

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA



**PREPARACIÓN DE ELECTRÓLITO SÓLIDO DE CERIO ESTABILIZADO
CON GADOLINIO Y ADITIVO BISMUTO POR MÉTODOS NO
CONVENCIONALES, PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE**

TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:
MARTHA ALICIA ARTIGA HERNÁNDEZ

PARA OPTAR AL GRADO DE:
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, ENERO DE 2014

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA



**PREPARACIÓN DE ELECTRÓLITO SÓLIDO DE CERIO ESTABILIZADO
CON GADOLINIO Y ADITIVO BISMUTO POR MÉTODOS NO
CONVENCIONALES, PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE**

**TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:
MARTHA ALICIA ARTIGA HERNÁNDEZ**

**PARA OPTAR AL GRADO DE:
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, ENERO DE 2014

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA

**PREPARACIÓN DE ELECTRÓLITO SÓLIDO DE CERIO ESTABILIZADO
CON GADOLINIO Y ADITIVO BISMUTO POR MÉTODOS NO
CONVENCIONALES, PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE**

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR:
MARTHA ALICIA ARTIGA HERNÁNDEZ

PARA OPTAR AL GRADO DE:
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS

ASESOR:
LICDO. JOSÉ ALFREDO DÍAZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, ENERO DE 2014

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO

SECRETARIA GENERAL

DRA. ANA LETICIA ZAVALA DE AMAYA

FISCAL GENERAL

LIC. FRANCISCO CRUZ LETONA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

DECANO

MSC. MARTIN ENRIQUE GUERRA CACERES

SECRETARIO

LIC. CARLOS ANTONIO QUINTANILLA APARICIO

DEDICATORIA

A Dios, por haberme dado la sabiduría necesaria para concluir este trabajo.

A mi Madre, que se ha esforzado tanto para que yo haya estudiado.

Y a la memoria de mi Padre, quien siempre me impulso a ir más allá de mis propias metas.

AGRADECIMIENTOS

- ✓ A HOLCIM EL SALVADOR, en especial al ingeniero Roberto Guandique, por el apoyo para realizar los ensayos de difracción de rayos x , en el laboratorio de control de calidad, sin el cual el presente trabajo de graduación no hubiera podido llevarse a cabo. Y a la licenciada Claudia Obispo, por su amabilidad, entusiasmo y disponibilidad para realizar los análisis ya que sin su colaboración no se hubiese llevado a un feliz término esta investigación.
- ✓ A CENSALUD, por realizarnos los análisis de Microscopia electrónica de barrido, a través de la colaboración de la Dra. Vianney Castañeda Monroy.
- ✓ Al Doc. Rafael Gómez Escoto docente de la Escuela, de Física de la Universidad de El Salvador, por habernos ayudado a realizar la caracterización eléctrica de las muestras.
- ✓ Al Licdo. Alfredo Díaz, por haber gestionado la compra de los reactivos y equipo necesarios, para la realización de esta investigación. Y por habernos orientado durante todo el trabajo.

INDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	2
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
2.1. Energía limpia y eficiente.....	4
2.2. Avances en la investigación.....	7
2.3. Celdas de combustible y electrolíticas	10
2.4. Electrolito sólido	13
2.4.1. Electrolitos más utilizados	16
2.4.2. Electrolito de óxido de cerio estabilizado con gadolinio	18
2.4.3. Electrolito de cerio estabilizado con gadolinio y óxido de bismuto Bi_2O_3 como aditivo	21
2.5. Síntesis de electrolito	22
2.5.1. Preparación de polvos	22
2.5.1.1...Método de coprecipitación.....	23
2.5.1.2...Método de soluciones complejas polimerizables (PCS)	25
2.5.2. Conformado.....	28
2.5.3. Sinterización	29
2.5.3.1...Sinterización en fase sólida	30
2.5.3.2...Sinterización en fase líquida	31
2.6. Caracterización.....	33
2.6.1. Difracción de rayos x (DRX).....	33
2.6.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	35
2.6.3. Espectroscopia de radiación infrarroja con Transformada de Fourier (FT- IR).....	36

2.6.4. Densidad aparente	37
2.6.5. Propiedades eléctricas	37
3. METODOLOGÍA.....	39
3.1. Recopilación bibliográfica	39
3.2. Preparación de los polvos precursores de óxido de cerio y gadolinio (GDC).....	39
3.2.1. Método de coprecipitación.....	39
3.2.2. Método de soluciones complejas polimerizables (PCS)	40
3.3. Calcinación de polvos obtenidos por coprecipitación y soluciones complejas polimerizables	40
3.4. Caracterización de los polvos calcinados obtenidos por coprecipitación y PCS.....	41
3.4.1. Análisis con espectroscopia infrarroja (IR)	41
3.4.2. Microscopía electrónica de barrido	41
3.4.3. Difracción de rayos x	42
3.5. Conformado de polvos.....	42
3.6. Densificación de compactos	42
3.7. Preparación de polvos de óxido de cerio y gadolinio puro y los que presentan Bismuto como aditivo	43
3.8. Densificación de óxido de cerio y gadolinio puro y los que presentan Bismuto como aditivo	43
3.9. Sinterización de la muestra pura de óxido de cerio y gadolinio y las que contienen bismuto como aditivo a 1350 °C	44
3.10. Caracterización de la muestra sinterizada de óxido de cerio y gadolinio puro y las que contienen bismuto como aditivo.....	44

3.11. Síntesis por triplicado del electrolito GDC-Bi _{0.01} para demostrar que se repiten sus propiedades.....	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1. Preparación de los polvos precursores de GDC.....	46
4.1.1. Método de coprecipitación.....	46
4.1.2. Método de soluciones complejas polimerizables	47
4.1.3. Análisis IR de polvos obtenidos por coprecipitación y PCS	47
4.2. Caracterización de los polvos calcinados y obtenidos por coprecipitación.....	50
4.2.1. Microscopia electrónica	50
4.2.2. Difracción de rayos x	51
4.3. Caracterización de los polvos calcinados obtenidos por PCS.....	51
4.3.1. Espectroscopia infrarroja.....	51
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido	53
4.3.3. Difracción de rayos x	53
4.4. Densidad de los compactos en verde obtenidos por ambos métodos.....	54
4.5. Densificación de los polvos conformados de óxido de cerio y gadolinio obtenidos por los métodos antes mencionados.....	55
4.5.1. Densificación de GDC obtenido por coprecipitación.....	55
4.5.2. Densificación del GDC obtenido por PCS	57
4.6. Preparación de polvos de óxido de cerio y gadolinio puro y los que presentan Bismuto como aditivo	58
4.6.1. Densidad de los compactos en verde.....	59
4.6.2. Estudio de MEB para los compactos en verde	59
4.7. Densificación de muestra GDC puro y GDC con bismuto.....	61

4.7.1. Muestra GDC puro	61
4.7.2. Muestra de GDC con 0.5% en peso de bismuto	62
4.7.3. Muestra de GDC con 1.0% en peso de bismuto	63
4.7.4. Muestra de GDC con 1.5% en peso de bismuto	64
4.8. Sinterización con calentamiento continuo de las muestras puras de óxido de cerio y gadolinio y con bismuto como aditivo.....	65
4.9. Caracterización de las muestras sinterizadas de GDC puro y con bismuto como aditivo	66
4.9.1. Microscopía electrónica de barrido	66
4.9.2. Difracción de rayos x	68
4.9.3. Propiedades eléctricas	70
4.9.3.1...Conductividad eléctrica a temperatura ambiente.....	70
4.9.3.2...Conductividad a diferentes temperaturas.....	71
4.10. Obtención por triplicado del electrolito GDC-Bi _{0.01} para demostrar la repetitividad de sus propiedades	73
4.10.1...Densidad del compacto en verde	74
4.10.2...Densidad del sinterizado	74
4.10.3. Confirmación de estructura cristalina	75
4.11. Determinación de resistencia eléctrica.....	76
5. CONCLUSIONES.....	79
6. RECOMENDACIONES	81
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
8. APÉNDICES	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1:	Proporciones en gramos, de las diferentes sales usadas para la obtención de las muestras GDC, usando bismuto como aditivo.	43
Tabla 2:	Evolución de densidades con respecto al cambio de temperatura, para muestras GDC obtenidas por el método de coprecipitación.	54
Tabla 3:	Evolución de densidades con respecto al cambio de temperatura, para muestras GDC obtenidas por el método de PCS.	56
Tabla 4:	Evolución de densidades con respecto al cambio de temperatura, para muestras GDC y GDC con diferentes porcentajes de bismuto, obtenidas por el método PCS.	57
Tabla 5:	Densidades de muestras GDC, compactadas en verde, puras y con aditivo bismuto en porcentajes en peso de 0.5, 1.0 y 1.5%.	59
Tabla 6:	I. Densidades de muestras GDC puras y con diferentes porcentajes de bismuto, sinterizadas a 1350°C, durante 60 minutos.	61
Tabla 7:	Voltaje y corriente usados, para la determinación de la resistencia de la muestra GDC.	62
Tabla 8:	Voltaje y corriente usados, para la determinación de la resistencia de la muestra GDC-Bi _{0.01}	63
Tabla 9:	Voltaje y la corriente usados, para la determinación de la resistencia de la muestra GDC, a diferentes temperaturas.	64
Tabla 10:	Voltaje y la corriente usados, para la determinación de la resistencia de la muestra GDC-Bi _{0.01} , a diferentes temperaturas.	65
Tabla 11:	Densidad de pastillas de GDC-Bi _{0.01} , obtenidas por PCS y sinterizadas a 1350°C durante 60 minutos.	70
Tabla 12:	Voltaje y la corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 1, a diferentes temperaturas.	70

Tabla 13: Voltaje y la corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 2, a diferentes temperaturas.	71
Tabla 14: Voltaje y la corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 3, a diferentes temperaturas.	72
Tabla 15: Densidad de pastillas de GDC-Bi _{0.01} , obtenidas por PCS, compactadas por prensad o uniaxial.	74
Tabla 16: Densidad de pastillas de GDC-Bi _{0.01} , obtenidas por PCS y sinterizadas a 1350°C durante 60 minutos.	74
Tabla 17: Voltaje y corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 1, a diferentes temperaturas.	76
Tabla 18: Voltaje y corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 2, a diferentes temperaturas.	77
Tabla 19: Voltaje y corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 3, a diferentes temperaturas	78

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Las emisiones de gases de efecto invernadero en función de los costos de suministro de combustible (NG: gas natural, GNC: gas natural comprimido).	5
Figura 2	Tipos de pilas de combustible en función de la temperatura de trabajo e ion transportado por el electrólito	6
Figura 3	Valores de conductividad en función de la temperatura para los distintos materiales que pueden emplearse como electrólitos en SOFC, la parte sombreada indica la zona donde caen los materiales aplicables a temperaturas intermedias.	8
Figura 4	Estructura cristalina de materiales empleados como electrólito: a) tipo perovskita (ABO_3) b) tipo fluorita (AO_2).	8
Figura 5	Principio de operación de una SOC. Una celda puede ser operada como SOFC o como SOEC	11
Figura 6	Operación del electrólito como conductor de iones O^{2-} , separador físico entre ambos electrodos, con alta densidad y estabilidad térmica	15
Figura 7	Distribución de los átomos, en algunos sitios están tan cerca unos de otros en el límite de grano que crean una región de compresión y en otras áreas están tan alejados que crean una región de tensión	15
Figura 8	Sustitución de los iones Ce^{4+} por cationes Gd^{3+} , con la formación de vacantes de oxígeno y la sustitución de los oxígenos intersticiales	19
Figura 9	Diagrama log C-pH para el Ce^{3+} , entre pH 6 a 9 existe la presencia de complejos del ion Ce^{3+} , a pH arriba de 8 se inicia la precipitación del hidróxido de cerio	24
Figura 10	Ciclo de compactación de pieza simple, en tres etapas llenado de	28

la matriz, compactación y expulsión

Figura 11	Esquema de la dirección del flujo de masa en una superficie curva, este va desde la superficie convexa de mayor energía, hacia los huecos donde la energía es menor y así alcanzar el estado de mínima energía	30
Figura 12	Mecanismo de sinterización en fase sólida	31
Figura 13	Mecanismo de sinterización vía fase líquida	32
Figura 14	Difractogramas del polvo de GDC (estructura fluorita) tratado térmicamente a distintas temperaturas de calcinación	34
Figura 15	Micrografía SEM de una muestra de GDC, sinterizado por dos horas a 1550 ° C	35
Figura 16	Espectro de IR de diferentes soluciones sólidas precursoras de GDC, obtenidas por el método PCS	36
Figura 17	Esquema del montaje correspondiente para la determinación de la resistividad (ρ), por el método de Van der Pau	38
Figura 18	Espectrómetro infrarrojo Avatar 330 FT-IR, Thermo Nicolette	41
Figura 19	Microscopio electrónico de barrido MEB JEOL 5510, ubicado en los laboratorios de CENSALUD	42
Figura 20	Etapas del método de coprecipitación	46
Figura 21	Etapas de método PCS	47
Figura 22	Espectro de IR de polvos GDC, obtenidos por coprecipitación, tratados térmicamente a 60°C durante 24 horas.	48
Figura 23	Espectro de IR de polvos GDC, obtenidos por PCS, tratados térmicamente a 450°C durante 2 horas	48
Figura 24	Micrografía obtenida por MEB, de polvos GDC obtenidos por el método de coprecipitación, calcinados a 680°C durante una hora	50
Figura 25	Difractograma de rayos x de polvos GDC, obtenidos por el método de coprecipitación y calcinados a 680°C durante una hora	51

Figura 26	Espectro de IR, para muestras calcinadas a 700°C, durante un minuto, obtenidas por el método PCS.	52
Figura 27	Espectro de IR de polvos GDC, obtenidos por PCS y calcinados a 700°C durante dos horas	52
Figura 28	Micrografía obtenida por MEB, de polvos GDC preparados por el método de solución de complejos polimerizables, calcinados a 700°C durante dos horas	53
Figura 29	Difractograma de rayos x de polvos GDC, obtenidos por el método PCS y calcinados a 700°C durante dos horas.	54
Figura 30	Gráfico de variación de las densidades con respecto al aumento de temperatura	56
Figura 31	Gráfico de variación de las densidades con respecto al aumento de temperatura	57
Figura 32	Muestras de GDC, GDC-Bi _{0.005} , GDC-Bi _{0.01} , GDC-Bi _{0.015} compactadas, antes de la sinterización	58
Figura 33	Micrografías de compactos en verde para las muestras a) GDC exterior y b) GDC interior, c) GDC-Bi _{0.005} exterior y d) GDC-Bi _{0.005} interior, e) GDC-Bi _{0.01} exterior y f)GDC-Bi _{0.01} interior; h) GDC-Bi _{0.015} exterior y j) GDC-Bi _{0.015}	60
Figura 34	Variación de la densidad con respecto al aumento de temperatura, para muestras de GDC puro.	61
Figura 35	Gráfico de aumento de las densidades con respecto a la temperatura, GDC-Bi _{0.005} obtenida por PCS	62
Figura 36	Gráfico de aumento de las densidades con respecto a la temperatura, para muestras GDC-Bi _{0.01} obtenidas por PCS.	63
Figura 37	Gráfico de aumento de las densidades con respecto a la temperatura, para muestras GDC-Bi _{0.015} obtenidas por PCS	64
Figura 38	Micrografías de compactos sinterizados para las muestras a) GDC exterior y b) GDC interior, c) GDC-Bi _{0.005} exterior y d)	67

GDC-Bi_{0.005} interior, e) GDC-Bi_{0.01} exterior y f)GDC-Bi_{0.01} interior;
h) GDC-Bi_{0.015} exterior y j) GDC-Bi_{0.015} interior

Figura 39	Difractogramas de la muestra GDC puro, sinterizada a 1350°C, durante 60 minutos	68
Figura 40	Difractogramas de la muestra GDC-Bi _{0.01} , sinterizada en a 1350°C, durante 60 minutos	69
Figura 41	Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura para muestra GDC	71
Figura 42	Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura para muestra GDC-Bi _{0.01}	72
Figura 43	Difractogramas de la muestra GDC-Bi _{0.01} , sinterizada a 1350°C, durante 60 minutos, repetición 1	75
Figura 44	Difractogramas de la muestra GDC-Bi _{0.01} , sinterizada a 1350°C, durante 60 minutos, repetición 2	75
Figura 45	Difractogramas de la muestra GDC-Bi _{0.01} , sinterizada a 1350°C, durante 60 minutos, repetición 3	76
Figura 46	Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura, repetición 1	77
Figura 47	Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura, repetición 2	77
Figura 48	Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura, repetición 3	78

RESUMEN

Este trabajo consiste en preparar óxidos mixtos con estructura tipo fluorita, aplicables como electrólitos en celdas de combustible de óxido sólido, principalmente el óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con cationes trivalentes, el más estudiado a la fecha, la desventaja de este material es que sus temperaturas de trabajo son altas, $\sim 1000^\circ\text{C}$, esto obliga a investigar otros materiales como es el caso del óxido de cerio (CeO_2) estabilizado con Gd^{3+} , el cual permite trabajar a temperaturas intermedias ($\sim 500^\circ\text{C}$), favoreciendo la formación de vacantes en la red cristalina y el paso de iones óxido O^{2-} funcionando como electrólito. Estos materiales se prepararon mediante dos métodos de síntesis: coprecipitación y soluciones complejas poliméricas (PCS). El óxido mixto obtenido tiene la siguiente estequiometría $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC); a la vez, adicionándole bismuto para mejora de su comportamiento en la sinterización y sus propiedades eléctricas; se discutirá la caracterización de sus propiedades para ser aplicado como electrólito sólido.

1. INTRODUCCIÓN

La producción y el consumo de energía actualmente están basados en el uso de combustibles fósiles, sobre todo carbón y derivados del petróleo. Esto ha generado un alto grado de contaminación ambiental y nos lleva a buscar alternativas para la generación de energía a partir de fuentes renovables, como la geotérmica, eólica y biomasa.

Nuestro país cuenta con fuentes geotérmicas, donde se genera vapor de agua a altas temperaturas; al ponerlo en contacto con una celda electrolítica de óxido sólido (SOEC) podría descomponerse en sus elementos y producir hidrógeno; el cual puede ser utilizado en una celda de combustible de óxido sólido (SOFC, Solid oxid fuel cell) y generar energía de forma más eficiente y limpia.

Las celdas de combustible (SOFC) y electrolítica (SOEC) están formadas por los mismos componentes, pero trabajan mediante procesos inversos formando un ciclo de auto alimentación entre ellas. El desarrollo de estas celdas se basó en el descubrimiento de materiales cerámicos avanzados que pueden comportarse como ánodo, cátodo y electrólito.

Los dos electrodos, ánodo y cátodo deben ser porosos, buenos conductores iónicos y electrónicos; a diferencia del electrólito que debe poseer alta densidad, conductividad iónica elevada y conductividad electrónica despreciable. El material más empleado como electrólito a temperaturas intermedias (400 a 600°C) es el cerio dopado con gadolinio (GDC). Aunque se han investigado otros materiales, pero la mayoría de ellos presenta complicaciones difíciles de controlar [Gil, 2006].

Con base en lo anteriormente expuesto, en este trabajo de investigación se ha desarrollado la síntesis y caracterización de los óxidos de cerio y gadolinio, y los que contienen bismuto como aditivo con tamaños de polvo micrométricos; para ser utilizados como electrólito en la fabricación de celdas de combustible de óxidos sólidos.

Para realizar este trabajo fue necesaria la recopilación de los documentos científicos que soportan el estudio de estos materiales para proponer la metodología que se desarrolló, tanto para la obtención de los polvos, como para sus tratamientos térmicos y caracterizaciones; lo que ha permitido obtener resultados concordantes con la investigación bibliográfica verificada. Con base en estos resultados, se presentan los fundamentos teóricos del tema, lo más actualizado posible, constituyendo el estado del arte, la metodología seguida de los resultados obtenidos y su discusión, las conclusiones, recomendaciones y las referencias bibliográficas.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Energía limpia y eficiente

En las últimas décadas, el cambio climático y su consecuencia sobre la vida en nuestro planeta, han suscitado un creciente interés en el desarrollo de fuentes de energía alternativas, a las tradicionales basadas en combustibles fósiles. Asimismo, el fin de las reservas mundiales de estas se producirá muy pronto al ritmo actual de crecimiento en su demanda. La búsqueda de nuevas fuentes de energía se deberá llevar a cabo al margen de ventajas e inconveniente del modelo actual frente a sus posibles substitutos.

Sea de una manera u otra, se necesita urgentemente de nuevas formas de obtener la energía de la que depende el bienestar de nuestra sociedad, buscando en la medida de lo posible un mayor compromiso con el medio ambiente. Dentro de esas nuevas formas de obtener energías están las celdas de combustibles de óxido sólido (SOFC, solid oxide fuel cell) a base de óxido de zirconio IV estabilizado con itrio, pero su temperatura de operación es demasiado alta (800-1000°C). Es precisamente aquí, donde el objetivo de esta investigación es obtener cerio dopado con gadolinio, que tenga las propiedades y características adecuadas para su uso como electrólito, en celdas de combustible y electrolíticas de óxido sólido de temperatura intermedias (400-600°C), las complicaciones que hasta ahora se han tenido son que su temperaturas de sinterización es muy elevada (1600°C) y que cuando las temperaturas de trabajo son menores a los 500°C la conductividad iónica disminuye.

Por esto se busca emplear óxido de bismuto III (Bi_2O_3) como aditivo del GDC, para mejorar su conductividad iónica, a temperaturas por debajo de los 500°C y disminuir su temperatura de sinterización a cerca de 1200°C; de esta manera estudiar la dependencia de la conductividad iónica y temperatura de sinterización con respecto a la cantidad de óxido adicionado.

La crisis energética actual ha vuelto a reactivar el interés por las energías renovables, y dentro de éstas, un gran esfuerzo investigador se está dedicando a las celdas de combustible. Así que los científicos creen que serán la solución a mediano y largo plazo a los problemas energéticos, ya que pueden suministrar energía casi a cualquier tipo de dispositivo.

La energía producida a partir del hidrógeno, consumido en una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), el cual ha sido generado en una celda electrolítica de óxido sólido (SOEC), a través de la descomposición del vapor de agua procedente de fuentes geotérmicas, puede ser usada a gran escala, a una fracción del costo de producción en comparación con el uso de combustibles fósiles, como se puede observar en la figura 1.

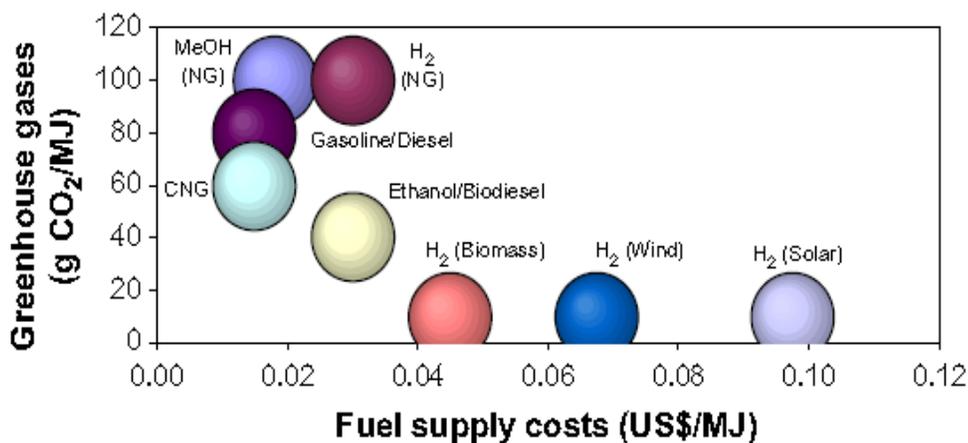


Figura 1. Las emisiones de gases de efecto invernadero en función de los costos de suministro de combustible (NG: gas natural, GNC: gas natural comprimido) [Hotza & Diniz da Costa, 2008].

La celda de combustible, es un dispositivo que permite transformar directamente la energía química, resultante de una reacción de oxidación de un combustible, en energía eléctrica, sin tener que convertirla previamente en energía térmica; es muy similar a una batería, pero a diferencia de ésta, una celda de combustible ni se agota ni requiere recarga, sino que produce electricidad y calor de forma continua,

mientras se le suministre de manera constante un flujo de combustible. Por este motivo, este tipo de dispositivo presenta grandes ventajas con respecto a los comúnmente usados en nuestra sociedad, como son: baja contaminación, alto rendimiento energético y la utilización de fuentes alternativas al petróleo, como el hidrógeno, hidrocarburos (gas natural) o biocombustibles (etanol) [Morales et al. 2009], su estructura se muestra en la figura 2.

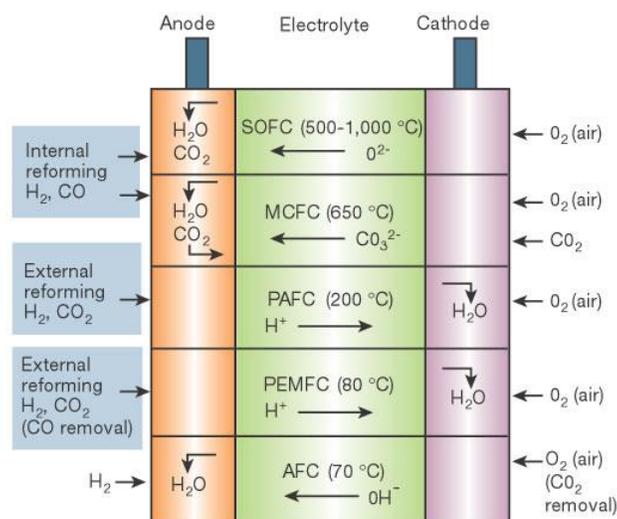


Figura 2. Tipos de pilas de combustible en función de la temperatura de trabajo e ion transportado por el electrólito [Gil, 2006].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), abastecidas con hidrógeno procedente de fuentes renovables, son correctas ambientalmente, en comparación con los motores convencionales de combustión interna propulsados por combustibles fósiles. En función de las eficiencias de los dispositivos, remplazar la gasolina por hidrógeno producido a partir de energía renovable, conduce a una reducción de las emisiones de gases de 8 a 23 veces [Granovskii, 2007], los cuales son causantes del efecto invernadero y en consecuencia de fenómenos tan dramáticos a largo plazo como el calentamiento global de la tierra, el smog fotoquímico, y la lluvia ácida, entre otros.

Indiscutiblemente, estos son motivos más que suficiente para buscar aplicar estas alternativas energéticas, utilizando todos los recursos existentes en nuestro país, favoreciendo así el medioambiente y la calidad de vida de nuestro país. Sí bien es cierto que las investigaciones encaminadas a resolver los problemas energéticos, está en manos de los países desarrollados, por sus avances científico y tecnológico, es el momento para que un país como el nuestro comience a proponer materiales alternativos que puedan ser usados en dispositivos que nos permita obtener energía más eficiente y que además, disminuya los efectos negativos generados por el consumo de los combustibles fósiles.

2.2. Avances en la investigación

En 1899 se inició el desarrollo de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), con el descubrimiento de Nernst [Nernst, 1899] del zirconio estabilizado con iones aliovalentes (elementos que provocan la formación de vacantes iónicas en los cristales) como Y^{3+} , Se^{3+} , o Ca^{2+} para ser aplicado como electrólito sólido. En 1930 Baur y Preis construyeron una SOFC, con zirconio estabilizado como electrólito, Fe o C de ánodo y Fe_3O_4 de cátodo; usaron H_2 o CO como combustibles. No fue hasta 1943 que C. Wagner identificó la conducción de iones O^{2-} en el zirconio. A partir de entonces, comenzaron a estudiarse electrólitos sólidos conductores de O^{2-} [Merino, s.a.].

Desde finales del siglo XX, se dio un salto en el estudio e implementación de materiales cerámicos en aplicaciones tecnológicas. Se descubrieron familias con nuevas propiedades, como los superconductores de alta temperatura, las cerámicas magnetoresistivas o los conductores iónicos y electrónicos [García, 2007]. Los materiales que se emplean como electrólitos sólidos, son conductores iónicos basados en óxidos; en la siguiente gráfica se muestran los valores de conductividades en función de la temperatura para los diferentes óxidos (figura 3) [Gil, 2006].

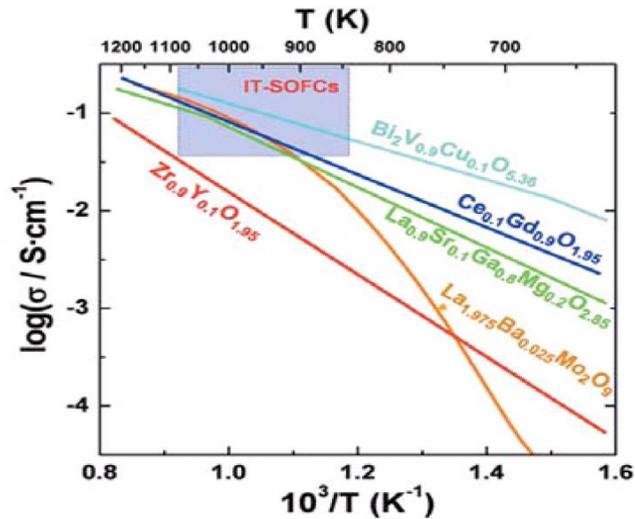


Figura 3. Valores de conductividad en función de la temperatura para los distintos materiales que pueden emplearse como electrólitos en SOFC, la parte sombreada indica la zona donde caen los materiales aplicables a temperaturas intermedias [Gil, 2006].

La mayoría de electrólitos presentan estructuras del tipo fluorita (figura 4a), como son los óxidos de zirconio, cerio o gadolinio, todos ellos dopados. También pueden presentar estructura de tipo perovskita (figura 4b) como por ejemplo los basados en SrTiO_3 , LaGaO_3 o BaZrO_3 [Gil, 2006].

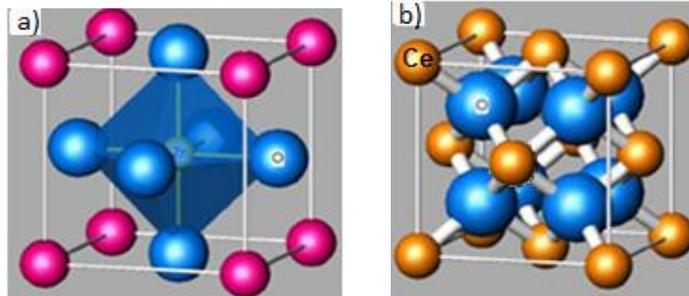


Figura 4. Estructura cristalina de materiales empleados como electrólito: a) tipo perovskita (ABO_3) b) tipo fluorita (AO_2) [Gil, 2006].

Hasta ahora, el material más empleado como electrólito en las SOFC es el zirconio (ZrO_2) estabilizado en fase cúbica (CSZ, Cubic Stabilized Zirconia). Generalmente se estabiliza con itrio (Y_2O_3) por su bajo precio y alta disponibilidad; se conoce comúnmente como YSZ (zirconia estabilizada con itria, por sus siglas en inglés). Este material posee una conductividad de iones oxígeno apropiada, en un rango de

temperaturas entre 800-1000°C; además, exhibe una estabilidad adecuada a altas temperaturas y en atmosferas reductoras. Las propiedades del zirconio estabilizado han sido ampliamente estudiadas [Gil, 2006].

Las investigaciones están orientadas a la disminución de la temperatura de funcionamiento, por lo que existe la necesidad de modificar algunos parámetros que permitan obtener un material con las propiedades deseadas, por lo tanto se han propuesto algunas soluciones:

- ✓ Disminuir el espesor del electrólito, para agilizar el transporte de los iones óxido y así disminuir la temperatura de trabajo.
- ✓ Preparar electrólitos que presenten una conductividad iónica más elevada a temperaturas medias (600-800°C), que la correspondiente zirconia estabilizada. Con este fin se han propuesto electrólitos tales como óxido de cerio (CeO_2) dopado con diferentes iones aliovalentes o más recientemente, LaGaO_3 dopado [Fouletier, 2003].

En los últimos años se han publicado numerosos trabajos de investigación acerca de otros electrólitos, con estructuras diferentes de la fluorita, entre ellos destacan las perovskitas, especialmente las derivadas del galato de lantano (LaGaO_3), los compuestos de la familia BIMEVOX (óxidos de bismuto-metal-vanadio $\text{Bi}_x\text{Me}_y\text{VO}_z$), LAMOX (óxidos de lantano-molibdeno $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) y los derivados de las estructuras tipo: brownmilleritas (óxidos de calcio-aluminio y hierro $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeO}_5$), apatitos (óxidos de lantano y silicio $\text{La}_{9.33+x}\text{B}_{0.67-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$) y Cuspidinas (óxidos de lantano, galio y germanio $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Ge}_{7-1/2x})\text{O}_2$ [Peña M. et al. 2006].

Las tendencias en las investigaciones están orientadas a disminuir la temperatura de funcionamiento de 400 a 600°C. Para compensar las pérdidas de rendimiento, asociados con una menor temperatura de funcionamiento, se han desarrollado los

componentes de película fina con menor pérdida de resistencia óhmica [D. Beckel et al. 2007].

Por otra parte, se puede construir un electrólito conductor de protones. A diferencia de los conductores de oxígeno, no requieren la separación H_2 . Además, el gas H_2 puro en el cátodo puede ser comprimido a través de la reacción electroquímica, sin un compresor [Meng et al. 2008].

Investigadores brasileños, han estudiado materiales para electrólitos como: YSZ-MgO [Fonseca & Muccillo, 2000], YSZ-TiO₂ [Ussui et al. 2003], Y₂O₃-CeO₂ [Tadokoro et al. 2004], MnO-CeO₂ [Pereira et al. 2005], YSZ/nanoAl₂O₃ [Hotza et al. 2009]; El problema de estos materiales consiste en que algunos, presentan problemas de estabilidad y operan a temperaturas elevadas.

2.3. Celdas de combustible y electrolíticas

Estas celdas son dispositivos electroquímicos que representan una opción limpia, en términos de emisiones de contaminantes y ruido, altamente eficientes para la obtención y conversión de energía química en eléctrica, en comparación con las tecnologías convencionales basadas en combustión [Ávila, 2011].

Cuando una celda electrolítica de óxido sólido (SOEC) trabaja generando hidrógeno, para ser utilizado como combustible en una celda de combustible se forma lo que se ha denominado celda de óxido sólido (SOC).

Tal y como se muestra en la figura 5, una SOC consta de tres elementos básicos: electrólito, ánodo y cátodo. El electrólito es un conductor iónico rápido, con conductividad electrónica despreciable y alta densidad, que se intercala entre los dos electrodos [Gil, 2006]. Ambos electrodos son conductores iónicos y electrónicos; además, porosos para que el gas entre en los sitios de reacción. Cuando los gases, con diferentes presiones parciales, alimentan los electrodos, una

tensión se establece entre ellos, para producir continuamente energía y calor. [Hino, 2004].

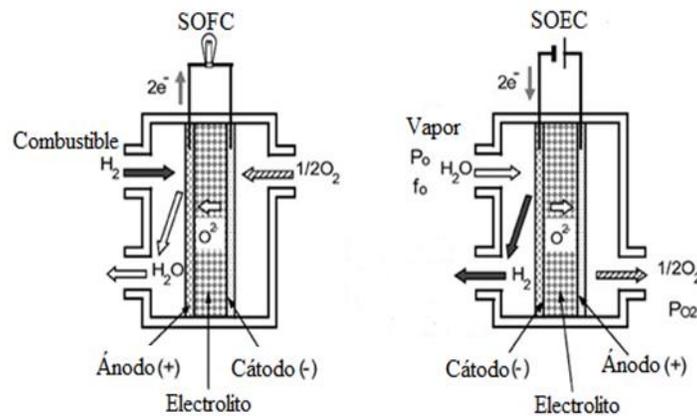


Figura 5. Principio de operación de una SOC. Una celda puede ser operada como SOFC o como SOEC [Hino, 2004].

En la celda de combustible los electrones liberados en la reacción se recogen en el circuito externo y este flujo de electrones del ánodo al cátodo es lo que produce directamente la energía eléctrica.

Es importante destacar que para que el dispositivo sea útil y se obtengan valores de potencial y de intensidad de corriente adecuados es necesario combinar varias de éstas celdas en serie y en paralelo, es lo que se denomina stack. La unión se consigue por medio del denominado material de interconexión o placas bipolares que se diseñan de forma que faciliten el transporte de los electrones entre las celdas, conectando el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente y separan de una vez el combustible del oxidante [Gil, 2006].

En el modo SOFC, el H_2 alimenta al electrodo negativo y la mezcla O_2 /aire se introduce en el electrodo positivo. El hidrógeno, reacciona con los iones óxido para formar H_2O , electrones y calor. La reacción continúa conforme los electrones pasan a través del circuito externo y los gases alimentan a los electrodos. En el modo SOEC, la reacción es opuesta a la de la celda de combustible; aquí los electrones se introducen en el electrodo negativo, por una fuente de voltaje externa, eso obliga a

los iones óxido (O^{2-}) a migrar a través del electrólito; del electrodo negativo al positivo [Hino, 2004].

Las celdas que operan a temperaturas entre 600 a 700 °C, consisten en un electrólito de cerio dopado con gadolinio (GDC), una capa de Ni/GDC como ánodo, que es una mezcla metal-cerámico, conocido como cermet; una capa de $NdMn_{0.5}Me_{0.5}O_3$ (Me = Cu o Ni) como cátodo.

Los requisitos comunes a todos los componentes de una celda de óxido sólido (SOC) se resumen a continuación:

- a. Los componentes no deben reaccionar entre sí, en las condiciones de fabricación y operación (temperatura y presión parcial de oxígeno) para evitar la posible formación de las fases secundarias en las interfaces, que pueden producir caídas óhmicas, que se traducen en una diferencia de potencial que se establece en un material y permite el paso de electrones, en el electrólito.
- b. La microestructura no debe evolucionar con el tiempo a la temperatura de trabajo, de lo contrario se producirá una variación en la respuesta de la celda, durante su funcionamiento.
- c. Los materiales, deben presentar coeficientes de expansión térmica semejantes, para minimizar roturas o separación de los mismos por fatiga mecánica.
- d. Es deseable que los componentes sean baratos y de procesado sencillo de cara a su producción a gran escala y bajo costo [Peña, 2006].

2.4. Electrólito sólido

Para el buen funcionamiento de la celda, el electrólito debe presentar una alta conductividad de iones oxígeno a la temperatura de trabajo de la celda, con un transporte de iones oxígeno próximo a la unidad; el de electrones, lo más próximo a cero, así como permanecer en estas condiciones tanto en atmósfera oxidante como reductora. Por tanto, las condiciones especiales de trabajo de las celdas hacen que existan una serie de requisitos adicionales a cumplir, los cuales se explican a continuación:

a. Conductividad.

Es necesario que el electrólito presente una elevada conductividad iónica, con el fin de minimizar las caídas óhmicas, estable con el tiempo y no sufra efectos de envejecimiento. Por otra parte, el electrólito debe presentar conductividad electrónica despreciable, para evitar el paso directo de electrones a través de él y las consecuentes pérdidas de voltaje [Peña M, 2006].

b. Densidad

Una función fundamental del electrólito es actuar como separador físico del ánodo y del cátodo, evitando así el contacto entre los diferentes gases. Por ello, el electrólito debe tener una densidad relativa próxima al 100% [Peña M. et al. 2006].

c. Estabilidad

El electrólito debe ser estable ante ciclos térmicos, lo que implica que el material debe estar constituido de una fase que sea estable en un amplio margen de temperaturas, que no se degrade con el tiempo y tenga buen comportamiento frente a choques térmicos, en ambientes oxidantes y reductores [Gil, 2006].

d. Rango Electrolítico.

Es importante que el electrólito posea un amplio rango de estabilidad química frente a presiones parciales de oxígeno. El número de transporte (t_{ion} : cociente entre la participación iónica y electrónica en la conductividad del material) es la

variable que permite definir el comportamiento electrolítico de un material, entendiendo por éste el margen en el que el número de transporte iónico es superior al 0.99. Los electrólitos sólidos en este comportamiento electrolítico satisfacen las leyes de Nernst y Faraday. La mayor o menor amplitud de este comportamiento es función de la temperatura, concentración de dopante y potencial químico de los constituyentes del material.

La extensión del dominio electrolítico en los materiales de tipo oxídico, está limitada por la aparición de conducción electrónica tipo *n* ó *p*; siendo los iones óxido móviles a altas temperaturas, el electrólito puede intercambiar rápidamente O^{2-} con la atmósfera circundante hasta establecer el equilibrio termodinámico. La variación en la concentración de O^{2-} va acompañada de los defectos electrolíticos necesarios para compensar la carga, electrones o huecos. Simultáneamente, electrones y huecos pueden generarse térmicamente a través de excitaciones en el *gap*, banda prohibida que se define como, la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia. Si suponemos que los defectos dominantes son vacantes de oxígeno, electrones y huecos, como es en el caso de los óxidos con estructura fluorita, estos nuevos defectos provocan transporte de carga, de modo que ahora la conductividad contiene términos iónico de electrones y de huecos [Gil, 2006].

e. Compatibilidad

El electrólito debe poseer, un coeficiente de expansión térmica semejante al de los electrodos, para asegurar una buena adherencia de los componentes en la celda. Además, debe ser un material uniforme y lo más delgado posible para minimizar las pérdidas óhmicas, la figura 6 muestra la forma de operación de una SOFC [Gil, 2006].

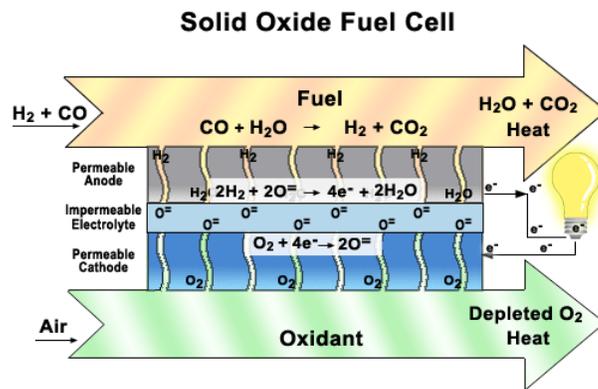


Figura 6. Operación del electrólito como conductor de iones O^{2-} , separador físico entre ambos electrodos, con alta densidad y estabilidad térmica [science. nasa, 2003].

f. Microestructura.

La microestructura de los materiales policristalinos afecta la conductividad tanto en los bordes como en el interior de los granos, el efecto del borde de grano sobre la conductividad se debe principalmente a la presencia de impurezas o segundas fases, presentes por los materiales de partida o por el propio proceso de fabricación. Las impurezas tienden a segregarse en los bordes de grano y en la superficie externa durante el procesamiento y subsiguiente tratamiento térmico del material cerámico [Badwal y Hughes, 1991].

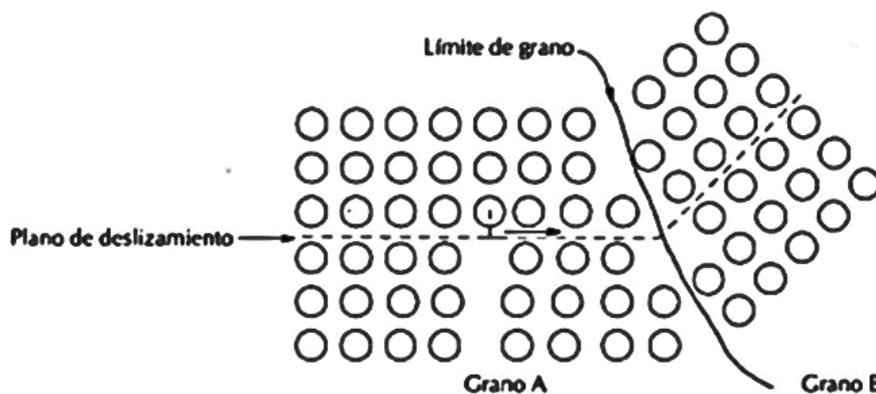


Figura 7. Distribución de los átomos, en algunos sitios están tan cerca unos de otros en el límite de grano que crean una región de compresión y en otras áreas están tan alejados que crean una región de tensión [ciencia y materiales, 2013].

Una vez formados se forman los núcleos estables en un material durante el proceso de solidificación, estos núcleos comienzan a crecer hasta formar los cristales. En cada cristal los átomos están ordenados en una disposición esencialmente regular, pero la orientación de cada cristal varía. Cuando finalmente se completa la solidificación del material, los cristales se juntan unos con otros en diferentes orientaciones y forman un límite de grano, que es la superficie que separa los granos, es una zona estrecha en la cual los átomos no están correctamente espaciados (figura 7) [ciencia y materiales, 2013].

Así, la región del borde de grano posee generalmente, una conductividad iónica inferior a la de interior de grano.

El tamaño de los grano en los materiales policristalinos es importante porque tiene un efecto significativo en muchas propiedades, especialmente en la resistencia. Reduciendo el tamaño de los granos se incrementa su número y, por tanto, aumenta la cantidad de límites de grano.

A altas temperaturas, los bordes de grano tienen poca influencia en la conductividad iónica, especialmente cuando las muestras no presentan una cantidad significativa de impurezas, en cuyo caso la resistencia del borde de grano puede ser despreciable. Por lo tanto, se puede concluir que la microestructura juega un papel de primer orden en las propiedades eléctricas del electrólito [Gil, 2006].

2.4.1. Electrólitos más utilizados

Entre los materiales con propiedades potenciales para ser utilizados como electrólitos, destacan los óxidos con estructura tipo fluorita, donde la incorporación de elementos aliovalentes (que tienen varias valencias) que generan vacantes aniónicas permite el transporte de especies iónicas. Entre ellos están los derivados de ZrO_2 (óxido de zirconio) y CeO_2 (óxido de cerio). El ZrO_2 sin dopar, no es un buen conductor iónico y presenta una estructura monoclinica a temperatura

ambiente; con una transición de fase reversible a 1170°C. Sin embargo, la incorporación de iones aliovalentes, tales como Y^{3+} , Sc^{3+} o Ca^{2+} [Strickler, 1964] permite la estabilización de la fase cúbica fluorita a temperatura ambiente y además genera un aumento drástico en la concentración de vacantes iónicas, convirtiéndolo en uno de los mejores conductores iónicos a altas temperaturas [Hino, 2004].

Se han investigado electrólitos con estructuras diferentes a la fluorita, entre ellos las perovskitas (ABO_3), especialmente los derivados del galato de lantano; las conductividades iónicas de estos son mayores que la de las zirconias a temperaturas intermedias. El problema de éstas radica en la extrema dificultad de obtener compuestos monofásicos, debidos a la formación de fases secundarias durante la síntesis [Peña J. et al. 2006]. Otras perovskitas que han sido investigadas son las derivadas de $BaCeO_3$ y $BaZrO_3$, son conductores protónicos a temperaturas inferiores a 600°C. Sin embargo, estas fases presentan problemas relacionados con la estabilidad, especialmente por su baja resistencia a la carbonatación [Peña, 2006].

Los compuesto de la familia BIMEVOX (BI, bismuto; ME, metal; V, vanadio; OX óxido), con estructura tipo Aurivillius ($Bi_2V_{0.86}Ni_{0.14}O_{5.29}$), son los materiales con mayores valores de conductividad en todo el rango de temperaturas; sin embargo, su aplicación es complicada, debido a su baja estabilidad en condiciones reductoras [Watanabe, 1993].

Los compuestos basados en $La_2Mo_2O_9$ (fases LAMOX), presentan conductividad iónica elevada, en la región intermedia de temperaturas. Estudios recientes demuestran que este material, además de presentar una estabilidad limitada en condiciones reductoras debido a la presencia de molibdeno, tiene tendencia a reaccionar con los materiales más habitualmente empleados como electrodos [Marrero, 2006].

Otros materiales prometedores que se encuentran actualmente en fase de investigación, son los derivados de las estructuras tipo: Brownmilleritas $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeO}_5$, Apatitos $\text{La}_{9.33+x}\text{B}_{0.67-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ y Cuspidinas $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_{7+1/2x})\text{O}_2$ [M.C. Martín-Sermeño, 2004].

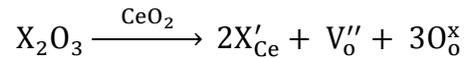
2.4.2. Electrólito de óxido de cerio estabilizado con gadolinio

A temperaturas bajas se pueden emplear materiales que presentan estructura tipo fluorita, como los derivados del óxido de cerio CeO_2 [Gil, 2006]. De modo similar a lo que ocurre en el óxido de zirconio, el óxido de cerio puro no contiene vacantes intrínsecas y no es un conductor iónico. Sin embargo, la introducción de especies trivalentes (Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+}) o divalentes (Ca^{2+} y Ba^{2+}) [Peña M, 2006], da lugar a fases que poseen una conductividad iónica 4 ó 5 veces superior a la de YSZ (zirconio estabilizado con itrio) en un rango intermedio o bajo de temperaturas, lo que permite disminuir la temperatura de trabajo de la celda en torno a 700°C , incluso a 500°C . Esto se debe a que el cerio posee una estructura fluorita más abierta que el zirconio, puesto que el radio iónico de Ce^{4+} (0.87 \AA) es superior al de Zr^{4+} (0.72 \AA), en consecuencia, los iones O^{2-} pueden desplazarse más fácilmente [Gil, 2006].

La creación de vacantes de oxígeno se consigue mediante la sustitución del Ce^{4+} por iones de tierras raras trivalentes o de alcalinotérreos divalentes. Estos permiten la difusión de iones óxido a través de la estructura y en consecuencia, el aumento de la conductividad iónica [Mogensen M, 2000].

La fuerte dependencia de la conductividad iónica con el tipo de dopante se explica en términos de las distorsiones introducidas en la red por el dopante. El radio iónico óptimo del catión dopante, es el que no provoca cambios en el parámetro de red de la estructura fluorita, es decir, la conductividad puede ser mejorada cuando el radio iónico del Ce^{4+} es similar al del catión dopante. Así, se consigue minimizar la deformación elástica de los entornos del portador de carga (figura 8). El valor de

la conductividad iónica también depende de la concentración de dopante; existe aumento de la conductividad conforme aumenta el contenido de Gd_2O_3 hasta alcanzar un valor crítico, donde la conductividad iónica es máxima [Gil, 2006]; Según la representación de Kröger-Vink



En donde, X_{Ce} es un catión X^{3+} o X^{4+} en la posición de un Ce^{4+} , V''_O es una vacante de oxígeno y O^x_O son oxígenos intersticiales [Kröger-Vink, 1956].

Para el caso del Gd^{3+} sería:

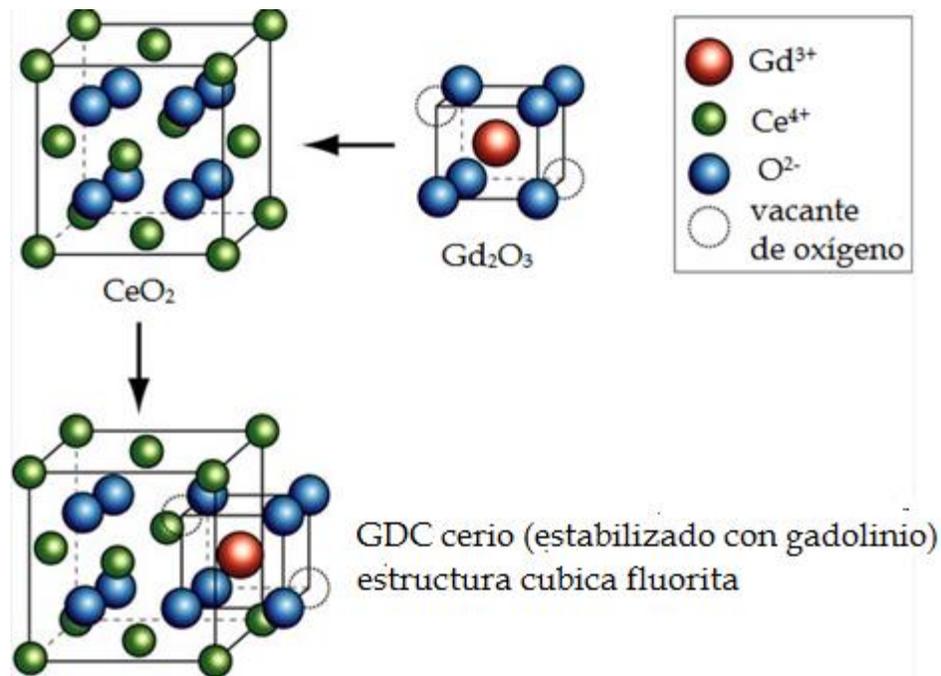
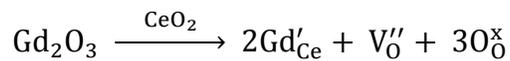


Figura 8. Sustitución de los iones Ce^{4+} por cationes Gd^{3+} , con la formación de vacantes de oxígeno y la sustitución de los oxígenos intersticiales [es.wikipedia].

Por cada molécula de Gd_2O_3 introducida en la red del CeO_2 se genera una vacante de oxígeno, y son éstas las que, siendo móviles dentro de la estructura cristalina, producen la conducción iónica.

La concentración de vacantes aniónicas libres depende de la temperatura de trabajo; es difícil seleccionar una concentración óptima de dopante válida en todas las situaciones. La conductividad iónica de interior de grano presenta un valor máximo en torno a 8-12% mol de $\text{GdO}_{1.5}$ que corresponde a una concentración de vacantes entorno al 2-3%. Concentraciones de dopante superiores afectan negativamente la conductividad iónica del interior de grano debido al incremento de interacciones vacante-vacante de oxígeno. En nuestro caso utilizamos una composición química de cerio dopado con gadolinio (GDC, gadoline doping cerium) de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$.

El ion Ce aliovalente, a altas temperaturas o bajas presiones parciales de oxígeno se reduce de Ce^{4+} a Ce^{3+} , con la correspondiente pérdida de oxígeno. La conducción electrónica asociada de tipo n (conducción de portadores de carga iónica o electrones), junto a las variaciones del volumen en el material por expansión de la red, produce un cortocircuito interno en la estructura de la celda, disminuyendo la eficiencia y el rendimiento. Para superar este problema existe la posibilidad de trabajar con películas muy finas para el electrolito, favoreciendo su uso a bajas temperaturas, en las cuales la reducción del Ce^{4+} es despreciable [Gil, 2006].

Se ha demostrado que en atmósferas reductoras el óxido de cerio dopado es más estable, pudiendo trabajar como un electrolito conductor de iones óxido a temperaturas inferiores a 700°C y a una presión parcial de oxígeno $\geq 10^{-16}$ atm. Esto se debe a la fuerte asociación existente entre vacantes y cationes dopantes que parece aumentar la resistencia a la reducción. En 1971, se reportó que a una determinada presión parcial de oxígeno, el Ce^{4+} era más fácil de reducir cuanto mayor cantidad de dopante existiera en solución sólida [Steele, 2000].

A pesar de que el GDC posee un rango de dominio electrolítico muy pequeño a bajas presiones parciales de oxígeno y a altas temperaturas de trabajo, comparado al de otros electrolitos, una temperatura inferior a 700°C es idónea para trabajar con electrolitos basados en cerio dopado, puesto que en estas condiciones el grado

de conducción eléctrica por parte del cerio es bastante bajo permitiendo el correcto funcionamiento de la celda [Gil. 2006].

2.4.3. Electrólito de cerio estabilizado con gadolinio y óxido de bismuto Bi_2O_3 como aditivo

En investigaciones recientes, se ha estudiado la adición de óxidos que poseen un bajo punto de fusión, como por ejemplo el óxido de bismuto (Bi_2O_3) que mejora la densificación de materiales cerámicos de GDC, al promover un mecanismo de sinterización vía fase líquida [Gil, 2006].

Pero la introducción de un nuevo dopante provoca un incremento en los parámetros de red, que puede ser debido a la sustitución en la estructura de la red cúbica GDC de los iones Ce^{4+} ($r = 0.97 \text{ \AA}$) por iones más grandes Bi^{3+} ($r = 1.17 \text{ \AA}$) [Shannon R.D., 1976].

La reacción de sustitución puede ser descrita según la notación de Kröger-Vink a partir de la siguiente ecuación:



En donde por cada molécula de Bi_2O_3 entran 2 cationes Bi^{3+} en posiciones de Ce^{4+} (Bi'_{Ce}) y se crea una vacante de oxígeno (V''_{O}). Al mismo tiempo que se generan vacantes se localizan los oxígenos correspondientes (O^x_{O}) en posiciones intersticiales de la red.

Dichas vacantes aniónicas se crean por una compensación de carga al introducir en la red cationes dopantes de menor valencia y son éstas las que siendo móviles, permiten la difusión de los iones oxígeno a través de la estructura cristalina y en consecuencia producen conducción iónica. El hecho de que el radio iónico del catión Bi^{3+} sea muy superior comparado con el del catión al que sustituye (Ce^{4+}), probablemente produce una fuerte distorsión en las inmediaciones de la red de

forma que las vacantes de oxígeno son mucho más fácilmente móviles y en consecuencia la conductividad mejora notablemente [Chen y Chen, 1996].

2.5. Síntesis de electrólito

La obtención de este material se da a través del conformado de un polvo, cuya forma es densificada por el empleo de altas temperaturas, básicamente la síntesis se da en tres pasos:

- i. Preparación del polvo
- ii. Conformado
- iii. Sinterización / Densificación

2.5.1. Preparación de polvos

En la síntesis de polvos cerámicos se pueden establecer dos grandes grupos de métodos, clasificados en convencionales y no convencionales.

Son considerados métodos convencionales: la reacción en estado sólido o vía cerámica convencional, la precipitación y la fusión/cristalización.

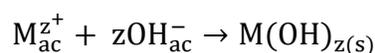
No convencionales: el método sol-gel, reacciones en fase gaseosa, síntesis hidrotermal, reacciones en fase líquida no acuosa, la reacción de combustión, el método Pechini (o de citratos) [Moreno, 2001] y el de solución de complejos polimerizables (PCS) [Gil, 2006]. La mayoría de estos métodos se pueden aplicar para la obtención de nanopolvos, los cuales son los precursores de las películas delgadas, en nuestro caso para preparar pastillas.

Los métodos de coprecipitación y el de soluciones complejas poliméricas (PCS), son nuevos y rinden muy buenos resultados [Kim et al 2007], su proceso es fácil y ofrece ventajas como el uso reducido de reactivos, energía y tiempo de procesamiento.

2.5.1.1. Método de coprecipitación

Las técnicas de precipitación han sido ampliamente investigadas en la preparación de polvos de óxidos de alta pureza y tamaño submicrónico o incluso nanométricos. En la síntesis de polvos cerámicos por precipitación química, los precursores, principalmente sales metálicas en disolución acuosa (nitratos o cloruros) o compuestos organometálicos en disolución alcohólica, se mezclan en primer lugar a escala atómica en un medio líquido y posteriormente tras la adición de un agente precipitante se originan precipitados que contienen los cationes de interés. El precipitado obtenido depende de los precursores y del agente precipitante, así se pueden obtener compuestos de baja solubilidad tales como, carbonatos, oxalatos, y principalmente hidróxidos, que posteriormente son sometidos a un tratamiento térmico de baja temperatura (pirólisis) para obtener polvos ultrafinos de los correspondientes óxidos.

La precipitación global de un óxido metálico hidratado es representado por la siguiente reacción de hidrólisis [Rahaman, 2003]:



La reacción entre el catión y el agua origina la deposición de un precipitado de dicho catión metálico, al mismo tiempo que iones H^{+} son liberados en disolución. El pH de la disolución ha de ser controlado añadiendo una base que neutralice los protones débiles, impidiendo así la redisolución del hidróxido.

Cuando el sistema está constituido por dos precursores metálicos de diferente naturaleza de tamaño y químicamente similar, para la precipitación de los distintos cationes debe haber un control riguroso del pH. Las diferencias en el producto de solubilidad de las diferentes especies, pueden provocar una precipitación no uniforme, que conduce a una segregación del precipitado.

Solamente en el caso de que los cationes en cuestión tengan unos productos de solubilidad similares, precipitarán cuantitativamente al mismo pH y se le denomina *coprecipitación*.

Problemas comunes al proceso de precipitación son la presencia de impurezas debidas a los agentes precipitantes, precipitaciones incompletas por la formación de complejos solubles con otros iones presentes en el medio o pérdidas de material por una incorrecta operación de lavado no permite la estequiometria deseada [Alonso, 2003].

El método consiste en la precipitación simultánea de las sales catiónicas correspondientes, mediante la adición de NH_4OH como agente precipitante. La técnica de precipitación se llevó a cabo únicamente para la obtención de polvos cerámicos $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. Ambos hidróxidos, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ y $\text{Gd}(\text{OH})_3$ precipitan en un rango de valores de pH muy próximo, entre 7,5 y 8, además, no son anfóteros y no se disuelven en medios alcalinos, por lo que no hay problemas de redisolución de los precipitados obtenidos. En la figura 5 se representa el diagrama log C-pH para el caso de Ce^{3+} .

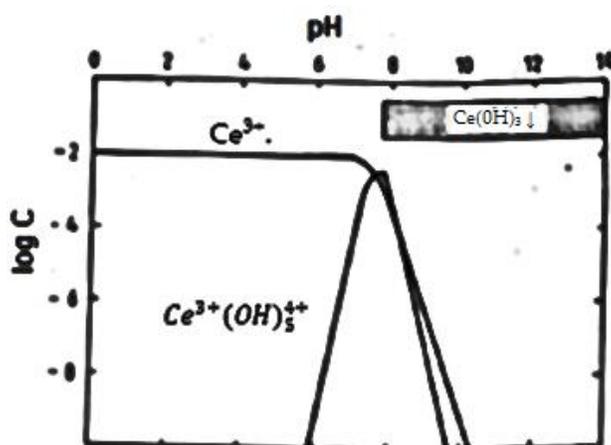


Figura 9. Diagrama log C-pH para el Ce^{3+} , entre pH 6 a 9 existe la presencia de complejos del ion Ce^{3+} , a pH arriba de 8 se inicia la precipitación del hidróxido de cerio [Gil, 2006].

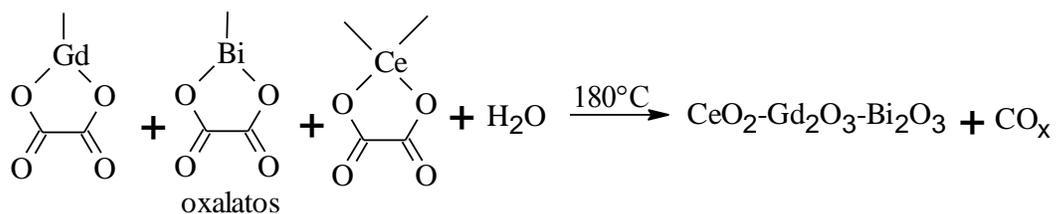
2.5.1.2. Método de soluciones complejas polimerizables (PCS)

Están basados en la utilización de un único polímero orgánico y de agua como disolvente. Se ha demostrado que con este método la cantidad de orgánicos empleados disminuye en un factor del 20%, con respecto a los necesarios en el método de pechini [Martins et al. 2008], lo que implica la eliminación de una menor cantidad de materia orgánica [Kakihana & Yoshimura, 1999].

Consiste en la utilización de un compuesto orgánico quelante como es el etilenglicol [Duran P. et. al., 2005], que previene el contacto entre cationes y limita su aglomeración y precipitación. La mezcla de los constituyentes tiene lugar a escala atómica durante la formación del gel (polimerización), y esto se mantiene en la formación de la resina; al calentar la solución del precursor catiónico en presencia de etilenglicol y del ácido nítrico, los cationes metálicos son quelados por el éster procedente de la oxidación del etilenglicol por parte del ácido. Durante un calentamiento de 80 a 120°C la reacción de polimerización va progresando y provocando la deshidratación formándose un gel muy viscoso, esto es una resina polimérica sólida, la resina es completamente amorfa y retiene los cationes, sin evidencias de heterogeneidad, al ser llevada a mayores temperaturas se descomponen los constituyentes orgánicos, provocando la ruptura del polímero y su carbonización, sin que esto provoque una elevada segregación de los cationes que permanecen atrapados en dicha resina. Siempre que ninguno de los componentes se volatilice durante la descomposición y calcinación, la composición catiónica en el polvo obtenido puede ser idéntica a la de la disolución original.

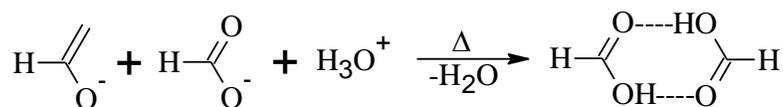
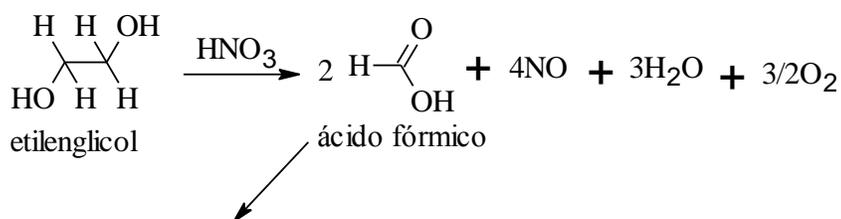
Al igual que en el resto de técnicas basadas en soluciones complejas polimerizables, esta vía genera menos materia orgánica residual que otras técnicas como las basadas en técnicas de Pechini, lo que demuestra que es muy positivo en la producción de polvo cerámico altamente sinterizable.

4. Despolimerización y descomposición de quelatos

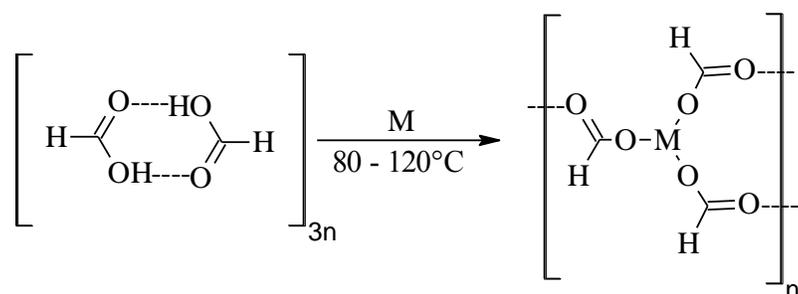


b. Vía formiatos

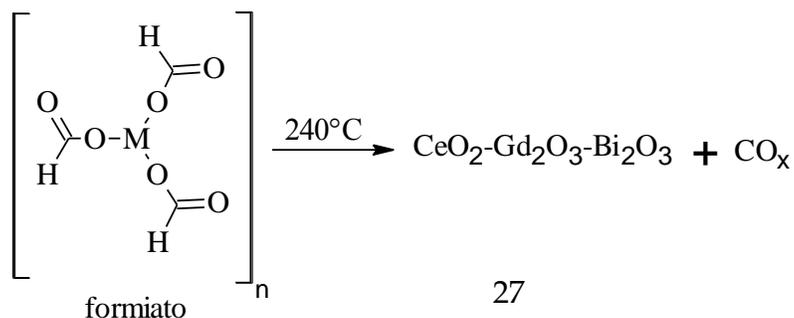
1. Oxidación parcial del etilenglicol y dimerización del ácido fórmico



2. Formación y polimerización de complejos quelatos



3. Despolimerización y descomposición de quelatos



2.5.2. Conformado

El conformado de las piezas en verde (después de la calcinación) se realiza mediante procedimientos mecánicos de prensado uniaxial, el cual consiste en la compactación de un polvo o material granulado (polvo semiseco con unas gotas de aglomerante), introducido en un molde rígido, al cual se aplica una presión externa por un embolo en una sola dirección, obteniendo piezas en forma de pastillas, las cuales son consideradas como cilindros (figura 10).

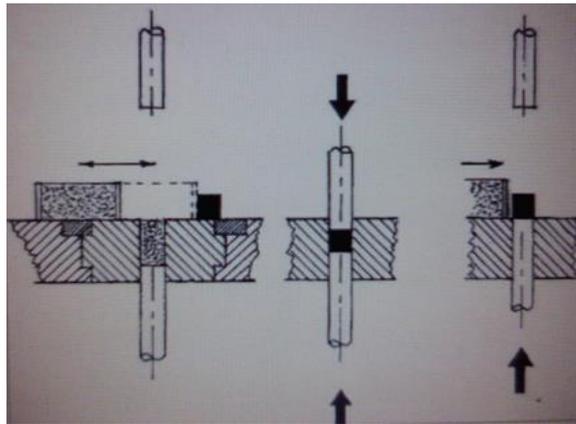


Figura 10. Ciclo de compactación de pieza simple, en tres etapas llenado de la matriz, compactación y expulsión [Rodríguez et. al., 2006].

La operación de compactación consta de las siguientes partes:

- Llenado de la matriz, puede hacerse por peso o por volumen, que es lo más frecuente, y en general se realiza de forma automática
- La compactación, hasta llegar al valor de la presión adecuada, ha de realizarse de forma que se produzca la salida de gases atrapados entre las partículas, y no a gran velocidad, para propiciar el reapilamiento de las partículas.
- La expulsión, mediante el embolo inferior, ha de estar diseñada para no provocar agrietamientos en el compacto que se encuentra, al final de la operación, fuertemente comprimido contra la pared del molde. De ahí la importancia de la lubricación. El compacto, al ser extraído, experimentará una

recuperación elástica no corriendo el riesgo de introducirse de nuevo en el molde.

La compactación puede realizarse actuando en un solo sentido, es decir, comprimiendo con un solo embolo, o técnica de simple efecto, o con dos émbolos, doble efecto, obteniéndose una mayor densificación.

Por otra parte, el molde y émbolos deberán resistir múltiples operaciones sin desgastarse ni deformarse, ya que la presión dimensional es un aspecto fundamental en la tecnología de polvos. Su diseño, pues, así como la elección del material con el que ha de fabricarse, ha de ser muy cuidadoso. Habitualmente se fabrican de acero de herramientas indeformables insertadas en anillos de acero al carbono.

En todo proceso de compactación en molde, pueden distinguirse las siguientes etapas a medida que aumenta la presión:

- i. Movimiento de los polvos a un menor reapilamiento
- ii. Deformación elástica de las partículas
- iii. Deformación plástica de las partículas
- iv. Rotura de partículas
- v. Deformación elástica y plástica del compacto.

El resultado final será un compacto en verde, poroso, con mayor densidad y resistencia cuanto mayor sea la presión aplicada [Rodríguez, 2006].

2.5.3. Sinterización

La sinterización es la etapa de consolidación del material cerámico, durante la cual a una temperatura suficiente partículas adyacentes se unen entre sí, eliminando la porosidad entre ellas, lo que conlleva a la contracción de la muestra acompañada de crecimiento de partículas. Los fenómenos básicos que ocurren durante el proceso de sinterización son: formación de cuellos, contracción de poros y

crecimiento de granos, los cuales se originan debido a la disminución de energía libre en las superficies, fronteras de grano y fases, hasta alcanzar el estado de mínima energía [Castellanos y Quintana, 2003].

Este descenso en el valor de la energía libre total del sistema se consigue a través, de la reducción del área superficial total de las partículas libres, mediante la sustitución de interfaz sólido-vapor (partículas-poros) con valores de energía altos, por bordes de grano que son uniones sólido-sólido de menor energía. Es decir, la densificación ocurre por un flujo de masa desde las partículas esféricas de un polvo ideal, que son superficies convexas con altos valores de potencial químico (fuentes de masa) a los poros entre las partículas, que utilizan esta masa para llenar los huecos donde la curvatura es cóncava y el potencial químico menor (sumideros) como se observa en la figura 11.

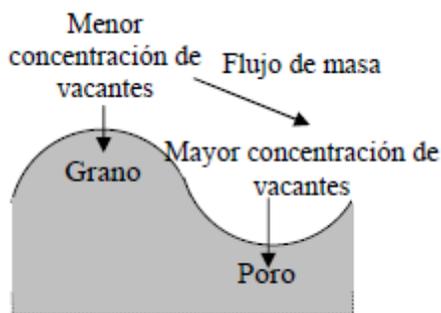
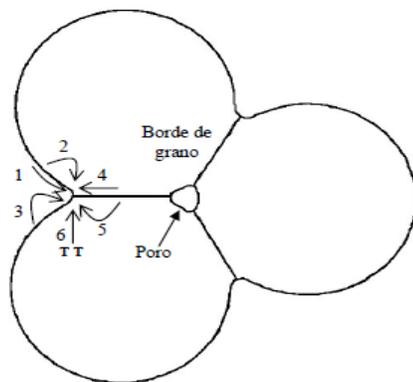


Figura 11. Esquema de la dirección del flujo de masa en una superficie curva, este va desde la superficie convexa de mayor energía, hacia los huecos donde la energía es menor y así alcanzar el estado de mínima energía [Gil, 2006].

2.5.3.1. Sinterización en fase sólida

Si durante el proceso de sinterización no hay cambios de composición o de estado, ni presencia de fases líquidas, los materiales policristalinos densifican mediante un mecanismo en estado sólido y se divide en mecanismos de no densificación

(difusión superficial, evaporación-condensación y difusión por volumen desde la superficie) y densificación (difusión por volumen desde los bordes de grano, difusión en los bordes de grano y flujo plástico) [Rahaman M.N., 2003] (figura 12). El primero provoca el crecimiento de cuellos sin que haya contracción, mientras que el segundo, desplaza la masa desde los bordes de grano, para favorecer el crecimiento del cuello, provocando simultáneamente la contracción de la muestra debido a la aproximación de las partículas [Gil, 2006].



1. Difusión superficial.
2. Difusión por volumen (desde la superficie)
3. Evaporación-condensación.
4. Difusión en los bordes de grano.
5. Difusión por volumen (desde los
6. flujo plástico

Figura 12. Mecanismo de sinterización en fase sólida. [Gil, 2006].

Entre las variables que influyen en la velocidad de densificación se encuentran las características del compacto en verde, las condiciones de temperatura (temperatura de sinterización, velocidad de calentamiento y enfriamiento), atmósfera y presión utilizadas durante la sinterización [Gil, 2006].

2.5.3.2. Sinterización en fase líquida

La presencia de un aditivo con bajo punto de fusión de modo que forme una fase líquida a bajas temperaturas, es otra de las variables con las que se puede jugar a la hora de intentar disminuir la temperatura de sinterización.

Para que la formación del líquido favorezca una sinterización rápida, el sólido se debe dispersar en el líquido, el líquido debe mojar los granos y existir una difusión

de la fase sólida en el líquido. Con estos requisitos, una pequeña cantidad de líquido puede favorecer el reordenamiento de los granos y mejorar el transporte de masa a través del líquido, produciendo una densificación a través de un empaquetamiento más eficiente, con menor grado de aglomeración. En la figura 13, se muestra un esquema ideal de un modelo de dos partículas cuyo mecanismo de sinterización es vía fase líquida.

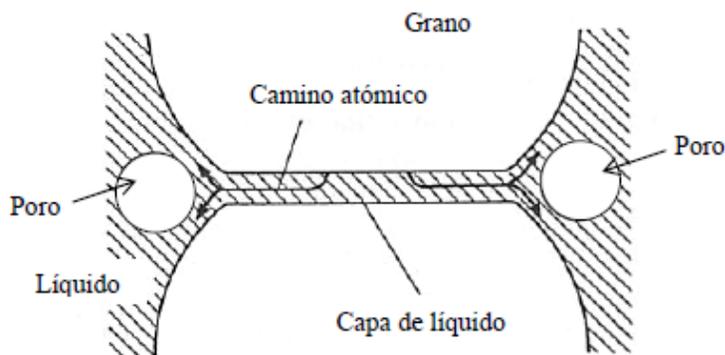


Figura 13. Mecanismo de sinterización vía fase líquida [Gil, 2006].

Si inicialmente, consideramos que la interfaz sólido-vapor se elimina completamente durante el mojado, la fuerza conductora en este caso sería la reducción de la energía asociada a la interfaz líquido-vapor, formada entre el líquido y los poros. Entre el líquido y el vapor existe una diferencia de presión que genera una tensión de compresión sobre las partículas de sólido, que tiende a empujar el líquido hacia el interior de los poros, disminuyendo el área de la superficie líquido-vapor y por tanto reduciendo la energía asociada con dicha interfaz y con ello la energía libre del sistema. Posteriormente, la velocidad de difusión del líquido es relativamente elevada, debido a la formación acelerada de cuellos de sinterización y a la rápida densificación.

Si el mecanismo de sinterización es vía fase líquida o sólida es necesario delimitar las variables de temperatura, tiempo de sinterización (pailer) y velocidades de calentamiento y enfriamiento, en función del balance densidad-tamaño de grano y homogeneidad. A bajas temperaturas el material no densificará lo suficiente, y a

tratamientos prolongados o a temperaturas excesivamente elevadas, el material podrá degradarse. Finalizada la rampla de sinterización, el enfriamiento debe ser lento, para prevenir gradientes de temperatura que puedan conducir al agrietamiento del material. La velocidad de enfriamiento es esencial en el caso de la presencia de una fase líquida, ya que se produce el retraimiento del material hacia los puntos triples.

Una temperatura de sinterización idónea para el electrólito, corresponde al máximo de velocidad de contracción y se establece mediante un estudio dilatométrico de la muestra en función de la temperatura.

2.6. Caracterización

Las técnicas aplicadas en la caracterización son:

2.6.1. Difracción de rayos x (DRX)

Esta técnica permite la caracterización de materiales y se considera su huella digital, la identificación de fases para determinar la estructura [West, 1985]. El tamaño y la geometría de la celda unitaria se deducen de las posiciones angulares de los picos y de la disposición de los átomos, con esto se puede determinar la densidad teórica.

Otras aplicaciones de los rayos x incluyen análisis químico cualitativo y cuantitativo, determinación del tamaño de cristal y tensiones residuales [Callister, 2007].

Mientras más intensos y angostos son los picos de difracción más grande es el tamaño de cristal y se puede determinar por la ecuación 1 de Debye-Scherrer, el parámetro de red para el sistema cubico se calcula con la ecuación 2 y la densidad teórica con la ecuación 3.

$$T = \frac{c \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Donde C es una constante con valor de 0.9, λ es la longitud de onda del equipo, B es el ancho medio del pico más alto a la mitad de su altura, θ es el ángulo al que aparece el pico de difracción [Smart-Moore, 2005].

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

Donde a es el parámetro de red, d_{hkl} es el espaciamento interplanares, h, k, l son los planos de difracción [Smart-Moore, 2005].

$$\rho_t = \frac{Z \times M_M}{N \times V_{\text{celda unidad}}} \quad (3)$$

Donde Z es el número de unidades atómicas por celda unidad, N es el número de Avogadro, V el volumen de la celda unidad y M_M la masa molecular de la muestra en análisis.

La figura 14 muestra los difractogramas de polvos de óxido de cerio y gadolinio tratado a diferentes temperaturas, característico de la estructura fluorita; la intensidad y estrechez de los picos se aumenta con la temperatura de calcinación, lo que indica un aumento paulatino del tamaño de cristalito [Gil, 2006].

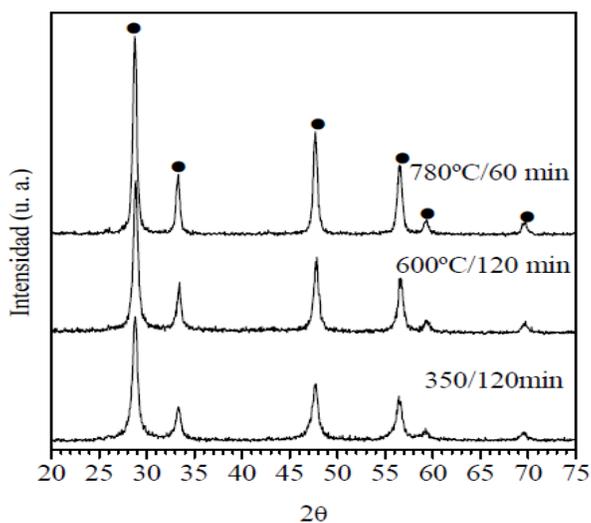


Figura 14. Difractogramas del polvo de GDC (estructura fluorita) tratado térmicamente a distintas temperaturas de calcinación [Gil, 2006].

2.6.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica permite observar de manera directa la morfología y textura de los materiales. En su versión de barrido (MEB) y por sus limitaciones de aumento sólo es posible observar la macroporosidad. En su versión de transmisión (MET) es posible observar hasta microporos o la estructura interna de las muestras. [Lovera "s.a."].

El microscopio electrónico de barrido permite obtener micrografías tridimensionales donde se puede apreciar la ultraestructura de muestras microscópicas, detallando sus características morfológicas y topográficas; muestra una imagen ampliada de la superficie de un objeto; a partir de estas se puede determinar el tamaño de grano, midiendo directamente sobre la fotografía o con un programa de computadora, la frontera de grano y fisuras [Adabache, "s.a."]. El MEB, explora la superficie de la imagen punto por punto; en la figura 11 se muestra una micrografía tomada a través de un MEB.

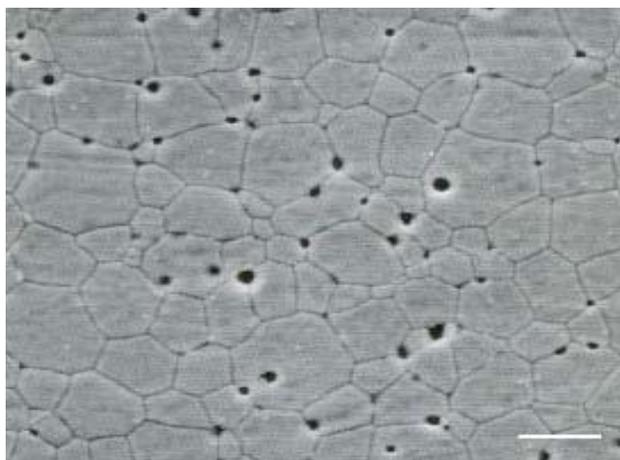


Figura 15. Micrografía MEB de una muestra de GDC, sintetizada por dos horas a 1550 ° C [Gil, 2006].

2.6.3. Espectroscopia de radiación infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

El principio de esta técnica, se basa en la absorción de fotones por parte de la muestra, con energía correspondiente a la región del infrarrojo. Cuando la frecuencia del haz que incide sobre la molécula coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se excita y genera una transición entre niveles de vibraciones de la molécula, dentro del estado electrónico en el que se encuentre. Esta excitación produce un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula, dando lugar a una serie de bandas que configuran el espectro del Infrarrojo. En la figura 12 se muestran diferentes espectros de infrarrojo de precursores de GDC.

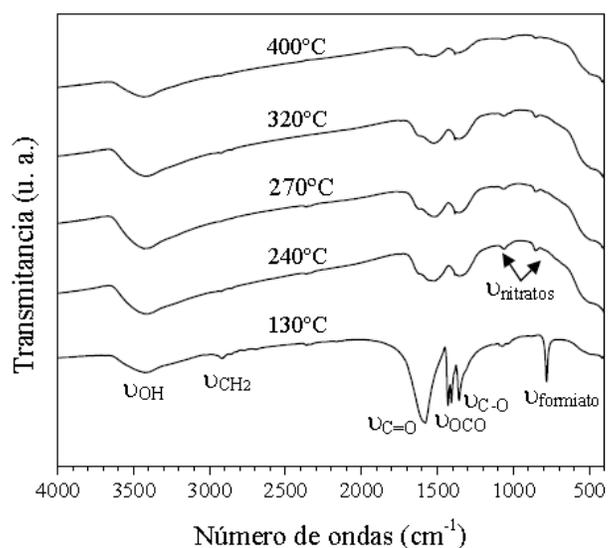


Figura 16. Espectro de IR de diferentes soluciones sólidas precursoras de GDC, obtenidas por el método PCS [Gil, 2006].

La baja intensidad de las bandas ν_{CH_2} en la región de 2900 cm^{-1} a temperaturas inferiores a 130°C y su total desaparición a temperaturas superiores a 240°C , indica probablemente la degradación del etilenglicol en presencia de un fuerte agente oxidante, como es el NO_3^- . En cuanto a las bandas correspondientes al grupo funcional OCO (carboxilo), éstas son muy intensas a 130°C ; sin embargo, disminuyen conforme aumenta la temperatura hasta llegar a desaparecer por

completo a $\approx 550-600^\circ\text{C}$, temperatura a la cual prácticamente se ha completado la pérdida total de la materia orgánica [Gil, 2006].

2.6.4. Densidad aparente

La densidad aparente de los compactos en verde o pastillas recién prensadas, se calcula a partir de las dimensiones geométricas de la muestra. Suponiendo todas las muestras como cilindros, la densidad del compacto en verde está dada por la ecuación 4:

$$\rho_{\text{verde}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 \cdot h} \quad (4)$$

Donde m es la masa de la muestra, r es el radio de la muestra y h su altura.

Por otra parte, la densidad aparente de los compactos sinterizados, ρ , se determina mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua destilada, siguiendo una metodología semejante a la empleada en la determinación de la densidad de muestras cerámicas, estipulado en la norma (española) EN 1389:2003. La expresión de la densidad aparente viene dada por:

$$\rho = \rho_{\text{agua}} \frac{m_{\text{aire}}}{m_{\text{saturado}} - m_{\text{agua}}} \quad (5)$$

Donde ρ_{agua} es la densidad en agua a la temperatura de medida, m_{aire} es la masa en aire de la muestra seca, m_{saturado} es la masa de la muestra al extraerla del agua y m_{agua} es la masa de la muestra sumergida en el agua. Si la muestra no es porosa, $m_{\text{saturado}} = m_{\text{aire}}$ [Gil, 2006].

2.6.5. Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica, es una magnitud característica de cada material y se puede determinar conociendo la resistencia al paso de una corriente eléctrica, para un conductor electrónico puro, con una geometría determinada, la resistencia eléctrica se puede calcular mediante la ley de Ohm. Sin embargo, para un conductor iónico puro este método no se puede aplicar, por lo tanto, se hace uso

del método de Van der Pauw (o método de las cuatro puntas). Este método, permite determinar la resistividad específica de una muestra plana de forma arbitraria (figura 13), mientras las siguientes condiciones sean satisfechas [Van der Pauw, 1958]:

- Los contactos deben estar en el perímetro de la muestra.
- Los contactos deben ser lo suficientemente pequeños.
- La muestra debe ser homogénea en espesor.
- La superficie de la muestra está conectada singularmente, es decir, la muestra no debe tener huecos.

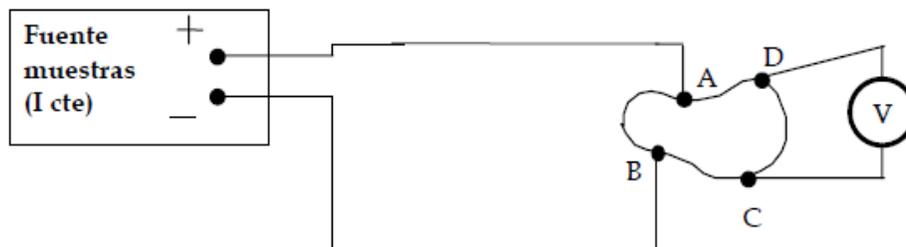


Figura 17. Esquema del montaje correspondiente para la determinación de la resistividad (ρ), por el método de Van der Pau [martined/tecweb].

En primer lugar se mide la tensión entre C y D, $V_{CD}=V_D-V_C$ haciendo pasar la corriente entre A y B, calculando R_1 : $R_1= V_{CD}/I_{AB}$ y después se mide la tensión entre A y D, $V_{DA}=V_A-V_D$, haciendo pasar la corriente entre B y C. Calculando en este caso R_2 : $R_2= V_{AD}/I_{BC}$

De acuerdo con el método de Van der Pauw, la resistividad ρ vendrá dada por la expresión [martined/tecweb]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 R_2}{2} \quad (6)$$

3. METODOLOGÍA

Muestra el procedimiento lógico de las actividades realizadas durante toda la investigación.

3.1. Recopilación bibliográfica

Se realizó la búsqueda de artículos científicos referentes al tema, para sustentar la parte teórica del trabajo de investigación, la metodología y la parte experimental; durante el desarrollo de los ensayos prácticos, también se ha recopilado información, para reafirmar el análisis, caracterización y discusión de los resultados.

3.2. Preparación de los polvos precursores de óxido de cerio y gadolinio (GDC)

3.2.1. Método de coprecipitación

Consiste en la precipitación simultánea de los hidróxidos de los cationes de interés, en este caso cationes Ce^{3+} y Gd^{3+} .

En un balón de tres bocas, con agitación magnética, se disolvió 2.2579g de nitrato de cerio III hexahidratado $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y 0.2607g de nitrato de gadolinio III hexahidratado de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; en la menor cantidad de agua, calentando a $80^\circ C$ la disolución, con agitación (200 RPM) durante 24 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente, con agitación de 800 RPM. Los cationes se precipitaron con hidróxido de amonio al 50% NH_4OH gota a gota dejando espacios de 4 a 5 minutos entre cada gota; de las dos a las tres primeras gotas se controló el pH de la mezcla, que era cercano a 7. Se agregó NH_4OH en exceso hasta alcanzar un pH cercano a 10, para asegurar una precipitación cuantitativa; se dejó en agitación durante 4 horas a este pH, luego se filtró con membrana polimérica y se lavó dos veces con

agua y etanol; el filtrado se llevó a la estufa 24 horas a 60°C. Posteriormente el polvo se trituro y se tamizo en una malla de 53 μm .

3.2.2. Método de soluciones complejas polimerizables (PCS)

El método permite obtener una mezcla de óxidos de los cationes de interés, a partir de complejos poliméricos.

En un beaker de 1000 mL, se disolvió 2.2579g de nitrato de cerio III hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.2607g de nitrato de gadolinio III hexahidratado $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; en la menor cantidad de agua, se dejó en agitación (200 RPM) durante 14 horas. Se agregó 8 mL de etilenglicol y 2 mL de ácido nítrico al 65% (HNO_3), la temperatura se llevó a 80°C, se dejó evaporar de 3 a 4 horas y se formó el gel; la temperatura se aumentó a 130°C, donde autocombustiona; posteriormente la temperatura se incrementó a 250°C donde se dio una segunda autocombustión, luego la temperatura se aumentó hasta 450°C donde se mantuvo dos horas. El polvo obtenido se trituro y tamizo en malla de 53 μm .

3.3. Calcinación de polvos obtenidos por coprecipitación y soluciones complejas polimerizables

Los polvos precursores obtenidos por ambos métodos se calcinaron en crisol de alúmina, los obtenidos por coprecipitación se sometieron a 780°C durante 1 hora, con rampla continua de 5°C/minuto, en horno Barnstead y los obtenidos por PCS se calcinaron a 700°C durante 2 horas en horno tubular MTI con corriente de aire y una programación de calentamiento de 5°C/minuto y tiempos de permanencia de 10 minutos por cada rampla de 200°C.

3.4. Caracterización de los polvos calcinados obtenidos por coprecipitación y PCS

3.4.1. Análisis con espectroscopia infrarroja (IR)

Todos los análisis por IR, se realizaron en el laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química, de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, de la Universidad de El Salvador.



Figura 18. Espectrómetro infrarrojo Avatar 330 FT-IR, Thermo Nicolette

Se mezcló 100 mg de bromuro de potasio y 3 mg de muestra, se trituro en mortero de ágata y se preparó la pastilla, se colocó en el porta muestra y se introdujo en el espectrómetro infrarrojo.

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido

Este análisis se aplicó para estudiar la distribución de polvos, tamaños de grano y tipo de aglomerados para todos los productos obtenidos. Las muestras en polvo fueron depositadas en una cinta de carbón adhesiva que se fija en el porta muestra y posteriormente se recubrieron con una película conductora de oro, durante dos horas y posteriormente fueron llevadas al microscopio (figura 19) y se obtuvieron las diferentes micrografías.



Figura 19. Microscopio electrónico de barrido MEB JEOL 5510, ubicado en los laboratorios de CENSALUD.

3.4.3. Difracción de rayos x

Este análisis se utilizó, para identificar la fase cristalina de los productos de reacción obtenidos. Consistió en colocar el polvo en un portamuestra, el cual se llevó a la bandeja del equipo y con un brazo mecánico ubicado en el interior para llevar a cabo el barrido y obtener el difractograma.

3.5. Conformado de polvos

Los polvos calcinados en todos los casos, fueron triturados, tamizados en una malla de 53 μm , molidos por atrición durante dos horas en etanol.

Las pastillas fueron hechas usando un gramo de los polvos y dos gotas de una suspensión de metil-celulosa en agua al 10% homogenizándola en un mortero de ágata, esta mezcla se llevó a la prensa uniaxial donde se aplicó una presión de 3000 psi durante aproximadamente 10 segundos; después de elaboradas las pastillas se les determinó su densidad.

3.6. Densificación de compactos

Consistió en encontrar la temperatura óptima a la cual las muestras obtenidas por ambos métodos alcanzan su mayor densidad.

Las pastillas fueron sometidas a temperaturas de 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300°C por una hora con calentamiento no continuo. Determinando la densidad de la muestra (considerada como un cilindro), después de cada tratamiento térmico.

3.7. Preparación de polvos de óxido de cerio y gadolinio puro y los que presentan Bismuto como aditivo

El procedimiento utilizado para la preparación de las muestras con bismuto, es el mismo que se ha usado para el GDC por el método PCS, explicado anteriormente, con la variante que en este caso se agrega el nitrato de bismuto al inicio del procedimiento junto con las sales de cerio y gadolinio.

Se prepararon tres composiciones diferentes de 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso de bismuto, así como el de GDC puro para comparar su comportamiento, ocupando las cantidades que se muestran en la tabla 1 de las diferentes sales.

Tabla 1. Proporciones en gramos, de las diferentes sales usadas para la obtención de las muestras GDC, usando bismuto como aditivo.

Composición	g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	g de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
(GDC) _{0.995} -Bi _{0.005}	2.2444	0.2592	0.0140
(GDC) _{0.99} -Bi _{0.01}	2.2308	0.2576	0.0280
(GDC) _{0.985} -Bi _{0.015}	2.2272	0.2561	0.0419

3.8. Densificación de óxido de cerio y gadolinio puro y los que presentan Bismuto como aditivo

Las tres muestras de GDC con diferentes cantidades de bismuto y la que no contenía bismuto (todas obtenidas por PCS), fueron sometidas a un estudio basado en la variación de la densidad con respecto a la temperatura.

En este caso las temperaturas de trabajo fueron 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 y 1450°C, todas con tiempos de tratamiento de una hora y con calentamiento no continuo, este se realizó en horno tubular MTI, con programa de calentamiento de 5°C/minuto y tiempos de permanencia de 10 minutos en cada rampla de 200°C; determinando la densidad de la muestra, aplicando la ecuación 4.

3.9. Sinterización de la muestra pura de óxido de cerio y gadolinio y las que contienen bismuto como aditivo a 1350 °C

Las tres muestras de GDC que contenían bismuto y la que no contenía bismuto, fueron sometidas al proceso de sinterización durante una hora con calentamiento continuo a 350 °C, en el horno tubular MTI con programa de calentamiento de 5°C/minuto y tiempos de permanencia de 10 minutos cada 200°C.

3.10. Caracterización de la muestra sinterizada de óxido de cerio y gadolinio puro y las que contienen bismuto como aditivo

La muestra de GDC y las que contienen bismuto fueron caracterizadas con Microscopia Electrónica de barrido, Difracción de Rayos x y con el método de las cuatro puntas para las propiedades eléctricas, tal como se describió en el apartado 3.4.

3.11. Síntesis por triplicado del electrolito GDC-Bi_{0.01} para demostrar que se repiten sus propiedades

Al haber elegido la composición del electrólito que presenta las mejores características y propiedades, se obtuvo tres muestras de este en diferentes tiempos y siguiendo el mismo procedimiento y condiciones para su obtención.

Equipos

- ✓ Horno Barnstead Thermolyne 1500, con capacidad hasta 1200°C
- ✓ Horno tubular MTI corporation GSL 1600X, con capacidad hasta 1600°C
- ✓ Espectrómetro infrarrojo Avatar 330 FT-IR, Thermo Nicolete
- ✓ Microscopio electrónico de barrido MEB JEOL 5510
- ✓ Difractómetro de Rayos X PANalytical CubiX PRO.
- ✓ Molino de atrición, motor Glas-Col GT Series Stirrer
- ✓ Equipo para determinación de resistencia eléctrica.
- ✓ Balanza analítica Ohaus corp. Pioneer.
- ✓ Estufa ISCO
- ✓ Prensa uniaxial Carver Inc. Modelo 4350.L
- ✓ Cámara de extracción LABCONCO Basic 47

Materiales

- ✓ Tamiz de 53 μm
- ✓ Mortero de ágata
- ✓ Pie de rey

Reactivos

- ✓ Nitrato de cerio III hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Nitrato de gadolinio III hexahidratado de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Ácido nítrico al 65% (HNO_3)
- ✓ Hidróxido de amonio al 50% NH_4OH
- ✓ Etilenglicol
- ✓ Metil-celulosa
- ✓ Alcohol etílico al 90%
- ✓ Agua destilada

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Preparación de los polvos precursores de GDC

4.1.1. Método de coprecipitación.

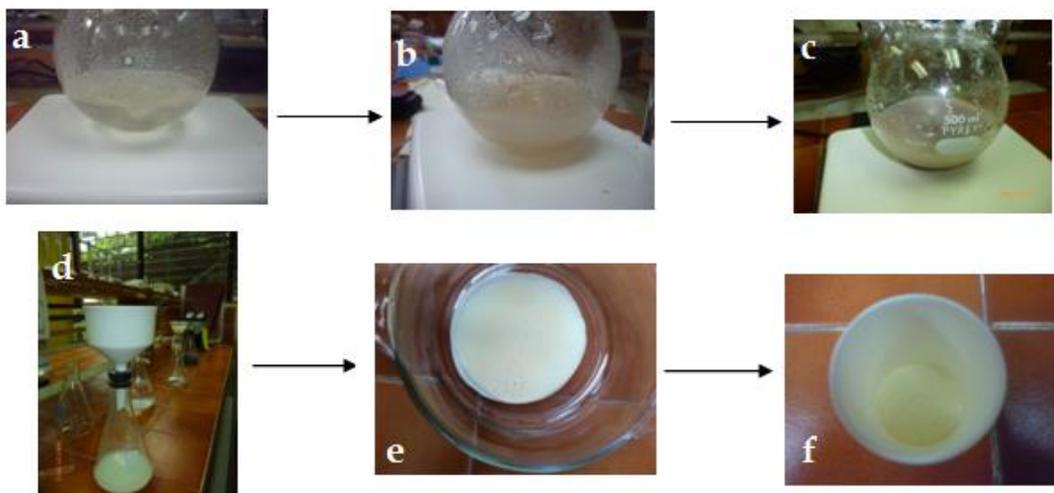
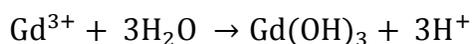


Figura 20. Método de coprecipitación (a) disolución que contiene las sales de Ce y Gd, (b) inicio de la precipitación (c) se ha completado la precipitación y el pH se ha llevado a un valor cercano a 10, (d) filtración al vacío utilizando una membrana polimérica, (e) polvos filtrados y secados, (f) polvos calcinados.

Los productos de la precipitación directa deberían ser $\text{Ce}(\text{OH})_3$ y $\text{Gd}(\text{OH})_3$, pero el Ce^{3+} puede pasar rápidamente a Ce^{4+} en ambientes altamente alcalinos [Chen y Chen, 1993].

Se esperaban polvos de color amarillo, debido a la precipitación de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ y blancos del $\text{Gd}(\text{OH})_3$, el color violeta (figura 20c) se debe a otros ligandos formados por el cerio; a continuación se muestran las ecuaciones químicas que describen el proceso:



4.1.2. Método de soluciones complejas polimerizables

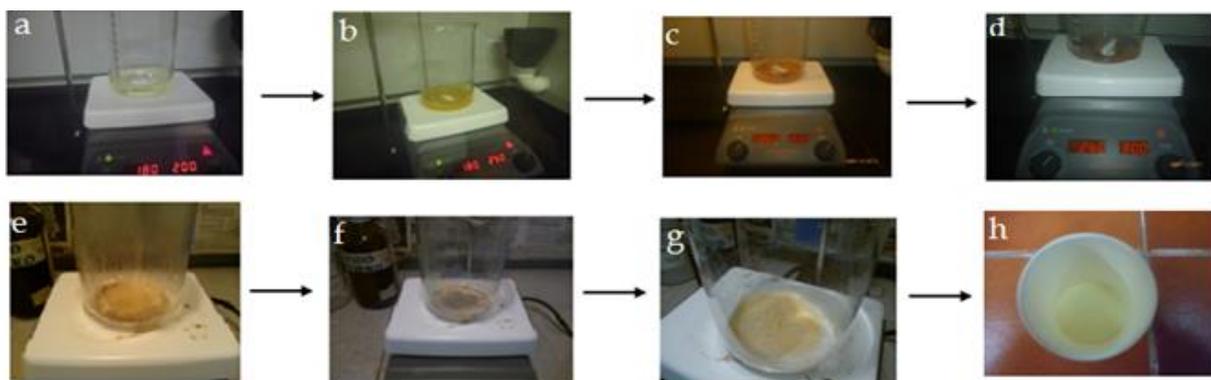


Figura 21. Método PCS, (a) disolución que contiene a los cationes Ce^{3+} y Gd^{3+} , etilenglicol y ácido nítrico (b) cambio de color de la disolución a amarillo (c) el color se intensifica (d) formación del gel rojizo (e) el gel se ha secado completamente (f) el sólido autocombustiona formando hollín (g) el polvo vuelve a tomar color amarillo, segunda autocombustión (h) polvos calcinados.

Cuando el gel polimérico se calienta da lugar un fenómeno de autocombustión en dos etapas, en un rango estrecho de temperaturas. La autocombustión es catalizada por la presencia de nitratos y tendría lugar una reacción entre los nitratos metálicos y los grupos carboxílicos formados, a través, de un proceso de óxido-reducción. La primera autocombustión se debe a la descomposición de oxalatos, dando lugar a una resina como hollín con la presencia de una pequeña cantidad de GDC y una cantidad de formiatos que se descomponen en la segunda autocombustión, dando lugar al óxido mixto responsable del color amarillo y restos de materia orgánica (figura 21).

4.1.3. Análisis IR de polvos obtenidos por coprecipitación y PCS

Esta técnica se aplicó, para demostrar la ausencia de materia orgánica en los polvos obtenidos por coprecipitación (figura 16) y la presencia de esta en las muestras obtenidas por PCS (figura 17), pues este método de síntesis involucra etilenglicol y ácido nítrico que podrían dar origen a grupos carboxilo o formiato

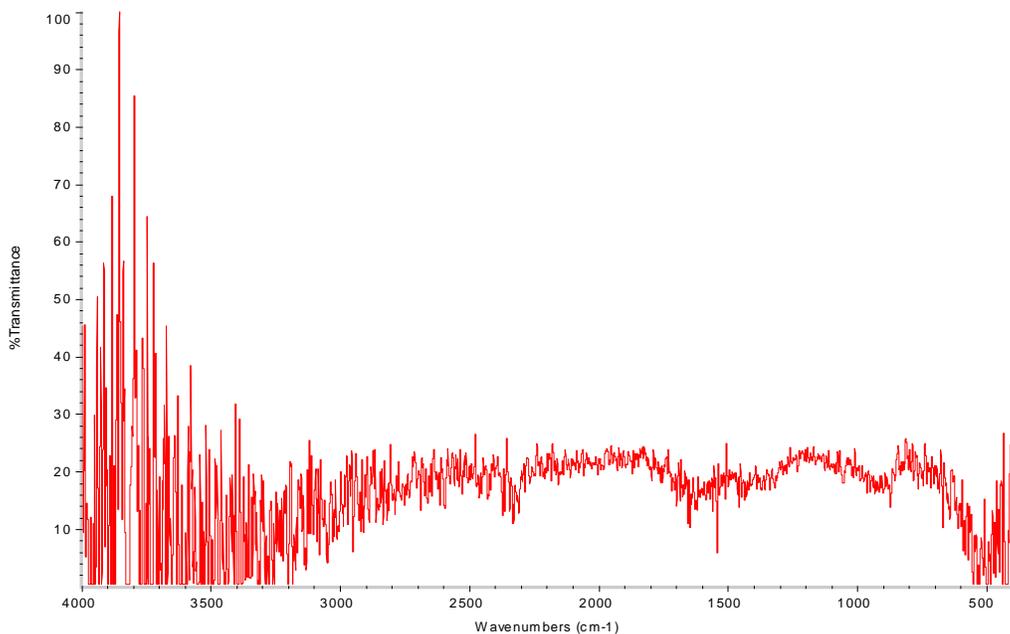


Figura 22. Espectro de IR de polvos GDC, obtenidos por coprecipitación, tratados térmicamente a 60°C durante 24 horas.

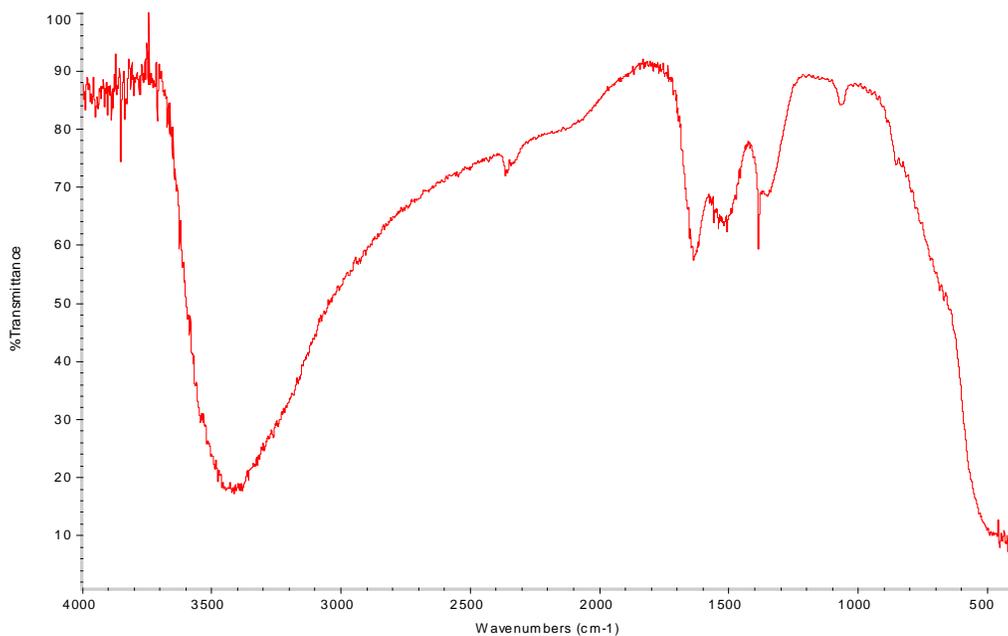


Figura 23. Espectro de IR de polvos GDC, obtenidos por PCS, tratados térmicamente a 450°C durante 2 horas.

En el espectro de IR de la figura 22 obtenido a partir de polvos preparados por coprecipitación, no existe bandas características de formiatos o carboxilatos; la

única banda presente es la del enlace metal oxígeno. En cambio en el espectro de la figura 23 correspondiente a los polvos de GDC obtenidos por soluciones complejas poliméricas, si se puede observar bandas que se clasificaron de la siguiente manera:

- a. una banda amplia situada cerca de los 3400 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración de tensión de los grupos OH^- de los puentes de hidrógeno.
- b. La banda observada a 1600 cm^{-1} , está relacionada con la vibración de tensión de grupo COO^- , así como la banda de absorción que aparece a 1500 cm^{-1} .
- c. La banda localizada a 1350 cm^{-1} , está asociada a vibraciones de tensión del enlace C-O.
- d. La banda que se encuentra a 1080 y 800 cm^{-1} corresponde a la presencia de iones NO_3^- en el gel polimérico.
- e. La pequeñísima señal que aparece a 700 cm^{-1} , se debe a la presencia de iones formiato u oxalato.
- f. La banda ancha de absorción entre 400 a 500 cm^{-1} , es característica de enlaces metal-oxígeno en la estructura.

Con los resultados obtenidos en el análisis IR se confirma los mecanismos de reacción planteados en el apartado 2.5.1.2.

4.2. Caracterización de los polvos calcinados y obtenidos por coprecipitación

4.2.1. Microscopia electrónica

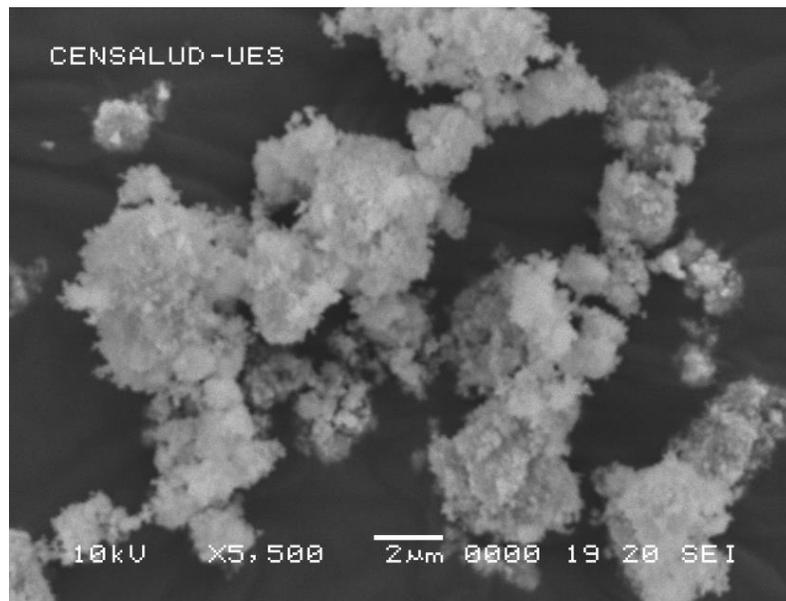


Figura 24. Micrografía obtenida por MEB, de polvos GDC obtenidos por el método de coprecipitación, calcinados a 680°C durante una hora.

En la micrografía de la figura 24, se observa que los polvos están aglomerados, con tamaño de grano pequeño y homogéneo. La obtención de un polvo fino y con una distribución de tamaños estrecho, se logró gracias a un control minucioso en la velocidad de precipitación, el cual se logra cuando se agrega de forma muy lenta el agente precipitante (NH_4OH), manteniendo una agitación muy vigorosa en la mezcla; lo que asegura un aumento lento del pH de la solución, alcanzando una precipitación controlada y homogénea.

4.2.2. Difracción de rayos x

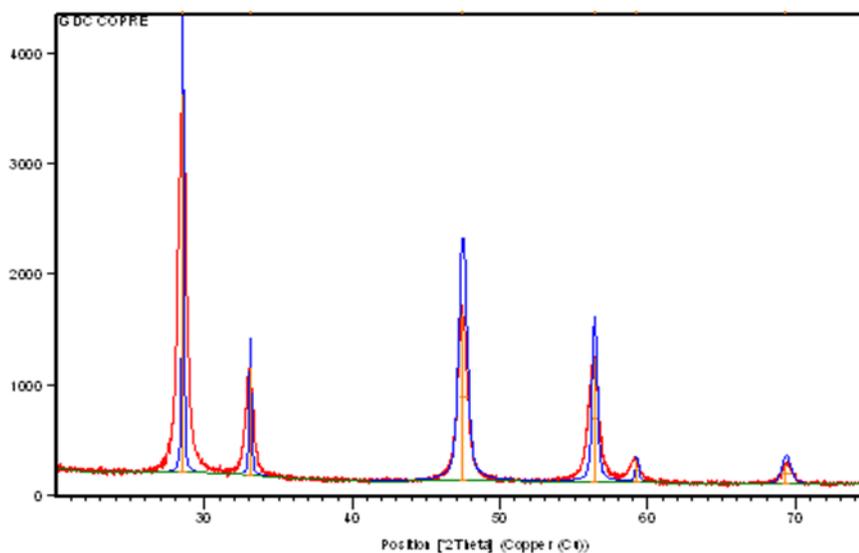


Figura 25. Difractograma de rayos x de polvos GDC, obtenidos por el método de coprecipitación y calcinados a 680°C durante una hora.

El parámetro de red de la fase cristalina obtenido a partir del difractograma de rayos x es $a: 5.4197\text{\AA}$ (figura 25), calculado aplicando la ecuación 2, con este dato se calculó la densidad teórica dando como resultado 7.2218 g/cm^3 similar a los reportados en la bibliografía consultada [Gil 2006] y un tamaño de cristal de 11.8502\AA obtenido con la ecuación 1, además la forma ancha que presenta el pico en la base confirma que se trata de cristales pequeños. Por la posición de los picos y el valor del parámetro de red podemos confirmar que se obtuvo la fase cristalina propuesta.

4.3. Caracterización de los polvos calcinados obtenidos por PCS

4.3.1. Espectroscopia infrarroja

Inicialmente, la calcinación de estos polvos estaba planteada a 700°C durante un minuto, pero al realizar el análisis de IR, se encontró presencia de una buena cantidad de materia orgánica (figura 26), por lo que se modificó el tiempo para

asegurar una buena calcinación y la pérdida total de la materia orgánica. El espectro IR de la figura 27, no presenta señales de compuestos orgánicos, solamente hay un pico cercano a los 500 cm^{-1} característico de enlaces metal-oxígeno. Lo que demuestra una buena calcinación.

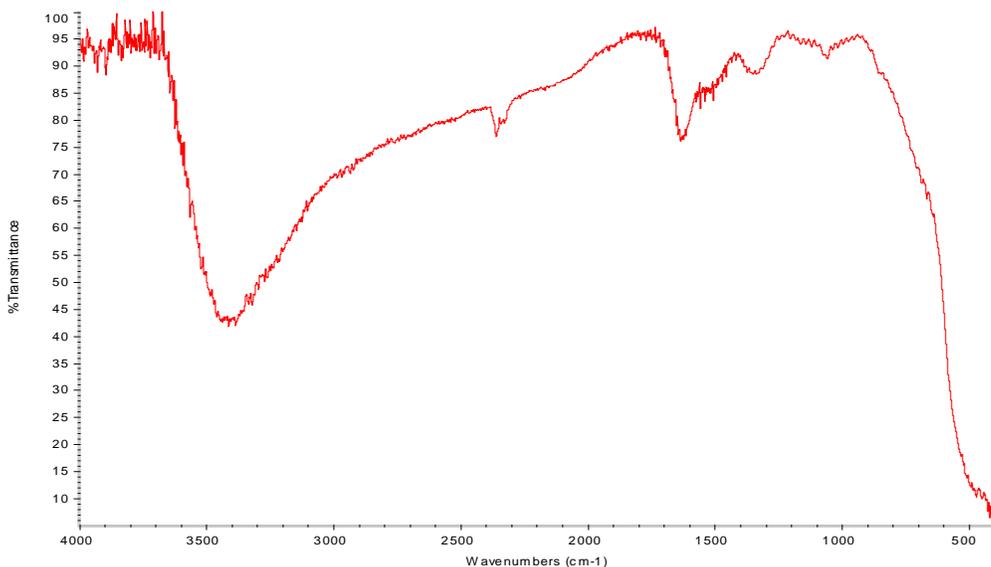


Figura 26. Espectro de IR, para muestras calcinadas a 700°C, durante un minuto, obtenidas por el método PCS.

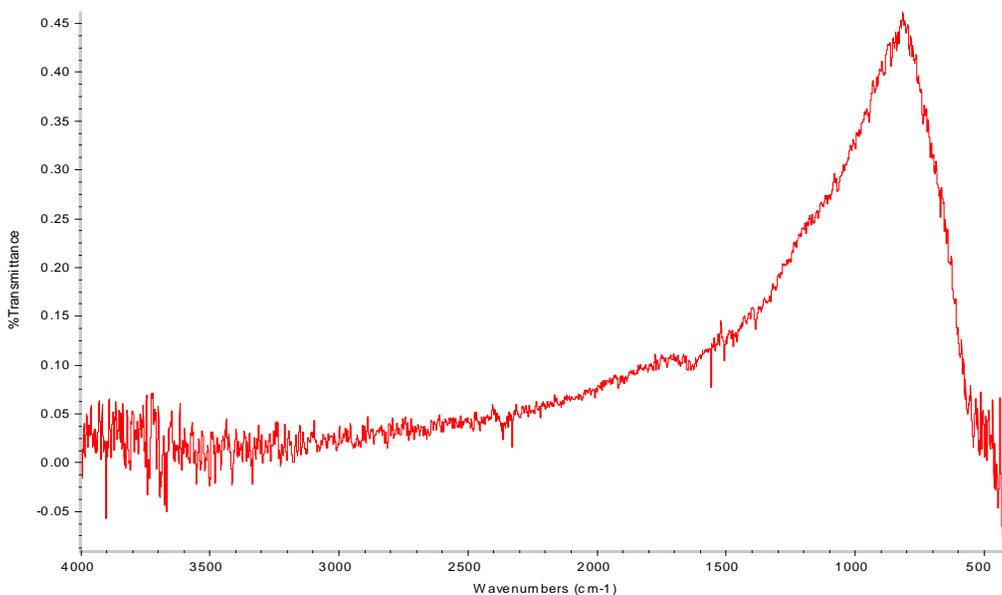


Figura 27. Espectro de IR de polvos GDC, obtenidos por PCS y calcinados a 700°C durante dos horas.

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido



Figura 28. Micrografía obtenida por MEB, de polvos de GDC preparados por el método de solución de complejos polimerizables, calcinados a 700°C durante dos horas.

La micrografía de la figura 28, muestra una resina porosa con aglomerados blandos con partículas de tamaño pequeño que hacen que resulte una fuerte interacción entre sí, dando lugar a la formación de agregados cristalinos para disminuir la energía superficial, un tamaño pequeño permitirá una densificación más rápida. Para disminuir los agregados fue necesario triturar, tamizar y moler por atrición en etanol.

4.3.3. Difracción de rayos x

El parámetro de red determinado a partir del difractograma de la figura 29, para los polvos obtenidos por el método de soluciones complejas polimerizables es $a: 5.4044\text{\AA}$, el cual fue calculado utilizando la ecuación 2 y corroborado con el programa X Powder12. Con densidad teórica de 7.2836 g/cm^3 concordante con la bibliografía consultada [Gil, 2006] y un tamaño de cristal de 6.0216\AA .

El valor calculado del parámetro de red confirma la presencia de una fase cristalina cúbica centrada en las caras, el valor de la densidad teórica indica una distribución

uniforme de los cristales; además el tamaño de cristal y la forma que tienen los picos en la base testifica que son polvos nanométricos.

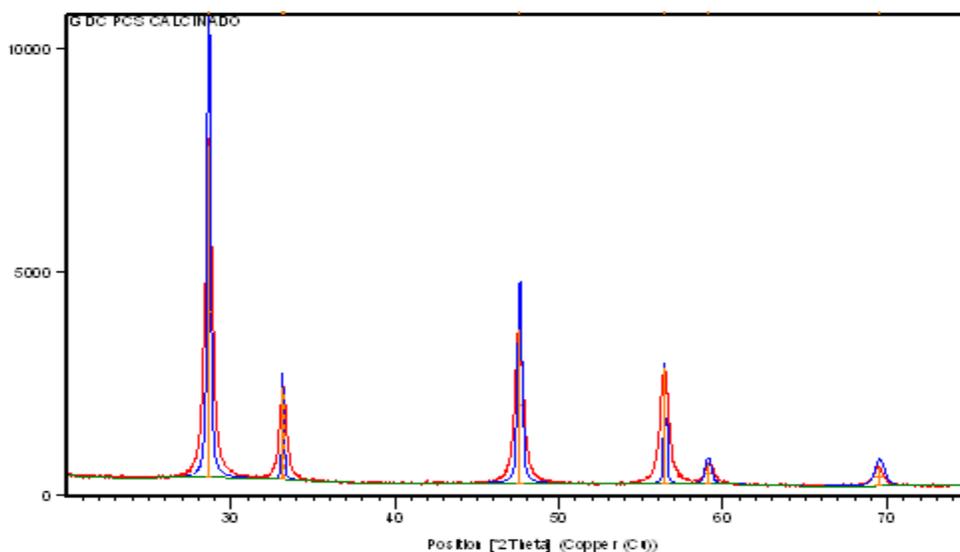


Figura 29. Difractograma de rayos x de polvos GDC, obtenidos por el método PCS y calcinados a 700°C durante dos horas.

4.4. Densidad de los compactos en verde obtenidos por ambos métodos

Los polvos fueron molidos por atrición, posteriormente conformados en forma de pastillas, para calcular la densidad aparente y realizar los estudios de densificación.

Tabla 2. Densidades de los compactos en verde de pastillas preparadas a partir de polvos calcinados, obtenidos por los métodos de coprecipitación y PCS.

Método	ρ g/cm ³	% de densidad relativa
Co-precipitación	4.2008	58.17
PCS	4.3827	60.17

Se puede observar en la tabla 2 que la muestra obtenida por el método de soluciones complejas polimerizables presenta mayor densidad en el compacto en verde, que la de coprecipitación.

Esto indica que en la compactación los granos obtenidos por soluciones complejas polimerizables se ordenan mejor, debido a la presencia de grano pequeño, aglomerados blandos y uniformes.

4.5. Densificación de los polvos conformados de óxido de cerio y gadolinio obtenidos por los métodos antes mencionados

Las pastillas obtenidas por ambos métodos, fueron sometidas a un estudio basado en la variación de la densidad con respecto a la temperatura. Los datos de densidad obtenidos en cada temperatura, se graficaron para encontrar la temperatura donde se alcanza la mayor densidad (tabla 3 y 4).

4.5.1. Densificación de GDC obtenido por coprecipitación

La muestra obtenida por coprecipitación con una densidad relativa inicial de 58.17%, ha alcanzado un 85.13% de su densidad teórica, después de ser tratada la muestra térmicamente a 1300°C durante 180 minutos con lo que se demostró que estas muestras necesitan temperaturas o tiempos superiores para alcanzar su máxima densidad (tabla 3).

Tabla 3. Evolución de densidades con respecto al cambio de temperatura.

T °C	800	900	1000	1100	1200	1300	1300	1300
ρ g/cm ³	4.2061	4.4695	4.7852	5.1355	5.288	6.0915	6.0967	6.0949

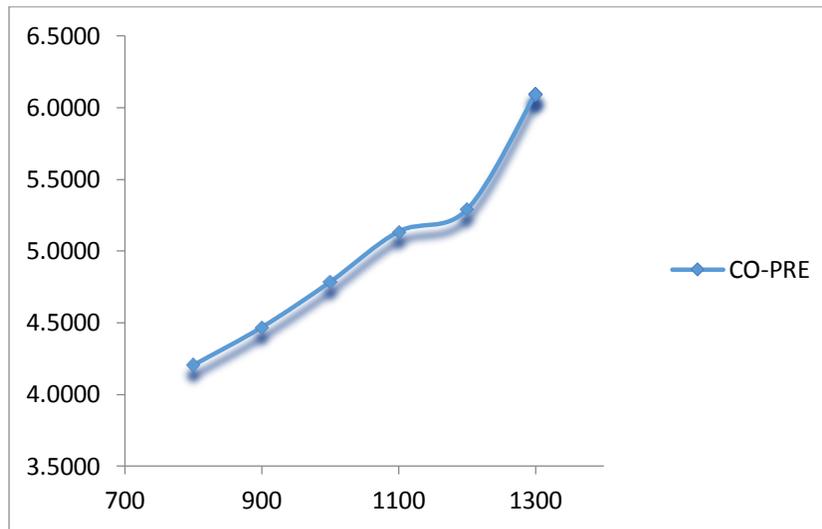


Figura 30. Gráfico de variación de las densidades con respecto al aumento de temperatura.

Este comportamiento de no alcanzar la densificación al 100%, puede ser originado debido a que los granos están muy aglomerados y duros; de tal manera que cuando se compacta el material en la pastilla no hay una distribución uniforme de granos debido a la dureza de los aglomerados, por lo tanto se requiere de un calentamiento a mayor temperatura para hacer desaparecer los espacios generados entre los granos. En la figura 30 se observa que el crecimiento de la densidad conforme aumenta la temperatura tiene un comportamiento lineal, en el rango de 800 a 1100°C es aquí donde desaparecen los poros de mayor tamaño, el comportamiento casi constante de 1100 a 1200°C indica que la porosidad es tan pequeña que a esa temperatura no es posible eliminarla por completo.

4.5.2. Densificación del GDC obtenido por PCS

Tabla 4. Evolución de densidades con respecto al cambio de temperatura.

T °C	800	900	1000	1100	1200	1300	1300	1300
ρ g/cm ³	4.3797	4.7957	5.5096	5.9077	6.1608	6.5163	6.5731	6.5731

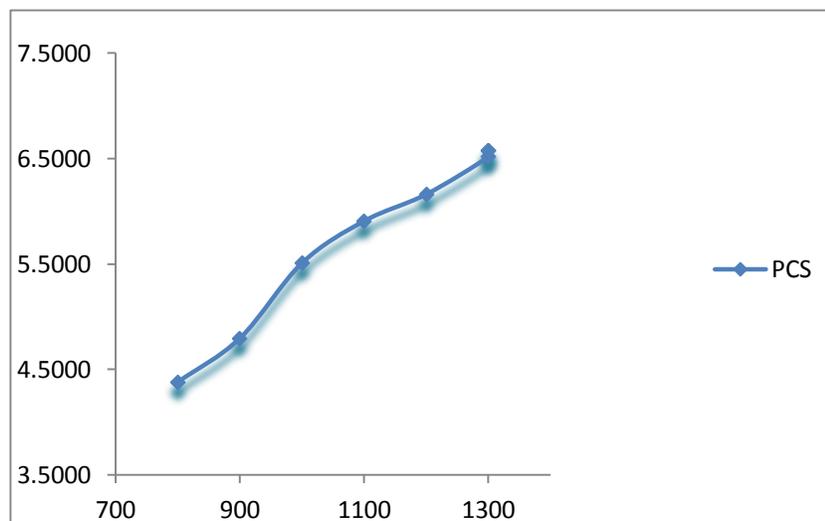


Figura 31. Gráfico de variación de las densidades con respecto al aumento de temperatura.

La muestra obtenida por PCS comparada con la de coprecipitación, tiene mayor densidad desde el compactado y se mantiene así durante todo el proceso de densificación; la densidad de la muestra obtenida por PCS después de haberla tratado a 1300°C durante tres horas alcanzó un 90.25% de la densidad teórica a pesar que los polvos obtenidos por PCS presentaban aglomerados de mayor tamaño, lo que confirma que son aglomerado blandos; en el gráfico de la figura 31 se observa que en el rango de temperaturas de 900 a 1000°C es donde se da el mayor aumento en la densidad, luego de 1000 a 1300°C el aumento es más leve y uniforme al aumentar la temperatura.

La mayor densificación del material obtenido por PCS está fuertemente relacionado con la distribución de tamaños de grano, cuanto menor es el tamaño

de grano, más estrecha es la distribución de poro en los compactos en verde y mejor será su fuerza de conducción en la contracción de los poros, por tanto, la densificación tendrá lugar de forma más rápida y homogénea. Las muestras obtenidas por ambos métodos no alcanzaron su máxima densidad a las temperaturas de tratamiento, pero las obtenidas por PCS alcanzan mayor densidad.

Una vez discutidos los resultados obtenidos, se determinó que el electrólito con las mejores condiciones morfológicas, fase cristalina y densificación es el óxido de cerio y gadolinio (GDC) obtenido por el método de soluciones complejas polimerizables. Por tanto para preparar el electrólito con bismuto como aditivo se seguirá el método antes mencionado.

4.6. Preparación de polvos de óxido de cerio y gadolinio puro y los que presentan Bismuto como aditivo



Figura 32. Muestras de GDC, GDC-Bi_{0.005}, GDC-Bi_{0.01}, GDC-Bi_{0.015} compactadas, antes de la sinterización.

Los compactos en verde son bastante frágiles y opacos, las muestras que contienen bismuto tienen color amarillo y se intensifica conforme aumenta la cantidad de bismuto (figura 32).

4.6.1. Densidad de los compactos en verde

Tabla 5. Densidades de muestras GDC, compactadas en verde, puras y con aditivo bismuto porcentajes en peso de 0.5, 1.0 y 1.5%.

Muestra	ρ g/cm ³	% de densidad relativa
GDC	4.6364	63.66
GDC-Bi _{0.005}	4.6007	63.89
GDC-Bi _{0.01}	4.1349	57.42
GDC-B _{0.015}	4.4216	61.40

En la tabla 5 se muestran las densidades de las pastillas antes de la sinterización y las densidades relativas de cada una de ellas, con base en los datos se esperaba que la muestra con 0.5% en peso de bismuto sea la que alcance la mayor densidad a menor temperatura, seguida de la que no contiene bismuto, luego la que contiene 1.5% en peso y por último la de 1.0% en peso de bismuto. El mayor valor de densidad relativa del GDC con 0.5% en peso de bismuto se debe a que tiene tamaño de grano pequeño y homogéneo.

4.6.2. Estudio de MEB para los compactos en verde

En la figura 33 se muestran las micrografías de las muestras de GDC puro y las que contienen bismuto. La muestra de GDC presenta tamaños de grano pequeño con aglomerados blandos en el interior y exterior. La muestra de GDC-Bi_{0.005} presenta aglomerados blandos en su interior y en la superficie se observa una distribución homogénea del tamaño de grano y de poro; la muestra con 1.0% de bismuto presenta menor tamaño de grano y distribución más homogénea en el interior y exterior. En la de GDC-Bi_{0.015} se observan aglomerados duros como se puede apreciar en la micrografía interna y externa con tamaños de granos pequeños y con huecos como porosidad.

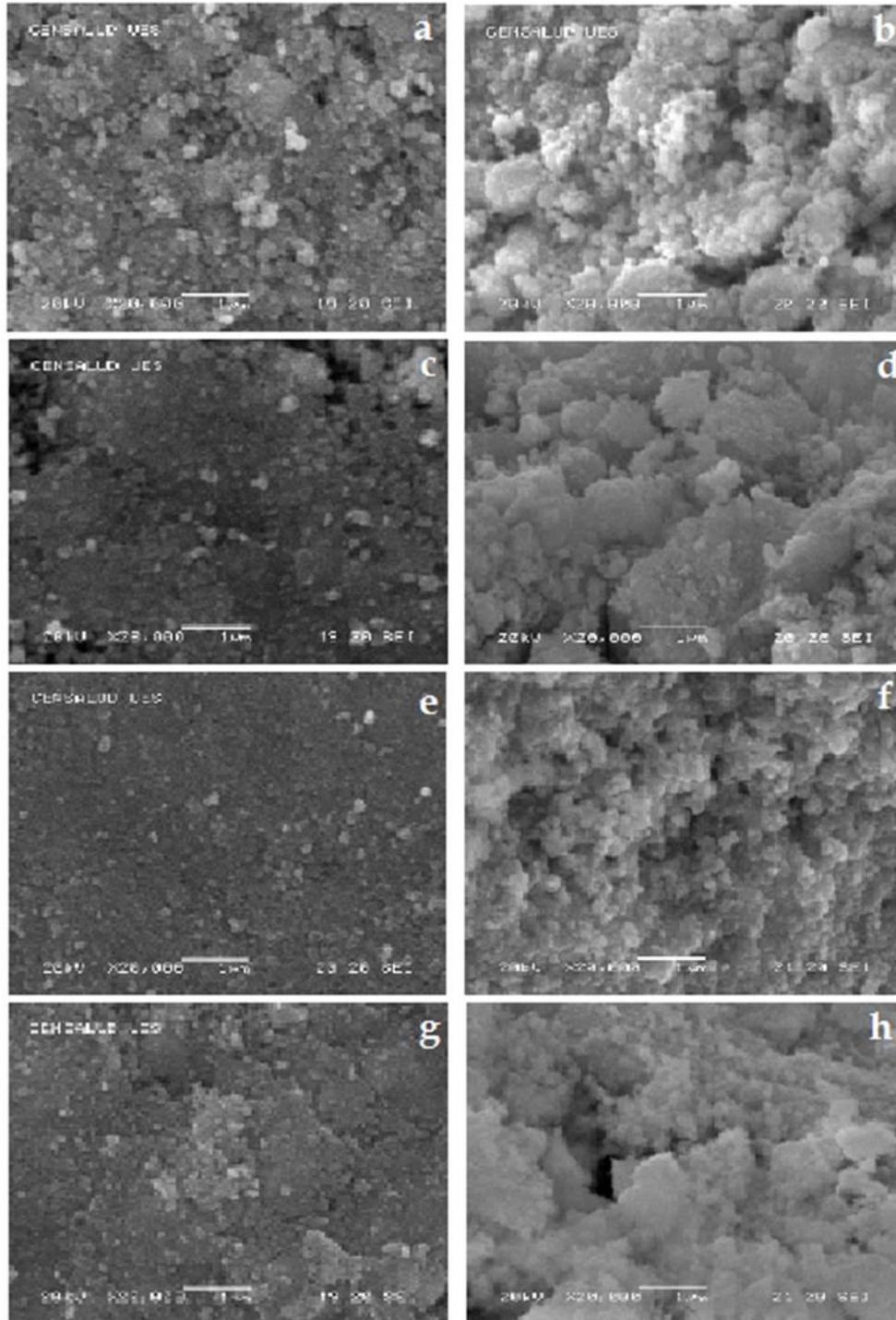


Figura 33. Micrografías de compactos en verde para las muestras a) GDC exterior y b) GDC interior, c) GDC-Bi_{0.005} exterior y d) GDC-Bi_{0.005} interior, e) GDC-Bi_{0.01} exterior y f) GDC-Bi_{0.01} interior; g) GDC-Bi_{0.015} exterior y h) GDC-Bi_{0.015} interior.

En todas las muestras estudiadas el método de preparación permite la obtención de compactos con tamaño de grano pequeño y para las primeras tres muestras el compactado provoca la formación de aglomerados blandos. En la muestra que contiene 1.5% en peso de bismuto cuando se compacto provoco la formación de aglomerados duros, comportamiento que podría estar relacionado con la cantidad de bismuto presente.

4.7. Densificación de muestra GDC puro y GDC con bismuto

El objeto de este estudio es comparar los resultados del GDC puro con los que tienen bismuto como aditivo, utilizando una mayor temperatura que en la primera densificación, con una parte de calentamiento isotérmico.

4.7.1. Muestra GDC puro

Tabla 6. Evolución de densidades con respecto al cambio de temperatura, para muestras GDC puro.

T °C	800	900	1000	1100	1200	1300	1300	1300	1400	1450
ρ g/cm ³	4.7521	5.1872	5.6058	5.9747	6.1816	6.6121	6.6682	6.6702	7.0312	7.1566

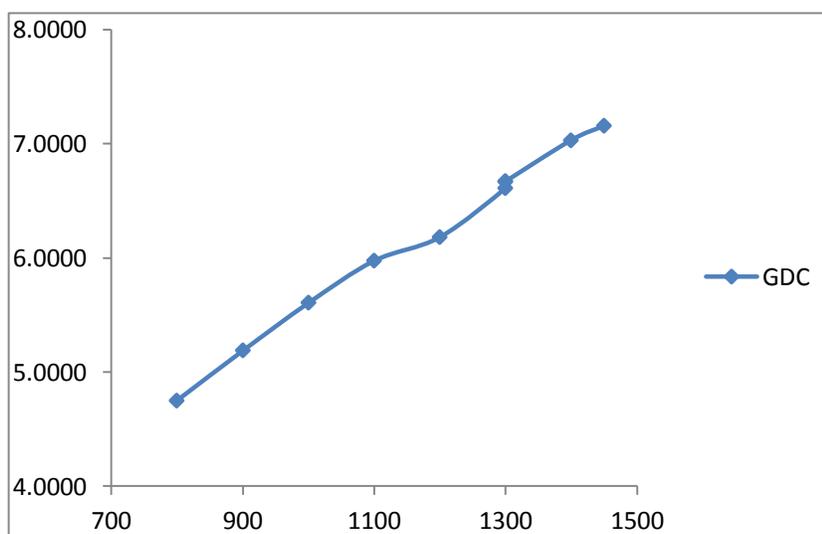


Figura 34. Variación de la densidad con respecto al aumento de temperatura, para muestras de GDC puro.

Las pastillas de GDC puro y las que tienen bismuto, fueron sometidas a este proceso para estudiar la variación de la densidad con respecto a la temperatura, con el objeto de observar el comportamiento isotérmico de la muestra a 1300°C se calentó en periodos de una hora tres veces a esta temperatura, continuando el calentamiento hasta una temperatura de 1450°C. En la tabla 6 se observa que el calentamiento isotérmico no es efectivo pues el aumento de densidad es mínimo; como se puede corroborar en el gráfico de la figura 34, la muestra de GDC alcanza su máxima densidad a los 1450°C y 60 minutos de calentamiento, pero la temperatura de co-sinterización recomendable es de 1350° para que sea compatible con los otros componentes de la celda.

4.7.2. Muestra de GDC con 0.5% en peso de bismuto

Tabla 7. Evolución de las densidades con respecto al cambio de temperatura, para muestras GDC-Bi_{0.005}.

T °C	800	900	1000	1100	1200	1300	1300	1300	1400	1450
ρ g/cm ³	4.8356	5.003	5.2797	5.3551	5.7119	5.8021	5.9869	5.9869	6.2901	6.3401

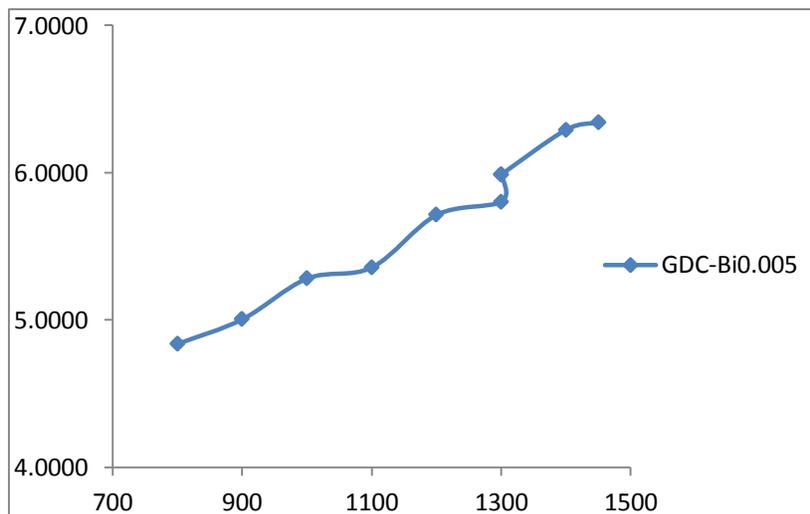


Figura 35. Gráfico de aumento de las densidades con respecto a la temperatura, GDC-Bi_{0.005} obtenida por PCS.

En la figura 35, se observa el comportamiento del aumento de densidad de la muestra GDC-Bi_{0.005}, los datos de la tabla 7 muestran un cambio gradual de la densidad con la temperatura, la densificación isotérmica no es efectiva porque no hay cambio apreciable de densidad, incluso se mantiene constante y no alcanza su mayor densidad a los 1450°C.

El comportamiento de esta muestra se debe a que el bismuto no se incorpora en la red cristalina, si no que se evapora, en lugar de mejorar el proceso de densificación, provoca pérdida de masa y formación de poros, lo que implica mayor temperatura de calentamiento para eliminar dichos poros y es una desventaja para su aplicación como electrólito.

4.7.3. Muestra de GDC con 1.0% en peso de bismuto

Tabla 8. Evolución de densidades con respecto al cambio de temperatura, para muestras de GDC-Bi_{0.01}.

T °C	800	900	1000	1100	1200	1300	1300	1300	1400	1450
ρ g/cm ³	4.6938	5.0004	5.2678	5.4352	5.9585	7.0066	7.0692	7.0633	7.0633	7.0588

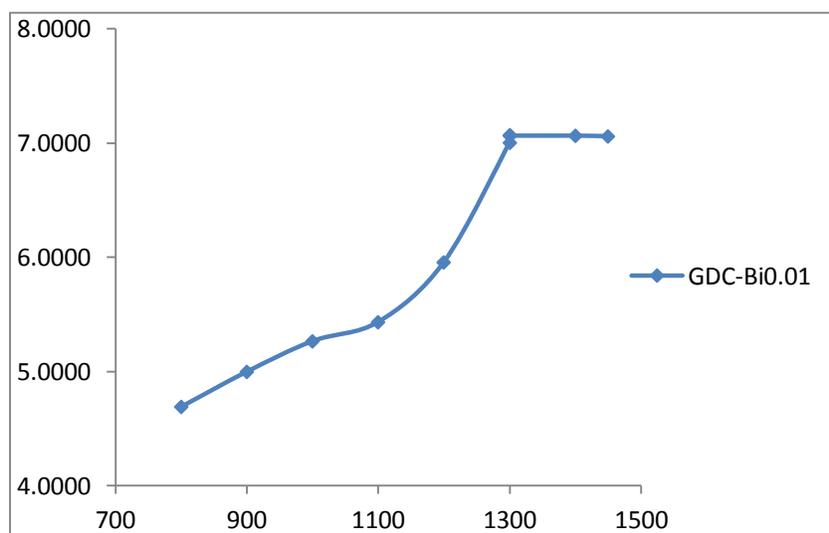


Figura 36. Gráfico de aumento de las densidades con respecto a la temperatura, para muestras GDC-Bi_{0.01} obtenidas por PCS.

En la tabla 8 se observa que la muestra GDC-Bi_{0.01} alcanza la mayor densidad a 1300°C durante el calentamiento isotérmico de tres horas y se mantiene hasta 1400°C. Observando el gráfico de la figura 36 podemos ver que, después del tratamiento isotérmico la muestra sufre un fenómeno de disminución de densidad. La adición de bismuto que permite una reducción de la temperatura de sinterización aproximadamente de 150°C, esto se debe a una buena distribución del bismuto generado por la porosidad homogénea que adopta el material durante el prensado, el bismuto provoca una densificación vía fase líquida, más eficiente y a menores temperaturas; por lo que se propone una temperatura ideal de 1350°C para la co-sinterización con los otros componentes de la celda. La disminución en la densidad a temperaturas mayores de 1400°C se debe a que parte del Bi₂O₃ disuelto en la red se evapora formando huecos.

4.7.4. Muestra de GDC con 1.5% en peso de bismuto

Tabla 9. Evolución de densidades con respecto al cambio de temperatura, para muestras GDC-Bi_{0.015} obtenida por PCS.

T °C	800	900	1000	1100	1200	1300	1300	1300	1400	1450
ρ g/cm ³	4.8555	4.9772	5.0427	5.2064	5.7764	6.2662	6.2992	6.2893	6.3791	6.6449

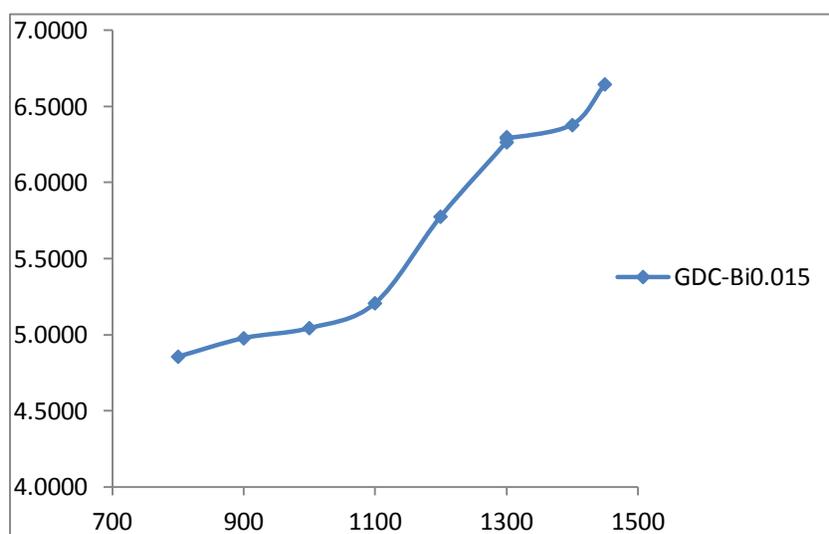


Figura 37. Gráfico de aumento de las densidades con respecto a la temperatura, para muestras GDC-Bi_{0.015} obtenidas por PCS.

En el gráfico de la figura 37 se observa que durante el calentamiento de 1000 a 1300°C el proceso se ve favorecido, así también en el calentamiento isotérmico, pero al calentar a 1300°C tres horas la densidad disminuye, al seguir el proceso no isotérmico aumenta nuevamente; en la tabla 9 se observa que la muestra no alcanzó su máxima densidad a 1450°C. Aunque al inicio el compacto en verde presentó mayor densidad que la de GDC puro, en este caso la presencia de bismuto no favoreció una menor temperatura de densificación, esto debido a que durante el compactado no hubo una buena adherencia entre los aglomerados por ser de naturaleza dura provocando la formación de grandes huecos; lo que conlleva a una volatilización abrupta del Bi_2O_3 disuelto en la red GDC, formando más huecos y disminuyendo la densidad. Según los resultados para alcanzar la densidad esperada es necesario calentar a temperaturas mayores de 1450°C para poder eliminar los huecos.

4.8. Sinterización con calentamiento continuo de las muestras puras de óxido de cerio y gadolinio y con bismuto como aditivo.

Después de realizar la densificación de todas las muestras de óxido de cerio y gadolinio puro y las que presentaban bismuto como aditivo, se establece que la temperatura idónea para llevar a cabo la sinterización es de 1350°C durante una hora.

Tabla 10. Densidades de muestras GDC puras y con diferentes porcentajes de bismuto, sinterizadas a 1350°C, durante 60 minutos.

Muestra	ρ g/cm ³	% de densidad relativa
GDC	5.3942	74.06
GDC-Bi0.005	5.7792	80.25
GDC-Bi0.01	7.1942	99.90
GDC-Bi0.015	6.3754	88.53

Como se observa en la tabla 10, la muestra que ha alcanzado la densidad más alta es la que contiene 1.0% en peso de bismuto con una densidad relativa de 99.90% comparada con la de GDC puro y las otras que contienen bismuto, este valor concuerda con los consultados en las referencias bibliográficas, lo que demuestra que la adición de 1.0% de bismuto es la cantidad óptima para disminuir la temperatura de sinterización, además nos muestra que el GDC puro, es posible aplicarlo como electrolito pero sinterizándolo con calentamiento no continuo.

4.9. Caracterización de las muestras sinterizadas de GDC puro y con bismuto como aditivo

Con el objeto de ahorrar tiempo y por la falta de espacio para llevar a cabo la caracterización completa en esta etapa, se analizó con Microscopía Electrónica de Barrido todas las muestras sinterizadas; la caracterización por difracción de rayos x (DRX) y las propiedades eléctricas fueron determinada solo para la muestra de óxido de cerio con gadolinio puro y la que contiene 1.0% en peso de bismuto como aditivo.

4.9.1. Microscopía electrónica de barrido

En la figura 38 se muestran las micrográficas del exterior e interior de las muestras sinterizadas de GDC puro y las que contienen bismuto. La muestra que no contiene bismuto presenta tamaños promedio de grano de 215 nm y pocos aglomerados, además bastantes huecos que no han sido eliminados durante la sinterización; la que contiene 0.5% en peso de bismuto en su exterior presenta una distribución de tamaños de grano (~330nm) homogénea y pocos aglomerados, mientras que en su interior se observa un aumento de aglomerados.

La de GDC-B_{0.01} presenta tamaños de grano (~157nm) y poro más pequeños y homogéneos con aglomeración baja en el interior y en la superficie. La que

contiene 1.5% tiene granos de 245 nm y fisuras entre los aglomerados duros en el exterior, en el interior se observan huecos grandes.

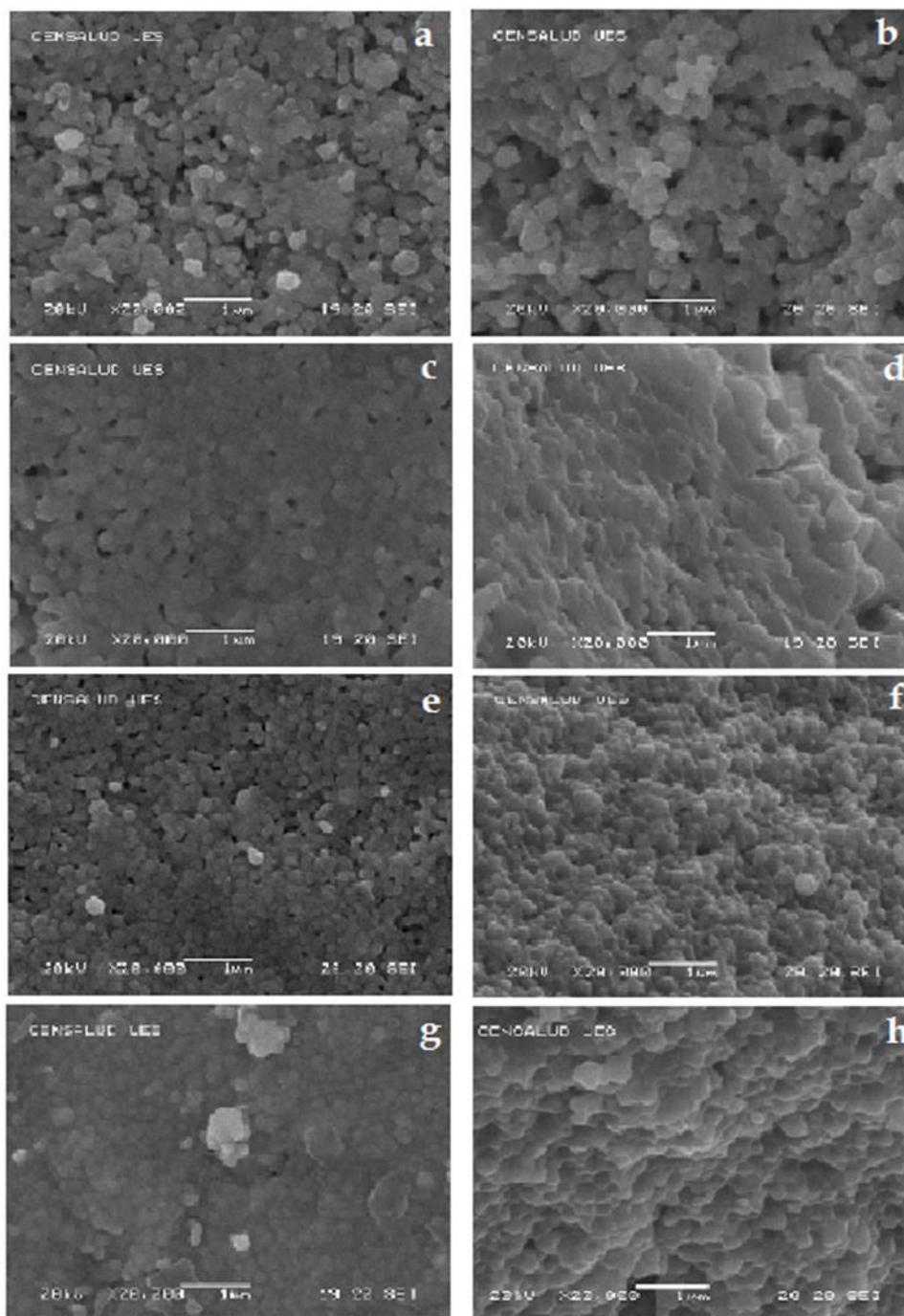


Figura 38. Micrografías de compactos sinterizados para las muestras a) GDC exterior y b) GDC interior, c) GDC-Bi_{0.005} exterior y d) GDC-Bi_{0.005} interior, e) GDC-Bi_{0.01} exterior y f) GDC-Bi_{0.01} interior; g) GDC-Bi_{0.015} exterior y h) GDC-Bi_{0.015} interior.

Todas las muestras obtenidas presentan tamaños de grano pequeño, la de GDC puro y las que contienen 0.5 y 1.5% en peso de bismuto presentan poros que no se logran eliminar durante la temperatura de sinterización producto de la presencia de aglomerados duros, lo que no permitió alcanzar su máxima densidad.

La que contiene 1.0% de bismuto es la que tiene los tamaños de grano más pequeños y con distribución homogénea, este resultado concuerda con el valor de densidad relativa obtenida para el sinterizado, demostrando una vez más que esta es la cantidad óptima de bismuto que permite mejorar el proceso de sinterización.

4.9.2. Difracción de rayos x

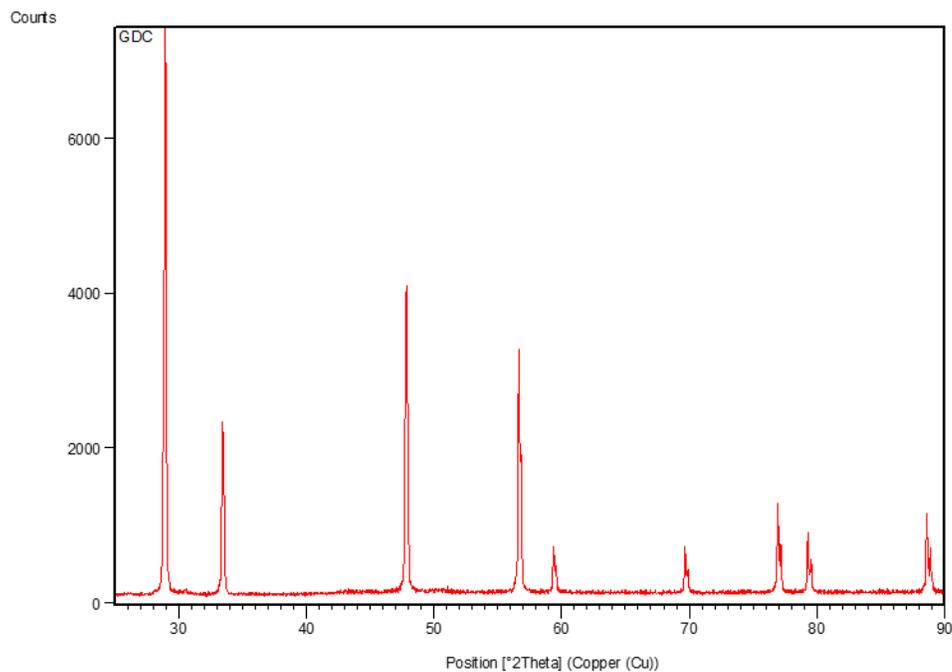


Figura 39. Difractogramas de la muestra GDC puro, sinterizada a 1350°C, durante 60 minutos.

Los picos en el difractograma de la figura 39, aparecen a los mismos ángulos que en los polvos calcinados, como se comprueba con el parámetro de red $a: 5.3883\text{\AA}$ y la densidad teórica 7.3492g/cm^3 . Los picos son más estrechos en la base, lo que indica un aumento en el tamaño de cristal a 7.2240\AA , por lo que se establece por comparación que la estructura cristalina se mantiene.

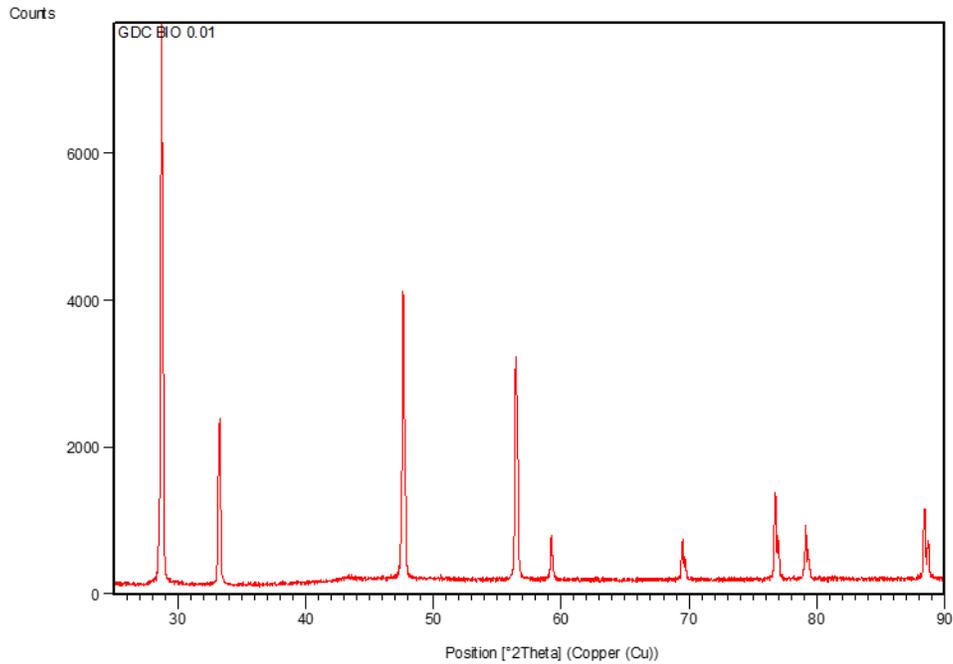


Figura 40. Difractogramas de la muestra GDC-Bi_{0.01}, sinterizada en a 1350°C, durante 60 minutos.

La muestra estabilizada con 1.0% en peso de bismuto, presento un desplazamiento mínimo hacia la izquierda (figura 40) con respecto a la muestra que no contiene bismuto, por ejemplo para el pico de mayor intensidad en el difractograma de GDC, este aparece a 2θ : 28.6092° y para la muestra estabilizada con bismuto a 2θ : 28.5092°, el parámetro de red de la muestra que contiene 1.0% de bismuto es: 5.3787Å bastante parecido al de cerio estabilizado con gadolinio puro, con un tamaño de cristal de 7.1129Å y densidad teórica de 7.3886g/cm³.

El desplazamiento en los picos pudo haber sido provocado por una pequeña deformación del cristal y también por la forma en que se colocó la pastilla en el portamuestra cuando se realizó el análisis. La presencia del catión Bi³⁺ en la red con mayor radio ($r = 1.17\text{Å}$) que el Ce⁴⁺ ($r = 0.97\text{Å}$), favorece la formación de huecos en la red y el transporte de iones óxido; observando su parámetro de red podemos decir que la fase cristalina se mantiene, lo que confirma que el Bi₂O₃ se ha disuelto en la red cristalina, formado el óxido mixto CeO₂-Gd₂O₃-Bi₂O₃.

4.9.3. Propiedades eléctricas

4.9.3.1. Conductividad eléctrica a temperatura ambiente

Se determinó la resistencia eléctrica a las muestras de GDC y GDC-Bi_{0.01} a temperatura ambiente, en un lapso corto de tiempo y la variación con respecto al cambio de temperatura.

Tabla 11. Voltaje y corriente usadas, para la determinación de la resistencia de la muestra GDC.

V(Volts)	δV	I(1*10 ⁻⁶ A)	$\delta I(1*10^{-3}$ A)	R(Ohms)	$\Delta r(\text{Ohm})$
0.175617	0.0001	0.0153	0.0001	11478235.3	81557.0934

Tabla 12. Voltaje y corriente usadas, para la determinación de la resistencia de la muestra GDC-Bi_{0.01}

V(Volts)	δV	I(1*10 ⁻⁶ A)	$\delta I(1*10^{-6}$ A)	R(Ohms)	$\Delta r(\text{Ohm})$
0.169879	0.0001	0.0130	0.0001	13067615.4	108212.426

Como se puede ver en las tablas 11 y 12 las muestras del electrolito presentan una alta resistencia eléctrica total a temperatura ambiente y la muestra estabilizada con bismuto presenta mayor resistencia eléctrica. Característica que es idónea para este tipo de materiales cuando se aplican como electrolito en celdas de combustible de óxido sólido, sin olvidar que el electrolito es un conductor iónico.

4.9.3.2. Conductividad a diferentes temperaturas

Muestra GDC

Tabla 13. Voltaje y corriente usadas, para la determinación de la resistencia de la muestra GDC, a diferentes temperaturas.

T (°C)	V(Volts)		δV	I(1*10 ⁻³ A)	$\delta I(1*10^{-3} A)$	R(Ohm)	$\delta R(Ohm)$
51.4	0.150720		0.0001	0.0072	0.0001	20933.3333	304.6296
82	0.131672		0.0001	0.0169	0.0001	7791.2426	52.0191
139	0.103386		0.0001	0.0257	0.0001	4022.8015	19.5439

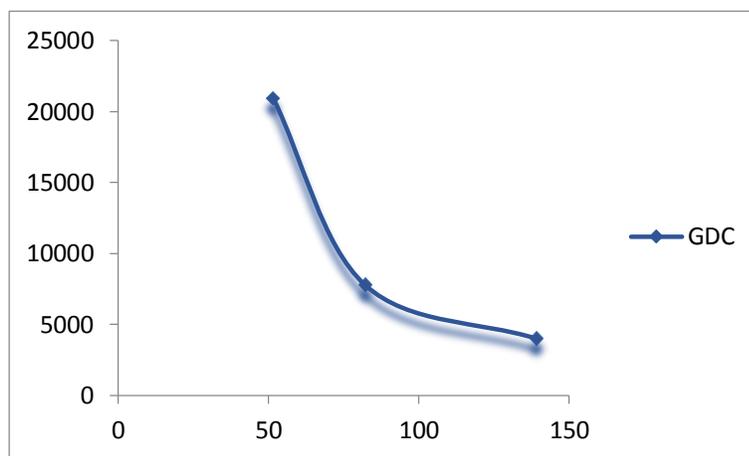


Figura 41. Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura para muestra GDC.

Observando los resultados de la tabla 13 podemos ver que con el aumento de temperatura la resistencia de la muestra al paso de corriente se ve disminuida a gran escala. Este comportamiento es favorable para la aplicación de este material como electrólito, al aumentar la temperatura hasta 500°C esperamos una resistencia cercana a cero como se puede ver la tendencia del gráfico de la figura 41, es decir que no haya conducción electrónica, si no, iónica.

Muestra GDC-Bi_{0.01}

Tabla 14. Voltaje y la corriente usadas, para la determinación de la resistencia de la muestra GDC-Bi_{0.01}, a diferentes temperaturas.

T (°C)	V(Volts)	δV	I(1*10 ⁻³ A)	$\delta I(1*10^{-3} A)$	R(Ohm)	$\delta R(Ohm)$
48.3	0.073614	0.0001	0.0109	0.0001	6753.5779	71.1337
85.9	0.018459	0.0001	0.0118	0.0001	1564.3220	21.7315
148.8	0.009468	0.0001	0.0121	0.0001	782.4793	14.7312

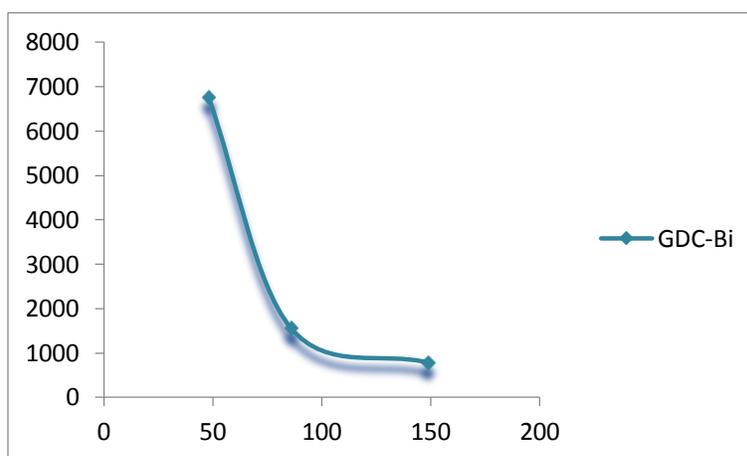


Figura 42. Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura para muestra GDC-Bi_{0.01}.

En la tabla 14, se pueden observar la disminución brusca de la resistencia al paso de corriente eléctrica con el incremento de la temperatura. La tendencia en el gráfico de la figura 42 es similar al de la muestra GDC puro, pero según estos resultados se puede deducir que la resistencia cercana a cero se puede alcanzar a menor temperatura para la muestra de GDC-Bi_{0.01}; esto permitiría reducir la temperatura de operación de la celda de combustible de óxido sólido si se logra una conducción iónica óptima a esta temperatura.

4.10. Obtención por triplicado del electrolito GDC-Bi_{0.01} para demostrar la repetitividad de sus propiedades

La muestra de GDC-Bi_{0.01} es la que alcanza una mayor densidad a menor temperatura; por lo que, se considera la óptima para llevar a cabo la co-sinterización con los otros componentes de la celda ánodo/cátodo, esta presenta tamaños de grano y poro pequeños con distribución homogénea.

También los resultados de difracción de rayos X demuestran que se obtiene la misma fase cristalina en el GDC-Bi_{0.01}, a pesar de tener un desplazamiento insignificante con respecto al GDC puro. Presento valores de resistencia al paso de corriente menores a los del GDC puro que podría permitir bajar la temperatura de operación de la celda, si a esa temperatura es posible la conducción iónica, por lo tanto, se elige la composición (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95})_{0.99}Bi_{0.01} según cálculos realizados para obtener esta estequiometría.

La identificación de fases de las muestras sinterizadas se realizó por DRX, las propiedades eléctricas por el método de las cuatro puntas al igual que en los casos anteriores, también se presenta las densidades de los compactos en verde y sinterizados. No se menciona los estudios previos a la sinterización pues, ya se estudió en los ensayos donde se eligió al GDC-Bi_{0.01} como el mejor material con las propiedades adecuadas para su aplicación en celdas de combustibles.

4.10.1. Densidad del compacto en verde

Tabla 15. Densidad de pastillas de GDC-Bi_{0.01}, obtenidas por PCS, compactadas por prensado uniaxial.

Muestra	ρ g/cm³	% de densidad relativa
M inicial	4.1349	57.42
M1	4.0529	56.28
M2	4.1085	57.05
M3	4.1625	57.80
Promedio	4.1147	57.14

4.10.2. Densidad del sinterizado

Tabla 16. Densidad de pastillas de GDC-Bi_{0.01}, obtenidas por PCS y sinterizadas a 1350°C durante 60 minutos.

Muestra	ρ g/cm³	% de densidad relativa
M inicial	7.1942	99.90
M1	7.1373	99.11
M2	7.0359	97.70
M3	7.1278	98.98
Promedio	7.1238	98.92

4.10.3. Confirmación de estructura cristalina

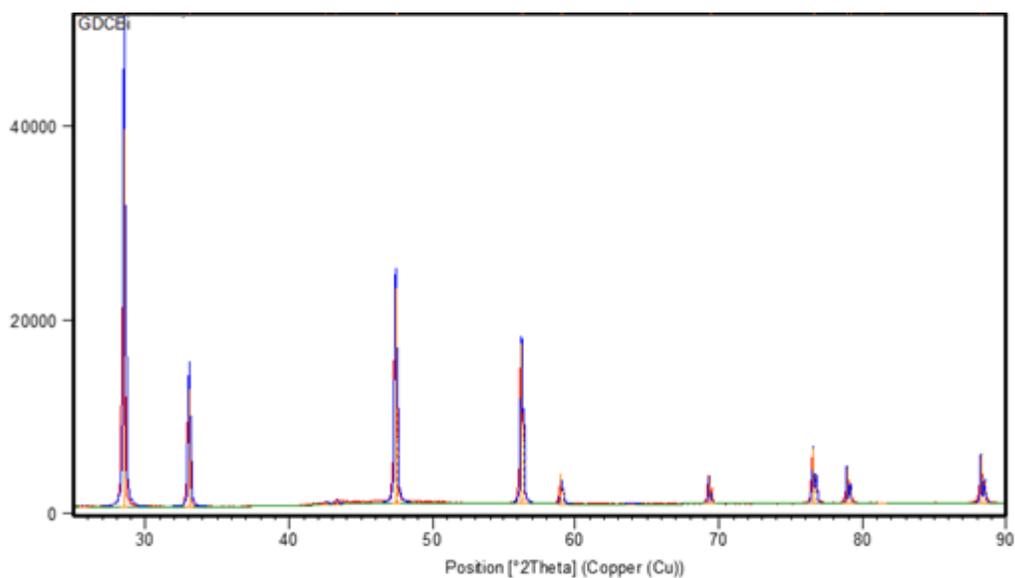


Figura 43. Difractogramas de la muestra GDC-Bi_{0.01}, sinterizada a 1350°C, durante 60 minutos, repetición 1.

Parámetro de red $a = 5.4218\text{Å}$, densidad teórica de 7.2139g/cm^3 , y tamaño de cristal de 20.6394Å , para la muestra del difractograma de la figura 43.

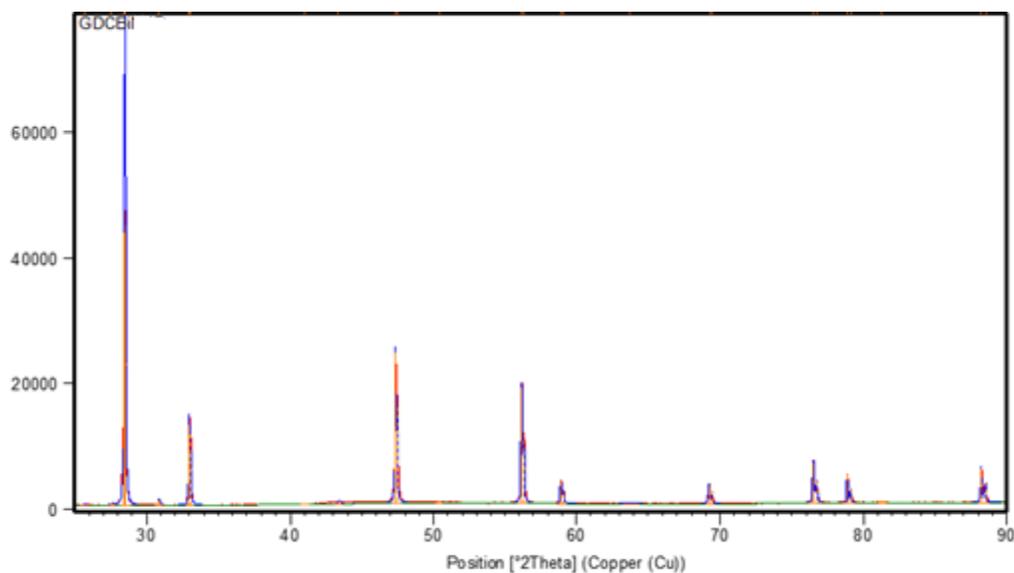


Figura 44. Difractogramas de la muestra GDC-Bi_{0.01}, sinterizada a 1350°C, durante 60 minutos, repetición 2.

Parámetro de red $a = 5.4230\text{Å}$, densidad teórica de 7.2091g/cm^3 y tamaño de cristal de 9.0345Å , para la muestra del difractograma de la figura 44.

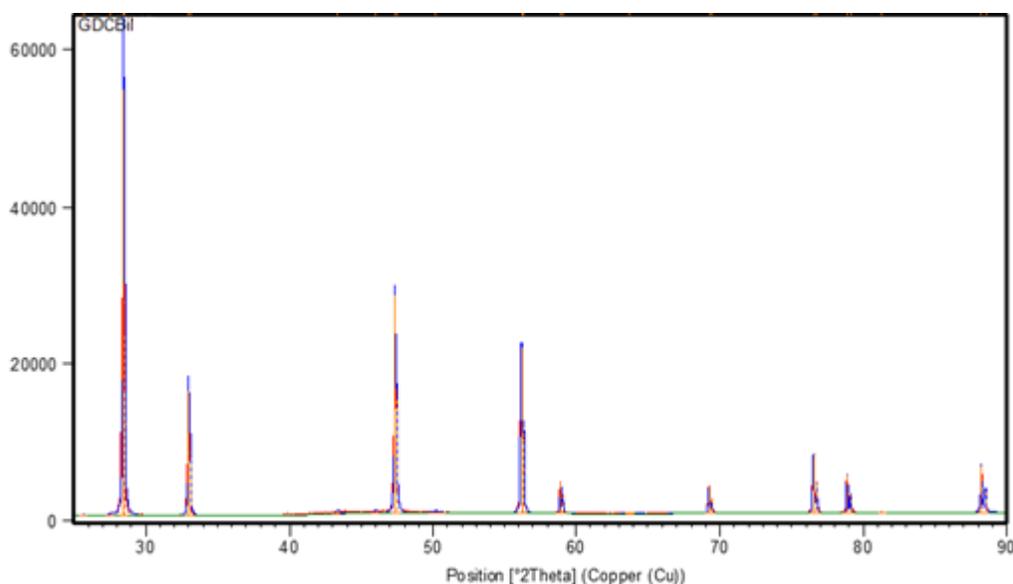


Figura 45. Difractogramas de la muestra GDC-Bi_{0.01}, sinterizada a 1350°C, durante 60 minutos, repetición 3.

Parámetro de red $a = 5.4210\text{Å}$, densidad teórica de 7.1812g/cm^3 y tamaño de cristal de 13.1656Å , para la muestra del difractograma de la figura 45.

Como podemos observar los resultados obtenidos en las repeticiones, la densidad de los compactos en verde es del 56 al 57% y para los sinterizados del 97 al 99% estos concuerdan con los obtenidos para la muestra de referencia; los picos en el difractograma de rayos x aparecen a los mismos ángulos para las repeticiones, al igual que en la muestra inicial, solamente difieren los tamaños de cristal esto se debe a la ubicación de la pastilla en el portamuestra durante el análisis.

4.11. Determinación de resistencia eléctrica

Tabla 17. Voltaje y corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 1, a diferentes temperaturas.

T (°C)	V(Volts)	δV	I($1 \cdot 10^{-3}$ A)	$\delta I(1 \cdot 10^{-3}$ A)	R(Ohm)	$\delta R(\text{Ohm})$
48.6	0.0557793	0.0001	0.0111	0.0001	5025.16216	54.280740
98.3	0.0678892	0.0001	0.0234	0.0001	2901.24786	16.671999
156.1	0.0595637	0.0001	0.0287	0.0001	2075.39024	10.715645

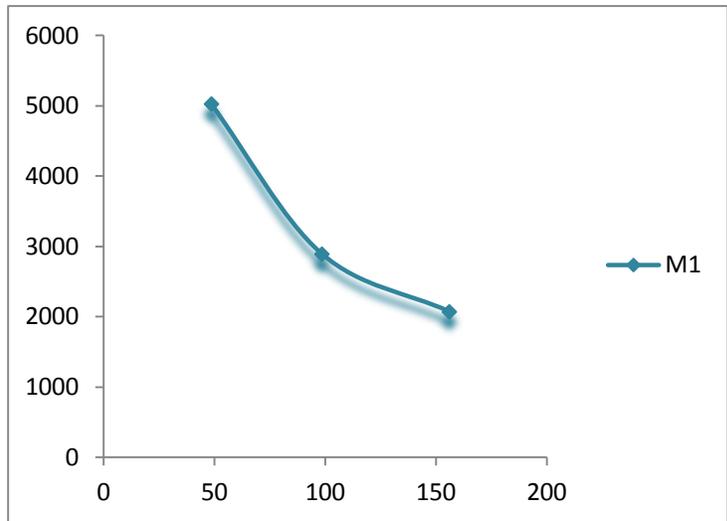


Figura 46. Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura, repetición 1.

Tabla 18. Voltaje y corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 2, a diferentes temperaturas.

T (°C)	V(Volts)	δV	I($1 \cdot 10^{-3}$ A)	$\delta I(1 \cdot 10^{-3}$ A)	R(Ohm)	$\delta R(\text{Ohm})$
46.6	0.052492	0.0001	0.0108	0.0001	4860.37037	54.262689
93.3	0.057425	0.0001	0.0271	0.0001	2119.00369	11.509239
156.4	0.059785	0.0001	0.0295	0.0001	2026.61017	10.259695

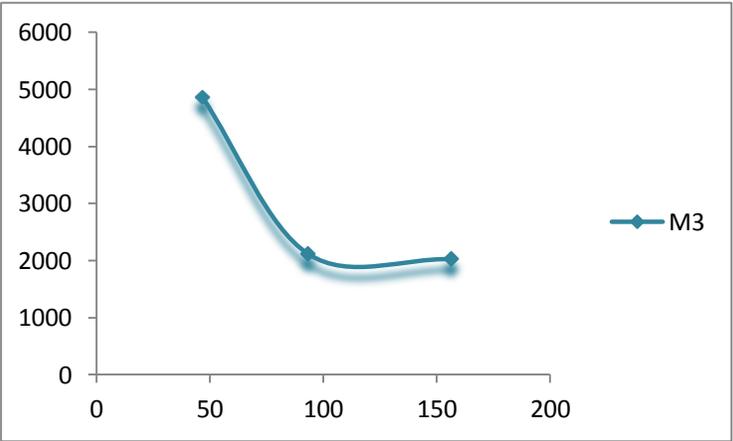


Figura 47. Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura, repetición 2.

Tabla 19. Voltaje y corriente usados, para la determinación de la resistencia de la repetición 3, a diferentes temperaturas.

T (°C)	V(Volts)	δV	I($1 \cdot 10^{-3}$ A)	$\delta I(1 \cdot 10^{-3}$ A)	R(Ohm)	$\delta R(\text{Ohm})$
50.7	0.057921	0.0001	0.0111	0.0001	5218.10811	56.018992
103.3	0.056351	0.0001	0.0245	0.0001	2300.04082	13.469554
155.7	0.065386	0.0001	0.0289	0.0001	2262.49135	11.288897

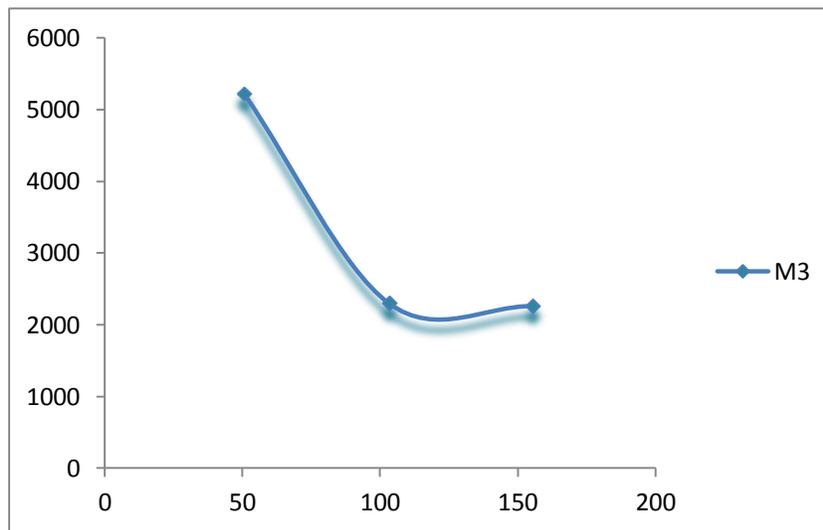


Figura 48. Disminución de la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura, repeticón 3.

Todas las muestras obtenidas han presentado alta resistencia al paso de la corriente eléctrica y una disminución de esta con el aumento de la temperatura (tablas 17, 18 y 19) (figuras 46, 47 y 48), resultados que coinciden con los iniciales.

5. CONCLUSIONES

- ✓ El método de coprecipitación permite obtener polvos muy finos, con aglomerados blandos, que se eliminan fácilmente en el tamizado y molienda. A pesar de esto los óxidos obtenidos por este método no alcanzan su mayor densidad a temperaturas menores de 1400°C, lo que no permitiría una co-sinterización con el ánodo y el cátodo.
- ✓ Con el método de soluciones complejas polimerizables es posible obtener una resina bastante porosa, pero que al calcinar, tamizar y moler se convierte en un polvo fino con granos de tamaño nanométrico, lo que permite una buena compactación y densificación a menores temperaturas.
- ✓ Las muestras obtenidas por soluciones complejas polimerizables, presentan mayores densidades desde la compactación y sigue la tendencia durante toda la densificación, en contraste con la bibliografía (Gil, 2006), que reporta una mayor densidad para muestras obtenidas por coprecipitación.
- ✓ Se eligen como electrólito al óxido de cerio y gadolinio (GDC) sinterizado a 1400°C una hora con calentamiento no continuo o 1350°C con tres horas de calentamiento continuo y el que contiene 1.0% en peso de bismuto sinterizado a 1350°C una hora con calentamiento continuo. Ambos presentan una distribución homogénea de tamaño de grano, siendo más evidente en la que contiene bismuto, sus patrones de difracción de rayos x son idénticos, también sus densidades son similares a las reportadas en la bibliografía.
- ✓ Se ha elegido como temperatura ideal de co - sinterización 1350°C durante una hora con calentamiento continuo, con enfriamiento lento para que no haya deformación de la celda.

- ✓ El bismuto provoca que la resistencia de la muestra disminuya al aumentar la temperatura, esta determinación no permite hacer conclusiones sobre la conductividad iónica de la muestra, pues solo nos indica la resistencia al paso de electrones en el electrolito y no la capacidad de transportar iones óxido (O^{2-}).

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Para el método de coprecipitación, se recomienda una precipitación lenta con agitación vigorosa y constante, para obtener partículas de tamaño nanométricos, como se demostró con el patrón de rayos x.
- ✓ En el método soluciones complejas polimerizables, es importante dejar que el gel se deshidrate casi por completo a 80°C, subir lentamente la temperatura a 130°C para que la combustión no sea muy violenta. Si se trata de la muestra que contiene bismuto la calcinación debe ser de dos horas o más, para asegurar una total eliminación de la materia orgánica, pues en estas muestras es más difícil eliminar la materia orgánica.
- ✓ Se recomienda una temperatura de co-sinterización con el ánodo y cátodo de 1350°C durante una hora, temperatura y tiempo con los cuales se alcanza la densidad optima del GDC-Bi_{0.01}. Es posible que el calentamiento haya sido muy lento provocando un aumento en el tamaño de grano, por lo cual es ideal agilizar el calentamiento durante la sinterización y es necesario contar con un molino de bolas de ágata para disminuir el tamaño de partícula desde el inicio de la síntesis.
- ✓ La resistencia al paso de corriente eléctrica se debe de calcular a temperaturas mayores, hasta encontrar la temperatura donde la resistencia eléctrica es estable y cercana a cero.
- ✓ Es necesario realizar una caracterización de la conductividad iónica de la muestra, porque esta propiedad es la que permite conocer si el material puede ser aplicado como electrólito y gestionar a tiempo todos los equipos, materiales y reactivos necesarios para la obtención de estos materiales.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ Ávila-Paredes, H. J. "Conducción eléctrica en electrolitos sólidos con estructura cristalina tipo fluorita", *Ide@s CONCYTEG*, 6 (72), pp. 739-759. 2011.
- ✓ Hino R., Haga K., Aita H., Sekita K., On hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam, 233: 363-375, 2004.
- ✓ Peña M., Pérez C., Ruiz M., Marrero L., Nuñez C., Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), 102(4) 5-14, 2006.
- ✓ Gil Vanesa, Preparación y Caracterización de Materiales Cerámicos Para su uso como componentes: Electrolito, Ánodo Y Cátodo, en Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia. Estudio de sus Compatibilidades. Tesis doctoral, España, 2006.
- ✓ http://ciencia.nasa.gov/science-at-nasa/2003/18mar_fuelcell/
- ✓ Strickler D., Carlson N., *J. Am. Ceram Soc.*, 47, 122 - 127, 1964.
- ✓ Peña J. Martínez, Marrero D. López, Pérez-Coll, P., *Electrochim. Acta*, DOI: 10.1016/j.electacta.09.004, 2006.
- ✓ Watanabe A., Drache M., Wignacourt J., *Solid State Ion.* 67, 25-28, 1993.
- ✓ Marrero D. López, Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna, (Tenerife) España, 2006.
- ✓ M.C. Martín-Sedeño, E. R. Losilla, L. León-Reina, S. Bruque, D. Marrero-López, P. Nuñez, M. A. G. Aranda, *Chem. Mater.* 16, 4960-4968, 2004.
- ✓ Pyeong Seok Cho, Sung Bo Lee, Effect of CaO concentration on enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria. *Journal of Power Sources* 183, 518-523, 2008.
- ✓ Moreno B., "Adecuación de las propiedades de tintas y esmaltes a los sistemas de aplicación y técnicas decorativas". *Tecnología Cerámica* 280, 52-85, 2001.
- ✓ Kim J., Song R., Lim & Y-K Sun & D-R Shin, Co-synthesis of nano sized LSM-YSZ composites with enhanced electrochemical property, 11:1385-1390, 2007.
- ✓ West Anthony R., *Solid State Chemistry and its Applications*, British Library, New Dely, 1985.

- ✓ Callister William D., Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, volumen I, Ediciones Reverté, Barcelona, España, 2007.
- ✓ Lovera G. Rafael, Caracterización Textural de Adsorbentes, Universidad de Concepción, Chile "s.a."
- ✓ Adabache O. Araceli, Silva B. Marcelo y Galván R. Ricardo. Universidad Autónoma de Aguascalientes. Centro de Ciencias Básicas. Departamento de Biología. Laboratorio de Microscopio Electrónico de Barrido "s.a."
- ✓ Mogensen M., Sammes N.M. & Tompsett G.A., "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", *Solid State Ionics*, **129** (1- 4), 2000, 63-94. Steele B.C.H, **134** (1-2), 2000, 3-20.
- ✓ <http://es.wikipedia.org/wiki/Itrio>
- ✓ Kroger F.A. & Vink H.J., "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids", *Solid State Physics-Advances in Research and Applications*, 3, 1956, 307-435.
- ✓ Shannon R.D., "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, **32** (SEP1), 1976, 751-767.
- ✓ Chen P.L. & Chen I.W., "Grain growth in CeO₂: Dopant effects, defect mechanism, and solute drag", *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (7), 1996, 1793-1800.
- ✓ Badwal S.P.S. & Hughes A.E., "Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells", ed. Gross F., Zegers P., Shingal S.C. & Yamamoto O., 1991, Commission of the European Communities, Luxembourg.
- ✓ Rahaman M.N., "Ceramic processing and sintering", 2^a ed, 2003, New York: Dekker, M. Inc.
- ✓ Alonso-Huitrón J.C., Tartaj J. & M.E. v.-C., "Preparación de Polvos por Métodos Avanzados", en *Introducción a la Electrocerámica*, Fernández J.F. & de Frutos J., Editors. 2003, Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones: Madrid.

- ✓ Kakihana M. & Yoshimura M., "Synthesis and characteristics of complexmulticomponent oxides prepared by polymer complex method", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72 (7), 1999, 1427-1443.
- ✓ Martins R., Brant M., Dominguez, Paniago R., Synthesis and Characerization of NiO-YSZ for SOFCs, 44: 451-456, 2008.
- ✓ Duran P., Tartaj J., Rubio F., Pena O. & Moure C., "Preparation and sintering behaviour of spinel-type $\text{Co}_x\text{NiMn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$) by the ethylene glycolmetal nitrate polymerized complex process", *Journal of the European Ceramic Society*, **25** (12), 2005, 3021-3025.
- ✓ Castellanos M.A. & Quintana P., *Sinterización*, in *Introducción a la Electrocerámica*, Editores: Fenández J.F. & de Frutos J., 2003, Fundación Rogelio Segovia: Madrid.
- ✓ Rahaman M.N., "Ceramic processing and sintering", 2^a ed, 2003, New York: Dekker, M. Inc.
- ✓ Van der Pauw, L.J. (1958). "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape" (PDF). Philips Research Reports 13: 1-9.
- ✓ http://www.uv.es/~martined/tecweb/efecto_hall.pdf
- ✓ Chen P.L. & Chen I.W., "Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method", *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (6), 1993, 1577-1583.
- ✓ <http://cienciaymateriales.blogspot.com/2013/04/24-como-se-origina-el-borde-de-grano.html>
- ✓ Julián Rodríguez, Lucas Castro, Juan Carlos del Real; "Procesos Industriales para Materiales no Metálicos", 2^a edición, Madrid VISIÓN NET, 2006.
- ✓ E. Smart, A. Moore; *Solid State Chemistry*, tercera edición, Taylor & Francis Group, New York, 2005.

8. APÉNDICES



Caracterización eléctrica de las pastillas por el método de las cuatro puntas, usando diferentes temperaturas, ubicado en los laboratorios de la escuela de física de la Universidad de El Salvador.

Horno ubicado en los laboratorios de la escuela de Física, utilizado para realizar calcinaciones.



Realización de espectros de IR



Preparación de muestra para MEB

Pastillas sinterizadas

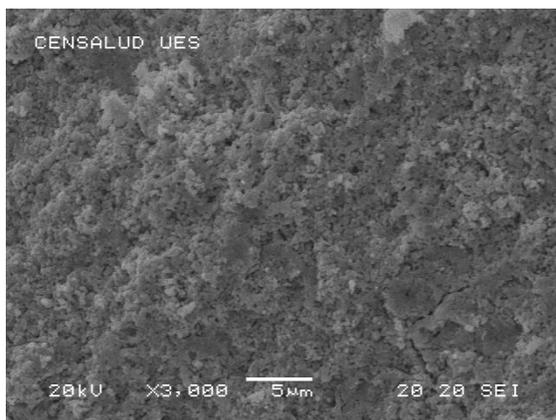


Filtración de muestra obtenida por coprecipitación



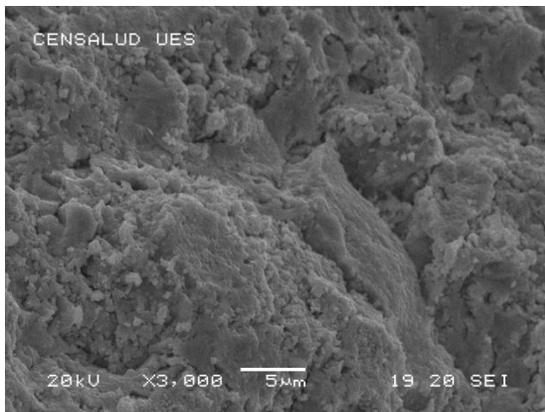
Determinación del pH, durante la síntesis del GDC por coprecipitación.

Pesando sales para preparación de muestra.



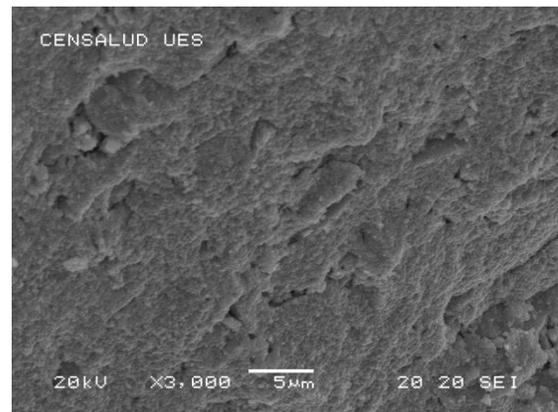
Micrografía de muestra GDC sinterizada a 1350°C, durante una hora.

Micrografía de muestra GDC-Bi_{0.01} sinterizada a 1350°C, durante una hora.



Micrografía de muestra GDC-Bi_{0.005} sinterizada a 1350°C, durante una hora.

Micrografía de muestra GDC-Bi_{0.015} sinterizada a 1350°C, durante una hora.





Molino de atrición, usado para la molienda de los polvos calcinados.

Horno, usado para la calcinación y sinterización de pastillas, ubicado en la Escuela de Química.

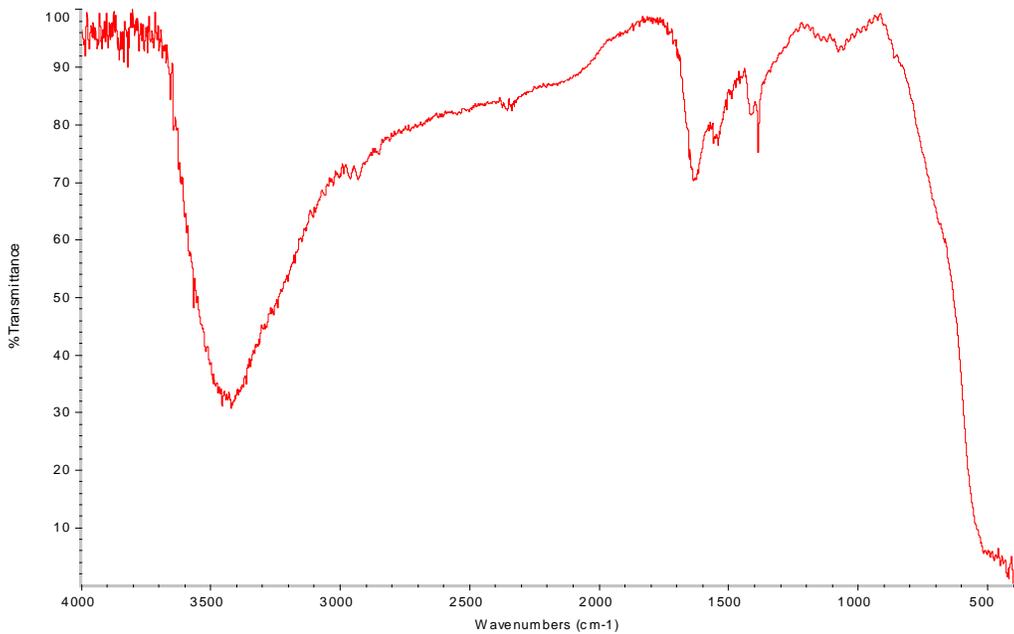




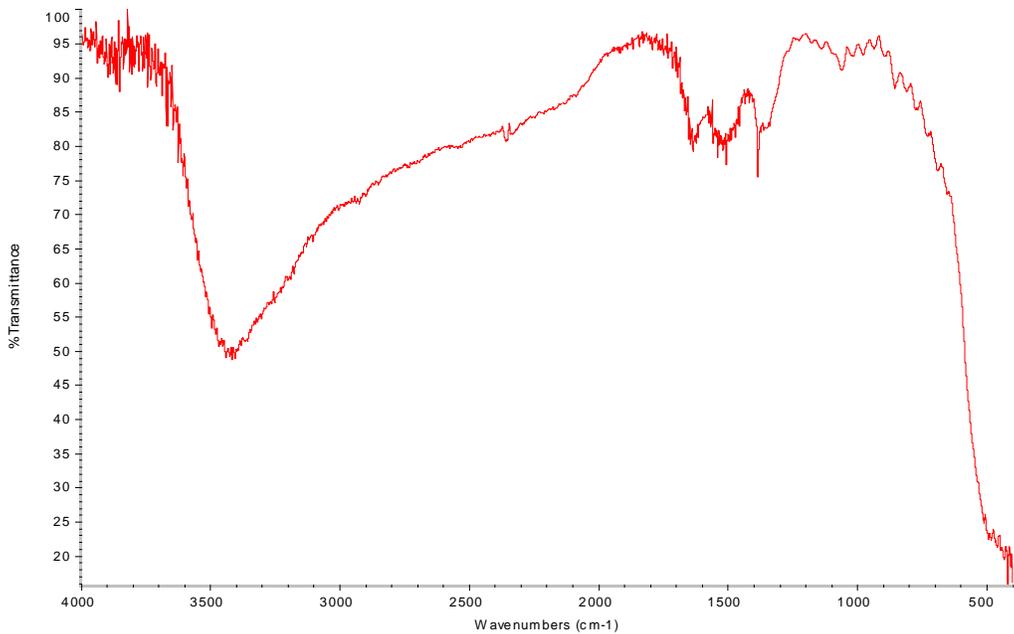
Prensa uniaxial usada para el prensado de las muestras en verde.

Muestra de polvo GDC, preparada para el análisis de DRX.

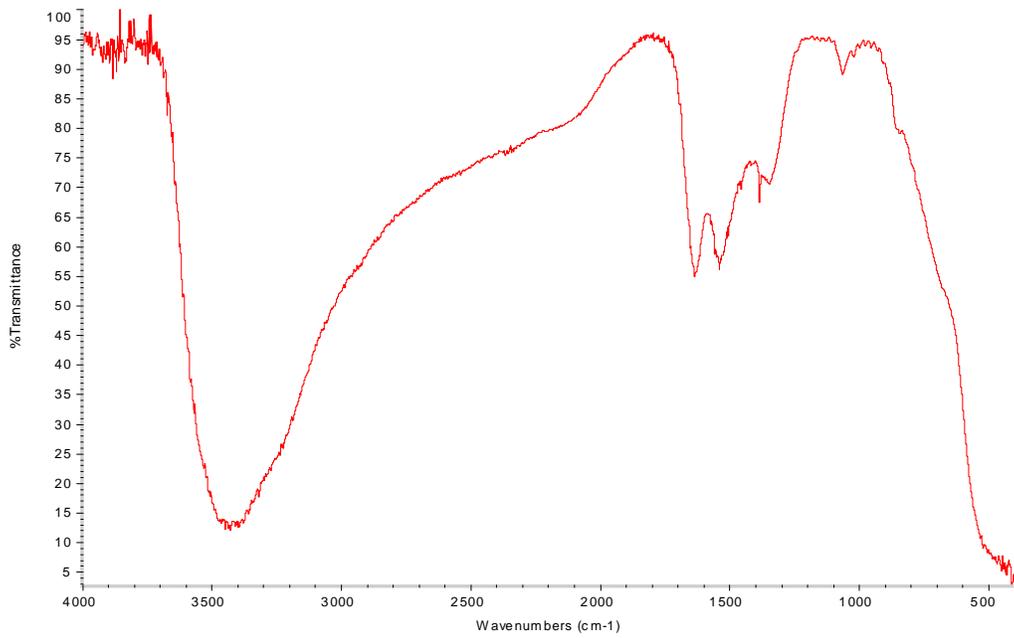




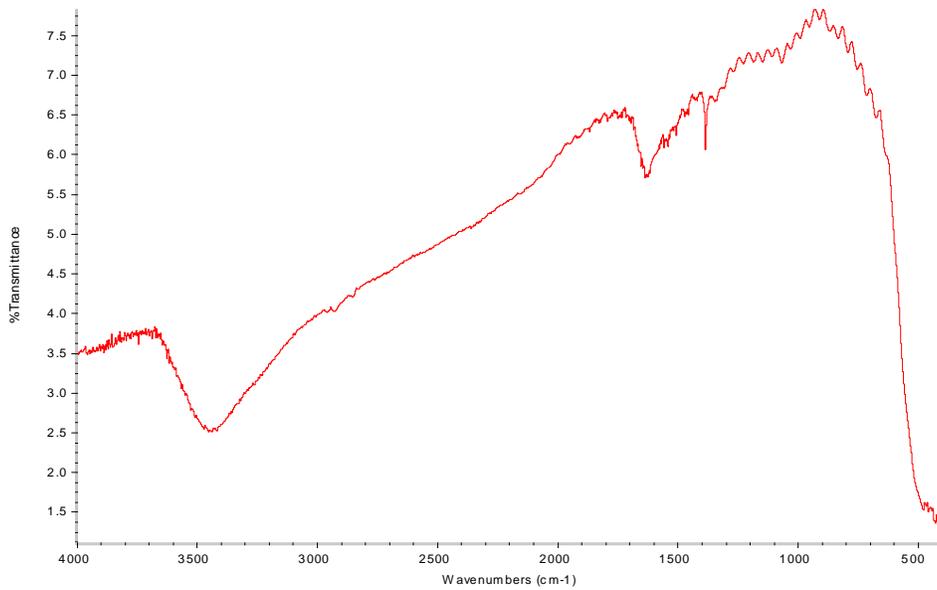
Espectro de IR, de polvos precursores GDC-Bi_{0.01}, obtenidas por el método PCS, repetición 1.



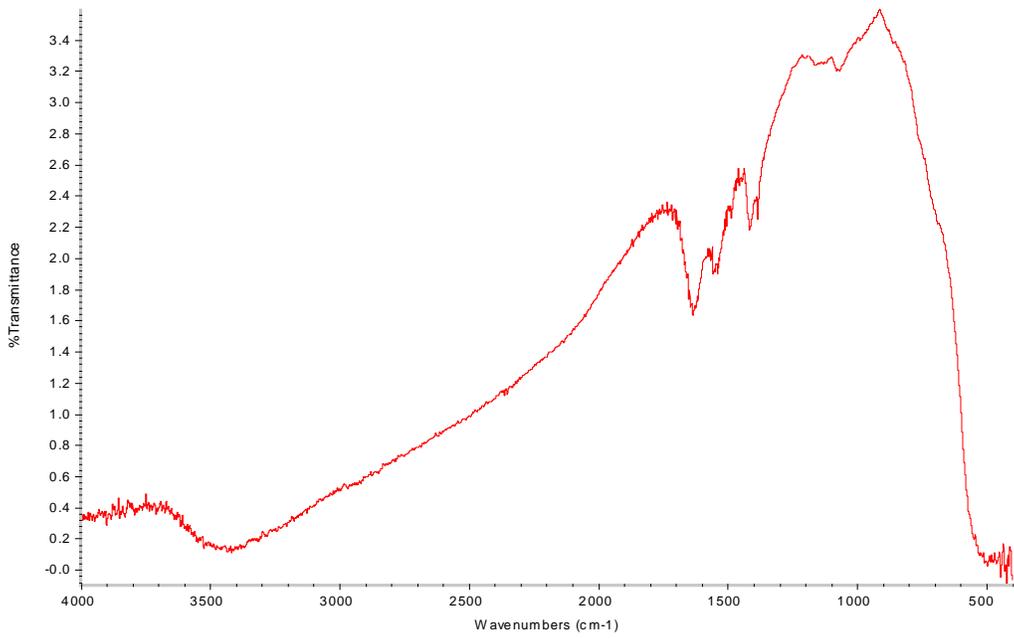
Espectro de IR, de polvos precursores GDC-Bi_{0.01}, obtenidas por el método PCS, repetición 2.



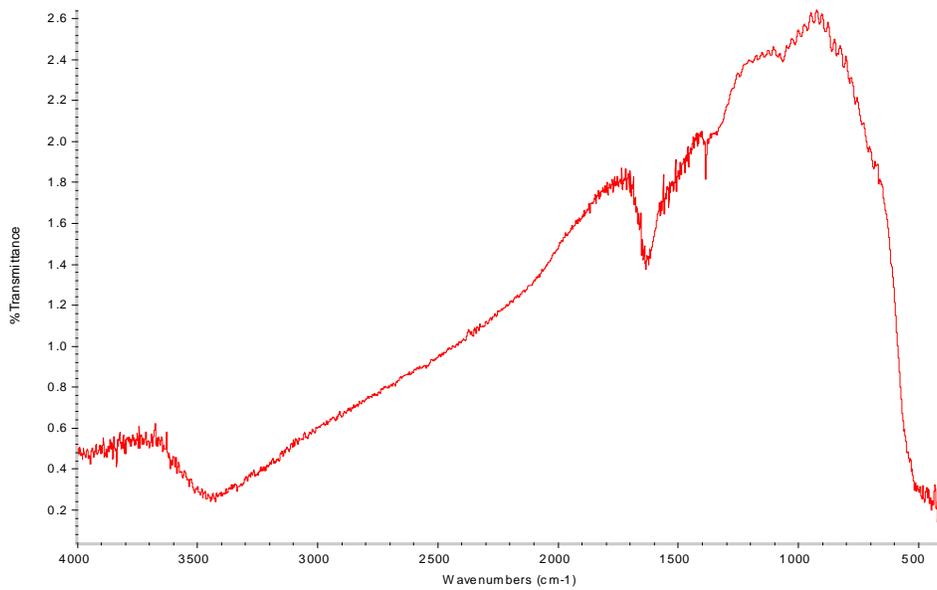
Espectro de IR, de polvos precursores GDC-Bi_{0.01}, obtenidas por el método PCS, repetición 3.



Espectro de IR, de polvos GDC-Bi_{0.01} calcinados a 700°C, durante 120 minutos, repetición 1.



Espectro de IR, de polvos GDC-Bi_{0.01} calcinados a 700°C, durante 120 minutos, repetición 2.



Espectro de IR, de polvos GDC-Bi_{0.01} calcinados a 700°C, durante 120 minutos, repetición 3.