



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS



PREPARACION DE ELECTRÓLITOS DE CeO_2 DOPADOS CON Gd Y TR
(TIERRAS RARAS TR = Pr, Nd, Eu Y Er) POR ALEADO MECÁNICO
Y MEDICIÓN DE SU CONDUCTIVIDAD IÓNICA

Tesis para optar al grado de:
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

MARIA ISABEL PINTOR MONROY
Ingeniera en Mecatrónica, ITESM, 2010

DOCTOR OF PHILOSOPHY ENA ATHENEA AGUILAR REYES

Morelia, Michoacán, México; Febrero 2014.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas por la oportunidad de realizar la maestría y llevar a cabo el presente proyecto en sus instalaciones, pudiendo hacer uso del equipo y áreas de investigación necesarias. Así también, a CONACYT por otorgarme la beca mediante la cual todo esto fue posible.

Especiales gracias a la Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes por asesorarme, guiarme y apoyarme en cada etapa del proyecto, y por confiar en mí; al Dr. Carlos Alberto León Patiño por su apoyo constante así como a todos los miembros del Laboratorio de Compuestos, compañeros y amigos del Instituto que de cierta manera contribuyeron a la realización de este proyecto.

Gracias al Dr. Nanko Makoto, por aceptarme en el Laboratorio de Ingeniería Mecánica en la Universidad Tecnológica de Nagaoka, permitirme el acceso a su equipo e instalaciones, asesorarme, instruirme y capacitarme en el uso de las mismas y ayudarme a alcanzar los objetivos propuestos. Así también a Daisuke Maruoka y todos los demás miembros del laboratorio por su valioso apoyo. Gracias a Santiago Suárez y Brenda Rodríguez, por apoyarme, reír conmigo y hacerme sentir como en casa en tierras lejanas.

Agradecimientos a Dr. Gerardo Rosas, Dra. Ma. Eugenia Contreras, M.C. J. Guadalupe Quezada, Dr. Gerardo Barrera y Dr. Guillermo Carreón por el interés brindado, el tiempo invertido y las observaciones realizadas que permitieron mejorar la calidad del proyecto. Gracias a la dra .Sandra Bribiesca y al dr. Rubén Torres por sus enseñanzas y consejos durante el proyecto; al Ing. Francisco, al Ing. Antonio, Ing. Remedios, Ing. Sayil y Sra. Victoria por su tiempo, su guía y soporte, así como los conocimientos puestos en sus respectivas áreas.

Y en general, a todos aquellos que de alguna manera directa o indirecta me brindaron su ayuda y apoyo para la terminación del presente proyecto.

DEDICATORIA

A mi familia, por toda la paciencia que ha mostrado siempre conmigo. A mi tía Carmen, por su motivación constante, sus regaños, su cariño desmedido y palabras de aliento; a mis tías Consuelo y Mayela, por estar ahí a pesar de todo. A mi padre, Pedro, sin el cual yo no estaría donde estoy ni sería quien soy.

A la dra. Ena por aceptar ser mi asesora, ofrecerme un proyecto tan interesante y brindarme oportunidades únicas en la vida, que de otra manera dudo haber tenido. Gracias a ella y al Dr. Carlos por recordarme el amor hacia el conocimiento y el valor de la curiosidad. Les estaré eternamente agradecida.

Dedicado también a todos mis amigos y compañeros de laboratorio, por tantas horas compartidas: de risas espontáneas, ideas intercambiadas y teorías pérdidas. Gracias por esa chispa que me impulsó a seguir aún en momentos de preocupación. Esto va para ustedes, no necesito decir nombres.

A mi madre, Margarita, por su comprensión, apoyo y consejo a lo largo de esta etapa y, en general, de mi vida. Gracias por ser mi soporte, mi motivo y mi inspiración. Gracias por darme alar para poder volar y pies para recordar pisar el suelo. Gracias por las noches de insomnio a mi lado y las tazas de café por las tardes.

Dedicado también a ti, que estás leyendo esto; esperando encuentres algo de interés, capaz de motivarte como otros lo hicieron conmigo; o capaz de enseñarte, aunque sea un poco, lo interesante, inolvidable e increíblemente valioso que puede ser el proceso de investigación.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE GENERAL	1
ÍNDICE DE TABLAS	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
RESUMEN	10
ABSTRACT	11
I. INTRODUCCIÓN	12
I.1 Objetivos	13
I.1.1 Objetivo general	13
I.1.2 Objetivos particulares	13
I.2 Justificación	14
I.3 Hipótesis	15
II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	16
II.1 Celdas de combustible de óxidos sólidos	16
II.2 Electrólitos basados en óxido de cerio	17
II.3 Síntesis por aleado mecánico	21
II.4 Proceso de sinterizado mediante pulsos de corriente eléctrica (PECS)	23
II.4.1 Reducción del CeO_2 a Ce_2O_3	30
II.5 Espectroscopia de impedancias	32
II.6 Discusión de otros trabajos previos	34
II.6.1 Estudio de las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-(x/2)}$	34
II.6.2 Efecto de la adición de un co-dopante en las propiedades de un electrolito de ceria dopada con gadolinia (GDC)	36
II.6.3 Consolidación de materiales basados en óxido de cerio mediante PECS	39
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	42

III.1 Caracterización de los materiales precursores	42
III.2 Preparación de las muestras	43
III.2.1 Aleado mecánico	43
III.2.2 Sinterización por la ruta convencional	44
III.2.3 Sinterización por aplicación de pulsos de corriente eléctrica (PECS)	45
III.3 Caracterización de las muestras	46
III.3.1 Medición de densidad por el método de Arquímedes	47
III.4 Medición de las propiedades eléctricas	48
III.4.1 La celda de conductividad ProboStat	50
III.4.2 Montaje de la muestra dentro de la celda	50
III.4.3 Conexión con el potencióstato/galvanostato	53
III.4.4 Cálculo de la conductividad de las muestras	55
III.4.5 Medición de la conductividad del patrón	55
III.4.6 Gráficas de conductividad y energía de activación	56
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
IV.1 Caracterización de los materiales precursores	58
IV.2 Preparación de las muestras por aleado mecánico	58
IV.3 Sinterización mediante PECS	72
IV.4 Sinterización convencional	80
IV.5 Mediciones de conductividad	87
V. CONCLUSIONES	109
ANEXOS	111
Anexo A: Medición de parámetros de red mediante el método de Cohen	111
REFERENCIAS	114

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla II.1 Densidad obtenida después del sinterizado mediante PECS para 3% mol YSZ, a diferentes temperaturas y números de ciclos.	28
Tabla II.2 Densidad y tamaño de cristal para ceria dopada con samaria sinterizada a diferentes presiones y temperaturas.	40
Tabla III.1 Matriz de experimentos.	44
Tabla III.2 Matriz de experimentos para determinar los parámetros de PECS.	46
Tabla IV.1 Tamaño de partícula y desviación estándar de los materiales precursores.	60
Tabla IV.2 Tamaño de partícula y desviación estándar calculados para los diferentes tiempos de molienda.	66
Tabla IV.3 Tamaño de partícula y desviación estándar para las diferentes composiciones.	68
Tabla IV.4 Parámetros utilizados para la sinterización de las muestras mediante PECS.	78
Tabla IV.5 Nomenclatura de las muestras.	81
Tabla IV.6 Tamaño de partícula y desviación estándar calculados para cada muestra.	83
Tabla IV.7 Conductividad a varias temperaturas (400 – 900 °C) para todas las muestras.	103
Tabla IV.8 Energía de activación, valor del coeficiente de correlación y expresión obtenida a partir de las gráficas $\ln(\sigma T)$ vs. $1000/T$ para todas las muestras.	104
Tabla A1 Cálculo del parámetro de red para la muestra 15GDC-Er usando el método de Cohen.	113

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Celda combustible de óxido sólido con electrólito iónico.	16
Figura 2.2 Estructura tipo fluorita.	18
Figura 2.3 Dependencia de la conductividad electrónica tipo-n y tipo-p así como de la conductividad iónica respecto a la p_{O_2} en óxidos tipo fluorita dopados con óxidos de metales trivalentes.	19
Figura 2.4 Variación de la conductividad iónica de la ceria dopada respecto al contenido de samaria a diferentes temperaturas.	20
Figura 2.5 Esquema del proceso PECS.	25
Figura 2.6 Dependencia de los valores promedio, pico y RMS de corriente respecto al patrón de pulsos.	25
Figura 2.7 Efecto de la presión en la densidad relativa y tamaño de grano de ZrO_2 .	27
Figura 2.8 Efecto de la presión en la temperatura necesaria para sinterizar ZrO_2 cúbica con un 95% de densidad relativa. La correspondiente disminución en el tamaño de grano también es mostrada.	27
Figura 2.9 Conductividad iónica a diferentes temperaturas para muestras de $La_2Mo_2O_9$, sinterizadas por a) PECS a 900°C por 30 min, b) PECS a 800°C por 5 min, c) PECS a 850°C por 5 min y d) sinterizado convencional.	29
Figura 2.10 Conversión de H_2 experimental, expresada en unidades arbitrarias, obtenida por experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) en ceria de baja área superficial (LSA) y alta área superficial (HSA).	31
Figura 2.11 En la parte superior, el diagrama de Nyquist representando los semicírculos correspondientes a la contribución por el interior del grano, la frontera del mismo y la interfase con el electrodo. En la inferior, los circuitos RC en paralelo equivalentes.	33
Figura 2.12 Variación de la densidad relativa de GDC10, GDC20 y GDC30 con la temperatura del sinterizado.	35
Figura 2.13 Espectro de impedancia AC medida a 573 K para una muestra GDC20 sinterizada a 1473K, 1673K y 1773K.	36
Figura 2.14 Gráfica de Arrhenius para conductividad eléctrica de $Sm_xGd_{0.2-x}Ce_{0.8}O_{1.9}$.	37
Figura 2.15 Variación de la conductividad eléctrica en $Ln_xGd_{0.2-x}Ce_{0.8}O_{1.9}$.	38
Figura 2.16 Relación entre la densidad relativa y el tiempo de sinterizado de la sinterización convencional (CS) después de PECS; la densidad relativa del	41

espécimen obtenida por PECS fue el 85% de la densidad teórica.

Figura 3.1 Diagrama que muestra el procedimiento experimental del proyecto.	42
Figura 3.2 Gráfica de compresibilidad para determinar la carga aplicada a una muestra.	44
Figura 3.3 Ciclo de sinterizado para las muestras obtenidas por sinterización convencional.	45
Figura 3.4 Montaje experimental para medir la densidad de las muestras mediante el método de Arquímedes.	48
Figura 3.5 Imagen de una muestra tipo disco, con los electrodos de platino colocados.	49
Figura 3.6 Esquema del montaje experimental para las medidas de impedancia en ac.	49
Figura 3.7 Celda ProboStat montada en el soporte.	50
Figura 3.8 Esquema de las conexiones necesarias para un experimento de espectroscopia de impedancias para una muestra tipo disco con dos electrodos.	51
Figura 3.9 Montaje de la muestra en la celda. De izquierda a derecha: a) montaje del tubo de soporte, b) conexión del electrodo interior, c) posicionamiento de la muestra, d) conexión del electrodos superior y del termopar y e) aseguramiento de la muestra con el ensamble triangular de alúmina y alimentación de gas e la cámara externa (opcional).	52
Figura 3.10 El anillo del soporte evita que los electrodos y termopares se caigan y/o rompan.	52
Figura 3.11 Ensamble de los resortes de carga en la base de la celda.	53
Figura 3.12 Potencióstato/galvanostato SP-150 de BIO-LOGIC.	54
Figura 3.13 Conexión del potencióstato con la celda electroquímica con configuración de dos electrodos.	54
Figura 3.14 Gráfica de impedancias para el patrón 8YSZ, trabajando a 1000 °C.	56
Figura 3.15 Gráfica de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para una muestra de ceria dopada con samario a diferentes concentraciones.	57
Figura 4.1 Imágenes de MEB que muestran la morfología y tamaño de partícula de los materiales precursores.	59
Figura 4.2 Tamaño de partícula de los materiales precursores.	60
Figura 4.3 Imágenes de MEB para diferentes tiempos de molienda de la composición 15GDC.	61
Figura 4.4 Tamaño de partícula calculado para los diferentes tiempos de	62

molienda.

Figura 4.5 Difractogramas de rayos X para los diferentes tiempos de molienda para la composición 15GDC.	63
Figura 4.6 Variación en el tamaño de cristal con el tiempo de molienda para la composición 15GDC, medido utilizando la ecuación de Scherrer.	64
Figura 4.7 Parámetro de red calculado para diferentes tiempos de molienda para la composición 15GDC.	64
Figura 4.8 Imágenes de MEB para las variaciones en cantidad de gadolinio en las muestras GDC-Er: a) 5GDC-Er, b) 10GDC-Er, c) 15GDC-Er.	65
Figura 4.9 Imágenes de MEB para las variaciones en cantidad de gadolinio en las muestras GDC-Eu: a) 5GDC-Eu, b) 10GDC-Eu, c) 15GDC-Eu.	66
Figura 4.10 Imágenes de MEB para las variaciones en cantidad de gadolinio en las muestras GDC-Nd: a) 5GDC-Nd, b) 10GDC-Nd, c) 15GDC-Nd.	67
Figura 4.11 Imágenes de MEB para las variaciones en cantidad de gadolinio en las muestras GDC-Pr: a) 5GDC-Pr, b) 10GDC-Pr, c) 15GDC-Pr.	68
Figura 4.12 Tamaño de partícula calculado para las diferentes composiciones.	69
Figura 4.13 Difractogramas de las muestras con erbio como co-dopante para las diferentes variaciones de gadolinio (5, 10 y 15% mol).	70
Figura 4.14 Difractogramas de las muestras con europio como co-dopante para las diferentes variaciones de gadolinio (5, 10 y 15% mol).	70
Figura 4.15 Difractogramas de las muestras con neodimio como co-dopante para las diferentes variaciones de gadolinio (5, 10 y 15% mol).	71
Figura 4.16 Difractogramas de las muestras con praseodimio como co-dopante para las diferentes variaciones de gadolinio (5, 10 y 15% mol).	71
Figura 4.17 Parámetro de red para las diferentes composiciones de acuerdo al co-dopante.	72
Figura 4.18 La muestra de 15GDC obtenida por PECS a 1300 °C con 5 min de tiempo de permanencia y una presión aplicada de 60 MPa se fracturó en partes irregulares.	73
Figura 4.19 La muestra de 15GDC obtenida por PECS utilizando BN como aislante, con una temperatura de sinterización de 1200°C, sin tiempo de permanencia y una presión aplicada de 60 MPa no presentó un cambio considerable de color, pero volvió a fracturarse.	73
Figura 4.20 a) La muestra 15GDC sinterizada a 1400°C, sin tiempo de permanencia y sin presión, resultó fracturada y con un cambio significativo en el color. b) La muestra 15GDC sinterizada a 1200°C, sin tiempo de permanencia y sin presión fue obtenida sin fracturas.	74

Figura 4.21 a) y b) Imágenes de MEB para la muestra 15GDC-1400. Como se puede observar, microgrietas corren por todo el material, provocando fracturas e impidiendo la adecuada sinterización del mismo.	75
Figura 4.22 Imágenes MEB para las muestras 15GDC-1200 (a, c) y 15GDC-1201 (b, d). Se puede observar una mayor densificación en el caso de la muestra 15GDC-1202, aunque la estructura y el tamaño de grano son muy similares para ambas. No existen fracturas en la superficie de la muestra 15GDC-1202 (e).	76
Figura 4.23 Difractograma correspondiente a las tres muestras: 15GDC-1200, 15GDC-1201, 15GDC-1202 y 15GDC-1400, donde se observa el proceso de reducción del cerio para formar la fase Ce_2O_3 .	77
Figura 4.24 Ciclo de sinterizado mediante PECS.	78
Figura 4.25 Muestra 15GDC-1201 después del sinterizado por PECS y el recocido a 1100°C con velocidad de calentamiento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de permanencia de 24h.	79
Figura 4.26 Curva de compresibilidad para la muestra 15GDC. Se observa un comportamiento lineal con una inflexión en la pendiente antes del 55% de densificación.	80
Figura 4.27 Imágenes de MEB para las muestras a) 5GDC-Er, b) 10GDC-Er y c) 15GDC-Er sinterizadas convencionalmente.	82
Figura 4.28 Imágenes de MEB para las muestras a) 5GDC-Nd, b) 10GDC-Nd y c) 15GDC-Nd sinterizadas convencionalmente.	83
Figura 4.29 Tamaño de grano medido para las composiciones.	84
Figura 4.30 Patrones de difracción de rayos X para las muestras con Neodimio como co-dopante.	85
Figura 4.31 Valor del parámetro de red medido contra la concentración de gadolinio para todas las pastillas obtenidas mediante sinterizado convencional.	85
Figura 4.32 Pastilla 5GDC-Er sinterizada por la ruta convencional.	86
Figura 4.33 Densidad relativa contra concentración de gadolinio para todas las muestras obtenidas por sinterización convencional.	87
Figura 4.34 Diagrama de Nyquist obtenido mediante espectroscopia de impedancias para la muestra 10GDC-Nd, a 500°C .	88
Figura 4.35 Espectro de impedancias para la muestra 10GDC-Nd a diferentes temperaturas: 500, 600, 700 y 800°C .	89
Figura 4.36 Espectros de impedancia para la muestra $\text{Ce}_{0.78}\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ a: a) 350 y 500°C y b) 700°C .	91
Figura 4.37 Espectros de impedancias para muestras con 15 %molar de gadolinio, con los cuatro co-dopantes: Er, Eu, Nd y Pr: trabajando a 500°C	92

Figura 4.38 Espectros de impedancias obtenidos a 500 °C para las muestras 5GDC-Er, 10GDC-Er y 15GDC-Er.	93
Figura 4.39 Espectros de impedancia obtenidos a 300 °C para las muestras GDC117, GDC217 y GDC317, sinterizadas a 1500 °C y con 10, 20 y 30 %molar de gadolinio respectivamente.	93
Figura 4.40 Gráficas de conductividad contra temperatura (673 – 1173 K) para las diferentes concentraciones de gadolinio con erbio como co-dopante.	94
Figura 4.41 Gráficas de conductividad contra temperatura (673 – 1173 K) para las diferentes concentraciones de gadolinio con europio como co-dopante.	95
Figura 4.42 Gráficas de conductividad contra temperatura (673 – 1173 K) para las diferentes concentraciones de gadolinio con neodimio como co-dopante.	95
Figura 4.43 Gráficas de conductividad contra temperatura (673 – 1173 K) para las diferentes concentraciones de gadolinio con praseodimio como co-dopante.	96
Figura 4.44 Conductividad iónica contra temperatura para muestras de SDC con diferentes contenidos de Sr sinterizadas a 1500 °C [47].	96
Figura 4.45 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con erbio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.	97
Figura 4.46 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con europio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.	98
Figura 4.47 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con neodimio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.	98
Figura 4.48 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con praseodimio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.	99
Figura 4.49 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con erbio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.	100
Figura 4.50 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con europio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.	100
Figura 4.51 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con neodimio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.	101
Figura 4.52 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con praseodimio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.	101
Figura 4.53 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para muestras 20GDC co-dopadas con estroncio a diferentes concentraciones.	102
Figura 4.54 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras 10GDC, 20GDC y 30GDC sinterizadas a 1500 °C.	102
Figura 4.55 Energía de activación en función de la concentración de gadolinio	105

para todas las muestras.

Figura 4.56 Gráficas de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para las muestras con erbio como co-dopante, a diferentes temperaturas de trabajo.	105
Figura 4.57 Gráficas de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para las muestras con europio como co-dopante, a diferentes temperaturas de trabajo.	106
Figura 4.58 Gráficas de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para las muestras con neodimio como co-dopante, a diferentes temperaturas de trabajo.	106
Figura 4.59 Gráficas de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para las muestras con praseodimio como co-dopante, a diferentes temperaturas de trabajo.	107
Figura 4.60 Variación de $\ln(\sigma T)$ contra la concentración de gadolinio para cada co-dopante con una temperatura fija de 700 °C.	108
Figura 4.61 Variación de $\ln(\sigma T)$ contra la concentración de gadolinio para cada co-dopante con una temperatura fija de 700 °C.	108

RESUMEN

Debido a los problemas ambientales que causa el uso irracional de combustibles fósiles y quema de carbón, emplear energías verdes se ha vuelto necesario. Un ejemplo son las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), con eficiencias mayores a las convencionales. Estas celdas constan de tres partes: un ánodo, un cátodo y un electrólito cerámico que los separa; sin embargo, el material usado como electrólito (YSZ) restringe su uso a altas temperaturas, presentando una conductividad iónica de 0.1 Scm^{-1} a 1000°C [1], lo que reduce la vida útil de los materiales estructurales empleados en las celdas. Debido a esto, se requiere encontrar materiales capaces de ofrecer la misma conductividad iónica a menores temperaturas, como el óxido de cerio (CeO_2) dopado con cationes trivalentes.

El presente proyecto se centra en la obtención de electrólitos basados en CeO_2 , utilizando gadolinio como primer dopante (5, 10 y 15% molar) y otra tierra rara (Er, Eu, Nd, Pr) como co-dopante en una concentración fija de 3% molar. Los electrólitos fueron preparados mediante molienda mecánica, observando que el cambio en el tiempo de molienda conlleva a una disminución en el tamaño de cristal y de partícula de las muestras, pero un aumento en el valor del parámetro de red calculado.

La sinterización de los electrólitos se realizó mediante la ruta convencional sin presión así como por sinterizado de pulsos de corriente eléctrica (PECS), que ha demostrado limitar el crecimiento del cristal por la rapidez del proceso y el empleo de temperaturas inferiores. La técnica de sinterizado libre dio paso a muestras altamente densas a 1450°C y 6 h en aire; contrario a lo esperado, en la ruta PECS el grado de sinterización fue menor debido a la reducción que sufre el cerio ante la baja presión parcial de oxígeno en la cámara del equipo y a su polarización iónica cuando se hacen circular pulsos de corriente eléctrica por la muestra. Estas muestras debieron ser sometidas a un tratamiento térmico de recocido para reoxidarlas e incrementar su densidad.

Los resultados de conductividad iónica indican mejor paso de la corriente a través de las muestras 10GDC-Pr, 15GDC-Pr y 15GDC-Nd (alrededor de 0.2 Scm^{-1}); es decir, aquellas con co-dopantes con radios mayores. Esto coincide con las densidades observadas, superiores a 95% de densidad relativa para las tres muestras mencionadas. Los electrólitos resultantes son, en la mayoría de los casos, aptos para utilizarse como componentes de IT-SOFC.

ABSTRACT

Due to the environmental problems caused by the irrational use of fossil fuels and the burning of coal, the employment of green energies has become a necessity. One example are the solid oxides fuel cells (SOFC), with higher efficiencies than conventional energies. The cells consist of three parts: anode, cathode and a ceramic electrolyte between them; however, the material used as electrolyte (YSZ) is only capable to work a high temperatures, presenting a ionic conductivity of 0.1 Scm^{-1} at $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [1], reducing the cells' structural material lifespan. Therefore, find materials capable to offer the same ionic conductivity at lower temperatures, as cerium oxide (CeO_2) doped with trivalent cations, is required.

The present project is focused in obtaining CeO_2 based electrolytes, using gadolinium as first dopant (5, 10 and 15 mol%) and other rare earth (Er, Eu, Nd, Pr) as co-dopant in a 3 mol% fixed concentration. The electrolytes were prepared by mechanical alloying, observing that a change in the milling time leads not only to a decrease in particle and crystal size of the samples, but also to an increase in the value of lattice parameter.

The electrolytes sintering was carried out by the pressureless conventional route (CS) and the pulsed electric current sintering (PECS), which has shown to limit the crystal growth due to the process speed and the employment of lower temperatures. Free sintering technique led to high densified samples at 1723K for 6h in air; contrary to expectations, in PECS route the sintering degree was lower due to ceria reduction in presence of low oxygen partial pressure in the equipment's chamber and its ionic polarization when passing electric current pulses through the sample. These samples had to undergo a heat treatment to be reoxidized and to increase their density.

The ionic conductivity results show the bet electric current flow through 10GDC-Pr, 15GDC-Pr and 15GDC-Nd samples (about 0.2 Scm^{-1}); that is, those with co-dopants with bigger radii. This results match the measured densities, higher than 95% of relative density for the samples listed above. The resulting electrolytes are, in the majority, suitable for using as components in the IT-SOFC.

Palabras clave: electrólitos, celdas, conductividad, molienda, PECS.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El presente proyecto de investigación consiste en la obtención de electrólitos basados en óxido de cerio dopados con gadolinio y una segunda TR (TR = tierra rara; Er, Eu, Nd, Pr) mediante aleado mecánico para ser utilizados en celdas combustibles de óxidos sólidos a temperaturas intermedias (IT-SOFC, por sus siglas en inglés).

Se evaluó el efecto del tiempo de molienda y la concentración de gadolinio en parámetros tales como tamaño de cristal, tamaño de partícula y parámetro de red. El efecto de la ruta de sinterizado en las propiedades y características de las pastillas también fue analizado, midiendo parámetros de red, densidades y tamaños de grano resultantes para el caso de cada co-dopante.

Posteriormente, utilizando una celda de conductividad y un potenciostato/galvanostato, se realizaron medidas de espectroscopia de impedancias, calculando la conductividad a partir de las mismas. Con las gráficas resultantes fue posible calcular la energía de activación para cada electrólito así como la relación de la conductividad con otros factores, tales como la densidad de las muestras o el segundo dopante utilizado. Finalmente se determinó la factibilidad del uso de las muestras como electrólitos en IT-SOFC.

La presente tesis se divide en cinco capítulos. El primer capítulo aborda la introducción al proyecto de investigación y en él se establecen los objetivos tanto generales como particulares que se pretenden alcanzar con el desarrollo del mismo; además se justifica el aborde de dicho proyecto y se plantea la hipótesis a comprobar o rechazar en el transcurso del proyecto.

La revisión y discusión del estado del arte abarca el segundo capítulo, presentando una introducción del tema, explicando conceptos y principios fundamentales para su comprensión. Se describen las celdas de combustibles de óxidos sólidos (SOFC), sus componentes y principios de funcionamiento; así también se establecen las bases de algunos métodos, técnicas o principios que fueron empleados durante el proyecto. Por otro lado, también se abordan artículos previamente publicados por otros autores para resaltar algunas premisas, conclusiones u observaciones de particular interés o importancia; de estos artículos se rescatan

datos que posteriormente serán retomados como puntos comparativos con los resultados obtenidos.

El tercer capítulo, denominado desarrollo experimental, describe de manera amplia y clara la metodología que fue seguida desde los polvos precursores hasta la obtención de los electrólitos; así como los equipos, herramientas y dispositivos utilizados en la preparación de los mismos. En este capítulo se describe detalladamente para que cualquier persona que quisiera repetir los experimentos o llevar a cabo algo parecido, pueda hacerlo utilizando la presente tesis como apoyo.

La discusión de resultados conforma el cuarto capítulo, en el cuál se muestran, explican y discuten los resultados obtenidos. En este capítulo se muestran todas las anotaciones, observaciones y evidencias obtenidas, para poder llevar a cabo un análisis de las mismas, establecer relaciones, determinar patrones y obtener resultados válidos y confiables.

Finalmente, el último capítulo plantea las conclusiones obtenidas después de analizar todos los resultados. Se establecen relaciones entre parámetros, se comprueba la hipótesis plantada en un principio y se demuestran los objetivos cumplidos.

I.1 Objetivos

A continuación se describen tanto el objetivo general así como los objetivos particulares que persigue el trabajo de investigación.

I.1.1 Objetivo general

- Obtener un electrólito basado en ceria dopado con gadolinio (de 5 a 15% mol) y 3% mol de una segunda tierra rara (Er, Eu, Nd, Pr), mediante aleado mecánico; que presente alta densificación y conductividad igual o mayor a 0.1 Scm^{-1} a una temperatura de operación de 700°C, para su aplicación en celdas de combustible de óxidos sólidos a temperaturas intermedias (IT-SOFC).

I.1.2 Objetivos particulares

- Evaluar el efecto del tiempo de molienda en el parámetro de red, tamaño de cristal y tamaño de partícula para determinar el tiempo óptimo al que serán molidos los materiales precursores para obtener los electrolitos.
- Evaluar el efecto de la concentración de gadolinio y tipo de co-dopante en el parámetro de red para determinar si existe o no solución sólida de los dopantes en la matriz.
- Evaluar las rutas de sinterización convencional sin presión y sinterizado por pulsos de corriente eléctrica (PECS); para evaluar sus efectos en la conductividad del material.
- Obtener un material altamente densificado, para evitar pérdidas de eficiencia, asegurando que en el electrolito no existirá conductividad de electrones.
- Calcular, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancias, la conductividad de las muestras obtenidas para considerar su uso como electrolitos para IT-SOFC.

I.2 Justificación

Debido a los serios problemas ambientales que se presentan en la actualidad, producto del alto consumo de combustibles fósiles que continúa incrementándose día a día (alcanzando valores de hasta 88 millones de barriles por día en el 2010 [2]), así como las grandes emisiones de dióxido de carbono que se liberan a la atmósfera (llegando hasta concentraciones de 550 ppm contra las 2000 – 3000 ppm que se considera el nivel máximo permisible para el ser humano [3]), el ser humano se ha visto en la necesidad de empezar a implementar acciones como la sustentabilidad de recursos y el empleo de energías mucho más verdes, limpias y menos agresivas con el ambiente.

Las celdas o pilas de combustibles de óxidos sólidos (SOFC) representan una opción viable como fuente energética, produciendo energía eléctrica limpia y ecológica con eficiencias mayores a los medios convencionales. Sin embargo, el óxido de zirconio (ZrO_2), que es el material más empleado como electrolito en las mismas [4], requiere de altas temperaturas para su activación y funcionamiento, causando que los materiales refractarios utilizados se degraden rápidamente disminuyendo la eficiencia de los mismos. Por lo tanto, se requiere la investigación de materiales que sean capaces de ofrecer la misma o mayor conductividad que dicho óxido a menores temperaturas; teniendo entre los candidatos al óxido de cerio (CeO_2).

Sin embargo, ya que el CeO_2 puro posee una conductividad iónica muy limitada, es necesario encontrar uno o más dopantes capaces de proveer un sistema mucho más flexible y estable, tal como se ha demostrado que es la ceria dopada con gadolinio (GDC) [5]. La conductividad del electrólito puede estimarse como la suma de las contribuciones de las fronteras de grano, así como del interior del mismo, volviéndose muy importante el poder optimizar ambas a fin de obtener un mejor resultado; esto puede lograrse mediante adición de un segundo dopante en pequeñas cantidades, lo cual también aumenta el rango de estabilidad de la conducción iónica a lo largo de temperaturas y/o presiones parciales.

En el presente trabajo se evalúan los efectos en la conductividad iónica respecto al cambio en la concentración de gadolinio como primer dopante (5 - 15% molar), y otro óxido de tierras raras (Eu, Er, Pr, Nd) como segundo dopante con una concentración fija de 3% molar, y su relación con la conductividad total. La preparación del electrólito se realizará mediante aleado mecánico para, posteriormente, ser sinterizado mediante la ruta convencional y el sinterizado por pulsos de corriente eléctrica (PECS); siendo uno de los aportes científicos del proyecto el establecer una relación entre la técnica de sinterizado, el tamaño de grano obtenido y la conductividad iónica medida.

I.3 Hipótesis

La conductividad iónica del óxido de cerio (CeO_2 , donde Ce^{+4}) puede verse incrementada al doparlo con un catión trivalente (Gd^{+3}), lo que genera vacancias de oxígeno para compensar la neutralidad, permitiendo el salto de iones O^{-2} entre las mismas. Se considera posible incrementar esta difusión iónica mediante la adición de un segundo dopante que genere una alteración en la estructura cristalina del electrólito. Además, al optimizar la ruta de sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS), se espera obtener granos de menor tamaño y fronteras de grano más limpias así como un incremento en la conductividad del electrólito.

CAPÍTULO II

REVISION Y DISCUSION DEL ESTADO DEL ARTE

En el presente capítulo se hace una descripción del tema de investigación: definición de celdas de combustible de óxidos sólidos, sus principios de funcionamiento; relevancia y propiedades del material utilizado, etc.

II.1 Celdas de combustible de óxidos sólidos

Las celdas o pilas de combustibles de óxidos sólidos, SOFC por sus siglas en inglés, son dispositivos electroquímicos que pueden convertir la energía química de un combustible en energía eléctrica de una manera limpia y eficiente [6]. La conversión energética se lleva a cabo mediante la oxidación de un combustible y la reducción simultánea de un oxidante; ambos en estado gaseoso [1]. Como se muestra en la Figura 2.1, están compuestas por dos electrodos (ánodo y cátodo), divididos por un electrolito. En el ánodo debe suministrarse el combustible, generalmente hidrógeno, ocurriendo una reacción de combustión que libera electrones al circuito externo; mientras, en el cátodo es suministrado el oxidante (oxígeno), llegando los electrones de dicho circuito y ocurriendo la reducción. El flujo de electrones que se presenta es el que produce la corriente eléctrica.

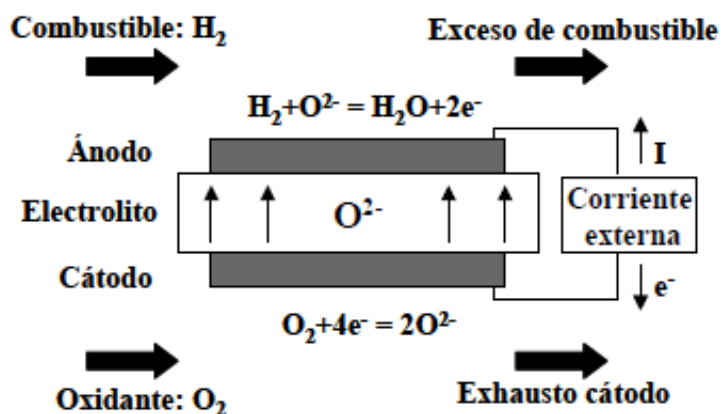


Figura 2.1 Celda combustible de óxido sólido con electrolito iónico [4].

El electrolito debe impedir el paso de los electrones liberados a lo largo de la pila, pero permitir el transporte de los iones producidos en la reacción correspondiente, ya sean

protones o iones oxígeno (O^{2-}), entre los electrodos. La diferencia en el tipo de transporte iónico es que cuando el electrólito es conductor protónico, los protones se dirigen hacia el cátodo evitando la dilución del combustible en el ánodo.

Una ventaja que presentan las SOFC es que, al utilizar hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, el único residuo es agua; y, aún si se usaran combustibles tradicionales (hidrocarburos y alcoholes), el impacto ambiental sería menor al que se tiene hoy en día. Además, la energía química se convierte en eléctrica en un solo paso, a diferencia de los procesos térmicos convencionales que presentan pérdidas definidas por el ciclo de Carnot, por lo que la eficiencia es mucho mayor (hasta del 60%, según autores como Ruíz et al. [1] y Hayashi et al. [7]). Finalmente, pueden conectarse con otras celdas, según sea necesario para cada aplicación.

Entre los principales materiales utilizados para las celdas de combustibles se encuentran un compuesto de NiO e YSZ como ánodo (formando *in-situ* un cermet Ni-YSZ), una manganita (generalmente $LaMnO_3$) como cátodo y zirconia estabilizada con itria (YSZ) como electrólito, aunque los sistemas basados en óxido de cerio están cobrando importancia actualmente.

II.2 Electrólitos basados en óxido de cerio

Para que un material pueda funcionar como electrólito debe permitir la difusión de iones O^{2-} del cátodo al ánodo, teniendo una elevada conductividad iónica estable con el tiempo (superior a 0.01 S/cm para una operación eficiente [1]) y actuando como aislante electrónico para evitar pérdidas de eficiencia por el paso directo de electrones a lo largo del material. Por otro lado, debe separar el ánodo del cátodo, evitando contacto entre los gases, por lo que su densidad debe ser lo más cercana posible al 100%; siendo estable en atmósferas oxidantes y reductoras así como compatible física y químicamente con los otros componentes.

Como varios autores han señalado [1, 8], las SOFC convencionales utilizan zirconia estabilizada con itria (YSZ) como electrólito, operando a temperaturas cercanas a los 1000°C; lo que provoca problemas como reacciones en estado sólido entre los componentes, degradación térmica y expansiones térmicas dispares de los mismos. Debido a esto, disminuir las temperaturas de trabajo se ha convertido en una necesidad. El óxido de cerio

resulta un buen candidato para trabajar a temperaturas intermedias, alrededor de los 500 a 700°C (IT-SOFC) [1, 6, 8]; gracias a que posee una estructura tipo fluorita (Figura 2.2), donde los átomos de cerio forman una subestructura cúbica centrada en las caras mientras los oxígenos se encuentran en los huecos tetraédricos de la misma.

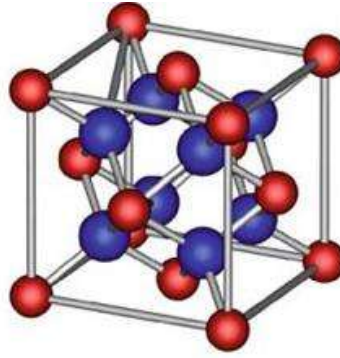


Figura 2.2 Estructura tipo fluorita.

Los átomos rojos representan al cerio y los azules(en el centro) al oxígeno [9].

Los óxidos presentan vacancias intrínsecas (defectos Frenkel, o Schottky); sin embargo, debido a la baja movilidad de los iones, el proceso necesita ser activado térmicamente, aumentando la conductividad al incrementar la temperatura, según una ecuación tipo Arrhenius.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_a}{K_B T}} \quad \text{Ec. (1)}$$

Si de la ecuación anterior se quita el exponencial, se obtiene la siguiente:

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{K_B T} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde σ representa la conductividad a una temperatura T dada, σ_0 la conductividad de referencia a 0°C, K_B es la constante de Boltzmann y E_a la energía de activación para el proceso de conducción. Esta ecuación da lugar a la gráfica de $\ln(\sigma T)$ contra $1/T$, la cual permite comparar la conductividad de los materiales y obtener la pendiente que equivale a la energía de activación requerida. Como especifica Ruíz et al. [1], este comportamiento lineal deja de cumplirse cuando hay varios mecanismos de conducción o se producen cambios en la

concentración de portadores con la temperatura. La Figura 2.3 muestra como el mecanismo de conducción del CeO_2 varía dependiendo de las condiciones que se presenten (atmósferas oxidantes o reductoras), pudiendo presentar conductividad iónica, electrónica o mixta. La conductividad electrónica tipo-n se presenta en condiciones reductoras, con una dependencia respecto a una presión parcial de oxígeno desde $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ hasta $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$, mientras la conductividad electrónica tipo-p puede encontrarse en condiciones oxidantes con dependencias respecto a la presión parcial de oxígeno desde $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ hasta $p_{\text{O}_2}^{1/6}$. La conductividad iónica se exhibe en condiciones ambientales, siendo pequeña, principalmente a temperaturas elevadas y condiciones reductoras; por ejemplo, según Stefanik [10] a 1000°C y una p_{O_2} de 10^{-6} atm representa alrededor del 3% de la conductividad total.

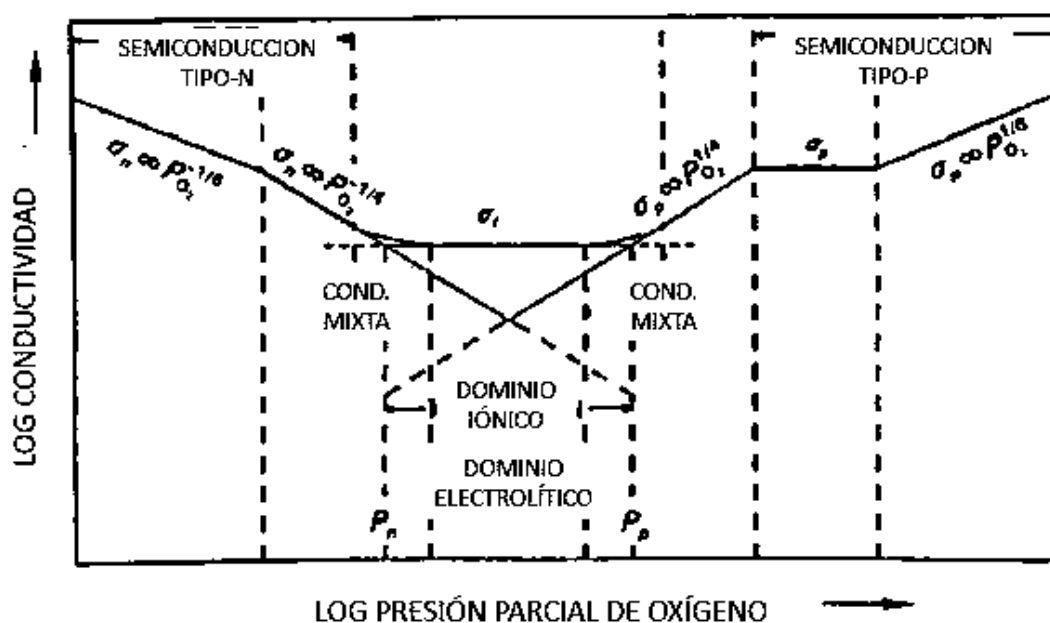


Figura 2.3 Dependencia de la conductividad electrónica tipo-n y tipo-p así como de la conductividad iónica respecto a la p_{O_2} en óxidos tipo fluorita dopados con óxidos de metales trivalentes [11].

La estructura fluorita es bastante estable respecto a la remoción de iones O^{2-} ; siendo fácil reemplazar hasta 40% de los cationes con aceptores +3 o +2, compensados con la formación de vacancias de oxígeno ($V_o^{''}$) [10].

Sin embargo, su red cristalina es más compatible con aquellos cationes trivalentes con relación $R_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}$ cercana a 0.70, causando menor tensión en la estructura y menor energía de disociación de complejos de defectos (como es el caso de gadolinio y samario).

Este dopaje suprime la conductividad electrónica bajo condiciones reductoras e incrementa la iónica en varios órdenes de magnitud. Por otro lado, existe un valor de concentración del dopante, que equivale a la máxima conductividad, sobre el cual la asociación de defectos reduce la movilidad de las vacancias de oxígeno y la conductividad comienza a caer. Por ejemplo, Yahiro et al. [12], doparon ceria con diferentes concentraciones de samaria y midieron la conductividad iónica de las muestras en un rango de temperaturas de 500 a 900°C, obteniendo un máximo entre el 0.1 y 0.2 molar de samaria, como se muestra en la Figura 2.4.

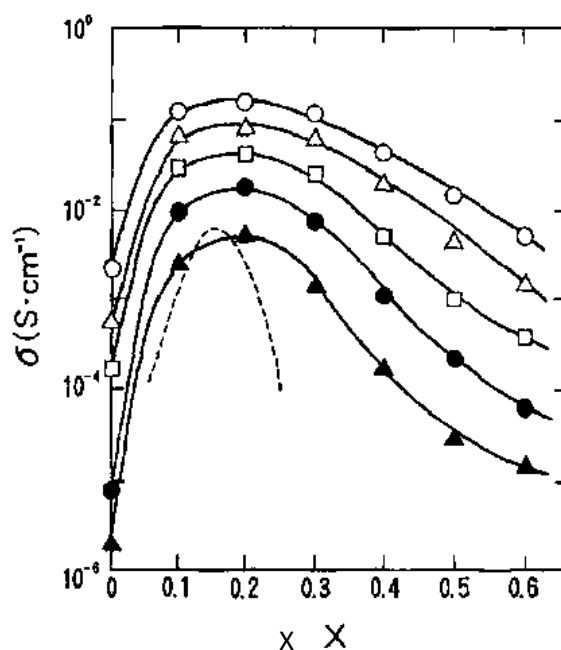


Figura 2.4 Variación de la conductividad iónica de la ceria dopada respecto al contenido de samaria a diferentes temperaturas ($\blacktriangle$ 500, $\bullet$ 600, $\square$ 700, $\triangle$ 800, $\circ$ 900°C). La línea de puntos situada en el lado izquierdo representa zirconia dopada con calcio a 800°C [12].

Ainarad [6] ha demostrado que el dopado complejo con dos o más cationes, como tierras raras y/o metales alcalino-térreos, incrementa efectivamente la conductividad del electrólito. La alta solubilidad del óxido de cerio, su largo rango no-estequiométrico estable y la dependencia de las propiedades eléctricas respecto a la p_{O_2} y la temperatura proveen al material de un alto grado de flexibilidad que ayuda en el diseño de las SOFC a temperaturas intermedias [1, 12].

Así mismo, se ha establecido que la ruta de obtención del electrólito también juega un papel fundamental en la conductividad iónica. Rutas usuales son síntesis por sol-gel, spray pirolisis, electro-deposición, síntesis por combustión, procesamiento por la ruta cerámica convencional y aleado mecánico; este último provee ventajas como granos nanométricos, con una distribución más homogénea de tamaños y formas, además de que es una ruta sencilla y fácil de reproducir [13].

II.3 Síntesis por aleado mecánico

Se ha demostrado que las propiedades eléctricas de los electrólitos de óxidos sólidos dependen no sólo de la composición química de los mismos, sino de varios parámetros microestructurales, tales como la porosidad y tamaño de grano; por lo que es favorable llevar a cabo su preparación mediante aleado mecánico ya que brinda muestras policristalinas más densas con tamaños de grano menores [5, 14].

Además, el aleado mecánico es capaz de sinterizar una gran variedad de fases de aleación en equilibrio y no equilibrio, partiendo de los polvos elementales en proporciones estequiométricas, que son cargados en un molino junto con el medio de molienda (bolas) dentro de los contenedores. La mezcla es molida durante el tiempo deseado hasta que se alcanza un estado estable; el polvo obtenido es consolidado en forma de pastilla y es sinterizado para obtener la microestructura y propiedades deseadas.

Una de las ventajas de este método es que el tamaño de las partículas precursoras no es demasiado importante (con tamaños de hasta 200 μm); lo que se debe a que el tamaño de las partículas decrece exponencialmente con el tiempo, alcanzando tamaños considerablemente más pequeños en cuestión de minutos [15].

La molienda se realizará en un molino planetario, cuyo funcionamiento se basa en la fuerza centrífuga producida por la rotación de los viales alrededor de sus propios ejes y aquella producida por la rotación del disco de soporte que ocurre en sentido contrario, lo que genera que los polvos sean molidos por las bolas dentro de los contenedores. A una velocidad adecuada, las bolas se encuentran en caída libre, condición óptima para la molienda.

Los parámetros más importantes que se deben controlar son el tipo de contenedor, capaz de soportar el impacto de las bolas y no reaccionar con el material; la velocidad de molienda, dependiente del tipo de material, diseño del molino y temperatura alcanzada (que puede o no favorecer la difusión); el tiempo de molienda, variando con el tipo de molino, la velocidad; el medio de molienda, que se recomienda ser del mismo tipo de material que el contenedor para evitar contaminación y de un tamaño adecuado ya que este afecta la eficiencia del proceso (entre más grande es el radio de las bolas, más fuerza se recibe en el impacto); la relación en peso bolas-a-polvo, que tiene un efecto directo en el tiempo de molienda; así como el llenado del vial, el cual nunca debe llenarse en toda su capacidad pues evita el movimiento libre de las bolas. Además, la molienda puede realizarse en seco o en húmedo, siendo la ventaja de este último el de poder romper aglomerados aunque conlleva a una mayor contaminación del material [15, 16]; debido a esto y a la gran pureza que requiere el electrólito, se optó por la molienda en seco.

Por ejemplo, Sharma et al. [17] obtuvieron un electrólito de CeO_2 por ambas rutas de preparación: sólida y líquida; en la primera, moliendo los polvos de ceria durante 30 h en un molino de bolas planetario de alta energía a 300 rpm, con contenedores y bolas de tungsteno, relación peso de bolas/peso de polvo de 10:1, y tolueno como agente de control.

La síntesis por la ruta líquida se realizó por combustión en solución a partir de nitrato de amonio cérico (CAN), ácido cítrico y glicina disueltos en cantidades estequiométricas en agua destilada; luego la solución se mezcló mediante agitadores magnéticos por 3 h, y se colocó en un horno a 200 °C para que se llevara a cabo la evaporación de las espumas y la combustión sin llama de la que resulta el óxido nanocristalino. Este óxido se calcinó para eliminar los gases no disueltos durante 3h a 400 °C, en una mufla.

Ellos pudieron observar que la ceria sintetizada por combustión presentaba tamaños de partícula (20 – 30 nm) y distorsión de la red (19×10^{-2} - 39.5×10^{-2}) menores que la obtenida por aleado mecánico (con tamaños de partícula de 30 - 60 nm y distorsión de la red entre 25×10^{-2} - 48×10^{-2}). Mediante la última se obtuvo una distribución normal gaussiana de tamaño de partículas con algunos aglomerados cercanos a los 150nm; mientras que con la primera se presentaron partículas entre 50 y 200 nm así como algunas micrométricas que indican severa aglomerización. Otra diferencia que se encuentra es que el óxido sintetizado a partir de combustión de solución presenta alta porosidad, mientras que el de molienda tiene una densidad mucho mayor, prácticamente libre de poros. Estos resultados también fueron confirmados por Sen et al. [18].

Posteriormente, se necesita consolidar el cuerpo en verde obtenido, mediante compactación y sinterización, a fin de aumentar la densidad, disminuir la porosidad, darle coherencia y aumentar su resistencia. La sinterización puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos, entre los que se encuentra el sinterizado mediante pulsos de corriente eléctrica (PECS), que presenta la ventaja de ser más rápido que el sinterizado convencional, utilizando temperaturas menores y obteniendo granos de tamaños más pequeños [19].

II.4 Proceso de sinterizado mediante pulsos de corriente eléctrica (PECS)

La capacidad de consolidar una muestra en verde sin fundirla es posible gracias a la activación térmica de los procesos de transporte de masa, dadas por la reducción de las energías de superficie y frontera de grano. Esto se alcanza a temperaturas relativamente altas durante períodos de tiempo muy cortos; variables que se han intentado reducir debido a razones prácticas y económicas. El empleo de corriente eléctrica para activar la sinterización ha sido referido como sinterización mediante pulsos de corriente eléctrica (Pulsed Electric Current Sintering Process, *PECS*), spark plasma sintering (*SPS*), o densificación asistida por presión y activada por corriente [19].

El rápido incremento que se ha mostrado recientemente en el uso de PECS se debe a dos motivos principales; (a) las ventajas intrínsecas del método sobre aquellos convencionales, (b) el mejoramiento en las propiedades de los materiales. Una de las principales ventajas es la disminución en el tiempo necesario para la consolidación, obteniendo densidades cercanas al

95% en 1 min a 500°C para polvos ultrafinos (100 nm) de níquel comparado con los 150 min a 700°C por prensado en caliente. Esta disminución de tiempo y temperatura tiene un impacto positivo en la pérdida de material debido a vaporización, cambios de fase indeseables y supresión de crecimiento de grano. Entre las mejoras en las propiedades conviene mencionar fronteras de grano más limpias y definidas en cerámicos (con menores impurezas), mejora de propiedades magnéticas, termoeléctricas y ópticas, mayor densidad y menor tamaño de grano (comparado con la consolidación por prensado en caliente) así como mayor estabilidad química.

La combinación de una primera activación mecánica, mediante una molienda de alta energía, seguido de una sinterización mediante pulsos de corriente eléctrica han sido utilizados para sintetizar y densificar materiales compuestos, nanoestructurados e intermetálicos [19, 20].

El proceso PECS involucra la aplicación simultánea de presión y corriente eléctrica, esta última es la que brinda el calor necesario para alcanzar la temperatura de sinterización. El esquema del montaje experimental se muestra en la Figura 2.5 y consiste de un dado de grafito que contiene a la muestra así como dos émbolos también de grafito que tienen protecciones de acero inoxidable para proteger los electrodos [21].

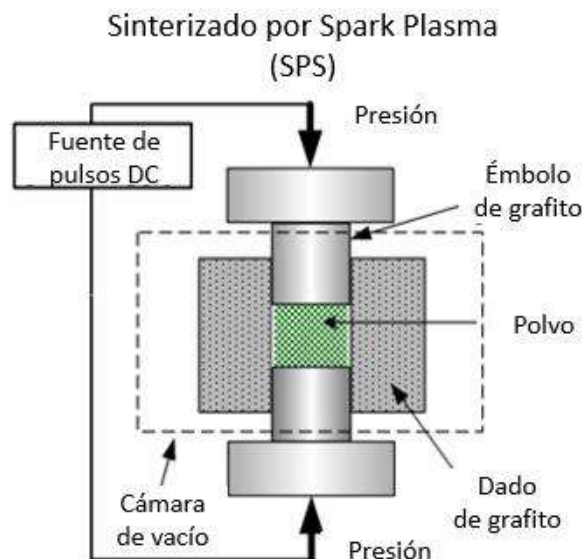


Figura 2.5 Esquema del proceso PECS [23].

Una elevada corriente eléctrica de pulsos DC (~ 5000 A) pero con valores de voltaje relativamente bajos (~ 10 V) se hace pasar a través del dado y la muestra (si es conductora) mientras la presión es aplicada. Se diseña un patrón de pulsos que consiste en una secuencia de pulsos con corriente, seguida de la ausencia de la misma; el cual puede ir de 99:1 (corriente:no corriente) a 1:9; aunque el patrón por defecto es un 12:2 indicando que se aplican 12 pulsos seguidos de dos pulsos sin corriente, siendo la duración aproximada de 3.3 ms por pulso. Finalmente, los valores generados de temperatura y contracción son obtenidos [19, 22].

La corriente resultante aplicada sobre la muestra no es constante, dependiendo del patrón de pulsos diseñado; como se muestra en la Figura 2.6, en cuyo caso se varió el patrón de pulsos de 8:2, 6:4, 4:6 y 2:8 (corriente: no corriente), graficando los valores promedio, de pico máximo en el tren de pulsos y media cuadrática (RMS) para cada caso. Se puede observar que la corriente del pico máximo tiende a aumentar conforme el patrón disminuye, mientras que el promedio disminuye y la media cuadrática permanece sin cambios. De esto se infiere que para mantener una corriente más estable, el número de pulsos con corriente en el patrón debe ser mayor [22].

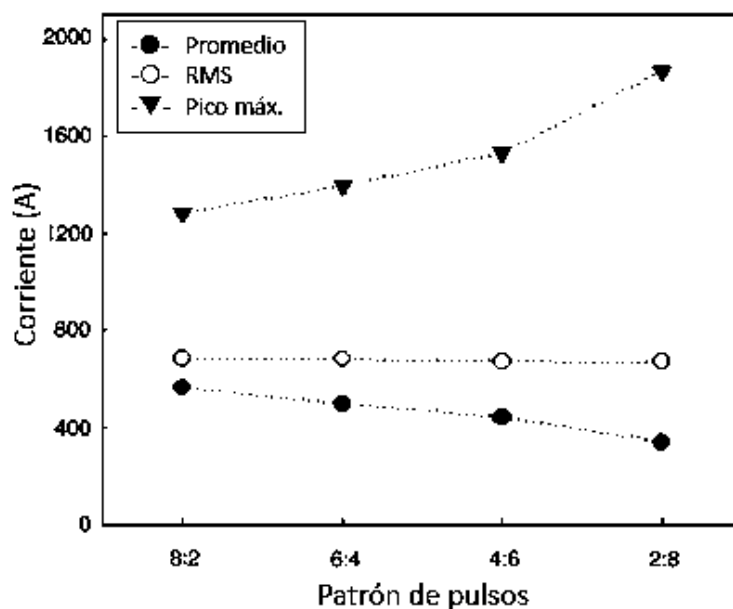


Figura 2.6. Dependencia de los valores de promedio, pico y RMS de corriente respecto al patrón de pulsos [22].

Una de las principales diferencias con el prensado en caliente son las altas velocidades de calentamiento, alcanzando hasta 1000°C/min. Sin embargo se han demostrado valores divergentes en cuanto a la dependencia de la densificación respecto a las velocidades de calentamiento, tal como han mostrado Shen et al. [24], y Zhou et al. [25], que no encontraron una dependencia clara de la densidad final respecto a la velocidad de calentamiento pero sí una en el tamaño de grano para rangos entre 50 a 300 °C/min. Esto se debe también a que suele medirse la temperatura mediante un pirómetro óptico que toca la superficie del dado, pero otros autores lo hacen mediante un termopar tipo C o K introducido en un hueco a lo largo del émbolo y a una separación de 0.5 mm de la superficie de la muestra. [22].

Como se mencionó anteriormente, existen dos variables sobresalientes que determinan el proceso: la presión y la corriente. El efecto que se obtiene por la presión aplicada en la densidad puede definirse de acuerdo a la fuerza motriz para la sinterización [19, 20]:

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)dt} = B \left(g \frac{\gamma}{\chi} + P \right) \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde ρ es la densidad fraccional, B es un término que incluye el coeficiente de difusión y la temperatura, g es una constante geométrica, γ es la energía superficial, χ involucra el tamaño de partícula en escala, t el tiempo y P la presión externa aplicada. El efecto de la presión depende del tamaño de grano (cuando es pequeño, la contribución de la presión en la densificación es pequeña), por lo que se puede encontrar el tamaño crítico de partícula para el cual el efecto de la presión en el sistema se vuelve dominante ($P = g(\gamma/\chi)$) [20].

En la Figura 2.7, se puede observar el efecto de la presión aplicada en la densidad obtenida para polvos de zirconia cúbica, así como el tamaño de grano final obtenido. Aunque la presión no tiene efecto en el tamaño de grano, si presenta una gran influencia en la densidad después de sinterizar por 5 min a una temperatura constante de 1200 °C [26].

La dependencia de la densidad respecto a la presión aplicada se debe a un incremento en la fuerza motriz de sinterizado como resultado de dicha presión; esto conlleva, a su vez, a un decremento en la temperatura de sinterización. Dicho efecto se muestra en la Figura 2.8, correspondiente a la sinterización de zirconia cúbica con una densidad relativa del 95%, donde

se puede observar un punto en el cual la presión ejercida se vuelve dominante y permite disminuir considerablemente la temperatura necesaria para llevar a cabo la sinterización [26]. El fenómeno descrito es de particular interés en la densificación de materiales cerámicos.

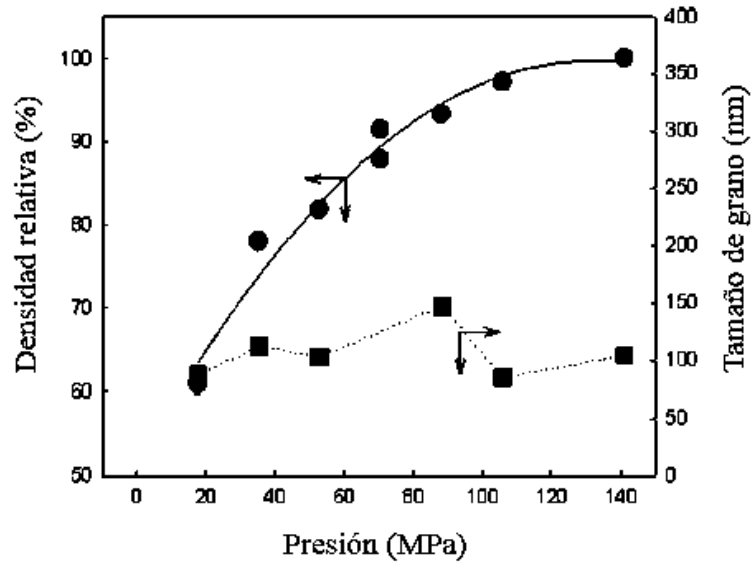


Figura 2.7 Efecto de la presión en la densidad relativa y tamaño de grano de ZrO_2 . Se mantuvo una temperatura de $1200^{\circ}C$, durante 5 min a velocidades de calentamiento de $200^{\circ}C/min$ [26].

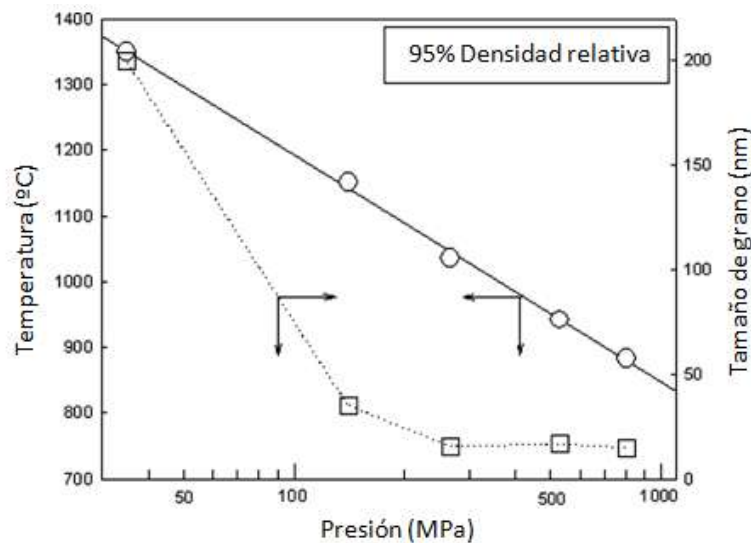


Figura 2.8 Efecto de la presión en la temperatura necesaria para sinterizar ZrO_2 cúbica con un 95% de densidad relativa. También es mostrada la correspondiente disminución en el tamaño de grano [26].

Estos resultados fueron comprobados por Khor et al. [27], los cuales prepararon electrólitos de 3%mol YSZ mediante plasma spray, sinterizándolos posteriormente mediante PECS a 1200, 1400 y 1500°C, en varios ciclos. El efecto del sinterizado sobre la densidad de las pastillas se muestra en la Tabla II.1, observándose un incremento considerable de la densidad en el tercer ciclo y obteniendo la mayor densidad a 1500°C, muy cercana a la densidad teórica calculada. Así mismo, la porosidad obtenida del plasma spray se redujo en gran medida después de un ciclo de sinterizado de 3 min a 1500°C, desde 10.72% hasta 3.02%.

La corriente eléctrica provee el calentamiento mediante el efecto Joule incidente sobre la muestra, mejorando el transporte de masa mediante electromigración (disminuyendo el tiempo de incubación para la nucleación de la nueva fase y aumenta la velocidad de formación de capas), la generación de defectos puntuales y la movilidad de defectos aunque también disminuye el crecimiento de granos como consecuencia del campo. Se ha propuesto que los pulsos de corriente inducen fatiga termo-mecánica, la cual rompe los granos microestructurados en nanogranos y que el sinterizado mediante PECS cambia las capas de carga espaciales aunque no está plenamente demostrado [19].

Tabla. II.1 Densidad obtenida después del sinterizado mediante PECS para 3%mol YSZ, a diferentes temperaturas y número de ciclos [27].

Densidad obtenida por Plasma spray:	5.24 g/cm³		
Muestras obtenidas de PECS a varias temperaturas (°C)	Número de ciclos de PECS		
	1	2	3
1200	5.35 g/cm ³	5.37 g/cm ³	5.53 g/cm ³
1400	5.35 g/cm ³	5.39 g/cm ³	5.71 g/cm ³
1500	5.86 g/cm ³	5.88 g/cm ³	5.89 g/cm ³
Densidad teórica	5.90 g/cm³		

Otro de los efectos de la aplicación de pulsos de corriente eléctrica es la creación de plasma. Este plasma es el causante de la limpieza sobre la superficie de las partículas, lo que

mejora el sinterizado; varios autores han demostrado la creación de un cuello entre los granos, debido al mismo, aunque esto no ha sido convincente para todos [20].

Yang et al. [28], prepararon muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ mediante el método sol-gel para posteriormente sinterizarlas mediante PECS y sinterizado convencional. En la Figura 2.9 se muestra la medición de la conductividad iónica a diferentes temperaturas de trabajo para muestras sinterizadas mediante PECS a 800, 850 y 900 °C así como por la ruta convencional.

Se observa que la conductividad de la muestra sinterizada por PECS a 900 °C durante 30 min es la que alcanza la mayor conductividad iónica, principalmente a temperaturas más elevadas (750 – 800 °C), mientras que el sinterizado por ruta convencional obtuvo los menores resultados; de ahí se infiere que la ruta de sinterización tiene un gran efecto en la conductividad iónica obtenida.

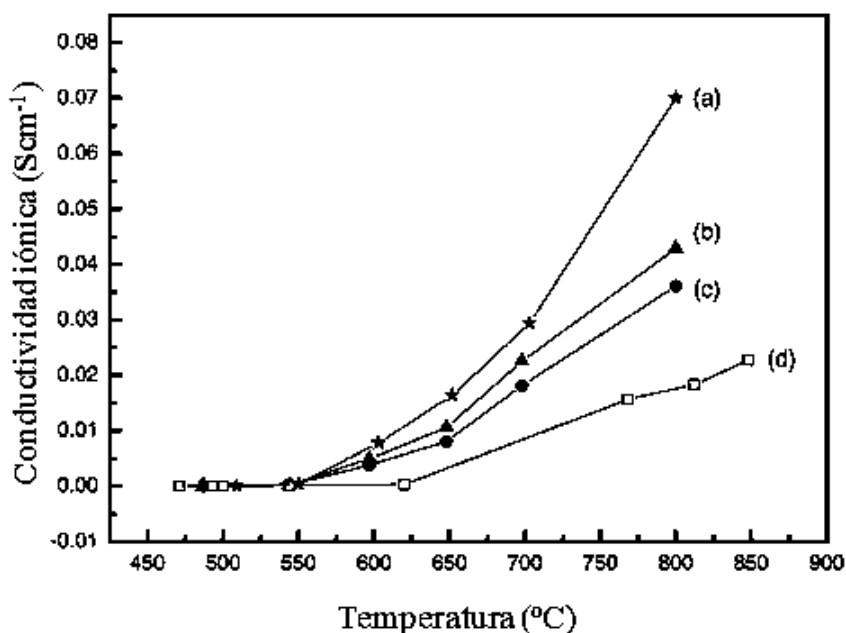


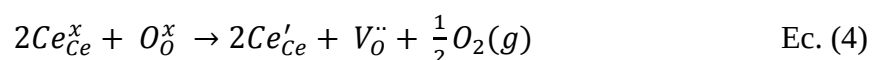
Figura 2.9 Conductividad iónica a diferentes temperaturas para muestras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, sinterizadas por a) PECS a 900°C por 30 min, b) PECS a 800°C por 5 min, c) PECS a 850°C por 5 min y d) sinterizado convencional [28].

Hay que tener en cuenta, no obstante, que la sinterización mediante PECS requiere la formación de vacío dentro de la cámara, para poder dirigir la corriente eléctrica desde un

electrodo de carbono hacia el otro, pasando por la muestra. Esta atmósfera, sin embargo, resulta demasiado reductora para poder mantener la estructura de la ceria; lo que se debe de tener presente al momento de decidir los parámetros y consideraciones en las cuales se llevará a cabo la sinterización.

II.4.1 Reducción del CeO_2 a Ce_2O_3

A pesar de que el óxido de cerio CeO_2 posee una estructura tipo fluorita altamente estable tiende a reducirse parcialmente cuando la presión parcial de oxígeno es demasiado baja para mantener la estructura. La reacción puede escribirse mediante la notación Kröger-Vink [29] así:



Esta reducción parcial tiene un gran efecto en la estabilidad de dicho material, ya que conlleva a la formación de vacancias de oxígeno, así como a un incremento en las dimensiones totales del electrólito conforme la reacción se lleva a cabo [30]. Este incremento es debido a la repulsión isostática entre los defectos formados y los átomos que los rodean, así como a que el Ce^{3+} tiene un radio mayor que el Ce^{4+} [31] (1.15 Å contra 0.97 Å, respectivamente [32]), por lo que los parámetros de la celda cristalina aumentan. Los cambios en las dimensiones del material pueden desembocar en fracturas causadas por grietas debidas a esfuerzos internos o en bajas densidades, debido a la concentración de vacancias de oxígeno [29, 31].

Sin embargo, en el óxido de cerio de alta área superficial y tamaños de grano en la escala nanométrica, la reducción no ocurre en un sólo paso; sino que, típicamente, el perfil muestra dos picos. El primero, a baja temperatura, se localiza cerca de los 770 K y es debido a la fácil reducción del oxígeno superficial en el material mientras que la remoción del oxígeno en el interior se da a temperaturas alrededor de los 1100 K; esto puede observarse más fácilmente tal como hicieron Giordano et al. [33] mediante un proceso de reducción a temperatura programada (TPR) que analiza el perfil de reducción como función de la temperatura. Para esto, utilizaron óxido de cerio de alta área superficial (HSA- CeO_2 , 44 m²g⁻¹) y de baja área superficial (LSA- CeO_2 , 3 m²g⁻¹). Las muestras fueron tratadas a 773 K por 1 h bajo una atmósfera de O_2/He 20/80 v/v antes de las mediciones.

La reducción a temperatura programada (TPR) se llevó a cabo en un microreactor convencional de forma U usando una mezcla de argón con 5% H_2 a temperatura y presión estándar y con un flujo de $35\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. El rango de temperaturas varió desde 295 hasta 1400K, con una velocidad de calentamiento de 10 Kmin^{-1} .

Como se observa en la Figura 2.10, la ceria con baja área superficial muestra un único pico en una temperatura de $1100\pm 10\text{ K}$, mientras que el perfil de la ceria de alta área superficial tiene dos picos. Uno a la misma temperatura que el de baja área superficial aunque con menor intensidad debido a que parte de la ceria ya se ha reducido en el primer pico, localizado a $770\pm 10\text{ K}$.

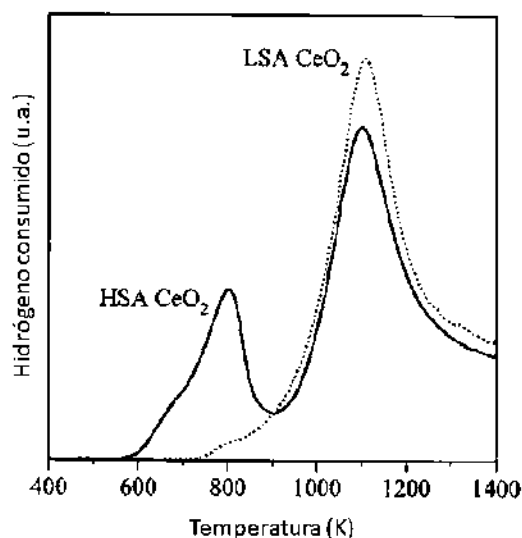


Figura. 2.10 Conversión de H_2 experimental, expresada en unidades arbitrarias, obtenida por experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) en ceria de baja área superficial (LSA) y alta área superficial (HSA) [33].

La existencia de dos picos en la ceria de alta área superficial puede explicarse como una reducción en la superficie a bajas temperaturas seguida de una reducción con difusión de oxígeno desde el interior de la muestra [33]. Ambas reducciones se presentan como fenómenos diferentes.

En la primera, simplemente se da un incremento en los parámetros de red debido a la expansión de la misma por el cambio de radio entre los iones Ce^{4+} y Ce^{3+} ; no obstante, en la

segunda, la estructura fluorita ya no es estable a dicha temperatura en atmósfera reductora, pasando a Ce_2O_3 , cuyo proceso de reoxidación es mucho más lento que el de la ceria, que es oxidable incluso a temperatura ambiente [34].

Finalmente, una vez obtenidas y sinterizadas las pastillas del electrólito, se deberá evaluar la conductividad iónica obtenida, la cual se ha intentado optimizar al disminuir el tamaño de grano con la preparación y sinterización mediante PECS. Las mediciones se realizan en corriente alterna debido a las contribuciones parciales de la frontera y del interior de grano, mediante espectroscopia de impedancias, la cual permite obtener valores para cada una de las mismas.

II.5 Espectroscopia de impedancias

Para conductores sólidos iónicos no se puede calcular la conductividad haciendo pasar una corriente directa y midiendo la resistencia eléctrica del material; ya que al aplicar un potencial constante, los iones oxígeno y las vacancias se mueven hacia extremos opuestos, generando una polarización del material y, por lo tanto, un factor de resistencia extra.

La espectroscopia de impedancias es el método más usual para poder realizar dichas mediciones, obteniendo resultados experimentales que son analizados mediante modelos matemáticos predictivos [5].

Este método se basa en la aplicación de un campo alterno de frecuencia variable y amplitud muy pequeña sobre la muestra; manteniendo la corriente baja para evitar problemas de polarización de electrodos o daños en el material, según Ruíz [1].

Teniendo un voltaje alterno aplicado en función de una frecuencia angular (ω) y el tiempo (t), $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$, y una corriente también alterna, $I(t) = I_0 e^{(i\omega t + \theta)}$, donde θ es el ángulo de desfase entre ambos, se puede obtener la impedancia (Z) como el cociente del voltaje entre la corriente:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z| \cos \theta - i|Z| \sin \theta = Z' - Z'' \quad \text{Ec. (5)}$$

La representación de la parte real (Z' , parte resistiva) contra el negativo de la parte imaginaria ($-Z''$, parte capacitiva) en función de la frecuencia angular constituye los diagramas

de Nyquist; en estos diagramas se definen semicírculos de radio R , cuyo valor equivale a la resistencia del material, correspondiendo los puntos situados a la derecha con las menores frecuencias manejadas [1].

No obstante, en una muestra policristalina, no existe una sola contribución a la resistencia, sino tres: la debida al interior del grano, la frontera entre los mismos y la interfase con el electrodo. En los diagramas de Nyquist se obtienen tres semicírculos diferentes, cada uno correspondiente a cada contribución; siendo el de más altas frecuencias el correspondiente al interior del grano y el de más bajas frecuencias el de la interfase con el electrodo [5], como se muestra en la Figura 2.11. Esto se debe a que, conforme disminuye la frecuencia, la frontera de grano ejerce mayor resistencia a la difusión de los iones por la misma, obteniendo un semicírculo mayor que aquél obtenido por la resistencia del interior de grano. Los resultados de estos semicírculos pueden modelarse idealmente como un arreglo en serie de tres resistencias, cada una en paralelo con un capacitor.

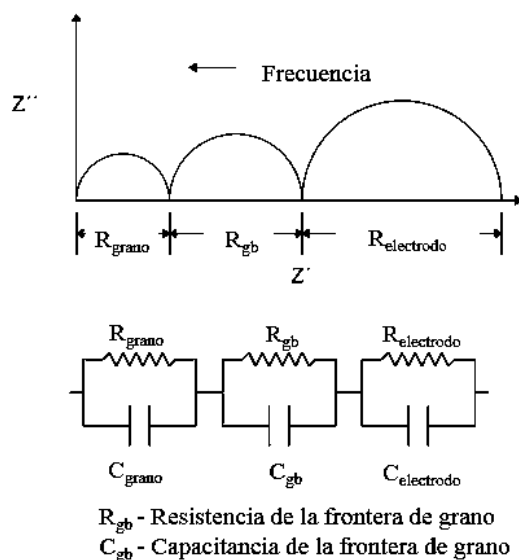


Figura 2.11 En la parte superior, el diagrama de Nyquist representando los semicírculos correspondientes a la contribución por el interior del grano, la frontera del mismo y la interfase con el electrodo. En la inferior, los circuitos RC en serie equivalentes [4].

Sin embargo estos resultados varían fuertemente con la temperatura, por lo que no siempre se visualizan correctamente todos los semicírculos en todo el rango de operación del electrólito. Así, el circuito equivalente consiste en una resistencia y un proceso capacitivo (Elemento Constante de Fase, Q), con impedancia $Z_Q = 1/(Q(j\omega)^n)$ en paralelo para cada contribución (la resistencia y el proceso capacitivo están compartiendo los mismos nodos); formando las tres contribuciones un arreglo en serie. A partir de los resultados experimentales se obtiene el modelo matemático correspondiente y se pueden calcular tanto el valor de R como el Q y sustituirlos en las ecuaciones de conductividad.

II.6 Discusión de trabajos previos

A continuación se describen algunos trabajos realizados previamente, referentes al tema de investigación y que proveen información importante para el desarrollo del mismo. Estos temas incluyen comparación entre técnicas de sinterizado, información sobre la relación entre la densidad obtenida y la temperatura de sinterizado y el efecto de la adición de un co-dopante en las propiedades de la ceria dopada con gadolinio (GDC).

II.6.1 Estudio de las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-(x/2)}$

Chourashiya et al. [5] prepararon ceria dopada con gadolinia por medio de una reacción en estado sólido, variando la cantidad de gadolinia y midiendo la impedancia en AC para demostrar el efecto de la concentración del dopante. Los policristales fueron preparados moliendo los polvos precursores con un mortero de ágata y calentados a 1023 K durante 2 h para volver a ser molidos; posteriormente, se compactaron en forma de disco con una prensa hidráulica a presión media (de 138 a 165 MPa) para ser sinterizados a diferentes temperaturas. La concentración del dopante se varió de 10 a 30% mol. Se observa en la Figura 2.12 que la mayor densidad es obtenida con la composición del 30%, a 1773 K; sin embargo demostraron que altas temperaturas de sinterización conllevan a una reducción del CeO_2 a Ce_2O_3 .

El tamaño de grano promedio se obtuvo mediante MEB, con granos más pequeños para mayores concentraciones de gadolinia ($0.4\ \mu\text{m}$ para GDC30) a temperaturas menores de sinterizado (1473 K); esto se debe a que, a mayores temperaturas, se promueve la difusión entre granos lo que lleva al crecimiento de los mismos mientras que cantidades mayores de

gadolinia disminuyen la velocidad de crecimiento. Esto mismo fue observado por Tarancón [4], quién dopó la ceria con Pr_2O_3 de 5 a 20% mol mediante coprecipitación; con lo que se concluye que el tamaño de grano depende más de la concentración del dopante que del método de obtención seguido.

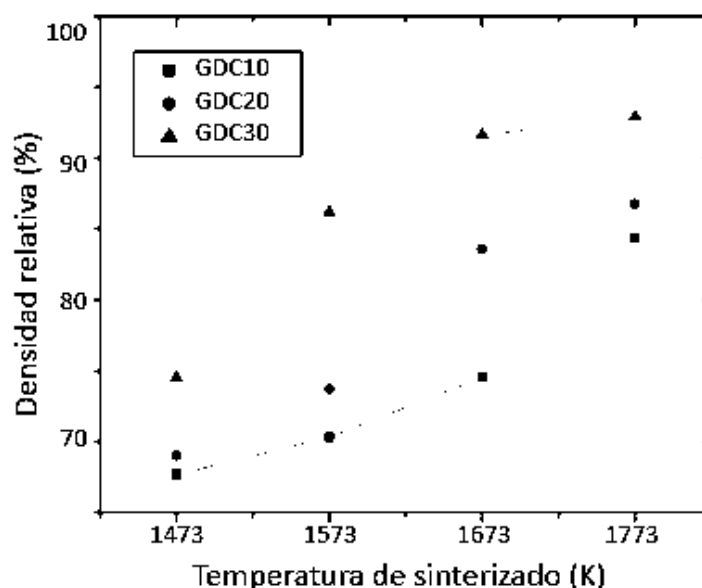


Figura 2.12 Variación de la densidad relativa de GDC10, GDC20 y GDC30 con la temperatura del sinterizado [5].

De acuerdo a los diagramas de Nyquist obtenidos por Chourashiya et al. [5] mediante espectroscopia de impedancias, la impedancia total de las muestras disminuye con un incremento de la temperatura de sinterizado, como se muestra en la Figura 2.13. En esta figura, se puede observar que a temperaturas mayores (1773K) los tres semicírculos se aplanan visiblemente, mientras que a 1673K se distingue el semicírculo correspondiente a la contribución por el interior de grano y parte del semicírculo correspondiente a la frontera de grano, finalmente a 1473K se percibe un gran arco debido a la impedancia del interior de grano.

La densidad, tamaño del grano e impedancia de las muestras están fuertemente ligadas a la concentración del dopante y las temperaturas de sinterizado; entre mayor sea la concentración se obtienen muestras más densas y con tamaños de granos menores pero con

mayores impedancias, obteniéndose la mayor conductividad cuando la concentración de gadolinio fue de 10 %molar.

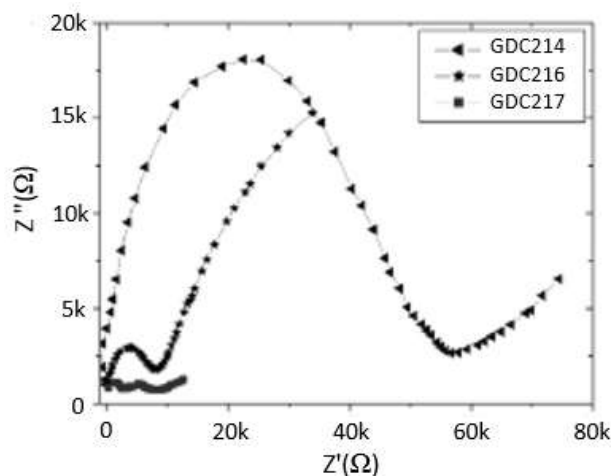


Figura 2.13 Espectro de impedancia AC medida a 573 K para una muestra GDC20 sinterizada a 1473K, 1673K y 1773K [5].

II.6.2 Efecto de la adición de un co-dopante en las propiedades de un electrólito de ceria dopada con gadolinio (GDC)

Uno de los principales inconvenientes del electrólito $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (ceria dopada con gadolinio, GDC) es que a altas temperaturas y bajas presiones de oxígeno empieza a presentar conducción tipo n, por lo que varios autores han buscado aumentar el rango de conducción iónica del mismo mediante la adición de un segundo dopante en menores proporciones [35]. Maricle et al. [36] han reportado que al adicionar un 3% mol de praseodimio en la GDC se puede aumentar el dominio de conducción iónica hasta en dos órdenes de presión parcial de oxígeno.

Por otro lado, Kim et al. [35] realizaron pruebas variando el co-dopante entre Itrio, Samario, Neodimio, Praseodimio y Lantano en una proporción de 1, 3, 5% mol para el electrólito 20 %mol GDC. Las muestras fueron sintetizadas por el proceso Pechini, para luego ser molidas en un mortero de mano, pasando por una rejilla número 120, siendo recalentadas a 950 °C por una hora e introducidas a un molino de bolas de zirconia con etilenglicol por 20

h; finalmente la pasta resultante fue secada en un horno, molida en el mortero y consolidada en un disco siendo sinterizada a 1400 °C por 2 h en aire, para medir sus propiedades.

Como se puede observar en la Figura 2.14, variando la temperatura de 350 hasta 800 °C y a una p_{O_2} de una atmósfera, la mayor conductividad eléctrica se alcanza con un 3% de Samario como co-dopante. Esta conductividad corresponde a la suma de las contribuciones individuales del interior y de la frontera de grano. También se puede ver que la gráfica no corresponde a una línea recta sino a dos comportamientos diferentes: a altas y bajas temperaturas, con el punto de inflexión aproximadamente a 650 °C, lo que indica el cambio en el mecanismo de conducción.

Así mismo, en la Figura 2.15 se muestra que la variación de la conductividad depende del tipo de co-dopante, midiendo la conductividad a dos temperaturas diferentes de trabajo: 500 y 700°C, y obteniendo un máximo para el samario con una concentración de 3% mol. En la gráfica se observa que el comportamiento de la conductividad varía mucho dependiendo del co-dopante, teniendo gráficas con pendientes positivas como en el caso del neodimio, y pendientes negativas, como sucedió con el praseodimio y el lantano. Esto refleja la relación entre la conductividad y el tamaño del segundo dopante.

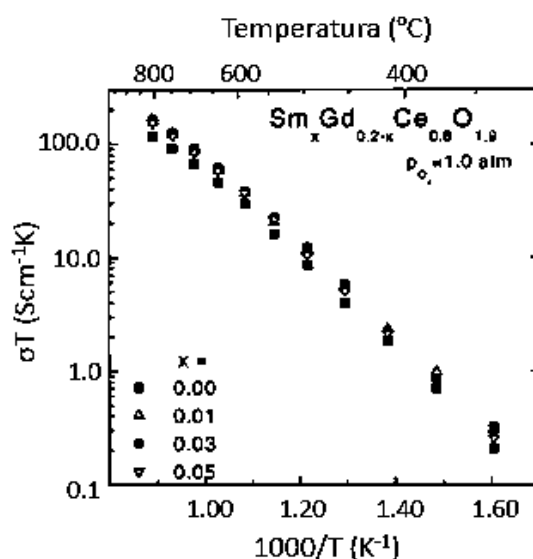


Figura 2.14 Gráfica de Arrhenius para conductividad eléctrica de $Sm_xGd_{0.2-x}Ce_{0.8}O_{1.9}$ [35].

Kim et al. [35], compararon sus resultados con los obtenidos por Eguchi et al. [37], donde la ceria fue dopada individualmente con cada uno de los cinco óxidos mencionados, obteniendo una relación de la conductividad con el radio del dopante. Ellos determinaron que entre más cercano sea dicho radio a 0.108 nm, como es el caso del samario y del gadolinio, mayor es la conductividad: sin embargo, pasando dicho valor, la conductividad cae rápidamente (neodimio y lantano); el iterbio, itrio y disprosio, con valores menores a 0.108 nm obtuvieron valores intermedios, aumentando en dicho orden.

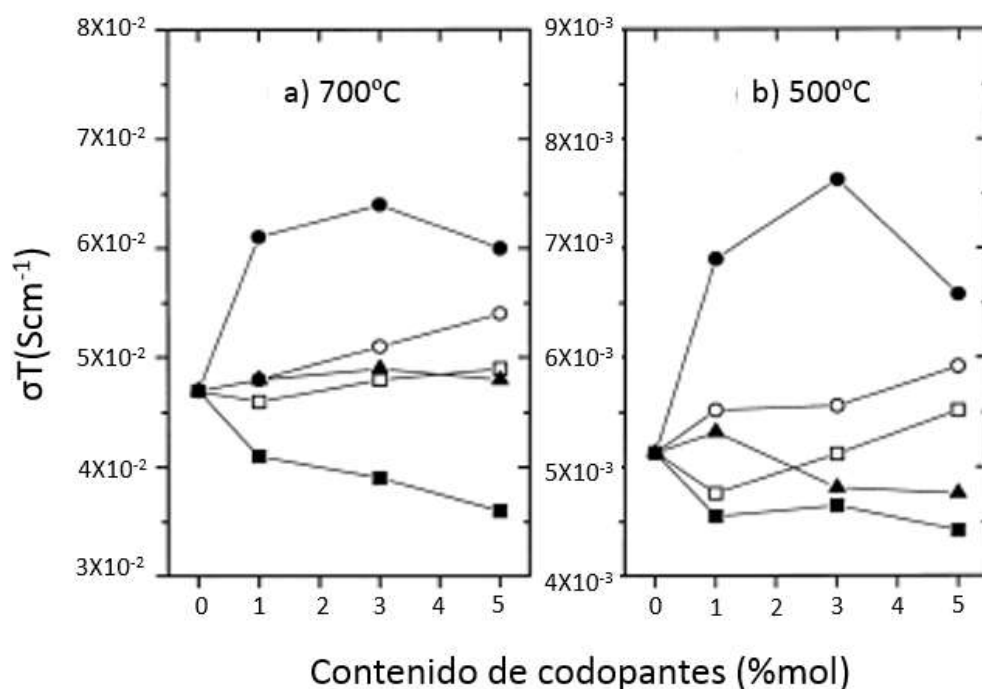


Figura 2.15. Variación de la conductividad eléctrica en $Ln_xGd_{0.2-x}Ce_{0.8}O_{1.9}$.
 $[Ln = Y(O), Sm(\bullet), Nd(\square), Pr(\blacksquare) \text{ y } La(\blacktriangle)]$ con co-dopantes a a) 700°C y b) 500°C [35].

En este trabajo se estudiarán electrólitos basados en GDC (óxido de cerio dopado con gadolinio) co-dopados con óxidos de otras tierras raras ($TR = Er_2O_3, Eu_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3$) con composición $TR_{0.03}Gd_xCe_{0.97-x}O_{1.985-(x/2)}$, obtenidos mediante aleado mecánico. Una de las finalidades es observar la relación existente entre el radio del segundo dopante y la conductividad iónica ya que, aunque se han realizado estudios con dopajes de cationes divalente y trivalentes, se tienen pocos datos respecto al efecto que puede producir el dopaje

con tierras raras más pesadas, como el caso del erbio y europio, a través de procesos fuera de equilibrio.

Posteriormente, se estudiará el efecto de la ruta de sinterizado en el tamaño de grano final así como la conductividad iónica del electrólito. Estudios anteriores han evaluado el resultado de la sinterización mediante aplicación de pulsos de corriente eléctrica (PECS) en electrólitos de ceria pura o dopada con gadolinia [38] obteniendo tamaños de grano nanométricos con tiempos y temperaturas de sinterizado mucho menores que las reportadas por la ruta convencional; pero hasta el momento no se ha indagado sobre los resultados cuando se presenta un dopaje complejo, objetivo que se pretende alcanzar a través del análisis de espectroscopía de impedancias.

II.6.3 Consolidación de materiales basados en óxido de cerio mediante PECS

La densificación de materiales cerámicos con tamaños de grano cada vez menores ha sido un tema de interés en los últimos años. Sin embargo, las altas temperaturas requeridas para la sinterización tradicional de dichos materiales generan un aumento significativo en el tamaño de grano, lo que lleva a importantes cambios en las propiedades electrónicas de dichos materiales.

Debido a lo anterior, se han buscado métodos alternos al sinterizado convencional para obtener muestras densas. El uso del sinterizado mediante pulsos de corriente eléctrica (PECS) presenta ventajas y desventajas respecto al primero: entre las ventajas se encuentra una disminución considerable en la temperatura de sinterización, así como tamaños de grano mucho más pequeños. No obstante, la presencia de atmósferas reductoras y la difusión del carbono de los dados hacia el interior de la muestra, dificultan la obtención de materiales basados en ceria.

Anselmi-Tamburini et al. [39], desarrollaron una técnica de densificación no-convencional a la que denominan "modificación de alta presión del sinterizado por spark plasma" (HP-SPS). Esta modificación permite trabajar a altas presiones para obtener cerámicos completamente densos con tamaños de grano en la escala nanométrica. Ellos utilizaron dicha técnica para densificar óxido de cerio altamente dopado con samaria (30% mol), obteniendo tamaños de grano cercanos a 16.5 nm y densidades mayores al 99%.

Muestras completamente densas fueron obtenidas a 1000°C cuando se aplicó una presión de 146 MPa, con un tamaño de cristal de 35 nm; sin embargo, aumentando la presión hasta 530 MPa, se pudo disminuir la temperatura hasta 820°C con un tamaño de cristal de 16.5 nm [39]. En la muestra sinterizada a 1000°C, un cambio en el color fue observado, pasando de amarillo a gris oscuro; esto es prueba de la reducción del material a bajas presiones parciales de oxígeno. Sin embargo, en las muestras sinterizadas a 820°C, no existe un cambio de color, lo que implica que la densificación ocurre antes de que se lleve a cabo la reducción del material y, por lo tanto, la muestra no sufre cambios significativos en sus dimensiones; esto, a su vez, promueve una mejor densificación del material. La Tabla II.2 muestra los tamaños de grano y densidades obtenidas a diferentes presiones y temperaturas de sinterizado.

Tabla II.2 Densidad y tamaño de cristal para ceria dopada con samaria sinterizada a diferentes presiones y temperaturas [39].

Muestra	Temperatura de sinterizado (°C)	Presión de sinterizado (MPa)	Tamaño de cristal (nm)	Densidad relativa (%)
SPS1	1000	146	35	> 99
SPS3	850	146	17.6	91
SPS4	820	530	16.5	> 99

Por otro lado, Mori et al. [40] observaron que la difusión de carbón dentro de las muestras de ceria dopada dificultaba la obtención de cuerpos con altas densidades; para evitar esto, utilizaron un proceso combinado de PECS con sinterizado convencional en la obtención de ceria dopada con disprosio (Dy-CeO₂). Ellos utilizaron nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO₃)₃•6H₂O), y nitrato de disprosio hexahidratado (Dy(NO₃)₃•6H₂O), disueltos en agua destilada en proporción Dy³⁺/Ce³⁺ = 1/4. Una solución acuosa de carbonato de amonio en agua destilada en concentración 1.5 M fue usada como precipitante, a 70 °C. Después de enjuagarse, el precipitado se secó a temperatura ambiente con flujo constante de nitrógeno y calcinado en oxígeno a 700 °C por 2 h.

En el proceso combinado, el primer paso correspondió a PECS y el segundo a sinterización convencional; para PECS, 2 g de los polvos se colocaron en un dado de grafito de 15 mm de diámetro, mientras se aplicó una corriente de 1000 A a 60 MPa con una velocidad de calentamiento de 500 °C/min. La temperatura de sinterización varió de 1000 a 1200 °C, sin tiempo de permanencia para evitar la difusión de carbón desde el dado hacia el interior de los especímenes. El segundo paso utilizó una temperatura de 1000 a 1200 °C hasta por 48 h en aire.

Mori et al. concluyeron que no pudieron obtener muestras sinterizadas vía PECS con una densidad mayor al 85%. Para incrementar dicha densidad, se necesitó hacer uso del proceso combinado. En la Figura 2.16 se presenta la relación entre el tiempo de sinterizado convencional después de PECS y la densidad relativa obtenida, observándose el mejor resultado con un tiempo de sinterizado de 25 h para una temperatura de 1150 °C. Otra muestra fue preparada a partir de reacción en estado sólido de los polvos precursores, obteniendo una densidad teórica de 75%, lo que implica que el método de preparación y el tamaño de grano son sumamente importantes en la densidad resultante.

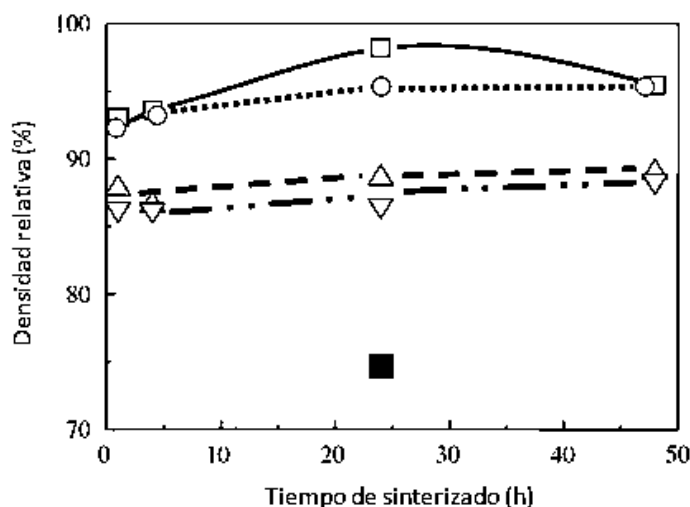


Figura 2.16 Relación entre la densidad relativa y el tiempo de sinterizado de la sinterización convencional (CS) después de PECS; la densidad relativa del espécimen obtenida por PECS fue el 85% de la densidad teórica. Temperatura de CS: ▽ 1000 °C, △ 1050 °C, □ 1100 °C, ○ 1150 °C. El rectángulo cerrado indica la densidad de la muestra obtenida por reacción de los polvos en estado sólido, ■ 1150 °C [40].

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama que describe el desarrollo experimental: la caracterización de los materiales precursores, la preparación y obtención del electrólito, la caracterización del mismo y la medición de sus propiedades eléctricas.

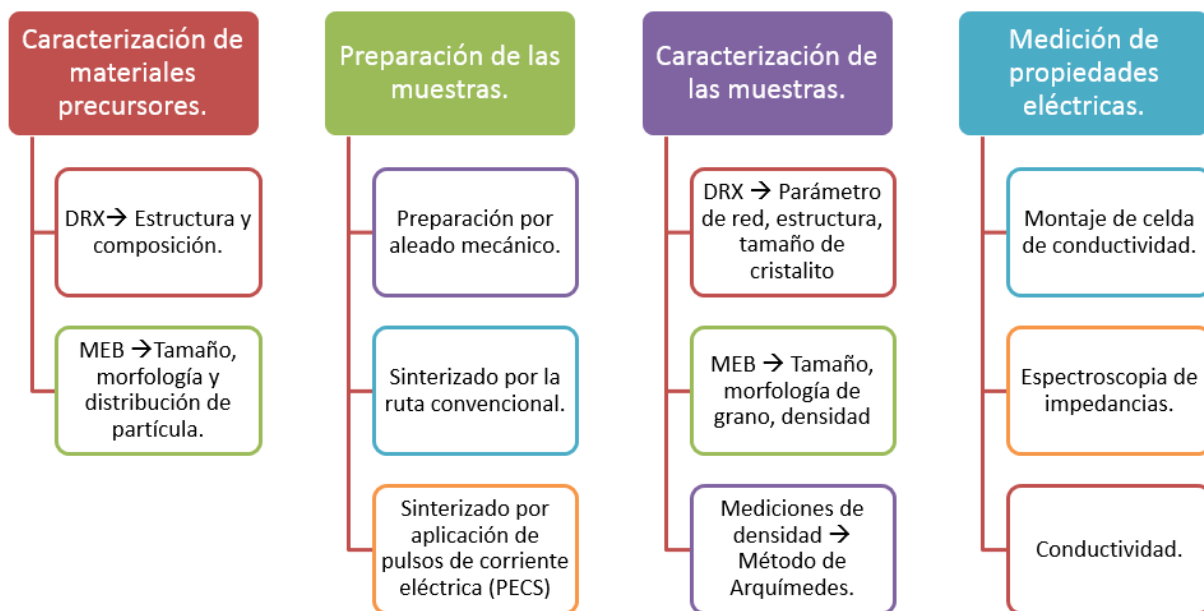


Figura 3.1 Diagrama que muestra el procedimiento experimental del proyecto.

III.1 Caracterización de los materiales precursores

El procedimiento experimental empezó con la caracterización de los polvos de alta pureza adquiridos comercialmente (marca Aldrich), de CeO_2 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 y Nd_2O_3 . La composición química y estructura cristalina se confirmaron mediante difracción de rayos X (DRX) con un equipo SIEMENS modelo D5000, que opera a un voltaje de 30 kV y una corriente de 20 mA; con una lámpara de Cu de λ 1.5405 Å (K_α), así como un barrido de paso de 0.02° y velocidad de 2.0 s/paso. Posteriormente el tamaño, distribución y morfología de grano de los polvos se evaluaron con un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL modelo JSM-6400.

III.2 Preparación de las muestras

En esta sección se aborda la preparación de las muestras mediante aleado mecánico: el tiempo de molienda al que fueron sometidos los polvos, las condiciones a las que fueron realizadas las moliendas y la determinación del número de experimentos a llevar a cabo. Además, se explican y especifican los dos métodos de sinterización utilizados: el sinterizado convencional sin presión y el sinterizado mediante pulsos de corriente eléctrica (PECS).

III.2.1 Aleado mecánico

La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante aleado mecánico, para su posterior prensado y sinterizado a fin de aumentar la densidad, disminuir porosidad y obtener un material más resistente. El aleado mecánico se realizó en un molino de bolas planetario marca RETSCH PM400, el cual se considera ideal para trabajar cerámicos; a una velocidad de 300 rpm, con dos contenedores de 50 ml cada uno y 12 bolas, ambos de YSZ; a una relación *peso del material-peso de bolas* de 1 a 8.

Para poder determinar el número de experimentos a realizar, se especificaron las variables existentes, que en este caso son 3: a) variación del porcentaje molar del primer dopante (Gd, partiendo de Gd_2O_3), en el rango de 5 a 15% mol, b) variación del segundo elemento dopante, pudiendo ser Pr, Nd, Eu, o Er (partiendo de los óxidos precursores Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 y Er_2O_3 , respectivamente), con una concentración fija del 3% mol y c) variación del tiempo de molienda, a fin de lograr una mejor integración de los dopantes en la red y asegurando la sustitución de los mismos; con tiempos de molienda de 2, 4, 8, 16 o 20 horas. Debido a la gran cantidad de experimentos que podían resultar, primero se decidió moler una muestra base de CeO_2 con 15% mol Gd, ya que se ha demostrado en estudios anteriores [1, 4, 5, 41] que este porcentaje es el que alcanza mayor conductividad iónica. Dichas moliendas tuvieron tiempos de 2, 4, 8, 16 y 20 h, para ser llevados a difracción de rayos X a fin de comprobar que la sustitución de cerio por gadolinio fuera exitosa y medir los tamaños de cristal; se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM) para medir los tamaños de partícula obtenidos, determinando así el tiempo óptimo de molienda (16 h). De esto se obtuvo una serie de doce experimentos (con tiempo, proporción *peso de material-peso de bolas* y proporción del co-dopante constantes), como se muestra en la Tabla III.1.

Tabla. III.1 Matriz de experimentos.

Gd (%mol)	Co-dopante (3% mol)			
	Pr	Nd	Eu	Er
5	5GDC-Pr	5GDC-Nd	5GDC-Eu	5GDC-Er
10	10GDC-Pr	10GDC-Nd	10GDC-Eu	10GDC-Er
15	15GDC-Pr	15GDC-Pr	15GDC-Eu	15GDC-Er

III.2.2 Sinterización por la ruta convencional

Una vez realizada la molienda, se procedió a realizar la sinterización por ambas rutas. Por la ruta convencional, primero se tuvo que llevar a cabo la compactación con una prensa CARVER Hidráulica 3925, realizando una curva de compresibilidad, como la que se muestra en la Figura 3.2, a fin de determinar la carga que se debe aplicar a las pastillas.

El dado utilizado fue de un diámetro de 20 mm, por lo que se calculó la masa requerida para llenar un cilindro de 2 mm de altura conociendo la densidad teórica del material sin poros; posteriormente se aplicó presión, aumentándola gradualmente desde 1 ton hasta el máximo soportado por la pieza sin que se laminara o se adhiriera a las paredes del dado. La Figura 3.2 muestra un ejemplo de curva de compresibilidad, donde se indica la densidad obtenida con cada presión aplicada; estos resultados brindarán la presión a la cual se compactarán las muestras.

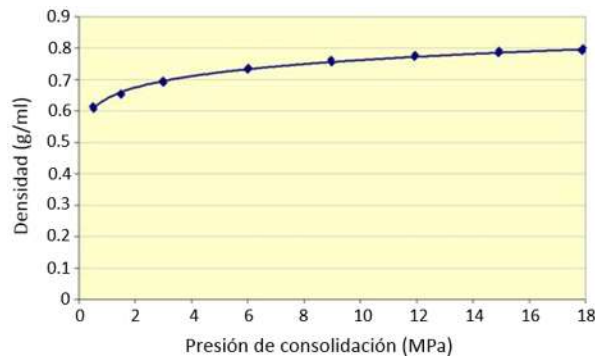


Figura 3.2 Gráfica de compresibilidad para determinar la carga aplicada a la muestra [42].

Ya con los polvos compactados, se procedió a realizar la sinterización; para esto, debido a que ya se han estudiado ampliamente las temperaturas de sinterización de la ceria por la ruta convencional [4], se utilizaron los datos obtenidos y se llevará a cabo el sinterizado en un horno Carbolite HTF 1700 a 1450 °C en aire, cambiando el tiempo de permanencia entre 6 y 7 h. La velocidad de calentamiento fue de 8 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C y de 4 °C/min desde 1000 °C hasta 1450 °C. La Figura 3.3 muestra el ciclo de sinterizado utilizado.

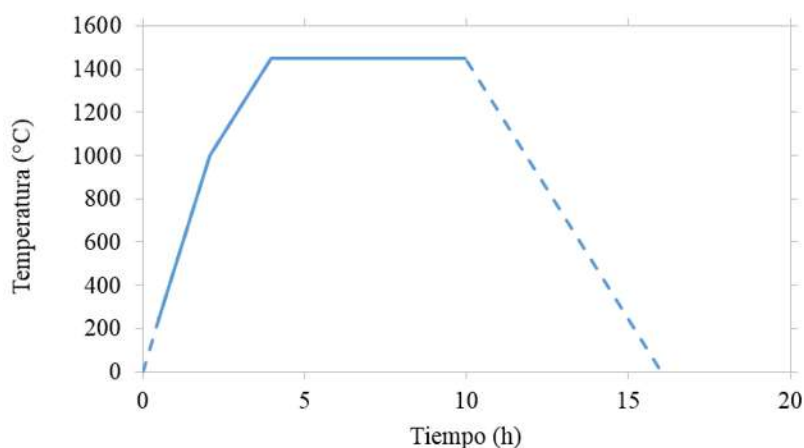


Figura 3.3 Ciclo de sinterizado para las muestras obtenidas por sinterización convencional.

III.2.3 Sinterización por aplicación de pulsos de corriente eléctrica (PECS)

De igual manera, con otros polvos de las mismas composiciones también preparados por aleado mecánico, se realizó la sinterización mediante PECS con un equipo Doctor Sinter modelo SPS-1050 de Sumitomo Heavy Industries, facilitado por el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Tecnológica de Nagaoka, Japón. Estos aparatos pueden ejercer una carga de hasta 100 kN con una corriente máxima de 1000 A y un voltaje de hasta 10 V; el patrón de pulsos fue de 12:2, que es el patrón estándar usualmente utilizado, tal como varios autores señalan [19, 20, 21]. En este caso, 7 g de polvo de cada composición fueron molidos durante 3 min en un mortero de alúmina para romper aglomerados; posteriormente fueron colocados en dados de grafito de 20 mm de diámetro, aplicando 0 MPa, 60 MPa y 100 MPa de presión, variando la temperatura de sinterizado entre 1200 y 1400 °C y cambiando el tiempo de permanencia entre 0, 1, 2 y 5 min. Para este paso, fueron preparadas muestras con y

sin nitruro de boro (BN) como aislante eléctrico. Un condensado de las muestras preparadas por PECS para determinar los parámetros finales del sinterizado se despliega en la Tabla III.2.

Tabla III.2 Matriz de experimentos para determinar los parámetros de PECS.

Parámetros de PECS				
Muestra	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo de permanencia (min)	BN como aislante
15GDC-1360	1300	60	5	No
15GDC-1260	1200	60	0	Si
15GDC-1400	1400	0	0	Si
15GDC-1200	1200	0	0	Si
15GDC-1201	1200	0	1	Si
15GDC-1202	1200	0	2	Si

Para remover el nitruro de boro de la superficie de las muestras, fueron pulidas con papel de SiC número 200, 300, 600 y 1200, hasta obtener una superficie lisa. Posteriormente, los especímenes fueron observados por microscopia electrónica de barrido para ver el grado de densificación y el tamaño de grano obtenidos así por difracción de rayos X para observar si había una reducción considerable o impurezas en los mismos.

Mediciones de densidad por el método de Arquímedes fueron llevadas a cabo, demostrando que la densidad obtenida no pasaba del 85%, por lo que un tratamiento térmico adicional es necesario. El recocido se llevó a cabo en un horno en atmósfera de aire, variando la temperatura entre 1100 y 1175 °C, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y un tiempo de permanencia de 24 h. Esto permitió al cerio reoxidarse lentamente en presencia de aire al tiempo que la densidad de la muestra aumentó.

III.3 Caracterización de las muestras

Una vez obtenidas las pastillas resultantes de ambos procesos de sinterizado, se prosiguió con la caracterización de las mismas. Para esto, las muestras obtenidas fueron

analizadas mediante difracción de rayos X (estructura y tamaño de grano), microscopia electrónica de barrido (observar distribución y tamaño de grano así como posibles defectos, segregaciones o porosidades superficiales) así como la medición de la densidad. Por MEB también se analizaron los polvos recién molidos, preparados en alcohol isopropílico y puestos en agitación ultrasónica durante 10 min para separar los aglomerados, colocando una gota de la suspensión en un portamuestras de cobre para determinar la morfología y tamaño de partícula.

III.3.1 Medición de densidad por el método de Arquímedes

La densidad es un parámetro muy importante para la aplicación deseada de las muestras (electrólitos en IT-SOFC); por lo que fue medida utilizando el método de Arquímedes. Este método se basa, justamente, en el principio de flotación descubierto por Arquímedes: “un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo recibe un empuje hacia arriba igual al peso del volumen del fluido que desaloja” [43].

Para llevar a cabo las mediciones se necesita una báscula gravimétrica, un vaso de precipitados, una base donde se pueda colocar el vaso sin tocar la balanza, un soporte para colocar suspendida la muestra dentro del vaso, y un líquido de inmersión. El método de Arquímedes suele realizarse en agua, pero como las tierras raras son higroscópicas, los resultados de densidad se verían alterados. Por lo mismo, se utilizó el tolueno como medio de inmersión ($\rho = 0.86 \text{ g/cm}^3$).

Como primer paso, las muestras se pusieron a secar en una mufla a 100 °C durante una hora para eliminar toda la humedad que pudieran contener, dejándolas enfriar completamente en un desecador; una por una, fueron pesadas en la báscula gravimétrica, registrando el valor del cuerpo en seco (w_d). A continuación, cada muestra fue sumergida en el líquido de inmersión durante 24 horas para permitir que el líquido, tolueno, penetre por todos los poros existentes de la misma. El frasco debía encontrarse debidamente tapado, ya que el tolueno es volátil y flamable.

A continuación, se colocó la base para el vaso, sin tocar la báscula (por lo que sus medidas deben de ser más grandes), acomodando el vaso con tolueno encima. El soporte se colocó, ahora sí, sobre la base de la báscula y se procedió a tararla para eliminar su peso;

cuidando que la parte del soporte donde va la muestra quede completamente sumergida en el líquido. El arreglo resultante se muestra en la Figura 3.4. Una vez montado el sistema, se coloca la muestra dentro del líquido y se registra su peso en líquido (w_w).

Conociendo el peso en seco (w_d) y el peso en húmedo (w_w) de la muestra, así como la densidad del medio de inmersión (ρ_l), se puede calcular la densidad absoluta (ρ_m) de cada muestra mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_m = \frac{w_d}{w_d - w_w} \rho_l \quad \text{Ec. (6)}$$



Figura 3.4 Montaje experimental para medir la densidad de las muestras mediante el método de Arquímedes.

La densidad relativa entonces se puede calcular utilizando la siguiente relación:

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{medida}}{\rho_{teórica}} * 100 \quad \text{Ec. (7)}$$

III.4 Medición de las propiedades eléctricas

Para poder realizar las mediciones de conductividad iónica, se pintaron electrodos de platino (CL11-5349, Heraeus) en ambas caras de la pastilla como se muestra en la Figura 3.5; la pasta fue colocada en una cara, siendo secada a 125°C durante 15min y sinterizada a 900°C durante una hora en aire. Posteriormente se midió con un multímetro la resistencia del electrodo resultante; si el valor se encuentra cercano a 1 Ω , el electrodo es adecuado para

realizar las mediciones, si no es así se colocan una nueva capa de platino encima y repetir el proceso hasta que el valor se encuentre en el rango correcto; el proceso también se repitió para la otra cara.

Para la medición de la impedancia de cada muestra, mediante espectroscopia de impedancias, se utilizó un potenciostato/galvanostato SP-150 de BIO-LOGIC y la celda de conductividad ProboStat, de NorECs Norwegian Electro Ceramics AS acoplado a un horno vertical de una zona Elite TSV12/50/300 y se realizaron mediciones a diferentes temperaturas, en un rango de 400 a 900°C y frecuencias que oscilaron entre 10mHz y 1MHz, con una amplitud de voltaje de 50mV [1]. El esquema del montaje experimental se muestra en la Figura 3.6, donde la muestra se coloca en la celda electroquímica, conectada mediante dos electrodos (electrodo de trabajo y contra electrodo) al potenciostato. Un software de adquisición de datos permite que la señal obtenida del potenciostato sea desplegada en la pantalla de una computadora.

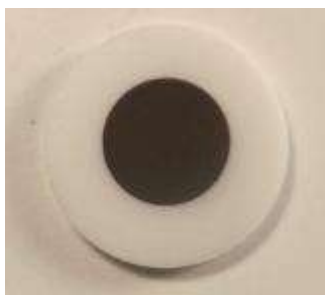


Figura 3.5 Imagen de una muestra tipo disco, con los electrodos de platino colocados.

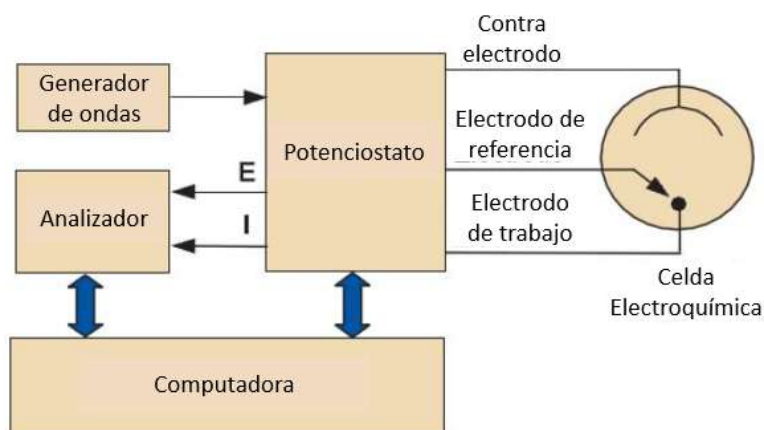


Figura 3.6 Esquema del montaje experimental para las medidas de impedancia en AC [44].

A continuación se describirá el proceso desde una introducción a las partes de la celda, el montaje de la muestra en la misma, las conexiones con el potenciostato/galvanostato y su acople con el horno, respectivamente.

III.4.1 La celda de conductividad ProboStat

La celda de conductividad ProboStat (Figura 3.7) es una celda especialmente diseñada para mediciones de propiedades eléctricas, parámetros de transporte y cinética de materiales inorgánicos, electrocerámicos y membranas, pudiendo utilizarse con interfaces sólido/gas y electrodos bajo atmósferas controladas a temperaturas incluso superiores a 1600°C [45].



Figura 3.7 Celda ProboStat montada en el soporte [45].

III.4.2 Montaje de la muestra dentro de la celda

Para poder realizar las mediciones de espectroscopia de impedancias en una muestra tipo disco, ésta no debe de tener un diámetro mayor a 24 mm ni menor a 10 mm, debido al tamaño del soporte donde se coloca y al manejo de los electrodos. El espesor puede variar dependiendo del material, pero se recomiendan espesores delgados (2-4 mm).

Para el experimento de espectroscopias de impedancias que se realizó en muestras tipo disco con dos electrodos (uno superior y otro inferior), se utilizaron el termopar tipo S previsto, los electrodos tipo mano H2, y el soporte triangular de alúmina con resortes de agarre para sostener la muestra (Figura 3.8). La altura de los electrodos se ajusta doblando cuidadosamente el cable de los mismos cuidando que no se atore con alguna de las otras partes del ensamble.

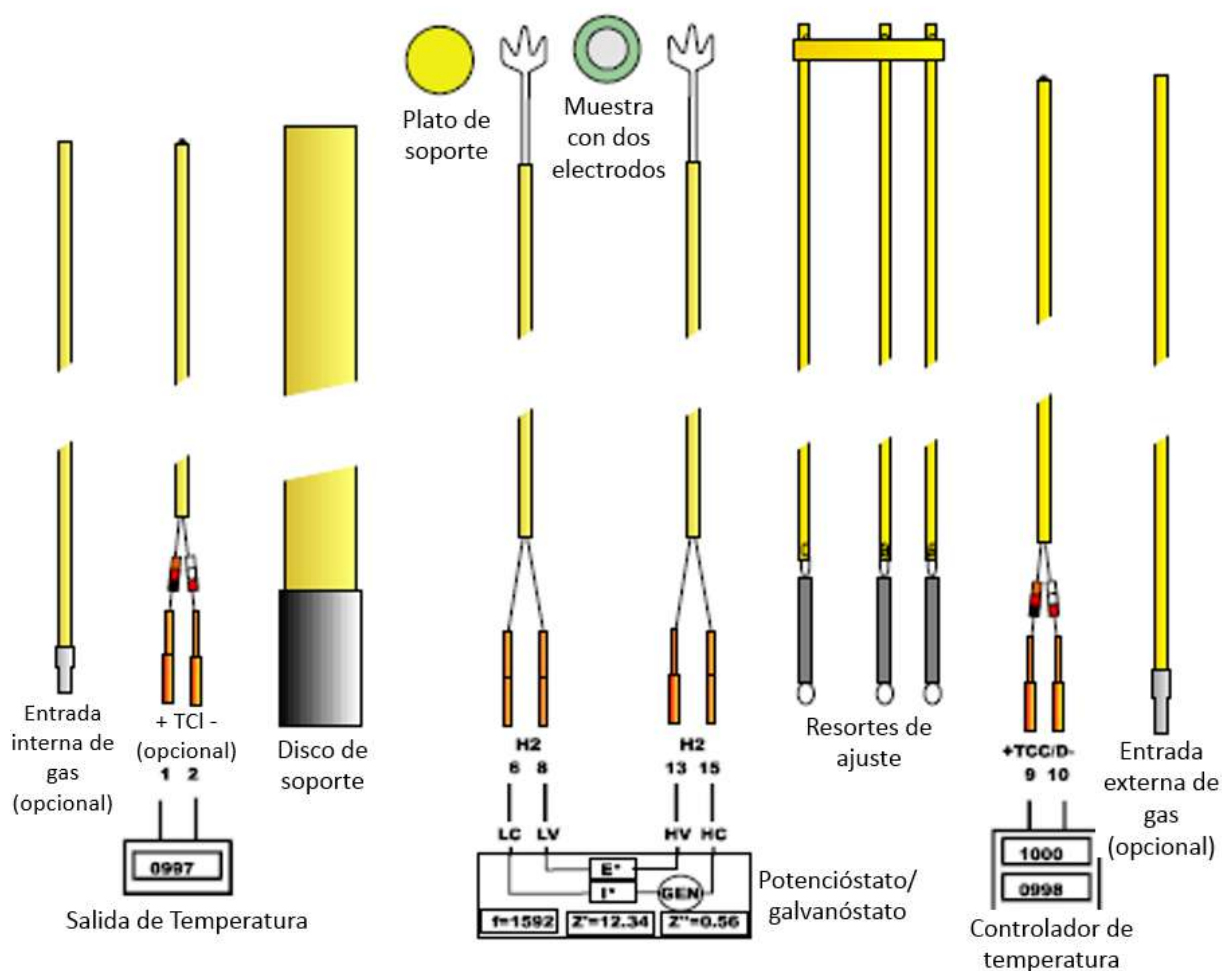


Figura 3.8 Esquema de las conexiones necesarias para un experimento de espectroscopia de impedancias para una muestra tipo disco con dos electrodos [45].

Los pasos del montaje se describen a continuación y se muestran en la Figura 3.9:



Figura 3.9 Montaje de la muestra en la celda. De izquierda a derecha: a) montaje del tubo de soporte, b) conexión del electrodo inferior, c) posicionamiento de la muestra, d) conexión del electrodo superior y del termopar y e) aseguramiento de la muestra con el ensamble triangular de alumina y alimentación de gas en la cámara externa (opcional) [45].

1. Colocar el tubo de soporte exterior.
2. Colocar el anillo de soporte para evitar que los demás cables y componentes se caigan, doblen o sufran daños mientras se realizan las conexiones (Figura 3.10)

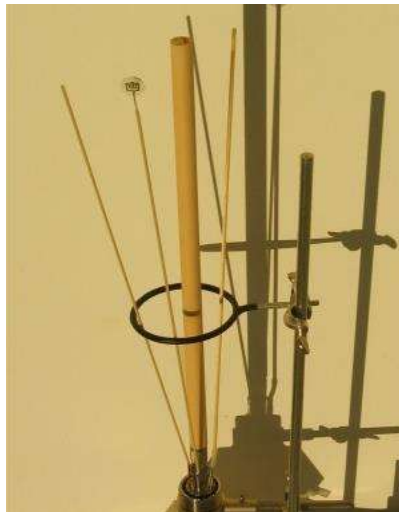


Figura 3.10 El anillo del soporte evita que los electrodos y termopares se caigan y/o rompan [45].

3. Conectar los dos contactos del electrodo inferior a LC (corriente en el electrodo inferior, en la conexión 6) y LV (voltaje en el electrodo inferior, conexión 8). Este electrodo va en la cara inferior de la muestra.

4. Colocar la muestra tipo disco, que debe de tener dos electrodos centrados.
5. Conectar los dos contactos del electrodo superior a HV (voltaje en el electrodo superior, conexión 13) y HC (corriente en el electrodo superior, conexión 15).
6. Conectar el termopar de control TCC/D para monitorear la temperatura, conexiones 9 y 10.
7. Montar el ensamble estándar de los tres rodillos con los resortes de carga para sujetar la muestra. Los resortes deben de ajustarse en la base metálica de la celda (Figura 3.11).

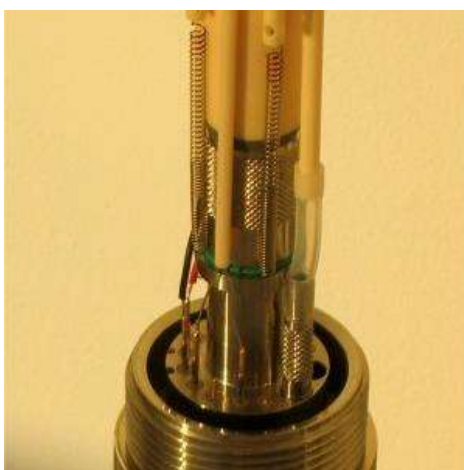


Figura 3.11 Ensamble de los resortes de carga en la base de la celda [45].

8. Finalmente se coloca y ajusta el tubo exterior de alumina antes de retirar el anillo y el soporte.

III.4.3 Conexión con el potenciostato/galvanostato

El potenciostato/galvanostato que se utilizó fue el SP-150 de BIO-LOGIC (Figura 3.12), en el modo potenciostato, controlando la diferencia de potencial en el contraelectrodo (counter electrode, CE) contra el electrodo de trabajo (working electrode, WE) y estableciendo la diferencia entre WE y el electrodo de referencia (reference electrode, RE).

Existen diferentes configuraciones para realizar la conexión entre un potenciostato y la muestra en una celda de conductividad: de dos, tres y cuatro electrodos. La que se usó para

realizar las mediciones de conductividad por espectroscopia de impedancias en una muestra sólida iónica es la configuración de dos electrodos.



Figura 3.12 Potenciostato/galvanostato SP-150 de BIO-LOGIC.

En esta configuración, como se muestra en la Figura 3.13, CE (contraelectrodo o auxiliar) y RE (electrodo de referencia) se conectan en uno de los electrodos mientras que WE y S (electrodo de trabajo y sensor) se conectan en el electrodo opuesto. El potencial que atraviesa la celda es medido en su totalidad; esto incluye la contribución de la interfase entre el contra electrodo y del electrólito mismo. Esta es la configuración típicamente utilizada para materiales de almacenamiento o conversión de energía, tales como baterías, celdas de combustible y paneles fotovoltaicos. También se utiliza en procesos de electrodos de dinámicas ultrarápidas o mediciones de impedancias a altas frecuencias (100 kHz) [46].

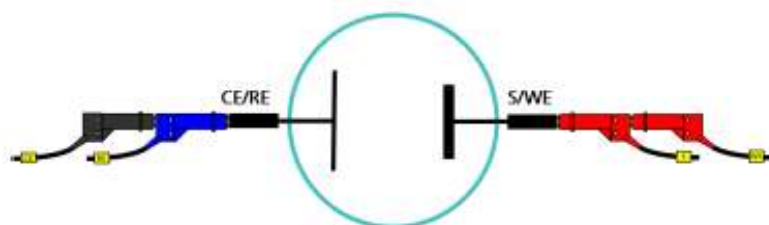


Figura 3.13 Conexión del potenciostato con la celda electroquímica con configuración de dos electrodos [46].

En el caso de una muestra tipo disco con dos electrodos, recordemos que las conexiones dentro de la celda corresponden a las siguientes:

- LC y LV, corriente y voltaje en el electrodo inferior, conexiones 6 y 8 respectivamente.
- HC y HV, corriente y voltaje en el electrodo superior, conexiones 15 y 13.

El potenciostato viene equipado con un cable para voltaje y uno para corriente (del mismo color), los cuales pueden unirse gracias a una conexión en "y". El voltaje y la corriente en el electrodo superior, al que llamaremos electrodo de trabajo (WE) deben conectarse a las conexiones indicadas como HV y HC en la base de la celda (estas conexiones generalmente vienen en rojo en el potenciostato). El voltaje y la corriente del electrodo de referencia y del auxiliar se conectan en las conexiones indicadas como LV y LC en la base de la celda (generalmente en color azul y negro en el potenciostato).

III.4.4 Cálculo de la conductividad de las muestras

Las gráficas de impedancia fueron obtenidas utilizando el software EC-Lab. Se debe recordar que del diagrama de Nyquist son una representación de la parte real (Z') de la impedancia contra el negativo de la parte imaginaria ($-Z''$). La parte real de la impedancia (Z') corresponde a la resistencia del material (R) mientras que la imaginaria corresponde al proceso capacitivo (jX) de la misma, así:

$$Z = Z' + Z'' = R + jX \quad \text{Ec. (8)}$$

A partir del diagrama de Nyquist, se obtiene el valor total de la resistencia, que es el requerido para los cálculos de conductividad. Transformar la impedancia a propiedades específicas, como la conductividad σ o la resistividad ρ , se realiza tomando en cuenta el área efectiva del electrodo A y el espesor de la muestra d [45]. Para calcular la resistividad, se tiene la siguiente ecuación:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad \text{Ec. (9)}$$

Una vez obtenida la resistividad, se puede calcular la conductividad del material, sabiendo que es el inverso. La conductividad viene dada como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ec. (10)}$$

III.4.5 Medición de la conductividad del patrón

Para comprobar y validar los datos obtenidos experimentalmente, se realizaron pruebas con un patrón que viene incluido en el equipo. El patrón es una muestra de 8YSZ de 20mm de

diámetro, un electrodo de 10mm de diámetro y un espesor de 2mm; obteniendo valores para temperaturas desde 600 hasta 1000°C.

La Figura 3.14 muestra la gráfica de impedancia para la muestra 8YSZ a 1000°C. El valor de la resistencia (R) calculado fue de 0.36 Ω . A partir de eso, se despeja en la Ec. (9) y Ec. (10) y se tiene que:

$$\rho_{8YSZ,1000^{\circ}C} = (0.36\Omega) \frac{3.14*(0.5\text{ cm})^2}{0.2\text{ cm}}$$

$$\rho_{8YSZ,1000^{\circ}C} = 1.14\ \Omega\text{cm}$$

$$\sigma_{8YSZ,1000^{\circ}C} = 0.7077\ \text{Scm}^{-1}$$

Este valor corresponde con el valor dado por el fabricante [45] para dicho patrón a las mismas condiciones ($\sigma_{8YSZ,1000^{\circ}C} = 0.71\ \text{Scm}^{-1}$). Una vez comprobado que los resultados son correctos, se pudieron realizar las mediciones de impedancias de las muestras.

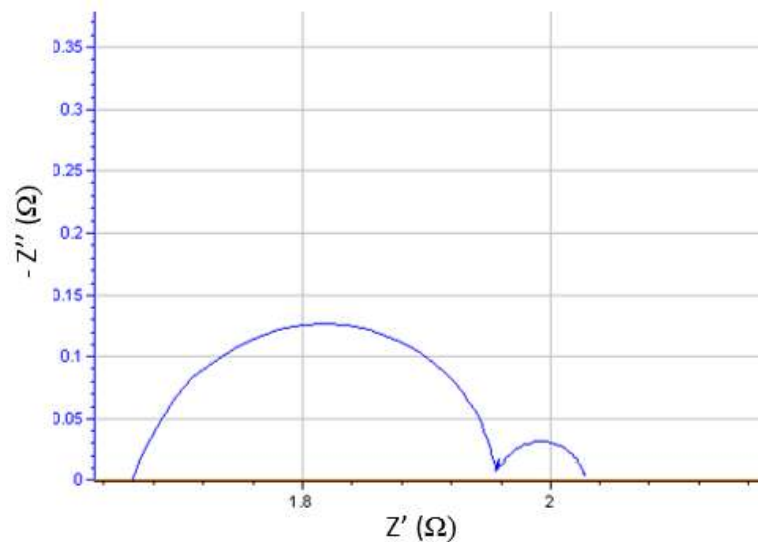


Figura 3.14 Gráfica de impedancias para el patrón 8YSZ, trabajando a 1000°C.

II.4.6 Gráficas de conductividad y energía de activación

Para graficar los valores de conductividad de un conductor iónico activado térmicamente se utiliza la Ec (2), tipo Arrhenius y mencionada anteriormente en el capítulo II:

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{K_B T} \quad \text{Ec. (2)}$$

En este caso, se observa que se sigue el modelo de una recta $y = mx + b$. Siguiendo la analogía, $\ln \sigma_0$ corresponde al intercepto con el eje de las ordenadas y E_a/K_B a la pendiente de la recta (m). El eje de las abscisas corresponde al valor de $1/T$, debido a ser un proceso dependiente de la temperatura; sin embargo, suele graficarse un valor de $1000/T$ para evitar obtener valores demasiado pequeños al utilizar $1/T$.

Una gráfica de conductividad $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ se muestra en la Figura 3.15; para un conductor iónico de ceria dopada con samario [47]. En esta gráfica se confirma el comportamiento lineal de la conductividad de la muestra respecto a la temperatura.

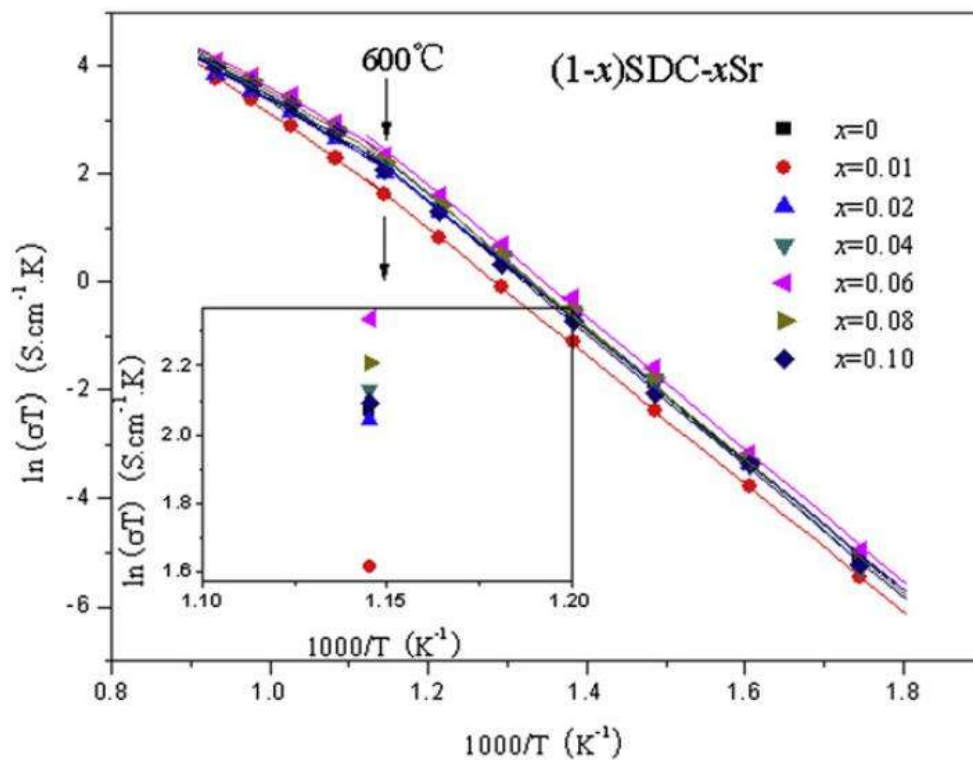


Figura 3.15 Gráfica de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para una muestra de ceria dopada con samario a diferentes concentraciones [47].

La pendiente de la gráfica es, entonces, el término E_a/K_B , donde E_a corresponde a la energía de activación o energía necesaria para que ocurra el proceso de conducción por migración de iones, y K_B a la constante de Boltzmann. Conociendo el valor de la pendiente y el de K_B se puede calcular el valor de la energía de activación.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se interpretan y discuten los resultados obtenidos durante la experimentación. Para medir el tamaño de partícula y de grano de las muestras se utilizó el software Sigma Scan Pro para analizar visualmente las imágenes obtenidas mediante MEB. Para calcular el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer a partir de los datos obtenidos en los difractogramas de rayos X. El parámetro de red se calculó empleando el método de Cohen con los mismos difractogramas. Los datos obtenidos se graficaron contra tiempo de molienda, concentración de gadolinio en la muestras y co-dopante utilizado; esto para poder clarificar las tendencias o relaciones existentes entre dichos parámetros de interés.

IV.1 Caracterización de los materiales precursores

Mediante MEB, se observó el tamaño y distribución de partícula de cada uno de los materiales precursores: CeO_2 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 y Nd_2O_3 . Como se puede observar en la Figura 4.1, la morfología de las partículas es muy variada, CeO_2 (a) y Eu_2O_3 (d) presentan una morfología prácticamente esférica, Gd_2O_3 (b) y Nd_2O_3 (e) se encuentra en forma de aglomerados gruesos e irregulares, Er_2O_3 (c) tiene forma de láminas apiladas y las partículas de Pr_2O_3 (f) tienen una morfología de fibras tipo coral.

La Figura 4.2 presenta la gráfica de los tamaños de partícula y desviación estándar de los mismos para cada uno de los materiales precursores. Como se puede observar, la desviación estándar es más grande para formas irregulares como en el caso de los óxidos de erbio y praseodimio mientras que es menor en caso de las formas más regulares de los óxidos de cerio y europio. La Tabla IV.1 muestra dichos resultados de manera condensada.

IV.2 Preparación de las muestras por aleado mecánico

Para determinar el tiempo de molienda se preparó una composición de óxido de cerio dopado con 15%mol de óxido de gadolinio (15GDC). El tiempo de molienda en el molino planetario de alta energía fue variado entre 2, 4, 8, 16 y 20 h y utilizando solamente la mezcla de los óxidos sin moler. Posteriormente, se obtuvieron imágenes de MEB para determinar el cambio en el tamaño y distribución de tamaño de partícula.

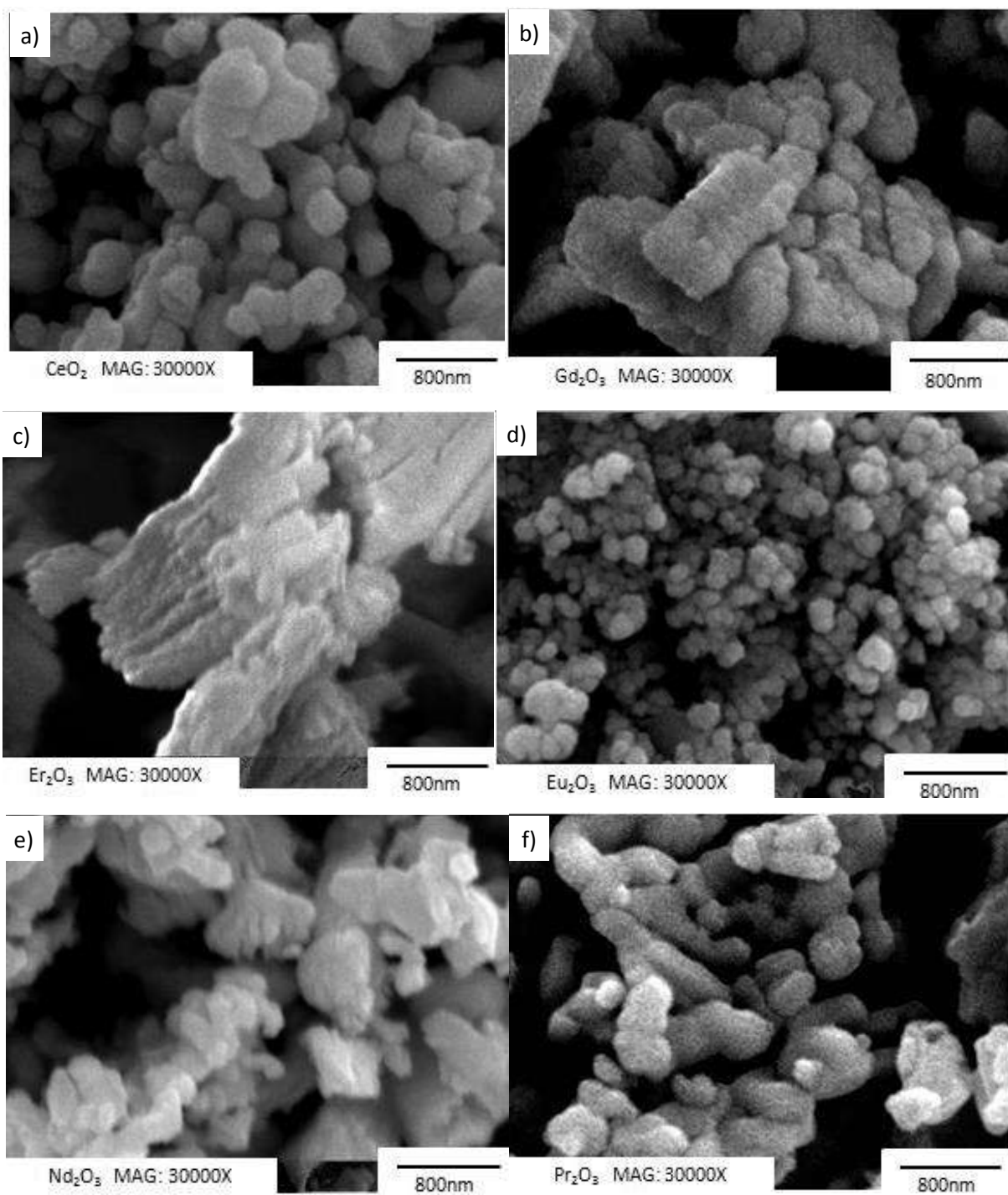


Figura 4.1 Imágenes de MEB que muestran la morfología y tamaño de partícula de los materiales precursores: a) CeO_2 , b) Gd_2O_3 , c) Er_2O_3 , d) Eu_2O_3 , e) Nd_2O_3 y f) Pr_2O_3 .

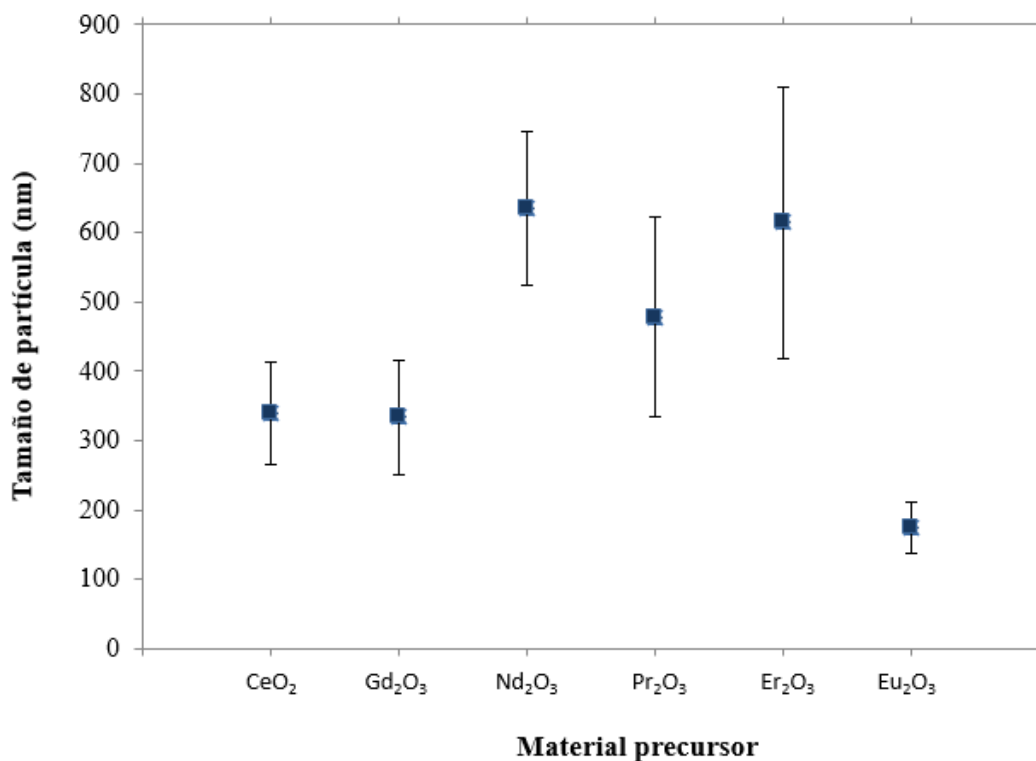


Figura 4.2 Tamaño de partícula de los materiales precursores.

Tabla IV.1 Tamaño de partícula y desviación estándar de los materiales precursores.

	CeO ₂	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
Tamaño de partícula (nm)	338.59	333.531	635.951	477.496	614.054	174.22
Desviación estándar (nm)	73.684	82.1135	111.046	143.956	195.137	37.806

La Figura 4.3 muestra las imágenes MEB para cada tiempo de molienda. En dicha figura se puede observar que para la muestra sin moler (SM = Sin moler), ambos óxidos forman aglomerados. Con 2 h de molienda (b), los aglomerados se rompen para empezar con el proceso de la sustitución del cerio por gadolinio, lo que empieza a ocurrir con 4 h (c); a pesar que se ven partículas más grandes, es debido a la agregación de partículas pequeñas. A partir de 8 h (d), se puede observar un decremento en el tamaño de partícula, alcanzando los

tamaños menores a 20 h (f); sin embargo, la forma y distribución de partícula se vuelve más irregular que a 16 h (e).

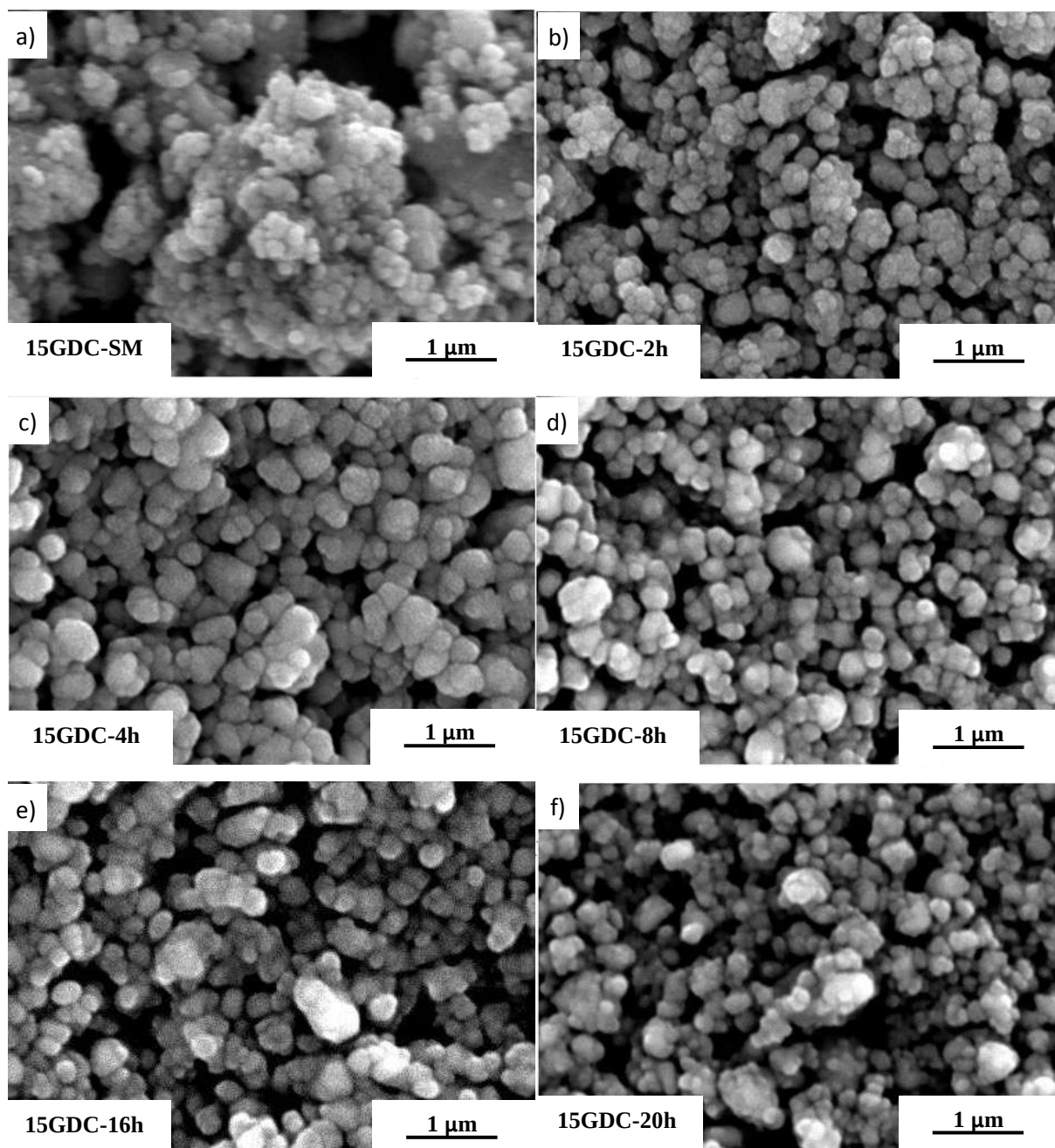


Figura 4.3 Imágenes de MEB para diferentes tiempos de molienda de la composición 15GDC. a) 0 h, ceria mezclada con óxido de gadolinio sin moler, b) 2 h, los agregados son separados, c) 4 h, un incremento en el tamaño de partícula ocurre cuando la sustitución comienza, d) 8 h y e) 16 h, disminución en el tamaño de partícula con el tiempo de molienda, f) a 20 h de molienda, se obtienen tamaños menores pero con formas y distribuciones más irregulares.

A partir de las imágenes de MEB, mediciones del tamaño de partícula para los diferentes tiempos de molienda fueron realizadas, los resultados se muestran gráficamente en la Figura 4.4 y de manera numérica en la Tabla IV.2. En dichos resultados se puede observar como el tamaño de partícula decrece con el tiempo de molienda a partir de las 4 h; de igual manera, la desviación estándar también disminuye, lo que indica una distribución más uniforme de tamaños y formas. A pesar que el tamaño de partícula es menor para una molienda de 20 h, la desviación estándar aumenta considerablemente, por lo que hay más diferencia entre partículas.

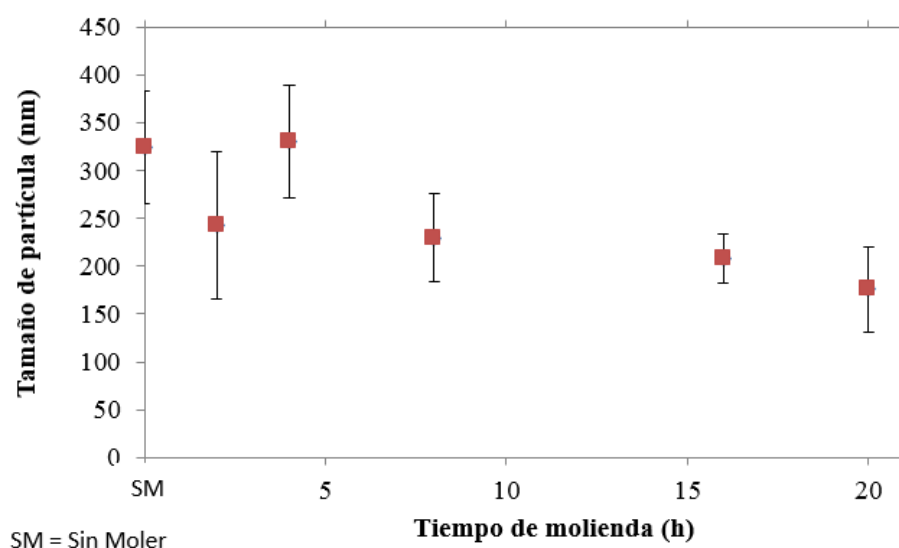


Figura 4.4 Tamaño de partícula calculado para los diferentes tiempos de molienda.

Tabla IV.2 Tamaño de partícula calculado para los diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Sin moler	2	4	8	16	20
Tamaño de partícula (nm)	324.113	242.583	330.121	229.64	208.476	175.706
Desviacion estándar (nm)	58.878	77.344	58.77	46.432	25.77	44.47

Además, los polvos de los diferentes tiempos fueron llevados a DRX para poder observar el cambio en el tamaño de cristal, si existe o no deformación en la estructura y si

aparecen o no nuevas fases. En la Figura 4.5 se puede observar que no existe reducción de la ceria mediante la preparación por aleado mecánico; por otro lado, hay un ensanchamiento muy visible de los picos desde 2 h de molienda, esto es fácilmente observable en el pico correspondiente al plano (222) que se aplana casi completamente para 20h de molienda.

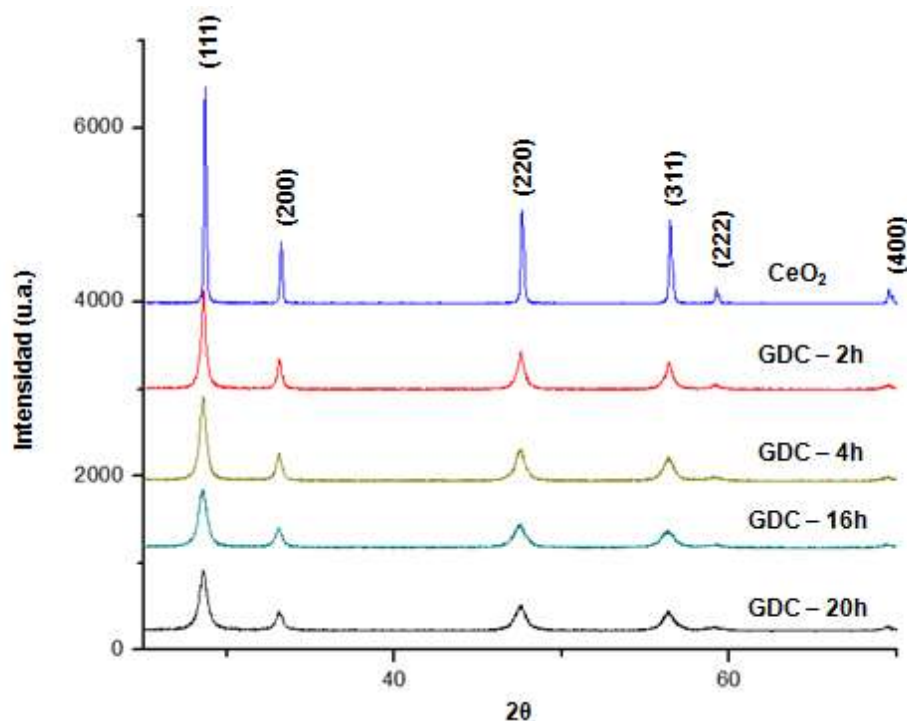


Figura 4.5 Difractogramas de rayos X para los diferentes tiempos de molienda para la composición 15GDC. Se puede observar un claro ensanchamiento de los picos con un ligero corrimiento hacia ángulos menores conforme aumenta el tiempo de molienda.

El tamaño de cristal, medido mediante la ecuación de Scherrer en base a los difractogramas, aplicada al plano (200) se muestra en la Figura 4.6. Como se puede observar, una vez que empieza la molienda (2 h) el tamaño de cristal disminuye considerablemente. Después de las 4 h de molienda, el tamaño de cristal tiene una respuesta exponencial frente al tiempo de molienda, no existiendo gran diferencia entre 16 y 20 h.

A partir de los mismos patrones de rayos X, se calculó el parámetro de red para cada tiempo de molienda utilizando el método de Cohen (ver Anexo), aplicable para estructuras

cúbicas, como es el caso de la ceria. En la Figura 4.7 se puede observar que el parámetro de red aumenta a medida que aumenta el tiempo de molienda, indicando una mayor sustitución del cerio por gadolinio durante la molienda ya que el radio iónico del Gd^{+3} (1.053 Å) es mayor que el del Ce^{+4} (0.97 Å).

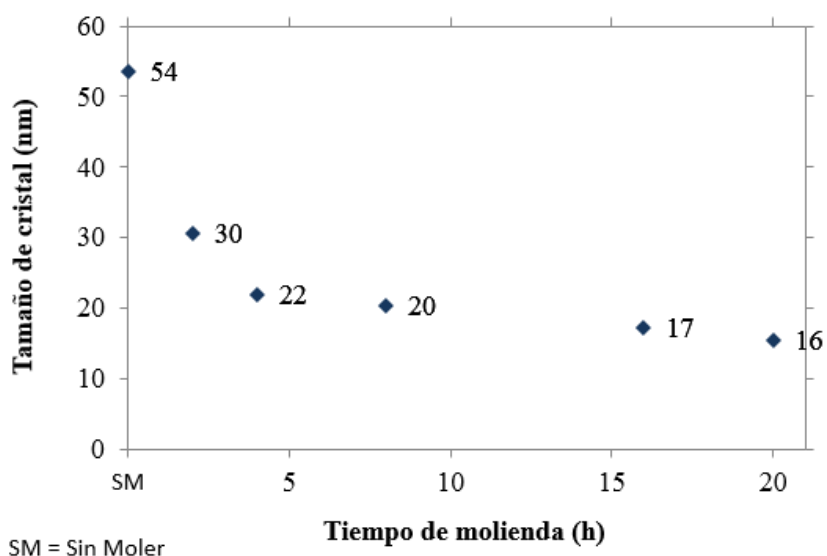


Figura 4.6 Variación en el tamaño de cristal con el tiempo de molienda para la composición 15GDC, medido utilizando la ecuación de Scherrer en el plano (200).

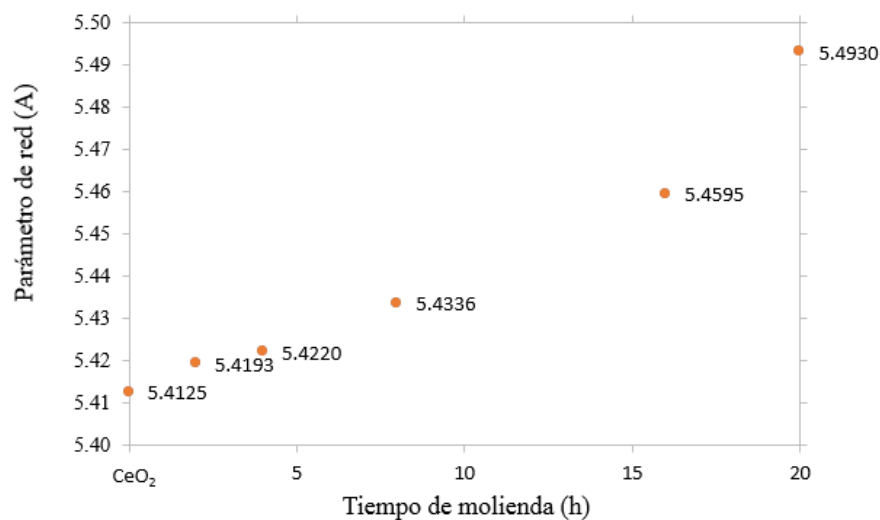


Figura 4.7 Parámetro de red calculado para diferentes tiempos de molienda para la composición 15GDC.

En base a todo lo anterior, se determinó que el tiempo de molienda para los siguientes experimentos sería de 16 h, a fin de obtener el menor tamaño de grano con la distribución más homogénea posible. A continuación, las composiciones variando la concentración de óxido de gadolinio y el tipo de co-dopante fueron analizadas mediante MEB y XRD. En las Figuras 4.8 a 4.11 se pueden observar las imágenes obtenidas vía MEB de las diferentes composiciones.

La Figura 4.8 exhibe las imágenes de MEB para las composiciones con erbio como co-dopante, variando la cantidad de gadolinio entre 5 (5GDC-Er), 10 (10GDC-Er) y 15% mol del mismo (15GDC-Er). A simple vista se observa un incremento en el tamaño de las partículas para el caso de 10GDC-Er (b), mientras que vuelven a disminuir al incrementar el contenido de gadolinio.

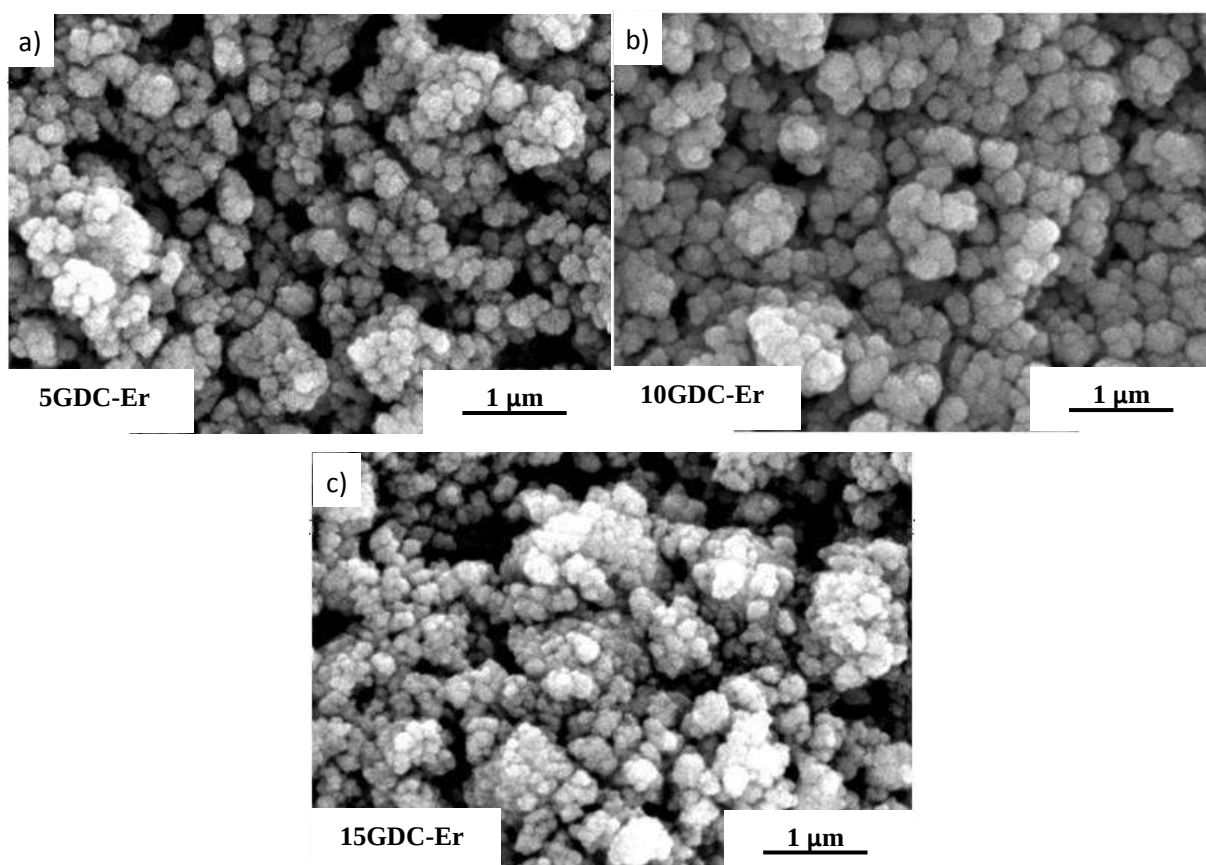


Figura 4.8. Imágenes de MEB para las variaciones en cantidad de gadolinio en las muestras GDC-Er: a) 5GDC-Er, b) 10GDC-Er, c) 15GDC-Er.

En la Figura 4.9, se tienen también las imágenes obtenidas mediante MEB para las muestras con europio como co-dopante, variando el porcentaje de gadolinio entre 5, 10 y 15% mol. Se ven grandes aglomeraciones en el caso de 5GDC-Eu (a); y, al igual que en el caso de las muestras co-dopadas con erbio, un incremento en el tamaño de partícula es evidente para la composición 10GDC-Er (b), disminuyendo nuevamente para 15GDC-Er (c).

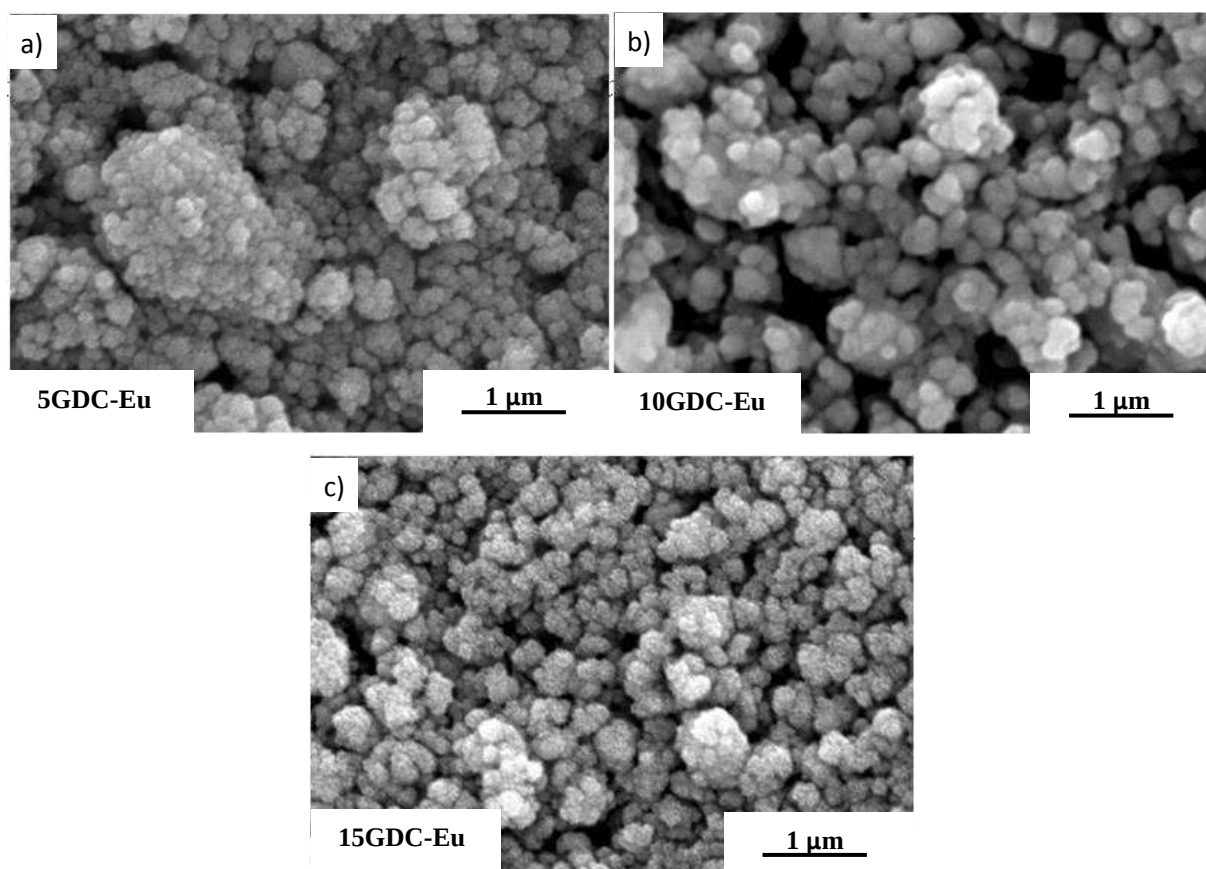


Figura 4.9. Imágenes de MEB para las variaciones en cantidad de gadolinio en las muestras GDC-Eu: a) 5GDC-Eu, b) 10GDC-Eu, c) 15GDC-Eu.

La Figura 4.10 exhibe las imágenes de MEB para las muestras con neodimio como co-dopante, variando el porcentaje de gadolinio entre 5, 10 y 15% mol. En este caso, ocurre un ligero decremento en el tamaño de partícula entre las muestras 5GDC-Nd (a) y 10GDC-Nd (b); el tamaño vuelve a aumentar para la muestra 15GDC-Nd. Se puede observar que la distribución de partículas en este caso es bastante uniforme entre los tres casos.

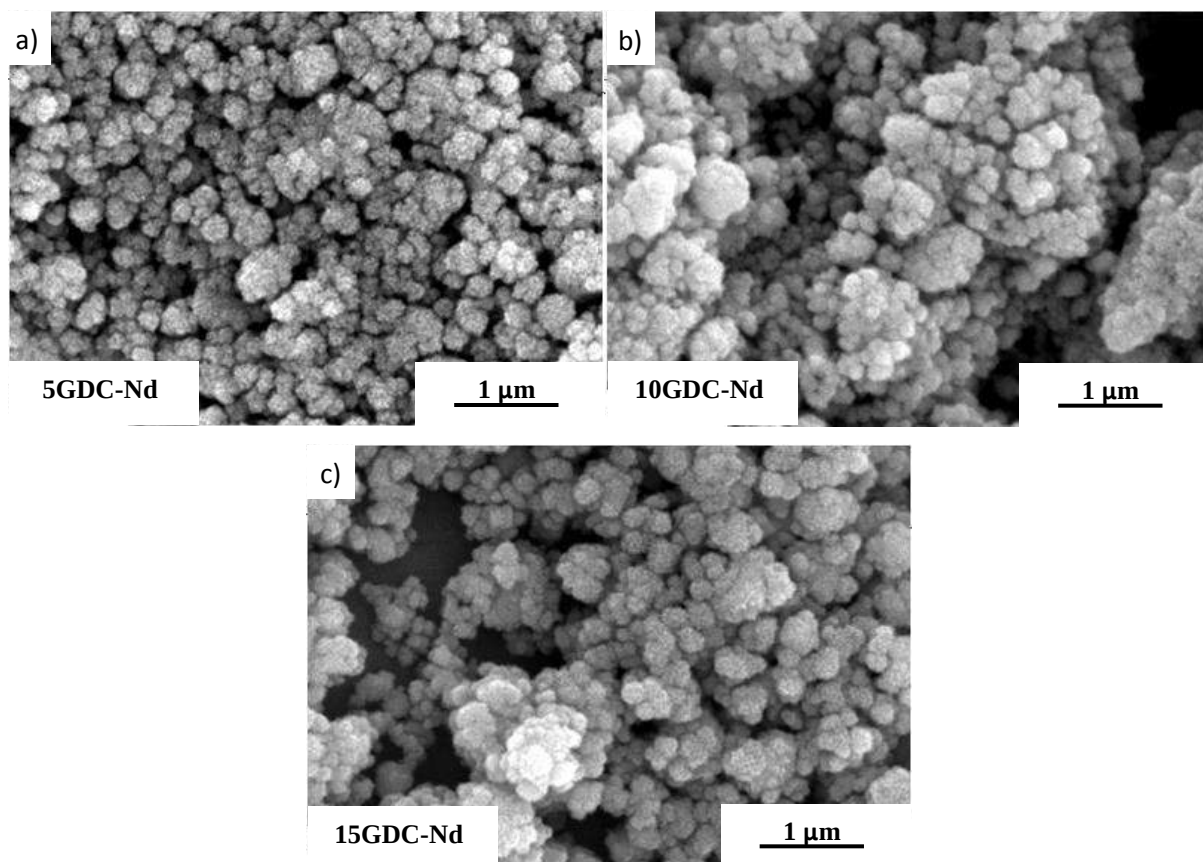


Figura 4.10. Imágenes de MEB para las variaciones en cantidad de gadolinio en las muestras GDC-Nd: a) 5GDC-Nd, b) 10GDC-Nd, c) 15GDC-Nd.

La Figura 4.11 muestra las imágenes obtenidas mediante MEB para las muestras con praseodimio como co-dopante, variando el porcentaje de gadolinio entre 5, 10 y 15% mol. En este caso, sucede un crecimiento considerable en el tamaño de partícula para la muestra 10GDC-Pr (b), decrementándose nuevamente con el aumento en la concentración de gadolinio, 15GDC-Pr (c).

A partir de estos resultados, se calculó el tamaño de partícula de las muestras, como se observa en la Tabla IV.3 (mostrando también la desviación estándar para cada caso) y en la Figura 4.12. El tamaño de partícula, en cualquier caso, es menor a aquél calculado para una muestra 15GDC sin co-dopantes. Esto se debe a que la inclusión de un co-dopante fragmenta los granos e impide el crecimiento de los mismos, gracias a las alteraciones en la estructura cristalina.

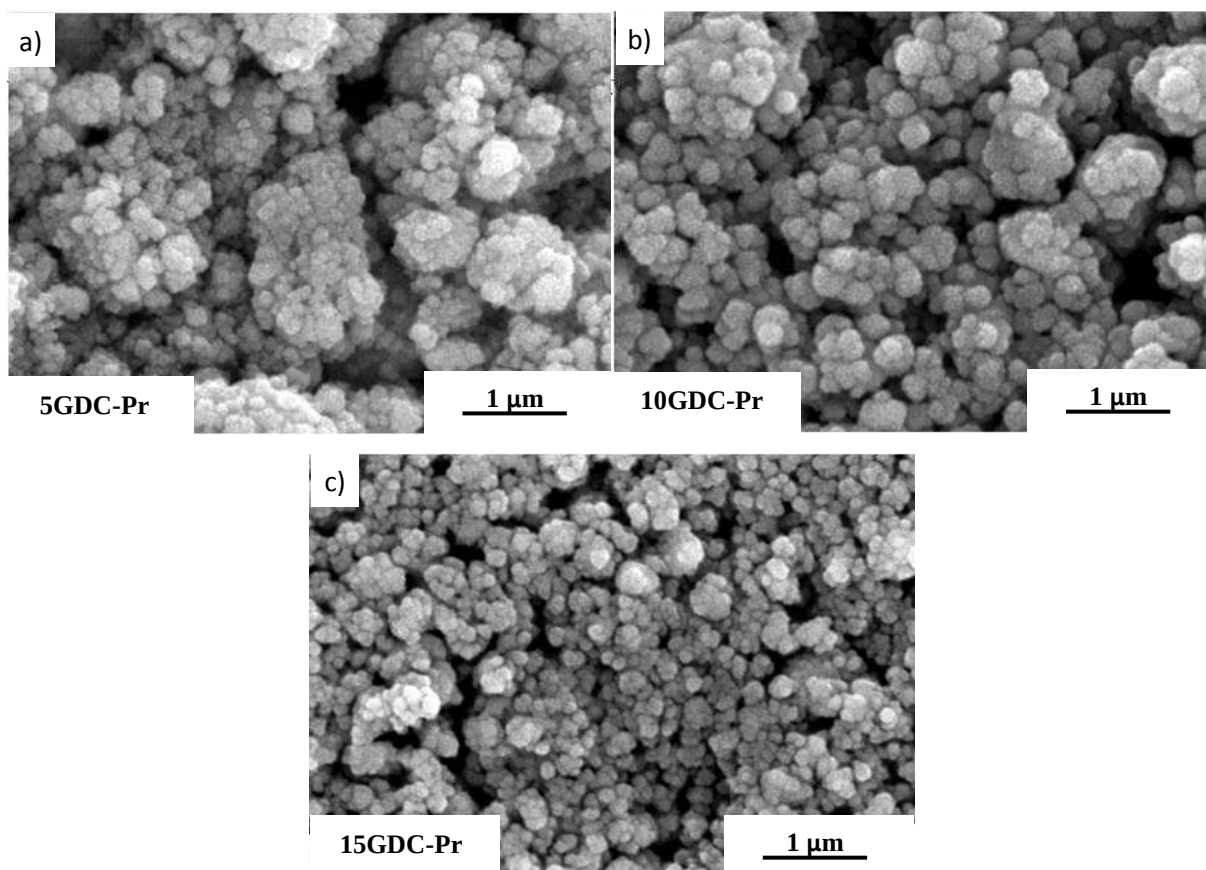


Figura 4.11. Imágenes de MEB para las variaciones en cantidad de gadolinio en las muestras GDC-Pr: a) 5GDC-Pr, b) 10GDC-Pr, c) 15GDC-Pr.

Tabla IV.3 Tamaño de partícula y desviación estándar para las diferentes composiciones.

Muestra	5GDC-Er	10GDC-Er	15GDC-Er	5GDC-Eu	10GDC-Eu	15GDC-Eu
Tamaño de partícula (nm)	163.265	241.501	156.424	149.099	200.999	170.508
Desviación estándar (nm)	25.235	50.741	37.869	29.035	47.311	26.684
Muestra	5GDC-Nd	10GDC-Nd	15GDC-Nd	5GDC-Pr	10GDC-Pr	15GDC-Pr
Tamaño de partícula (nm)	188.458	167.535	185.442	131.126	182.376	145.1
Desviación estándar (nm)	37.202	38.843	34.505	24.072	31.191	22.101

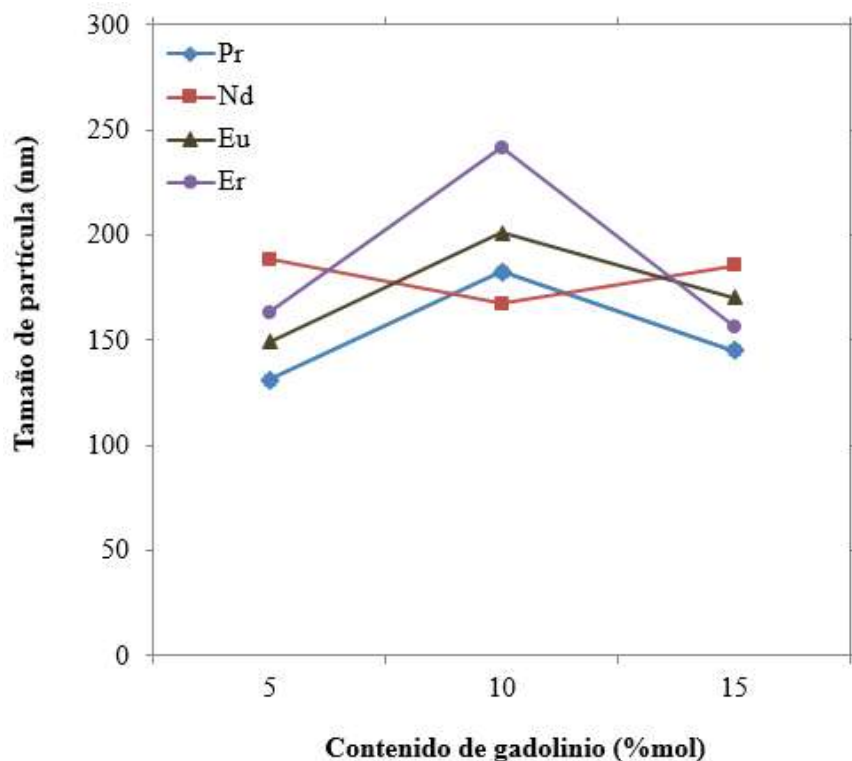


Figura 4.12 Tamaño de partícula calculado para las diferentes composiciones.

Como se puede observar, los valores menores de tamaño de partícula corresponden a las muestras con praseodimio como co-dopante mientras que los mayores corresponden al erbio; es decir al co-dopante con mayor y menor radio iónico respectivamente. Sin embargo, debido a la desviación estándar calculada, estas variaciones no son determinantes.

A continuación, se obtuvieron los difractogramas de cada composición; el efecto del co-dopante y de la variación de gadolinio fueron observados, mientras que el tamaño de cristal fue calculado mediante la ecuación de Scherrer, aplicada al plano (200). Las Figuras 4.13, 4.14, 4.15 y 4.16 muestran los difractogramas para cada co-dopante ($\text{Ce}^{+4} = 0.97 \text{ \AA}$, $\text{Gd}^{+3} = 1.053 \text{ \AA}$, $\text{Er}^{+3} = 1.004 \text{ \AA}$, $\text{Eu}^{+3} = 1.066 \text{ \AA}$, $\text{Nd}^{+3} = 1.109 \text{ \AA}$ y $\text{Pr}^{+3} = 1.126 \text{ \AA}$). A partir de los patrones de difracción de rayos X, los parámetros de red para cada composición fueron calculados, utilizando el método de Cohen; dichos valores se despliegan en la Figura 4.17. A pesar del comportamiento aparentemente lineal de las gráficas para Er, Pr y Nd, no se puede afirmar que se cumpla la ley de Vegard ya que no hay suficientes puntos intermedios para confirmar la existencia de una solución sólida.

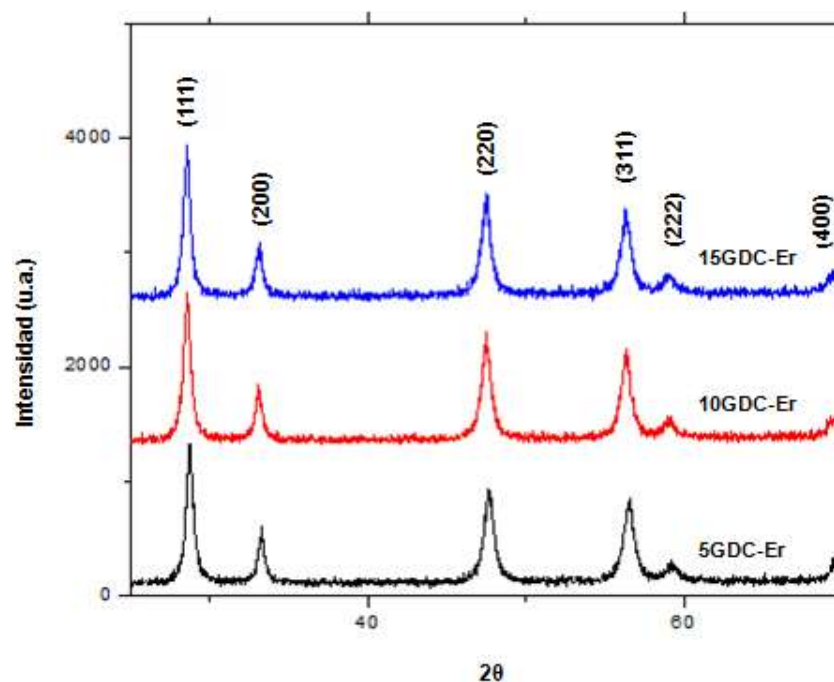


Figura 4.13 Difractogramas de las muestras con erbio como co-dopante para las diferentes variaciones de gadolinio (5, 10 y 15% mol).

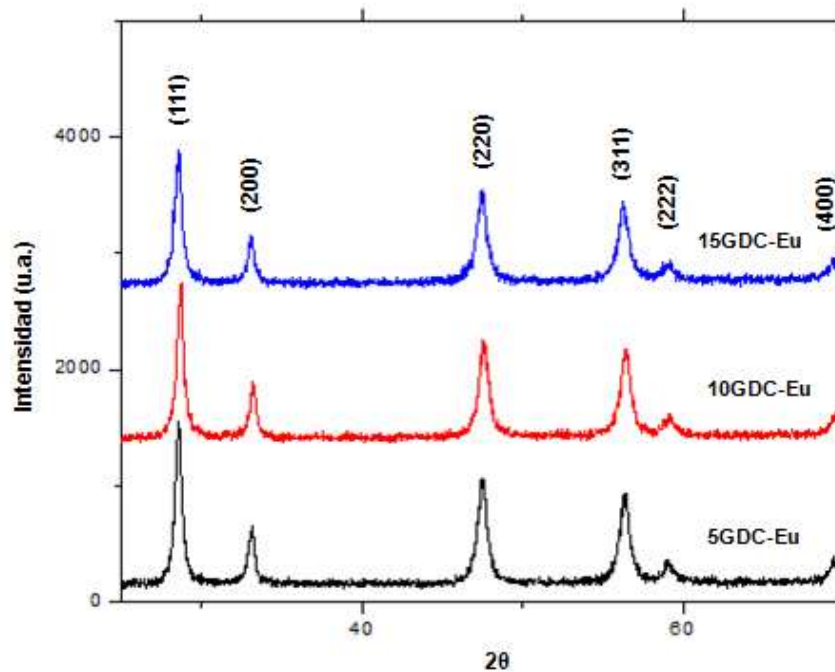


Figura 4.14 Difractogramas de las muestras con europio como co-dopante para las diferentes variaciones de gadolinio (5, 10 y 15% mol).

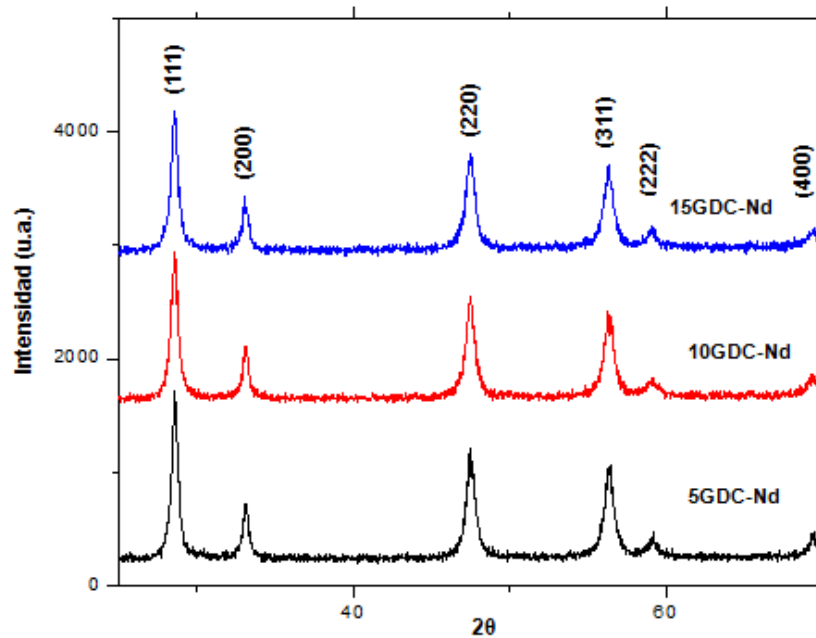


Figura 4.15 Difractogramas de las muestras con neodimio como co-dopante para las diferentes variaciones de gadolinio (5, 10 y 15% mol).

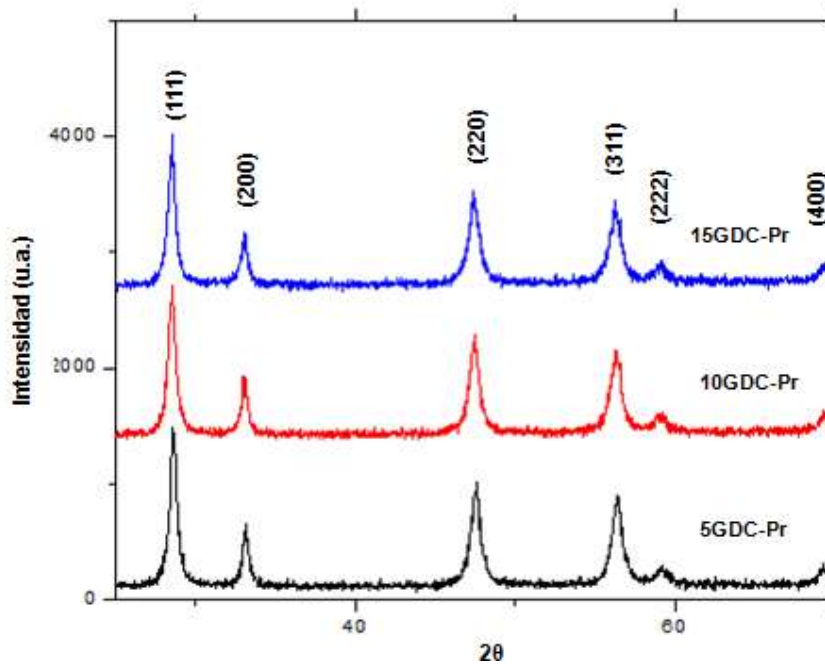


Figura 4.16 Difractogramas de las muestras con praseodimio como co-dopante para las diferentes variaciones de gadolinio (5, 10 y 15% mol).

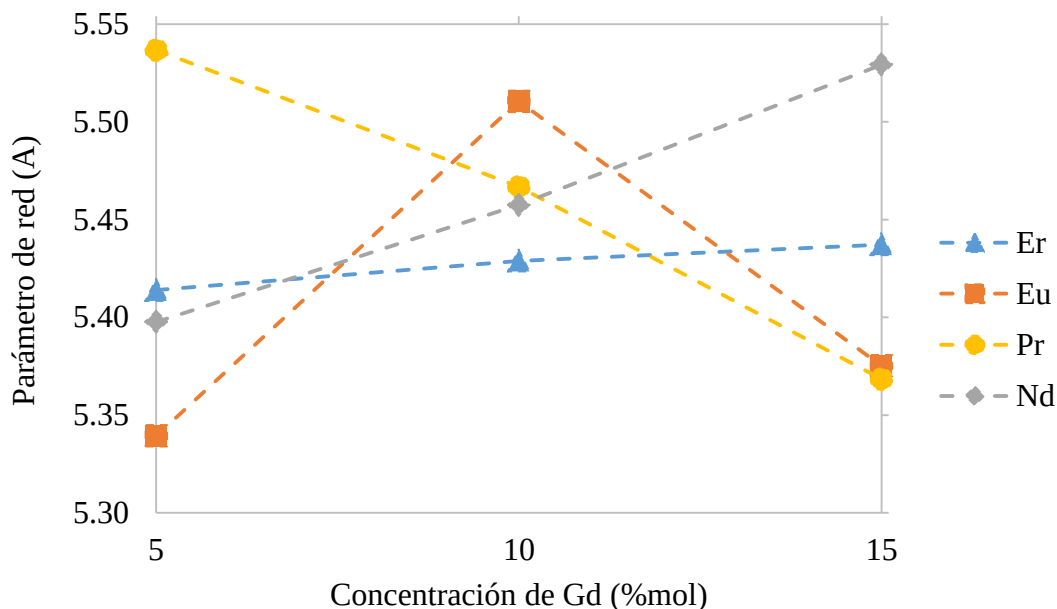


Figura 4.17 Parámetro de red para las diferentes composiciones de acuerdo al co-dopante.

IV.3 Sinterización mediante PECS

Una vez que se prepararon los polvos mediante aleado mecánico, se procedió a sinterizar las muestras con la finalidad de obtener un electrólito con un tamaño de grano lo más pequeño posible y una densidad alrededor del 95% de la densidad teórica. Para esto, el sinterizado mediante PECS fue llevado a cabo. Para esto, 7 g de GDC sin co-dopantes fueron colocados en un dado de grafito de 20mm de diámetro. El dado fue colocado en el equipo Doctor Sinter modelo SPS-1050 de Sumitomo Heavy Industries; haciendo vacío para poder llevar a cabo la sinterización. Los parámetros utilizados fueron un patrón de pulsos estándar de 12:2, voltaje máximo de 10 v, corriente máxima de 1000 A, temperatura de 1300°C con un tiempo de permanencia de 5min y presión aplicada de 60 MPa.

Una vez que el proceso de sinterizado terminó, la presión fue liberada y se dejó enfriar la muestra antes de sacarla; sin embargo, dicho espécimen estaba fracturado. Un cambio en el color inicial, de gris claro a gris oscuro, así como irregularidades en las dimensiones de la muestra, fueron evidencia de una clara reducción a altas temperaturas y largos tiempos de permanencia dentro de una atmósfera reductora, tal como se mencionó anteriormente (Figura 4.18); debido al cambio en el radio iónico del Ce pasando de Ce^{+4} (0.97 Å) a Ce^{+3} (1.143 Å).

Para evitar la reducción del material, a continuación se utilizó nitruro de boro (BN) como aislante, colocando 1.8 g arriba y abajo de la muestra al meterla en el dado. El nitruro de boro, con una estructura tipo grafito pero intercalando átomos de B y de N, es un excelente dieléctrico que impide el paso de la corriente por la muestra; esto evita que al momento de la reducción por la temperatura exista un flujo de iones de oxígeno de un lado del espécimen hacia el otro. Al no haber existencia de gradientes de iones oxígeno, las dimensiones de la muestra cambian homogéneamente, evitando la formación de grietas. Además, se redujo la temperatura de sinterización a 1200°C y se eliminó el tiempo de permanencia para hacer más rápido el proceso, mientras que la presión aplicada siguió siendo de 60 MPa. Sin embargo, la pieza se fracturó nuevamente, esta vez en cuatro grandes partes, tal como se muestra en la Figura 4.19.



Figura 4.18 La muestra de 15GDC obtenida por PECS a 1300°C con 5min de tiempo de permanencia y una presión aplicada de 60 MPa se fracturó en partes irregulares.

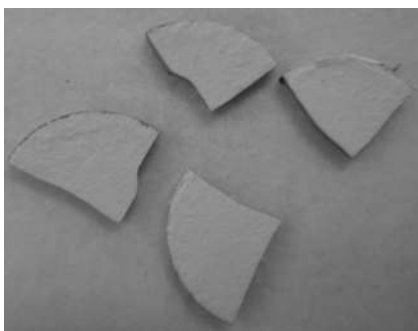


Figura 4.19 La muestra de 15GDC obtenida por PECS utilizando BN como aislante, con una temperatura de sinterización de 1200 °C, sin tiempo de permanencia y una presión aplicada de 60 MPa no presentó un cambio considerable de color, pero volvió a fracturarse.

Se llegó a la conclusión de que la presión ejerce gran influencia sobre el sinterizado de las piezas y su fracturación. Grandes presiones (alrededor de 500 MPa) implican un descenso en la temperatura de sinterizado por debajo de la temperatura de reducción (alrededor de los 800 °C); sin embargo, presiones tan elevadas resultan peligrosas para el equipo, el operador y la misma muestra. Presiones intermedias no permiten a la muestra expandirse cuando la reducción está ocurriendo, lo que genera una gran cantidad de esfuerzos internos que llevan al agrietamiento y fractura de la pieza. Por lo tanto, se necesitaba disminuir la presión a tal grado que permitiera a la muestra expandirse libremente mientras ocurría la reacción.

Las siguientes piezas se sinterizaron sin aplicar una presión mayor a la que se requiere para mantener el dado sujeto dentro del equipo. Esta presión es demasiado pequeña y resulta casi despreciable, por lo que de ahora en adelante se referirá a estas muestras como sinterizadas "sin presión aplicada". La velocidad de calentamiento fue de 200 °C/min y el tiempo de permanencia varió entre 1, 2 min y sin tiempo de permanencia, mientras que la temperatura varió entre 1200 y 1400 °C.

Como se muestra en la Figura 4.20, la muestra sinterizada a 1400 °C (15GDC-1400) sin tiempo de permanencia se fracturó, con un cambio de color a gris oscuro (a). Sin embargo, las muestras sinterizadas a 1200 °C, sin tiempo de permanencia, con 1 y 2 min (15GDC-1200, 15GDC-1201 y 15GDC-1202 respectivamente), salieron sin macrogrietas visibles (b).

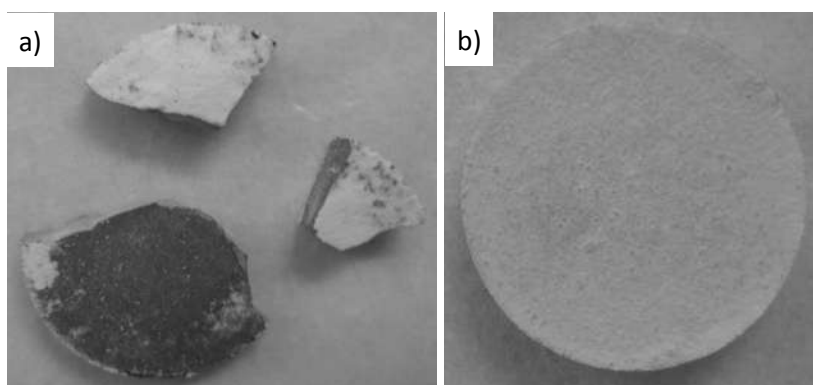


Figura 4.20 a) La muestra 15GDC sinterizada a 1400 °C, sin tiempo de permanencia y sin presión, resultó fracturada y con un cambio significativo en el color. b) La muestra 15GDC sinterizada a 1200 °C, sin tiempo de permanencia y sin presión fue obtenida sin fracturas.

Las piezas (15GDC-1400, 15GDC-1200, 15GDC-1201 y 15GDC-1202) se pulieron por ambos lados utilizando papel de SiC de número 200, 300, 600 y 1200, para remover el nitruro de boro. Posteriormente, imágenes de MEB y difractogramas de rayos X fueron obtenidos. La Figura 4.21 muestra las imágenes de MEB para la muestra sinterizada a 1400 °C sin tiempo de permanencia (15GDC-1400); como se observa, microgrietas corren por la superficie de la misma, impidiendo una sinterización adecuada.

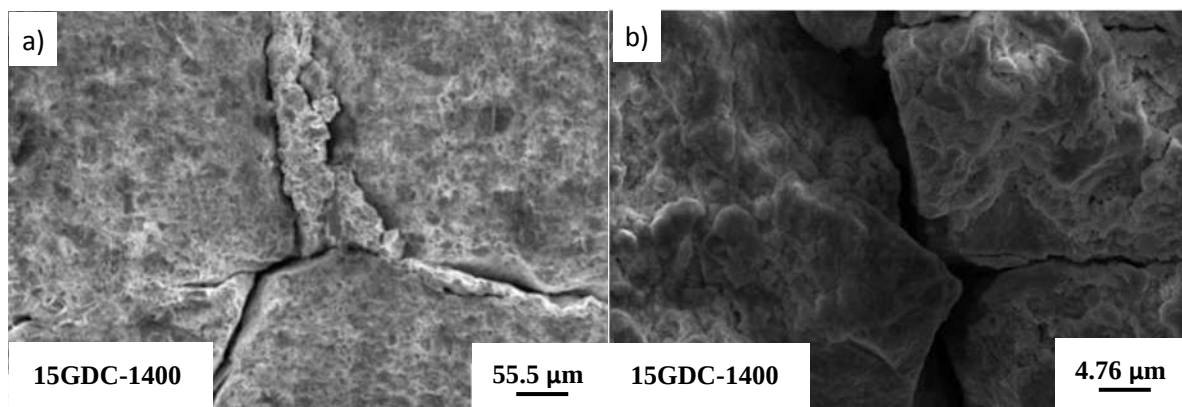


Figura 4.21 a) y b) Imágenes de MEB para la muestra 15GDC-1400. Como se puede observar, microgrietas corren por todo el material, provocando fracturas e impidiendo la adecuada sinterización del mismo.

En la Figura 4.22, se muestran las imágenes de MEB para las muestras sinterizadas a 1200 °C sin tiempo de permanencia y con un minuto de permanencia, nombradas 15GDC-1200 y 15GDC-1201 respectivamente. Se puede observar que en el caso de 15GDC-1201 se logra una mayor densificación, al existir menor cantidad de poros (b, d); por otro lado, la estructura y el tamaño de grano son muy similares entre ambas.

El difractograma de rayos X para las muestras sinterizadas a 1400 °C sin tiempo de permanencia (15GDC-1400), y a 1200 °C sin tiempo de permanencia (15GDC-1200), con un minuto (15GDC-1201) y dos minutos de permanencia (15GDC-1202), se muestra en la Figura 4.23. Se observa que no hay cambio de fase en el caso de las muestra sinterizadas a 1200 °C sin tiempo de permanencia y con 1 min, mientras que aparece un pequeño pico de Ce_2O_3 para aquella sinterizada a 1200 °C con 2 min de tiempo de permanencia; esto genera, además, un corrimiento de los picos de difracción de la muestra hacia ángulos mayores.

Para el caso de la muestra sinterizada a 1400 °C se observa un corrimiento aún mayor, además de un ensanchamiento de los picos y la presencia más clara y abundante de Ce_2O_3 , lo que indica un mayor grado de reducción en la muestra; es importante notar también que se presentan pequeñas cantidades de grafito proveniente del dado y los émbolos.

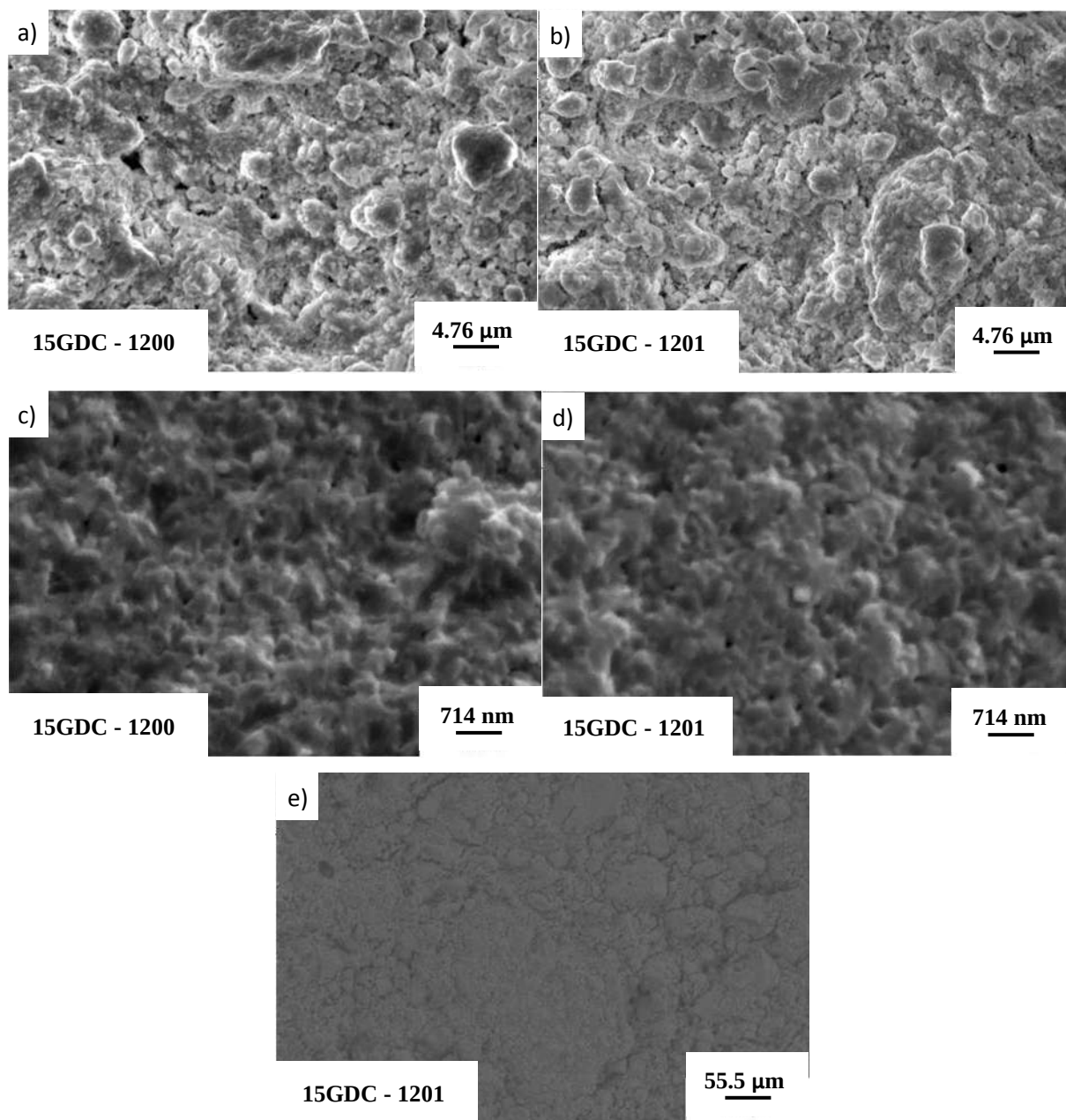


Figura 4.22 Imágenes MEB para las muestras 15GDC-1200 (a, c) y 15GDC-1201 (b, d). Se puede observar una mayor densificación en el caso de la muestra 15GDC-1201, aunque la estructura y el tamaño de grano son muy similares para ambas. No existen fracturas en la superficie de la muestra 15GDC-1201 (e).

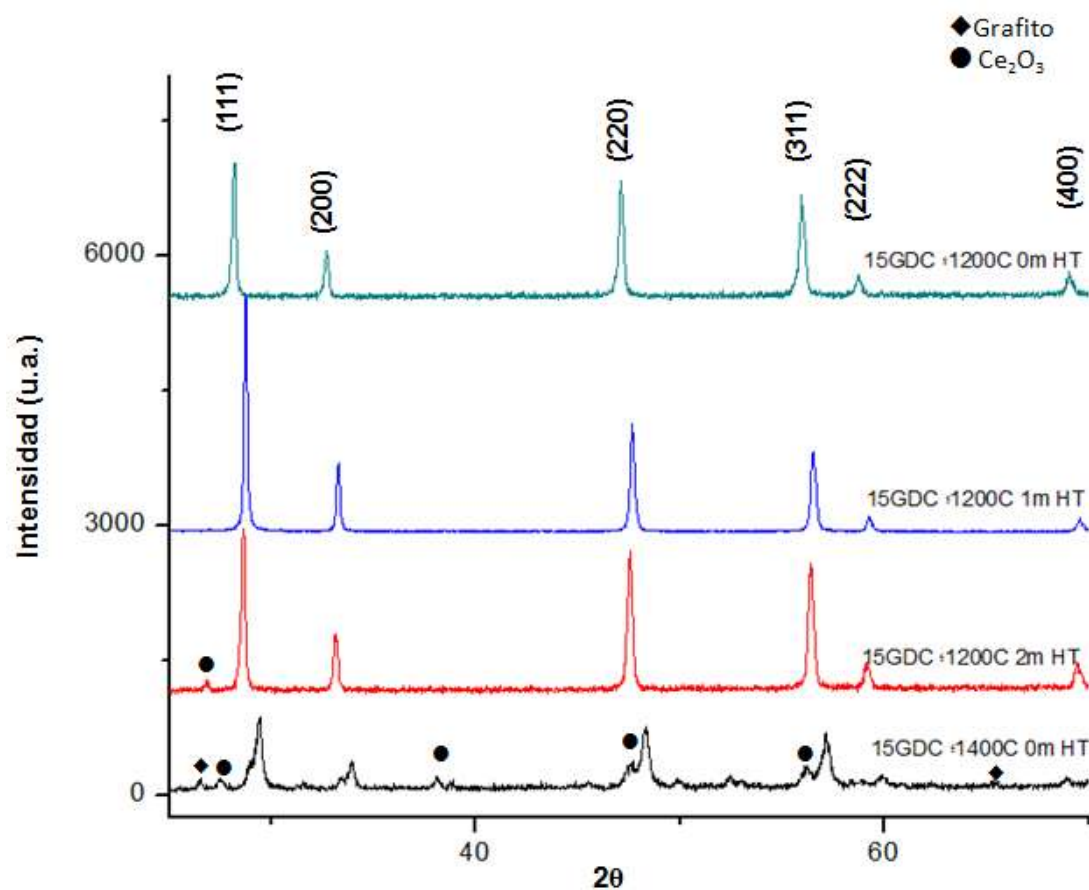


Figura 4.23 Difractograma correspondiente a las muestras: 15GDC-1200, 15GDC-1201, 15GDC-1202 y 15GDC-1400, donde se observa el proceso de reducción del cerio para formar la fase Ce_2O_3 . Además se observa la aparición de grafito en la muestra 15GDC-1400, debido a las altas temperaturas.

Posteriormente se midió la densidad de las muestras utilizando el método de Arquímedes. La muestra 15GDC-1201 fue la que obtuvo mayor densidad, alrededor del 82% mientras que la muestra 15GDC-1200 llegó casi al 80%. La muestra 15GDC-1400 presentó menor densidad, alrededor del 76%, debido principalmente a la reducción del material.

En la Tabla IV.4 se muestran los parámetros utilizados para todas las muestras así como las densidades alcanzadas después del sinterizado mediante PECS.

Tabla. IV.4 Parámetros utilizados para la sinterización de las muestras mediante PECS.

Parámetros de PECS.				
Muestra	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo de permanencia (min)	Densidad relativa (%)
15GDC-1400	1400	0	0	76
15GDC-1200	1200	0	0	79
15GDC-1201	1200	0	1	82
15GDC-1202	1200	0	2	78

Con estos datos, se determinó el ciclo de sinterizado con una velocidad de calentamiento de 200 °C/min hasta 1200 °C con un tiempo de permanencia de 1 min; tal como se muestra en la Figura 4.24.

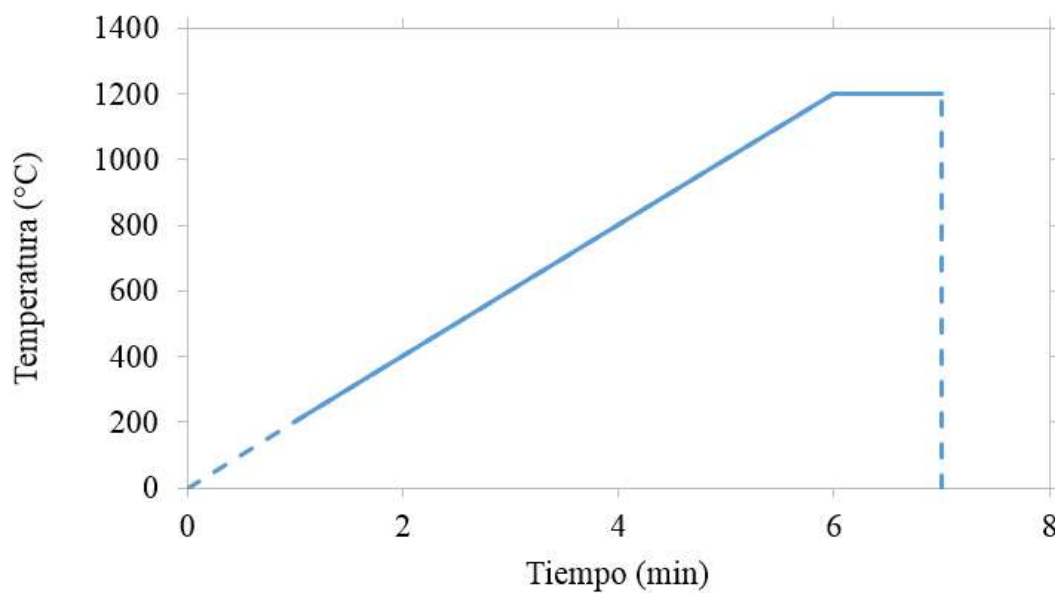


Figura 4.24 Ciclo de sinterizado mediante PECS.

Debido a la dificultad de obtener un espécimen suficientemente denso para ser utilizado como electrólito mediante PECS, fue necesario realizar un tratamiento térmico de recocido para aumentar la densidad y reoxidar el material. Este recocido debió ser lo suficientemente lento como para permitir que la muestra se contrajera sin agrietarse o fracturarse por el cambio en sus dimensiones, y realizarse a una temperatura inferior a la temperatura de sinterizado para controlar el tamaño de partícula.

Se realizaron dos pruebas con una velocidad de calentamiento de $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de permanencia de 24 h y 48 h a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, con la muestra 15GDC-1201. La densidad relativa, medida por el método de Arquímedes, aumentó hasta 90% y 91%, respectivamente; además, se observó un cambio de color en la muestra, pasando de gris claro a rosa claro, lo que implica la reoxidación del cerio ya que rosa claro es el color del óxido de cerio precursor (Figura 4.25).



Figura 4.25 Muestra 15GDC-1201 después del sinterizado por PECS y el recocido a 1100°C con velocidad de calentamiento de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de permanencia de 24h. Un cambio en la coloración de la misma es debido a la reoxidación del cerio al ser tratado térmicamente en aire.

Sin embargo, la densidad final no alcanzó el 95% necesario para que la aplicación fundamental de la muestra como electrólito de IT-SOFC. Al aumentar el tiempo de permanencia de 24 a 48 h, no se observó un incremento importante o considerable en la misma, por lo que se concluyó que las muestras sinterizadas mediante PECS, con una velocidad de calentamiento controlada, sin presión y utilizando BN como aislante, no cumplieron con el propósito del proyecto.

IV.4 Sinterización convencional

Los polvos que no fueron sinterizados mediante PECS siguieron el proceso de sinterización convencional sin presión. Las muestras fueron prensadas para obtener los cuerpos en verde y continuar con la sinterización en atmósfera de aire. La Figura 4.26 muestra la gráfica de compresibilidad obtenida, aquí se observa que el comportamiento de la densificación respecto a la presión aplicada es lineal, con una pendiente mayor al principio y disminuyendo dicha pendiente hasta del 55% de densificación relativa. Al llegar a 625 MPa, la densificación alcanza un valor alrededor del 72% pero todavía respondiendo a la aplicación de la carga. Esto quiere decir que la muestra soporta incluso más de 625 MPa para ser comprimida pero, debido a las capacidades de la prensa, dicho valor es la carga máxima que se puede aplicar sobre el dado y, por lo tanto, la carga aplicada a todas las muestras que fueron posteriormente sinterizadas.

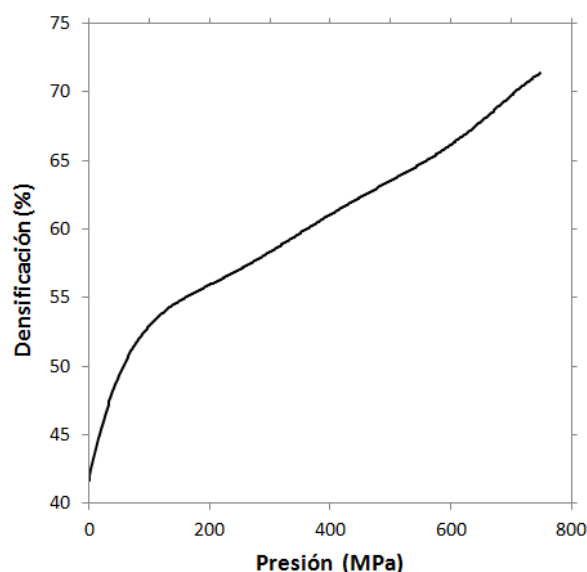


Figura 4.26 Curva de compresibilidad para la muestra 15GDC. Se observa un comportamiento lineal con una inflexión en la pendiente antes del 55% de densificación.

Una vez obtenidos los cuerpos en verde, fue llevada a cabo la sinterización, a 6 y 7 h de permanencia. La densidad de ambas muestras fue medida, mediante el método de Arquímedes; encontrando valores alrededor del 96 y 97% en ambos casos, por lo que no se registró un cambio considerable. Debido a esto, y para evitar un mayor crecimiento de los granos, el tiempo de permanencia fue de 6 h. En ambas muestras también se observó un

cambio de coloración, debido al crecimiento de grano (y no a la reoxidación como en el caso de aquellas obtenidas por PECS).

Determinado el ciclo de sinterización, se compactaron y sinterizaron las muestras para las diferentes composiciones. En la Tabla IV.5, se muestra la nomenclatura utilizada para dichas muestras.

Tabla. IV.5 Nomenclatura de las muestras.

Gd (%mol)	Co-dopante (3% mol)			
	Pr	Nd	Eu	Er
5	5GDC-Pr	5GDC-Nd	5GDC-Eu	5GDC-Er
10	10GDC-Pr	10GDC-Nd	10GDC-Eu	10GDC-Er
15	15GDC-Pr	15GDC-Pr	15GDC-Eu	15GDC-Er

En la Figura 4.27 se muestran las imágenes de MEB para las muestras 5GDC-Er, 10GDC-Er y 15GDC-Er; como se observa, las tres muestras alcanzaron un alto grado de densificación, obteniendo los granos más pequeños para la muestra con menor cantidad de gadolinio (a). El tamaño de grano alcanza el valor máximo para la muestra 10GDC-Er (b) y vuelve a disminuir ligeramente para la muestra 15GDC-Er (c). En los tres casos, el tamaño de grano no es uniforme, siendo observables granos de gran tamaño (alrededor de 1 μm) y granos de tamaño mucho menor.

En la Figura 4.28, se muestran las imágenes de MEB para las muestras 5GDC-Nd, 10GDC-Nd y 15GDC-Nd; nuevamente las tres muestras tienen un buen grado de densificación, obteniendo los granos más pequeños para la muestra con 10 %molar de gadolinio (b). El tamaño de grano alcanza el valor máximo para la muestra 15GDC-Nd (c) y un valor intermedio para 5GDC-Nd (c). Nuevamente el tamaño de grano no se encuentra homogéneamente distribuido.

La Tabla IV.6 y la Figura 4.29 muestran las mediciones del tamaño de grano a partir de las imágenes de MEB para todos los co-dopantes; en la tabla se puede observar además la desviación estándar para cada co-dopante. Se puede observar que para el caso de Er, Eu y Pr como co-dopantes, los tamaños de grano alcanzaron el valor máximo con una concentración de gadolinio de 10% mol y el valor mínimo para la misma composición con Nd como co-dopante.

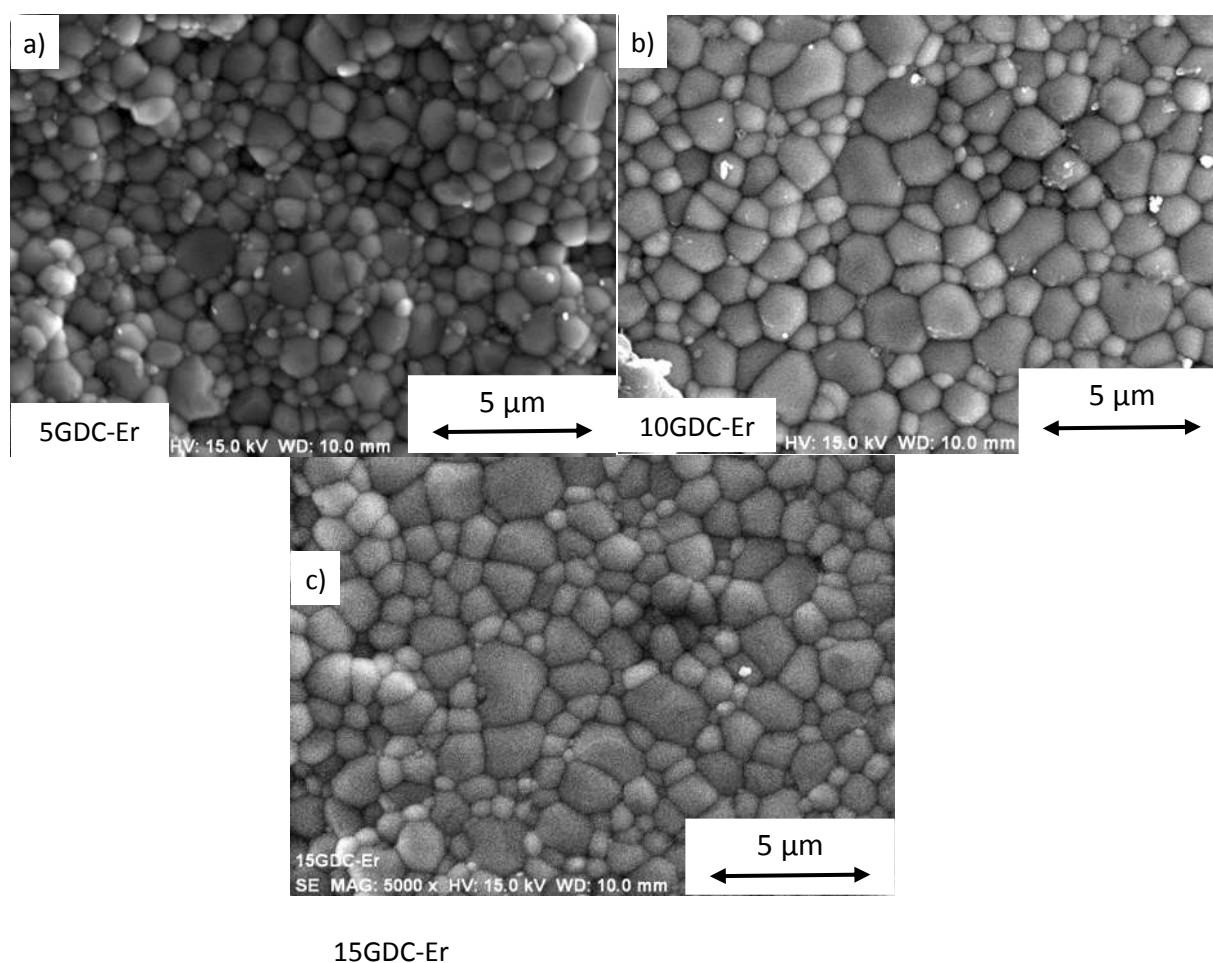


Figura 4.27 Imágenes de MEB para las muestras a) 5GDC-Er, b) 10GDC-Er y c) 15GDC-Er sinterizadas convencionalmente.

El hecho de que los tamaños de grano muestren la misma tendencia que el tamaño de partícula antes de ser sinterizados demuestra que únicamente depende de la temperatura y ciclo de sinterizado el tamaño final del grano y no se ve afectado por el tipo de co-dopante.

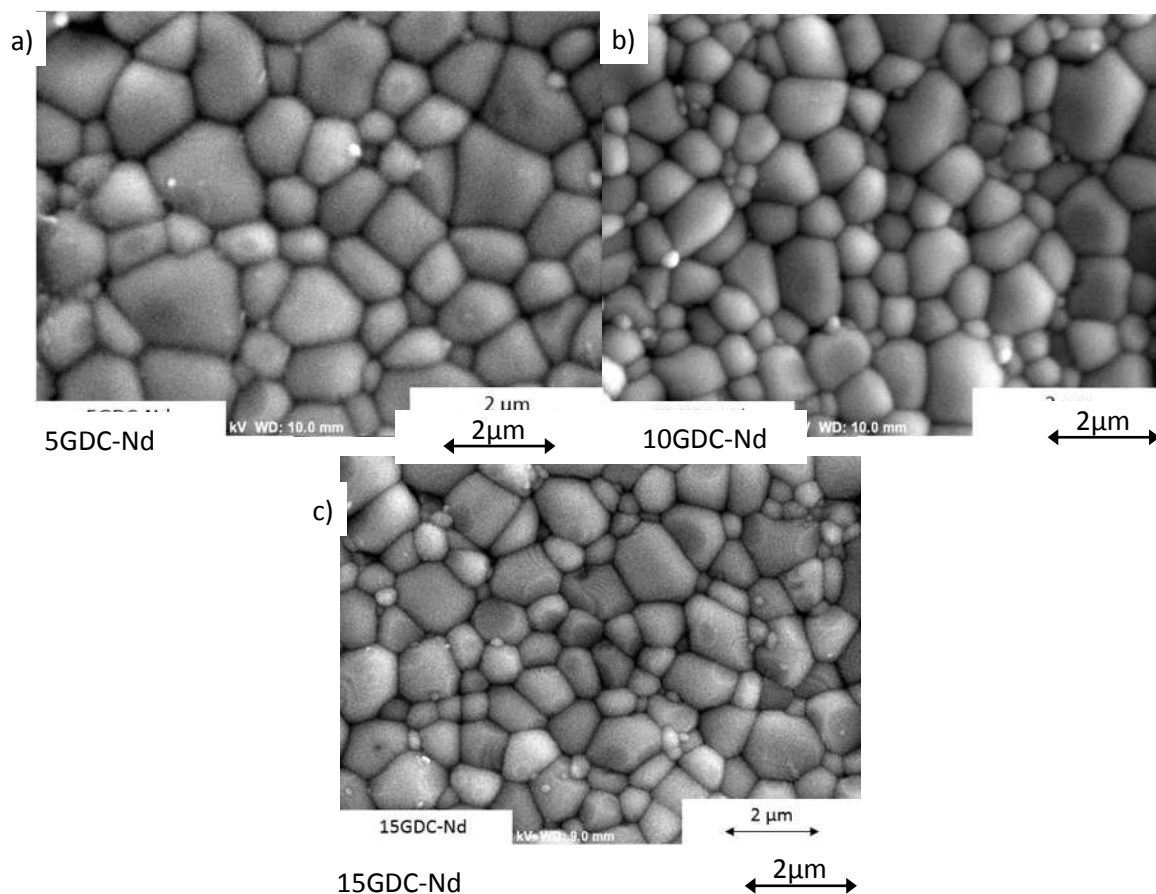


Figura 4.28 Imágenes de MEB para las muestras a) 5GDC-Nd, b) 10GDC-Nd y c) 15GDC-Nd sinterizadas convencionalmente.

Tabla IV.6 Tamaño de partícula y desviación estándar calculados para cada muestra.

Muestra	5GDC-Er	10GDC-Er	15GDC-Er	5GDC-Eu	10GDC-Eu	15GDC-Eu
Tamaño de partícula (μm)	0.79	1.02	0.98	0.72	0.85	1.07
Desviación estándar (μm)	0.35	0.43	0.41	0.40	0.40	0.29
Muestra	5GDC-Nd	10GDC-Nd	15GDC-Nd	5GDC-Pr	10GDC-Pr	15GDC-Pr
Tamaño de partícula (μm)	0.91	0.71	1.17	0.63	0.77	0.91
Desviación estándar (μm)	0.51	0.33	0.37	0.33	0.27	0.24

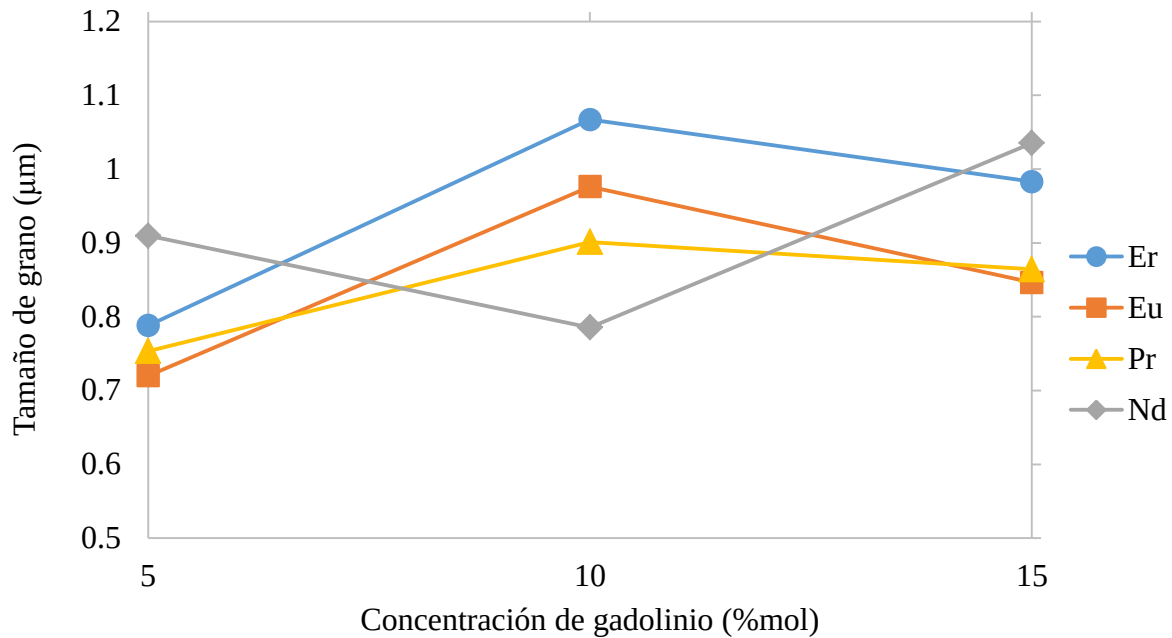


Figura 4.29 Tamaño de grano medido para las composiciones.

Sin embargo, como se puede notar también, la desviación estándar es demasiado elevada para poder decir que la concentración de gadolinio juega un papel relevante en el tamaño final de partícula, puesto que la variación no es significativa.

A continuación, se obtuvieron los difractogramas de rayos X para cada composición; observando el efecto de la sinterización en los mismos. En la Figura 4.30, se muestran los difractogramas obtenidos para las composiciones con Neodimio como co-dopante. Se observa un refinamiento y alargamiento en todos los picos, respecto al difractograma obtenido previa sinterización (Figura 4.15); esto concuerda con el crecimiento del grano y ocurre para el resto de las composiciones (erbio, europio y praseodimio como co-dopantes). Además, en el difractograma se observa que no existen otras fases, subrayando que en la sinterización en aire no ocurre la reducción de la ceria.

Posteriormente, mediante el método de Cohen para estructuras cúbicas se calcularon los valores de parámetro de red para cada composición, como se muestra en la Figura 4.31. Se observó una disminución en todos los valores comparándolos con los obtenidos para los polvos previa sinterización; sin embargo, nuevamente, no puede afirmarse que existe solución sólida al no haber suficientes puntos en el rango de concentración de gadolinio.

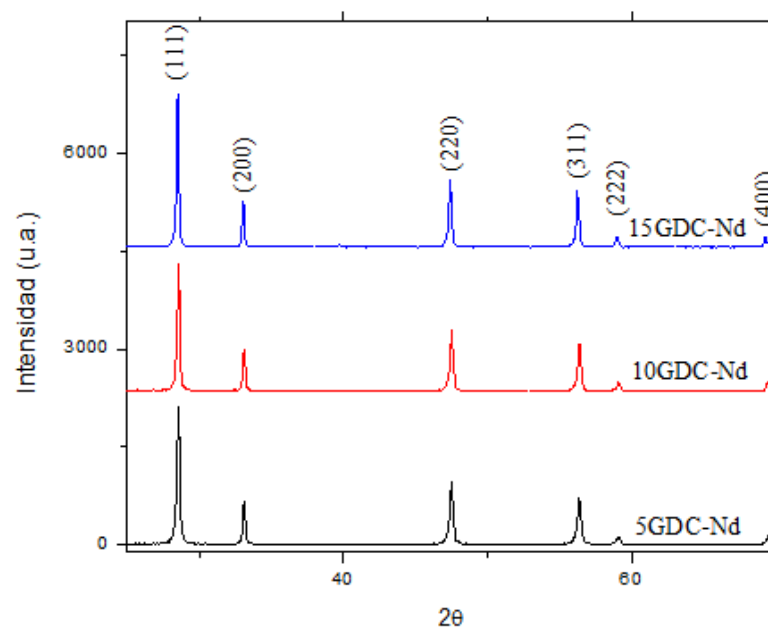


Figura 4.30 Patrones de difracción de rayos X para las muestras con Neodimio como co-dopante. Se puede observar un alargamiento y refinamiento de los picos respecto a los polvos sin sinterizar.

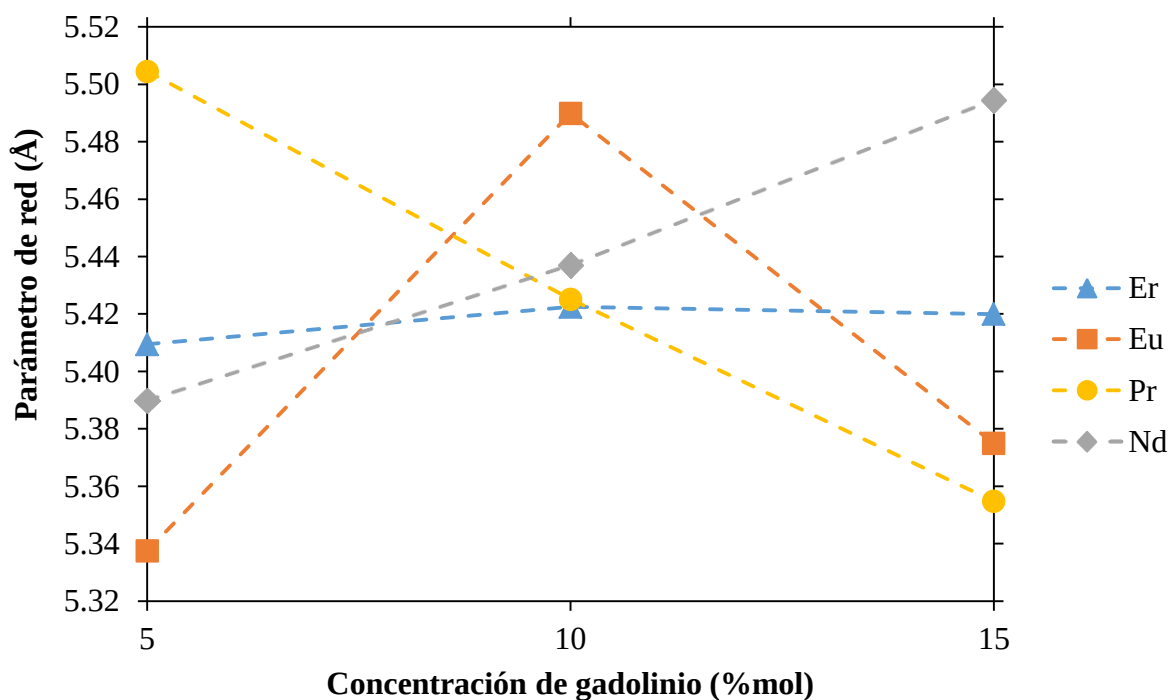


Figura 4.31 Valor del parámetro de red medido contra la concentración de gadolinio para todas las pastillas obtenidas mediante sinterizado convencional.

Las pastillas resultantes tienen un diámetro de 16.7 mm y fueron desvastadas hasta que su espesor fue de 2 mm para poder realizar las medidas de conductividad correspondientes. En la Figura 4.32 se observa una imagen de una pastilla de composición 5GDC-Er después de la sinterización; como se observa el color de la pastilla es rosa claro. Para el caso del praseodimio, las pastillas adquirieron una coloración café oscuro mientras que para neodimio el color es un rosa ligeramente más oscuro.

Este cambio en la coloración no está relacionado con la oxidación o reducción de las muestras, sino con el tamaño de partícula y cristal, debido a que las tierras raras poseen propiedades ópticas que no han quedado totalmente esclarecidas todavía y que escapan del alcance de la presente tesis.



Figura 4.32 Pastilla 5GDC-Er sinterizada por la ruta convencional.

La densidad de las pastillas fue medida por el método de Arquímedes; los resultados se pueden observar en la Figura 4.33. Como es apreciable, en el caso de neodimio, praseodimio y erbio como co-dopantes, se observa el mismo comportamiento y la mayor densidad para las muestras con mayor cantidad de gadolinio (15 %mol). En el caso del erbio, el comportamiento lineal es más pronunciado, desde el 93% para el 5 %mol de gadolinio hasta un 98% para el 15 %mol. En cambio, para el praseodimio no hay un cambio considerable de la densidad obtenida a 10 %mol de gadolinio y la alcanzada a 15 %mol. Sin embargo, para el caso del europio como co-dopante, la densidad se comporta de manera inversa, con una

pendiente negativa y disminuyendo conforme aumenta la cantidad de gadolinio. Los valores de densidad más altos obtenidos fueron con los co-copantes cuyos radios son mayores. En general, el valor menor se obtuvo con el elemento cuyo radio es menor, erbio.

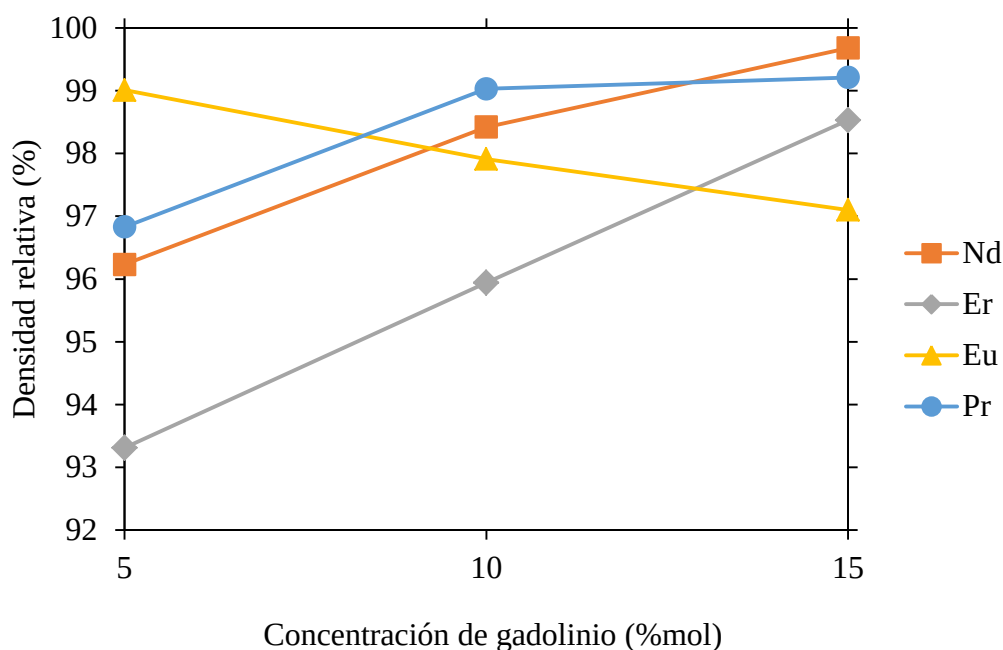


Figura 4.33 Densidad relativa contra concentración de gadolinio para todas las muestras obtenidas por sinterización convencional.

IV.5 Mediciones de conductividad

Como se mencionó en el capítulo anterior, se pintaron electrodos de platino en ambas caras de cada pastilla y se montaron en la celda de conductividad ProboStat para relizar las mediciones de conductividad. Los diagramas de Nyquist fueron obtenidos por espectroscopia de impedancias usando un potencióstato/galvanostato SP-150 de BIO-LOGIC y un horno vertical de una zona Elite TSV12/50/300, realizando las mediciones a diferentes temperaturas, en un rango de 400 a 900°C, con frecuencias que oscilaron entre 10mHz y 1MHz y voltaje de 50mV.

En la Figura 4.34 se muestra el diagrama de Nyquist obtenido para la muestra 10GDC-Nd, a una temperatura de trabajo de 500°C. El eje horizontal corresponde a la parte real de la

impedancia de la muestra (resistencia) mientras el eje vertical corresponde al negativo de la parte imaginaria (reactancia).

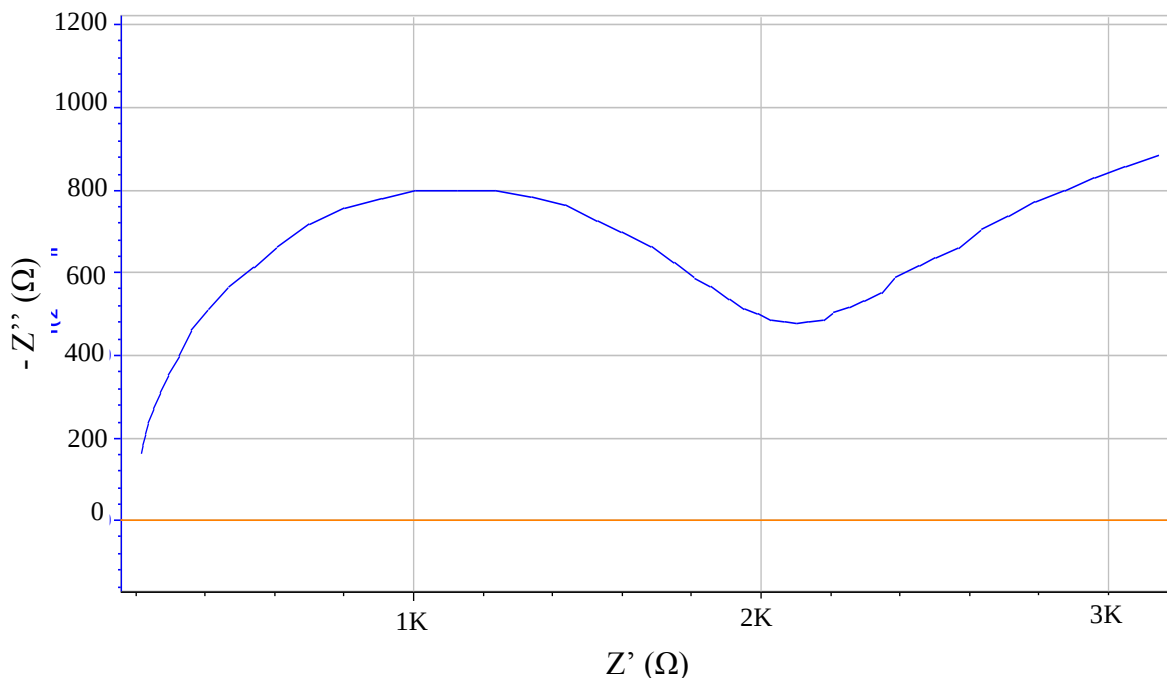


Figura 4.34 Diagrama de Nyquist obtenido mediante espectroscopia de impedancias para la muestra 10GDC-Nd, a 500°C. Se puede observar la formación de dos semicírculos, correspondientes a las contribuciones del interior de grano y de la frontera de grano, respectivamente.

El diagrama muestra el típico comportamiento de un conductor iónico, formando dos semicírculos correspondientes a la contribución del interior de grano (a mayores frecuencias, a la izquierda) y a la frontera de grano (menores frecuencias, a la derecha). A menores temperaturas aparece la contribución de la resistencia que presentan los electrodos para frecuencias todavía menores; mientras que a mayores temperaturas, la división entre ambos semicírculos es menos notoria y ambos disminuyen considerablemente de valor. Al disminuir la impedancia, aumenta la conductividad del material. Esto se pudo apreciar con todas las muestras de las diferentes composiciones.

La Figura 4.35 muestra los espectros de impedancias para la misma muestra 10GDC-Nd a diferentes temperaturas (500, 600, 700 y 800 °C). Se hizo un acercamiento para poder observar claramente los espectros a temperaturas más elevadas. Como se observa, los semicírculos se van perdiendo conforme la temperatura aumenta; además de que se disminuye el valor de los mismos.

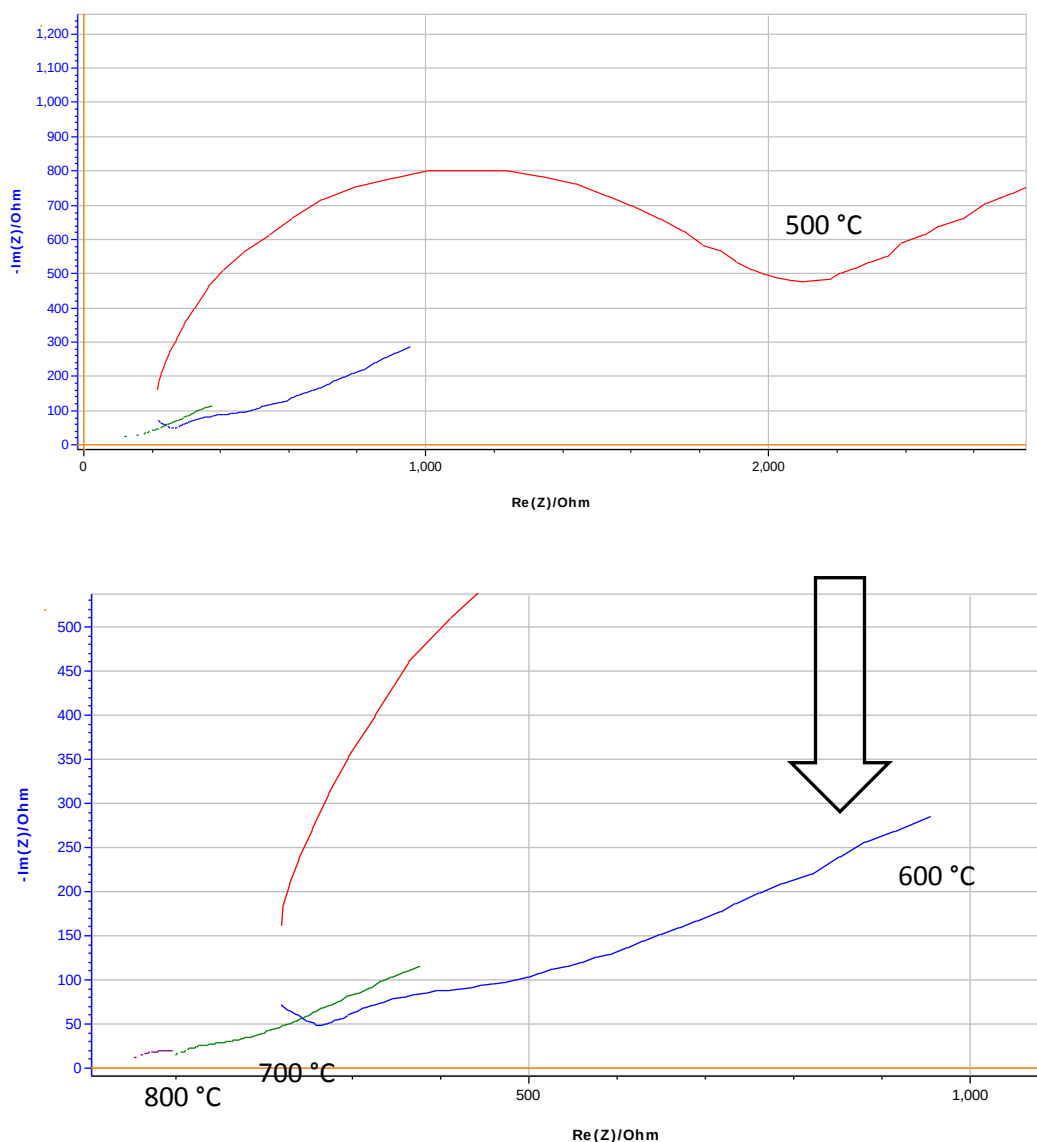


Figura 4.35 Espectro de impedancias para la muestra 10GDC-Nd a diferentes temperaturas: 500, 600, 700 y 800 °C. Un acercamiento del área de la izquierda se hizo para poder observar los espectros generados a altas temperaturas.

Esto es debido a que la conductividad eléctrica es un proceso que depende de la temperatura, aumentando conforme está se incrementa: un aumento en la conductividad conlleva a un decremento de la impedancia. A 500 °C, la mayor parte de la impedancia corresponde a la contribución del límite de grano; a temperaturas mayores, esta contribución prácticamente desaparece, quedando una ligera curvatura y una línea recta que indican un proceso de alta conductividad de iones oxígeno.

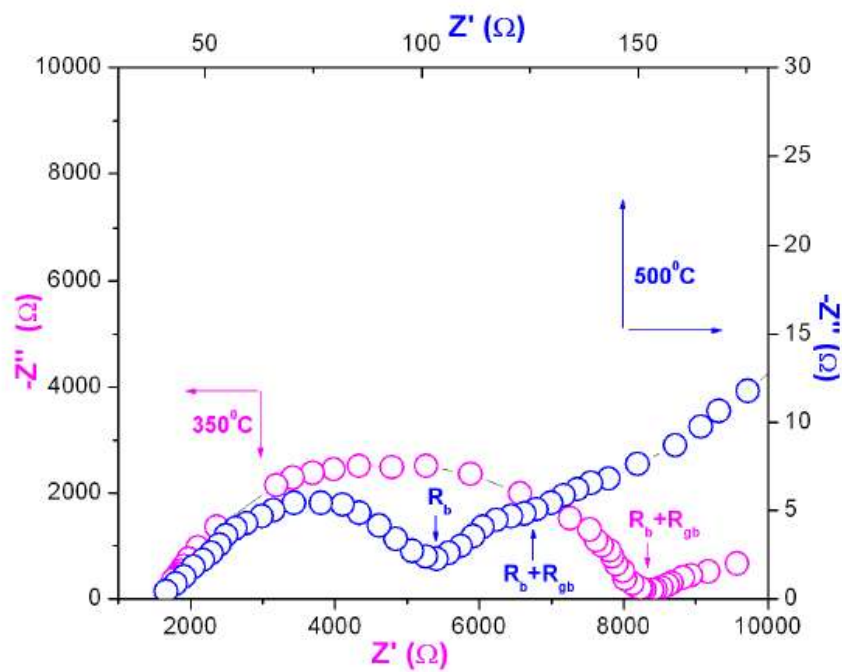
Algo similar fue observado por Ramesh et al. [48] para una muestra de 20GDC co-dopado con 2 %mol de Samario. Ellos observaron que al incrementar la temperatura, la resistencia impuesta por el límite de grano y por el interior del mismo disminuye hasta volverse prácticamente insignificante comparada con el proceso generado por el electrodo. Esto puede observarse claramente en la Figura 4.36; mostrando los espectros para las temperaturas de trabajo de 350, 500 y 700 °C.

Se puede concluir al comparar ambas figuras, que el comportamiento para los dos materiales basados en GDC son sumamente similares; existiendo, además, un movimiento de los espectros hacia la izquierda a medida que la temperatura incrementa debido al cambio en las contribuciones de las resistencias pertenecientes al interior del grano y al borde del mismo.

La Figura 4.37 muestra los espectros de impedancias para muestras con la misma concentración de gadolinio pero diferentes co-dopante, todas trabajando a 500 °C: 15GDC-Er, 15GDC-Eu, 15GDC-Nd y 15GDC-Pr. En esta figura se puede observar el efecto del co-dopante en la impedancia de las muestras mientras el contenido de gadolinio (%mol) permanece constante; para la muestra co-dopada con praseodimio, es notable la disminución en la contribución tanto de la frontera como del límite de grano, siendo observables ambos semicírculos.

La muestra dopada con erbio es la muestra que mayor impedancia registró, existiendo un cambio considerable comparada con las otras. Los co-dopantes con menor radio iónico presentaron mayor impedancia (Er^{+3} y Eu^{+3} , 1.004 y 1.066 Å respectivamente) y viceversa, los co-dopantes con mayor radio iónico fueron los de menor impedancia (Nd^{+3} y Pr^{+3} , 1.109 y 1.126 Å).

a)



b)

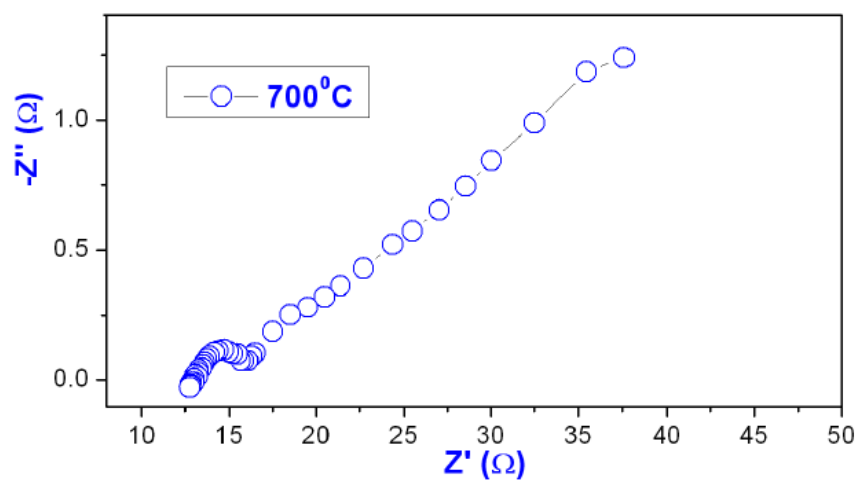


Figura 4.36 Espectros de impedancia para la muestra $Ce_{0.78}Gd_{0.2}Sr_{0.02}O_{2-\delta}$ a: a) 350 y 500 °C y b) 700 °C [48].

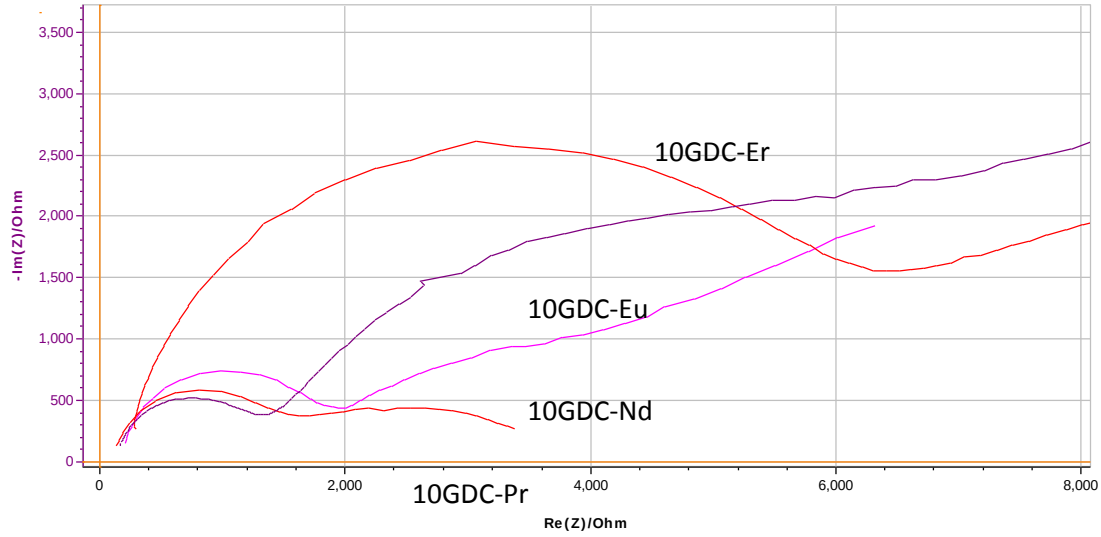


Figura 4.37 Espectros de impedancias para muestras con 15 %molar de gadolinio, con los cuatro co-dopantes: Er, Eu, Nd y Pr; trabajando a 500 °C.

La Figura 4.38 muestra los espectros de impedancias para las muestras con erbio como co-dopante. En este caso, trabajando nuevamente a 500 °C, se muestra el efecto de la concentración de gadolinio en la impedancia del material. La menor impedancia se registra para el 15 %molar de gadolinio y encontrando el máximo para el 5 %molar. En la figura se puede observar que en las tres muestras se forma claramente el semicírculo atribuido a la frontera de grano, decreciendo con el aumento de concentración de gadolinio.

Un efecto similar fue encontrado por Chourashiya et al. [5], como se muestra en la Figura 4.39, observando que el valor de la impedancia disminuye al aumentar la concentración de gadolinio de 10 a 20 %molar en muestra GDC sin co-dopantes. La impedancia, sin embargo, vuelve a aumentar para el 30 %molar de gadolinio.

Una vez obtenidos los espectros de impedancias para cada muestra, se proceda a calcular la conductividad utilizando las Ec. (9) y Ec. (10) de la manera descrita en la sección III.4.4. Recordando:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad \text{Ec. (9)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ec. (10)}$$

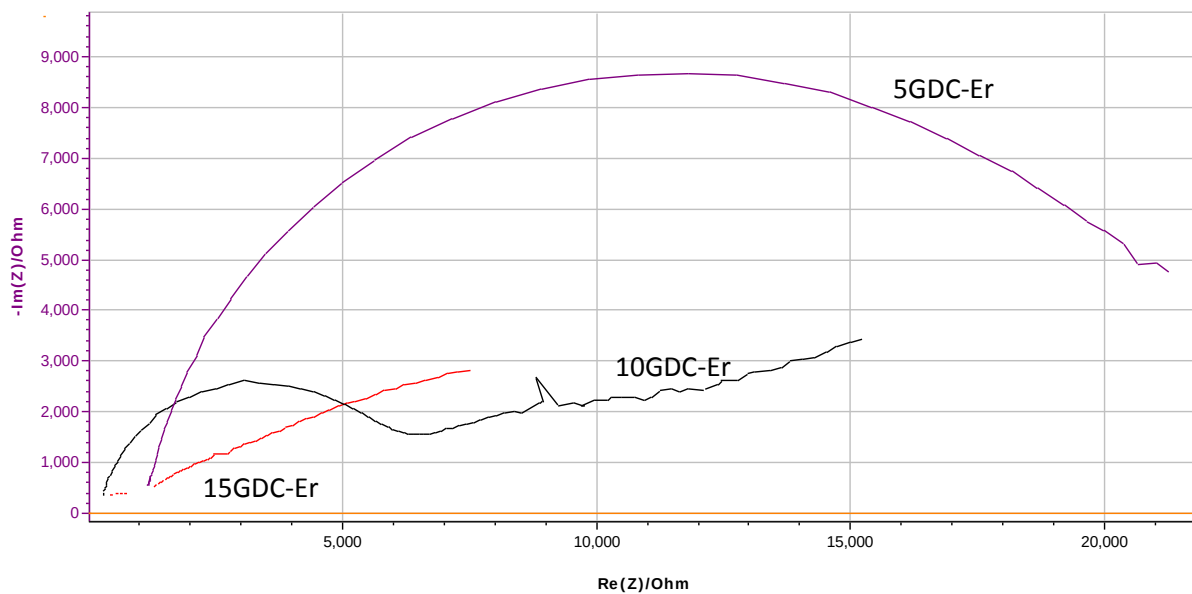


Figura 4.38 Espectros de impedancias obtenidos a 500 °C para las muestras 5GDC-Er, 10GDC-Er y 15GDC-Er.

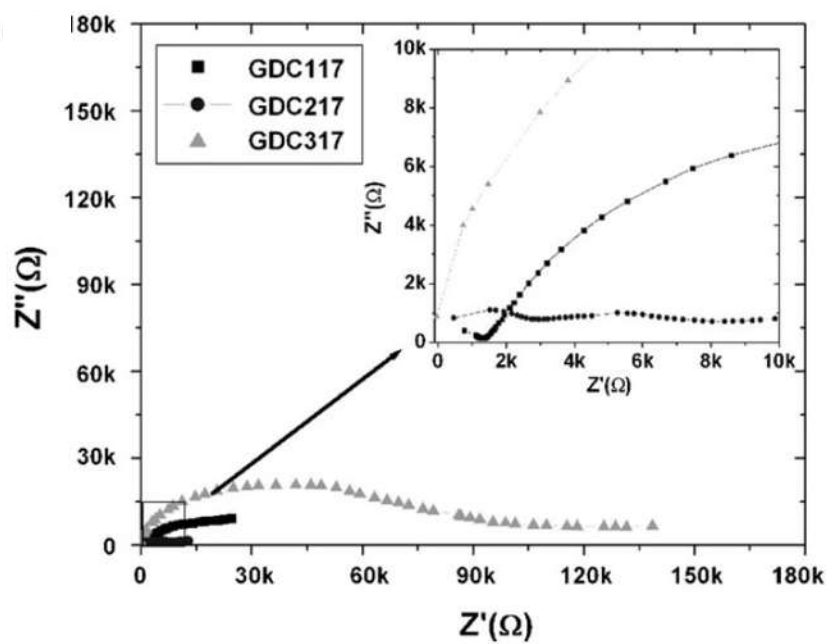


Figura 4.39 Espectros de impedancia obtenidos a 300 °C para las muestras GDC117, GDC217 y GDC317, sinterizadas a 1500 °C y con 10, 20 y 30 %molar de gadolinio respectivamente [5].

Las Figuras 4.40, 4.41, 4.42 y 4.43 muestran las gráficas de conductividad contra temperatura para cada co-dopante: erbio, europio, neodimio y praseodimio, respectivamente. Se observa que en todos los casos, las gráficas siguen un comportamiento exponencial respecto a la temperatura. Esto nos indica que, efectivamente, la conductividad de las muestras es un proceso térmicamente activado que obedece a la ecuación tipo Arrhenius descrita. Se puede observar un comportamiento muy similar para el caso de las muestras co-dopadas con erbio y con europio, mostrando mayores diferencias entre sí para el caso del praseodimio y particularmente del neodimio con 15 %molar de gadolinio.

Comportamientos de este tipo son descritos por Zheng et al. [47] en la Figura 4.44, para muestras de SDC (ceria dopada con samario) co-dopadas con estroncio, a diferentes temperaturas. Se obtuvieron valores de conductividad similares hasta los 800 °C usando erbio, europio y neodimio como co-dopantes ($\sim 5 \text{ Scm}^{-1}$), y considerablemente más elevados para el caso del praseodimio.

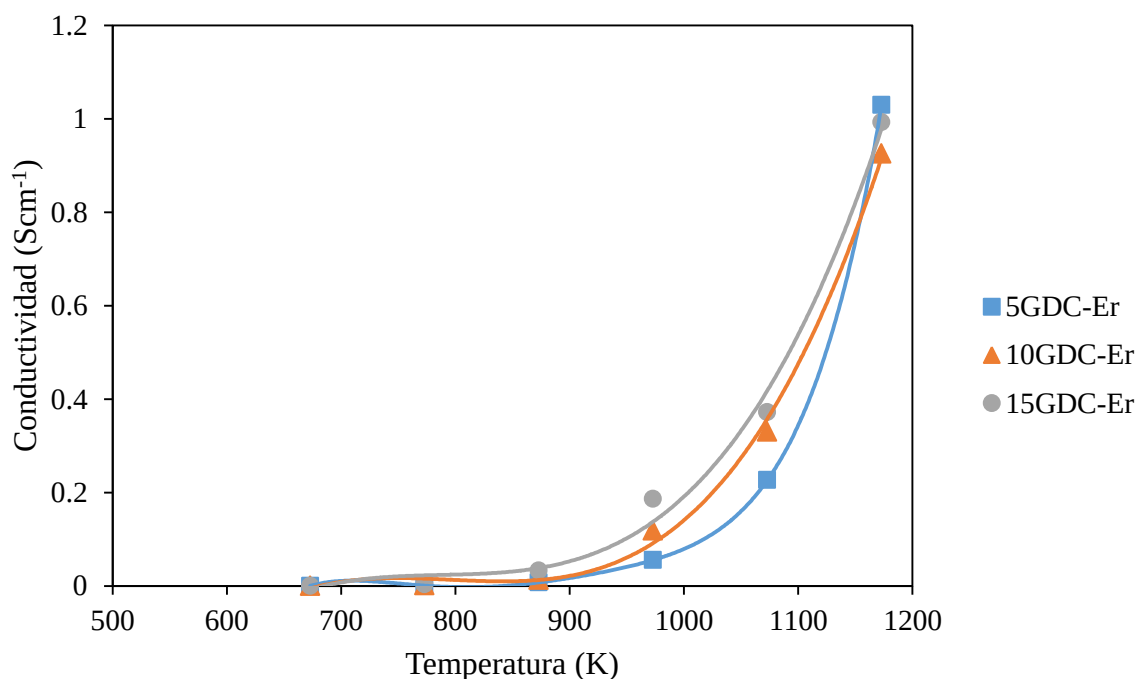


Figura 4.40 Gráficas de conductividad contra temperatura (673 – 1173 K) para las diferentes concentraciones de gadolinio con erbio como co-dopante.

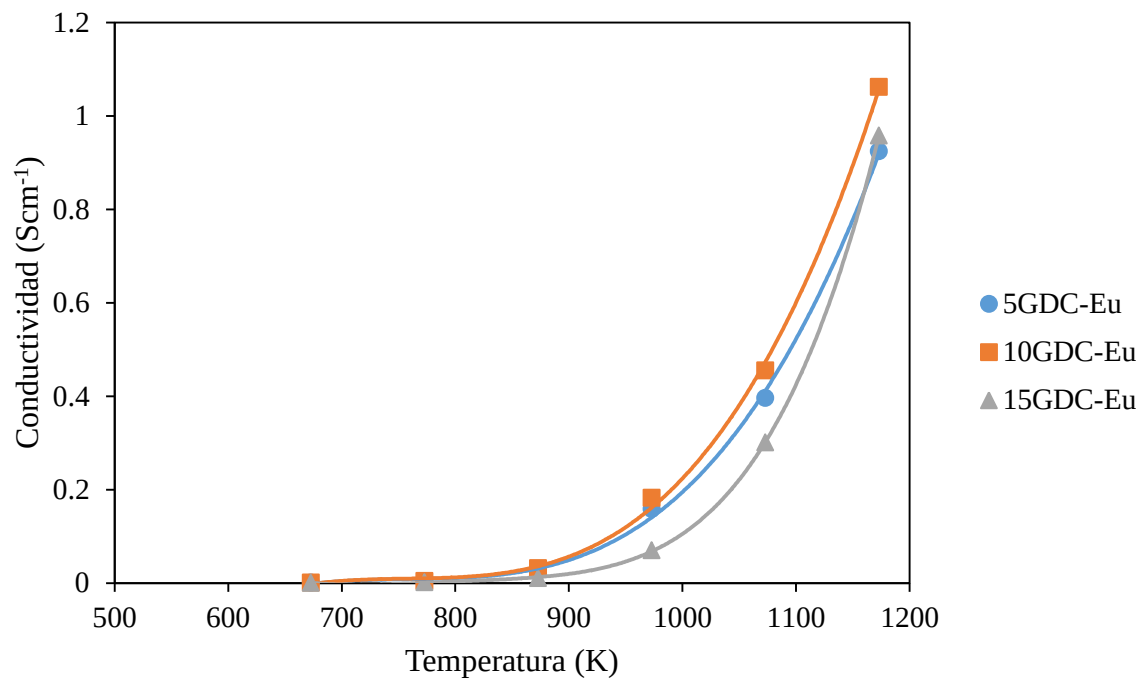


Figura 4.41 Gráficas de conductividad contra temperatura (673 – 1173 K) para las diferentes concentraciones de gadolinio con europio como co-dopante.

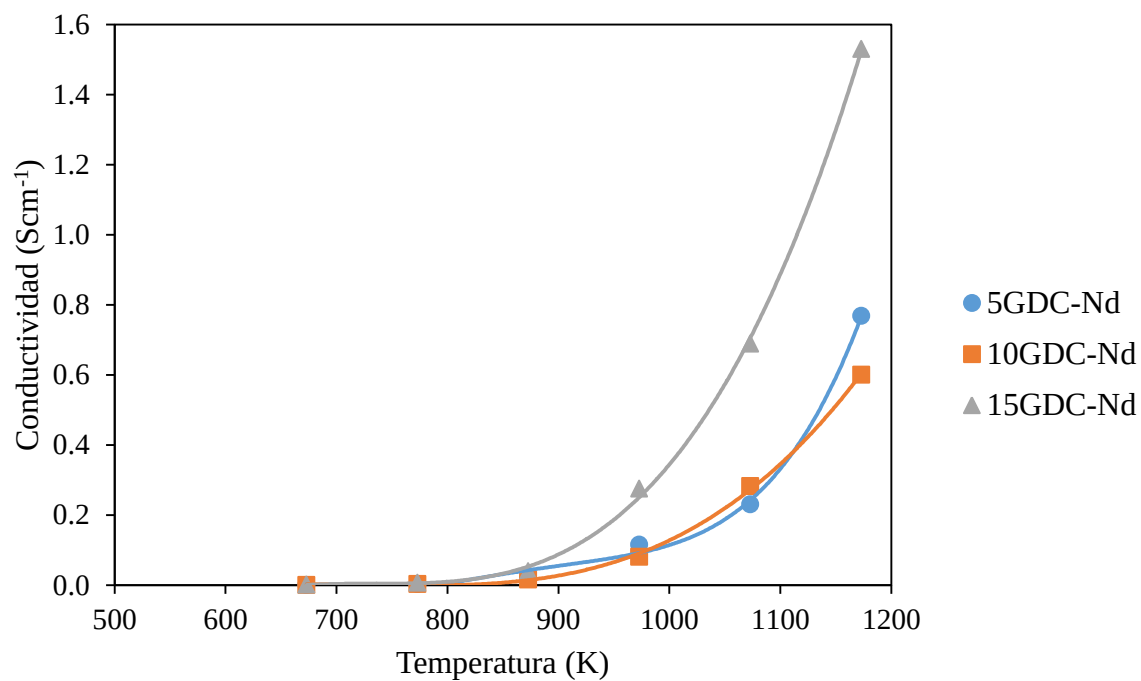


Figura 4.42 Gráficas de conductividad contra temperatura (673 – 1173 K) para las diferentes concentraciones de gadolinio con neodimio como co-dopante.

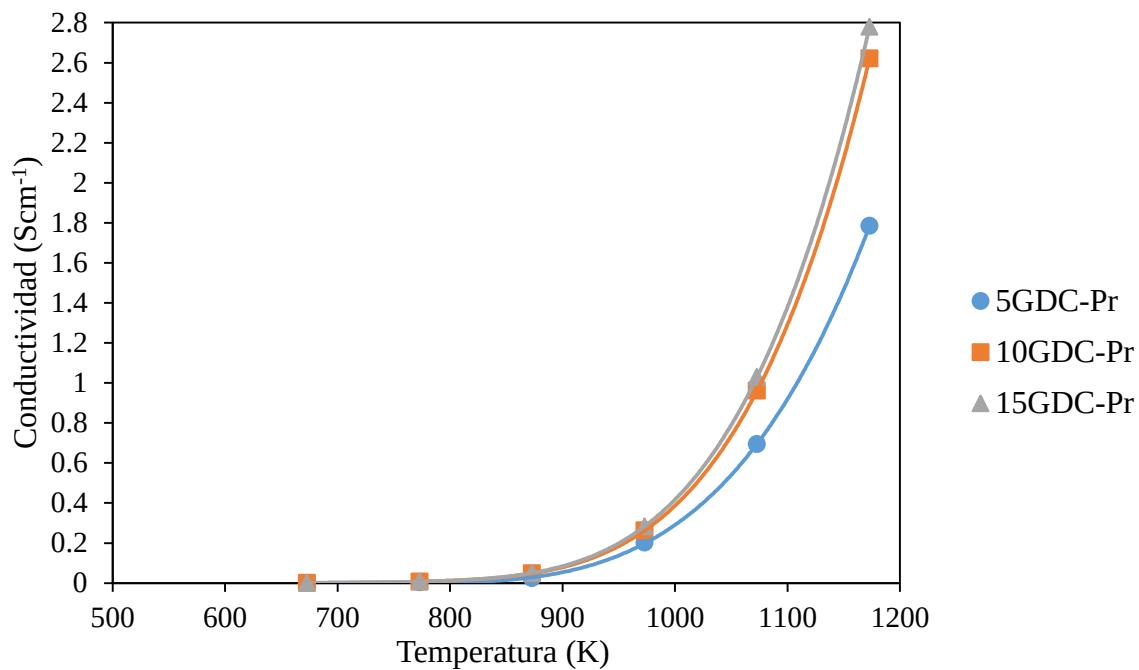


Figura 4.43 Gráficas de conductividad contra temperatura (673 – 1173 K) para las diferentes concentraciones de gadolinio con europio como co-dopante.

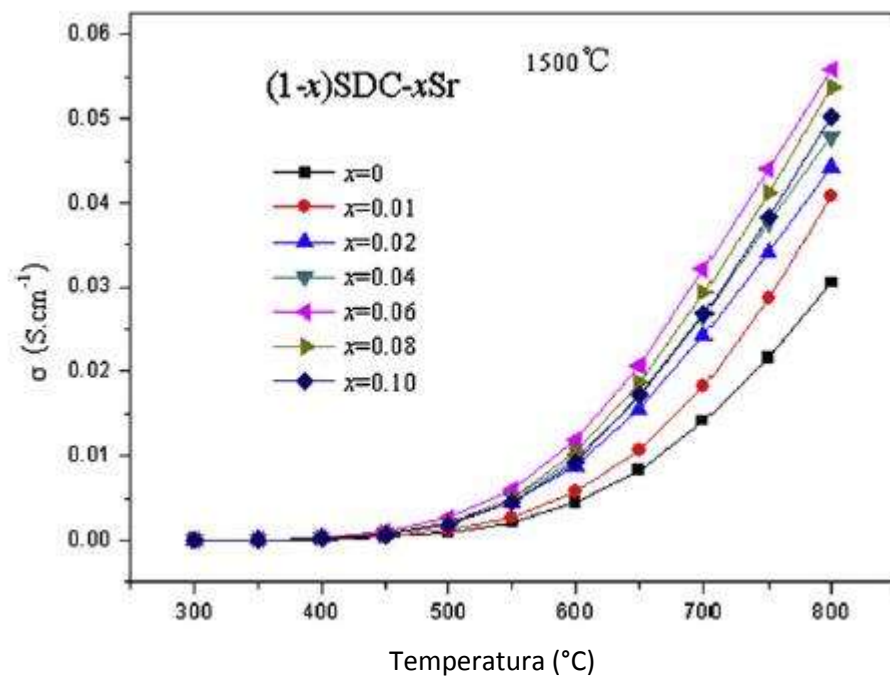


Figura 4.44 Conductividad iónica contra temperatura para muestras de SDC con diferentes contenidos de Sr sinterizadas a 1500 °C [47].

A partir de los valores de conductividad se pueden obtener las gráficas $\ln(\sigma T)$ contra $1000/T$ para todas las composiciones (de la manera descrita en la sección II.4.6). Las Figuras 4.45, 4.46, 4.47 y 4.48 muestran estas gráficas ajustadas linealmente para cada tipo de co-dopante: erbio, europio, neodimio y praseodimio, respectivamente; el término 1000 es introducido para mantener ambos valores en los mismos órdenes de magnitud.

Como se puede observar, las gráficas de praseodimio y de europio muestran un comportamiento muy similar, obteniendo valores muy cercanos para las distintas concentraciones de gadolinio e incluso la misma pendiente de las líneas; observándose líneas casi paralelas. En el caso del erbio se nota que las tres gráficas siguen la misma tendencia y parece que se pueden juntar si se realizaran extrapolaciones. En el caso del neodimio, a bajas temperaturas los valores de conductividad de 10GDC-Nd son mayores que los de 5GDC-Nd, pero en un punto se intersectan y se invierten, siendo ahora mayores los valores de 5GDC-Nd.

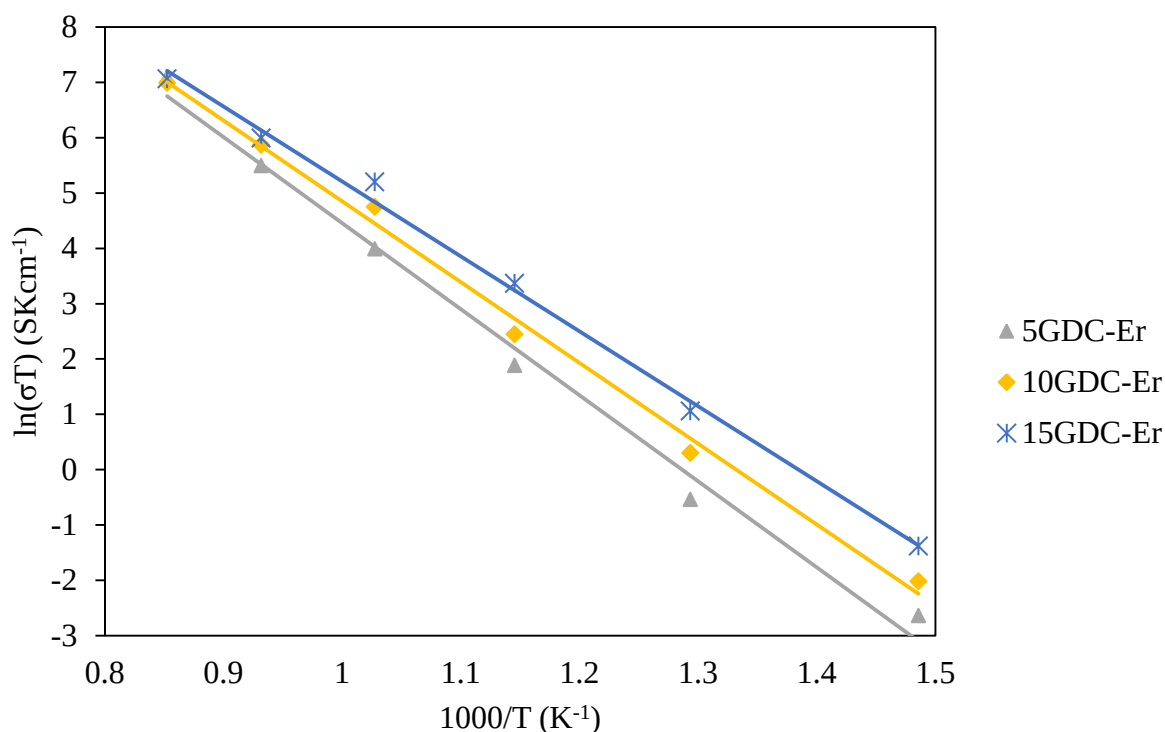


Figura 4.45 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con erbio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.

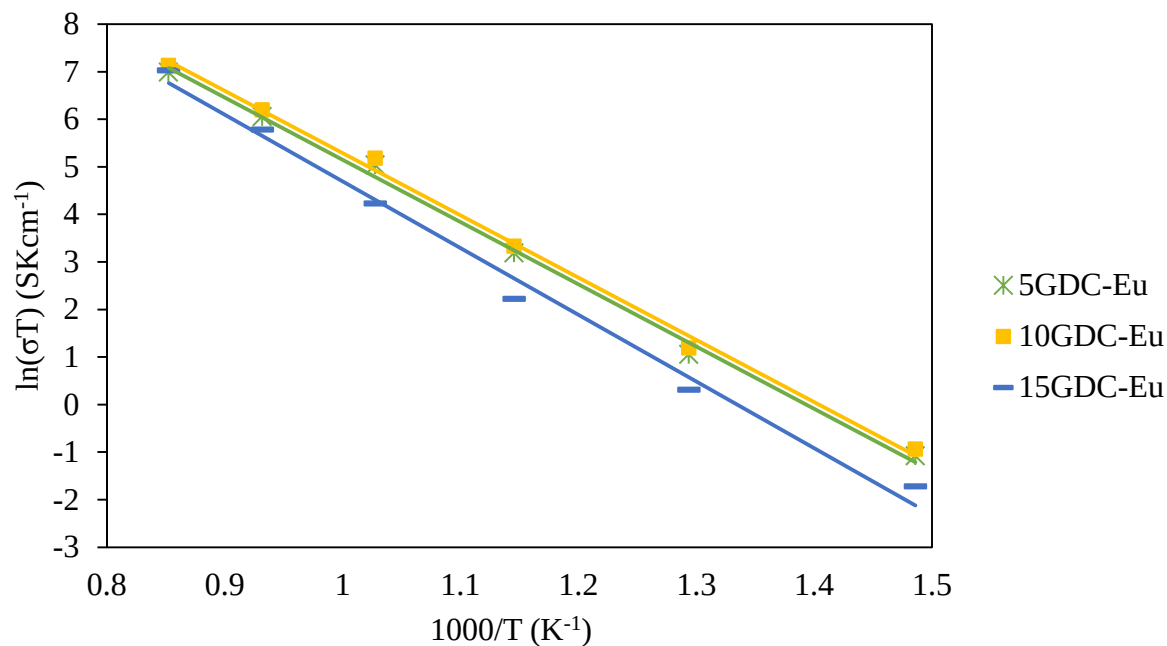


Figura 4.46 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con europio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.

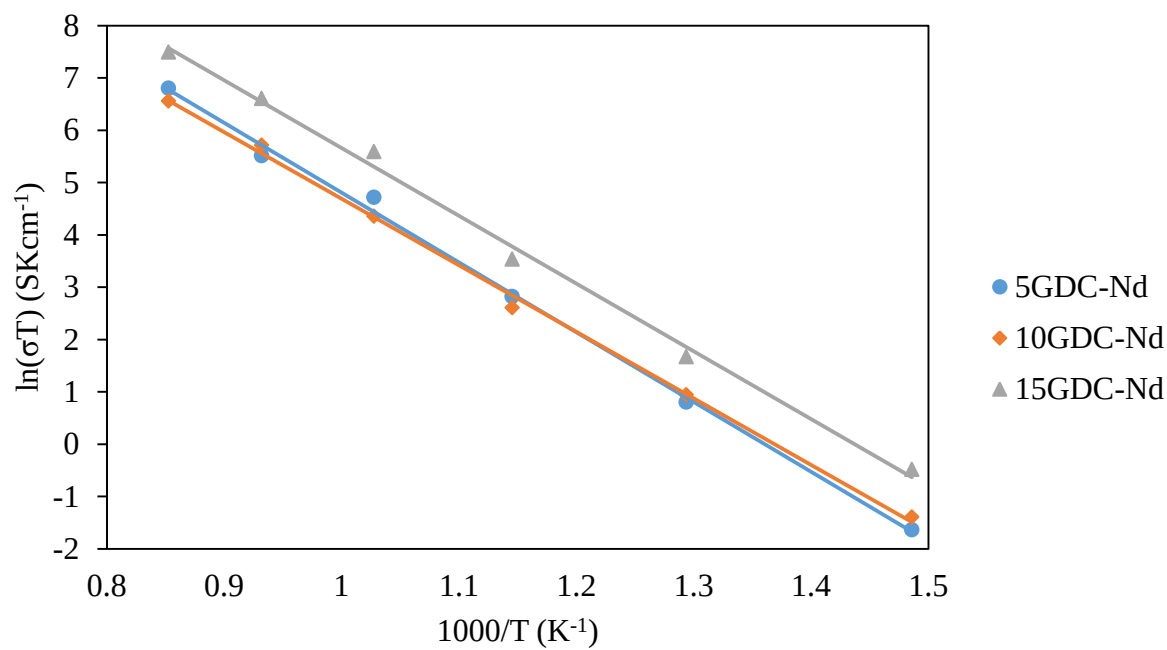


Figura 4.47 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con neodimio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.

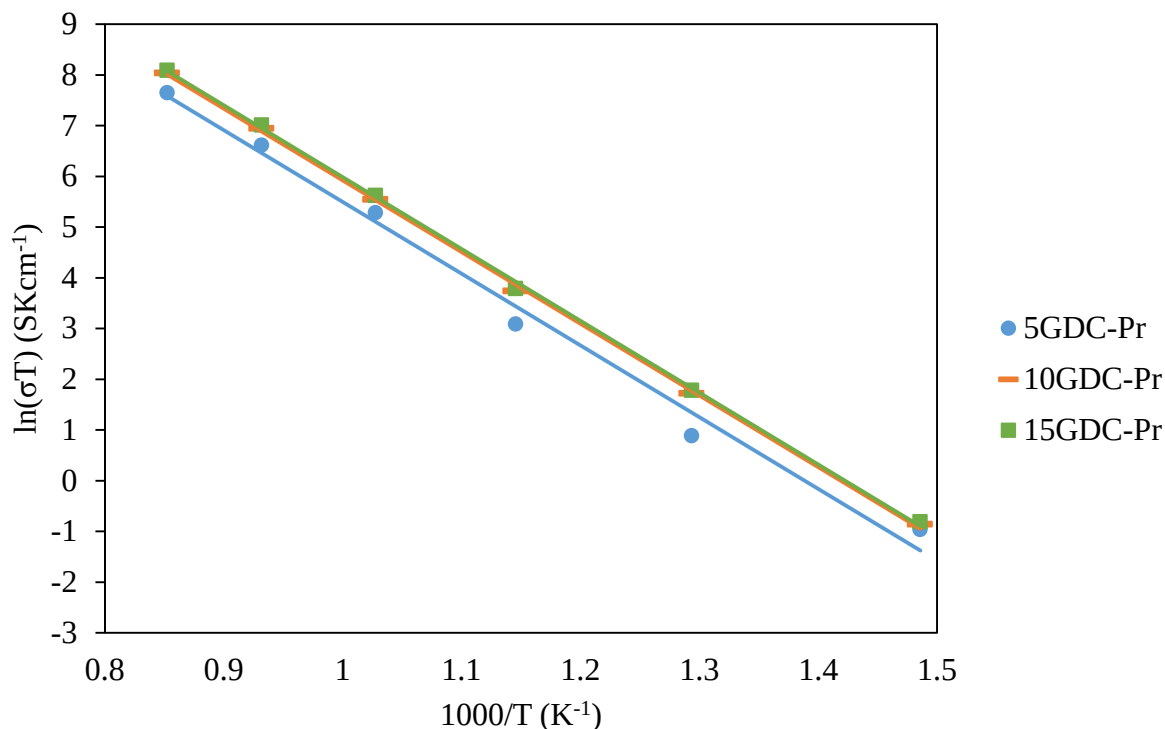


Figura 4.48 Variación de $\ln(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con praseodimio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.

Muchos autores prefieren graficar la función expresada en logaritmo base 10 en vez de logaritmo natural. Aunque los valores cambian, las pendientes de las gráficas, tendencias y comportamientos siguen exactamente igual. Las Figuras 4.49, 4.50, 4.51 y 4.52 despliegan las gráficas en función del logaritmo base 10 para los diferentes co-dopantes: erbio, europio, neodimio y praseodimio, respectivamente.

Si se comparan los valores obtenidos con aquellos obtenidos por Ramesh et al. [48] para 20GDC co-dopada con estroncio (Figura 4.53), se encuentran valores cercanos e incluso mayores, como es el caso de las muestras co-dopadas con praseodimio.

Los valores de conductividad de las muestras también concuerdan con los encontrados por Chourashiya et al. [5] para GDC sinterizada a 1500 °C con 10, 20 y 30% molar de gadolinio (Figura 4.54)

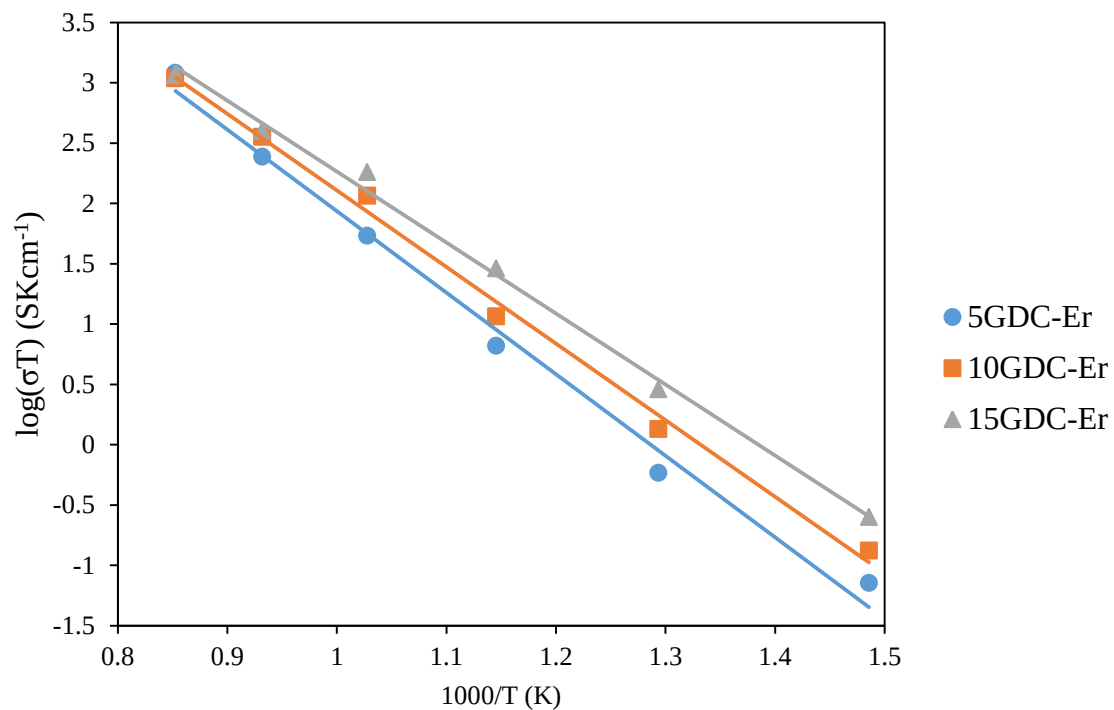


Figura 4.49 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con erbio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.

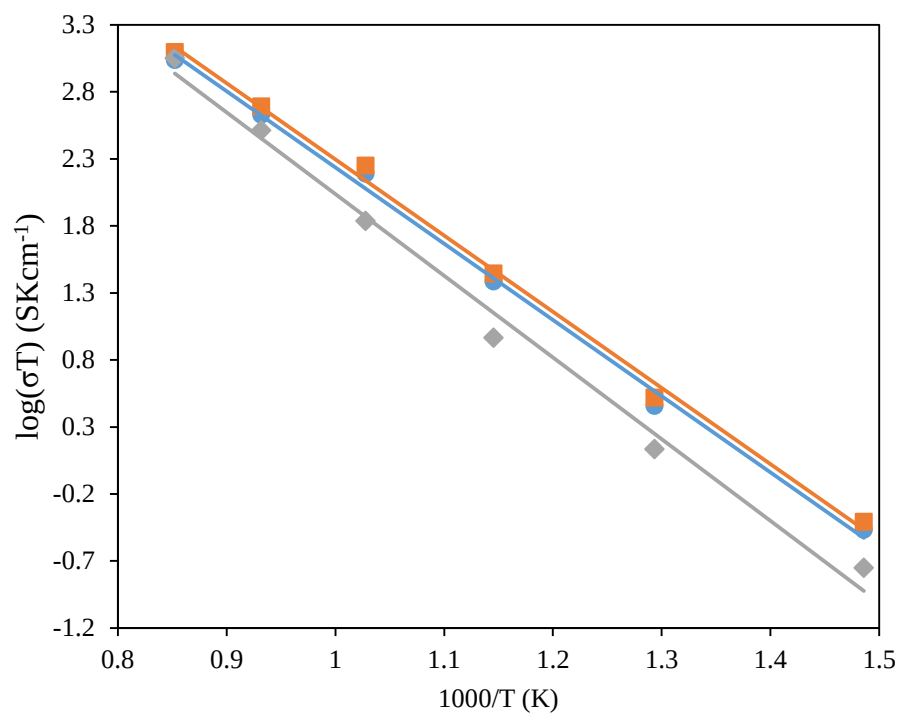


Figura 4.50 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con europio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.

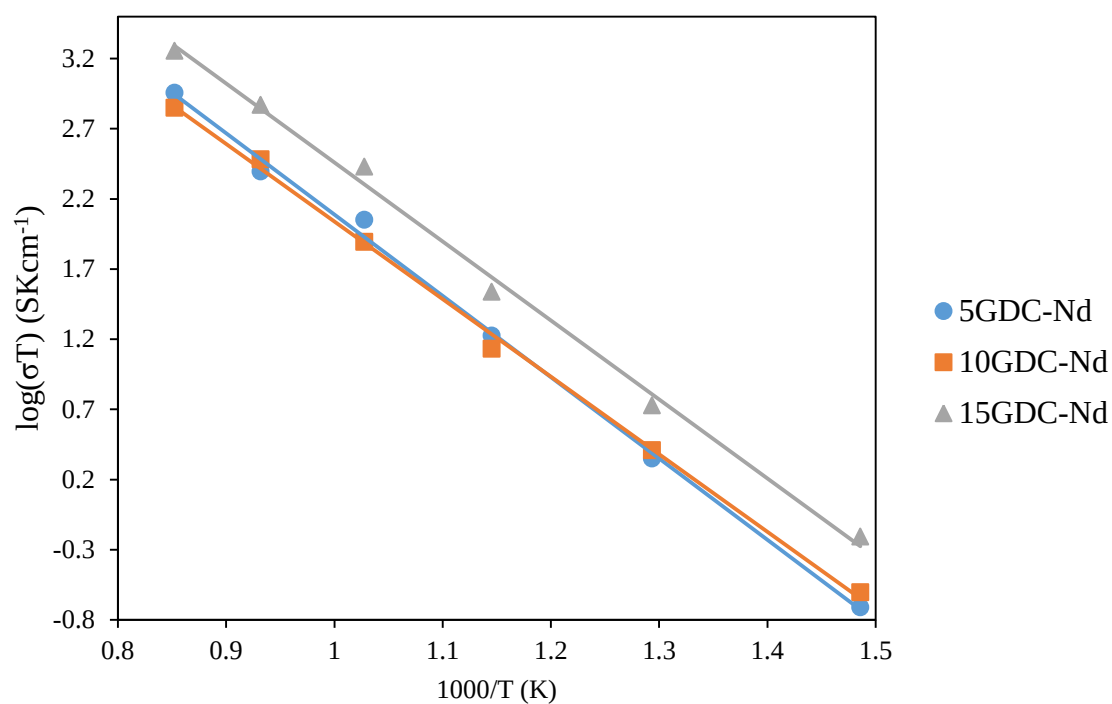


Figura 4.51 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con neodimio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.

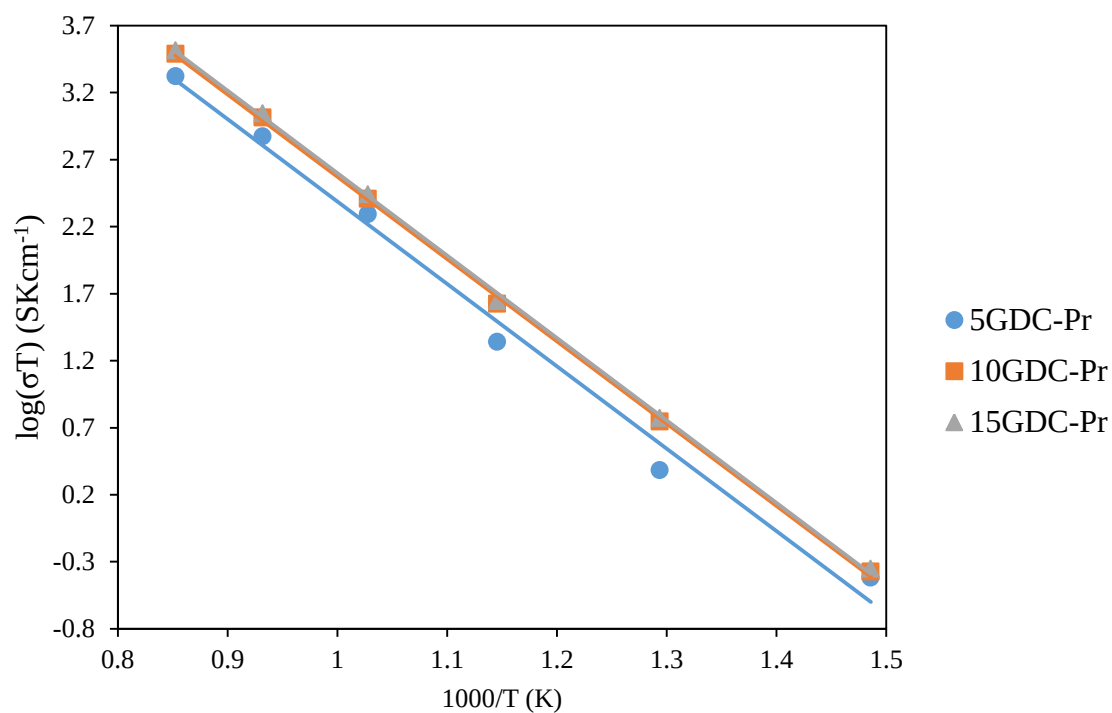


Figura 4.52 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para las muestras con praseodimio como co-dopante, sinterizadas convencionalmente.

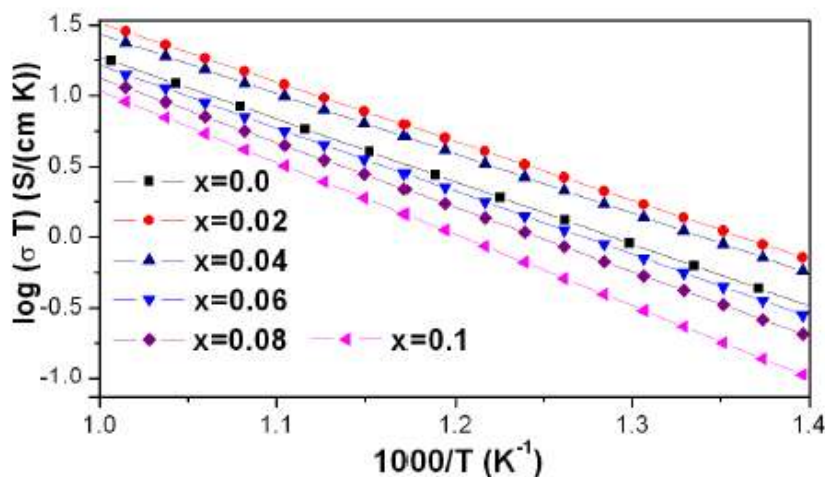


Figura 4.53 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para muestras 20GDC co-dopadas con estroncio a diferentes concentraciones.

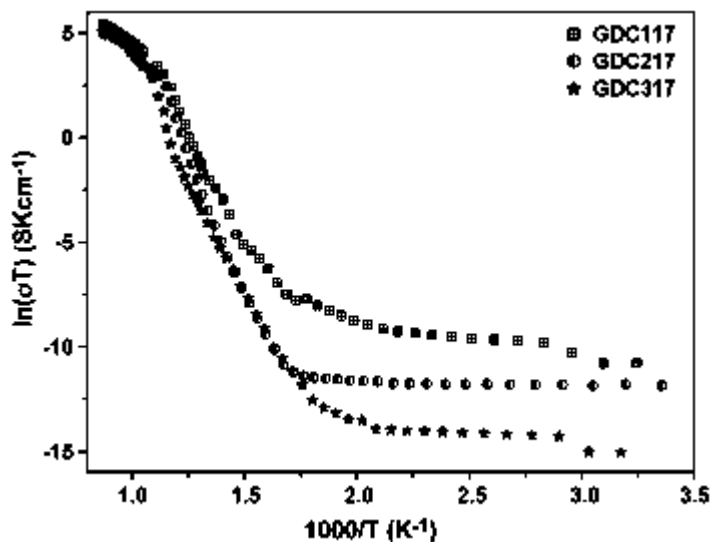


Figura 4.54 Variación de $\log(\sigma T)$ respecto a $1000/T$ para muestras 20GDC co-dopadas con estroncio a diferentes concentraciones.

A partir de la pendiente de las gráficas anteriores y conociendo el valor de la constante de Boltzmann ($K_B = 8.6173 \times 10^{-5}$ eV) se calcularon las energías de activación para cada muestra y se sacó el coeficiente de correlación (R) para ver el grado de ajuste de los datos experimentales a la función lineal. La Tabla IV.7 concentra los valores de conductividad para cada muestra a diferentes temperaturas (400 – 900 °C) mientras que la Tabla IV.8 muestra la energía de activación calculada en eV, el coeficiente de correlación (R) y la ecuación obtenida para cada muestra.

Tabla IV.7 Conductividad a varias temperaturas (400 – 900 °C), para todas las muestras.

Muestra	Conductividad (Scm ⁻¹)					
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
5GDC-Er	1.06E-04	7.56E-04	7.56E-03	0.06	0.23	1.03
10GDC-Er	1.97E-04	1.75E-03	0.013	0.12	0.33	0.93
15GDC-Er	3.72E-04	3.72E-03	0.033	0.19	0.37	0.99
5GDC-Eu	5.04E-04	3.70E-03	0.028	0.16	0.40	0.92
10GDC-Eu	5.80E-04	4.25E-03	0.032	0.18	0.46	1.06
15GDC-Eu	2.63E-04	1.76E-03	0.011	0.07	0.30	0.96
5GDC-Nd	2.88E-04	2.88E-03	0.019	0.12	0.23	0.77
10GDC-Nd	3.70E-04	3.31E-03	0.016	0.08	0.28	0.60
15GDC-Nd	9.18E-04	6.89E-03	0.039	0.28	0.69	1.53
5GDC-Pr	5.65E-04	3.12E-03	0.025	0.20	0.69	1.78
10GDC-Pr	6.27E-04	7.21E-03	0.048	0.26	0.96	2.62
15GDC-Pr	6.58E-04	7.64E-03	0.050	0.28	1.03	2.78

La Figura 4.55 muestra la energía de activación de las muestras en función de la concentración de gadolinio para cada co-dopante. Se puede observar que para el caso del praseodimio, la energía es la misma sin importar la cantidad de gadolinio. En cambio, en el caso del erbio existe una disminución de la energía a mayores concentraciones, lo que se combina con una mayor conductividad. Para el europio, existe un incremento de la energía a mayores concentraciones, caso inverso del neodimio, que registró el menor valor de energía de activación de todas las muestras, con 15 %molar de gadolinio.

Tabla IV.8 Energía de activación, valor del coeficiente de correlación y expresión obtenida a partir de las gráficas $\ln(\sigma T)$ vs. $1000/T$ para todas las muestras.

Muestra	E_a (eV)	R	Expresión obtenida
5GDC-Er	1.34	0.996	$\ln(\sigma T) = -15.55(1000/T) + 20.01$
10GDC-Er	1.26	0.998	$\ln(\sigma T) = -14.60(1000/T) + 19.45$
15GDC-Er	1.17	0.998	$\ln(\sigma T) = -13.54(1000/T) + 18.76$
5GDC-Eu	1.13	0.998	$\ln(\sigma T) = -13.09(1000/T) + 18.24$
10GDC-Eu	1.13	0.998	$\ln(\sigma T) = -13.09(1000/T) + 18.37$
15GDC-Eu	1.21	0.995	$\ln(\sigma T) = -14.03(1000/T) + 18.73$
5GDC-Nd	1.15	0.999	$\ln(\sigma T) = -13.34(1000/T) + 18.15$
10GDC-Nd	1.10	0.999	$\ln(\sigma T) = -12.73(1000/T) + 17.42$
15GDC-Nd	1.12	0.998	$\ln(\sigma T) = -12.96(1000/T) + 18.62$
5GDC-Pr	1.22	0.995	$\ln(\sigma T) = -14.15(1000/T) + 19.64$
10GDC-Pr	1.22	1.000	$\ln(\sigma T) = -14.14(1000/T) + 20.06$
15GDC-Pr	1.22	1.000	$\ln(\sigma T) = -14.16(1000/T) + 20.15$

Estos resultados son comparables con los de Chourashiya et al. [5], en cuyo caso obtuvieron una energía de activación de 1.14 y 1.22 eV para 20GDC y 30GDC, ambas sinterizadas a 1400 °C. Los resultados son, a su vez, un poco más elevados que los obtenidos por Ramesh et al. [48] para 20GDC co-dopada con 10 %molar de estroncio (<1.0 eV).

A continuación se obtuvieron las gráficas de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para cada co-dopante a diferentes temperaturas. En todos los casos se observó que las líneas siguen la misma tendencia, disminuyendo la brecha entre ellas conforme se aumenta la temperatura (Figuras 4.56, 4.57, 4.58 y 4.59). En el caso del praseodimio se muestran casi líneas rectas; lo que implica que no existe una gran importancia del contenido de gadolinio en

la conductividad final. En cambio, para neodimio y europio se muestra una clara dependencia de la conductividad respecto a las concentraciones de oxígeno, sobre todo a bajas temperaturas. Se observa una mayor dependencia respecto a la concentración de gadolinio a menores temperaturas, disminuyendo considerablemente para 800 y 900 °C en todos los casos.

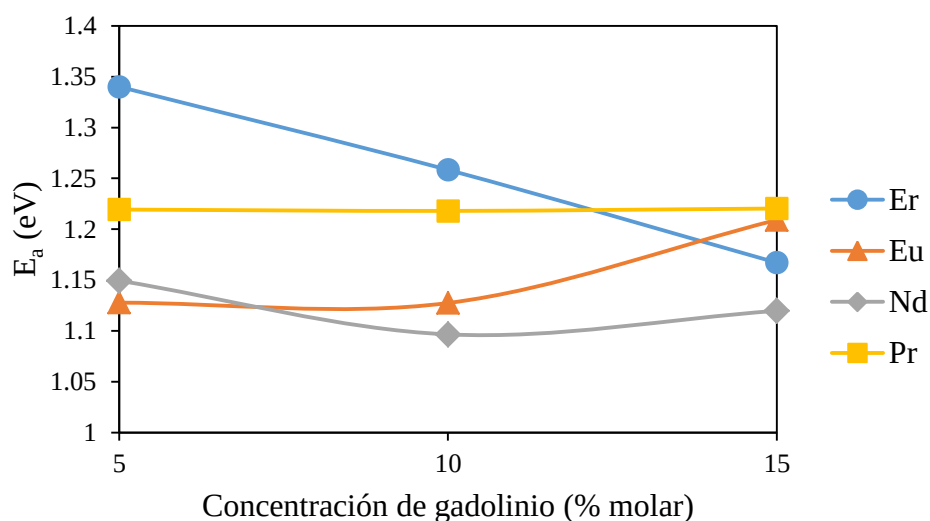


Figura 4.55 Energía de activación en función de la concentración de gadolinio para todas las muestras.

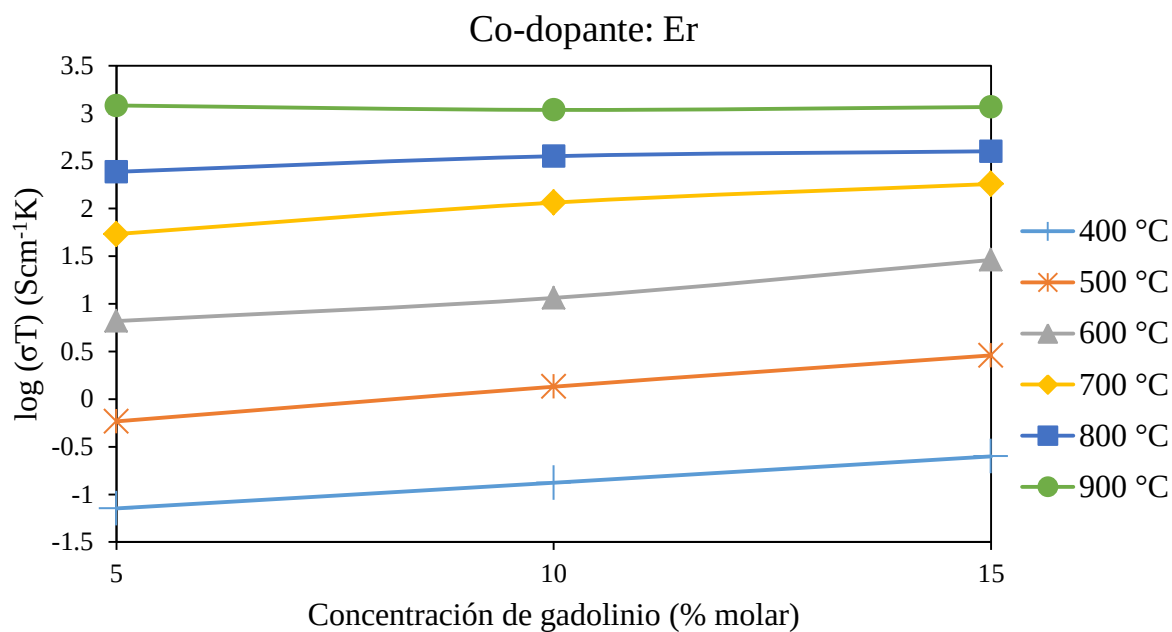


Figura 4.56 Gráfica de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para las muestras con erbio como co-dopante, a diferentes temperaturas de trabajo.

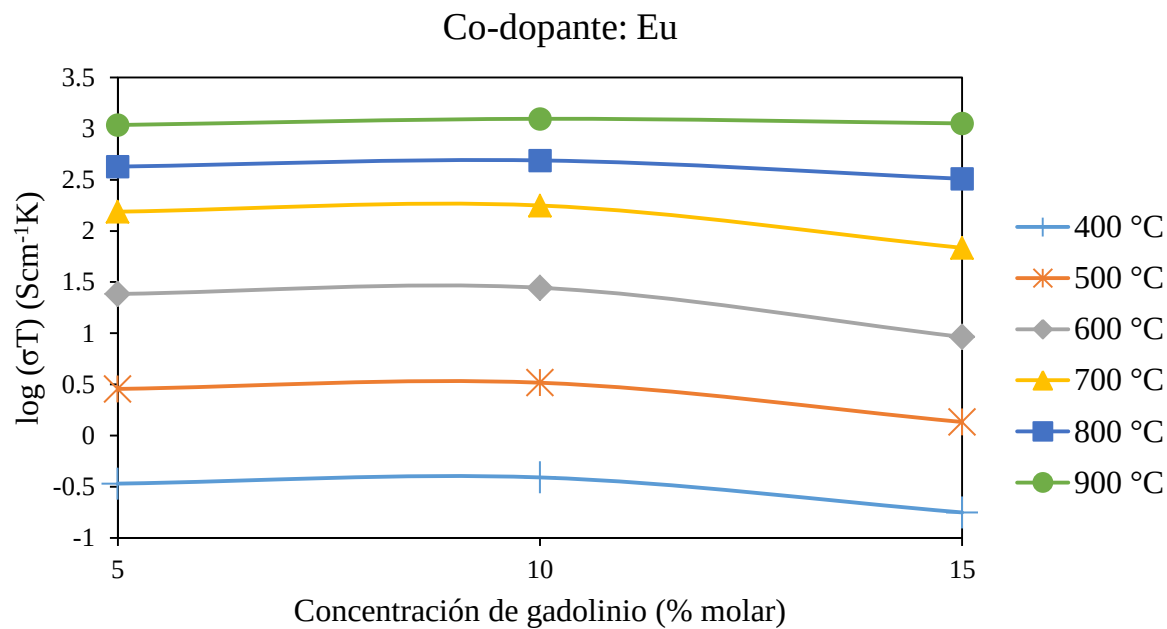


Figura 4.57 Gráfica de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para las muestras con europio como co-dopante, a diferentes temperaturas de trabajo.

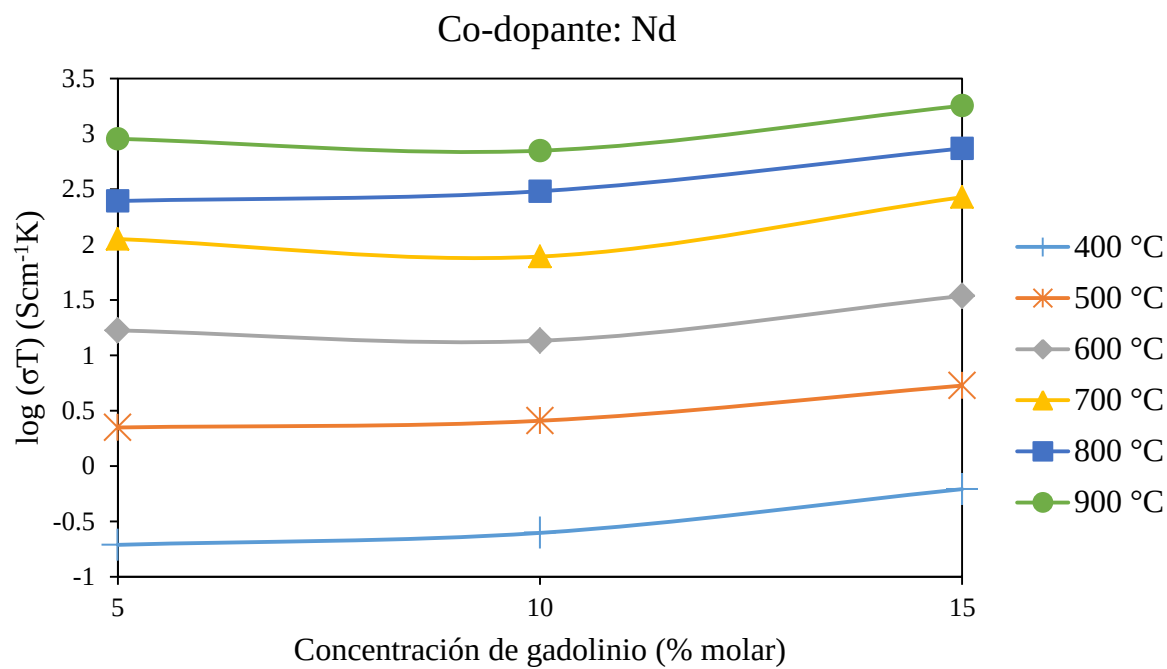


Figura 4.58 Gráfica de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para las muestras con neodimio como co-dopante, a diferentes temperaturas de trabajo.

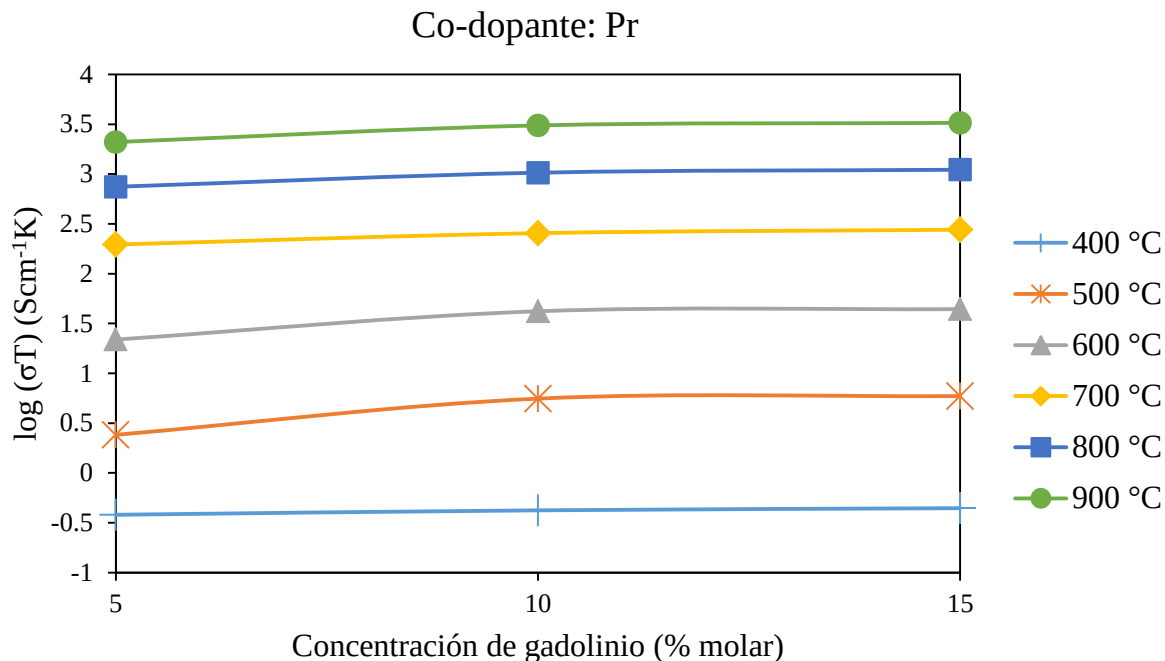


Figura 4.59 Gráfica de $\log(\sigma T)$ contra concentración de gadolinio para las muestras con praseodimio como co-dopante, a diferentes temperaturas de trabajo.

La Figura 4.60 muestra un gráfico comparativo de $\ln(\sigma T)$ contra la concentración de gadolinio para todos los diferentes co-dopantes a una temperatura fija de 700 °C. Se puede observar que tanto la pendiente del praseodimio como la del erbio son positivas y tienen un comportamiento casi líneas; no así para el neodimio y europio, cuyas curvas tienen un punto de inflexión a 10 %molar de gadolinio.

Finalmente se graficó el $\ln(\sigma T)$ contra el radio iónico de los co-dopantes a diferentes concentraciones de gadolinio. Se observa en la Figura 4.61 que para las concentraciones de 5 y 10 %molar de gadolinio, la conductividad tiende a disminuir con el radio iónico del neodimio para volver a aumentar en el caso del praseodimio.

Con la concentración del 15 %molar se observa el comportamiento opuesto; por lo tanto, se puede concluir que la respuesta de la conductividad al radio iónico depende de la concentración del dopante principal (Gd).

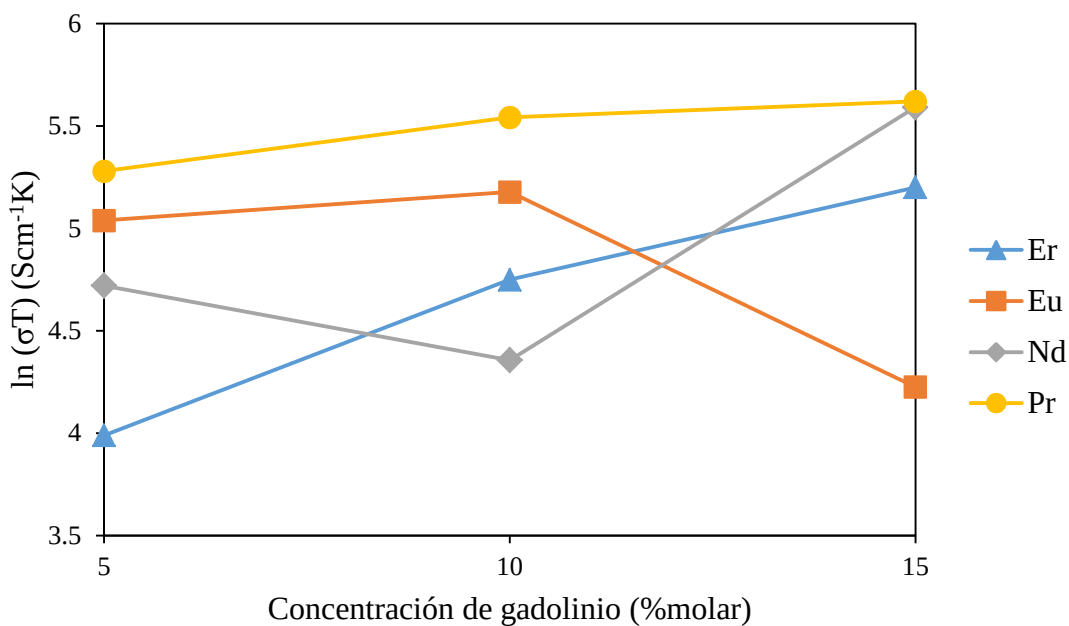


Figura 4.60 Variación de $\ln(\sigma T)$ contra la concentración de gadolinio para cada co-dopante con una temperatura fija de 700 °C.

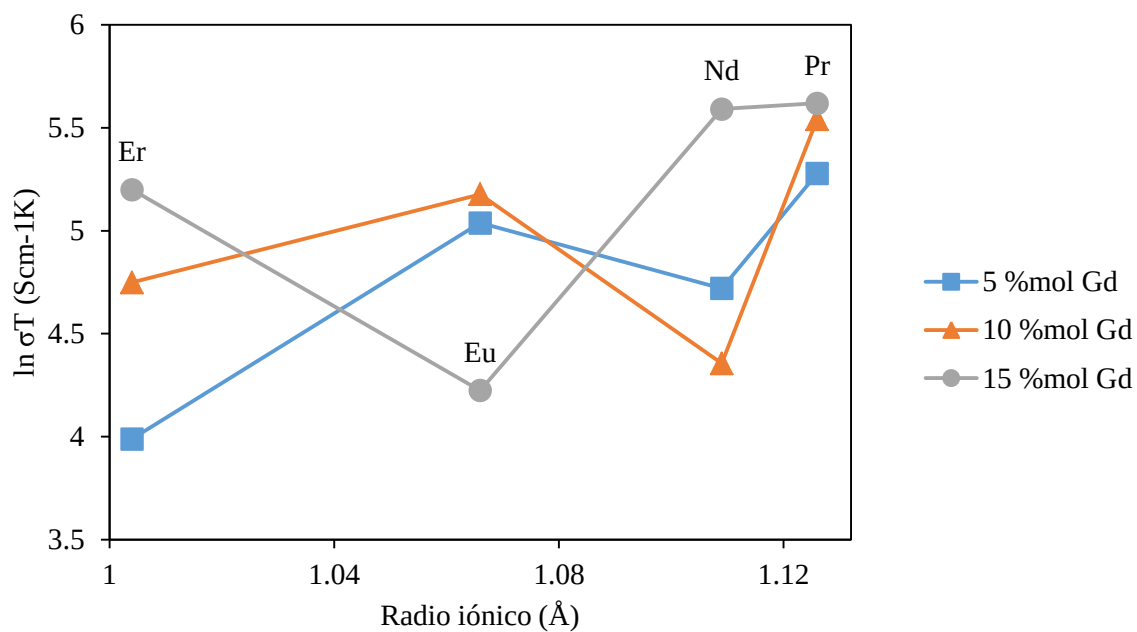


Figura 4.61 Variación de $\ln(\sigma T)$ contra la concentración de gadolinio para cada co-dopante con una temperatura fija de 700 °C.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Fue posible obtener electrólitos basados en óxido de cerio dopados con gadolinio y otras tierras raras, que presentan alta conductividad a una temperatura de operación de 700°C. Los valores más altos fueron obtenidos usando praseodimio como co-dopante.
- Se pudo obtener un material altamente densificado (mayor al 98% de densidad relativa) mediante la sinterización convencional para poder ser utilizado como electrólito en IT-SOFC. Los valores más altos fueron usando, nuevamente, praseodimio como co-dopante.
- No se pudo obtener materiales altamente densificados mediante la ruta de sinterización por pulsos de corriente eléctrica (PECS), debido a la reducción parcial de la ceria ante la baja presión parcial de oxígeno del equipo. Tratamientos térmicos posteriores fueron necesarios para lograr su reoxidación e incrementar la densidad pero no se cumplió el requisito del 95% de densidad relativa mínima para ser utilizados en IT-SOFC.
- Existe una dependencia del radio del co-dopante en la densidad, impedancia y conductividad de las muestras; obteniendo los mejores resultados para los co-dopantes con radios mayores (praseodimio y neodimio).
- Existe una dependencia evidente de la concentración de gadolinio en las muestras con la impedancia y la conductividad de las mismas. Mejores valores, en la mayoría de los casos, se obtuvieron para concentración de gadolinio más elevadas.

Trabajo a futuro y recomendaciones.

Como trabajo a futuro se propone:

- a. Continuar con la investigación para poder sinterizar materiales basados en óxido de cerio mediante PECS utilizando condiciones típicas de presión y velocidad de calentamiento para reducir los riesgos y costo de sinterizado, asegurando la reproducibilidad del experimento. Para esto se debe de prevenir y evitar la reducción

del óxido de cerio ante condiciones reductoras; una opción es investigar el uso de un óxido que se reduzca con mayor facilidad como fuente de iones oxígeno. Otra opción es investigar el uso de aislantes que eviten la polarización del material ante el paso de la corriente directa. Evaluar el efecto de ambos métodos en el sinterizado mediante PECS de óxidos fácilmente reducibles es un tema de investigación que aún está en desarrollo.

- b. Mediante sinterizado convencional, sinterizar GDC sin la adición de co-dopantes variando la concentración de gadolinio para poder evaluar el efecto de cada co-dopante y de la concentración de gadolinio individualmente en la conductividad, densidad y tamaño de grano resultantes.

ANEXOS

Anexo A: Medición de parámetros de red mediante el método de Cohen

El método de Cohen para calcular parámetros de red es un método analítico aplicable a estructuras cúbicas que minimiza los errores aleatorios [cohen 1]. En este método se aplica el método de los mínimos cuadrados directamente a los valores observados de $\sin^2 \theta$.

Para sistemas cúbicos, la ecuación de Bragg viene dada como:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. (A1)}$$

Elevando al cuadrado la ecuación, reacomodándola y expresándola en términos de logaritmos para ambos lados se tiene:

$$\lambda^2 = 4d^2 \sin^2 \theta$$
$$\ln (\sin^2 \theta) = \ln \frac{\lambda^2}{4} - 2 \ln d$$

Diferenciando:

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \frac{-2\Delta d}{d} \quad \text{Ec. (A2)}$$

Por otro lado, asumiendo que los errores sistemáticos tienen la forma:

$$\frac{\Delta d}{d} = K \cos^2 \theta \quad \text{Ec. (A3)}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = -2K \cos^2 \theta$$

Reescribiendo:

$$\Delta \sin^2 \theta = -2K \cos^2 \theta \sin^2 \theta = D \sin^2 2\theta \quad \text{Ec. (A4)}$$

Donde: D es una constante.

Ahora, el valor real de $\sin^2 \theta$ para cualquier pico de difracción viene definido por:

$$\sin^2 \theta (real) = \frac{-\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Ec. (A5)}$$

Donde: a_0 es el valor real del parámetro de red. Pero:

$$\sin^2 \theta (observado) - \sin^2 \theta (real) = \Delta \sin^2 \theta \quad \text{Ec. (A6)}$$

$$\sin^2 \theta - \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) = D \sin^2 2\theta$$

Renombrando:

$$C = \frac{-\lambda^2}{4a_0^2}$$

$$\alpha = (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$A = \frac{D}{10}$$

$$\delta = 10 \sin^2 2\theta$$

Se obtiene:

$$\sin^2 \theta = C\alpha + A\delta \quad \text{Ec. (A7)}$$

En este caso el factor 10 es introducido dentro de la definición de A y δ para hacer que todos los coeficientes de los diferentes términos tengan el mismo orden de magnitud.

Los valores experimentales de $\sin^2 \theta$, α y δ son sustituidos en la última ecuación para los n picos de difracción usados en la determinación. Esto da lugar a n ecuaciones para las constantes desconocidas C y A ; obteniendo los valores más adecuados cuando la suma de los cuadrados de los errores aleatorios observacionales es mínima:

$$\sum \alpha \sin^2 \theta = C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \delta$$

$$\sum \delta \sin^2 \theta = C \sum \alpha \delta + A \sum \delta^2$$

Una vez que C es encontrada, a_0 puede ser calculada directamente de la ecuación correspondiente. La constante A está relacionada con la cantidad de error sistemático involucrado.

Ejemplo: Método de Cohen para 15GDC-Er.

Tabla A1. Cálculo del parámetro de red para la muestra 15GDC-Er usando el método de Cohen.

2θ	θ	h	k	l	α^2	$\sin^2\theta$	δ^2	$\alpha\delta$	$\alpha\sin^2\theta$	$\delta\sin^2\theta$
28.7569	14.3785	1	1	1	9	0.0617	5.3570	6.9436	0.1850	0.1427
33.3848	16.6924	2	0	0	16	0.0825	9.1679	12.1114	0.3300	0.2498
47.8915	23.9458	2	2	0	64	0.1647	30.2920	44.0305	1.3179	0.9067
56.6129	28.3064	3	1	1	121	0.2249	48.6056	76.6895	2.4734	1.5676
59.4020	29.7010	2	2	2	144	0.2455	54.8943	88.9088	2.9459	1.8189
69.8550	34.9275	4	0	0	256	0.3278	77.6850	141.0225	5.2448	2.8892
	$\lambda = 1.5406$				610	Sumatorias:	226.0017	369.7063	12.4970	7.5749
					A=	0.0004	$a^2=$	29.3107		
					C=	0.0202	a=	5.4139		

El centroide de cada pico (2θ) puede calcularse experimentalmente como:

$$centroide < 2\theta > = \frac{\Sigma [2\theta \cdot I(2\theta)]}{\Sigma [I(2\theta)]}$$

REFERENCIAS

- [1] RUIZ MORALES, J.C., et al. *Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)*, Tenerife: Centro de la Cultura Popular Canaria. 2008
- [2] *World Crude Oil Consumption by Year* [en línea]. E.U.A.: Recopilado por Index Mundii de U.S. Energy Information Administration. Disponible en: URL: <http://www.indexmundi.com/energy.aspx> [Consultado el 11 de mayo 2012].
- [3] *Recent Global CO₂* [en línea]. E.U.A.: Global Monitoring Division. Earth System Research Laboratory. Disponible en: URL: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html> [Consultado el 12 de mayo 2012].
- [4] TARANCÓN, A. *Diseño de una estación de medida de propiedades eléctricas*. Master thesis. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya, España. 2007.
- [5] Chourashiya MG, Patil JY, Pawar SH, Jadhav LD. Studies on structural, morphological and electrical properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-(x/2)}$. *Materials Chemistry and Physics*, 109, 39 - 44. 2008.
- [6] Ainarad, A. Synthesis of nano-Ca doped ceria by combustion method and investigating of effective factors on process. *Journal of the Iranian Chemical Research*. 4, 199-206. 2011.
- [7] Hayashi K, Yokoo M, Yoshida Y, Arai H. Solid oxide fuel cell stack with high electrical efficiency. *NTT Technical Review*. 7(10), 1-5. 2009.
- [8] Steele, B.C.H., Heinzel, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 414, 345-352, 2001.
- [9] GRUNDMANN, M. *The Physics of semiconductors: An introduction including nanophysics and applications*. 2nd ed. Springer Heidelberg Dordrecht London New York: Springer. 2010.
- [10] STEFANIK, T.S. *Electrical Properties and Defect Structure of Praseodymium-Cerium Oxide Solid Solutions*. Ph.D. Thesis. Department of Materials Science and Engineering. Massachusetts Institute of Technology. 2003.
- [11] Glisenti, Antonella. *Electrical conduction in ceramics* [en línea]. Italia: Dip. Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova. Disponible en: URL:

<http://www.chimica.unipd.it/antonella.glisenti/privata/documentazione/insegnamenti/MIF%20Fuel%20Cells/Conduction%20in%20oxides.pdf>. [Consultado el 13 de mayo 2012].

- [12] Yahiro H, Eguchi Y, Eguchi K, Arai H. Oxygen Ion conductivity of the ceria samarium oxide system with fluorite structure. *Journal of Applied Electrochemistry*. 18(4), 527-531. 1988.
- [13] Sen R, Das S, Das K. Combustion and ball milled synthesis of rare earth nano-sized ceria powder. *Materials Sciences and Applications*. 2, 416-420. 2011.
- [14] Zhang TS, Kong LB, Zeng ZQ, Huang HT, Hing P, Xia ZT, Kilner JA. Sintering behavior and ionic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ with a small amount of MnO_2 doping. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7, 348-354. 2003.
- [15] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 46, 1- 184. 2001.
- [16] SONI, P. R. *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing. 2001.
- [17] Sharma A, Bhattacharya S, Das S, Das K. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide by both solid and liquid processing routes. *IPCBE*. 2, 11-14. 2011.
- [18] Sen R, Das S, Das K. Combustion and ball milled synthesis of rare earth nano-sized ceria powder. *Materials Sciences and Applications*. 2, 416-420. 2011.
- [19] Munir ZA, Quach DV, Ohyanagi M. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process. *Journal of the American Ceramic Society*. 94[1], 1-19. 2011.
- [20] Munir ZA, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*. 41, 763-777. 2006.
- [21] Anselmi-Tamburini U, Gennari S, Garay JE, Munir ZA. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions. *Material Science and Engineering A*. 394, 139-148. 2005.
- [22] Chen W, Anselmi-Tamburini U, Garay JE, Groza JR, Munir ZA. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of the dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering A*. 394, 132-138. 2005.

- [23] KOPELIOVICH, D. *Spark plasma sintering* [en línea]. SubsTech, Substances & Technologies. Disponible en: URL: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=spark_plasma_sintering [consultado el 2 de junio 2012].
- [24] Shen Z, Johnsoon M, Zhao Z, Nygren J. Spark plasma sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 85[8] 1921-1927. 2002.
- [25] Zhou Y, Hirao K, Yamauchi Y, Kansaki S. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina. *Scripta Materialia*. 48[12], 1631-1636. 2003.
- [26] Anselmi-Tamburini U, Garay JE, Munir ZA, Tacca A, Maglia F, Spinolo G. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies. *Journal of Materials Research*. 19, 3255-3262. 2004.
- [27] Khor KA, Yu LG, Chan SH, Chen XJ. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS). *Journal of the European Ceramic Society*. 23, 1855-1863. 2003.
- [28] Yang J, Wen Z, Gu Z, Yan D. Ionic conductivity and microstructure of solid electrolyte $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ prepared by spark-plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 25, 3315-3321. 2005.
- [29] Atkinson A. Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes. *Solid State Ionics*. 95, 249-258. 1997.
- [30] He Z, Yuan H, Glasscock JA, Chatzichristodoulou C, Phai JW, Kaise A, Ramousse S. Densification and grain growth during early-stage sintering of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-\delta}$ in a reducing atmosphere. *Acta Materialia*. 58, 3860-3866. 2010.
- [31] Bishop SR, Duncan KL, Wachsman ED. Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide. *Electrochimica Acta*. 54, 1436-1443. 2009.
- [32] DEAN, J.A., *Lange's Handbook of chemistry*. 15th ed. New York: McGraw Hill. 1999.
- [33] Giordano F, Trovarelli A, de Leitenburg C, Giona M. A model for the temperature-programmed reduction of low and high surface area ceria. *Journal of Catalysis*. 193, 273-282. 2000.

- [34] Ranga Rao G, Mishra BG. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. *Bulletin of the Catalysis Society of India*. 2, 122-134. 2003.
- [35] Kim N, Kim BH, Lee D. Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria electrolyte. *Journal of Power Sources*. 90, 139-143. 2000.
- [36] Maricle DL, Swarr TE, Karavolis S. Enhanced ceria - a low temperature SOFC electrolyte. *Solid State Ionics*. 52[1-3], 173-182. 1992.
- [37] 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], 165-172. 1992.
- [38] Hao X, Liy Y, Wang Z, Qiao J, Sun K. A novel sintering method to obtain fully dense gadolinia doped ceria by applying a direct current. *Journal of Power Sources*. 210, 86-91. 2012.
- [39] Anselmi-Tamburini U, Maglia F, Chiodelli G, Tacca A, Spinolo G, Riello P, Bucella S, Munir ZA. Nanoscale effects on the ionic conductivity of highly doped bulk nanometric cerium oxide. *Advanced Functional Materials*. 16 [18], 2363-2368. 2006.
- [40] Mori T, Kobayashi T, Wang Y, Drennan J, Nishimura T, Li JG, Kobayashi H. Synthesis and characterization of nano-hetero-structured Dy doped CeO₂ solid electrolytes using a combination of spark plasma sintering and conventional sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 88[7], 1981-1984. 2005.
- [41] PEREZ, D. Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustible: propiedades de transporte iónico y electrónico. Ph. D. Thesis. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de la Laguna. 2005.
- [42] Powder Testing- A case study on modern design [en línea]. Freeman technology. Disponible en: URL: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4852>. [Consultado el 31 de mayo 2012].
- [43] SCALISE, R.J. *Archimedes' Principle* [en línea]. SMU, Dedman College of Humanities & Sciences. Disponible en: URL: <http://www.physics.smu.edu/~scalise/mechmanual/archimedes/lab.html>. [Consultado el 10 de junio 2013].
- [44] RODGERS, R.S. *An introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* [en línea]. Princeton: Research Solutions and Resources LLC. Disponible en:

www.consultrsr.com/files/Princeton_ACS_Impedance.pdf [consultado el 27 de mayo 2012].

- [45] *ProboStat Manual*. Version A-7. Oslo: NorECs Norwegian Electro Ceramics AS. 2013.
- [46] *Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup*. Autolab Application Note EC08. Metrohm, Autolab B.V. 2011.
- [47] Zheng Y, He S, Ge L, Zhou M, Chen H, Guo L. Effect of Sr on Sm-doped ceria electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36, 5128-5135. 2011.
- [48] Ramesh S, Reddy CV. Electrical properties of co-doped ceria electrolyte $\text{Ce}_{0.8-x}\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$). *Acta Physica Polonica A*. 115(5), 909-913. 2009.