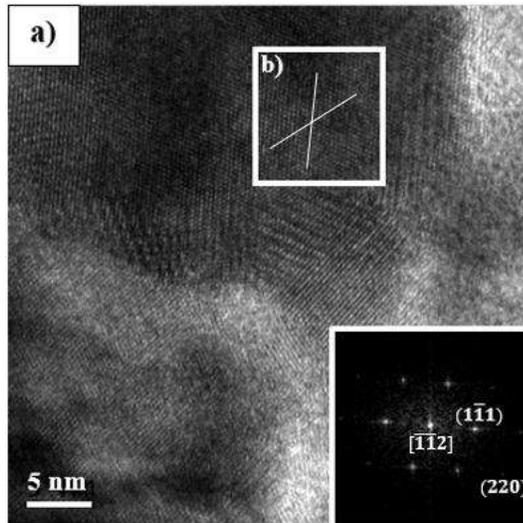


Figura 4.17 (a) Imagen de HRTEM de 15GDC 30 h y difractograma por FFT de la zona (b) a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$.

Las partículas de la muestra 15GDCPr también fueron analizadas por HRTEM donde también se comprobó la estructura cúbica tipo fluorita de la Ceria como se observa en la Fig. 4.18(a) y el difractograma a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ como inserto en la parte inferior, obtenido de la FFT de la zona enmarcada de la Fig. 4.18(b). Como se muestra en el difractograma se indexaron los planos principales para la Ceria.

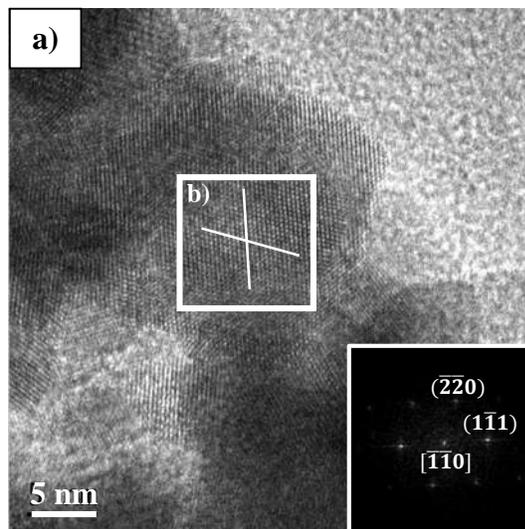


Figura 4.18 (a) Imagen de HRTEM de 15GDCPr y el difractograma por FFT de la zona enmarcada (b) a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$.

4.3 Preparación de los electrolitos

Una vez obtenidos los polvos de las aleaciones y su caracterización, la preparación de los electrolitos comenzó con las curvas de compactación, con la finalidad de obtener cuerpos en verde de igual densidad, para que el análisis por dilatometría y la sinterización de los electrolitos sean comparativas.

4.3.1 Compactación de los polvos obtenidos por aleado mecánico

Dentro de los objetivos está el de obtener electrolitos altamente densificados, es decir, electrolitos con una densidad relativa $\rho_R > 95\%$. Para esto fue conveniente controlar la etapa de compactación, realizando curvas de compactación que aseguraran una mayor densificación en verde de los electrolitos.

Para realizar las curvas de compactación se utilizó el equipo descrito en la sección 3.3, con la que se aumentó gradualmente la presión y se usó un dado de 20 mm de diámetro, obteniendo discos de ~ 20 mm de diámetro y ~ 2 mm de espesor, los resultados se pueden observar en la Fig. 4.19, donde se aprecia que los diferentes polvos tienen comportamientos muy similares lo cual se puede atribuir al tamaño similar y homogéneo que presentaron las aleaciones en polvo obtenidas a 30 h de molienda y lo cual se corroboró en el análisis por MEB. Como se puede apreciar en la Fig. 4.19, el límite para compactar el polvo sin que éste sufriera laminación y por ende fractura, fue de ~ 500 MPa punto en el cual se alcanzó en promedio una densidad relativa de aproximadamente 68% y por lo tanto 32% de porosidad que tendría que ser eliminada en el proceso de sinterizado o como mínimo el 27% para lograr las densidades que se pretenden para los electrolitos.

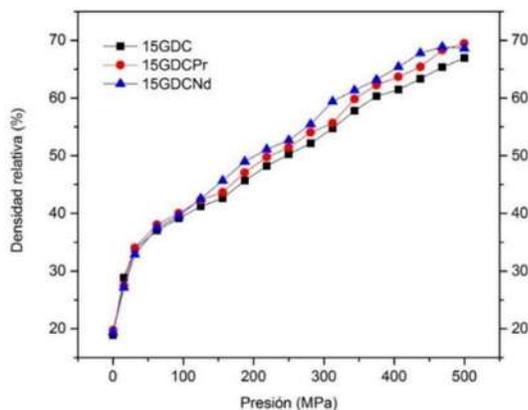


Figura 4.19 Curvas de compactación de los polvos obtenidos por aleado mecánico, correspondientes a cada composición.

4.3.2 Análisis por dilatometría

Previo a la sinterización de los electrolitos se realizó un análisis por dilatometría para determinar el ciclo adecuado que asegurara una alta densificación, mediante una ruta convencional la cual involucra atmósfera y presión ambiental.

Para realizar el análisis por dilatometría, se compactaron las muestras en forma de barra de $4 \times 4 \times 25$ mm a una densidad relativa de ~ 68 %, alcanzada a una presión de 500 MPa durante un minuto, de acuerdo a los datos obtenidos de las curvas de compactación. Se registraron las dimensiones precisas de la muestra, así como la masa de la barra, libre de humedad. La primera prueba se corrió en aire a una velocidad de 5 °C/min de 25 °C hasta 1450 °C que es la temperatura máxima de sinterizado usada por Pintor-Monroy [20] y que de acuerdo a resultados obtenidos por He y col. [42] obtuvieron una densificación cercana al 90 % en atmósfera reductora (9 % H_2/N_2) y con tamaños de partícula de 0.05 μm .

En la Fig. 4.20(a) se presentan los resultados de dilatometría para la solución sólida 15GDC y en cuya gráfica se representa el cambio longitudinal contra la temperatura. De esta gráfica se aprecia que el compacto se contrae desde los 100 °C de manera constante hasta los 600 °C, lo cual se puede atribuir al tamaño nanométrico de las partículas, que con una elevada área superficial aumenta la energía libre de Gibbs favoreciendo la difusión de iones y por lo tanto el fenómeno de sinterización a temperaturas bajas. Aproximadamente a los 600 °C, hay un cambio en la pendiente debido a que comienza la sinterización, esto de acuerdo a lo reportado por Esposito y col. [14], donde también muestran que para partículas de Ceria con tamaños de 5 a 20 nm la sinterización da inicio entre los 600 y 800 °C, sin embargo, como se puede apreciar en la gráfica, aproximadamente a 1370 °C la muestra se contrajo más de 2500 μm que es el límite de detección del equipo.

En la Fig. 4.20(b) se presenta la muestra 15GDC pre-sinterizada con un grado de calentamiento de 5 °C/min hasta 850 °C con una isoterma de 1 h, para dar resistencia a la muestra al ser manipulada y poder detectar la densificación completamente con el equipo. La densidad relativa después del pre-sinterizado aumento a 71 % aproximadamente. La prueba de dilatometría se realizó en aire, a una velocidad de calentamiento de 8 °C/min de 25 °C a 850 °C, sin embargo,

en la gráfica solo se muestra desde 400 °C ya que debido a la pre-sinterización la muestra sufre de una dilatación y la sinterización da comienzo hasta los 870 °C, temperatura cercana a la del pre-sinterizado, como puede verse en la Fig. 4.20(b), por tal motivo se utilizó la velocidad antes mencionada de 8 °C/min. A partir de la máxima temperatura de pre-sinterizado, la velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min hasta 1450 °C, ya que a esta velocidad relativamente lenta se esperaba lograr una mayor densificación sin pérdidas considerables de masa relacionadas a la pérdida estequiométrica de oxígeno por la reducción de la Ceria, esto de acuerdo a lo reportado por He y col. [42] y Esposito y col. [14]. Por otra parte, debido a que el porcentaje de gadolinio utilizado en el presente trabajo es de 15 %mol, se esperaba contrarrestar dicho efecto de reducción de la Ceria ya que de acuerdo a lo analizado en la Fig. 2.5(a) la reducción de la Ceria disminuye a medida que aumenta la cantidad del dopante.

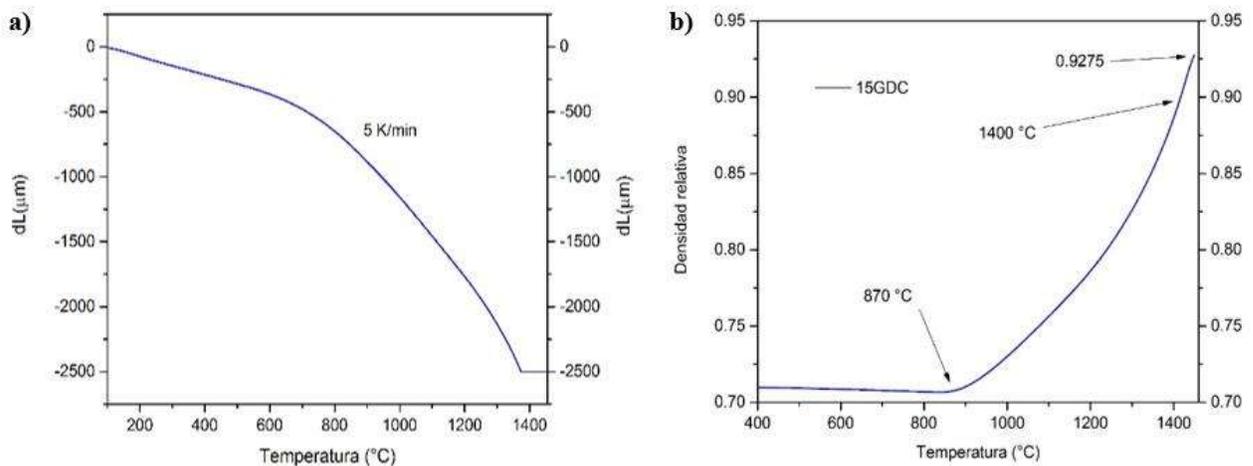


Figura 4.20 Gráficas de dilatometría de la muestra 15GDC (a) a 5 °C/min de 25 °C a 1450 °C, y (b) gráfica de densificación a 8 °C/min de 400 °C a 850 °C y 3 °C/min hasta 1450 °C.

Continuando con el análisis, es importante notar que a medida que aumenta la temperatura de 400 a 870 °C la densidad de la muestra desciende ligeramente, esto debido a que el material experimenta una dilatación que se refleja en un incremento en volumen cuando aumenta la temperatura, y por lo tanto, la densidad relativa disminuye hasta casi el 70 % a la temperatura cercana del pre-sinterizado, misma donde da comienzo la sinterización. La densidad relativa alcanzada fue de 92 % aproximadamente aún sin tiempo de permanencia a la máxima temperatura. Dicho valor es muy similar a lo obtenido por Kim y col. [50] con valores que

oscilan de 90 al 95 % de densidad relativa, de 90 a 98 % por Zhang y col. [54], y alrededor de 95 % según lo observado por Guan y col. [55].

En la Fig. 4.21 se observa la curva en la cual se representa el cambio de longitud (lado izquierdo) y la velocidad de contracción (lado derecho) en función de la temperatura. Se puede observar ahora que la sinterización tiene comienzo a partir de 800 °C donde la pendiente cambia abruptamente y por lo tanto también lo hace la velocidad de contracción a ~900 °C hasta los ~1100 °C, después de este punto la velocidad incrementa hasta alrededor de los 1440 °C, donde la velocidad decae totalmente debido a que alcanza un punto en el que ahora el material sufre de expansión térmica.

El primer cambio de pendiente en la velocidad de contracción a 900 °C es muy similar al de una transformación de fase, sin embargo, para el caso de estudio y la aleación en específico, este comportamiento es debido a la pérdida estequiométrica de oxígeno que causa un ligero cambio en la velocidad de sinterización. Zajac y col. [23] realizaron un estudio de las propiedades de la solución sólida GDC en atmósferas reductoras, donde ellos a través de la pérdida estequiométrica de oxígeno, determinaron lo que llamarán temperatura característica de reducción alrededor de los 800 °C.

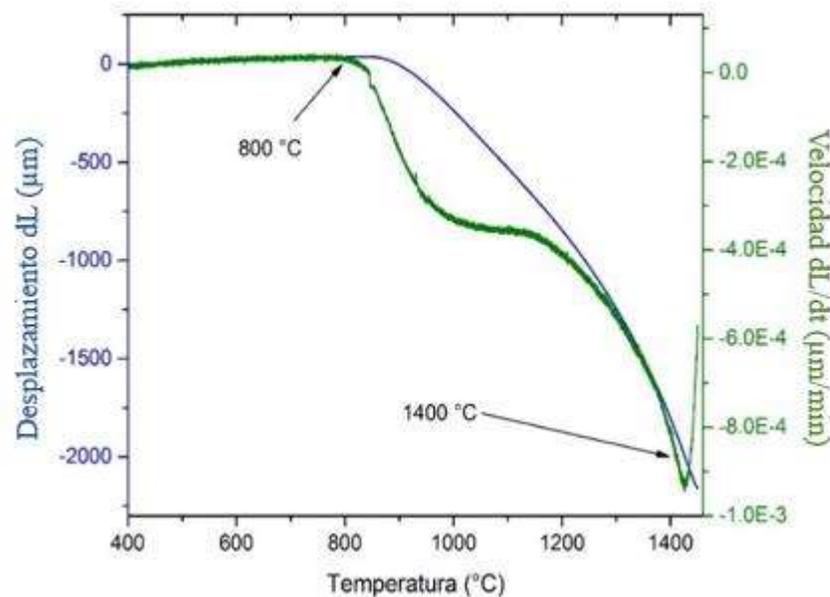


Figura 4.21 Representación gráfica del cambio en la longitud en función de la temperatura (lado izquierdo) y la velocidad de contracción en función de la temperatura (lado derecho).

4.3.3 Sinterización convencional de los electrolitos

Finalmente, se realizó el ciclo de sinterización en base al análisis realizado a los resultados en dilatometría de las Fig. 4.20 y Fig. 4.21, mismos donde se puede observar que la densificación relativa alcanzada a 1450 °C fue de 92.75 %, y 90 % a 1400 °C. En base a la cinética representada en la Fig. 4.21, se eligió la temperatura de 1400 °C para lograr densificaciones mayores al 95 % con una isoterma de 5 h a esta temperatura. En la Fig. 4.22 se presenta el ciclo de sinterización utilizado para los electrolitos, que se determinó basado en los resultados de la gráfica de densificación y a la velocidad de contracción, previamente discutidas.

Como se puede observar en la Fig. 4.22, el ciclo de sinterizado para las muestras se realizó a condiciones normales (aire y 1 atm) con una rampa inicial de 8 °C/min hasta 100 °C con una permanencia de 15 min, enseguida una rampa de 8 °C/min hasta 850 °C con una permanencia de 1 h, para finalmente aumentar la temperatura a 3 °C/min hasta 1400 °C con una isoterma de 5 h. Los discos en verde de los electrolitos fueron compactados a una presión de 500 MPa por un minuto, de acuerdo a las curvas de compactación de la Fig. 4.19. Los discos en verde se introdujeron en un mismo lote al horno para que todos se sinterizarán a las mismas condiciones.

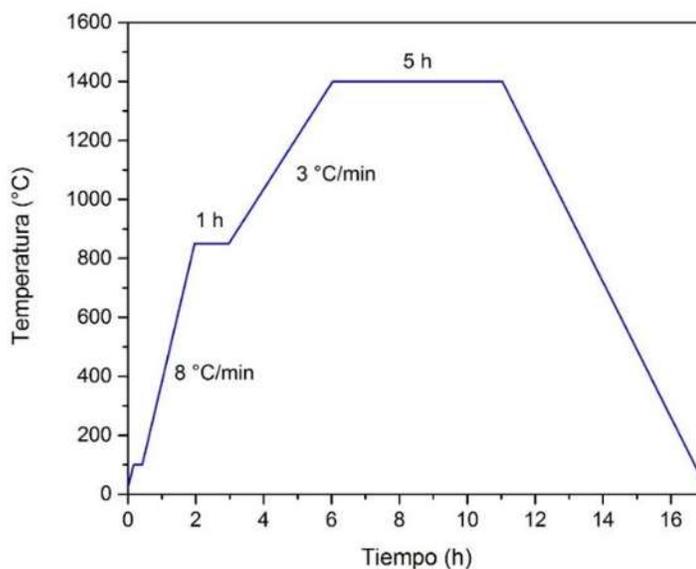


Figura 4.22 Ciclo de sinterización para los electrolitos, por la ruta convencional.

4.3.4 Medición de densidad por el método de Arquímedes de los electrolitos sinterizados

Las mediciones de densidad se realizaron por el método de Arquímedes descrito en la sección 3.3.4 del desarrollo experimental, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla IV.5. Como se pueden observar los resultados de densificación obtenidos fueron muy satisfactorios, ya que se logró alcanzar la densidad de 95 % para casi la mayoría de los electrolitos.

Tabla IV. 5 Densidad relativa de los electrolitos medida por el método de Arquímedes.

Muestra	Densidad relativa (%)
15GDC	95.16
10GDCPr	96.34
15GDCPr	95.43
5GDCNd	94.66
15GDCNd	94.75

4.3.5 Análisis por MEB de los electrolitos sinterizados

Los electrolitos sinterizados fueron analizados mediante MEB con la finalidad de observar el tamaño de grano y la porosidad presente. En la Fig. 4.23(a) se muestra la micrografía del electrolito 15GDC fracturado y se observa que la porosidad es relativamente poca y está en los bordes y en las esquinas de las partículas crecidas sin porosidad intergranular aparente, con un promedio de tamaño de partícula de 1.17 μm .

En la Fig. 4.23(b) y Fig. 4.23(c) se muestran las imágenes de MEB de las muestras 5GDCNd y 15GDCNd fracturadas, respectivamente, donde se puede ver que el tamaño de partícula para la muestra 5GDCNd es ligeramente menor que la 15GDCNd con tamaños de partícula promedio de 0.76 μm y 1.34 μm , respectivamente, con porosidad presente en los bordes y esquinas entre partículas. Por otro lado, las muestras 10GDCPr y 15GDCPr de las respectivas Fig. 4.23(d) y Fig. 4.23(e) también fracturadas, se nota claramente que la muestra 10GDCPr tiene un tamaño de partícula ligeramente menor (0.63 μm) y más homogéneo al resto de los electrolitos, y cuya porosidad también se encuentra en los bordes y esquinas de las partículas. La muestra 15GDCPr

por el contrario presenta una mayor porosidad y tamaño de partícula de $1.01 \mu\text{m}$ aproximadamente.

De estos resultados se puede deducir que los electrolitos que tienen una mayor concentración de aleante tienen un tamaño de partícula mayor, como se puede apreciar en las Fig. 4.23(a), Fig. 4.23(c) y Fig. 4.23(e). Resultados similares fueron obtenidos por Öksüzömer y col. [56] para aleaciones 10GDC y 20GDC con tamaños promedio de grano de $1.29 \mu\text{m}$ y $1.69 \mu\text{m}$ respectivamente.

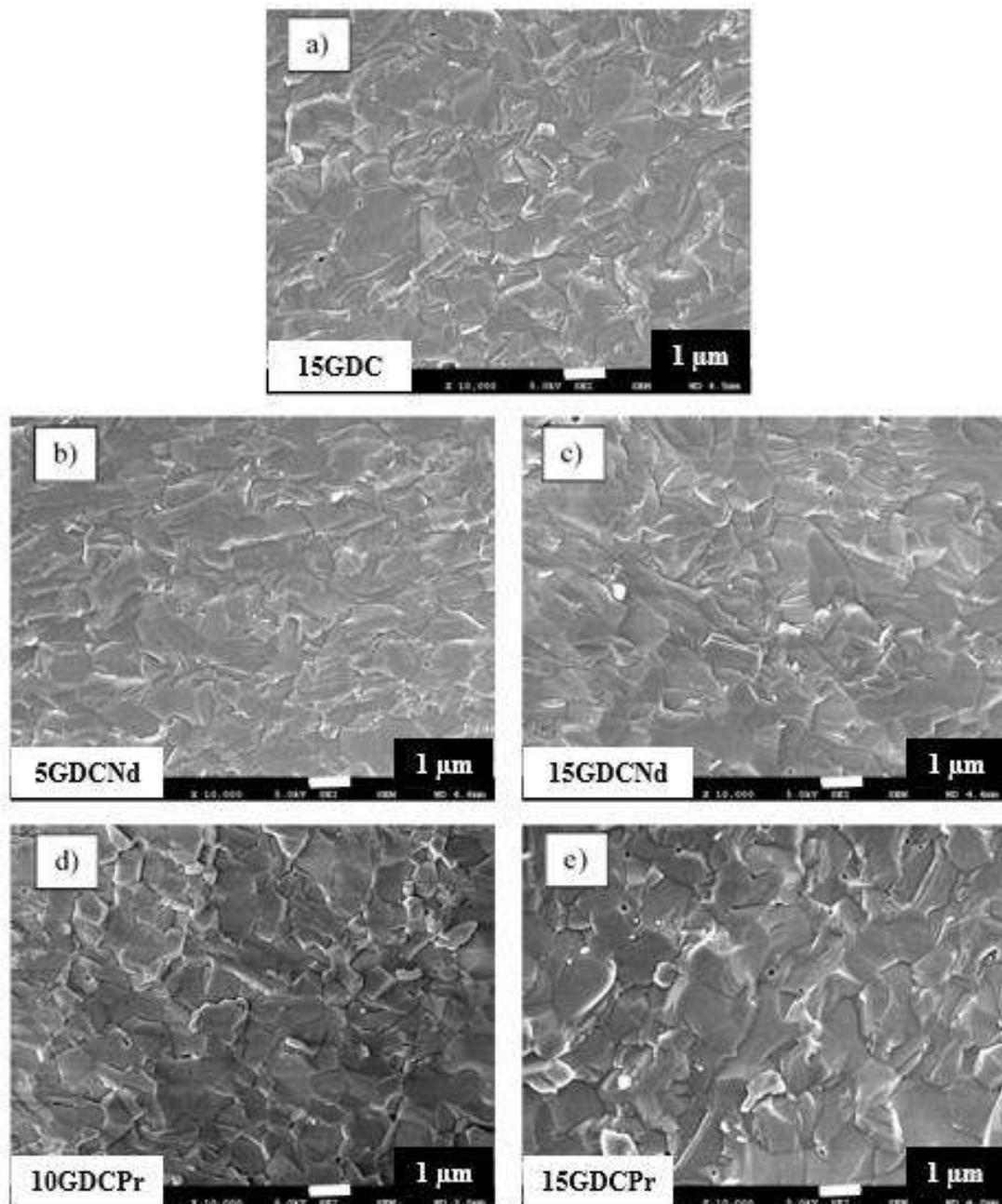


Figura 4. 23 Imágenes obtenidas por MEB de (a) 15GDC, (b) 5GDCNd, (c) 15GDCNd, (d) 10GDCPr, (e) y 15GDCPr.

4.4 Medición de conductividad por PEIS

Primero se realizaron las mediciones de conductividad en aire para cada electrolito y posteriormente las mediciones en atmósfera reductora a las condiciones descritas en la sección 3.4 del presente proyecto, de las que se obtuvieron diagramas de Nyquist

4.4.1 Diagramas de Nyquist por espectroscopia de impedancias

En las Fig. 4.24(a) y Fig. 4.24(b) se muestran los diagramas de Nyquist o espectros de impedancia para los electrolitos medidos en aire y en atmósfera reductora, respectivamente, a 400 °C. De ambos diagramas se calcularon los semicírculos por ajuste de mínimos cuadrados, utilizando el programa Zsim y de cuyos diámetros se calcularon las resistencias respecto a la parte real de los diagramas, utilizando las Ecs. (2.10) y (2.11).

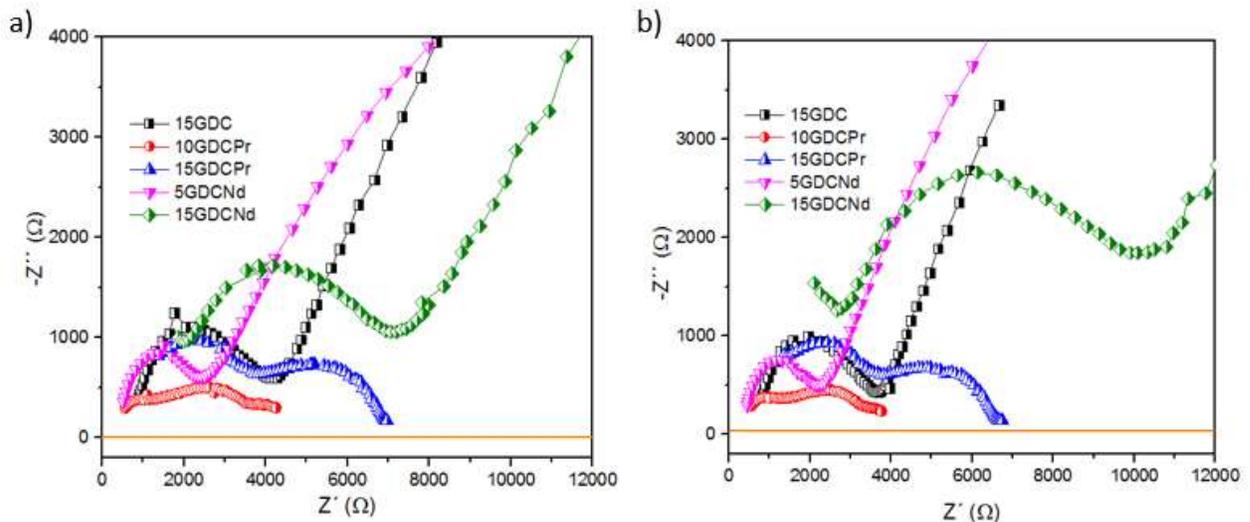


Figura 4.24 Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 400 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.

El primer semicírculo de izquierda a derecha, que es también el de altas frecuencias, corresponde a la resistencia del grano, el segundo de frecuencia intermedia corresponde al borde de grano y el último a la conducción de la interface entre el electrodo y el electrolito, donde las resistencias de la interfaz de los electrodos en los electrolitos 15GDC junto con los 15GDCNd y

5GDCNd son los que presentan la mayor resistencia, tanto en aire como en atmósfera reductora, resultado similar a lo obtenido por Chaubey y col. [47] para electrolitos de ceria con varios dopantes (Nd, Sc y Gd) a 402 °C.

En la Fig. 4.25(a) y Fig. 4.25(b) se presentan los espectros de impedancia a 500 °C de los electrolitos medidos en aire y en atmósfera reductora donde se observa el incremento de la conductividad o la gran disminución de la resistencia de los electrolitos, sobre todo si se observa el primer semicírculo donde ya se notan valores menores a 1000 Ω.

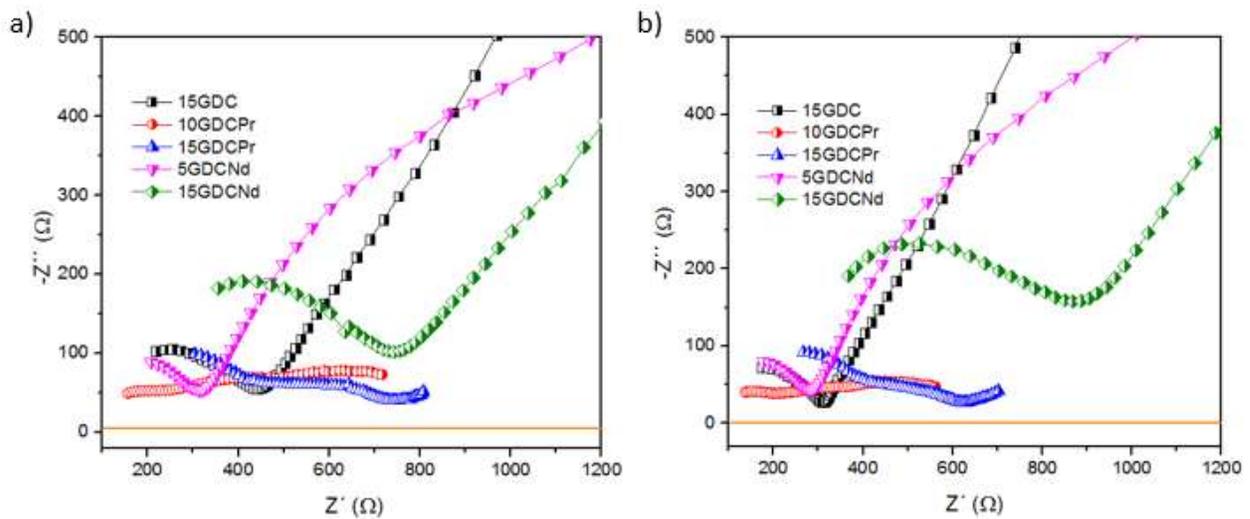


Figura 4.25 Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 500 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.

Los diagramas de Nyquist de los electrolitos a 600 °C medidos en aire y en atmósfera reductora se muestran en la Fig. 4.26(a) y Fig. 4.26(b), respectivamente, donde se puede ver también la disminución de la resistencia, comparando con los diagramas a menor temperatura. Una observación importante es notar la desaparición de los semicírculos correspondientes al grano que se van perdiendo y dejando de ser visibles a medida que aumenta la temperatura, comúnmente a partir de los 600 °C. Un ejemplo muy claro es la muestra 5GDCNd de la Fig. 4.26(b), donde se aprecia que el primer semicírculo ya no es muy visible comparándolo con los diagramas a 400 y 500 °C. Lo mismo sucede con el resto de los electrolitos, donde el semicírculo correspondiente al grano desaparecerá gradualmente con el aumento de la temperatura, por lo que, al suceder esto, se ajusta y se suma con el intermedio para determinar la R_T [38].

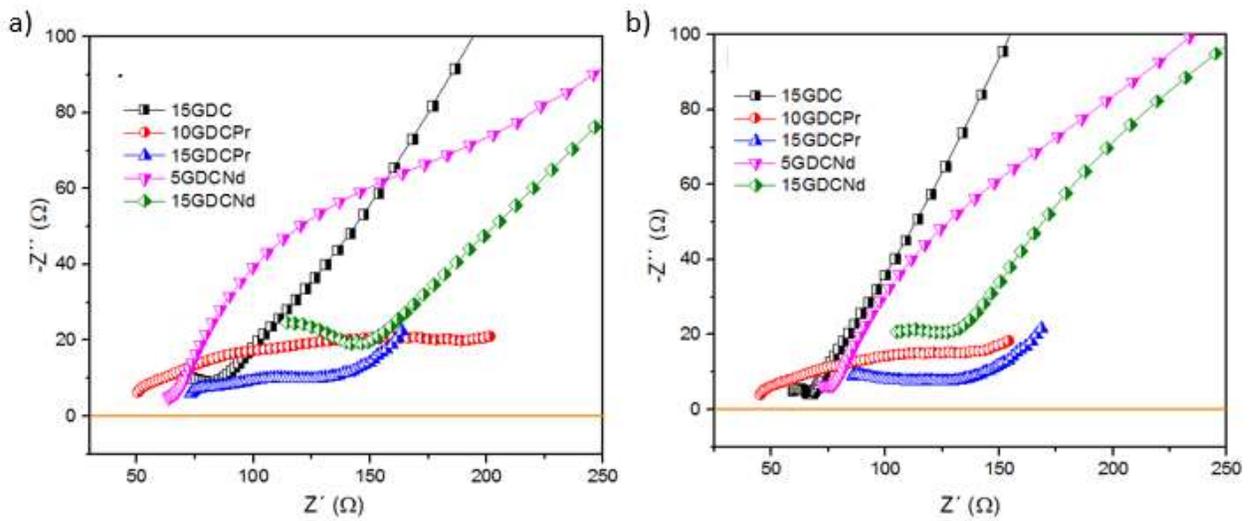


Figura 4.26 Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 600 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.

A 700 °C ya se puede notar como las señales de mayor frecuencia que corresponden al primer semicírculo ya sobrepasaron el cero, lo que significa que las señales aparecen como inductancia [37], [38], mientras que los semicírculos correspondientes al borde de grano son visibles parcialmente, pero aún es posible ajustar el semicírculo para determinar las resistencias totales para cada electrolito, esto se muestra en la Fig. 4.27(a) y Fig. 4.27(b) donde también se puede notar como la mayoría de los semicírculos ya son menores a los 50 Ω, tanto en aire como en atmósfera reductora.

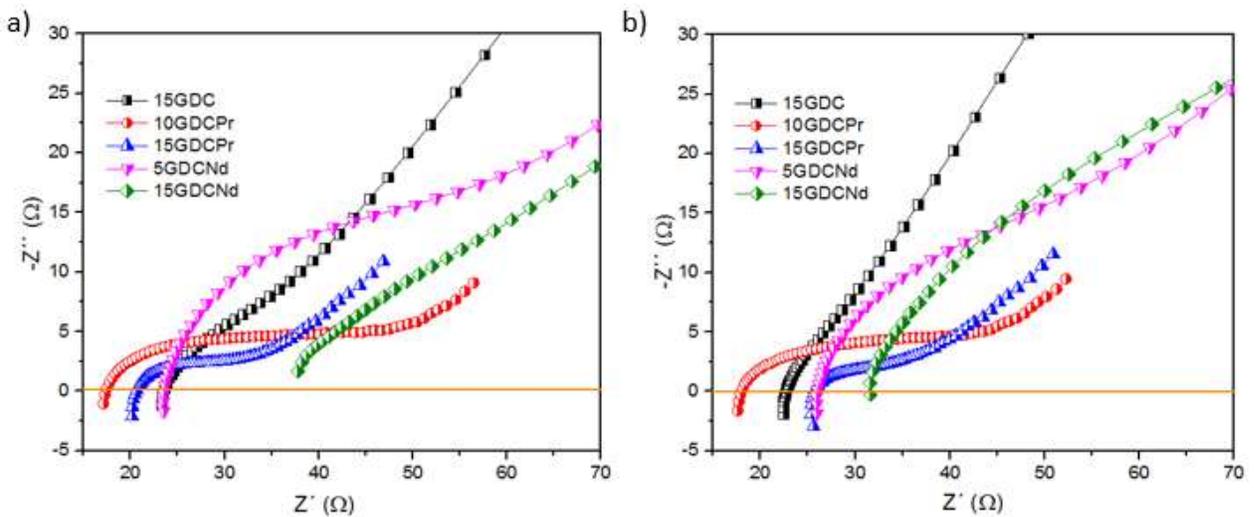


Figura 4.27 Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 700 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.

En la temperatura límite para las IT-SOFCs de 800 °C, los espectros de impedancia que se obtuvieron para los electrolitos tanto en aire como en atmósfera reductora, se muestran en la respectiva Fig. 4.28(a) y Fig. 4.28(b) donde la conductividad iónica ya es elevada relativamente y una vez más se notan las señales de inductancia, que son aún mayores que las de 700 °C, sin embargo, se observa que los semicírculos del grano y del borde de grano no se distinguen con facilidad, pero aún es posible ajustar los semicírculos, cuyos valores de R_T ya son menores a los 25 Ω .

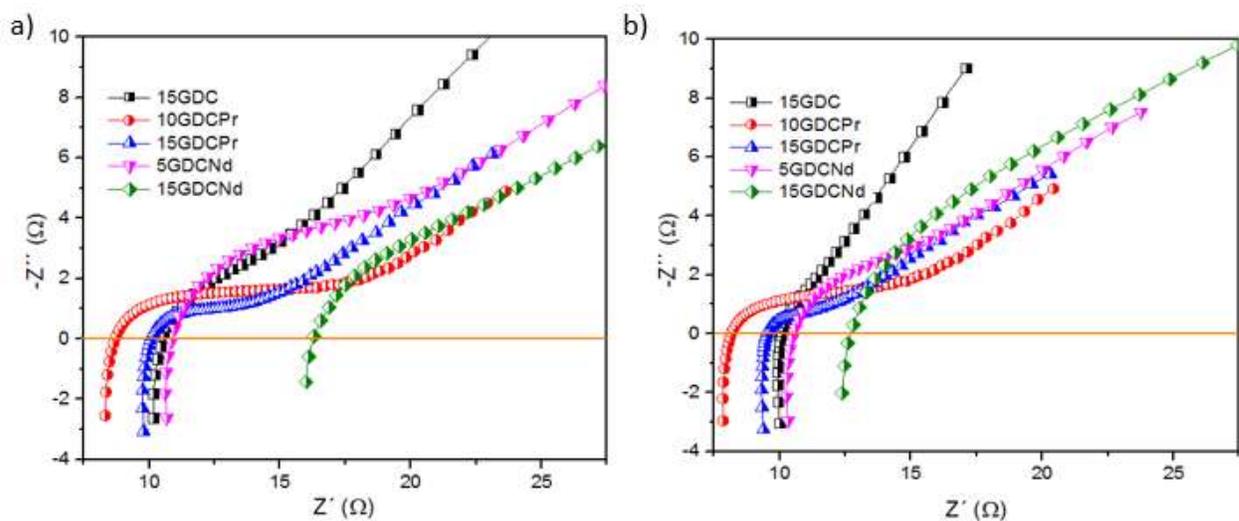


Figura 4.28 Diagramas de Nyquist de los electrolitos a 800 °C (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.

4.4.2 Conductividad iónica de los electrolitos, en aire y a bajas P_{O_2}

De los diagramas de Nyquist presentados se pueden obtener los valores correspondientes de R_g y R_{gb} para cada composición de los electrolitos, a las diferentes temperaturas. Utilizando dichos valores de R_T y conociendo las dimensiones de área efectiva de los electrodos en los electrolitos así como su espesor, se utiliza la Ec. (2.9) para determinar la conductividad total efectiva (σ_T) de los electrolitos.

En la Fig. 4.29(a) se observan los valores obtenidos de la conductividad contra la temperatura medidas en aire y en la Fig. 4.30(b) se muestran las gráficas de los valores de conductividad de los electrolitos obtenidos en atmósfera reductora. Como se puede ver en las gráficas en el rango

de 400 °C a 500 °C los valores de conductividad son muy bajos, sin embargo, a partir de los 500 °C la conductividad incrementa gradualmente con la temperatura, tanto en aire como en las de atmósfera reductora. Haciendo una comparativa de ambas gráficas, podemos notar un ligero incremento en la conductividad para las muestras que se midieron en atmósfera reductora lo cual se atribuye directamente al incremento del potencial oxidante, que como ya se analizó en el estado del arte (sección 2.3.2), éste contribuye a la difusión del oxígeno a temperaturas inferiores a ~900 °C ya que a temperaturas mayores o potenciales oxidantes inferiores a una presión parcial de oxígeno de 10^{-20} atm sería contraproducente debido a que dichas presiones parciales de oxígeno reducirían la Ceria de acuerdo a la Ec. 2.3 generando conductividad eléctrica e inestabilidad estructural para el electrolito.

La muestra 15GDPr medida en aire es la que presenta el valor más alto en conductividad, pero, también a bajas presiones parciales de oxígeno como puede verse en ambas gráficas de conductividad, el comportamiento para dicha muestra es muy similar tanto en aire como en atmósfera reductora, obteniendo una conductividad de 0.191 S/cm a 800 °C (Tabla IV.6), que comparada a lo reportado en literatura por Acharya y col. [8], Wu y col. [13] y Maheshwari y col. [38] son valores muy similares inclusive a temperaturas de 500, 600 y 700 °C, y en algunos casos el valor de conductividad es ligeramente mayor, lo que se atribuye a la adición del co-dopante ya que en algunos casos los electrolitos que reportan, tienen la misma aleación base de Ceria dopada con gadolinio en el rango de 10 a 20 %mol.

También cabe destacar que en el caso de los electrolitos co-dopados con Nd, la conductividad iónica se ve afectada como se puede apreciar en ambas gráficas de conductividad y en la Tabla IV.7. Éste comportamiento contrario a lo que se observó en las muestras co-dopadas con Pr, principalmente se podría atribuir a dos razones; la primera es recordando los resultados del análisis por micro-espectroscopia Raman (sección 4.2.3), donde las muestras co-dopadas con Nd presentaron menor cantidad de vacancias extrínsecas, lo que afectaría directamente a la conductividad iónica y que en efecto notamos en los resultados. El tamaño de grano es la otra de las posibles razones, de la disminución de la conductividad iónica de las muestras aleadas con Nd, ya que, dicho parámetro también influye en la conductividad. Lo referente al tamaño de grano se discute en la sección 4.2.3, el cual se discute como el tamaño de grano influye en la conductividad y también como el tipo y cantidad de dopante influyen en el crecimiento de grano.

También se puede notar que los electrolitos no presentan una tendencia lineal, en cuanto al incremento en la conductividad iónica respecto a la temperatura, esto sucede en las muestras analizadas en aire y a bajas presiones parciales de oxígeno.

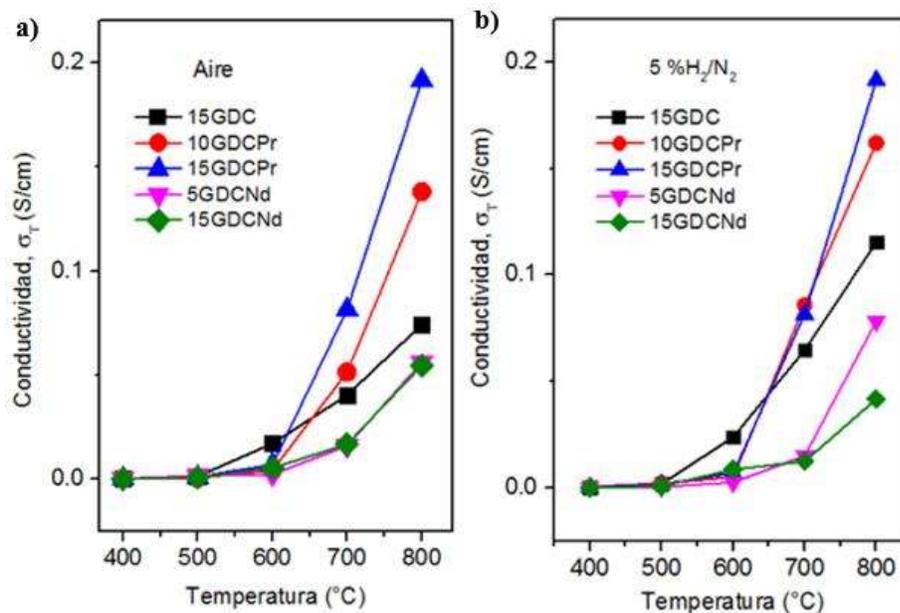


Figura 4.29 Gráfica de valores de conductividad total, (a) medidas en aire y (b) medidas en atmósfera reductora, respecto a la temperatura.

De los datos obtenidos de conductividad y aplicando la Ec.(2.5) se obtienen las gráficas tipo Arrhenius como las de la Fig. 4.31. De éstas mismas imágenes es posible obtener los valores de energía de activación de cada electrolito en relación a la pendiente de las rectas utilizando la misma Ec.(2.5), los valores obtenidos de energía de activación se muestran en la Tabla IV.6 y Tabla IV.7 junto con los valores de conductividad iónica medidas en aire y atmósfera reductora.

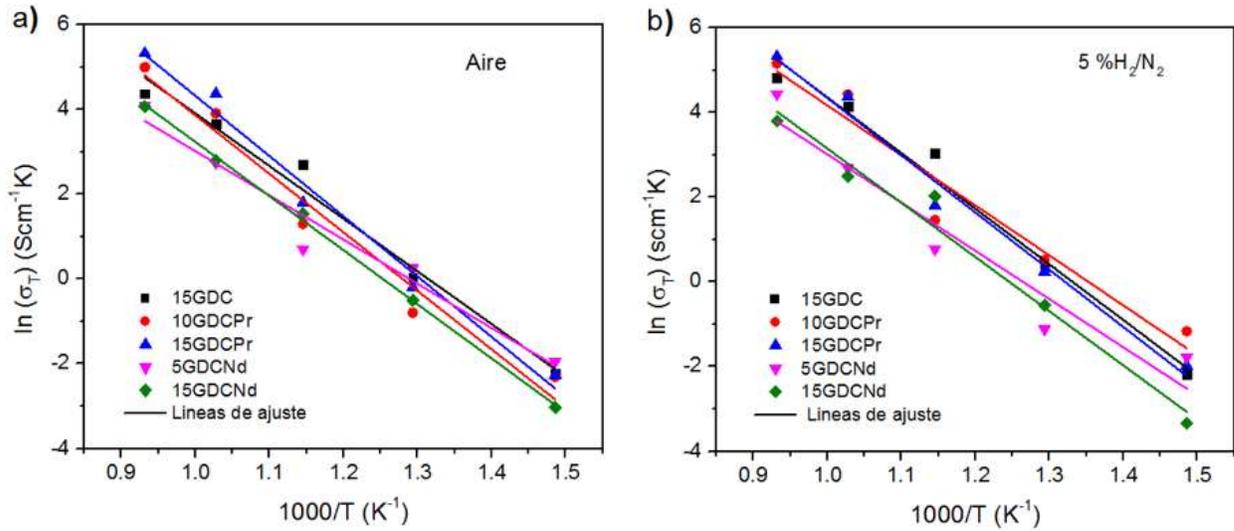


Figura 4.30 Gráficas tipo Arrhenius de la conductividad total de los electrolitos (a) en aire, y (b) en atmósfera reductora.

Tabla IV.6 Conductividad de los electrolitos dopados con Pr, medidos a diferentes temperaturas y su energía de activación.

Muestra	Atm.	Conductividad, σ_T (S/cm)					E_A (eV)
		400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	
15GDC	Aire	1.60E-04	1.35E-03	1.70E-02	4.04E-02	7.42E-02	1.07
	AR*	1.68E-04	1.83E-03	2.38E-02	6.47E-02	1.15E-01	1.13
10GDPr	Aire	1.48E-04	5.86E-04	4.22E-03	5.14E-02	1.38E-01	1.19
	AR	4.63E-04	2.17E-03	4.95E-03	8.59E-02	1.62E-01	1.02
15GDPr	Aire	1.55E-04	1.06E-03	6.96E-03	8.15E-02	1.91E-01	1.23
	AR	2.05E-04	1.64E-03	6.96E-03	8.15E-02	1.91E-01	1.16

*AR= atmósfera reductora

Tabla IV.7 Conductividad de los electrolitos dopados con Nd, medidos a diferentes temperaturas y su energía de activación.

Muestra	Atm.	Conductividad, σ_T (S/cm)					E_A (eV)
		400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	
15GDC	Aire	1.60E-04	1.35E-03	1.70E-02	4.04E-02	7.42E-02	1.07
	AR*	1.68E-04	1.83E-03	2.38E-02	6.47E-02	1.15E-01	1.13
5GDCNd	Aire	2.12E-04	1.68E-03	2.31E-03	1.60E-02	5.61E-02	0.90
	AR	2.51E-04	4.24E-04	2.48E-03	1.51E-02	7.82E-02	0.98

15GDCNd	Aire	7.19E-05	7.88E-04	5.39E-03	1.67E-02	5.47E-02	1.10
	AR	5.30E-05	7.43E-04	8.62E-03	1.25E-02	4.17E-02	1.10

*AR= atmósfera reductora

Como ya se explicó con anterioridad la conductividad en los electrolitos es activada térmicamente, por tal motivo ésta incrementa en relación al incremento de la temperatura; esto se muestra en las Fig. 4.29(a) y Fig. 4.29(b), mismas en las que se puede observar el comportamiento variable de los electrolitos a temperaturas bajas y altas, lo cual está directamente relacionado a las energías de activación, cuyos valores son relativamente comparables a los reportados en literatura por Kim y col. [50], Acharya y col. [8] y muy similares a lo reportado Wu y col. [13] y Maheshwari y col. [38] que usaron sistemas de Ceria-Gd, con elementos alcalinotérreos.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

1. De las aleaciones propuestas, para diferentes tiempos de molienda y analizadas por DRX y refinamiento Rietveld, se determinó 30 h como el tiempo óptimo para la formación de la aleación, al obtener el mejor resultado en el cambio del parámetro de red, con un valor de 5.4279 Å. La estructura tipo fluorita de la Ceria dopada se comprobó con la técnica de microespectroscopia Raman, así como la presencia de vacancias extrínsecas para las muestras aleadas y co-aleadas en el ancho de banda de 550 cm^{-1} . El análisis morfológico por MEB y MET confirmaron partículas nanométricas, con un tamaño promedio de 32 nm, además el patrón de difracción de electrones mostró únicamente las señales correspondientes a la fase cúbica tipo fluorita de la Ceria, esto acorde a los resultados de DRX, comprobando así la formación de la solución sólida a 30 h tanto para las muestras aleadas así como las co-aleadas.
2. Utilizando la técnica de dilatometría y las curvas de compactación, se logró generar un ciclo de sinterizado adecuado para los electrolitos, y así asegurar la alta densidad de los electrolitos.
3. De los resultados de conductividad iónica obtenidos por espectroscopia de impedancia, las muestras co-aleadas con Pr mostraron los mejores resultados a temperaturas de 700 y 800 °C en aire y atmósfera reductora, cuyos valores como el de 0.191 S/cm a 800 °C es comparable a lo reportado en literatura. Otro factor importante en la conductividad iónica de los electrolitos es la E_A de 1.1 eV en promedio y que está en el rango de lo reportado en literatura.
4. También se puede notar el efecto de los co-aleantes respecto a la aleación base de 15GDC cuyo comportamiento permaneció intermedio a excepción de 600 °C donde tuvo el valor más alto en conductividad, sin embargo, observando los valores de conductividad de la Tabla IV.6 y Tabla IV.7 y la Fig. 4.29(a) y Fig. 4.29(b), se observa que las muestras co-aleadas con Pr presentan valores mayores y valores inferiores, para el caso de las de Nd. Dicho comportamiento se atribuye directamente a que los electrolitos co-dopados con Pr generan mayor vacancias extrínsecas que las de Nd, lo cual se vio directamente reflejado en los valores de conductividad.

Analizando los valores de conductividad de los electrolitos y comparando la aleación base y las muestras co-dopadas, se concluyó que el Pr como co-aleante favorece la difusión de

oxígeno y por lo tanto la conductividad iónica con valores aceptables para su aplicación en IT-SOFCs.

5. La comparativa de las muestras analizadas en aire y atmósfera reductora, se pudo notar que al incrementar el potencial oxidante, incrementa la conductividad iónica, ya que se favorece la difusión de los iones de oxígeno, dentro de lo cual también está implicada la temperatura, el tipo de dopante y la cantidad del mismo, sin afectar la estabilidad de los electrolitos pero si la conductividad.
6. Se comprobó la formación de la solución sólida con la técnica de aleado mecánico y se obtuvieron electrólitos de alta densidad mediante sinterización convencional, cuyos valores de conductividad iónica en aire y altos potenciales de oxidación, comprueban que los electrolitos podrían ser candidatos a su aplicación en IT-SOFCs.

REFERENCIAS

- [1] STAMBOULI A B, Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15(9), 4507–4520, 2011.
- [2] BOUDGHENE A, STAMBOULI A B, and TRAVERSA E, Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 6(3), 295–304, 2002.
- [3] YAMAMOTO O, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochimica Acta*, 45, 2423–2435, 2000.
- [4] LARMINIE J, and DICKS A, Fuel cell systems explained. Second ed. John Wiley. England, 2003.
- [5] ZUO C, LIU M, LUI M, Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, ed. Boston, MA: Springer US, 7–36, 2012.
- [6] RAYMENT C, SHERWIN S, Introduction to Fuel Cell Technology, Notre Damen, 2003.
- [7] YOKOKAWA H, Overview of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel cells, in *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, T. Ishihara, Ed. New York: Springer US, p. 28, 2009.
- [8] ACHARYA S A, GAIKWAD V M, D'SOUZA S W, and BARMAN S R, Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria, *Solid State Ionics*, 260, 21–29, 2014.
- [9] ARABACI A, Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria, *Ceram. Int.*, 41(4), 5836–5842, 2015.
- [10] MOGENSEN M, SAMMES N M, and TOMPSETT G A, Physical , chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics*, 129, 63–94, 2000.
- [11] MOGENSEN M, LYBYE D, BONANOS N, HENDRIKSEN P, and POULSEN F, Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides, *Solid State Ionics*, 174(1–4), 279–286, 2004.
- [12] ARABACI A, and ÖKSÜZÖMER M F, Preparation and characterization of 10mol% Gd doped CeO₂ (GDC) electrolyte for SOFC applications, *Ceram. Int.*, 38(8), 6509–6515, 2012.
- [13] WU Y-C, and LIN C-C, The microstructures and property analysis of aliovalent cations (Sm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) co-doped ceria-base electrolytes after an aging treatment, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(15), 7988–8001, 2014.
- [14] ESPOSITO V, NI D W, HE Z, ZHANG W, PRASAD A S, GLASSCOCK J A, CHATZICHRISTODOULOU C, RAMOUSSE S, and KAISER A, Enhanced mass diffusion phenomena in highly defective doped ceria, *Acta Mater.*, 61(16), 6290–6300, 2013.

- [15] ANJANEYA K C, NAYAKA G P, MANJANNA J, GOVINDARAJ G, and GANESHA K N, Preparation and characterization of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x=0.1-0.3$) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC, *J. Alloys Compd.*, 578, 53–59, 2013.
- [16] OMAR S, WACHSMAN E, and NINO J, A co-doping approach towards enhanced ionic conductivity in fluorite-based electrolytes, *Solid State Ionics*, 177(35–36), 3199–3203, Nov. 2006.
- [17] HAYASHI H, SAGAWA R, INABA H, and KAWAMURA K, Molecular dynamics calculations on ceria-based solid electrolytes with different radius dopants, *Solid State Ionics*, 131, 281–290, 2000.
- [18] INABA H, SAGAWA R, HAYASHI H, and KAWAMURA K, Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria, *Solid State Ionics*, 122, 95–103, 1999.
- [19] SUN L, MARROCCELLI D, and YILDIZ B, Edge dislocation slows down oxide ion diffusion in doped CeO_2 by segregation of charged defects, *Nat. Commun.*, 6, 6294, 2015.
- [20] MONROY-PINTOR M.I., Preparación de electrolitos de CeO_2 dopados con Gd y TR (Tierras raras = TR= Pr, Nd, Eu y Er) por aleado mecánico y medición de su conductividad, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, México, 2014.
- [21] ANANTHARAMAN S B, and Bauri R, Effect of sintering atmosphere on densification, redox chemistry and conduction behavior of nanocrystalline Gd-doped CeO_2 electrolytes, *Ceram. Int.*, 39(8), 9421–9428, 2013.
- [22] PÉREZ-COLL D, MARRERO-LÓPEZ D, J. RUIZ-MORALES C, NÚÑEZ P, ABRANTES J C C, and FRADE J R, Reducibility of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ in prospective working conditions, *J. Power Sources*, 173(1), 291–297, 2007.
- [23] ZAJĄC W. and MOLENDĄ J, Properties of doped ceria solid electrolytes in reducing atmospheres, *Solid State Ionics*, 192(1), 163–167, 2011.
- [24] SRIVASTAVA M, KUMAR K, JAISWAL N, SINGH N K, KUMAR D, and Parkash O, Enhanced ionic conductivity of co-doped ceria solid solutions and applications in IT-SOFCs, *Ceram. Int.*, 40(7), 10901–10906, 2014.
- [25] JIANG J, SHEN W, and J. HERTZ L, Structure and ionic conductivity of nanoscale gadolinia-doped ceria thin films, *Solid State Ionics*, 249–250, 139–143, 2013.
- [26] WANG B, and LIN Z, A Schottky barrier based model for the grain size effect on oxygen ion conductivity of acceptor-doped ZrO_2 and CeO_2 , *Int. J. Hydrogen Energy*, 1–8, 2014.
- [27] OMAR S, BELDA A, ESCARDINO A, and BONANOS N, Ionic conductivity ageing investigation of $1Ce_{10}ScSZ$ in different partial pressures of oxygen, *Solid State Ionics*, (184)1, 2–5, 2011.

- [28] SURYANARAYANA C, RECENT DEVELOPMENTS IN MECHANICAL ALLOYING, *Rev.Adv.Mater.Sci.*, 18, 203–211, 2008.
- [29] LU L, LAI M O, and ZHANG S, Diffusion in mechanical alloying, *J. Mater. Process. Technol.*, 67(1–3), 100–104, 1997.
- [30] HSIEH T H, RAY D T, and Fu Y P, Co-precipitation synthesis and AC conductivity behavior of gadolinium-doped ceria, *Ceram. Int.*, 39(7), 7967–7973, 2013.
- [31] PRADO-GONJAL J, SCHMIDT R, ESPÍNDOLA-CANUTO J, RAMOS-ALVAREZ P, and MORÁN E, Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare-earth doped ceria $Ce_{1-x}RE_xO_{2-(x/2)}$, *J. Power Sources*, 209, 163–171, 2012.
- [32] CHOI Y-G, PARK J-Y, SON J-W, Lee J-H, JE H-J, KIM B-K, LEE H-W, and YOON K J, Ceria-based electrolyte reinforced by sol–gel technique for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(23), 9867–9872, 2013.
- [33] KHAKPOUR Z, YOUZBASHI A A, MAGHSOUDIPOUR A, and AHMADI K, “Synthesis of nanosized gadolinium doped ceria solid solution by high energy ball milling,” *Powder Technol.*, 214(1), 117–121, 2011.
- [34] DE BEAULIEU C, and MINES E, Mechanical alloying and high-energy ball-milling: technical simplicity and physical complexity for the synthesis of new materials A sketch of mechanosynthesis, *Matériaux*, 33, 1–5, 2002.
- [35] TEOCOLI F, and ESPOSITO V, Viscoelastic properties of doped-ceria under reduced oxygen partial pressure, *Scr. Mater.*, 75, 82–85, 2014.
- [36] HEITJANS P, and INDRIS S, Diffusion and Ionic Conduction in Nanocrystalline Ceramics, *MRS Proc.*, 676, 40, 2011.
- [37] ZHANG L, LIU F, BRINKMAN K, REIFSNIDER L K, and VIRKAR A V, A study of gadolinia-doped ceria electrolyte by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, 247, 947–960, 2014.
- [38] MAHESHWARI A, and WIEMHÖFER H, Sr^{2+} - Gd^{3+} co-doped CeO_2 : A cost-effective variant for IT-SOFC electrolytes, *Ceram. Int.*, 1–9, 2015.
- [39] HAO L, LU Y, SATO H, ASANUMA H, and GUO J, Analysis on energy transfer during mechanical coating and ball milling—Supported by electric power measurement in planetary ball mill, *Int. J. Miner. Process.*, 121, 51–58, 2013.
- [40] LUTTEROTTI L, MAUD (Material Analysis Using Diffraction), 2015. [en línea]. Disponible en: <<http://nanoair.dii.unitn.it:8080/maud/download/>> [Consultada: 25-Aug-2015].

- [41] KRAUS W, PowderCell 2.4 (Powder pattern calculation from single crystal data and refinement of experimental curves), 2000. [en línea]. Disponible en: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html. [Consultada: 08-May-2015].
- [42] HE Z, YUAN H, GLASSCOCK J A, CHATZICHRISTODOULOU C, PHAIR J W, KAISER A, and RAMOUSSE S, Densification and grain growth during early-stage sintering of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-δ} in a reducing atmosphere, *Acta Mater.*, 58(11), 3860–3866, 2010.
- [43] NorECs, “NorECs Norwegian Electro Ceramics AS,” 2013. [En línea]. Disponible en: http://www.norecs.com/work/_files/___PUBLIC_FILES___/manuals/ProboStat - Manual.pdf. [Consultada: 11-Nov-2014].
- [44] ARTINI C, COSTA G, Pani M, Lausi A, and Plaisier J, Structural characterization of the CeO₂/Gd₂O₃ mixed system by synchrotron X-ray diffraction, *J. Solid State Chem.*, 190, 24–28, 2012.
- [45] MATOVIĆ B, PANTIĆ J, PREKAJSKI M, STANKOVIĆ N, BUČEVAC D, MINOVIĆ T, and ČEBELA M, Synthesis and characterization of Pr₆O₁₁ nanopowders, *Ceram. Int.*, 39(3), 3151–3155, 2013.
- [46] UMESH B, ERAIAH B, NAGABHUSHANA H, NAGABHUSHANA B M, Nagaraja G, SHIVAKUMARA C, and CHAKRADHAR R P S, Synthesis and characterization of spherical and rod like nanocrystalline Nd₂O₃ phosphors, *J. Alloys Compd.*, 509(4), 1146–1151, 2011.
- [47] CHAUBEY N, WANI B N, BHARADWAJ S R, and CHATTOPADHYAYA M C, Physicochemical properties of rare earth doped ceria Ce_{0.9}Ln_{0.1}O_{1.95} (Ln = Nd, Sm, Gd) as an electrolyte material for IT-SOFC/SOEC, *Solid State Sci.*, 20, 135–141, 2013.
- [48] MOTE V D, PURUSHOTHAM Y, and DOLE B N, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, 2–9, 2012.
- [49] BARNES P, JACQUES S, and Vickers M, (Birkbeck College, University of London), Determination of Size and Strain, 2015. [en línea]. Disponible en: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/sizedet.htm>. [Consultada: 15-Junio-2015].
- [50] KIM G, LEE N, KIM K-B, KIM B-K, CHANG H, SONG S-J, and PARK J-Y, Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(3), 1571–1587, 2013.
- [51] ANJANEYA K C, MANJANNA J, NAYAKA G P, ASHWIN KUMAR V M, GOVINDARAJ G, and GANESHA K N, Citrate-complexation synthesized Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} (GDC15) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC, *Phys. B Condens. Matter*, 447, 51–55, 2014.

- [52] LI Z P, MORI T, AUCHTERLONIE G J, ZOU J, & DRENNAN, J, Microstructure evolution of yttria-doped ceria in reducing atmosphere. *Renewable Energy*, 50, 494–497, 2013.
- [53] YE F, MORI T, OU D R, ZOU J, & DRENNAN J. A structure model of nano-sized domain in Gd-doped ceria. *Solid State Ionics*, 180(26-27), 1414–1420, 2009.
- [54] ZHANG T, MA J, KONG L, HING P, LENG Y, CHAN S, and KILNER J, Sinterability and ionic conductivity of coprecipitated $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ powders treated via a high-energy ball-milling process, *J. Power Sources*, 124(1), 26–33, 2003.
- [55] GUAN L, LE S, HE S, ZHU X, LIU T, and SUN K, Densification Behavior and Space Charge Blocking Effect of Bi_2O_3 and Gd_2O_3 Co-doped CeO_2 as Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 161, 129–136, 2015.
- [56] ÖKSÜZÖMER M F, DÖNMEZ G, SARIBOĞA V, and ALTINÇEKİÇ T G, Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria ($\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method, *Ceram. Int.*, 39(7), 7305–7315, 2013.