



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

*“SÍNTESIS DE POLVOS DE ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON
ITRIO Y GADOLINIO POR LA TÉCNICA DE SOL-GEL”*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
CLAUDIA YUNUÉN AYALA PANTOJA

ASESOR:
DR. JAVIER LARA ROMERO

CO-ASESOR:
DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES

MORELIA MICHOACÁN, OCTUBRE DE 2008.



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios, gracias Señor por la oportunidad que me das de conocerte día con día, por todos tus cuidados y por estar conmigo siempre.

Sé que mí vida depende totalmente ti, por eso estoy confiada.

No temas, porque yo estoy contigo; no desmayes, porque yo soy tu Dios que te esfuerzo; siempre te ayudaré, siempre te sustentaré con la diestra de mi justicia. Isaías 41:10

GRACIAS MÍ SEÑOR.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Gracias por apoyarme siempre, por su amor incondicional, por compartir conmigo mis alegrías. Gracias mamá por enseñarme a no rendirme, gracias papá por tus consejos, los llevo siempre en mí corazón.

A mi esposo:

Gracias Luis, por todo tu amor, por todo tu apoyo, por reír conmigo y por compartir conmigo la vida.

A mi hermano:

Manuel, eres una bendición para mí vida, te quiero. Gracias por tu apoyo.

A mis amigos:

Marisol, Víctor, Jennie y Lulú, gracias por compartir conmigo esta aventura de estudiar Ingeniería Química, por hacer de un mal momento algo sin igual y por sus chistes fuera de lugar. Los quiero.

A mis asesores:

Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes y Dr. Javier Lara Romero, gracias por sus consejos y por compartir sus conocimientos.

SÍNTESIS DE POLVOS DE ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON ITRIO Y GADOLINIO POR LA TÉCNICA DE SOL-GEL

Resumen

Los óxidos con estructura cúbica fluorita como la ceria (CeO_2) dopada con cationes heterovalentes (como los iones de tierras raras), han sido considerados uno de los más prometedores materiales para ser usados en las celdas combustibles de óxido sólido (SOFC) y en materiales ópticos. Estos compuestos son procesados por métodos de reacción en estado sólido los cuales requieren de tiempos de procesamiento de hasta siete días; es por ello que actualmente se investigan métodos alternativos para su obtención, siendo la intención del presente proyecto realizar la síntesis de ceria dopada con itrio y con gadolinio por el método sol-gel a través del proceso Pechini.

El proceso Pechini se basa en la habilidad de algunos ácidos para formar quelatos. Estos quelatos experimentan luego poliesterificación cuando son calentados en un polihidroxiálcohol para formar una resina sólida polimérica. En este caso se utilizaron sales como nitrato de cerio, nitrato de itrio y de gadolinio (en diferentes proporciones), además como agente quelatante se utilizó ácido cítrico y etilenglicol para llevar a cabo la esterificación.

Una vez realizada la síntesis se obtuvieron polvos finos de óxidos que se analizaron por Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Análisis Termogravimétrico, Calorimetría Diferencial de Barrido y por Microscopia Electrónica de Barrido. A través de estos análisis pudimos observar la estructura tipo fluorita de la ceria con algunas desviaciones en su parámetro de red debidas al radio iónico y a la cantidad de dopante.

Mediante un microanálisis químico a través de microscopia electrónica de barrido puede observarse un material de alta pureza constituido por cerio, oxígeno y gadolinio o itrio según sea el caso.

SYNTHESIS OF YTTRIUM AND GADOLINIUM-DOPED CERIA POWDERS BY THE SOL-GEL TECHNIQUE

Abstract

Cubic fluorite-type oxides such as ceria doped with heterovalent cations (such as the rare earth ions), have been considered as one of the most promising materials for solid oxide fuel cells (SOFC) and optical materials. These oxides are processed by solid state reaction method that require seven days up to complete the reaction. Due to this recently alternative methods to obtain these materials have been investigated. The objective of this study is to synthesize yttrium and gadolinium doped ceria by the sol-gel method using the Pechini process.

The Pechini process is based on the ability of certain acids to form chelates. These chelates can undergo polyesterification when heated in polyhydroxy alcohol, to form a solid polymeric resin. The precursor salts were cerium, yttrium and gadolinium nitrates (in different proportions), the chelating agent was citric acid and ethylene glycol was used in order to achieve the esterification.

Fine powders obtained were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TG), Differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). According with the results the fluorite-type structure of the ceria was determined with slight deviation in the lattice parameters caused by the difference in ionic radius and the amount of dopant.

A chemical microanalysis was performed on the sample using SEM equipped with a Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and it was observed a homogeneous high purity material formed by cerium, oxygen, and gadolinium or yttrium.

CAPÍTULO I

Introducción

1.1 Generalidades

Óxidos dopados con tierras raras han sido investigados desde puntos de vista de varios campos de aplicación tales como catálisis, sustancias magnéticas, electrolitos para celdas combustibles y como materiales ópticos.

Actualmente estos materiales pueden obtenerse por métodos de reacción en estado sólido, con tiempos de procesamiento de varios días y con un costo elevado. La técnica de sol-gel puede ser usada para sintetizar muchos materiales y en una gran variedad de formas. Este método es utilizado especialmente para la síntesis y preparación de materiales ultrafinos de óxidos a temperaturas relativamente bajas. El método sol-gel a través del proceso Pechini ofrece la posibilidad de obtener polvos finos de óxido de cerio dopados con diferentes cationes.

El proceso Pechini brinda muchas ventajas respecto a otras técnicas de procesamiento de polvos cerámicos, incluyendo bajo costo, composición homogénea, alta pureza y relativamente baja temperatura de procesamiento. Dicho proceso está basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos α -hidroxicarboxílicos que contienen al menos un grupo hidroxílico, por ejemplo el ácido cítrico, y cationes metálicos. Cuando los quelatos son mezclados con un alcohol polifuncional, como el etilenglicol, una reacción de poliesterificación lleva a la formación de una resina polimérica.

Los óxidos de tierras raras atraen la atención porque son usados como electrolitos en las celdas combustibles de óxido sólido (SOFC), ya que cumplen con una importante propiedad requerida como electrolito de una SOFC que es la alta conductividad iónica de oxígeno. Para mejorar la conductividad iónica del óxido de cerio, se

introducen vacancias de oxígeno por dopaje con otras tierras raras dentro de la matriz de cerio.

Las celdas combustibles se usan hoy en día y no generan residuos tóxicos. En principio, una celda de combustible opera como una batería. Genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga. Producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible. El único subproducto que se genera es agua. La eficiencia de la celda combustible es dependiente de las propiedades de los materiales de los cuales esta fabricada. Uno de los componentes más críticos en la celda combustible es el electrolito sólido.

El óxido de cerio dopado con tierras raras y otros óxidos como son la circonia y la itria han sido estudiados por su conductividad iónica. Estos materiales, además de sus esperadas propiedades de transporte, tienen un gran número de propiedades ópticas importantes. Algunas de ellas son alta transmisión en la región visible próxima a la región infrarroja, alto índice de refracción, eficiencia para absorber radiación UV, entre otras. Estos óxidos son estudiados para aplicaciones en dispositivos ópticos como ventanas inteligentes.

1.2 Justificación

La crisis energética actual ha vuelto a reactivar el interés por las energías renovables, como es el caso de las celdas combustibles, y dentro de éstas, se encuentran las celdas de óxido sólido (SOFC). Los científicos creen que serán la solución a corto y mediano plazo a los problemas energéticos, ya que pueden suministrar energía casi a cualquier tipo de dispositivo.

Una de las partes más importantes de las celdas combustibles SOFC es el electrolito. La circonia estabilizada con Y_2O_3 y CeO es uno de los materiales más empleados como electrolito en las SOFCs, debido a su estabilidad a alta temperatura (800-1000 °C), sin embargo el hecho de trabajar a altas temperaturas encarece notablemente estos dispositivos.

Es por ello que se busca emplear nuevos materiales que puedan servir como electrolitos con una temperatura de funcionamiento menor, como es el caso del óxido de cerio dopado; del mismo modo surge la necesidad de utilizar métodos alternativos para su síntesis, como lo es el método sol-gel a través del proceso Pechini, el cual nos brinda un ahorro en el tiempo de procesamiento respecto a los métodos de reacción en estado sólido y por lo tanto en su costo.

Además los óxidos de cerio dopados con itrio y con gadolinio pueden tener aplicaciones en las llamadas ventanas inteligentes, debido a sus excelentes propiedades ópticas.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

El propósito de este trabajo de investigación es la obtención de polvos de óxido de cerio dopado con gadolinio y de óxido de cerio dopado con itrio, por el método sol-gel a través del proceso Pechini, utilizando como precursores: nitratos, ácido cítrico y etilenglicol.

1.3.1 Objetivos específicos

- A través del método sol-gel (proceso Pechini) lograr el dopaje del óxido de cerio por los cationes trivalentes Gd^{+3} e Y^{+3} .
- Mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman determinar si el gadolinio y el itrio forman parte de la estructura del óxido de cerio.
- Emplear la técnica de microscopía electrónica de barrido, para observar la morfología y tamaño de partícula.
- A través de un microanálisis por microscopia electrónica de barrido verificar la pureza de los compuestos obtenidos y la cantidad de dopante en la muestra.
- Realizar análisis térmico, para conocer los procesos endotérmicos y exotérmicos que le ocurren al precursor polimérico, los cuales nos ayudaran a determinar la temperatura a la cual tienen lugar los cambios energéticos.

1.4 Hipótesis

A través del método sol-gel por el proceso Pechini es posible obtener óxidos de cerio dopados con itrio y con gadolinio, en diferentes proporciones y de alta pureza.

CAPÍTULO II

Marco teórico

2.1 Métodos de preparación de polvos cerámicos

La naturaleza de la materia prima tiene un efecto primordial sobre las propiedades finales de un componente cerámico. La pureza, la distribución de tamaño de partícula, la reactividad, la forma polimorfa, la disponibilidad, y el costo deben ser considerados y controlados con cuidado.

Los primeros artículos de cerámica fueron hechos de materias primas que existen en la naturaleza. Las primeras civilizaciones encontraron que los minerales de arcilla tenían propiedades plásticas cuando se les añadía agua y podían ser moldeadas en piezas. La pieza podría ser secada al sol y consolidada con fuego a altas temperaturas ^[1]. Muchas de las materias primas usadas por civilizaciones ancestrales son todavía utilizadas en la actualidad y forman las bases de un segmento importante de la industria cerámica. Estos productos cerámicos son llamados cerámicos tradicionales. Durante los años 50's, los científicos e ingenieros adquirieron una mejor comprensión de los materiales cerámicos y su procesamiento y encontraron que los minerales que existen en la naturaleza pueden ser refinados o sintetizados a nuevas composiciones para alcanzar propiedades únicas. Estos cerámicos refinados o nuevos son frecuentemente llamados cerámicos modernos. Ellos tienen una composición y estructura altamente controlada y han sido ingeniados para llenar las necesidades de aplicación que también demandan los cerámicos tradicionales. El control del tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula son requerimientos para alcanzar las propiedades óptimas para la aplicación deseada. Cada aplicación tiene requerimientos específicos.

Existen una gran variedad de métodos para la preparación de polvos cerámicos, los cuales son divididos en tres categorías: Métodos Químicos, métodos mecánicos y métodos mixtos [1].

La Tabla I enlista muchas de las diversas técnicas para preparar polvos cerámicos.

Tabla I. Técnicas para preparación de polvos cerámicos [1].

<p>Métodos Mecánicos</p>	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Cribado <input type="checkbox"/> Decantación <input type="checkbox"/> Clasificación por aire <input type="checkbox"/> Molino de bolas <input type="checkbox"/> Molienda de atrición <input type="checkbox"/> Molino vibratorio <input type="checkbox"/> Turbomolienda <input type="checkbox"/> Triturador de martillos <input type="checkbox"/> Triturador de rodillos
<p>Métodos Químicos</p>	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Precipitación <input type="checkbox"/> Sol-gel <input type="checkbox"/> Mezclado líquido <input type="checkbox"/> Descomposición <input type="checkbox"/> Plasma <input type="checkbox"/> Láser <input type="checkbox"/> Liofilización <input type="checkbox"/> Técnica de evaporación de solvente <input type="checkbox"/> Síntesis hidrotérmica
<p>Métodos Mixtos</p>	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Calcinación <input type="checkbox"/> Lecho fluidizado <input type="checkbox"/> Síntesis por combustión

A continuación, se presentará el método de sol-gel, que fue el utilizado en este proyecto para la preparación del óxido de cerio dopado.

2.1.1 Proceso sol-gel

La técnica de sol-gel puede ser usada para sintetizar muchos materiales y en una gran variedad de formas. Este método es usado especialmente para la síntesis y preparación de materiales ultrafinos de óxidos a temperaturas relativamente bajas.

“Sol-gel” es el nombre que se le ha dado a un gran número de procesos que involucran la preparación de un sol, la gelación del sol y la remoción del solvente [2]. Un sol es una dispersión coloidal estable de partículas pequeñas suspendidas en un líquido que tienen un diámetro generalmente de 1000 \AA . Las partículas pueden ser amorfas o cristalinas; la agregación de partículas se previene a través de la repulsión electrostática. Las partículas en algunos soles interactúan para formar una red continua de conexiones de partículas llamado gel, evitando su agregación para formar grandes partículas [3]. El gel es un sistema polimérico que ha sido formado por una policondensación química.

En la Figura 2.1 se ilustran esquemáticamente los pasos del proceso sol-gel, así como sus diversas aplicaciones [3].

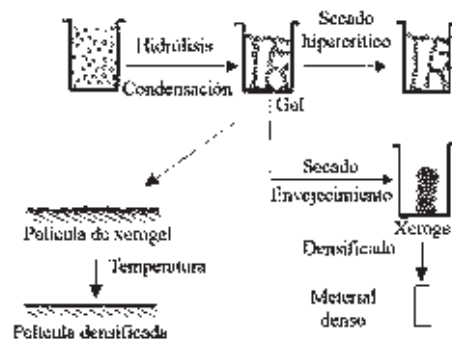


Figura 2.1. Proceso sol-gel [3].

La ruta química se inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar el gel. El proceso de gelación ocurre cuando los aglomerados crecen por condensación de polímeros ó agregados de partículas; estos aglomerados colisionan y se unen para producir un aglomerado gigante denominado gel. En el momento en que el gel se forma muchos aglomerados están presentes en el sol; con el tiempo se conectan progresivamente a la red y la rigidez del gel aumenta.

La viscosidad aumenta a medida que los polímeros crecen porque más trabajo debe hacerse para producir el flujo del sol. Generalmente, el tiempo de gelación disminuye debido a factores que aumentan la velocidad de condensación [3].

Las reacciones que producen gelación no paran en el punto de gelificación. Hay una fracción considerable de oligómeros que están libres para reaccionar, y aún el aglomerado de expansión permite mayores reacciones de condensación. Por lo tanto, las propiedades del gel continúan cambiando después del punto de gelificación. Este proceso se conoce como “envejecimiento” el cual conduce a una reorganización estructural sustancial de la red. Durante el envejecimiento puede ocurrir polimerización, sinéresis, endurecimiento y transformaciones de la fase. La polimerización es el aumento de la conectividad de la red producida por reacciones de condensación. La polimerización se debe a la gran concentración de grupos OH reactivos. Al crearse estos nuevos enlaces de unión, tales reacciones de polimerización hacen más rígida y resistente la red. La sinéresis es el encogimiento de la red del gel que da como resultado la expulsión de líquido de los poros. El endurecimiento es un proceso de disolución y reprecipitación dado por diferencia de solubilidad. Mientras más pequeña sea la partícula mayor es su solubilidad y por lo tanto las partículas más pequeñas se disuelven y el soluto precipita en partículas más grandes. El resultado de la disolución-reprecipitación es que las

partículas pequeñas desaparecen, formándose pequeños poros, así que el área superficial disminuye y el tamaño de poro promedio aumenta. La velocidad de endurecimiento está influenciada por factores que afectan la solubilidad como la temperatura, pH, concentración, solvente. La cantidad de encogimiento que ocurre durante el secado depende de la rigidez de la red. Si el gel es envejecido bajo condiciones de alta solubilidad, la red resistirá compresión de fuerzas capilares durante el proceso de secado. Pueden existir también transformaciones de fase durante el envejecimiento. Por ejemplo, el envejecimiento puede conducir a la cristalización.

Los cambios estructurales que ocurren durante el envejecimiento tienen un efecto importante en el proceso de secado. La presión capilar que se desarrolla durante el secado es proporcional al área interfacial en el gel; si esa área es reducida por endurecimiento, la máxima presión generada durante el secado es más pequeña. Entonces entre más rígida y más fuerte sea la red el gel podrá soportar mejor la presión capilar ^[4].

A parte de los fenómenos de envejecimiento, otros fenómenos que se incluyen en la etapa de posgelación ocurren durante el secado y calcinación del gel: evaporación de H₂O, evaporación del solvente, desaparición de los residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios microestructurales. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia que se transformará en un sólido poroso (xerogel). El proceso de secado se lleva a cabo a una temperatura inferior a 100 °C, posteriormente la calcinación a temperaturas arriba de 200 °C hasta 900 °C, durante este tratamiento el gel se hace más denso y pierde impurezas y residuos orgánicos que pudiera contener después del secado ^[5, 8].

2.1.1.1 Ventajas del proceso sol-gel

El método sol-gel presenta grandes ventajas sobre los ya conocidos en la síntesis de vidrios, cerámicas, soportes y catalizadores, las cuales se resumen a continuación:

- ❑ Los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar.
- ❑ Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad.
- ❑ Es fácil introducir nuevos elementos a la red.
- ❑ Permite el control químico de las reacciones.
- ❑ Existe una formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- ❑ La velocidad de reacción y el tipo de sólido final pueden ser controlados en la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.
- ❑ La densificación de sólidos inorgánicos se realiza a temperaturas relativamente bajas.
- ❑ La viscosidad del producto puede ser controlada.
- ❑ Existe alta pureza en el producto final.
- ❑ Es posible la preparación de vidrios de composición novedosa.
- ❑ Facilita la síntesis de polvos cerámicos activos.
- ❑ El área específica puede variar dependiendo de las condiciones de reacción.
- ❑ Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido [8].

2.1.1.2 Proceso Pechini

Hay varios métodos de preparación de polvos en el proceso sol-gel, los cuales dependen de los precursores empleados: precursores inorgánicos y precursores orgánicos. Algunos métodos son más versátiles que otros e involucran la disolución de compuestos organometálicos en determinados disolventes, seguida por una serie de reacciones químicas de hidrólisis, condensación y polimerización para producir un gel formado por una red inorgánica continua. El paso más importante en esta ruta es la formación de un polímero inorgánico mediante

reacciones de hidrólisis. Esta área ha progresado en las últimas décadas a través de la preparación de polímeros inorgánicos modificados mediante el uso de moléculas orgánicas, para obtener geles híbridos. Los materiales híbridos tienen las propiedades de una matriz inorgánica y la funcionalidad del componente orgánico.

Una manera de combinar el método de sol gel que utiliza alcóxidos, el cual produce típicamente una red inorgánica, con precursores poliméricos para producir un gel híbrido es utilizar el método de Pechini [5]. El proceso Pechini fue originalmente desarrollado para preparar polvos de óxidos metálicos tales como titanatos y niobatos para capacitores [6]. Más recientemente ha sido usado para sintetizar una gran variedad de otras composiciones electrocerámicas [7].

El proceso Pechini está basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos α -hidroxicarboxílicos que contienen al menos un grupo hidroxílico, por ejemplo el ácido cítrico, y cationes metálicos, que son mezclados con un alcohol polifuncional, como el etilenglicol, luego una reacción de poliesterificación lleva a la formación de una resina polimérica [5]. Se trata de un proceso secuencial que consiste en las siguientes reacciones: la primera etapa es la formación del quelato, que inicia la distribución uniforme de los iones. Los quelatos experimentan poliesterificación con el etilenglicol convirtiéndose en una red polimérica. El agua en esta reacción de condensación es removida por calentamiento formándose una resina. La resina es luego calcinada a una temperatura apropiada para producir partículas finas de óxidos. La estructura polimérica es rota bajo el proceso de calcinado [6].

Algunas de las ventajas de este método de síntesis con respecto al método tradicional que involucra reacciones en estado sólido son: la habilidad para preparar composiciones complejas, la alta homogeneidad y elevada pureza

obtenida a través de un mezclado a nivel molecular en solución, el control exacto de la estequiometría, así como también la posibilidad de obtener películas delgadas, fibras y polvos de tamaño nanométrico [5], hace simple la obtención de fases puras, polvos ultrafinos en pocas horas a temperatura apropiada [6]. Aunque la principal desventaja de este método de síntesis es la falta de información relacionada con las reacciones químicas involucradas durante la formación de los complejos polimerizados esto no ha impedido que el método sea ampliamente utilizado para la síntesis de diversos óxidos multicomponentes para diversas aplicaciones [5].

2.2 Celdas combustibles

Debido a su potencial para reducir el impacto ambiental y las consecuencias geopolíticas del uso de combustibles fósiles, las celdas combustibles han surgido como tentadoras alternativas a los motores de combustión. Igual que los motores de combustión, una celda combustible usa algún tipo de combustible químico como su fuente de energía pero, igual que en una batería, la energía química es directamente convertida a energía eléctrica, sin el paso de combustión que es muchas veces desordenado y relativamente ineficiente. Además de su alta eficiencia y bajos niveles de emisión, las celdas combustibles son atractivas por su naturaleza modular y distribuida, y su cero contaminación por ruido. Ellas jugarán también un rol esencial en cualquier economía futura basada en el combustible hidrógeno [9].

Las celdas combustibles bien diseñadas pueden tener una eficiencia hasta del 70%, dos veces más que un motor de combustión interna. Además los generadores de las celdas combustibles son silenciosos, no vibran, no desprenden calor, no contribuyen a la contaminación térmica y otros problemas asociados a las plantas de energía convencional. Sin embargo las celdas combustibles aun no se utilizan en

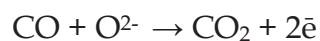
gran escala. El principal problema es que no existen electrocatalizadores baratos que funcionen en forma eficiente por largo tiempo sin que contaminen. La aplicación más exitosa de las celdas combustibles ha sido hasta la fecha en vehículos espaciales [10].

2.2.1 Funcionamiento

En principio, una celda de combustible opera como una batería. Genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga. Producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible. El único subproducto que se genera es agua 100% pura [11].

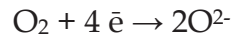
En su forma más simple, una celda combustible de oxígeno e hidrógeno consta de una disolución electrolítica, y dos electrodos inertes. El hidrógeno (H₂) y el oxígeno (O₂) gaseosos se burbujan a través de los compartimientos del ánodo y del cátodo. Existe una fuerza química que induce al oxígeno y al hidrógeno para producir agua. En la celda combustible, esta simple reacción química es prevenida por el electrolito que separa el combustible (H₂) y el oxidante (O₂). El electrolito sirve como una barrera a la difusión de gas pero permite el transporte de iones. Acorde a esto, las reacciones de media celda, ocurren en el ánodo y cátodo, produciendo iones que pueden atravesar el electrolito. Por ejemplo, si el electrolito conduce iones oxígeno, el O₂ será reducido en el cátodo para formar los iones oxígeno, después de migrar a través del electrolito reaccionará en el ánodo con el H₂ para formar agua y electrones (Figura 2.3), las reacciones que se llevan a cabo en la celda son las siguientes: [9,10].

Reacción en el ánodo (combustibles típicos):

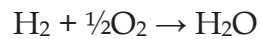




Reacción en el cátodo:



Reacción Global (con H_2 como combustible):



Observe que la reacción es la misma que la de la combustión de hidrógeno, pero la oxidación y la reducción se llevan a cabo en el ánodo y el cátodo por separado. Al igual que el platino en el electrodo estándar de hidrógeno, los electrodos tienen una doble función: sirven como conductores eléctricos y proporcionan la superficie necesaria para la descomposición inicial de las moléculas en átomos antes de que se transfieran los electrones. Es decir, son electrocatalizadores.

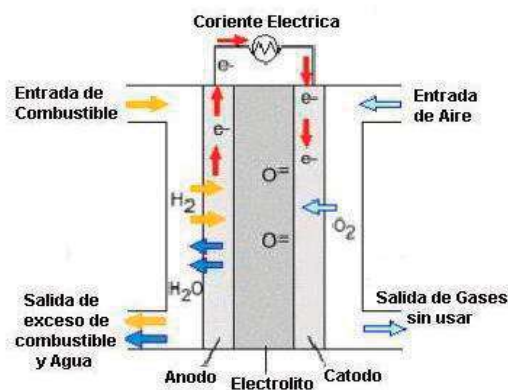


Figura 2.3. Esquema de una celda combustible convencional empleando iones oxígeno conductores en el electrolito [9].

A diferencia de las baterías, las celdas combustibles no almacenan energía química. En las celdas combustibles los reactivos deben renovarse de manera continua, y sus productos deben eliminarse en forma constante [10].

Características deseables de un electrolito de celda combustible: no es solo alta conductividad iónica (que se traduce en alta eficiencia), sino también impermeabilidad a los gases, insignificante conductividad electrónica, estabilidad química bajo un amplio rango de condiciones y buena integridad mecánica.

El electrocatalizador: los electrocatalizadores son críticos para el funcionamiento de una celda combustible. Junto a los electrodos, el transporte de gases (o líquidos), iones y electrones deben ser provistos, deben reducir el O₂ en el cátodo y oxidar el combustible en el ánodo.

Características deseables de los electrodos: deben ser porosos, electrónicamente y iónicamente conductores, electrónicamente activos y tener grandes áreas superficiales. Es raro para un material cumplir con todos estos requerimientos especialmente a bajas temperaturas y consecuentemente se utiliza un electrodo compuesto en el cual el electrocatalizador es un componente frecuentemente utilizado. Las características deseables de los electrodos de celdas combustibles incluyen no solo una alta actividad en relación a la reacción en cuestión sino también compatibilidad química y termomecánica con el electrolito, estabilidad química bajo atmósferas de reducción (ánodo) u oxidación (cátodo), resistencia al envenenamiento por impurezas en el combustible o en la corriente del oxidante, y una arquitectura estable a lo largo de largos periodos de operación [9].

2.2.2 Tipos de celdas combustibles

Debido a que la conducción iónica es un proceso activado térmicamente y su magnitud varía ampliamente de un material a otro, el tipo de electrolito, que puede ser líquido o sólido determina la temperatura de operación de las celdas combustibles. Los electrólitos de celdas combustibles son enlistados en la Tabla II, además de las especies iónicas móviles, temperaturas de operación y los combustibles utilizados comúnmente. Por razones de actividad del electrodo (que

se traduce en mayor eficiencia y flexibilidad al combustible), se prefieren mayores temperaturas de operación, pero para aplicaciones de energía portátil (intermitente), las temperaturas bajas de operación son comúnmente favorables.

Además, los sistemas de electrolito sólido obvian la necesidad de contener líquidos corrosivos y las celdas combustibles de electrolito polimérico y óxido sólido son preferidas por muchos desarrolladores sobre celdas combustibles alcalinas, de ácido fosfórico o carbonato fundido. Sin embargo, cada uno de los tipos de las celdas combustibles enlistados en la Tabla II han sido demostrados en sistemas completos, siendo las celdas combustibles alcalinas y de ácido fosfórico las tecnologías más maduras y las celdas combustibles de membrana de electrolito polimérico (PEM) las más recientes [9].

Tabla II. Tipos de celdas combustibles.

Tipo	Temperatura °C	Combustible	Electrolito	Ion Móvil
Membrana de intercambio protónico (PEM)	70-100	H ₂ CH ₃ OH	Polímeros sulfonados	(H ₂ O) _n H ⁺
Alcalina (AFC)	100-250	H ₂	KOH acuoso	OH ⁻
Ácido fosfórico (PAFC)	150-250	H ₂	H ₃ PO ₄	H ⁺
Carbonato fundido (MCFC)	500-700	Hidrocarburos CO	(Na,K) ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻
Óxido sólido	700-1000	Hidrocarburos CO	(Zr,Y)O _{2-δ}	O ²⁻

Membrana de Intercambio Protónico (PEM). Estas celdas operan a temperaturas relativamente bajas (cerca de los 80 °C). La membrana de intercambio protónico es una hoja de plástico delgado que permite que iones de hidrógeno pasen a través de ella. La membrana está cubierta en ambos lados con partículas de aleación

altamente dispersa (principalmente platino) que funcionan como catalizadoras. El electrolito utilizado es un polímero ácido orgánico poli-perfluorosulfónico. El electrolito sólido tiene la ventaja de reducir la corrosión y otros problemas de funcionamiento. El hidrógeno es alimentado en el lado del ánodo de la celda de combustible donde el catalizador promueve que los átomos de hidrógeno liberen electrones y se conviertan en iones hidrógeno (protones). Los electrones viajan en forma de corriente eléctrica que puede ser utilizada antes de regresar por el lado del cátodo de la celda de combustible donde se ha alimentado oxígeno. Al mismo tiempo, los protones se difunden a través de la membrana (electrolito) hacia el cátodo, donde el átomo de hidrógeno es recombinado al reaccionar con el oxígeno para producir agua, completando así el proceso. Este tipo de celda de combustible es, sin embargo, sensible a impurezas presentes en el combustible. La salida de la celda generalmente está en el rango de 50 a 250 kW.

Celda Alcalina. Estas celdas, usadas durante mucho tiempo ya por las misiones espaciales de la NASA, pueden alcanzar eficiencias de generación de potencia de hasta 70%. Fueron usadas en las naves Apollo para proveer electricidad y agua para beber. Su temperatura de operación es de 150 a 200°C. Utilizan una solución acuosa alcalina de hidróxido de potasio embebida en una matriz como electrolito. Esto es ventajoso pues la reacción del cátodo es más rápida en un electrolito alcalino, lo que significa mayor desempeño. Hasta recientemente fueron muy costosas para aplicaciones comerciales, pero muchas compañías están examinando medios para reducir costos y mejorar la flexibilidad en su operación. Típicamente tienen una salida de celda de 300 watts a 5 kW ^[12].

Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC). Este tipo de celda combustible está disponible comercialmente hoy. Más de 200 sistemas de celda de combustible han sido instalados alrededor del mundo, en hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas de generación de potencia, terminales de aeropuerto,

rellenos sanitarios y plantas de tratamiento de agua. Las PAFC's generan electricidad a más de 40% de eficiencia y cerca del 85% del vapor que éstas generan es usado para cogeneración. La temperatura de operación se encuentra en el rango 150-200°C. A menores temperaturas, el ácido fosfórico es un conductor iónico pobre, y puede ocurrir envenenamiento severo en el ánodo del catalizador de platino (Pt) por monóxido de carbono (CO). El electrolito es ácido fosfórico líquido impregnado en una matriz porosa. Una de las principales ventajas de este tipo de celda de combustible además de su cerca del 85% de eficiencia en cogeneración, es que puede utilizar hidrógeno poco puro como combustible. Las PAFC's pueden tolerar concentraciones de CO de hasta 1.5%, lo cual amplía la elección de combustibles que pueden ser usados. Desventajas de las PAFC's incluyen: utiliza platino costoso como catalizador, genera baja corriente y potencia comparada con otras celdas de combustible, y generalmente tiene un tamaño y peso grandes. Las PAFC's existentes tienen salidas de hasta 200 kW y unidades de 1 MW han sido probadas.

Carbonato Fundido (MCFC). Estas celdas combustible usan una solución líquida de carbonatos de litio, sodio y/o de potasio, embebidos en una matriz para formar un electrolito. Estas celdas prometen altas eficiencias de conversión de combustible a electricidad, cerca del 60% normalmente ó 85% con cogeneración, y operan a unos 650°C. La alta temperatura de operación es necesaria para alcanzar una suficiente conductividad del electrolito. Debido a esta alta temperatura, los catalizadores de metales nobles no son requeridos para los procesos electroquímicos de reducción y oxidación en la celda de combustible. A la fecha, las celdas MCFC's han sido operadas con hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural, propano, gas de relleno sanitario, diesel marino y productos simulados de la gasificación de carbón. Se han probado MCFC's de 10 kW hasta 2 MW usando una variedad de combustibles y están dirigidas principalmente a aplicaciones de generación de potencia estacionaria. Las celdas de combustible de carbonatos

estacionarias han sido exitosamente demostradas en Japón e Italia. Debido a las altas temperaturas de operación, tienen mayores eficiencias y flexibilidad para usar más tipos de combustibles y catalizadores menos costosos, ya que las reacciones para romper los enlaces de carbono de hidrocarburos de cadenas más largas, ocurren más rápido a medida que la temperatura se incrementa. Una desventaja a ello es sin embargo, que las altas temperaturas aumentan la corrosión y la falla de los componentes de la celda de combustible.

Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC). Es otra celda combustible altamente promisorio, la cual podría ser utilizada en grandes aplicaciones de alta potencia, industrial y estaciones centrales de generación de electricidad a gran escala. Algunos fabricantes ven el uso de las celdas SOFC también en vehículos automotores. Un sistema de óxido sólido generalmente utiliza un material cerámico de óxido de zirconio sólido y una pequeña cantidad de itria, en lugar de un electrolito líquido, permitiendo que las temperaturas de operación alcancen los 1000°C. Las eficiencias de operación podrían alcanzar el 60% y 85% con cogeneración y la salida de la celda hasta 100 kW. Un tipo de SOFC usa un arreglo de tubos de varios metros de largo, y otras variaciones incluyen un disco comprimido. Los diseños tubulares de celdas SOFC están más próximos a su comercialización y están siendo producidos por varias compañías alrededor del mundo. Los proyectos demostrativos de la tecnología tubular de SOFC han producido tanto como 220 kW. Japón tiene dos unidades de 25 kW en línea y una planta de 100 kW está siendo probada en Europa ^[12].

Las celdas combustibles de óxido sólido han mostrado una gran confiabilidad operando continuamente. Por ejemplo, un sistema de 100 kW fabricado por Siemens-Westing-House ha producido exitosamente energía por más de 20,000 horas sin ninguna degradación significativa en el desempeño. De cualquier modo, la operación intermitente se mantiene como un serio reto para las SOFC's. Más

aún, estas celdas combustibles son todavía demasiado costosas para su comercialización masiva [9].

2.2.3 Beneficios de celdas combustibles

Limpias y Eficientes. Las celdas de combustible podrían reducir dramáticamente la contaminación del aire en zonas urbanas.

El Departamento de Energía de EUA (DOE) proyecta que si tan solo el 10% de automóviles a lo largo de ese país fueran energizados mediante celdas de combustible, los contaminantes regulados en el aire serían cortados en un millón de toneladas por año y 60 millones de toneladas de dióxido de carbono serían eliminadas.

En lo referente a generación estacionaria, las celdas combustibles son ideales para generación de potencia, ya sea conectadas a la red eléctrica para suministrar potencia suplementaria y aseguramiento de respaldo para áreas críticas, ó bien instaladas como generadores independientes de la red para servicio on-site en áreas que son inaccesibles mediante líneas de potencia.

Ya que las celdas combustibles operan silenciosamente, reducen la contaminación por ruido así como la contaminación del aire, además el calor subproducto de las celdas de combustible puede proveer agua caliente ó calefacción. Son altamente eficientes y de bajo mantenimiento.

De acuerdo con la compañía Allied Business Intelligence Inc., el mercado actual de celdas de combustible estacionarias crecerá de \$40 millones a más de \$10 mil millones en el 2010, y la capacidad total de generación con celdas combustibles se incrementará por un factor de 250, con una capacidad global de generación

eléctrica estacionaria con celdas de combustible llegando hasta más de 15,000 megawatts (MW) para el 2011 de tan sólo 75 MW en el 2001.

Emisiones de las celdas combustibles. Las celdas combustible que operan con hidrógeno derivado de fuentes renovables de energía no emitirán absolutamente nada sino vapor de agua ^[12].

2.3 Conductores iónicos de oxígeno

Los conductores iónicos han proporcionado siempre un fascinante campo de estudio interdisciplinario desde su descubrimiento por Faraday en The Royal Institution en Inglaterra 200 años atrás. Más recientemente, y particularmente en la década pasada, el paso de la investigación ha sido rápido, conducido por los requerimientos de nuevas fuentes de energía limpia, sensores y baterías de energía de alta densidad.

Un muy interesante subgrupo de esta clase de materiales son los óxidos que muestran conductividad iónica de oxígeno. Además del interés intrínseco en estos materiales, ha habido un impulso continuo por su desarrollo debido a la promesa de importantes dispositivos tecnológicos tales como las celdas combustible de óxido sólido (SOFC), membranas de separación de oxígeno, y membranas para la conversión de metano a syngas (o gas de síntesis). Estos dispositivos ofrecen un potencial comercial enorme y beneficios ecológicos proveyendo un alto funcionamiento conveniente de los materiales que pueden ser desarrollados ^[13,14,20,23].

La mayoría de los dispositivos se centran en una delgada y densa membrana que es un conductor iónico de oxígeno que separa dos cámaras. El dispositivo puede ser usado para generar energía eléctrica, como en una SOFC.

Varios diseños pueden implementarse para las SOFC's incluyendo el planar, el tubular, o algunos híbridos de las dos. Cada diseño tiene sus méritos inherentes y la elección de su geometría depende de los dispositivos y su régimen de operación.

2.3.1 Consideraciones generales

En los conductores iónicos de oxígeno, la corriente fluye por el movimiento de los iones oxígeno a través de la red cristalina. Este movimiento es resultado de saltos térmicamente activados de los iones oxígeno, moviéndose de un sitio a otro en la red cristalina, con un flujo de corriente sobrepuesto en la dirección del campo eléctrico. La conductividad iónica es por lo tanto fuertemente dependiente de la temperatura, pero a altas temperaturas puede aproximarse a valores cercanos a 1 S cm^{-1} (Figura 2.4), comparables con los niveles de conductividad iónica encontrados en electrolitos líquidos.

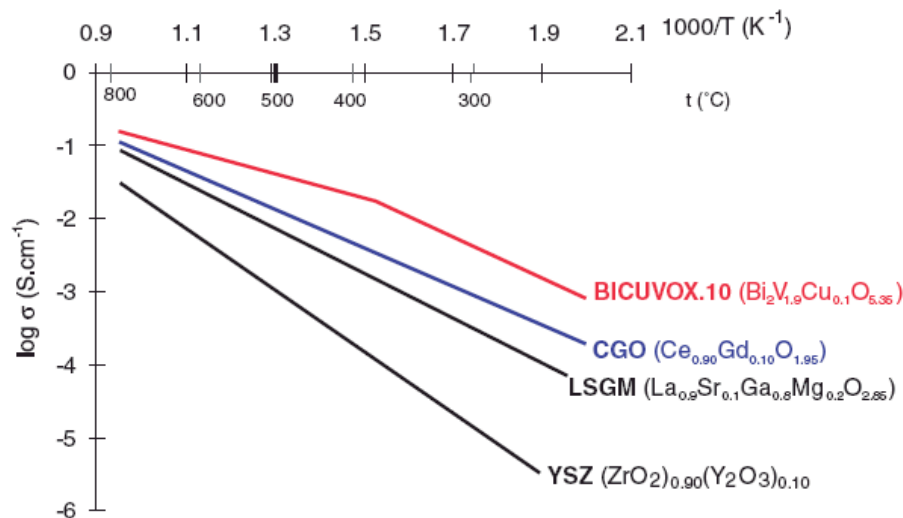


Figura 2.4. Conductividad iónica de algunos de los más prometedores óxidos conductores iónicos en función del inverso de la temperatura [20].

Esto es claramente una propiedad sobresaliente de estos sólidos y para comprender sus orígenes debemos hacer importantes observaciones. La primera observación es que el cristal debe contener sitios desocupados equivalentes a los ocupados por los iones oxígeno en la red. Segunda, la energía implicada en el proceso de migración desde un sitio al sitio desocupado equivalente debe ser pequeña, menor de 1 eV. Para un conductor iónico de oxígeno, esta pequeña barrera de migración parecería a primera vista difícil de alcanzar. Los iones oxígeno son los componentes más grandes de la red, con un radio iónico de 1.4 Å. Intuitivamente, se esperaría que los iones metálicos más pequeños tuvieran una movilidad apreciable en la red y, por lo tanto, transportaran la corriente. Sin embargo, en ciertas estructuras cristalinas muy especiales y abiertas, este no es el caso y son los iones oxígenos los que migran en el campo eléctrico. Es por lo tanto claro desde estas consideraciones iniciales que los materiales que manifiestan conductividad iónica de oxígeno deben tener estructuras cristalinas sumamente insólitas con sitios de oxígeno parcialmente ocupados y, por lo tanto, el número de óxidos que tenemos que considerar es relativamente pequeño.

Con el fin de obtener un material que sea un conductor iónico de oxígeno “puro” (un electrolito sólido), el nivel de la contribución electrónica al total de la conductividad eléctrica debe ser insignificante. Esto, otra vez no es nada fácil de alcanzar. Incluso muy bajas concentraciones de transporte electrónico dará lugar a un componente electrónico significativo a causa de la muy alta movilidad de electrones y huecos en comparación con las movilidades de los iones. La mayoría de los conductores iónicos de oxígeno son, de hecho, conductores mixtos y solo muy pocos pueden ser clasificados como conductores iónicos puros.

Este cuadro simple, sin embargo, descuida el hecho de que en la mayoría de los usos tecnológicos estos materiales son utilizados bajo condiciones extremas, donde un gradiente de presión parcial de oxígeno es aplicado o generado cruzando una

membrana densa del material. Por ejemplo, un electrolito en una celda combustible tendrá que permanecer estable con aire aplicado al cátodo e hidrógeno en el ánodo a temperaturas de 800 °C o mayores. Bajo tales condiciones extremas, muchos óxidos se reducirán y el proceso de reducción liberará electrones y dará lugar a la conductividad electrónica. Muy pocos materiales cumplen con los estrictos requerimientos necesarios para funcionar satisfactoriamente como un electrolito en un dispositivo tal como una SOFC y, por lo tanto, la necesidad de buscar alternativas con propiedades superiores.

Los compuestos de tierras raras han sido investigados desde puntos de vista de varios campos de aplicación tales como catálisis, sustancias magnéticas y electrolitos para celdas combustibles. Los óxidos de tierras raras atraen mucha atención porque son considerados como materiales candidatos para electrolitos sólidos de celdas combustibles de óxido sólido (SOFC), ya que cumplen con una importante propiedad requerida como electrolito de SOFC que es la alta conductividad iónica de oxígeno. Los óxidos de cerio dopados con tierras raras están siendo investigados como electrolitos sólidos que trabajan a menores temperaturas. Para mejorar la conductividad iónica del óxido de cerio, se introducen vacancias de oxígeno por dopaje con otras tierras raras dentro de la matriz de cerio [15,20,23].

La conductividad iónica del óxido de cerio dopado con tierras raras refleja cambios que dependen de la estructura atómica, por ejemplo, la formación de la vacancia de oxígeno y la deformación de la red, que son inducidas por la tierra rara dopante por la diferencia de valencia y radios iónico con respecto al ión cerio (Figura 2.3) [9,21].

Los cerámicos en base al óxido de cerio se consideran entre los electrolitos más prometedores para SOFC's, debido a que su conductividad iónica es superior a la

de los electrolitos en base al óxido de circonio tradicionalmente utilizados (Figura 2.4) [16,17].

2.3.2 Óxidos con estructura tipo fluorita

Los óxidos tipo fluorita son los clásicos conductores iónicos de oxígeno. La estructura cristalina consiste de una red cúbica simple de oxígenos con estructuras cúbicas centradas en el cuerpo alternadas y ocupadas por cationes octa-coordenados como se muestra en la Figura 2.5. La formula general de un óxido tipo fluorita es AO_2 , donde A es un gran catión tetravalente. Los materiales que se forman en la estructura cristalina de la fluorita son el óxido de uranio (UO_2), el óxido de torio (ThO_2), y la ceria (CeO_2). El catión Zr^{4+} es muy pequeño para sostener la estructura de la fluorita y solamente se forma ya sea a altas temperaturas o cuando el ión circonio se sustituye parcialmente con otro catión (usualmente más grande).

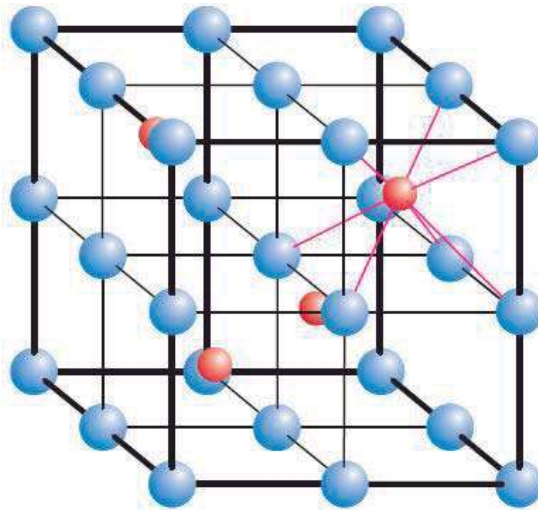


Figura 2.5. Estructura del óxido tipo fluorita (AO_2). Las esferas rojas representan a los sitios del catión tetravalente A y las esferas azules los sitios del oxígeno.

Tomando la terminología de la tecnología de semiconductores, a esta sustitución se le conoce como dopaje. Este dopaje es usualmente llevado a cabo mediante la sustitución de cationes de menor valencia dentro de la red, con el efecto añadido de introducir vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de la carga general (Figura 2.6). Estas vacancias de oxígeno proveen los sitios desocupados equivalentes permitiéndole a los iones oxígeno migrar, como se menciona arriba, y son prerequisite para la conductividad iónica. Una característica peculiar de la estructura tipo fluorita es que es capaz de mantener un alto grado de sustitución con la consecuente no estequiometría, haciendo a estos materiales altamente desordenados.

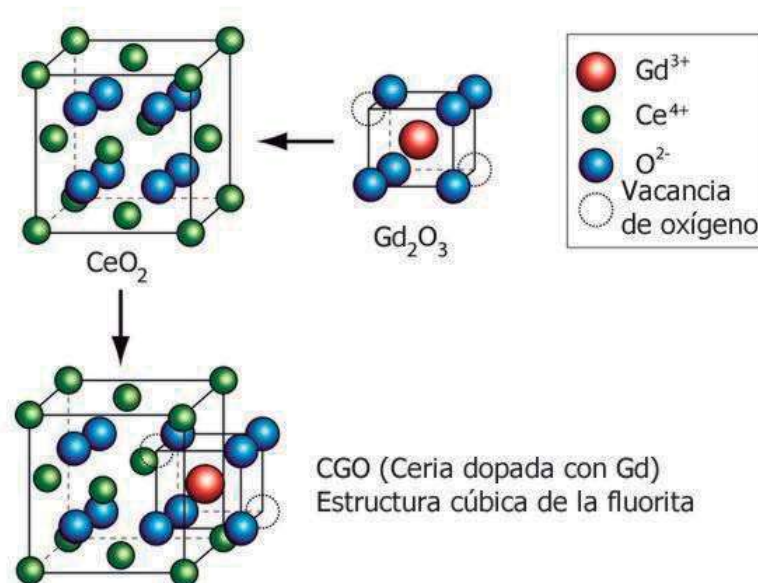


Figura 2.6. Formación de vacancias en la red cristalina del óxido de cerio por sustitución del ión Ce^{4+} por un ión trivalente.

El dopaje de estos óxidos de fluorita se alcanza usualmente mediante la sustitución de un catión huésped con una tierra rara o una tierra alcalina. Ejemplos de estos materiales son el óxido de circonio dopado como la circonia estabilizada con itria (YSZ-*yttria stabilized zirconia*) con la fórmula general $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$. Como es evidente

en la Figura 2.4, compuestos con sustituciones de Y cercanos al 10% muestran muy altas conductividades a temperaturas de 800°C o más altas y son el electrolito seleccionado para aplicaciones en regiones arriba de estas temperaturas. Se esperaría que el incremento en la concentración de dopante condujera a la introducción de más vacancias dentro de la red dando como resultado mejor conductividad. Desafortunadamente, esta correlación solo aplica a bajas concentraciones de dopante y se ha encontrado que a más altas concentraciones la conductividad iónica se limita.

Un análisis simple predeciría que la conductividad alcanza un nivel máximo cuando la mitad de los sitios de oxígeno en la red están vacantes; sin embargo, este no es el caso de cualquier manera. La conductividad isotérmica aumenta a medida que incrementa el nivel de sustitución, sin embargo se observa un nivel máximo con adiciones relativamente bajas de dopante debido a las interacciones del catión sustitucional con la carga compensatoria de la vacancia de oxígeno que introduce. La ceria dopada con tierras raras está particularmente bien estudiada y un ejemplo de conductividad isotérmica máxima para un número de materiales óxido de cerio sustituidos se muestra en la Figura 2.7. Es claro que la conductividad cae con adiciones relativamente moderadas de iones de tierra rara, cuando la concentración de vacancias es sólo un pequeño porcentaje. Lo que ahora está claro gracias a una combinación de modelado atómico y estudios experimentales es que el nivel máximo es causado por la interacción de los iones sustitucionales de tierras raras y las vacancias de oxígeno. Originalmente, se pensaba que esto era un efecto Coulómbico, ya que tanto el ión sustituto como la vacancia actúan como si fueran especies de cargas opuestas dentro de una red neutral. Sin embargo, si este fuera el caso, entonces todos los iones sustitucionales de la misma carga elevarían la conductividad exactamente al mismo nivel, lo que claramente no es el caso como se muestra en la Figura 2.7. El modelado ha mostrado claramente que la mayor interacción entre estos defectos es a través de la deformación elástica introducida a

la red cristalina por una incompatibilidad entre el tamaño del ión dopante y el ión que éste reemplaza. Al hacer buenos conductores iónicos de oxígeno parece que así como se introducen las vacancias, dejar la red cristalina tan ordenada como sea posible es altamente deseable. Esto explica porque varios de los mejores conductores iónicos de oxígeno son materiales como circonia-escandia, $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$, y ceria-gadolinia, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (CGO), donde el ión huésped y el ión dopante tienen un tamaño muy próximo. La circonia-escandia está en muchas ocasiones descartada por motivos de costos, pero el siguiente mejor material, YSZ, es un material estándar para uso en SOFC's de alta temperatura y CGO es un fuerte candidato para uso en celdas de menor temperatura que operan a temperaturas tan bajas como 550 °C [18].

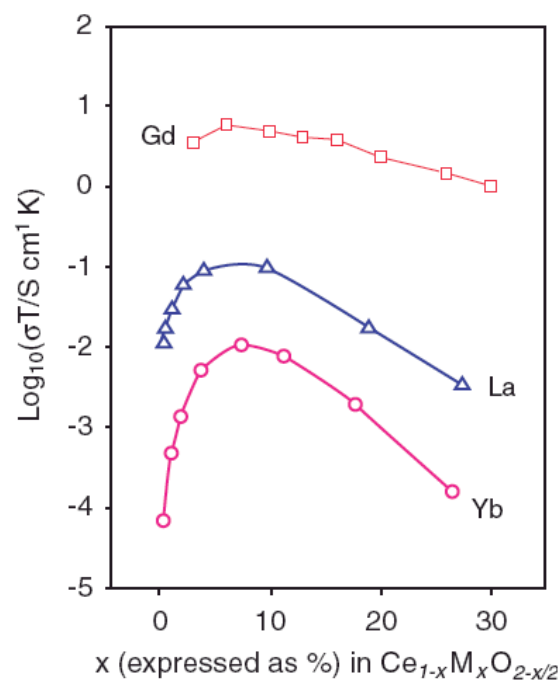


Figura 2.7. Conductividad iónica isotérmica de algunas soluciones sólidas de ceria a temperaturas próximas a 200 °C [20].

Una alternativa al uso de la circonia en las SOFC's es la flourita dopada con tierras raras relacionada con los sistemas basados en óxidos de cerio, en la que los dopantes, tales como samario, gadolinio e itrio, tienen una alta solubilidad. Esta alta solubilidad fue tradicionalmente considerada como una ventaja, en la que se esperaba que a medida que la concentración del dopante incrementara la conductividad debería incrementarse. Sin embargo estudios recientes mostraron que un máximo en la conductividad usualmente aparece a una concentración muy baja de dopante. Por ejemplo, de acuerdo al diagrama de fases de la Figura 2.8, la solubilidad del óxido de cerio dopado con itrio se extiende hasta aproximadamente 80% a 900 °C, pero la conductividad llega a un máximo a una concentración de dopante de entre 10 y 15%; arriba de estos valores, la conductividad disminuye con el incremento en la concentración de dopante [14,16,19,20].

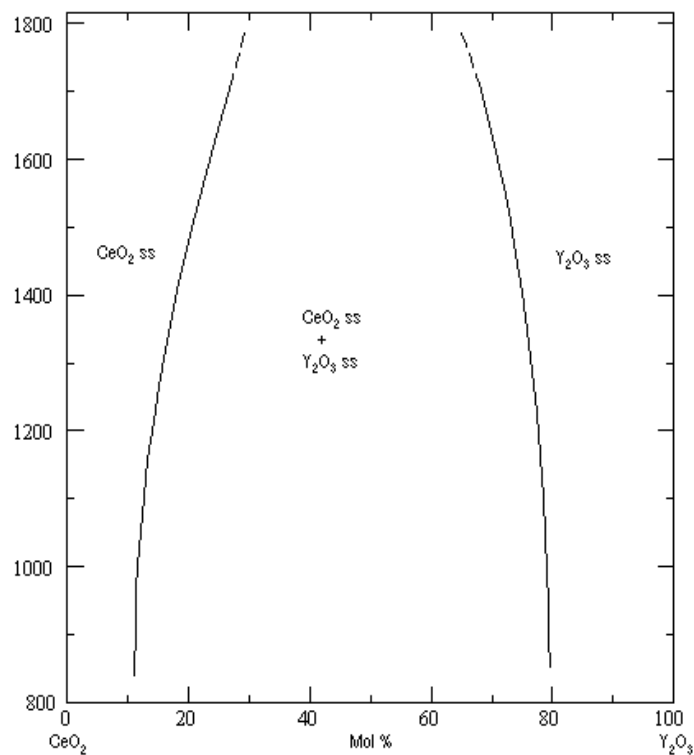


Figura 2.8. Sistema CeO₂-Y₂O₃ de 900°-1700°C [24].

V. Longo and L. Podda, J. Mater. Sci., 16 [3] 839-841 (1981).

Se ha demostrado que las propiedades eléctricas del óxido de cerio dopado con tierras raras pueden ser significativamente influenciadas por el tipo de dopante. Por ejemplo, existe un radio óptimo del dopante para la conducción iónica. Con el radio del dopante desviado del valor óptimo, la conductividad del cerio dopado disminuye dramáticamente.

En el rango de dilución del dopante, la conducción iónica es dominada por la asociación entre los cationes del dopante y las vacancias de oxígeno y exhibe una conductividad máxima para el óxido de cerio dopado con Sm o Gd a causa de que esos cationes dopantes tienen el radio óptimo. Sin embargo, la ventaja del dopante con radio óptimo desaparece cuando se incrementa la concentración del dopante [11,22].

2.3.3 Conductividad iónica

La conductividad eléctrica (σ) puede expresarse como:

$$\sigma = nq\mu \quad (2.14)$$

donde:

n es la concentración de los portadores de carga (cm^{-3}),

q es la carga (en coulombs), y

μ es la movilidad del portador de carga ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$).

Termodinámica y cinéticamente, la conductividad eléctrica en un óxido puede ser relacionada con la temperatura, presión parcial de oxígeno en la atmósfera gaseosa de los alrededores, el tipo y concentración de los dopantes, y la microestructura [25,26]. Las principales fuentes de portadores iónicos en los óxidos y sus respectivas movilidades se resumen en la Figura 2.9, en la cual las flechas punteadas indican

donde un gran número de portadores generados por desviación de la estequiometría o dopado pueden alterar las movilidades de los portadores. Para el transporte del ión oxígeno en los electrolitos en base a circonia o ceria los portadores de carga son las vacancias de oxígeno. La siguiente ecuación se aplica normalmente a los conductores iónicos de oxígeno:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.15)$$

donde:

σ es la conductividad iónica,

T es la temperatura absoluta,

A es la constante pre-exponencial, y

E_a es la energía de activación.

La energía de activación normalmente incluye términos de energía para la formación y migración de las vacancias de oxígeno. En el régimen extrínseco, la energía de activación está dominada por la energía de migración. En este caso, la energía de activación puede representarse por la energía de migración para los óxidos conductores iónicos dopados en el régimen extrínseco.

La composición, la concentración de dopante, y las condiciones de procesamiento pueden cambiar las propiedades de los granos y de los límites de grano. Esto, a su vez, afecta la efectividad de los dopantes. Las propiedades de los límites de grano pueden también variar por el tamaño de grano. La composición, la microestructura, y el procesamiento están completamente relacionados uno con otro en las propiedades eléctricas. Estas relaciones con la conductividad eléctrica se ilustran en la Figura 2.10 [27].



Figura 2.9. Las principales fuentes de portadores iónicos en óxidos y sus respectivas movilidades compiladas de la literatura [27].



Figura 2.10. La correlación de la composición, microestructura, procesamiento, y conductividad eléctrica en materiales policristalinos bajo temperatura y atmósfera circundante dados.

2.3.4 Aumento de la conductividad a través de la composición

La conductividad isotérmica de la ceria y circonia dopada con tierras raras ha sido particularmente bien estudiada en la literatura. La conductividad iónica de los electrolitos puede ser maximizada a través de la modificación de la composición seleccionando un dopante aliovalente apropiado y su óptima concentración. El dopado puede ser ya sea homogéneo para formar una solución sólida o heterogéneo para formar un compósito. Para el dopado homogéneo, adicionar cationes aliovalentes a la circonia o ceria produce vacancias de oxígeno, las cuales

proporcionan la trayectoria para los iones de oxígeno conductores. La existencia y la contribución de los microdominios a la conductividad iónica sugieren que las vacancias de oxígeno no son distribuciones simples al azar. Una región de solución sólida donde las estructuras primarias de fluorita cúbica de la circonia y ceria se preservan define el rango de composición.

En el caso de los sistemas en base a circonia, el Sc^{3+} es el dopante más efectivo entre Ca^{2+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , etc., mientras que el Mg^{2+} es el menos eficiente para proporcionar una trayectoria abierta para la conducción [28]. Sin embargo, la alta conductividad inicial en la ScSZ es seguida primero por una rápida y después gradual caída en conductividad. Este comportamiento de la degradación en conductividad ha sido atribuido a la existencia de una fase tetragonal metaestable. En relación a la ceria dopada, las más altas conductividades han sido reportadas tanto para ceria dopada con Sm o Gd. Es generalmente reconocido que la adición aliovalente más efectiva para definirse por la relación entre los radios iónicos de la red primaria y del aditivo [29-31]. Sin embargo, todavía hay discrepancia para entender la relación entre las propiedades del dopante y la conductividad iónica. Kilner sugiere que un mejor medio de evaluar la desigualdad iónica relativa del dopante y anfitrión sería comparar el parámetro de red cúbica del óxido anfitrión y el parámetro de red pseudocúbica del correspondiente óxido dopante. En esta forma, se explica porque el Gd y el Sc son excelentes dopantes en ceria y circonia, respectivamente [32]. Kim propuso el concepto de un radio iónico crítico para el dopante, el cual es el radio de un catión dopante ideal que daría la misma constante de red que la del electrolito sin dopar [33]. El radio iónico crítico para un dopante trivalente en ceria es 1.038 Å. Sin embargo, aunque la ceria dopada con Gd o Sm tienen más altas conductividades iónicas que la ceria dopada con Y, la mejor igualdad ya sea para el radio iónico del Ce^{4+} (0.97 Å) [34] o el radio iónico crítico en ceria es Y^{3+} (1.019 Å) en vez del Gd^{3+} (1.053 Å) o Sm^{3+} (1.079 Å). Kilner y

col. y Catlow explicaron una desigualdad más pequeña en tamaño iónico entre el anfitrión y el dopante era preferible para obtener una alta conductividad [35,36].

Además del dopado simple en circonia y ceria, el dopado múltiple parece mejorar aún más la conductividad iónica del electrolito. Los efectos del dopado múltiple en la conductividad de los electrolitos en base a ceria han sido reportados. Ralph y col. han estudiado el efecto de las adiciones de óxidos sobre la conductividad total y en los límites de grano para la ceria dopada con Gd con composiciones de $Ce_{1-x-y}Gd_xM_yO_2$ ($M = Ca, Fe, Pr$; $x = 0.09, 0.10, 0.18, 0.19, 0.20$; $y = 0.01, 0.02$) [38-39]. Pequeñas cantidades de adiciones de óxidos han aumentado significativamente la conductividad de límite de grano comparada a la de la ceria dopada con Gd sin adiciones. Maricle y col. han estudiado sistemas de electrolitos similares con la composición $Ce_{0.8}Gd_{0.19}M_{0.01}O_2$ ($M = Pr, Sm$) [39] y demostraron que estas adiciones de óxidos también extendían el límite inferior de presión parcial de oxígeno del dominio del electrolito por dos órdenes de magnitud.

Una ruta alterna para aumentar la conductividad iónica por composición es emplear dopantes heterogéneos que sean insolubles o solubles con bajo límite en la estructura volumétrica de la circonia o ceria. La alúmina ha sido utilizada más comúnmente para tal propósito en YSZ debido a su solubilidad limitada. Dependiendo de la concentración de alúmina y los materiales del electrolito, las adiciones son benéficas o perjudiciales a la conductividad eléctrica. La adición de alúmina a los electrolitos en base a ceria también ha sido estudiada. Zhan y col. examinaron el efecto de la adición de alúmina a ceria dopada con 20% de Gd y encontraron en el rango de 0-10% de alúmina que la conductividad global era menor [40]. Esto se debió a un ligero incremento en la conductividad en el interior del grano y a una rápida disminución en la conductividad de límite de grano que puede observarse con el incremento en el contenido de alúmina. EL aumento de la conductividad en el interior del grano para la 20%-GDC dopada con alúmina se

postuló que era atribuido en su mayor parte a la reacción en estado sólido entre alúmina y gadolinia, lo cual resulta en una disminución de la cantidad de gadolinia disuelta en la ceria.

También se ha hecho un gran esfuerzo para fabricar electrolitos compósitos de ceria-circonia para mejorar la conductividad iónica o para tomar ventaja de ambos componentes en términos de estabilidad y conductividad. Los electrolitos compósitos de ceria-circonia fueron partículas de ceria dopada embebidas en una matriz continua de YSZ [41] o multicapas de YSZ/ceria dopada [42,43]. En ambos casos, la ceria dopada altamente conductora redujo el espesor efectivo de la capa de YSZ de relativamente baja conductividad mientras que la capa continua de YSZ sirvió como una barrera a la conducción electrónica a través de la ceria dopada. En general, se encontró que había una pobre conductividad comparada con los valores teóricos, debido a la formación de una fase de solución sólida. La fase de solución sólida probablemente reduce la conductividad iónica de los compósitos y eleva la energía de activación para la conducción iónica. Además, se forman poros en las interfaces de las capas de GDC-YSZ y estos podrían haber contribuido a la reducción de conductividad. Otros estudios sobre la solución sólida revelaron que se trataba de un conductor mixto electrónico y iónico.

2.3.5 Aumento de la conductividad a través de la microestructura

Efecto de los límites de grano. Las conductividades eléctricas de los materiales policristalinos son grandemente influenciadas por sus microestructuras, esto es, las propiedades de grano y de límite de grano. Los límites de grano son las zonas cristalográficas desiguales cuyas propiedades son determinadas por la desigualdad de las redes, impurezas (o segregación de segundas fases), carga espacial, microgrietas, o una combinación de todas estas. En muchos materiales policristalinos los límites de grano proveen una región de transporte de masa relativamente rápido comparado a las propiedades volumétricas de las cristalitas.

Sin embargo, en los electrolitos en base a circonia o ceria los límites de grano tienen una menor concentración de portadores de carga efectiva y por lo tanto resulta en una fase de límite de grano altamente resistiva. La espectroscopía de impedancias de CA (corriente alterna) es ampliamente empleada para obtener información relacionada al comportamiento eléctrico tanto del volumen (interior de los granos) como de los límites de grano. Una gráfica de impedancia típica para una muestra policristalina con circuito equivalente se ilustra en la Fig. 2.11. Para una muestra con una longitud de L y una sección transversal de A , la conductividad volumétrica, σ_b , σ , y la conductividad de límite de grano total, σ_{bg} , puede expresarse como $\sigma_b = L/AR_b$ y $\sigma_{gb} = L/AR_{gb}$, donde R_b y R_{gb} son las resistencias volumétrica y de límite de grano, respectivamente. Entonces, la conductividad eléctrica total, σ^T , puede calcularse de la ecuación [34]:

$$\frac{1}{\sigma^T} = \frac{1}{\sigma_b} + \frac{1}{\sigma_{gb}} \quad (2.16)$$

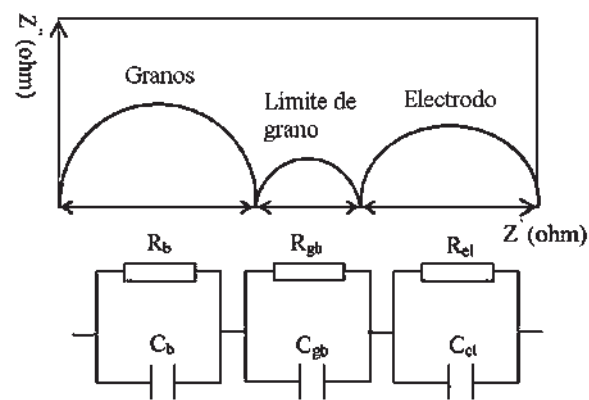


Figura 2.11. Ilustración de una gráfica de impedancia típica para una muestra policristalina con circuito equivalente.

Un modelo de capas de ladrillos ha sido empleado para correlacionar la microestructura con la conductividad de grano y de límite de grano y explicar la

variación de la conductividad iónica y electrónica en electrolitos como una función del tamaño de grano. En este modelo, se supone que las muestras cerámicas consisten de granos con una alta conductividad, separadas por límites de grano relativamente delgados y uniformes. Para un potencial de carga espacial positiva, los portadores positivos, tales como las vacancias de oxígeno y los huecos, son agotados y los portadores negativos, tales como los electrones, son aumentados en los límites de grano. El agotamiento relativo de las vacancias de oxígeno, conduce a un incremento de la conductividad tipo n . Potenciales de carga espacial positivos de 0.3 y 0.25 V se han obtenido para ceria y YSZ policristalinos, respectivamente. Se ha reportado que la magnitud de ~ 0.3 V para ceria es suficiente para causar un aumento de la conductividad tipo n de un orden de magnitud. Como consecuencia, una transición de conductividad predominantemente iónica a electrónica puede ocurrir a un tamaño de grano de aproximadamente 60 nm en ceria.

Efecto del tamaño de grano. En años recientes, ha habido un creciente interés en explorar si la reducción del tamaño de grano a escala nanométrica en electrolitos puede aumentar aún más la conductividad iónica. La nanocrystalinidad introduce una alta densidad en las interfaces que las propiedades de conducción pueden llegar a ser controladas por la interface. Muchos investigadores han estudiado la dependencia en el tamaño de grano de la conductividad en electrolitos sólidos policristalinos y han estado de acuerdo en que los efectos del tamaño de grano pueden observarse cuando el tamaño de grano es menor a 100 nm. Para los electrolitos en base a ceria nanocrystalinos, Tschope and Birringer han compilado los resultados experimentales sobre conductividad eléctrica y su energía de activación como una función del tamaño de grano ^[44]. Los resultados muestran que la ceria nanocrystalina posee un incremento en la conductividad eléctrica y una disminución en la energía de activación cuando se disminuye el tamaño de grano. Los autores citados por Tschope and Birringer también concluyen que el óxido de

cerio nanocristalino se encontró que era electrónicamente conductor mientras el óxido de cerio microcristalino exhibía predominantemente conductividad iónica bajo la misma temperatura, presión parcial de oxígeno, y nivel de dopado [45].

Sin embargo, el efecto del tamaño de grano sobre la conductividad eléctrica en electrolitos en base a circonia y en base a ceria puede no ser monótonamente proporcional en el rango completo de tamaño de grano. Algunos autores han observado una disminución en la conductividad con la disminución del tamaño de grano en el rango de 0.2-20 μm . Bajo esta categoría, las mediciones de impedancia generalmente revelaron una conductividad volumétrica constante o ligeramente incrementada y una conductividad total de límite de grano disminuida asociadas con la disminución del tamaño de grano.

Las variaciones en las propiedades eléctricas pueden ser el resultado de muchos factores tales como modificación de la estructura de bandas debido a la modulación espacial de la red, confinamiento de cuanto de los portadores de carga, y contribuciones dominantes de límites de granos en gran parte defectuosos y deformados. Mediciones más directas de la conductividad electrónica y iónica para los electrolitos nanocristalinos se requieren para mayor entendimiento de los efectos del tamaño de grano.

2.3.6 Aumento de la conductividad a través del procesamiento

Las condiciones de procesamiento son otra área que puede influenciar grandemente la conductividad eléctrica de los electrolitos. Estos incluyen diferentes procesos de sinterización para preparar cerámicos con una microestructura controlada (tamaño de grano, densidad, pureza). Así, consecuentemente la composición y microestructura del electrolito están completamente relacionados a las condiciones de sinterización. La influencia del procesamiento sobre la conductividad iónica del electrolito puede ayudar a

optimizar las condiciones de sinterización y además mejorar las propiedades eléctricas del electrolito. Diferentes condiciones de sinterización resultará en diversas características en las microestructuras del electrolito tales como tamaño de grano, fases en los límites de grano, y segregación de fases sobre los límites, aglomeración, y densidad relativa. La conductividad iónica varía fuertemente con las condiciones de sinterización del electrolito. Una microestructura con completamente denso es un pre-requisito esencial para un conductor iónico de alto rendimiento.

Los métodos de procesamiento también tienen un efecto sobre la conductividad a través de los límites de grano. Los diferentes niveles de impureza de las diferentes rutas pueden conducir a diferencias en los valores de conductividad y energías de activación. Por lo tanto, el procesamiento optimizado debería tener menos aditivos y pasos para prevenir la posible introducción de impurezas dentro de los límites de grano del electrolito [45].

2.4 Materiales ópticos

Los materiales ópticos han causado un impacto significativo en el desarrollo de la infraestructura de las comunicaciones y de la tecnología de la información. Los materiales ópticos también han desempeñado un papel clave en muchas otras tecnologías relacionadas con la medicina, la fabricación y la astronomía, por mencionar algunas. El término “optoelectrónica” se refiere a la ciencia y la tecnología que combina materiales electrónicos y ópticos.

Las propiedades ópticas de los materiales están relacionadas con la interacción entre el material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o de partículas de energía conocida como fotones.

Cuando los fotones interactúan con un material, se puede producir una diversidad de efectos ópticos, incluyendo la absorción, la transmisión, la dispersión, la difracción, la reflexión, refracción y la generación de un voltaje [46].

2.4.1 Ventanas inteligentes

Una de las aplicaciones más reciente de los materiales ópticos son las ventanas inteligentes. Las ventanas inteligentes cambian automáticamente su transparencia en respuesta a los cambios ambientales. Estas ventanas cambian la transmisión de la luz, transparencia o sombreado en respuesta a una señal del medio ambiente. Por mencionar algunos usos potenciales para éste tipo de ventajas: podremos decir del control de la luz solar, el control de la temperatura interna y de la privacidad.

En las ventanas inteligentes, se aprovecha la propiedad de cambio de color. Éstas, se encuentran destinadas al ahorro energético en la climatización de edificios o construcciones que así lo requieran. En algunos casos, se requiere desechar la energía calórica proveniente del exterior, transmitidas por ventanas grandes de edificios hacia el interior de una habitación y en otros casos se desea mantener una iluminación adecuada. Asimismo, permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado como edificios, coches y aviones, entre otros.

Las ventanas inteligentes, están compuestas por capas de ciertos materiales que hacen cambiar su transparencia cuando una carga de bajo voltaje es aplicada. La presencia de ésta energía en su capa electrocromática (película de polímero conductor) hace cambiar sus propiedades ópticas (cambio de color), causando la absorción de la energía luminosa y obscureciendo así la ventana. Cuando el voltaje se invierte, la energía se conduce en sentido opuesto haciendo un movimiento en la capa electrocromática. Consecuentemente, esta capa se ilumina y la ventana se vuelve transparente. Éstas pueden ser reguladas a cierto porcentaje de transparencia si así se desea.

Actualmente se realizan investigaciones de materiales que puedan ser utilizados en ventanas inteligentes [47].

2.4.2 Propiedades ópticas del óxido de cerio dopado con tierras raras

El óxido de cerio dopado con tierras raras y otros óxidos como son la circonia y la itria han sido estudiados por su conductividad iónica. Estos materiales, aparte de sus esperadas propiedades de transporte, tienen gran número de propiedades ópticas importantes. Algunas de ellas son alta transmisión en la región visible próxima a la región infrarroja, alto índice de refracción, eficiencia para absorber radiación UV, entre otras [48].

Óxidos de cerio dopados con gadolinio e itrio son actualmente estudiados para aplicaciones en dispositivos ópticos, algunas de sus propiedades más sobresalientes son las siguientes:

- El óxido de cerio dopado con tierras raras reporta un alto índice de refracción.
- Los índices de refracción observados decrecen a medida que decrece el tamaño de grano.
- Es necesario que estos compuestos sean transparentes en la región visible y fue encontrado que son transparentes en la región >500 nm.
- La absorción y el índice de refracción y son una función de la temperatura de procesamiento.
- Se ha observado que la absorción y el índice de refracción son dependientes del radio iónico del dopante [48-50].

Las propiedades ópticas del óxido de cerio dopado también pueden ser aprovechadas en pinturas ya que estos óxidos actúan como absorbentes de rayos UV.

CAPÍTULO III

Antecedentes

- Z. S. Peng, y Z. Q. Hua ^[51], reportaron el uso del proceso Pechini para la síntesis de superconductores basados en Bi, obteniendo polvos de tamaño uniforme, partículas ultrafinas con un tamaño promedio de partícula de 20 nm. Realizaron estudios de conductividad que muestran que los materiales sintetizados por el proceso Pechini tienen un excelente funcionamiento.
- LI Zhigang, Wang Tiandiao y Kang Xueya^[52], obtuvieron materiales con estructura hexagonal $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, satisfactoriamente a través del proceso Pechini, obteniendo partículas de tamaños uniformes y finos. Siendo el proceso Pechini una forma nueva de obtener el compuesto $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ y resultado por comparación que el proceso Pechini es el mejor para obtener $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ necesitando baja temperatura. Consiguiendo por tanto un ahorro en energía.
- Cheng Peng y Zhen Zhang ^[13], realizaron la síntesis de ceria dopada con un porcentaje variable de gadolinio de 0 a 60% a través del método gel-combustión. Formando partículas ultrafinas con tamaño de 11-28 nm. Observando la conductividad más alta en una composición de 20% gadolinio.
- S. M. Montemayor, L. A. García-Cerda, J. R. Torres-Lubián^[5], utilizaron el método Pechini para obtener partículas magnéticas de tamaño nanométrico de ferrita de cobalto dentro de una matriz de sílice.

- L. Aneflous, S. Villain y J. R. Gavarrí^[15], reportan la síntesis de ceria dopada con europio por el método sol-gel, ellos observaron variaciones en los parámetros de red que congruentemente aumenta a medida que aumenta el contenido de europio.
- H. Nitani, T. Nakagawa y M. Yamanouchi^[53], estudiaron la difracción de rayos X del óxido de cerio dopado con Pr, Nd, y Sm, encontrando variaciones en los parámetros de red en función del radio iónico de los dopantes.
- Vera Rührup y Hans-Dieter Wiemhöfer^[54], estudiaron la conductividad de la ceria-circonia dopada con itrio y dopada con gadolinio, ambos obtenidos mediante reacciones en estado sólido. Ellos reportan la mayor conductividad para un sistema rico en ceria dopada con gadolinio, y también para el sistema rico en circonia dopado con itrio.

CAPÍTULO IV

Metodología experimental

El desarrollo experimental del presente proyecto está fundamentalmente compuesto por dos partes, la primera parte comprende la obtención de los polvos cerámicos de óxido de cerio dopados con itrio y con gadolinio empleando la técnica de sol-gel a través del proceso Pechini; en la segunda parte se realizó la caracterización de los polvos obtenidos utilizando diversas técnicas.

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran de manera global y con mayor claridad el procedimiento experimental empleado para la obtener los compuestos de la forma $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ y $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$, donde $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$.

4.1 Materias primas

Los reactivos utilizados para elaborar los polvos cerámicos son los que se enlistan a continuación:

1. Nitrato de Cerio Hexahidratad (99% de pureza)
2. Nitrato de Gadolinio Hexahidratado (99.9% de pureza)
3. Nitrato de Itrio Hexahidratado (99.9% de pureza)
4. Ácido Cítrico Monohidratado
5. Etilenglicol

4.2 Síntesis sol-gel por el método Pechini

El método sol-gel es usado especialmente para la síntesis y preparación de materiales ultrafinos de óxidos a temperaturas relativamente bajas, obteniendo materiales con gran homogeneidad y alta pureza.



Figura 4.1. Procedimiento Experimental para la obtención de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$

Para obtener cada polvo cerámico de óxido de cerio dopado con gadolinio de la forma $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$, donde $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$, se disolvieron el nitrato de cerio y el nitrato de gadolinio en agua destilada a temperatura ambiente, aparte se disolvió el ácido cítrico y el etilenglicol en proporción 1:2 también a temperatura ambiente.

Posteriormente estas dos soluciones fueron mezcladas y llevadas a una temperatura de 60 °C por una hora, con agitación constante a fin de obtener una mezcla homogénea; resultando una solución de color amarillo claro.

La solución fue llevada a una temperatura de 80-90°C por aproximadamente 4 horas con la finalidad de eliminar por evaporación toda el agua posible, con lo cual se obtuvo una solución de mayor viscosidad y de color café, formando de esta manera el gel.

El gel obtenido fue secado en una mufla modelo 1300 furnace de la marca BarnsteadThermolyne a 100 °C por 12 horas y calcinado a 700 °C por 4 horas.

Las muestras sólidas calcinadas se trituraron utilizando un mortero de ágata y posteriormente fueron caracterizadas por Análisis térmicos (TG y CDB), difracción de rayos X, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido.

Se siguió la misma técnica para obtener cada una las muestras de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ de composición $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$; la figura 4.2 muestra de manera global el procedimiento experimental empleado.

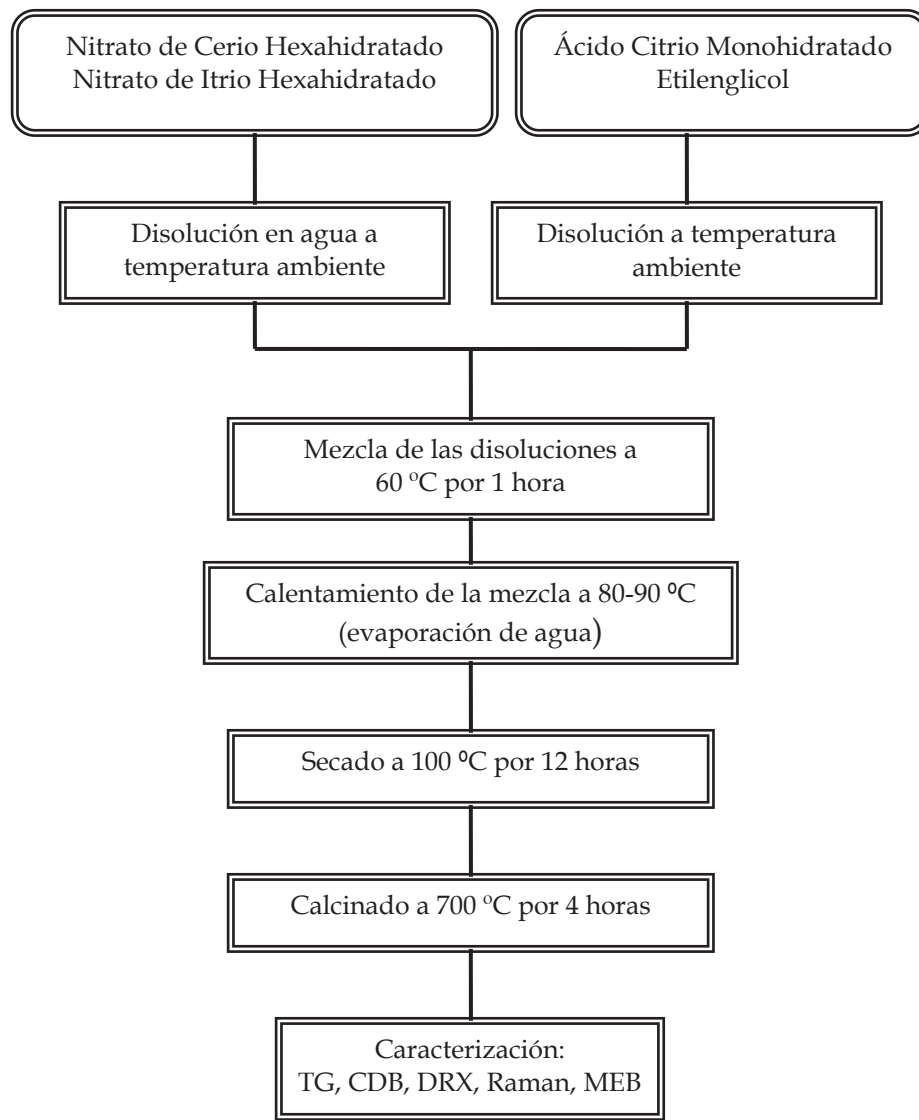


Figura 4.2. Procedimiento Experimental para la obtención de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$

Se disolvieron el nitrato de cerio y el nitrato de gadolinio en agua destilada a temperatura ambiente, aparte se disolvió a temperatura ambiente el ácido cítrico en el etilenglicol en proporción 1:2. Las dos soluciones fueron mezcladas y llevadas a una temperatura de 60 °C por 1 hora, con agitación constante a fin de obtener una mezcla homogénea. La solución fue llevada a una temperatura de 80-90°C por

un total de 4 horas con la finalidad de eliminar por evaporación toda el agua posible, con lo cual se obtuvo una solución de mayor viscosidad y de color café.

El gel obtenido fue secado en una mufla modelo 1300 furnace de la marca BarnsteadThermolyne a 100 °C por 12 horas y calcinado a 700 °C por 4 horas. Las muestras sólidas calcinadas se trituraron utilizando un mortero de ágata.

Los productos obtenidos son los siguientes:

Óxido de Cerio dopado con Gadolinio:



Óxido de Cerio dopado con Itrio:



4.3 Caracterización de los polvos cerámicos

Para realizar la caracterización de los polvos de óxido de cerio dopados con Gd e Y, obtenidos por sol-gel (proceso Pechini), se utilizaron técnicas como: Difracción de rayos X, Espectroscopia Raman, Análisis térmicos (TG y CDB) y Microscopia Electrónica de barrido (MEB); las cuales se describen a continuación.

4.3.1 Análisis térmico

Análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Dos métodos que proporcionan información química más que información física acerca de las muestras de los materiales son el análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (DTA)^[56].

4.3.1.1 Análisis termogravimétrico (TG)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina *termograma* o *curva de descomposición térmica*.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: (1) una balanza analítica sensible, (2) un horno, (3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y (4) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos ^[55].

Termobalanza

Están comercialmente disponibles diferentes diseños de termobalanzas que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 mg hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien el soporte de la muestra debe estar alojado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. La figura 4.3 muestra el esquema de un diseño de una termobalanza. Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, se cierra el paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E, que esta situada entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente de la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos. En la mayoría de los casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización.

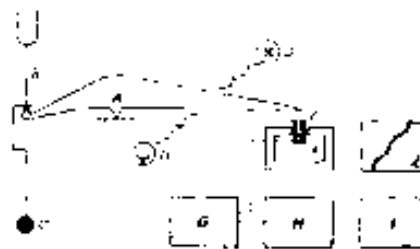


Figura 4.3. Componentes de una termobalanza: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro.

El horno

El intervalo de temperatura para la mayoría de los hornos para termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1, 500 °C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno o argón para purgar el horno y evitar la oxidación de la muestra.

Control del instrumento y manipulación de datos

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar directamente en la muestra. Sin embargo, este procedimiento rara vez se sigue debido a las posibles descomposiciones catalíticas de las muestras, a las potenciales contaminaciones de las mismas y a los errores de pesada que provienen de las terminales del termopar. Debido a estos problemas, las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del recipiente de la muestra. Las temperaturas tienen entonces, en general, un retraso o adelanto con respecto a la temperatura real de la muestra.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos es más limitada que la que se obtiene con otros métodos térmicos. Por lo tanto están limitados en su mayor parte a las reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos tales como la vaporización, sublimación y la desorción.

Una de las aplicaciones más importantes se encuentra en el estudio de los polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, estos patrones

son característicos para cada tipo de polímero y en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación [55].

4.3.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de calentamiento controlado. La diferencia básica entre la calorimetría diferencial de barrido y el análisis térmico estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía. Por el contrario, en el análisis térmico, se registran diferencias de temperatura [56].

Se emplea esta técnica para estudiar qué ocurre cuando un polímero es calentado, es decir, la usamos para analizar lo que llamamos las *transiciones térmicas* de un polímero, que son cambios que tienen lugar en un polímero cuando es calentado.

El primer paso es calentarlo. Y luego viene lo que hacemos por medio de la calorimetría diferencial de barrido (del inglés, CDB) [57].

Los polímeros son calentados en un dispositivo similar a éste:

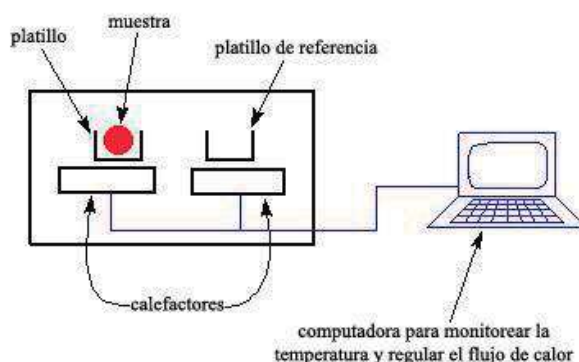


Figura 4.4. Esquema general de un instrumento típico CDB [57].

Se tienen dos platillos, en uno de ellos, se deposita la muestra polimérica. El otro es el platillo de referencia. Lo dejamos vacío. Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor. Luego le ordenamos a la computadora que ponga en funcionamiento los calefactores. De modo que la computadora enciende los calefactores y les dice que calienten los platillos a una velocidad específica, generalmente a 10 °C por minuto. La computadora se asegura totalmente de que la velocidad de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento.

Pero lo que es más importante, se asegura de que los dos platillos separados, con sus dos calefactores separados, se calienten a la misma velocidad.

La razón por la que deben calentarse a la misma velocidad es que los dos platillos son diferentes. Uno contiene un polímero y el otro no. La muestra polimérica implica que hay material extra en el platillo de la muestra. Y tener material extra significa que hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra, aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia.

De modo que el calefactor situado debajo del platillo de la muestra, debe trabajar más intensamente que el calefactor que está debajo del platillo de referencia. Tiene que suministrar más calor. Lo que hacemos en una experiencia de CDB, es medir cuánto calor adicional debe suministrarse.

Y lo hacemos del siguiente modo: Trazamos una curva a medida que la temperatura se incrementa. Sobre el eje x graficamos la temperatura, sobre el eje y la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores, a una dada temperatura.

Podemos aprender mucho a partir de este gráfico. Imaginemos que estamos calentando un polímero. Cuando comenzamos a calentar los dos platillos, la computadora registrará la diferencia de producción de calor entre los dos

calefactores versus temperatura. Esto significa que estamos graficando el calor absorbido por el polímero en función de la temperatura. Al principio, la curva se verá así [57]:

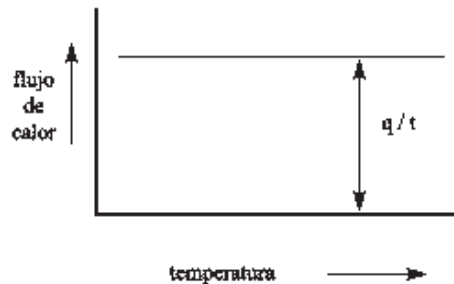


Figura 4.5. Grafica del calor absorbido por el polímero en función de la temperatura [57].

Sin embargo, si se sigue calentando el polímero, luego de una cierta temperatura, nuestra curva dará un brusco salto hacia arriba, como éste:

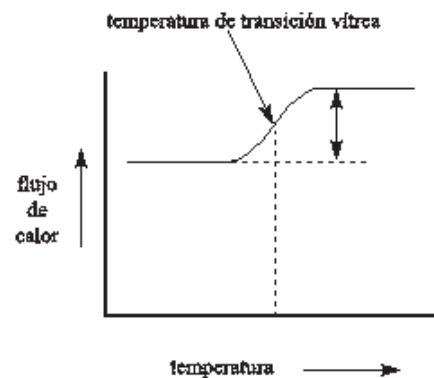


Figura 4.6. Grafica del calor absorbido en función de la temperatura (transición vítrea) [57].

Esto quiere decir que ahora estamos teniendo un mayor flujo de calor. También significa que hemos obtenido un incremento en la capacidad calorífica de nuestro polímero. Esto sucede porque el polímero ha sufrido la transición vítrea.

Además por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, que llamamos cristales.

Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor versus temperatura:

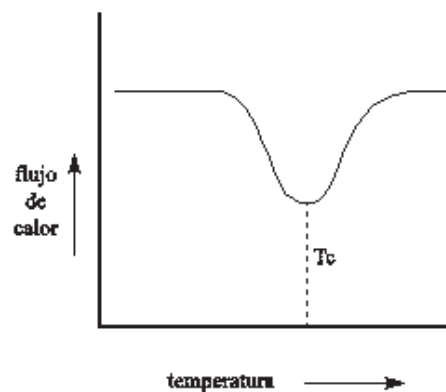


Figura 4.7. Grafica del calor absorbido en función de la temperatura (cristalización) [57].

Esta depresión nos dice muchas cosas. La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o T_c . Pero, lo que es más importante aún, esta depresión nos dice que el polímero de hecho es capaz de cristalizar. Si analizáramos un polímero 100% amorfo, como el poliestireno atáctico, no obtendríamos ninguna depresión, ya que estos materiales no cristalizan [57]. Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, decimos que la cristalización es una transición *exotérmica* [56].

El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra en demasía, puede causar su destrucción. Si seguimos calentando nuestro polímero más allá de su T_c , finalmente llegaremos a otra transición térmica

que se denomina fusión. Cuando alcanzamos la temperatura de fusión del polímero, o T_m , los cristales poliméricos comenzarán a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente [57].

El pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra, deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en nuestra curva de CDB, similar a éste:

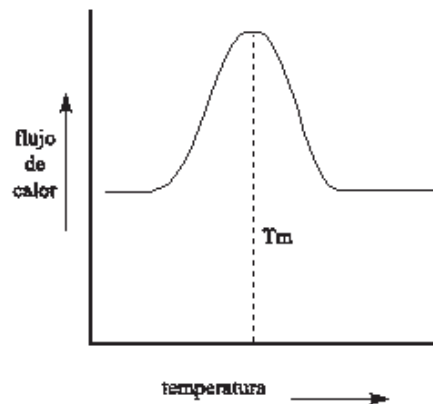


Figura 4.8. Grafica del calor absorbido en función de la temperatura (fusión) [57].

Podemos considerar la temperatura en la parte superior del pico como la temperatura de fusión del polímero, T_m . Puesto que hemos tenido que suministrar energía para que el polímero funda, decimos que la fusión es una transición *endotérmica*.

Haciendo una curva completa, veremos algo así:

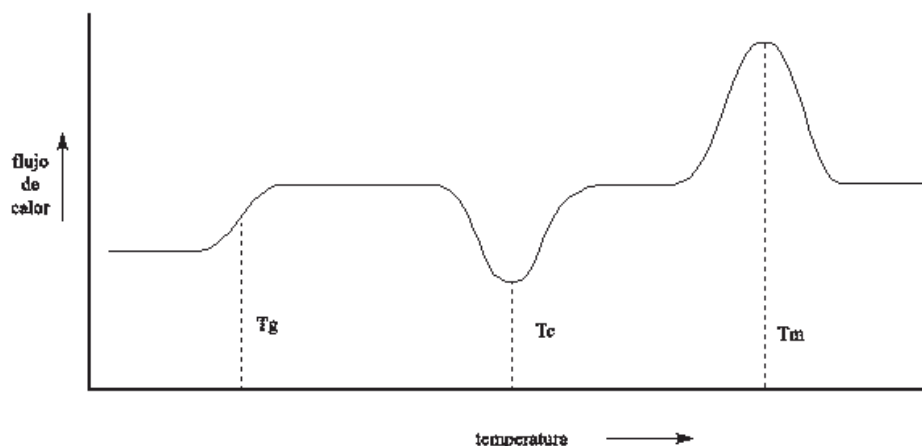


Figura 4.9. Termograma diferencial completo [57].

Las muestras fueron analizadas en argón a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}/\text{min}$ en un crisol de alúmina y utilizando un equipo TG-DTA/CDB simultáneo (SETARAM SETSYS Evolution 24).

4.3.2. Análisis de difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$) [55].

4.3.2.1 Principio de funcionamiento

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno

ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [56].

En el diagrama que sigue se esquematizan rayos X que inciden sobre un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha con un ángulo en torno a 45° .

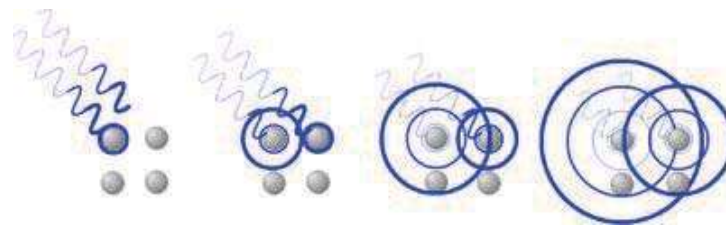


Figura 4.10. La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación dispersada por los átomos (círculos azules) interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

4.3.2.2 Ley de Bragg

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

Fue derivada por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913. La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de

la materia, la difracción de rayos X. Los Bragg fueron premiados con el Premio Nobel de Física en 1915 por sus trabajos en la determinación de la estructura cristalina del NaCl, el ZnS y el diamante.

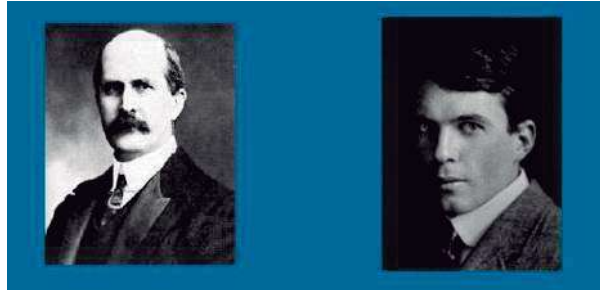


Figura 4.11. William Henry Bragg (derecha) y William Lawrence Bragg (izquierda).

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a través de la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión [55].

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

donde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,

- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

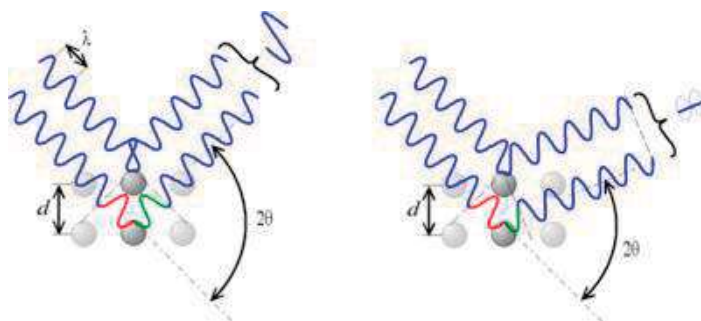


Figura 4.12. Cuando el ángulo de desviación es 2θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

La mayor parte de los conocimientos sobre la ordenación y el espaciado de los átomos de los materiales cristalinos se ha deducido directamente de estudios de difracción. La difracción de rayos X también proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre las fases presentes en una muestra sólida [55].

Los métodos de rayos X de polvo cristalino se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química [47].

4.3.2.3 Interpretación de los diagramas de difracción

La interpretación de especies a través de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de θ y 2θ) y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de la línea dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos.

La identificación de los cristales es empírica. El Centro Internacional de Datos de Difracción dispone de un fichero de difracción de polvo cristalino. Los datos que contienen estos ficheros son los espaciados d y las intensidades de línea relativas. Las entradas están ordenadas por orden del espaciado d de la línea más intensa, de este fichero se separan las entradas en las que el espaciado d difiera en pocos cientos de ángstrom del espaciado d de la línea más intensa del analito. La eliminación posterior de los posibles compuestos se lleva a cabo considerando el espaciado de la segunda línea más intensa, después la tercera y así sucesivamente. Normalmente, tres o cuatro espaciados sirven para identificar el compuesto sin ambigüedad. Actualmente se dispone de programas de búsqueda por ordenador que evitan el tedio del proceso de búsqueda [55].

Las muestras obtenidas se sometieron a tratamiento térmico a 1400°C por 2 h en aire en un horno de cámara Lindberg BlueM. Después del tratamiento térmico se analizaron por difracción de rayos X (Philips Diffractometer PW1710) con radiación $\text{Cu K}\alpha$ a 40kV, 20 mA, en un rango de 20 a $90^{\circ} 2\theta$ con un paso de 0.02° y tiempo de 1 s.

4.3.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destruktiva [56].

4.3.3.1 Efecto Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman (figura 4.13) en el año 1928, lo que obtuvo el premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas del agua. En 1923, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y en alcoholes purificados, uno de sus alumnos observó un cambio de color en un rayo de luz solar al ser filtrado y atravesar el y su equipo no fueron capaces de eliminar este efecto y por tanto sospecharon que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia. Tras realizar diversos estudios durante los cinco años siguientes, Raman

y su discípulo Krishnan, publicaron el famoso artículo en la revista Nature en 1928, en el que describieron este nuevo tipo de radiación secundaria ^[58].



Figura 4.13. C.V. Raman^[58].

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia V_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia V_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+V_r$ y $-V_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que

intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 4.14.

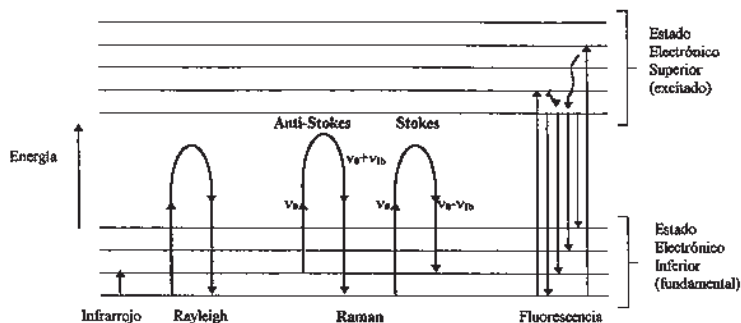


Figura 4.14. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia [58].

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

· si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia V_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh; si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:

- si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $V_0 - V_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;

- si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $V_0 + V_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores V_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

Como se observa en la figura 4.15, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh [58].

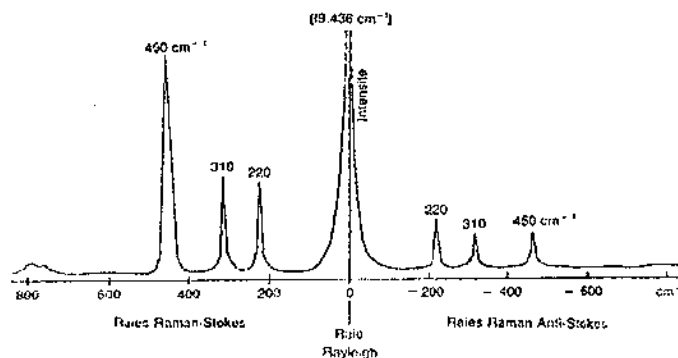


Figura 4.15. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes^[58].

4.3.3.2 Aplicaciones de la espectroscopia Raman

Como ya hemos visto, la espectroscopía Raman es una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar, y que tiene las ventajas frente a otras técnicas de caracterización de compuestos que no requiere ningún tipo de preparación y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

Con esta técnica se puede analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos sin destruir las muestras y sin preparación especial y además se pueden analizar materiales en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso ^[56].

Es por tanto claro que la Espectroscopía Raman es una de las técnicas analíticas más potentes de las existentes en la actualidad. Sin embargo hay que destacar que la espectroscopia Raman es una técnica con implicaciones en todos los ámbitos de la investigación científica debido a que está basada en las vibraciones moleculares y estas tienen lugar en cualquier cuerpo. Algunos de sus campos de aplicación son los siguientes: industria petroquímica, aplicaciones biomédicas, industria alimentaría, medio ambiente, análisis de polímeros, identificación de materiales pictóricos, etc. ^[58].

Para la caracterización de las muestras obtenidas mediante espectroscopia Raman, se empleó un equipo Dilor micro-Raman modelo Labram equipado con un láser He-Ne de 20 mW, con longitud de onda de 632.8 nm.

4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diferentes tipos de señales [55].

4.3.4.1 Funcionamiento

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se

focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas [55].

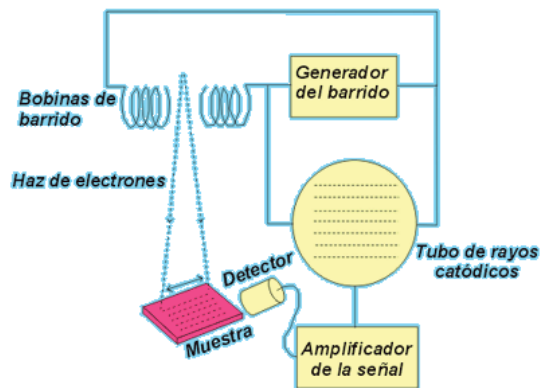


Figura 4.16. Esquema de un MEB [59].

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia

producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. [55].

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm² de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm², ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200,000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

Si la muestra no es buena conductora se debe cubrir con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

Si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los *electrones secundarios* y la generada por los *electrones retrodispersados*.

Con los *electrones secundarios* se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra [59] :

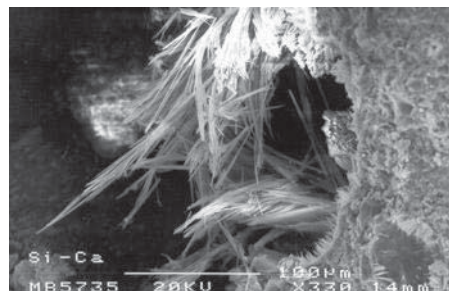


Figura 4.17. MEB generada por electrones secundarios [59].

Una imagen originada por los *electrones retrodispersados* revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste:

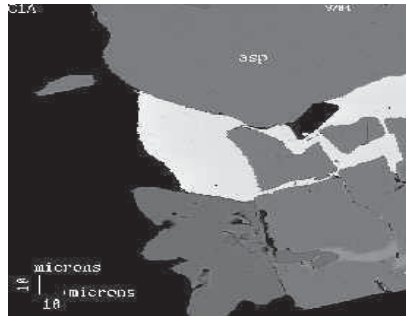


Figura 4.18. MEB generada por electrones retrodispersados [59].

El espectro de radiación X emitido por un mineral en el proceso puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda (λ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa (λ).

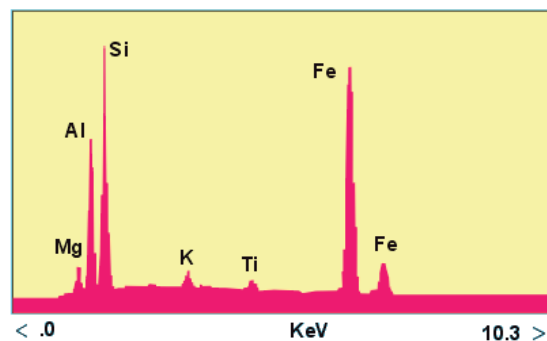


Figura 4.19. Espectro de radiación (análisis químico) obtenido por MEB [59].

Normalmente se obtiene un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1mm). Sin embargo, en muestras planas y bien pulidas es posible hacer análisis cuantitativos al comparar la intensidad de los

rayos X a cualquier longitud de onda (λ) con la producida en una muestra estándar (patrón) de composición conocida. La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor del $\pm 2\%$ y los límites de detección están alrededor de las 100 ppm en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm en circunstancias excepcionales [59].

4.3.4.2 Principales aplicaciones

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden mencionar: geología; estudio de materiales; metalurgia; odontología; paleontología y arqueología; control de calidad (fibras, curtidos, etc.); peritajes; medicina forense; botánica, biomedicina y medicina; estudio químico y estructural de obras de arte, alteración de monumentos, control de calidad, identificación de pigmentos (restauración, autenticación) [56].

La estructura, morfología y análisis químico de los polvos fue examinada en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6400).

CAPÍTULO V

Resultados y discusión

5.1 Análisis térmico

Los polvos de óxido de cerio dopado con tierras raras obtenidos a través de la técnica de sol-gel, fueron analizados por las técnicas de análisis termogravimétrico (TG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) con la finalidad de obtener información acerca de los cambios que ocurren con respecto a la temperatura cuando se somete la muestra a un programa controlado de calentamiento. Estos cambios pueden incluir temperatura de cristalización, temperatura de fusión, cambios de fase, deshidroxilación, deshidratación, entre otros, y la asociación de estos cambios con la pérdida o ganancia en peso.

El comportamiento térmico de las muestras obtenidas fue estudiado mediante análisis térmico con una atmósfera de argón a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un crisol de alúmina y utilizando un equipo TG-ATD/CDB simultáneo (SETARAM SETSYS Evolution 24).

La preparación del precursor polimérico homogéneo es el paso más importante en el procedimiento de síntesis. Hay tres reacciones básicas para el proceso de Pechini - formación de los quelatos metálicos, esterificación y polimerización - que ocurren durante la formación del precursor polimérico.

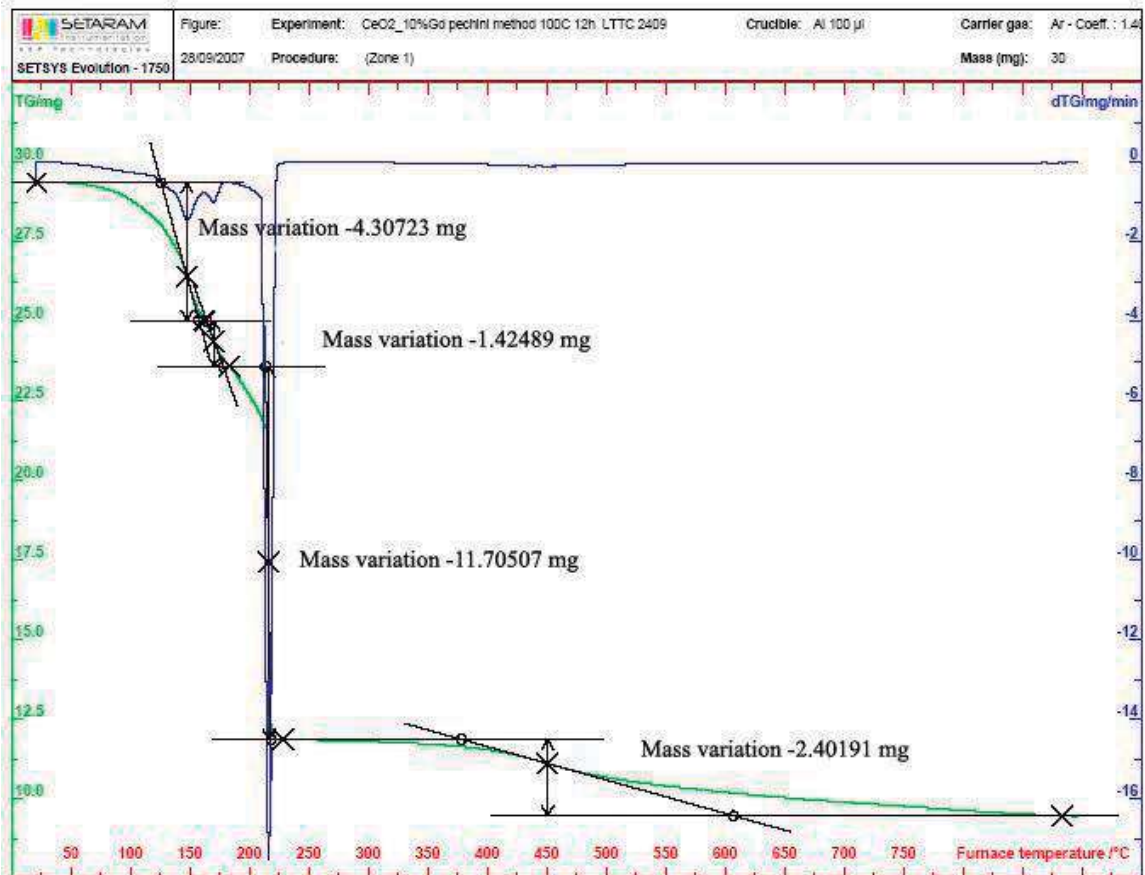
El primer paso es la formación del quelato, el cual inicia la distribución uniforme de los iones metálicos. El quelato experimenta una esterificación con el etilenglicol para crecer en una red polimérica. El agua en esta reacción de condensación se remueve por calentamiento, dejando una resina sólida la cual mantiene al cerio y al gadolinio o itrio en el estado original de alta dispersión. La resina entonces se calcina a una temperatura apropiada para producir partículas finas de óxidos. La

estructura polimérica se colapsa en el proceso de quemado y libera al cerio como CeO_2 con el Gd o el Y disueltos. Este es un método simple para obtener polvos ultrafinos de fase pura en unas pocas horas a una temperatura de 700 °C.

Los resultados de termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) del precursor polimérico preparado con una relación molar de ácido cítrico a etilenglicol de 1:2 y los cálculos detallados de pérdida de masa y temperatura se muestran en las figuras 5.1 y 5.2, para la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Gd.

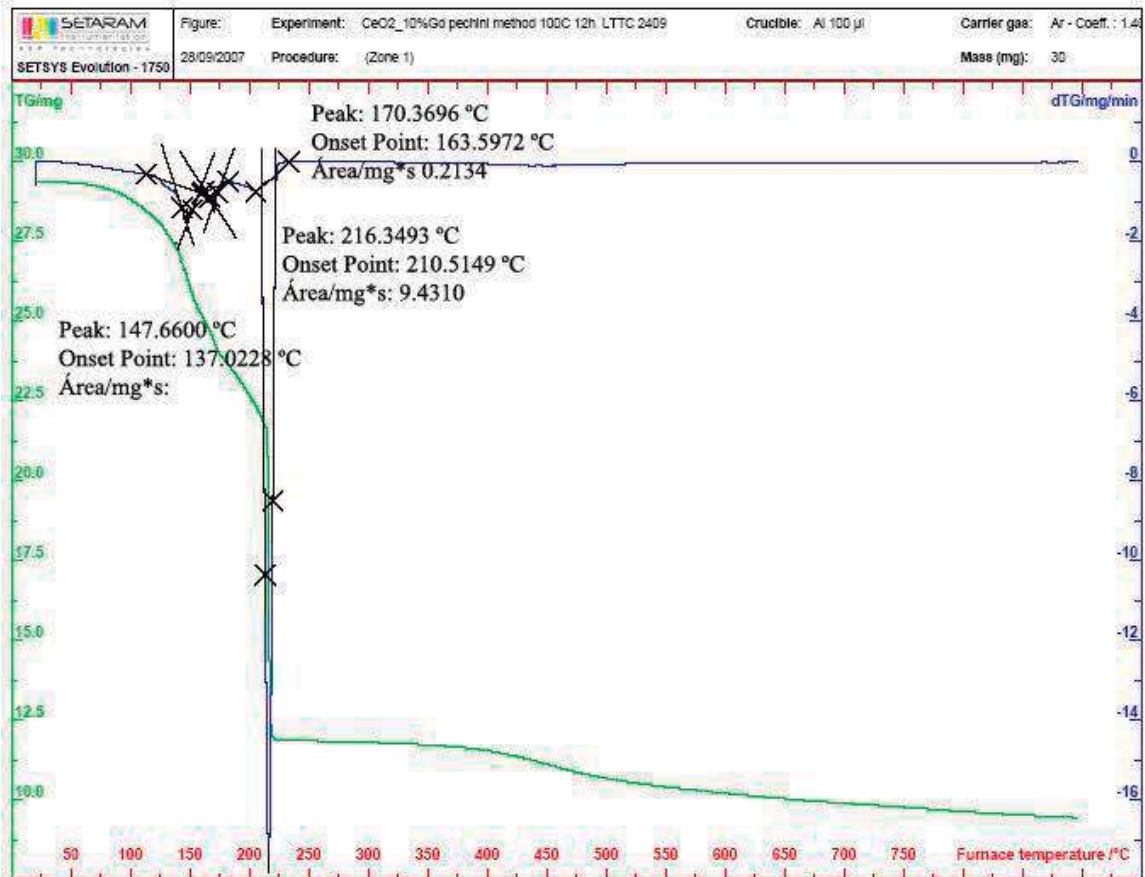
Se puede observar que la mayor pérdida en peso debido a la volatilización de los compuestos orgánicos y ocurre antes de los 250 °C, donde se aprecian tres intervalos de pérdida de masa significativos. La primera pérdida de masa que corresponde a un 14.69% seguida por una segunda pérdida de aproximadamente 4.86% del total ocurren en el rango de temperatura desde ambiente y hasta aproximadamente 185 °C que pueden deberse principalmente a la pérdida de agua como humedad. Estos dos cambios se registran como un evento exotérmico en la curva de calorimetría diferencial de barrido con un máximo a 181.5 °C. Posteriormente, la curva cae bruscamente con una pérdida que representa el 39.91% de la masa total inicial y que queda registrado como un evento endotérmico también muy marcado en la curva de CDB a 201.8 °C y que se atribuye a la evaporación del exceso de etilenglicol [60]. A temperaturas superiores, por encima de 250 °C, la masa se mantiene constante hasta alcanzar aproximadamente 400 °C. Sin embargo se observan dos picos exotérmicos en la curva de CDB en el rango de temperatura de 300-400°C debido a la descomposición del quelato precursor a compuestos óxidos y a la formación de carbonatos. A partir de esta temperatura es cuando tiene lugar la última pérdida de masa, que corresponde a un 7.17% de pérdida de la masa total. Esta última pérdida de masa estaría producida por alguna transformación de la estructura cristalina de la fase analizada, la cual se refleja como una serie de eventos

endotérmicos en la curva de calorimetría diferencial de barrido a las temperaturas de 684.7 °C y 955.3 °C, respectivamente. Este segundo proceso de pérdida de peso se considera como la descomposición del carbonato a CO₂ para formar los óxidos de cerio dopado con itrio y con gadolinio.



(a)

Figura 5.1. (a) Curva de termogravimetría (TG) donde se indican los cálculos de las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a éstas de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Gd.



(b)

Figura 5.1. (b) Curva de diferencial de termogravimetría (dTG) donde se indican los cálculos de las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a éstas de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Gd.

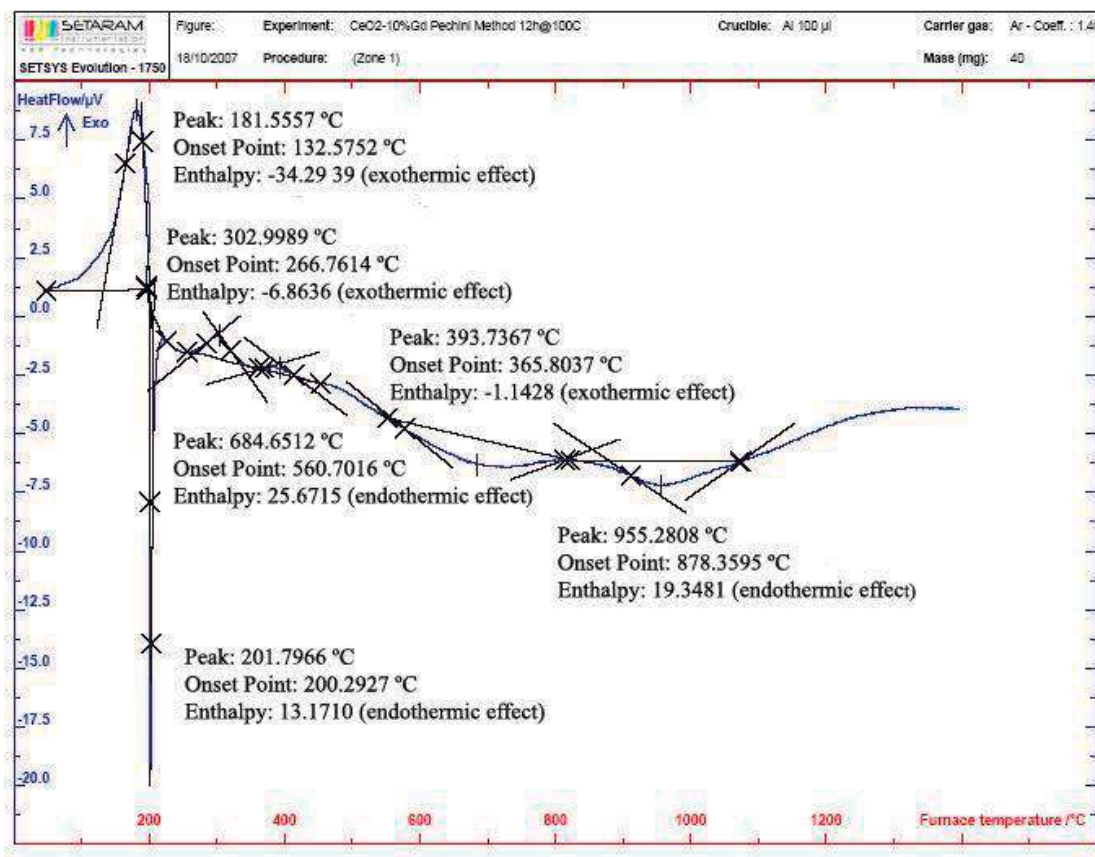
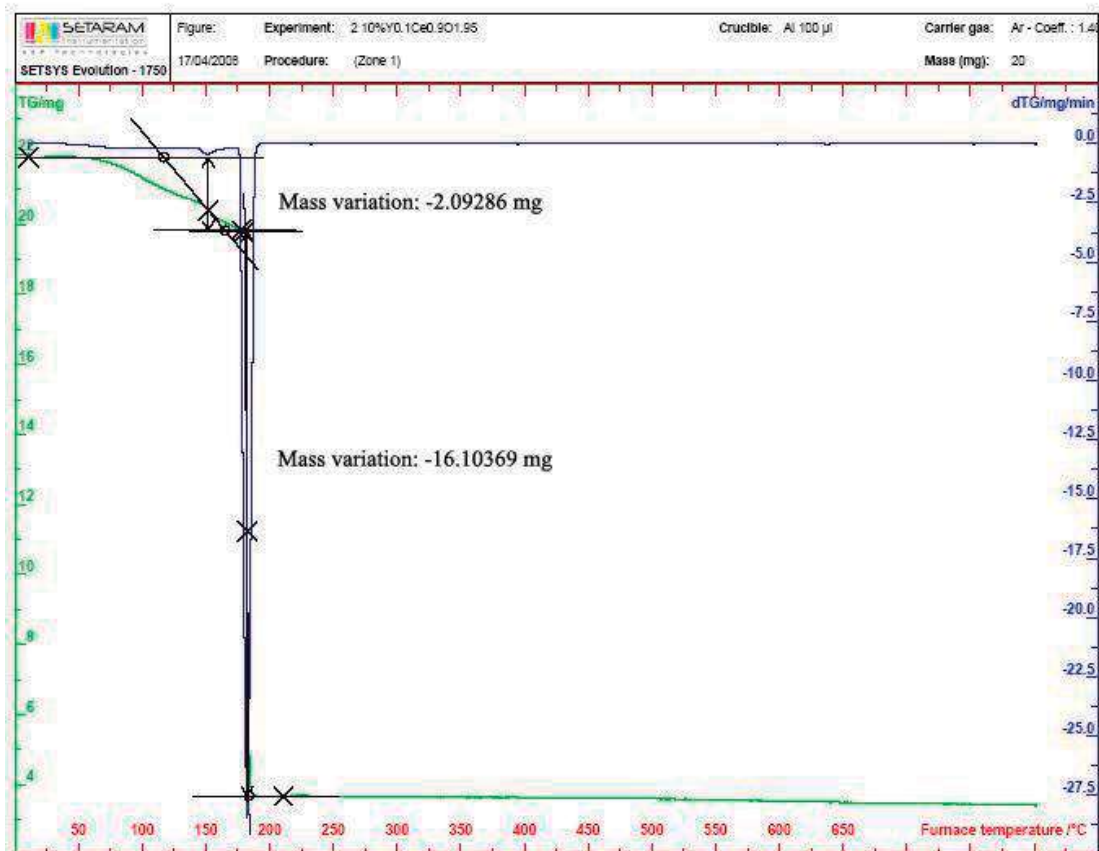


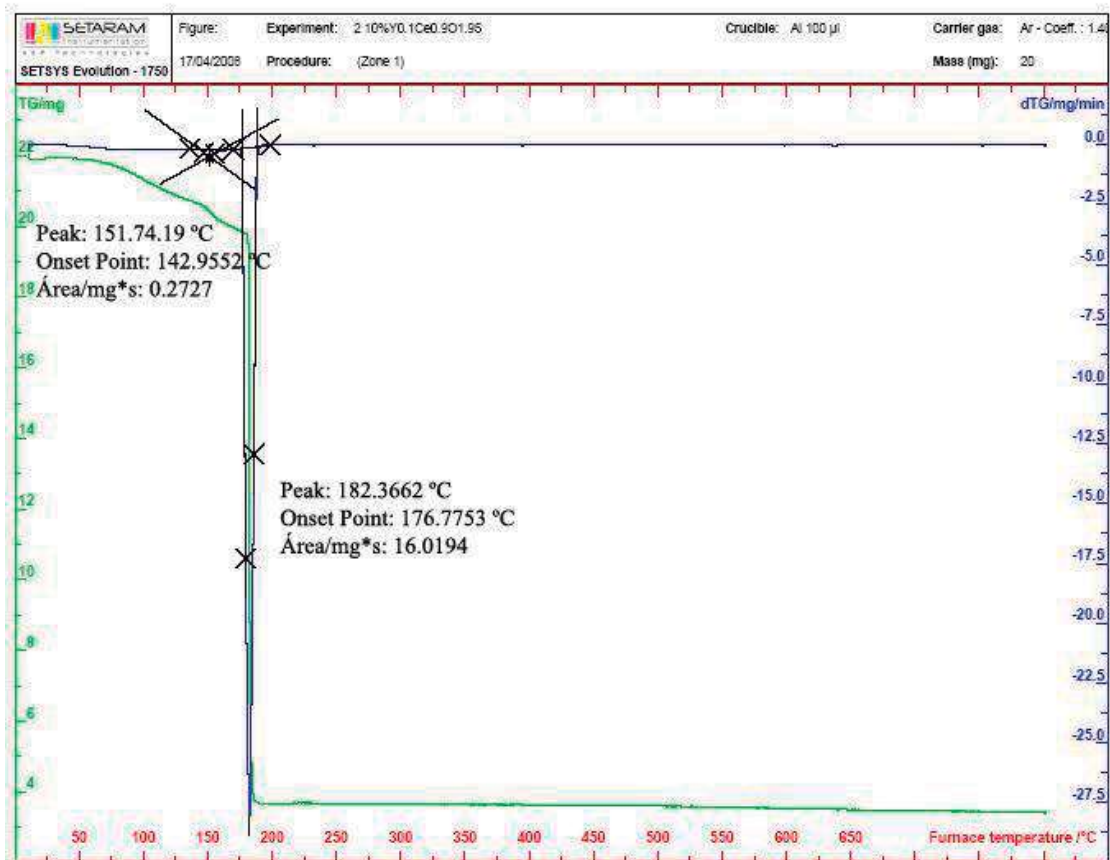
Figura 5.2. Curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB) donde se indican los cálculos de las temperaturas de los eventos endotérmicos y exotérmicos de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Gd.

En la figura 5.3 se presentan los resultados de termogravimetría y análisis térmico diferencial de termogravimetría para la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Y. A diferencia de la muestra dopada con Gd, aquí se observan solamente dos importantes pérdidas de masa de 9.51% y 73.20%, las cuales ocurren a 151.7 $^{\circ}\text{C}$ y 182.3 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Estas pérdidas en masa son consecuencia de la eliminación del agua que se encuentra en la resina obtenida como humedad y químicamente ligada, así como a la evaporación del exceso de etilenglicol.



(a)

Figura 5.3. (a) Curva de termogravimetría (TG) donde se indican los cálculos de las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a éstas de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Y.



(b)

Figura 5.3. (b) Curva de diferencial de termogravimetría (dTG) donde se indican los cálculos de las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a éstas de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Y.

5.2 Difracción de rayos X

Los polvos de óxido de cerio dopados con Gd e Y, obtenidos por sol-gel y después del secado a 100°C, se sometieron a tratamiento térmico a 1400°C por 2 h en aire en un horno de cámara Lindberg BlueM con el objetivo de obtener la fase cúbica tipo fluorita característica del óxido de cerio. Después del tratamiento térmico, los polvos obtenidos se analizaron por difracción de rayos X (Philips Diffractometer PW1710) con radiación Cu K α a 40kV, 20 mA, en un rango de 20 a 90° 2θ con un paso de 0.02° y tiempo de 1 s.

Las figuras 5.4(a) y 5.5(a) muestran los difractogramas de rayos X (DRX) de los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ y $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$, respectivamente, después del tratamiento térmico. De acuerdo a los análisis por difracción de rayos X, los polvos obtenidos están compuestos de una sola fase, independientemente de la concentración del dopante en el rango investigado. Los picos relacionados a fases aisladas de gadolinia o itria no se observan. Todos los polvos de las soluciones sólidas exhiben estructuras cristalinas tipo fluorita. La disolución del Gd_2O_3 y Y_2O_3 en la red cúbica tipo fluorita causa un desplazamiento de los picos de ceria hacia ángulos menores indicando la existencia de la solución sólida (figura 5.4(b) y (c), y figura 5.5(b) y (c)). Esto coincide con los cambios en el parámetro de red, a (figuras 5.6 y 5.7). El desplazamiento gradual de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) (principales reflexiones de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 34-0394 ^[61]) hacia ángulos menores a medida que incrementa el contenido de Gd^{3+} , revela la expansión de la red cúbica tipo fluorita del óxido de cerio. Todos los picos en los patrones de DRX fueron indexados como estructuras cristalinas cúbicas tipo fluorita. Este resultado se atribuye al radio iónico del Gd^{3+} (1.053 Å, en coordinación octaédrica) ^[33], el cual es mayor que el radio iónico del Ce^{4+} (0.97 Å, en coordinación octaédrica). De esta manera, dopado con un ión Gd^{3+} de mayor tamaño y con el incremento en la

concentración del dopante, se seguirá agrandando la celda unitaria y el parámetro de red medido (a) de la ceria dopada (figura 5.6) contra el contenido de Gd^{3+} obedece la Ley de Vegard.

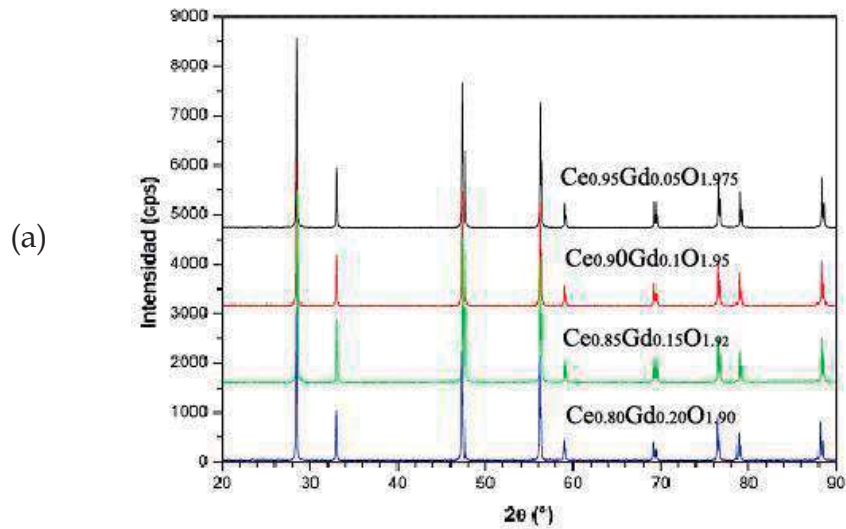


Figura 5.4. (a) Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a $1400^\circ C$ por 2 h.

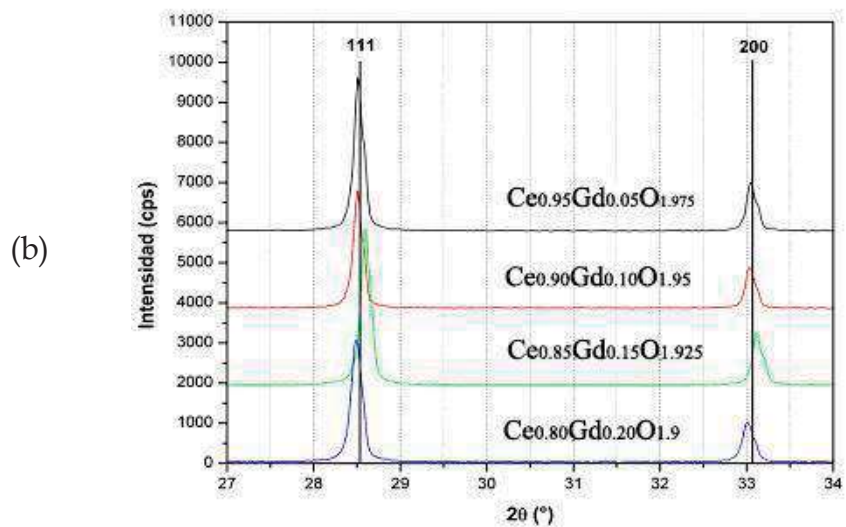


Figura 5.4. (b) Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a $1400^\circ C$ por 2 h.

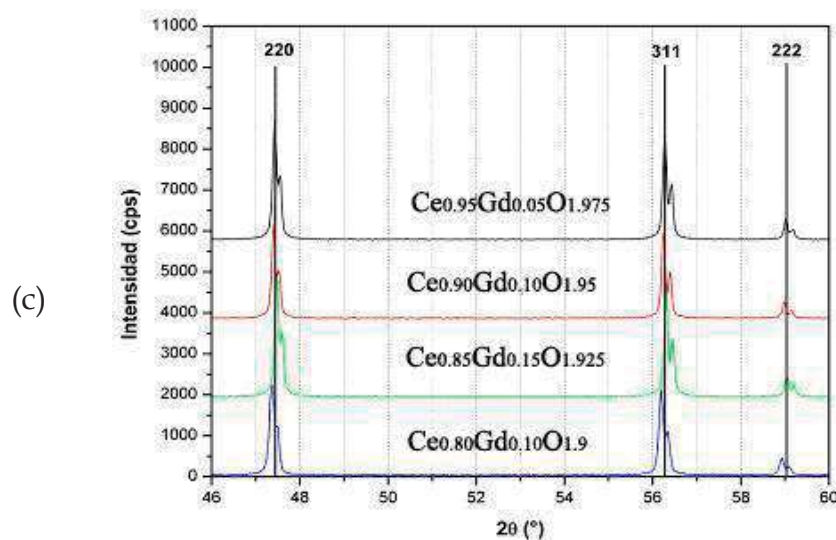


Figura 5.4. (c) Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a 1400°C por 2 h.

En el caso de los polvos de óxido de cerio dopado con itrio, el desplazamiento gradual de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) (principales reflexiones de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 34-0394 ^[61]) hacia ángulos menores a medida que incrementa el contenido de Y^{3+} , no presenta una tendencia bien marcada. Para contenidos de 10 y 20% mol se observa un desplazamiento hacia ángulos menores, es decir la celda unitaria se expande, pero no de una manera inversamente proporcional, y a 5 y 15 %mol las reflexiones ocupan el mismo ángulo 2θ en el patrón de difracción. Se esperaría que como en el caso del Gd^{3+} que hubiera una expansión de la celda cúbica con el incremento en el contenido de Y^{3+} , ya que su radio iónico (1.0019 \AA , en coordinación octaédrica) ^[33] es ligeramente mayor que el radio iónico del Ce^{4+} (0.97 \AA , en coordinación octaédrica). Sin embargo, debido a la cercanía de los radios iónicos entre los cationes de Y^{3+} y Ce^{4+} no se observa el mismo efecto como con Gd^{3+} , y por lo tanto tampoco sigue la ley de Vegard.

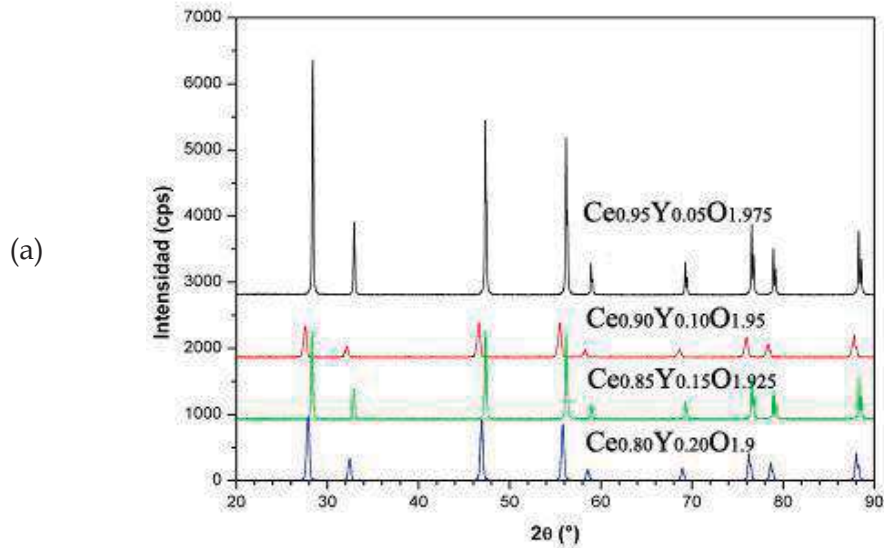


Figura 5.5. (a) Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a 1400°C por 2 h.

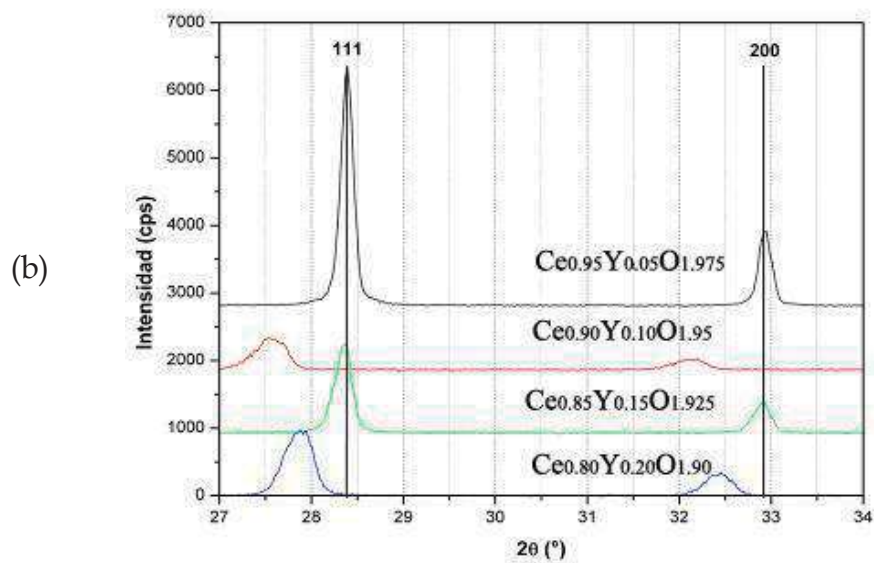


Figura 5.5. (b) Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a 1400°C por 2 h.

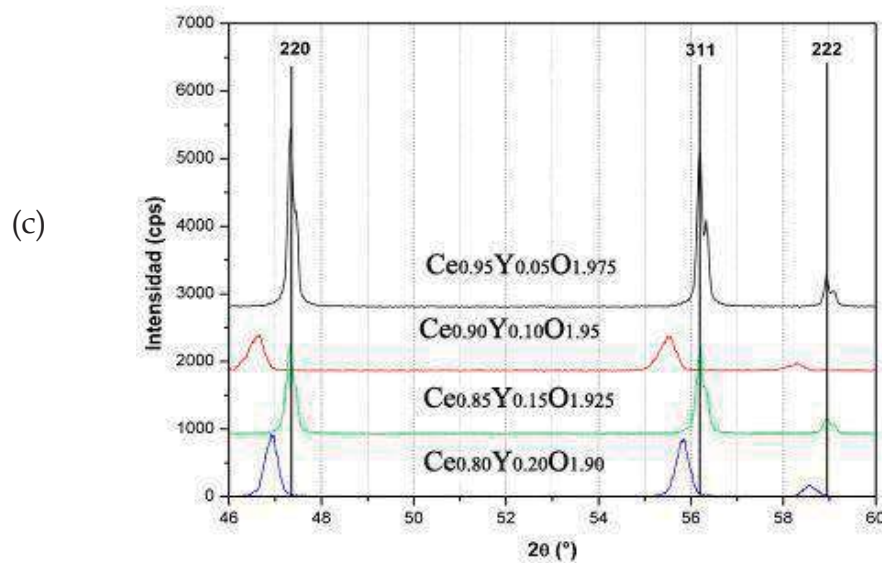


Figura 5.5. (c) Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a 1400°C por 2 h.

La ley de Vegard ha sido utilizada extensamente en mineralogía, metalurgia y ciencia de los materiales en las pasadas seis décadas. De acuerdo a esta ley, los parámetros de las celdas unitarias deberían variar linealmente con la composición para una solución sólida sustitucional continua en la cual los átomos o iones que se sustituyen están distribuidos al azar. Aunque la ley fue postulada sobre evidencias empíricas, varios casos de desviaciones positivas y negativas de esta ley han sido documentados. Sus fundamentos teóricos no han sido críticamente explorados. La desviación de la ley de Vegard se espera aún para las soluciones termodinámicamente ideales cuando hay una diferencia significativa en parámetros de red de los componentes puros. La ley debería ser reclasificada como una aproximación válida para condiciones específicas. La aproximación es válida para soluciones ideales cuando los parámetros de red de los componentes puros difieren por menos de 5%. Para soluciones sólidas con desviaciones positivas de la idealidad, siempre habrá desviaciones positivas de la ley de Vegard. Para

soluciones sólidas con desviaciones negativas moderadas de la idealidad, la desviación positiva de la linealidad de los parámetros de red causada por una desigualdad en tamaño puede ser compensada por la atracción interactiva entre los componentes, resultando conforme a la ley de Vegard [62].

La ley [63,64] establece que los parámetros cristalográficos de una solución sólida sustitucional continua varían linealmente con la concentración a temperatura constante cuando la naturaleza del enlace es similar al de las fases constituyentes. Se entiende en contexto que los átomos sustitucionales están estadísticamente distribuidos. El parámetro de red está controlado por el tamaño relativo de los átomos o especies intercambiados. Esta ley ha sido ampliamente utilizada para cálculos de densidad y para estimar la composición de las soluciones sólidas a partir de datos de difracción. La expresión matemática más simple de la ley de Vegard para una solución binaria A- B se representa en la ecuación 5.1:

$$a = a_A^{\bullet}(1 - x) + a_B^{\bullet}(x) \quad (5.1)$$

donde $x = x_B$ es la fracción molar del componente B, a es el parámetro de red teórico y a_A^{\bullet} y a_B^{\bullet} son los parámetros de red de los componentes puros A y B, respectivamente.

La falta de bases teóricas y las desviaciones observadas experimentalmente en varios sistemas sugieren que la ley de Vegard no es una regla o generalización la cual describe la variación de los parámetros de red dentro de los límites de la incertidumbre experimental aún para soluciones sólidas sustitucionales ideales con distribución estadística de los átomos. La ley de Vegard no es universal como las leyes de la termodinámica ni aplicable en un contexto idealizado como la ley de Raoult [62]. Sin embargo, la ley de Vegard puede considerarse como una herramienta confiable para validar un modelo propuesto para la estructura de una solución sólida para sustituciones tanto isovalentes como heterovalentes [65].

Una gráfica del parámetro de red como una función del incremento en el contenido (x) del catión más grande Gd^{3+} , en la figura 5.6, muestra un comportamiento lineal ($R = 0.98427$) de acuerdo con la Ley de Vegard. Un ajuste de las constantes de red cúbicas para $x = 0$ hasta 0.2 proporciona la siguiente ecuación:

$$a(\text{Å}) = 5.41196 + 0.07508x \quad (5.2)$$

Los datos individuales se ajustan a la relación, en promedio, dentro del 0.00141 Å . Parte de la dispersión sin duda se origina de las pequeñas diferencias entre las composiciones actual y nominal de las muestras. Como nota, la constante de red de la fase cúbica con $x = 0.15$ ($a = 5.4301 \text{ Å}$) cae por arriba del ajuste de las constantes de red cúbicas restantes y no se incluyó en la gráfica ni en el ajuste lineal.

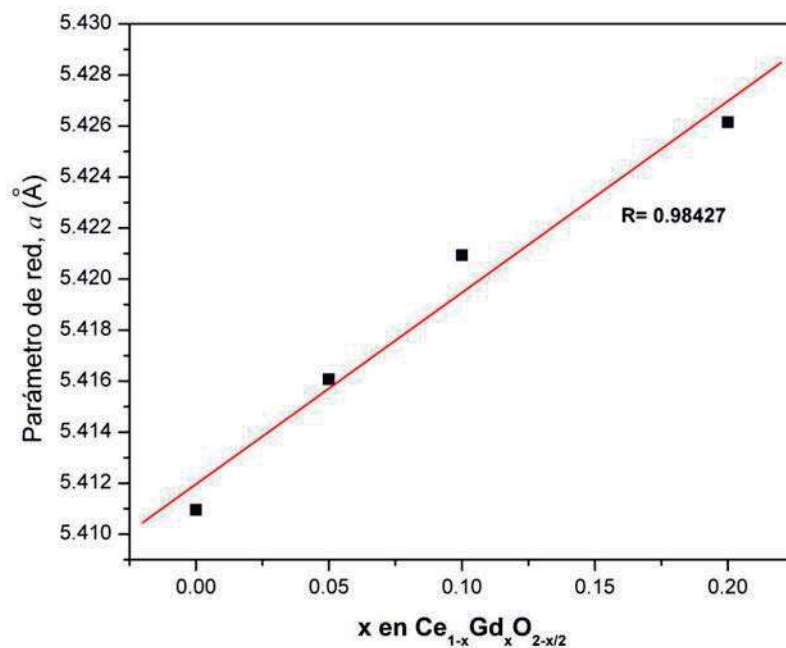


Figura 5.6. Variación de la constante de red cúbica del Ce^{+4} como una función del contenido de Gd^{3+} , x .

5.3 Espectroscopia Raman

Para la caracterización de las muestras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ y $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ con un porcentaje de 20% de dopante mediante espectroscopia Raman, se empleó un equipo Dilor micro-Raman modelo Labram equipado con un láser He-Ne de 20 mW, con longitud de onda de 632.8 nm.

En figura 5.7 podemos observar el espectro Raman del óxido de cerio puro con un pico intenso localizado a 470 cm^{-1} , el cual corresponde a una simetría F_{2g} que puede ser vista como un modo de vibración simétrica de los átomos de oxígeno alrededor de cada catión. Este modo de vibración es característico de la estructura de fluorita de óxidos metálicos [66].

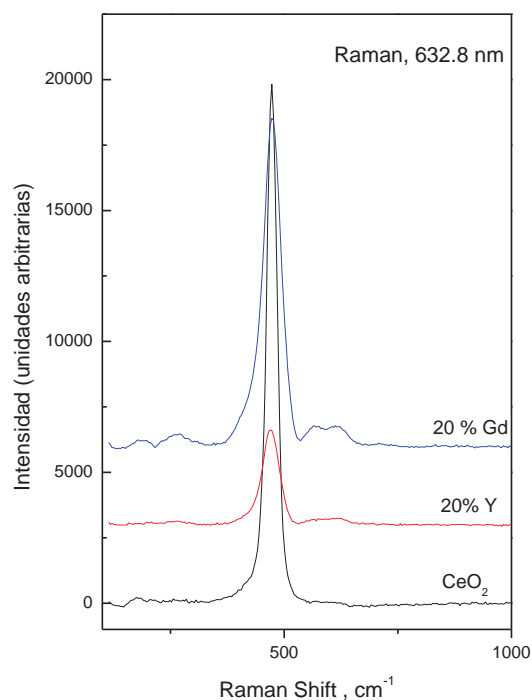


Figura 5.7. Espectro Raman del óxido de cerio puro y dopado al 20% con gadolinio y con itrio.

En la misma figura se presentan los espectros obtenidos para las muestras de óxido de cerio dopadas con 20% de gadolinio y 20% de itrio.

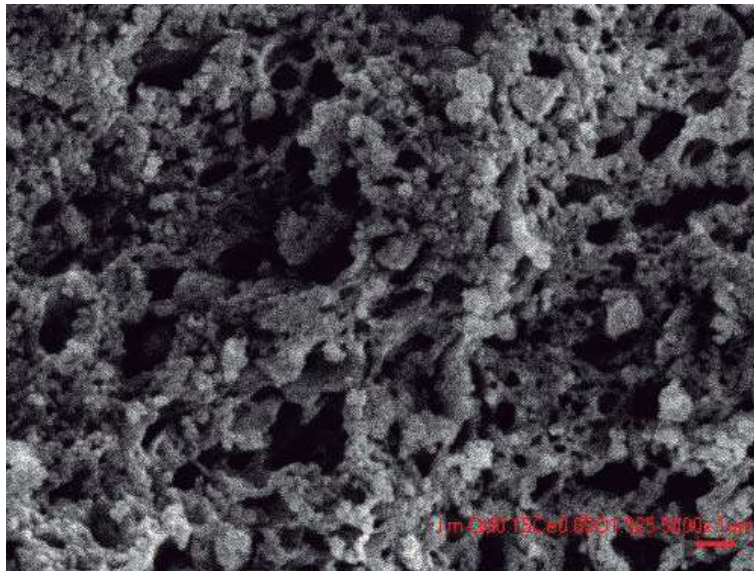
En el espectro que corresponde al 20% de itrio se observa de igual manera el pico intenso y simétrico a 470 cm^{-1} característico del óxido de cerio. Adicionalmente se aprecia la presencia un pico ancho y de baja intensidad a 590 cm^{-1} . En estudios realizados al dopar con La, Pr, Tb y Eu [66] se observa igualmente el pico ancho de baja intensidad a aproximadamente 570 cm^{-1} . No se encontró en la literatura referencias sobre el efecto de dopar con Y, pero podemos asumir que, igual que para los otros metales, este pico corresponde a la presencia de átomos de Y en la estructura del óxido de cerio.

En el espectro correspondiente al 20% de Gd, se observa que el pico característico del CeO_2 es asimétrico con respecto al pico del óxido de cerio puro. Este efecto ha sido observado en estudios similares y se atribuye a la formación de vacancias de oxígeno [66]. Además del pico característico del CeO_2 , se observa también un pico ancho y de baja intensidad localizado en aproximadamente 565 cm^{-1} y el cual corresponde a la presencia de Gd en la estructura cristalina del óxido de cerio.

5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

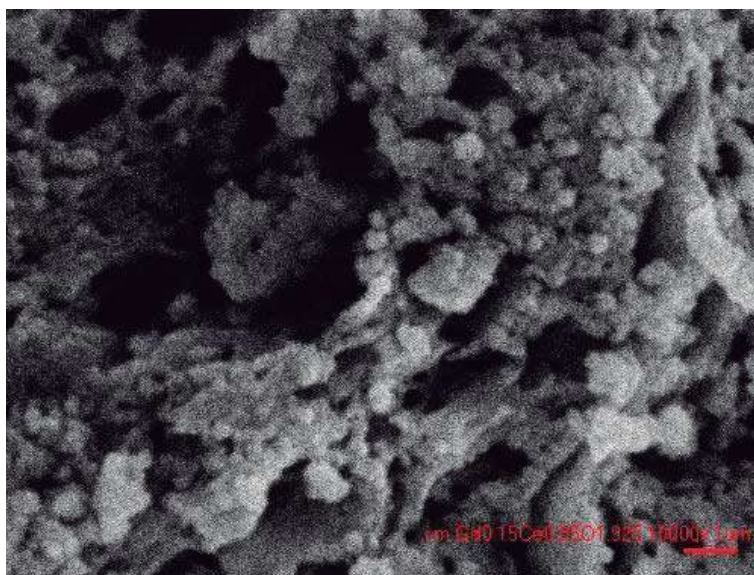
A través del microscopio electrónico de barrido (MEB) pudimos obtener información morfológica de las muestras de óxido de cerio dopado con gadolinio y con itrio para lo cual se utilizó un equipo JEOL JSM-6400.

Las imágenes MEB tomadas a las muestras de óxido de cerio dopado con 15% de gadolinio y 10% de itrio se muestran en las figuras 5.8 y 5.9. En el MEB de la muestra que contiene gadolinio se puede apreciar la formación de aglomerados, con partículas de tamaño menor a una micra de forma esférica y semiesférica, los cuales además presentan porosidad. En la muestra dopada con itrio podemos observar que los óxidos forman una red que presenta también porosidad.



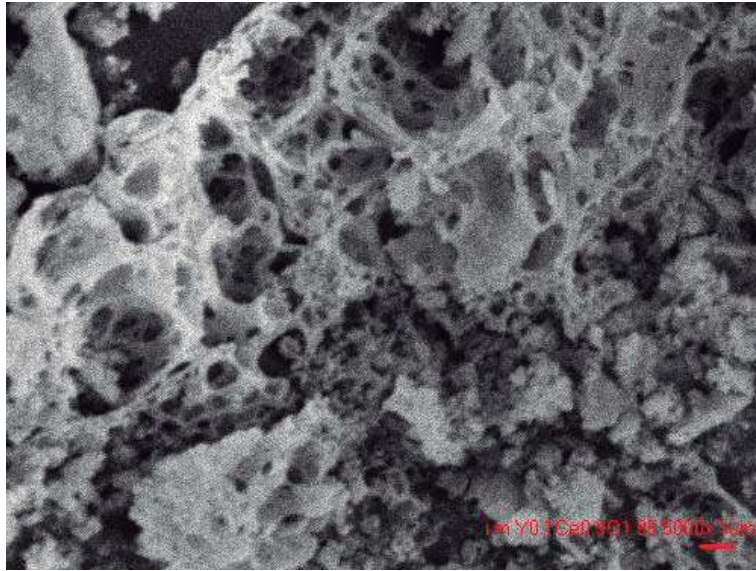
(a)

Figura 5.8. (a) MEB del óxido de cerio dopado con 15% de gadolinio (5000x).



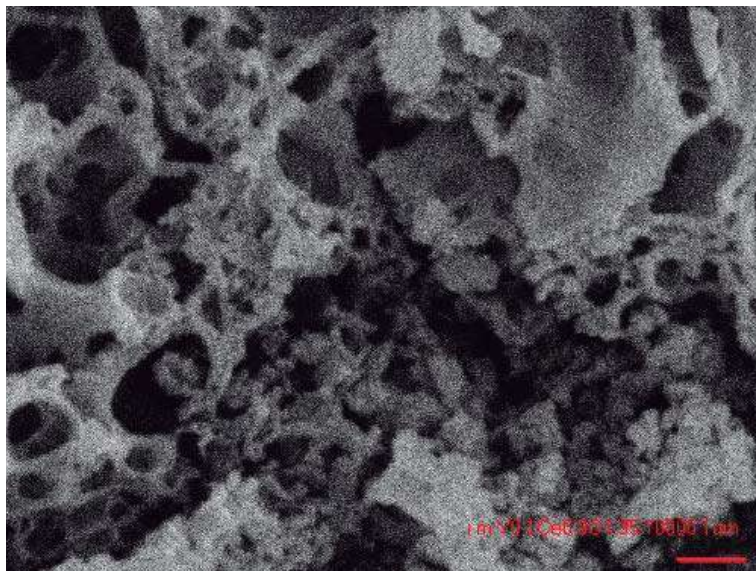
(b)

Figura 5.8. (b) MEB del óxido de cerio dopado con 15% de gadolinio (10000x).



(a)

Figura 5.9. MEB del óxido de cerio dopado con 10% de itrio (5000x).



(b)

Figura 5.9. (b) MEB del óxido de cerio dopado con 10% de itrio (10000x).

Además de las imágenes MEB se realizó un microanálisis químico semicuantitativo. Las figuras 5.10 y 5.11 muestran los espectros de las muestras analizadas, en los cuales podemos observar que los polvos obtenidos son de alta pureza, debido a que solo se presume la presencia de oxígeno, cerio y gadolinio o itrio según sea el caso.

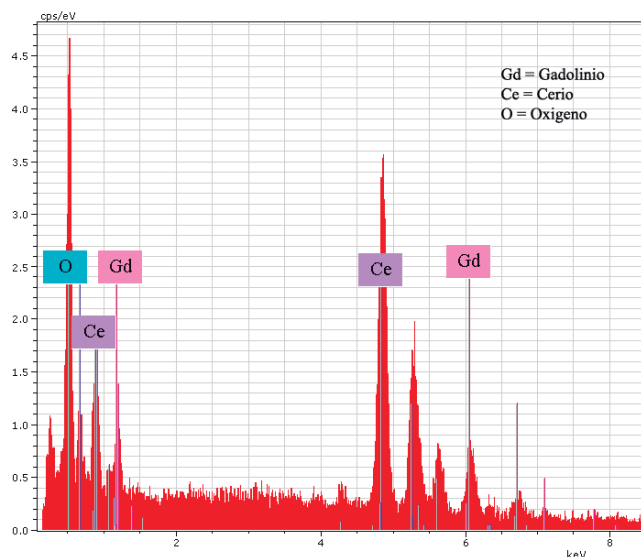


Figura 5.10. Espectro de energía dispersiva de la muestra $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

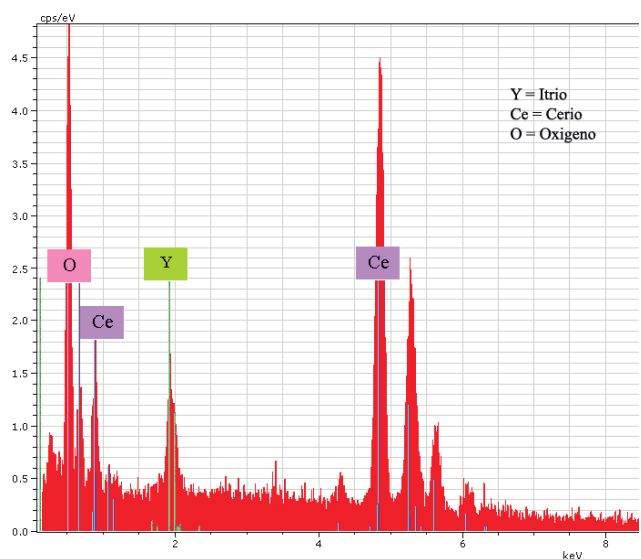


Figura 5.11. Espectro de energía dispersiva de la muestra $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$

También se realizó la adquisición y cuantificación de compuestos y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla III. Cuantificación en % masa del $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, obtenido por MEB.

$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$			
Element	series	[wt.%]	[norm.wt.%]
Oxygen	K-series	21.1237757	19.2526835
Cerium	L-series	67.5246845	61.5435139
Gadolinium	L-series	21.0701442	19.2038026
	Sum:	109.718604	100

La muestra que contiene 20% gadolinio tiene un porcentaje en masa teórico de 17.4761% de oxígeno, 64.4434% de cerio y 18.0804% de gadolinio, que comparando con los resultados anteriores se puede considerar como aceptable la cantidad de dopante en la muestra, ya que solo existe una desviación de aproximadamente 1 a 3% en masa de los compuestos. De igual modo ocurre con la muestra analizada de itrio al 10%, donde consideramos un porcentaje en masa teórico de 18.7652% de oxígeno, 75.8844% de cerio y 5.3502% de itrio, que comparando con los resultados mostrados en la tabla IV, se observan porcentajes reales muy cercanos a los porcentajes teóricos, con desviaciones de 1 a 3%.

Tabla IV. Cuantificación en % masa del $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$, obtenido por MEB.

$Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$			
Element	series	[wt.%]	[norm.wt.%]
Oxygen	K-series	21.0508337	20.3417436
Cerium	L-series	3.93701207	75.8538612
Gadolinium	L-series	78.4980408	3.80439517
	Sum:	103.485887	100

Aunque los microanálisis químicos obtenidos por MEB son semicuantitativos, podemos considerar como aceptable la cantidad de dopante en cada una de las muestras analizadas.

CAPÍTULO VI

Conclusiones y trabajo futuro

1. La técnica sol-gel a partir del proceso Pechini permite obtener soluciones sólidas de óxido de cerio dopado con itrio y con gadolinio de la forma $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ y $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$, a bajas temperaturas produciendo un ahorro de energía y tiempo de procesamiento respecto a métodos de reacción convencionales.
2. En el análisis de difracción de rayos X se observó un desplazamiento de los picos del óxido de cerio hacia ángulos menores, lo que indica la existencia del itrio y del gadolinio dentro de la red cristalina.
3. Los cálculos del parámetro de red revelan que a medida que incrementa el contenido de Gd^{3+} , se produce la expansión de la red cúbica tipo fluorita del óxido de cerio debido al radio iónico del Gd^{3+} (1.053 Å), el cual es mayor que el radio iónico del Ce^{4+} (0.97 Å).
4. En el caso de los polvos de óxido de cerio dopado con itrio, el desplazamiento de los picos del óxido de cerio no presenta una tendencia bien marcada. Para contenidos de 10 y 20% mol se observa un desplazamiento hacia ángulos menores, es decir la celda unitaria se expande, pero no de una manera inversamente proporcional, y a 5 y 15 %mol las reflexiones ocupan el mismo ángulo 2θ en el patrón de difracción. Debido a la cercanía de los radios iónicos entre los cationes de Y^{3+} y Ce^{4+} no se observa el mismo efecto como con Gd^{3+} .

5. A través de la espectroscopia Raman pudimos observar un pico intenso a 470 cm^{-1} característico del óxido de cerio, para las muestras dopadas con 20% de itrio y 20% de gadolinio. Adicionalmente en el espectro de gadolinio se aprecia la presencia un pico ancho y de baja intensidad aproximadamente 565 cm^{-1} y en el espectro de itrio a 590 cm^{-1} , ambos picos suponen la presencia de gadolinio e itrio en la estructura del óxido de cerio.

6. A través de un análisis químico mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se observó que sólo se encuentran los elementos deseados.

Para futuros trabajos sobre el tema, se hacen las siguientes recomendaciones:

1. Con los polvos obtenidos formar pastillas y realizar pruebas de porosidad y densidad.

2. Medir la conductividad iónica de los compuestos a partir de las pastillas cilíndricas sinterizadas. Estas pruebas se realizarán en una celda de conductividad (ProboStat™) acoplado a un horno de 1200°C de temperatura máxima y mediante un espectroscopio de impedancias.

3. Realizar mediciones de propiedades ópticas como índice de reflexión, absorción, transmisión, entre otras.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Proceso Sol-gel.	11
Figura 2.3	Esquema de una celda combustible convencional empleando iones oxígeno conductores en el electrolito.	16
Figura 2.4	Conductividad iónica de algunos de los más prometedores óxidos conductores iónicos en función del inverso de la temperatura.	26
Figura 2.5	Estructura del óxido tipo fluorita (AO_2). Las esferas rojas representan a los sitios del catión tetravalente A y las esferas azules los sitios del oxígeno.	29
Figura 2.6	Formación de vacancias en la red cristalina del óxido de cerio por sustitución del ión Ce^{4+} por un ión trivalente.	30
Figura 2.7	Conductividad isotérmica de algunas soluciones sólidas de ceria a temperaturas próximas a 200°C .	32
Figura 2.8	Sistema $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ de $900^\circ\text{-}1700^\circ\text{C}$.	33
Figura 2.9	Las principales fuentes de portadores iónicos en óxidos y sus respectivas movilidades compiladas de la literatura.	36
Figura 2.10	La correlación de la composición, microestructura, procesamiento, y conductividad eléctrica en materiales policristalinos bajo temperatura y atmósfera circundante dados.	36
Figura 2.11	Ilustración de una gráfica de impedancia típica para una muestra policristalina con circuito equivalente.	40
Figura 4.1	Procedimiento Experimental para la obtención de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$.	49

Figura 4.2	Procedimiento Experimental para la obtención de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$.	51
Figura 4.3	Componentes de una termobalanza.	54
Figura 4.4	Esquema general de un instrumento típico CDB.	56
Figura 4.5	Grafica del calor absorbido por el polímero en función de la temperatura.	58
Figura 4.6	Grafica del calor absorbido en función de la temperatura (transición vítrea).	58
Figura 4.7	Grafica del calor absorbido en función de la temperatura (cristalización).	59
Figura 4.8	Grafica del calor absorbido en función de la temperatura (fusión).	60
Figura 4.9	Termograma diferencial completo.	61
Figura 4.10	La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase.	62
Figura 4.11	William Henry Bragg (derecha) y William Lawrence Bragg (izquierda).	63
Figura 4.12	Cuando el ángulo de desviación es 2θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva o destructiva.	64
Figura 4.13	C.V. Raman.	67
Figura 4.14	Diagrama energético.	68
Figura 4.15	Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.	70
Figura 4.16	Esquema de un MEB.	72
Figura 4.17	MEB generada por electrones secundarios.	73
Figura 4.18	MEB generada por electrones retrodispersados.	74

Figura 4.19	Espectro de radiación (análisis químico) obtenido por MEB.	74
Figura 5.1 (a)	Curva de termogravimetría (TG) donde se indican los cálculos de las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a éstas de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Gd.	78
Figura 5.1 (b)	Curva de diferencial de termogravimetría (dTG) donde se indican los cálculos de las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a éstas de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Gd.	79
Figura 5.2	Curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB).	80
Figura 5.3 (a)	Curva de termogravimetría (TG) donde se indican los cálculos de las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a éstas de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Y.	81
Figura 5.3 (b)	Curva de diferencial de termogravimetría (dTG) donde se indican los cálculos de las pérdidas de masa y las temperaturas asociadas a éstas de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de Y.	82
Figura 5.4 (a)	Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a 1400°C por 2 h.	84
Figura 5.4 (b)	Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a 1400°C por 2 h.	84
Figura 5.4 (c)	Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a 1400°C por 2 h.	85

Figura 5.5 (a)	Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a $1400^{\circ}C$ por 2 h.	86
Figura 5.5 (b)	Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a $1400^{\circ}C$ por 2 h.	87
Figura 5.5 (c)	Difractogramas de los polvos de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ obtenidos por sol-gel y tratados térmicamente a $1400^{\circ}C$ por 2 h.	87
Figura 5.6	Variación de la constante de red cúbica del Ce^{+4} como una función del contenido de Gd^{3+} .	89
Figura 5.7	Espectro Raman del óxido de cerio puro y dopado al 20% con gadolinio y con itrio.	90
Figura 5.8 (a)	MEB del óxido de cerio dopado con 15% de gadolinio (5000x).	92
Figura 5.8 (b)	MEB del óxido de cerio dopado con 15% de gadolinio (10000x).	92
Figura 5.9 (a)	MEB del óxido de cerio dopado con 10% de itrio (5000x).	93
Figura 5.9 (b)	MEB del óxido de cerio dopado con 10% de itrio (10000x).	93
Figura 5.10	Espectro de energía dispersiva de la muestra de óxido de cerio dopado con 20% de gadolinio obtenido por MEB.	94
Figura 5.11	Espectro de energía dispersiva de la muestra de óxido de cerio dopado con 10% de itrio obtenido por MEB.	94

LISTA DE TABLAS

Tabla I.	Técnicas para preparación de polvos cerámicos.	10
Tabla II.	Tipos de celdas combustibles.	20
Tabla III.	Cuantificación en %masa del $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, obtenido por SEM.	95
Tabla IV.	Cuantificación en %masa del $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, obtenido por SEM.	95

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. David W. R., **Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in desing**, Second Edition.
2. Alessandro T., **Catálisis by Ceria and Related Materials**, Vol. 2, Ed. Imperial College Press.
3. C. Jeffrey B., George W. S., **Sol-Gel Science**, Ed. Academic Press.
4. Larry L. Hench, Jon K. West, **The sol-gel process**, Department of materials science and engineering, University of Florida .
5. S. M. Montemayor, L.A. García Cerda, **Uso de una resina polimérica en la formación de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice**, *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*, 17 (2), pp. 21-24, 2004.
6. R. Zhang, Jim Y. Lee, Z. L. Liu, **Pechini process-derived tin oxide and tin oxide-graphite composites for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources*, 112, pp. 596-605, 2002.
7. Z. S. Peng, Z. Q. Hua, Y. N. Li, **Synthesis and Properties of the Bi-Based Superconducting Powder Prepared by the Pechini Process**, *Journal of Superconductivity*, 11 (6), pp. 749-754, 1998.
8. V. Agarwal, M. Liu, **Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process**, *Journal of Materials Science*, 32, pp. 619-625, 1997.
9. Sossina M. H., **Materials for fuel cells**, *Materialstoday*, 6 (3), pp. 24-29, 2003.
10. Raymond C., **Química**, Sexta Edición, Ed. McGraw-Hill.
11. www.claudio-otero.cl/fuel-cells.
12. www.worldwide.fuelcells.org

-
13. T. S. Zhang, J. Ma, H. Cheng, **Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions**, *Materials Research Bulletin*, 41 (3), pp.563-568, 2006.
 14. Kondakindi R. R., Kunal K., **Sinterability, Mechanical, Microstructural, and Electrical Properties of Gadolinium-Doped Ceria Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells**, *Journals of Electroceramics*, 15 (1), pp. 45-56, 2005.
 15. L. Aneflous, S. Villain, J. R. Gavarri, **Elaboration and characterization of europium doped ceria solid solutions**, *Journal de Physique*, 123, pp. 35-39, 2005.
 16. Ding R., Toshiyuki M., Fei Y., **Microstructures and electrolytic properties of yttrium-doped ceria electrolytes: Dopant concentration and grain size dependences**, *Applied Physics Letters*, 89 (17), 171911, 2006.
 17. Martín G. B., Diego G. Lamas, Noemí E. W., **Enhanced Ionic Conductivity in Nanostructured, Heavily Doped Ceria Ceramics**, *Advanced Functional Materials*, 16 (1), pp. 107-113, 2006
 18. Stephen J. S., John A. K., **Oxygen ion conductors**, *Materialstoday*, 6(3), pp. 30-37, 2003.
 19. David. A. A., Sergei I. S., Natalia V. S., **Optimization of ionic conductivity in doped ceria**, *Applied Physics Letters*, 103 (10), pp. 3518-3521, 2006.
 20. Dong-Suk K., Pyeong-Seok C., Jong-Heun L., **Improvement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria via post-sintering heat treatment**, *Solid State Ionics*, 177 (19-25), pp. 2125-2128, 2006.
 21. J. F. Q. Rey, E. N. S. Muccillo, **Lattice parameters of yttria-doped ceria solid electrolytes**, *Jornal of the European Ceramic Society*, 24(6), pp. 1287-1290, 2004.
 22. Ding R., Toshiyuki M., Fei Y., **Oxygen vacancy ordering in heavily rare-earth-doped ceria**, *Applied Physics Letters*, 89 (17), 171911, 2006.
-

-
23. Feng-Yun W., Songying C., Soofin C., **Gd⁺³ and Sm⁺³ co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells**, *electrochemistry communications*, 6 (8), pp. 743-746, 2004.
 24. Michael D. Hill, **Phase Equilibria Diagrams for Solid Oxide Fuel Cells**, The American Ceramic Society (ACerS), National Institute of Standards and Technology (NIST), Fig. 93-054, 2006.
 25. H.L. Tuller, in: O.T. Sørensen (Ed.), **Nonstoichiometric Oxides**, Academic Press, New York, 1981.
 26. R.W. Vest, J.M. Honing, in: N.M. Tallan (Ed.), **Electrical Conductivity in Ceramics and Glass**, Marcel Dekker, New York, 1974.
 27. Hui S., Roller J., Yick S., Zhang X., Decès-Petit C., Xie Y., Maric R., Ghosh D., **A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes**, *Journal of Power Sources*, 172 (2), pp. 493-502, 2007.
 28. S.C. Singhal, K. Kendall (Eds.), **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications**, Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, 2003.
 29. Inaba H., Tagawa H., **Ceria-based solid electrolytes**, *Solid State Ionics*, 83 (1-2), pp. 1-16, 1996.
 30. Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T., Arai H., **Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells**, *Solid State Ionics*, 52 (1-3), pp. 165-172, 1992.
 31. Yoshida H., Deguchi H., Miura K., Horiguchi M., Inagaki T., Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement, *Solid State Ionics*, 140 (3-4), pp. 191-199, 2001
 32. J.A. Kilner, in: R. Metselaar, H.J.M. Heijingers, J. Schoonman (Eds.), **Solid State Chemistry**, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 1982.
-

-
33. Kim D.J., Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure MO₂ Oxide [M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺] Solid Solutions, *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (8), pp. 1415-1421, 1989.
 34. John A. Dean, **Lange's Handbook of Chemistry**, Fifteenth Edition, McGraw-Hill, Inc., 1999.
 35. Kilner J.A., Brook R.J., **A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides**, *Solid State Ionics*, 6 (3), pp. 237-252, 1982.
 36. Catlow C.R.A., **Transport in doped fluorite oxides**, *Solid State Ionics*, 12, pp. 67-73, 1984.
 37. Ralph J.M., Kilner J.A., **Grainboundary conductivity enhancement in ceria-gadolina solid solution**, Proc. of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), Eds. U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tawaga and W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, pp. 1021-1030, 1997.
 38. Ralph J.M., Kilner J.A., Steele B.C.H., **Improving Gd-doped ceria electrolytes for low temperature SOFC**, in New Materials for Batteries and Fuel Cells, Eds. D.H. Doughty, L.F. Nazar, M. Arakawa, H.P. Brack and K. Naoi, MRS Symposium Proc., 575, pp. 309-314, 2000.
 39. Maricle D.L., Swarr T.E., Karavolis S., **Enhanced ceria – a low-temperature SOFC electrolyte**, *Solid State Ionics*, 52 (1-3), pp. 173-182, 1992.
 40. Zhang T., Zeng Z., Huang H., Hing P., Kilner J., **Effect of alumina addition on the electrical and mechanical properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} ceramics**, *Materials Letters*, 57 (1), pp. 124-129, 2002.
 41. Mishima Y., Mitsuyasu H., Ohtaki M., Eguchi K., **Solid oxide fuel cell with composite electrolyte consisting of samaria-doped ceria and yftria-stabilize zirconia**, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (3), pp. 1004-1007, 1998.
 42. Jang W.S., Hyun S.H., Kim S.G., **Preparation of YSZ/YDC and YSZ/GDC composite electrolytes by the tape casting and sol-gel dip-drawing coating**
-

-
- method for low-temperature SOFC**, *Journal of Materials Science*, 37 (12), pp. 2535-2541, 2002.
43. Inoue T., Setoguchi T., Eguchi K., Arai H., *Solid State Ionics*, 35 (3-4), pp. 285-291, 1989.
44. Tschope A., Birringer R., **Grain size dependence of electrical conductivity in polycrystalline cerium oxide**, *Journal of Electroceramics*, 7 (3), pp. 169-177, 2001.
45. Kosacki, B. Gorman, H.U. Anderson, in: T.A. Ramanarayanan, et. al. (Eds.), **Ionic and Mixed Conductors**, Vol. III, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998, p.631.
46. Donald R. Askeland, **Ciencia e Ingeniería de los Materiales**, Cuarta Edición, Ed. Thomson.
47. M. E. Nicho, **Ventanas Inteligentes**, *Hypatia, Revista de divulgación científico-tecnológica del gobierno del Estado de Morelos*, 18, 2007, pp.1-2.
48. Liu F., Wang C., **Optical properties of nanocrystalline ceria**, *Applied Optics*, 36 (13), pp. 2296-2298, 1997.
49. Hartridge, M. Ghanashy, **Optical constants of nanocrystalline Lanthanide-Doped Ceria**, *J. Phys. Chem Solids*, 59 (6), pp. 859-866, 1998.
50. Nilgun O., **Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films**, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68, pp. 391-400, 2001.
51. Z. S. Peng, Z. Q. Hua, Y. N. Li, Synthesis and Properties of the Bi-Based Superconducting Powder Prepared by the Pechini Process, *Journal of Superconductivity*, 11 (6), pp. 749-754, 1998.
52. L. Zhigang, W. Tiandiao, K. Xueya, **Synthesis and characterization of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by Pechini process**, *Rare Metals*, 25, pp. 7-11, 2006.
53. H. Nitani, T. Nakagawa, M. Yamanouchi, **XAFS and XRD study of ceria doped with Pr, Nd or Sm**, *Materials letters*, 58, pp. 2076-2081, 2004.
-

-
54. V. Rührup, H. Wiemhöfer, **Ionic Conductivity of Gd-and Y-Doped Ceria-Zirconia Solid Solutions**, pp. 916-922, 2006.
 55. Douglas A. Skoog, F. James Holler, **Principios de Análisis Instrumental**, Quinta Edición, Ed. McGraw Hill.
 56. James R. Robinson, **Principios de Análisis Instrumental**, Primera Edición, Ed. McGraw Hill.
 57. Differential Scanning Calorimetry, School of Polymers and High Performance Materials, University of Southern Mississippi, www.pslc.ws/spanish/dsc.htm
 58. Fundamentos de espectroscopia Raman , internet
 59. Microscopia Electronica de Barrido, www.uned.es
 60. Agarwal V., Liu M., **Preparation of bariumcerate-based thin films using a modified Pechini process**, *Journal of Materials Science*, 32, pp. 619-625, 1997.
 61. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.4, 2003.
 62. Jacob K.T., Raj S., Rannesh L., **Vegard's law: a fundamental relation or an approximation?**, *International Journal of Materials Research*, 98 (9), pp. 776-779, 2007.
 63. Vegard L., *Zeitschrift fur Physik*, 5 (1), pp. 17-26, 1921.
 64. Vegard L., *Zeitschrift für Kristallographie*, 67, pp. 239, 1928.
 65. Kostikova G.P., Kostikov Y. P., **Application of Vegard's law to the description of solid solutions**, *Inorganic Materials*, 29 (8), pp. 1136-1137, 1993.
 66. J. R. McBride, K.C. Hass, Raman and x-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb, *J. Appl. Phys.*, 76 (4), pp. 2435-2441, 1994.

APÉNDICE A

Un método utilizado ampliamente para determinar las dimensiones de la red de una fase cristalina a partir de la ubicación de los picos de un patrón de difracción es el método lineal de mínimos cuadrados introducido por Cohen ^[67] en 1935; Mueller ^[68] y col. (1960); Parrish y Wilson ^[69] (1967).

Últimamente, la popularidad del método Rietveld, el cual facilita las constantes de red como un subproducto, ha hecho al método de Cohen una técnica anticuada. A pesar de esto, algunas características peculiares del método de Cohen todavía lo hacen extremadamente útil en muchas aplicaciones de difracción de polvos en la Ciencia de los Materiales.

A.1 Mediciones precisas del parámetro de red

Muchas aplicaciones de difracción de rayos X requieren el conocimiento preciso del parámetro (o parámetros) de red del material bajo estudio. Por lo general, estas aplicaciones involucran soluciones sólidas; ya que el parámetro de red de una solución sólida varía con la concentración del soluto, la composición de una solución dada puede ser determinada de una medición de su parámetro de red. Los coeficientes de expansión térmica pueden también ser determinados, sin un dilatómetro, por mediciones del parámetro de red como una función de la temperatura en una cámara o difractómetro de alta temperatura. Debido a que, en general, un cambio en la concentración del soluto o temperatura produce solamente un pequeño cambio en el parámetro de red, mediciones del parámetro de red bastante precisas deben realizarse para medir estas cantidades con precisión. Se abordan primero las sustancias cúbicas, por ser las más simples, pero las conclusiones generales son válidas para materiales no cúbicos.

El proceso para medir un parámetro de red es muy indirecto, y es afortunadamente de tal naturaleza que se obtiene fácilmente una alta precisión. El

parámetro a de una sustancia cúbica es directamente proporcional al espaciamiento d de cualquier serie particular de planos de Bragg. Midiendo el ángulo de Bragg θ para hkl y usando la ley de Bragg para determinar d permite el cálculo de a . Pero es el $\text{sen}\theta$, no θ , el que aparece en la ley de Bragg. La precisión en d , o a , por lo tanto depende en la precisión en el $\text{sen}\theta$, una cantidad derivada, y no en la precisión en θ , la cantidad medida. Esto es oportuno porque el valor de $\text{sen}\theta$ cambia muy lentamente con θ en las proximidades de 90° , como se puede observar de la figura A.1. Por esta razón, un valor muy aproximado de $\text{sen}\theta$ puede obtenerse de una medición de θ el cual no es por sí mismo particularmente preciso, siempre que θ esté cerca de 90° . Por ejemplo, un error en θ de 1° conduce a un error en $\text{sen}\theta$ de 1.7 por ciento a $\theta = 45^\circ$ pero solamente 0.15 por ciento a $\theta = 85^\circ$. Dicho de otra manera, la posición angular de un rayo difractado es mucho más sensible a un cambio dado en el espaciamiento planar cuando θ es grande que cuando es pequeño.

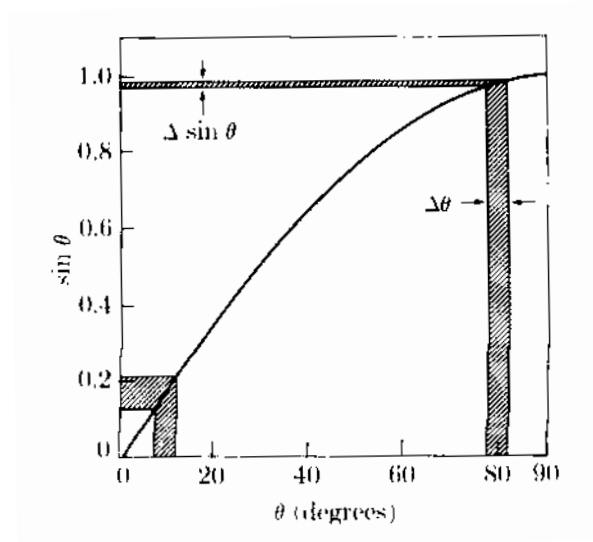


Figura A.1 La variación del $\text{sen}\theta$ con θ . El error en $\text{sen}\theta$ causado por un error en θ disminuye a medida que θ incrementa ($\Delta\theta$ exagerado).

El mismo resultado se deduce directamente de la diferenciación de la ley de Bragg con respecto a θ :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \Delta \theta \quad (\text{A.1})$$

Despreciando $\Delta \lambda$ resulta:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (\text{A.2})$$

En el sistema cúbico

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Por lo tanto

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (\text{A.3})$$

Ya que $\cot \theta$ se aproxima a cero a medida que θ se aproxima a 90° , $\frac{\Delta a}{a}$, el error fraccional en a causado por un error en θ , también se aproxima a cero a medida que θ se aproxima a 90° , o a medida que 2θ se aproxima a 180° . La clave para la precisión en las mediciones del parámetro de red por lo tanto se halla en el uso de rayos retro-reflejados teniendo valores 2θ tan cerca a 180° como sea posible.

Aunque el error en el parámetro de red desaparece a medida que 2θ se aproxima a 180° , los rayos difractados no pueden ser observados a este ángulo. Debido a que los valores de a calculados para las diversas líneas sobre el patrón se aproximan más estrechamente al valor verdadero a medida que 2θ incrementa, el verdadero valor de a debería ser encontrado graficando los valores medidos contra 2θ y extrapolando a $2\theta = 180^\circ$. Desafortunadamente, esta curva no es lineal y la extrapolación de una curva no-lineal no es exacta. Si los valores medidos de a son

graficados contra ciertas funciones de θ , no obstante, más que contra θ o 2θ directamente, la curva resultante es una línea recta la cual puede ser extrapolada con confianza.

A. 1.1. Método de Cohen

El valor más aproximado del parámetro de red de una sustancia cúbica se encuentra graficando el valor de a calculado para cada reflexión contra una función particular, la cual depende del aparato utilizado, y extrapolando a un valor a_0 a $\theta = 90^\circ$. Cohen ^[70] propuso que el método de mínimos cuadrados fuera utilizado para encontrar la mejor línea recta de manera que los errores aleatorios serían minimizados de una manera reproducible y objetiva.

Sistema cúbico

Suponer una sustancia cúbica. Entonces la ecuación

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = k \cos^2 \theta , \quad (\text{A.4})$$

define una posible función de extrapolación. En lugar de utilizar el método de mínimos cuadrados para encontrar la mejor línea recta sobre una gráfica de a contra el $\cos^2 \theta$, Cohen aplicó el método a los valores observados $\text{sen}^2 \theta$ directamente. Elevando al cuadrado la ley de Bragg ($\lambda = 2d \text{sen} \theta$) y tomando logaritmos en ambos lados, obtenemos

$$\ln \text{sen}^2 \theta = \ln \left(\frac{\lambda^2}{4} \right) - 2 \ln d \quad (\text{A.5})$$

La diferenciación da entonces

$$\frac{\Delta \text{sen}^2 \theta}{\text{sen}^2 \theta} = -2 \frac{\Delta d}{d} \quad (\text{A.6})$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación (A.4) el error en $\text{sen}^2 \theta$ varía con θ como:

$$\Delta \text{sen}^2 \theta = -2k \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta = D \text{sen}^2 2\theta \quad (\text{A.7})$$

donde D es una nueva constante. (Esta ecuación es válida solamente cuando la función de extrapolación $\cos^2 \theta$ es válida. Si alguna otra función de extrapolación es utilizada, la ecuación (A.7) debe ser modificada como corresponde). Ahora el valor verdadero de $\text{sen}^2 \theta$ para cualquier línea de difracción está dado por:

$$\text{sen}^2 \theta(\text{verdadero}) = \frac{\lambda^2}{4a_o^2} (h^2 + k^2 + l^2), \quad (\text{A.8})$$

donde a_o , el valor verdadero del parámetro de red, es la cantidad buscada. Pero

$$\text{sen}^2 \theta(\text{observado}) - \text{sen}^2 \theta(\text{verdadero}) = \Delta \text{sen}^2 \theta$$

$$\text{sen}^2 \theta - \frac{\lambda^2}{4a_o^2} (h^2 + k^2 + l^2) = D \text{sen}^2 2\theta,$$

$$\text{sen}^2 \theta = C\alpha + A\delta, \quad (\text{A.9})$$

donde

$$C = \frac{\lambda^2}{4a_o^2}, \quad a = (h^2 + k^2 + l^2), \quad A = \frac{D}{10}, \quad \text{y} \quad \delta = 10 \text{sen}^2 2\theta$$

(El factor 10 se introduce dentro de las definiciones de las cantidades A y δ únicamente para hacer los coeficientes de los diferentes términos en las ecuaciones normales del mismo orden de magnitud.)

Los valores experimentales de $\text{sen}^2\theta$, α , y δ se sustituyen ahora en la ecuación (A.9) para cada una de las líneas de n retro-reflexión utilizadas en la determinación. Esto da n ecuaciones que pueden ser resueltas para los valores más probables de C y A por el método de mínimos cuadrados. Una vez que se encuentra C , a_0 puede ser calculado directamente de la relación dada más arriba; la constante A está relacionada a la cantidad de error sistemático involucrado. Las dos ecuaciones normales que se necesitan para encontrar C y A se encuentran de la ecuación (A.9) y las reglas previamente dadas:

$$\sum \alpha \text{sen}^2\theta = C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \delta,$$

$$\sum \delta \text{sen}^2\theta = C \sum \alpha \delta + A \sum \delta^2$$