



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, **18/Noviembre/2025**

DR. JORGE ALBERTO RAMOS OLIVEIRA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Los que suscribimos, integrantes del Comité Tutorial nombrados para dar seguimiento y examinar el manuscrito de la tesis titulada:

"USO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS POR SALES FUNDIDAS PARA LA OBTENCIÓN DE
NANOMATERIALES ELECTROCERÁMICOS DE CERIA DOPADA CON LANTÁNIDOS"

Que presenta la candidata al Grado de MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES:

"CELESTE BOCARDO ROLDÁN"

Reunidos para tal efecto, y después de intercambiar opiniones, manifestamos nuestra aceptación a dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos técnicos, científicos y de redacción que requiere el nivel del grado a obtener, ya que se han realizado las correcciones que cada uno en particular consideró pertinentes.

Por tal motivo este Comité autoriza la presentación e impresión del manuscrito de tesis en mención.

ATENTAMENTE
"EL COMITÉ TUTORIAL DE TESIS"


DR. JOSÉ ALONSO DÍAZ GUILLÉN
DIRECTOR DE TESIS


DRA. PADMASREE K. PADMADAS
CODIRECTORA DE TESIS


DRA. PERLA JANET RESÉNDIZ HERNÁNDEZ
SINODAL


DR. OSWALDO BURCIAGA DÍAZ
SINODAL



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Bvd. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico,
C.P. 25280 Saltillo, Coahuila. Tel: 844 288-94-60
www.salttillo.tecnm.mx



RAC 01-05-11 Rev. 23



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Saltillo

LICENCIA DE USO OTORGADA POR Celeste Bocardo Roldán, de nacionalidad Mexicana mayor de edad, con domicilio ubicado en Privada Matamoros 478-3 zona centro, Saltillo, Coahuila, en mi calidad de titular de los derechos patrimoniales y morales y autor de la tesis denominada "Uso del método de síntesis por sales fundidas para la obtención de nanomateriales electrocerámicos de ceria dopada con lantánidos" en adelante **"LA OBRA"** quien para todos los fines del presente documento se denominará **"EL AUTOR Y/O EL TITULAR"**, a favor del Instituto Tecnológico de Saltillo del Tecnológico Nacional de México, la cual se registrará por las cláusulas siguientes:

PRIMERA -OBJETO: **"EL AUTOR Y/O TITULAR"**, mediante el presente documento otorga al Instituto Tecnológico de Saltillo del Tecnológico Nacional de México, licencia de uso gratuita e indefinida respecto de **"LA OBRA"**, para almacenar, preservar, publicar, reproducir y/o divulgar la misma, con fines académicos, por cualquier medio en forma física y a través del repositorio institucional y del repositorio nacional, éste último consultable en la página: (<https://rinacional.tecnm.mx/>).

SEGUNDA - TERRITORIO: La presente licencia se otorga, de manera no exclusiva, sin limitación geográfica o territorial alguna, de manera gratuita e indefinida.

TERCERA -ALCANCE: La presente licencia contempla la autorización para formato uso de **"LA OBRA"** en cualquier formato o soporte material y se extiende a la utilización, de manera enunciativa más no limitativa a los siguientes medios: óptico, magnético, electrónico, virtual (red), mensaje de datos o similar conocido por conocerse.

CUARTA - EXCLUSIVIDAD: La presente licencia de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Saltillo; por lo tanto, **"EL AUTOR Y/O TITULAR"** conserva los derechos patrimoniales y morales de **"LA OBRA"**, objeto del presente documento.

QUINTA - CRÉDITOS: El Instituto Tecnológico de Saltillo y/o el Tecnológico Nacional de México reconoce que el **"AUTOR Y/O TITULAR"** es el único, primigenio y perpetuo titular de los derechos morales sobre **"LA OBRA"**; por lo tanto, siempre deberá otorgarle los créditos correspondientes por la autoría de la misma.

SEXTA - AUTORÍA: **"EL AUTOR Y/O TITULAR"** manifiesta ser el único titular de los derechos de autor que derivan de **"LA OBRA"** y declara que el material objeto del presente fue realizado por él, sin violentar o usurpar derechos de propiedad intelectual de terceros; por lo tanto, en caso de controversia sobre los mismos, se obliga a ser el único responsable.

Dado en la Ciudad de Saltillo, Coahuila, a los 25 días del mes de Noviembre de 2025.

"EL AUTOR Y/O TITULAR"

"EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO"

Celeste Bocardo Roldán

Ing. Celeste Bocardo Roldán

M.I.D Ania Guadalupe Sánchez Ruíz

M.I.D Ania Guadalupe Sánchez Ruíz



INSTITUTO
TECNOLÓGICO
DE SALTILLO

Bld. Venustiano Carranza No. 2400, Cel. Tecnológica,
C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, Tel/Fax: (844) 438 95.00
www.its.mx



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, **01/Diciembre/2025**
OFICIO No. DEPI/154/2025

C. CELESTE BOCARDO ROLDÁN
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
PRESENTE

Por este conducto tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial nombrado para dar seguimiento a su trabajo de tesis, titulado **"Uso del método de síntesis por sales fundidas para la obtención de nanomateriales electrocerámicos de ceria dopada con lantánidos"**, ha informado a esta División de Estudios de Posgrado e Investigación que su trabajo satisface los elementos técnicos y científicos necesarios. Así mismo, se cuenta en esta División con las evidencias de que Usted cumple con los requisitos académicos necesarios para la presentación de este trabajo. Por lo anterior, **se le autoriza a que proceda con la Impresión Definitiva de su trabajo de tesis.**

Deseándole el éxito en el logro de sus metas y sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica


DR. JORGE ALBERTO RAMOS OLIVEIRA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
ccp. Departamento de Servicios Escolares


SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
de Saltillo
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Bld. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico,
C.P. 25280 Saltillo, Coahuila. Tel: 844 288-94-60
www.saltillio.tecnm.mx



RAC 01-05-11 Rev. 23



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®

Instituto Tecnológico de Saltillo

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN


Dr. José Alonso Díaz Guillén
Director de tesis

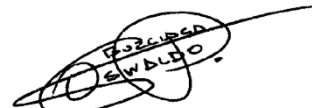



Dra. Padmasree K. Padmadas
Codirectora de tesis

**“USO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS POR SALES FUNDIDAS PARA LA OBTENCIÓN DE
NANOMATERIALES ELECTROCERÁMICOS DE CERIA DOPADA CON LANTÁNIDOS”**


Dra. Perla Janet Reséndiz Hernández
Sinodal

TESIS
QUE PRESENTA:


Dr. Oswaldo Burciaga Díaz
Sinodal

ING. CELESTE BOCARDO ROLDÁN

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

DIRIGIDA POR:
Dr. JOSÉ ALONSO DÍAZ GUILLÉN **Dra. PADMASREE K. PADMADAS**
Director **Codirectora**

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO

NOVIEMBRE 2025

ÍNDICE

ABREVIATURAS

RESUMEN	1
----------------	----------

ABSTRACT	2
-----------------	----------

I. INTRODUCCIÓN	3
------------------------	----------

II. PROBLEMÁTICA Y ESTADO DEL ARTE	5
---	----------

III. HIPÓTESIS	10
-----------------------	-----------

IV. OBJETIVOS	11
----------------------	-----------

4.1. Objetivo general	11
-----------------------	----

4.2. Objetivos específicos	11
----------------------------	----

V. JUSTIFICACIÓN	13
-------------------------	-----------

VI. MARCO TEÓRICO	14
--------------------------	-----------

6.1. Lantánidos	14
-----------------	----

6.2. Celdas de combustible (CC)	17
---------------------------------	----

6.3. Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)	18
---	----

6.4. Componentes de las SOFC	19
------------------------------	----

6.5. Electrolitos	20
-------------------	----

6.6. Ánodo	21
------------	----

6.7. Cátodo	22
-------------	----

6.8. Reacción de metátesis	22
----------------------------	----

6.9. Molienda mecánica	23
------------------------	----

6.10. Síntesis mecanoquímica	24
------------------------------	----

6.11. Molino planetario	25
-------------------------	----

6.12. Síntesis por sales fundidas	25
-----------------------------------	----

6.13.	Conducción iónica	27
6.14.	Espectroscopia de impedancias eléctricas	28
6.15.	Difracción de rayos X (DRX)	30
6.16.	Conductividad térmica	34
6.17.	Difusividad térmica	35
6.18.	Técnica de pulso láser	35
6.19.	Calorimetría diferencial de barrido (CDB)	36
6.20.	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	36
6.21.	Microscopía de fuerza atómica (MFA)	37
6.22.	Densidad	38
VII.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
7.1.	Reactivos iniciales	40
7.2.	Reacción de metátesis	41
7.3.	Molienda mecánica	42
7.4.	Fusión de sales	43
7.5.	Proceso de lavado	43
7.6.	Tratamiento térmico	44
7.7.	Fabricación de pastillas	45
7.8.	Técnicas de análisis	45
7.9.	Diagrama del desarrollo experimental	48
VIII.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
8.1.	Difracción de Rayos X	49
8.2.	Parámetro de red	62
8.3.	Densidad	63

8.4. Tamaño de cristalita	65
8.5. Propiedades eléctricas	65
8.6. Microscopía de Fuerza Atómica	73
8.7. Microscopía electrónica de barrido	77
8.8. Propiedades térmicas	82
IX. CONCLUSIONES	88
X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
XI. ANEXOS	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6. 1. Estructura cristalina de a) la fase cúbica tipo C, b) monoclinica tipo B, c) hexagonal tipo A [13].	15
Figura 6. 2. Los electrones de los metales de las tierras raras en la subcapa incompleta 4f están localizados dentro de las subcapas 5s y 5p, de tal forma que los electrones 4f no son afectados mayormente por los electrones de átomos vecinos [14].	15
Figura 6. 3. Estructura cristalina del óxido de cerio [13].	16
Figura 6. 4. Diagrama simplificado de una celda de combustible de óxido sólido [17].	19
Figura 6. 5. Diagrama de funcionamiento de una SOFC [20].	20
Figura 6. 6. Fragmentación del material cuando queda atrapado entre la colisión de los medios de molienda (colisión bola-polvo-bola) [30].	23
Figura 6. 7. Fuerzas que actúan sobre las partículas durante el proceso de molienda [33].	24
Figura 6. 8. Esquema general de un molino planetario [38].	25
Figura 6. 9. Mecanismo de conducción de iones mediante: (a) vacancias, (b) intersticios, (c) mixto (vacancias e intersticios) [48].	28
Figura 6. 10. Dependencia de la conductividad iónica con la frecuencia a) comportamiento ideal y b) comportamiento real [4].	30
Figura 6. 11. Tamaño de cristalita [68].	32
Figura 7. 1. Diagrama del proceso experimental con condiciones en cada etapa.	48
Figura 7. 2. Diagrama del proceso de síntesis por sales fundidas con representación visual de los equipos y condiciones utilizados en cada etapa.	48
Figura 8. 1. Patrón de DRX de las muestras CYO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con iterbio PDF 01-080-5529 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010.	51
Figura 8. 2. Patrón de DRX de las muestras de CDO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con disprosio PDF 01-075-0165 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010.	53

- Figura 8. 3.** Patrón de DRX de las muestras de CGO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con gadolinio PDF 01-081-9326 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010. 55
- Figura 8. 4.** Patrón de DRX de las muestras de CSO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con samario PDF 01-081-9473 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010. 57
- Figura 8. 5.** Patrón de DRX de las muestras de CNO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con neodimio PDF 00-067-0324 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010. 59
- Figura 8. 6.** Patrón de DRX de las muestras de CLO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con neodimio PDF 01-080-3723 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010. 61
- Figura 8. 7.** Patrón de DRX de los materiales sintetizados a 1200°C con sus respectivos valores de parámetros de red y a) carta cristalográfica del CeO₂ PDF 00-004-0593. 62
- Figura 8. 8.** a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CYO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a 1000/T en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CYO. 66
- Figura 8. 9.** a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CDO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a 1000/T en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CDO. 67
- Figura 8. 10.** a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CGO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a 1000/T en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CGO. 68
- Figura 8. 11.** a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CSO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a 1000/T en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CSO. 69

Figura 8. 12. a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CNO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a 1000/T en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CNO.	70
Figura 8. 13. a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CLO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a 1000/T en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CLO.	71
Figura 8. 14. Relación de la conductividad eléctrica (σ) con la energía de activación (E_{dc}) de las seis muestras.	72
Figura 8. 15. 5 μ m de superficie obtenidas por MFA de las muestras a)CYO, b)CDO, c)CGO, d)CSO, e) CNO y f)CLO con su respectiva vista 3D.	76
Figura 8. 16. Micrografía obtenida en microscopio electrónico de barrido y análisis por EDS de a) CYO, b) CDO, c) CGO, d) CSO, e)CNO y f) CLO a 20.00 kX de aumentos.	81
Figura 8. 17. Difusividad térmica de los seis sistemas en función de la temperatura.	84
Figura 8. 18. Comparación de valores de conductividad térmica a) sin corrección y b) con corrección para muestras porosas de los seis compuestos en función de la temperatura.	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6. 1. Radios atómicos de algunos elementos considerados como tierras raras [71].	17
Tabla 6. 2. Valores de la constante de Scherrer según la geometría de las partículas [68].	33
Tabla 7. 1. Características de los reactivos iniciales.	40
Tabla 7. 2. Reacciones de metátesis de los elementos de estudio.	41
Tabla 7. 3. Nomenclatura utilizada para describir cada material en relación con la etapa del proceso.	42
Tabla 7. 4. Variables empleadas en el proceso de molienda.	42
Tabla 7. 5. Condiciones experimentales del tratamiento térmico en el método de SSF.	43
Tabla 7. 6. Condiciones de operación del lavado.	44
Tabla 7. 7. Condiciones de tratamientos térmicos aplicados en el material sintetizado.	44
Tabla 7. 8. Condiciones experimentales del proceso de prensado uniaxial para la elaboración de pastillas.	45
Tabla 8. 1. Cálculo del parámetro de red de los seis sistemas obtenidos.	63
Tabla 8. 2. Densidad teórica, real y relativa de los seis sistemas sintetizados a 1200°C.	64
Tabla 8. 3. Tamaño de cristalita de los seis sistemas.	65
Tabla 8. 4. Conductividad y energía de activación de los sistemas analizados.	71

ABREVIATURAS

SOFC → Celdas de combustible de óxido sólido o Solid Oxide Fuel Cells

CC → Celda de combustible

TBC → Barreras térmicas o Thermal Barrier Coatings

DRX → Difracción de rayos-X

MEB → Microscopía electrónica de barrido

CTE → Coeficiente de expansión térmica

MM → Molienda mecánica

SSF → Síntesis por sales fundidas

EI → Espectroscopia de impedancia electroquímica

MPL → Método de pulso láser

CDB → Calorimetría diferencial de barrido

EDS → Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X

TT→ Tratamiento térmico

DEFINICIONES

Dopaje → Es un proceso mediante el cual se introduce pequeñas cantidades de impurezas controladas en un material buscando incrementar sus propiedades eléctricas y estructurales.

Estructura fluorita → Es una estructura cristalina cúbica características de materiales como el fluoruro de calcio CaF_2 donde los cationes (Ca^{2+}) forman una red cúbica centrada en las caras (FCC), en la que los aniones (F^-) ocupan todos los espacios tetraédricos.

Espacios tetraédricos → Son huecos o sitios libres dentro de una red cristalina donde un átomo o ion puede colocarse, rodeado por cuatro átomos vecinos formando un tetraedro.

Aniones → Son iones con carga negativa, formados cuando un átomo gana electrones.

Cationes → Son iones con carga positiva, formados cuando un átomo pierde electrones.

Intercambio iónico → Es un proceso donde los iones de una red cristalina son reemplazados por otros iones de carga similar provenientes de una solución o medio externo.

Conductividad iónica → Es la capacidad de un material sólido de permitir el movimiento de iones a través de su estructura. Es de suma importancia en materiales como electrolitos sólidos o cerámicos conductores y dependen de factores como la temperatura, la cantidad de defectos y el tamaño de los iones en movimiento.

Coefficiente de expansión térmica → Es un parámetro que mide cuanto cambia el tamaño (longitud o volumen) de un material en función de la temperatura.

RESUMEN

En esta investigación se sintetizan seis materiales cerámicos con fórmula general $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$, (siendo Ln: Yb, Dy, Gd, Sm, Nd y La los elementos lantánidos dopantes) mediante el método de síntesis por sales fundidas, a partir de nitratos de los elementos precursores, esto para evaluar la viabilidad de dichos materiales y sus fases obtenidas para su uso potencial como electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) o como recubrimientos de barreras térmicas.

La síntesis se realizó partiendo de los nitratos de los elementos precursores y nitrato de sodio usando el método de SSF y una serie de tratamientos térmicos posteriores a 700, 900 y 1200°C. Los resultados de DRX revelaron estructuras tipo fluorita cúbica típica de la ceria, así como un incremento en la cristalinidad con los tratamientos térmicos. Los polvos compactados mediante prensado uniaxial y sinterizados a 1200°C fueron analizados mediante una serie de técnicas; en la caracterización por MEB se encontraron microestructuras con granos definidos con presencia de poros. Las imágenes de MFA mostraron una formación uniforme de granos en la superficie de las pastillas, con rugosidad que muestra que dicha superficie no era completamente plana. La conductividad iónica mediante espectroscopia de impedancias mostró valores de entre $4.09 \cdot 10^{-3}$ y $4.73 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Finalmente, los análisis de difusividad y conductividad obtenidos utilizando la técnica de pulso láser, mostraron valores descendientes con el incremento de la temperatura, lo que los hace viables como recubrimientos de barreras térmicas, la muestra con valores más bajos fue CSO con valores de 0.4243 mm²/s y 3.53 W/mK respectivamente.

ABSTRACT

In this study, six ceramic materials with the general formula $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$ (where Ln = Yb, Dy, Gd, Sm, Nd, and La represent the dopant lanthanide elements) were synthesized using the molten salt synthesis method from nitrate precursors. The objective was to evaluate the feasibility of these materials and the phases obtained for their potential use as electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFC) or as thermal barrier coatings.

The synthesis was carried out using nitrate precursors and sodium nitrate via the molten salt method, followed by a series of heat treatments at 700, 900, and 1200 °C. X-ray diffraction (XRD) results revealed cubic fluorite-type structures typical of ceria, as well as an increase in crystallinity with higher heat treatment temperatures. The powders were compacted by uniaxial pressing and sintered at 1200 °C, then characterized using several techniques. Scanning electron microscopy (SEM) revealed microstructures with well-defined grains and the presence of pores. Atomic force microscopy (AFM) images showed a uniform grain distribution on the pellet surfaces, with surface roughness indicating that the surfaces were not completely flat. Ionic conductivity measurements obtained by impedance spectroscopy ranged from 4.09×10^{-3} to $4.73 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Finally, thermal diffusivity and thermal conductivity analyses performed using the laser flash technique showed decreasing values with increasing temperature, making these materials suitable candidates for thermal barrier coatings. The sample with the lowest values was CSO, with thermal diffusivity and thermal conductivity of 0.4243 mm²/s and 3.53 W/m·K, respectively.

I. INTRODUCCIÓN

La importancia del estudio de los materiales de ceria dopada y sus aplicaciones ha aumentado durante los últimos años, con el fin de combatir la dependencia actual de la producción de energía a través de carbón, gas y petróleo (combustibles fósiles), que es drásticamente perjudicial para el medio ambiente. Esto ha llevado también al impulso del desarrollo e implementación de fuentes de producción de energía alternativa, entre ellas, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés, Solid Oxide Fuel Cell), que de los dispositivos electroquímicos, son considerados los más eficientes para transformar la energía química en energía eléctrica, formando vapor de agua como único subproducto. El funcionamiento de las celdas, basado en el intercambio iónico, exige que los componentes utilizados en su interior cuenten con propiedades específicas que sean capaces de dar lugar a la transformación de energía, la reducción de los óxidos de los elementos involucrados y la generación de subproductos limpios, por lo que encontrar materiales capaces de cumplir con estos requerimientos es de suma importancia, la ceria es un material que cumple con lo antes mencionado, por lo que es idóneo para su uso en SOFC.

La estructura cristalina de los componentes, las condiciones de operación a altas temperaturas, y conductividad iónica y electrónica, entre otras significativas propiedades de la ceria CeO_2 y sus derivados dopados, han sido estudiados intensamente y se han encontrado importantes aplicaciones potenciales para la industria. Dichas características están relacionadas con la estructura cristalina de la ceria, tipo fluorita, cuyos átomos de Ce están organizados en una estructura FCC (cúbica centrada en las caras) y los aniones de oxígeno llenan los espacios tetraédricos, lo que permite que las propiedades sean fácilmente manipuladas mediante el dopaje, con el fin de crear soluciones sólidas.

A pesar de que las SOFC tienen una gran cantidad de ventajas y amplios campos de aplicación, aún existen áreas de mejora que se deben tomar en cuenta para convertir estos dispositivos en su mejor y más eficiente versión. Una de estas áreas es la exigencia de la semejanza de los coeficientes de expansión térmica de los materiales. Esto se debe a la operación a altas temperaturas, lo que afecta la velocidad de arranque de la celda y propicia la ocurrencia de reacciones químicas entre sus componentes, por lo que es necesario el uso de materiales con

una buena capacidad de conducción iónica, adicional a una adecuada estabilidad química y térmica.

Algunos materiales dopados con lantánidos presentan una baja conductividad térmica, por lo que también se estudian para aplicaciones como recubrimientos de barreras térmicas (TBC: Thermal Barrier Coatings), las cuales tienen propiedades de protección ambiental y térmica, utilizadas principalmente para incrementar la vida útil de ciertos componentes sometidos a altas temperaturas de operación.

Para lograr que un material cuente con propiedades de protección térmica, es importante tomar en cuenta las fases presentes y composición química de materiales utilizados en los componentes, así como su método de procesamiento, ya que la combinación adecuada de componentes y técnicas, darán lugar a un material de tamaños y propiedades específicas con la capacidad de cumplir las características necesarias para el funcionamiento eficaz de las barreras, evitando cualquier riesgo posible.

Existen una serie de técnicas para la síntesis de materiales, y para elegir el correcto, se debe tomar en cuenta que actualmente se busca el desarrollo de procesos sustentables con el medio ambiente; la síntesis por sales fundidas es un método de bajo consumo energético en comparación con otros como la síntesis en estado sólido. Este método es capaz de obtener polvos de una sola fase a bajas temperaturas, tiempos de reacción cortos, y con pocos residuos, esta técnica, en combinación con la molienda mecánica, que permite la obtención de polvos a temperatura ambiente, dan lugar a materiales con tamaños de partícula micro/nanométricos, que también tienen un alto grado de desorden estructural [40].

Debido a esto, la presente investigación busca hacer más eficientes las tecnologías de las SOFC o de barreras térmicas, mediante el desarrollo y análisis de materiales de la forma general $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$, iniciando en la síntesis del material, utilizando síntesis por sales fundidas, así como la caracterización y análisis de los materiales obtenidos, buscando la optimización de sus propiedades de conducción eléctrica y térmica para su posible uso como electrolitos sólidos en SOFC o como materiales de recubrimientos de barreras térmicas.

II. PROBLEMÁTICA Y ESTADO DEL ARTE

Las SOFC son una tecnología viable y con potencial para la generación de energía, esto gracias a su alta eficiencia y capacidad de utilizar una gran variedad de combustibles, sin embargo, enfrentan algunas problemáticas que limitan su uso y desarrollo a gran escala, una de ellas, es la operación a altas temperaturas, lo que propicia el desgaste y la degradación de los materiales, ya que las celdas funcionan a temperaturas de entre 700 y 1000°C, es probable que esto cause una rápida degradación de sus componentes, lo cual reduce su vida útil y aumenta el costo de mantenimiento, además, los materiales deben ser capaces de soportar dichas temperaturas sin reaccionar entre sí, o presentar cambios en sus propiedades mecánicas y eléctricas, por lo que encontrar materiales compatibles y estables a largo plazo implica un desafío significativo.

Se han realizado diversas investigaciones cuyo propósito es encontrar materiales y técnicas de síntesis de estos, que den como resultado sistemas avanzados capaces de cumplir con los exigentes requerimientos de las SOFC y las barreras térmicas. A continuación, se hace un breve repaso de algunas investigaciones con similar objetivo y las soluciones propuestas.

Algunos autores reportan la síntesis y análisis de las propiedades eléctricas y térmicas de compuestos con distintas relaciones en peso de tierras raras con circonio y potasio para utilizarse como electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxido sólido y como recubrimientos de piezas metálicas que serán expuestas a altas temperaturas. Las composiciones estudiadas fueron obtenidas por el método de síntesis de sales fundidas a 500°C, precedido por una reacción de metátesis inducida por un proceso de molienda mecánica en húmedo. Los resultados demuestran la viabilidad del método de sales fundidas para obtener todas las composiciones propuestas en este estudio y corroboran su estabilidad a temperaturas tan altas como 1500°C. La incorporación de fosfatos (estructura monacita) y circonatos (pirocloros o fluoritas) generan microestructuras densas y estables. Los estudios de propiedades eléctricas y térmicas revelaron resultados favorables en sistemas con alto contenido de $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, lo que corrobora la viabilidad de estos sistemas en tecnologías SOFC y TBC [1].

Investigadores reportan la obtención de partículas de CeO_2 con tamaño, morfología y concentración de defectos controlados mediante la síntesis de sales fundidas. Se estudia el efecto de la temperatura y la concentración de las sales fundidas en la morfología y el tamaño de

partícula del CeO_2 . El dopaje de iones y la calcinación de la atmósfera reductora son factores indispensables para controlar la concentración de defectos ya que estos son benéficos para aumentar la cantidad de vacancias de oxígeno y la concentración de Ce^{3+} de las muestras de CeO_2 , que son la razón para incrementar la actividad catalítica de las muestras [2].

Otros estudios señalan la síntesis de cerias dopadas con gadolinio y samario mediante el método de sol gel, estos compuestos densos derivados del sol-gel han demostrado una mayor conductividad iónica que otras cerias dopadas con $\text{Gd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ reportadas previamente. Además, se examinó la selectividad de los sensores de $\text{GDC1-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{GDC2-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{SDC-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (compuestos sintetizados en el estudio) calcinados a temperatura ambiente (RT) para gases de amoníaco, metanol, etanol y formaldehído a 100 ppm, y se encontró que GDC1 ha mostrado una selectividad mejorada con una respuesta superior para la detección de gas de formaldehído a RT como temperatura de operación. El análisis Raman confirmó la presencia de vacancias de oxígeno en ambas aplicaciones. Los múltiples gases detectados por GDC1 a RT podrían proporcionar diversas estrategias para diseñar sensores de gas novedosos [3].

Otros científicos han documentado la obtención de conductores iónicos compuestos de ceria dopada con lantánidos, con la fórmula general $\text{Dy}_y\text{Ce}_{1-y}\text{O}_{2-d}$ ($y = 0.05, 0.1$ y 0.15) mediante síntesis por mecanoquímica, y sus propiedades eléctricas fueron analizadas con el fin de utilizar estos materiales como electrolitos sólidos en SOFC de baja temperatura. Las tres composiciones fueron preparadas exitosamente, la molienda mecánica fue adecuada para obtener las fases con una estructura similar a la fluorita, la cristalinidad de las fases aumentó significativamente con el aumento de la temperatura. El estudio de las propiedades eléctricas mediante espectroscopia de impedancia en muestras tratadas a 1200°C (que incluyeron CeO_2 sin dopar ($y = 0$)) confirmó la alta conductividad iónica exhibida por los sistemas dopados a 650°C , y también identificó un pico máximo en la conductividad para la composición $\text{Dy}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ con valores del orden de $1 \times 10^{-1.91} \text{ S cm}^{-1}$, lo que representa casi tres órdenes de magnitud más alto que el CeO_2 sin dopar. Este marcado aumento de la conductividad con el contenido de Dy se atribuye a la formación de vacantes de oxígeno cuando el Ce^{4+} es sustituido por el Dy^{3+} . La elevada conductividad iónica de estos materiales respalda su potencial para ser utilizados como electrolitos sólidos en SOFC de baja temperatura [4].

Algunos autores reportan la síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ dopado con un 10% de Nb (LSFN) a 850°C mediante el método de sales fundidas. La eliminación de los cloruros aditivos o el efecto de corrosión de la sal fundida resultan en una microestructura porosa. Además, el ambiente deficiente en oxígeno en el medio de sal fundida conduce a una baja valencia de Fe en LSFN. El efecto combinado de la microestructura y la disminución de la valencia de Fe contribuye a una densidad máxima de potencia de 0.79 Wcm^{-2} en modo SOFC y una densidad de corriente de electrólisis de 0.89 Acm^{-2} en modo SOEC a 800°C . El enfoque de síntesis de polvo es novedoso y fácil, por lo que abre oportunidades para la producción económica y a gran escala de electrodos de oxígeno de perovskita de alto rendimiento para RSOC (celdas de óxido sólido reversibles) [5].

Igualmente se menciona en la literatura el estudio del método de sales fundidas para sintetizar $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}@\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GDC@PBSC), preparando una estructura de las partículas de GDC en forma de polígonos nanométricos fijados en la superficie de partículas cuadradas regulares de PBSC, ambos compuestos proporcionan caminos de transmisión de iones oxígeno, lo que se traduce en un aumento en la longitud del límite de triple fase, utilizando ambos como electrodos de oxígeno para celdas de óxido sólido. Los resultados muestran que el material preparado mediante la técnica de las sales fundidas es un prometedor electrodo que se puede utilizar en este tipo de celdas [6].

Otro estudio señala que la SSF representa una alternativa valiosa dentro del campo de la ciencia de materiales, su relevancia ha incrementado por la simplicidad del proceso y la versatilidad del mismo frente a otras técnicas de síntesis, este procedimiento demanda menores tiempos y temperaturas de reacción, además de posibilitar un control preciso sobre el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas. Gracias a estas características, es factible producir polvos cerámicos a bajas temperaturas y en periodos de reacción reducidos, optimizando la relación entre reactante y fundente para lograr una mejor uniformidad en las partículas. Asimismo, esta técnica se distingue por su carácter ambientalmente sustentable, ya que al operar a temperaturas más bajas y en condiciones similares a un medio acuoso, la generación de contaminantes se reduce considerablemente.

Investigaciones indican la síntesis de polvo de perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) a escala nanométrica mediante el método de sales fundidas, utilizando cloruros como medio de reacción

a 850°C por 5 horas para eliminar los aditivos. Las pruebas electroquímicas indican que la combinación de polvos porosos a través del método de síntesis de sal fundida y la tecnología de ensamblaje directo puede ser usada para la preparación de celdas de óxido sólido reversibles de alto rendimiento [8].

Igualmente se ha trabajado en la fabricación de un cátodo de perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) para SOFC, utilizando el método de sales fundidas, se elige este método debido a la formación de una triple intersección de la fase está restringida por la formación de una segunda fase en un electrolito de YSZ (circonia estabilizada con itria) y el cátodo debido a las altas temperaturas, para disminuir la formación de esta segunda fase, se propone la reducción de la temperatura de sinterización, por lo que se utiliza la SSF para regular el tamaño, forma y aglomeración de las partículas. Se reporta que se puede disminuir la temperatura de sinterización por debajo de 1000°C para los sistemas estudiados, utilizando el método de sales fundidas [9].

Se ha evidenciado en estudios electrolitos de ceria dopada con Gd y $\text{FeCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ y 0.10), preparados mediante coprecipitación para obtener polvos ultrafinos de los precursores, y sinterización (600°C) para obtener los cerámicos densificados. La estructura cristalina de este compuesto es tipo fluorita. Estos materiales presentan una conductividad electrónica notable en atmósferas reductoras, pero se pueden adoptar algunas medidas para bloquear dicha corriente, como el uso de una fase de carbonato, o la fabricación de un electrolito de doble capa con una capa de conductividad electrónica baja, por lo tanto, la incorporación de iones Gd^{3+} y Fe^{3+} en el óxido de cerio en una proporción adecuada no solo puede disminuir eficazmente la temperatura de sinterización, sino también mejorar la conductividad eléctrica. Esta característica hace que $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.07}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{1.95}$ sea un buen material de electrolito para LT-SOFC [10].

Otros investigadores reportan el impacto del multidopaje de Gd, Sm, Er, Y y Bi en la estructura cristalina de la ceria del sistema $\text{Ce}_{1-x}(\text{Gd}_{1/5}\text{Sm}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{Bi}_{1/5})\text{XO}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30) (GSEYB) obtenido mediante molienda mecánica, con posible uso como electrolito sólido en celdas de combustible de óxido sólido. Estos materiales tienen una estructura tipo fluorita y los valores de densidad relativa exceden el 96% de la densidad teórica lo que confirma una exitosa sinterización de los materiales a la temperatura establecida de 1200°C. Resultados de XPS muestran la presencia de alta cantidad de vacancias de oxígeno, pruebas adicionales

muestran también que este multidopaje es eficiente y puede ser utilizado como electrolito en SOFC [11].

Algunos investigadores han estudiado acerca de la síntesis de óxido de cerio co-dopado con samario y praseodimio (Sm-Pr) mediante la técnica de coprecipitación como electrolito en celdas de combustible de óxido sólido de baja temperatura (LT-SOFC). Sm y Pr son elegidos como dopantes debido a su capacidad para generar vacancias de oxígeno y de mejorar la conductividad iónica de la ceria. Este estudio contribuye al mejoramiento en la conductividad iónica de la ceria co-dopada mediante la técnica de coprecipitación [12].

En vista de los resultados obtenidos en diversas investigaciones, se puede llegar a la conclusión de que algunos materiales que pueden cumplir con muchos de los requisitos mencionados anteriormente incluyen a la ceria dopada con distintos elementos, por ejemplo, tierras raras. Se puede corroborar igualmente que la síntesis por sales fundidas es una técnica muy útil que presenta una serie de ventajas frente a otras, pues permite la obtención de los óxidos de los elementos necesarios para llevar a cabo un desempeño favorable en los componentes de las CC o como recubrimientos de barrera térmica.

III. HIPÓTESIS

Mediante el método de sales fundidas, se podrán obtener nanomateriales de ceria dopada con lantánidos (Gd, La, Dy, Sm, Yb y Nd). Esto se logrará a través de una reacción de metátesis o intercambio, inducida mediante molienda mecánica (de alrededor de una hora), de los nitratos de partida, seguida de un proceso de fusión de dichas sales precursoras a temperaturas inferiores a 550°C y un proceso de lavado para eliminar los restos solubles en agua, para su posterior tratamiento térmico a 700, 900 y 1200°C. Este proceso resultará en la obtención de materiales con partículas de tamaño nanométrico, los cuales exhibirán propiedades, comportamiento y sinterización distintos a aquellos con partículas de mayor tamaño obtenidos por otros métodos. Sus propiedades eléctricas serán superiores a las de los materiales actualmente empleados como electrolitos sólidos en celdas de combustible ($1 \cdot 10^{-2}$ S/cm a 900°C), operando a temperaturas menores a 650°C. Este fenómeno se atribuye a las amplias estructuras del óxido de cerio y a la existencia de vacancias de oxígeno en su estructura, cuando la ceria es dopada con un elemento de valencia menor que el cerio (Ce^{4+}), como las tierras raras, por ejemplo el gadolinio (Gd^{3+}) o el samario (Sm^{3+}), se introduce un desequilibrio de carga en la estructura cristalina y para mantener la neutralidad eléctrica, se generan vacancias de oxígeno, el dopaje de un ion trivalente reemplaza a un ion tetravalente, lo que requiere la eliminación de un ion O^{2-} para balancear la carga.

IV. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Demostrar la viabilidad del método de SSF para la obtención, a partir de nitratos de los elementos involucrados, de nanomateriales basados en ceria dopada con lantánidos, con alta conductividad iónica para su uso en celdas de combustible cerámicas.

4.2. Objetivos específicos

- Someter a molienda mecánica los nitratos de los elementos (Ce, Gd, La, Dy, Sm, Yb y Nd) e hidróxido de sodio, en las proporciones adecuadas, con el fin de obtener fases con una fórmula general $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$, donde Ln es cada uno de los lantánidos adicionados.
- Fundir las sales precursoras (previamente molidas por una hora) a temperaturas menores a 550°C y llevar a cabo un proceso posterior de lavado para eliminar los remanentes solubles, con el propósito de obtener materiales con tamaño de partícula nanométrico de las composiciones mencionadas.
- Tratar térmicamente los materiales lavados con el fin de promover su cristalización, a temperaturas de 700 a 1200°C.
- Corroborar, mediante DRX de polvos, la obtención de las fases de interés por el método propuesto, dando seguimiento a las diferentes etapas del proceso por este método de caracterización.
- Conformar pastillas mediante prensado uniaxial y analizar su morfología al ser sinterizadas a 1200°C por microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Examinar las propiedades eléctricas de los materiales estudiados mediante espectroscopia de impedancias en un rango de 350 a 650°C cada 50 grados, con el objeto de corroborar su viabilidad para ser utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).
- Calcular la densidad experimental, teórica y relativa de los compuestos sintetizados.

- Analizar las propiedades térmicas de las composiciones analizadas, en forma de pastillas prensadas, en un rango de 50 a 500°C, mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido y el método del pulso laser.

V. JUSTIFICACIÓN

Las SOFC basan su funcionamiento en tres elementos principales, que en combinación permiten la eficiencia de estos dispositivos; estos componentes, ánodo, cátodo y electrolito dependen de la elección del correcto material para su fabricación para generar la mayor eficiencia de la celda. Ante esta problemática se busca encontrar materiales capaces de trabajar a menores temperaturas y que también presenten mejoras específicas en cuanto a sus propiedades eléctricas, que sería la característica más importante hablando de aplicaciones como electrolito en SOFC. Una manera de hacerlo es modificar dichas propiedades mediante el dopaje de la ceria con distintos elementos lantánidos (Yb, Dy, Gd, Sm, Nd y La).

La adición de lantánidos de mayor tamaño en relación con el cerio implica una celda unitaria con volumen de mayor tamaño, con más cantidad de vacancias de oxígeno, las cuales se generan al sustituir un átomo de valencia +4 por uno +3, estas vacancias son indispensables para que el material cumpla sus funciones como electrolito sólido.

Estos materiales pueden obtenerse mediante distintas técnicas de procesamiento, en específico, la síntesis por sales fundidas, ya que, al funcionar con líquidos iónicos a altas temperaturas, proporciona un entorno homogéneo y altamente reactivo para la formación de nanomateriales y materiales de alta pureza, ya que las impurezas tienden a disolverse en el medio líquido. Esta técnica es relativamente simple de implementar y buena con el ambiente, debido a la poca formación de subproductos de reacción que puedan ser dañinos al medio ambiente.

VI. MARCO TEÓRICO

6.1. Lantánidos

Los lantánidos son grupos de elementos de la tabla periódica, cuya abundancia en la tierra se considera relativamente alta, estos son químicamente muy parecidos entre sí, ya que los electrones en los orbitales f tienen un papel menor en los enlaces químicos, en comparación con los electrones de los orbitales p y d [13].

El estado de oxidación con más relevancia de estos elementos es el +3, aunque también puede presentar el estado +2. Cabe destacar que el cerio tiene un segundo estado de oxidación común, que es +4. Los lantánidos poseen ciertas características distintivas; por ejemplo, son blandos y tienen una densidad moderada (7 g/cm^3), tienen un punto de fusión alrededor de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, son solubles en agua. Todos ellos forman óxidos tipo M_2O_3 , mientras que el lantano no cuenta con electrones ocupando ningún orbital f, a diferencia de los siguientes catorce elementos que tienen el orbital 4f parcial o totalmente lleno.

La configuración electrónica de los lantánidos revela una ocupación progresiva de los orbitales 4f dentro del sistema electrónico, lo que implica que no existe ningún cambio significativo en el arreglo de los niveles de energía más externos de los electrones con el aumento del número atómico. La reactividad de los metales de tierras raras en presencia de aire presenta una marcada diferencia entre los lantánidos ligeros y los pesados. Los elementos ligeros se oxidan con mayor rapidez que los pesados, lo cual se atribuye a la variación en la naturaleza del óxido formado. En particular, los lantánidos ligeros (del lantano al neodimio) desarrollan una estructura cristalina hexagonal tipo A, mientras que los lantánidos intermedios (del samario al gadolinio) exhiben una estructura monoclinica tipo B, y los lantánidos pesados, como el escandio y el itrio, adoptan una estructura cúbica tipo C [14], tal como se observa en las **figuras 6.1 y 6.2**.

La estructura tipo A reacciona con el vapor de agua del aire para formar un oxihidróxido, que genera que la capa blanca que se forma, genere grietas en su interior, lo cual permite que continúe la oxidación en la superficie no atacada del elemento. El óxido tipo C forma un recubrimiento sólido y coherente que previene la posibilidad de una mayor oxidación, similar al comportamiento del aluminio. En cuanto al tipo B, aunque se oxidan ligeramente más rápido

que los lantánidos pesados, también forman una capa coherente que limita su oxidación adicional [13].

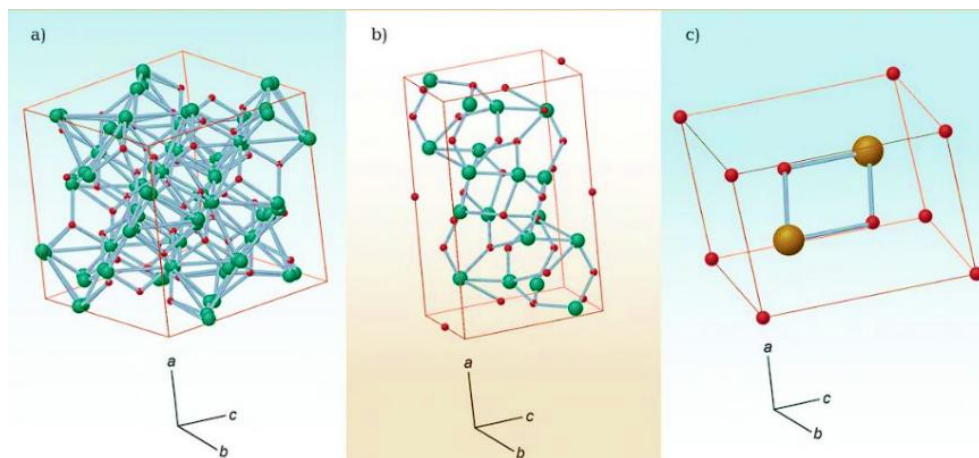


Figura 6. 1. Estructura cristalina de a) la fase cúbica tipo C, b) monoclinica tipo B, c) hexagonal tipo A [13].

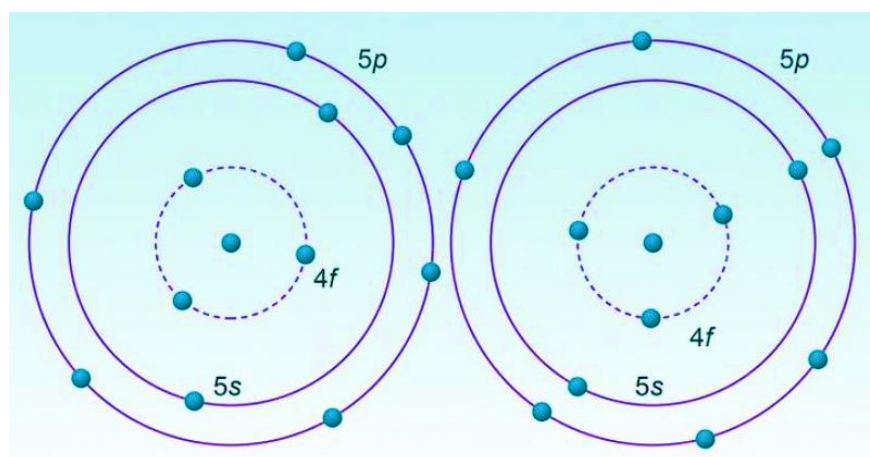


Figura 6. 2. Los electrones de los metales de las tierras raras en la subcapa incompleta 4f están localizados dentro de las subcapas 5s y 5p, de tal forma que los electrones 4f no son afectados mayormente por los electrones de átomos vecinos [14].

El cerio (Ce) es un elemento de la serie de los lantánidos, incluidos en el grupo de las tierras raras, que tiene propiedades únicas que lo hacen especialmente adecuado para algunas aplicaciones mediante su dopaje, puede existir en dos estados de oxidación; +3 y +4. En su forma oxidada, el óxido de cerio (CeO_2), o ceria, cuenta con una estructura cristalina del tipo fluorita, con 8 iones O^{2-} en una estructura cúbica coordinada con 4 iones Ce^{4+} la cual se establece

en un intervalo de temperaturas que van desde la ambiente hasta su punto de fusión, que es 2477°C [11,13]. La estructura cristalina de la ceria se puede observar en la **figura 6.3**.

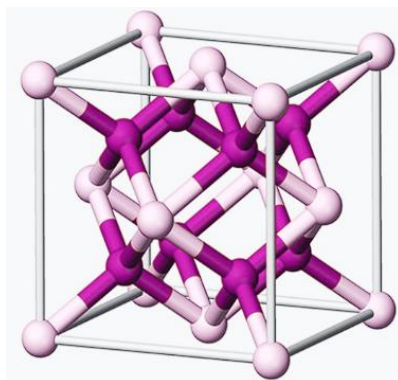


Figura 6. 3. Estructura cristalina del óxido de cerio [13].

La ceria es capaz de ser dopada con una variedad de elementos que incluyen metales trivalentes o algunos metales de transición. Este dopaje introduce defectos en la estructura cristalina, como vacancias de oxígeno, que mejoran propiedades como la conductividad iónica y catalítica. Cuando se dopan elementos con una valencia diferente a la del cerio (por ejemplo, dopantes trivalentes en lugar del cerio tetravalente), se generan vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de carga. Este mecanismo de compensación de carga es crucial para mejorar la movilidad de los iones de oxígeno, lo que aumenta la conductividad iónica del material.

Cuando la ceria es dopada con un elemento de valencia menor que el cerio (Ce^{4+}), como los metales trivalentes (por ejemplo, gadolinio (Gd^{3+}), samario (Sm^{3+}) o calcio (Ca^{2+})), se introduce un desequilibrio de carga en la estructura cristalina [11].

Para mantener la neutralidad eléctrica, se generan vacancias de oxígeno. Este proceso se puede expresar con la ecuación 6.1.



Aquí, el dopaje con un ion trivalente (por ejemplo, Gd^{3+}) reemplaza a un ion tetravalente (Ce^{4+}), lo que requiere la eliminación de un ion O^{2-} para balancear la carga.

Los dopantes suelen tener un radio iónico distinto al de la ceria, cuando un ion dopante es más pequeño o grande que el cerio, se pueden generar tensiones en la red, las cuales ayudan a la formación de vacancias de oxígeno, ya que la red busca acomodar la distorsión estructural [12].

La **tabla 6.1** muestra los tamaños de los radios atómicos del cerio y algunos elementos lantánidos utilizados para el dopaje de la ceria.

Tabla 6. 1. Radios atómicos de algunos elementos considerados como tierras raras [71].

Elemento	Radio Atómico (Å)
Iterbio (Yb)	1.042
Disprosio (Dy)	1.083
Gadolinio (Gd)	1.107
Cerio (Ce)	1.140
Samario (Sm)	1.240
Neodimio (Nd)	1.270
Lantano (La)	1.360

La generación de las vacancias de oxígeno puede ser favorecida termodinámicamente en ciertas condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno, a temperaturas altas, la movilidad de los iones aumenta y facilita la formación y migración de vacancias de oxígeno, contribuyendo a la conductividad iónica [17].

La elección del dopante es crucial, ya que dopantes con una alta afinidad para formar vacancias de oxígeno (como los elementos de tierras raras trivalentes) son preferibles para aplicaciones que requieren una alta conductividad iónica. El dopaje de la ceria con elementos de menor valencia conduce a la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} , lo que está asociado con la liberación de oxígeno de la red cristalina. En términos estequiométricos, el dopaje con elementos de menor valencia crea un déficit de cargas positivas en el sitio del metal, que se compensa mediante la eliminación de iones O^{2-} , formando vacancias de oxígeno [12, 13, 16].

6.2. Celdas de combustible (CC)

En el campo de la ingeniería de energías renovables se emplean diversos sistemas para la generación y el almacenamiento de energía, cuya variedad de componentes permite desarrollar aplicaciones autosuficientes y sostenibles desde el punto de vista energético. Entre estas tecnologías destacan las celdas de combustible, dispositivos de conversión energética que

transforman la energía química de un combustible en energía eléctrica. Dicho combustible puede ser hidrógeno (H_2), metano (CH_4) o alcoholes como el etanol (CH_3CH_2OH) y el metanol (CH_3OH), siempre que la sustancia contenga hidrógeno. En una celda de combustible (CC), la producción de electricidad se lleva a cabo mediante reacciones electroquímicas de oxidación y reducción [15].

Una reacción electroquímica se fundamenta en la transferencia de electrones derivada de una reacción química. Este proceso es facilitado por un material conocido como “electrocatalizador”, cuya función es promover la disociación de uno o varios compuestos en sus componentes elementales, es decir, protones y electrones. El flujo de estos electrones es el que genera la corriente eléctrica. En la actualidad, se dispone de una amplia variedad de celdas de combustible (CC), diseñadas para distintas aplicaciones: desde el suministro de energía doméstica y el soporte eléctrico en la industria, hasta el uso en dispositivos portátiles. Las celdas de combustible pueden clasificarse según varios criterios, como la temperatura de operación o la potencia eléctrica que alcanzan; sin embargo, la diferenciación más común se basa en el tipo de electrolito empleado. Entre las principales tipologías se encuentran: PEMFC (membrana polimérica), AFC (membrana alcalina), PAFC (ácido fosfórico), MCFC (carbonatos fundidos) y SOFC (óxido sólido) [16].

6.3.Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Las celdas de combustible de electrolito de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés) son dispositivos completamente sólidos, en los cuales el electrolito consiste en un óxido cerámico con capacidad para conducir iones. Los materiales empleados en su fabricación son diversos, pero deben ser estables y resistentes a las altas temperaturas de operación, que generalmente oscilan entre 800 y 1000 °C.

Debido a su funcionamiento a temperaturas elevadas, la energía térmica generada en la celda favorece el desarrollo de las reacciones electroquímicas. El combustible empleado puede ser hidrógeno puro, monóxido de carbono o metano, mientras que el oxidante puede ser oxígeno puro o aire.

En este tipo de sistemas, el combustible se alimenta al ánodo y el oxidante al cátodo. En el ánodo, el combustible se oxida, liberando electrones que se desplazan hacia el cátodo a través de un circuito externo. Una vez allí, estos electrones se combinan con el oxidante, proceso

conocido como reducción. De manera simultánea, en el ánodo el combustible reacciona con los iones O^{2-} , produciendo agua y liberando nuevamente electrones [17].

El proceso global de oxidación y reducción que tiene lugar en la celda se ilustra en la **figura 6.4**.

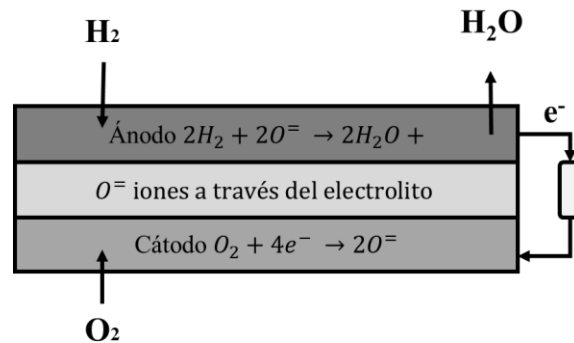


Figura 6. 4. Diagrama simplificado de una celda de combustible de óxido sólido [17].

Las reacciones electroquímicas involucradas en una SOFC se muestran en las ecuaciones 6.2 a 6.4 [18]:



6.4. Componentes de las SOFC

Una celda de combustible está compuesta por diversos elementos interconectados, cada uno con una función específica. Algunos de estos componentes se encargan de transportar fluidos, como gases, a lo largo de superficies determinadas; otros tienen la tarea de conducir cargas eléctricas, tanto positivas como negativas. Existen además piezas que aíslan eléctricamente ciertas partes del sistema y otras que previenen posibles fugas [19].

El esquema básico de una celda de combustible se compone de cuatro elementos principales dispuestos de manera simétrica. En el centro se encuentra el electrolito, cuya función es transportar iones de un punto a otro; dichos iones pueden tener carga positiva o negativa. A

ambos extremos del electrolito se localizan los electrodos, que corresponden al ánodo y al cátodo. El ánodo está asociado a la terminal negativa, mientras que el cátodo lo está a la positiva. Los electrodos están recubiertos por un material electrocatalizador, responsable de facilitar las reacciones electroquímicas. Para lograr una mejor distribución de los gases sobre la superficie del electrocatalizador, se utiliza un material denominado difusor, cuya función es dispersar los gases sobre el área activa de la celda. Además, se incorporan elementos auxiliares, como empaques y tornillos, que contribuyen al sellado del sistema, evitando así posibles fugas. La **figura 6.5** ilustra el principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido [20].

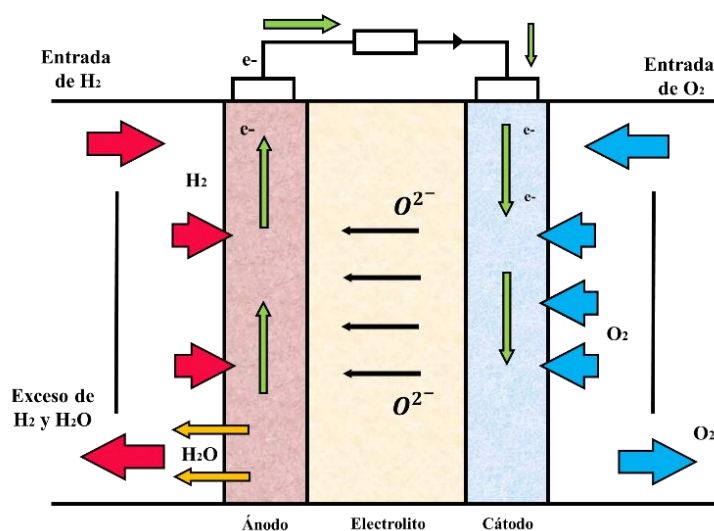


Figura 6. 5. Diagrama de funcionamiento de una SOFC [20].

6.5.Electrolitos

Un electrolito es una sustancia, ya sea sólida o líquida, que posee la capacidad de conducir iones a través de su estructura. Estos iones pueden ser positivos o negativos, y la propiedad que mide esta capacidad se conoce como conductividad iónica, representada por la letra griega minúscula *kappa* (κ), cuyas unidades son Siemens por centímetro (S/cm). Para que un material funcione adecuadamente como electrolito, debe cumplir con ciertos requisitos fundamentales, entre los que destacan: alta conductividad iónica, estabilidad química y mecánica, y impermeabilidad frente a gases o líquidos, según el tipo de combustible utilizado [21]. Un electrolito que conduce iones óxido (O^{2-}) permite la difusión de estos desde el ánodo hacia el cátodo, donde ocurre la

oxidación electroquímica del combustible. En cambio, un electrolito protónico facilita la difusión de protones (H^+) desde el ánodo hasta el cátodo, lugar en el que se lleva a cabo la reducción del agente oxidante. Por lo tanto, el electrolito puede ser cualquier conductor iónico de O^{2-} o H^+ .

Sin embargo, las condiciones particulares de operación de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) imponen una serie de requisitos adicionales que el material electrolítico debe satisfacer [22]:

- **Conductividad:** el electrolito debe presentar una alta conductividad iónica para minimizar las caídas óhmicas y mejorar la estabilidad del sistema. A su vez, debe poseer una conductividad electrónica despreciable, con el fin de evitar el paso directo de electrones a través de él, lo que provocaría pérdidas de voltaje.
- **Sinterabilidad:** el electrolito debe actuar como barrera física entre el ánodo y el cátodo, impidiendo el contacto entre los gases. Para lograrlo, se requiere que el material alcance una densidad relativa cercana al 100%, garantizando así una estructura compacta y estanca.

Entre los materiales más eficientes empleados como electrolitos en las SOFC, destacan los óxidos con estructura cristalina tipo fluorita. La incorporación de elementos polivalentes en estas estructuras genera vacancias aniónicas, las cuales facilitan el transporte de especies iónicas. Dentro de este grupo, sobresalen los derivados del ZrO_2 y del CeO_2 , ampliamente utilizados por sus excelentes propiedades iónicas [23].

6.6. Ánodo

El ánodo es el componente de la celda en que se lleva a cabo la oxidación electroquímica del combustible, se suele utilizar hidrógeno o algunos hidrocarburos. Cuando se utiliza el hidrógeno en combinación con electrolitos que conducen oxígeno, se genera H_2O en la interfase ánodo-electrolito, cuando se utilizan hidrocarburos, se produce H_2O y CO_2 como productos finales, pero también es posible que se generen otras especies intermedias en distintos estados de oxidación [24].

El ánodo debe contar con algunas características como:

- Conductividad: deben tener alta conductividad electrónica, en el rango de temperaturas de trabajo. Es ideal que se utilice un conductor mixto, capaz de conducir tanto electrones como iones óxido, con el fin de extender la “frontera triple” (Triple Phase Boundary, TPB), lo cual generará una mayor superficie activa para la oxidación del combustible, y, por lo tanto, mayor eficiencia en la celda.
- Porosidad: la porosidad es requerida para el transporte gaseoso de las moléculas del combustible hacia el lugar donde se da la reacción.
- Actividad catalítica: la actividad catalítica hacia la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo hará posible que sea más eficiente [25].

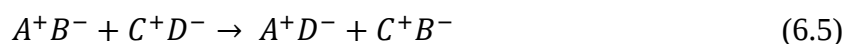
6.7. Cátodo

En el cátodo se lleva a cabo la reducción del oxígeno, es un proceso que consiste en varios pasos que ocurren alrededor de todo el material, estas dependen de la temperatura de operación, la presencia de oxígeno y las características del electrodo. Al igual que los otros componentes, un material utilizado en el cátodo debe cumplir algunos criterios, los cuales son [26]:

- Conductividad: el material a utilizar debe tener una elevada conductividad electrónica e iónica para permitir la llegada de los electrones a los sitios de reacción, donde se reduce el oxígeno y permite el flujo de los iones hacia la interfaz cátodo – electrolito.
- Actividad catalítica: importante para promover la reducción molecular del oxígeno y por lo tanto generar los iones óxido.
- Porosidad: el cátodo debe ser poroso para recibir el flujo del oxidante a los sitios activos [27].

6.8. Reacción de metátesis

Las reacciones de metátesis también conocida como reacción de doble desplazamiento ocurren cuando las partes de dos compuestos iónicos se intercambian, dando lugar a dos compuestos nuevos, el patrón general de las reacciones de doble desplazamiento se ve en la ecuación 6.5 [28]:



El solvente en este tipo de reacciones generalmente es agua, y los reactivos y productos normalmente son compuestos iónicos, pero también pueden ser ácidos o básicos. Estas reacciones se utilizan debido al aprovechamiento de la energía resultante de la formación de especies exotérmicas, que sirve como fuerza motora para la obtención de los compuestos buscados. La reacción se induce cuando uno de los reactivos sufre una transformación o un cambio de fase, por eso tiene el nombre “metátesis”, que indica un cambio de estado en la sustancia [28].

Estas reacciones no se consideran espontáneas, pero una vez que se dan lugar, ocurren con gran velocidad y alcanzan altas temperaturas, permitiendo que los procesos de nucleación y crecimiento se den en tiempos relativamente cortos, lo que origina cristales de pequeños tamaños. Se requieren fuente de energía externas para activar el proceso, y esta fuente dependerá de la naturaleza de los materiales iniciales y la entalpía de reacción requerida para ese sistema en específico [28,29].

6.9. Molienda mecánica

Es un proceso en el cual la muestra en forma de polvo es fragmentada como resultado de las colisiones entre el medio de molienda (bolas) y la pared interior del mortero, tal como se ilustra en la **figura 6.6**. El proceso de molienda se lleva a cabo hasta que la mezcla alcanza un estado estable, lo que implica que la composición de cada partícula es idéntica a la proporción de los polvos de partida. Durante este proceso, también pueden producirse reacciones químicas que generan productos con una naturaleza distinta a la de los materiales de partida, fenómeno que se conoce como "síntesis mecanoquímica" [30,31].

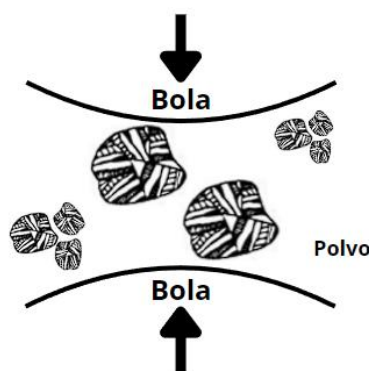


Figura 6. 6. Fragmentación del material cuando queda atrapado entre la colisión de los medios de molienda (colisión bola-polvo-bola) [30].

6.10. Síntesis mecanoquímica

También conocida como mecanosíntesis, esta técnica consiste en una reacción química impulsada por la absorción de energía mecánica durante la molienda. Dicha energía se genera a partir de la unión de tres fuerzas principales: impacto, fricción y cizalla, tal como se muestra en la **figura 6.7**.

Estas fuerzas estimulan la superficie de los materiales y como resultado se crean defectos en la red cristalina, lo que conlleva a la ruptura de enlaces químicos y, en consecuencia, a la activación química y reacción de los polvos precursores. La interacción simultánea de estas fuerzas durante la molienda da lugar a altas temperaturas y presiones localizadas en los puntos donde ocurren las colisiones, lo que favorece un fenómeno de fusión local. Este proceso promueve la disolución de las especies químicas de los elementos involucrados y la formación de aleaciones que, en muchos casos, no pueden obtenerse mediante métodos convencionales.

Además de la formación de nuevos compuestos, la síntesis mecanoquímica posee la capacidad de modificar la microestructura de los materiales, generar fases intermedias o metaestables con propiedades específicas y sintetizar nanomateriales con características funcionales únicas [32,33].

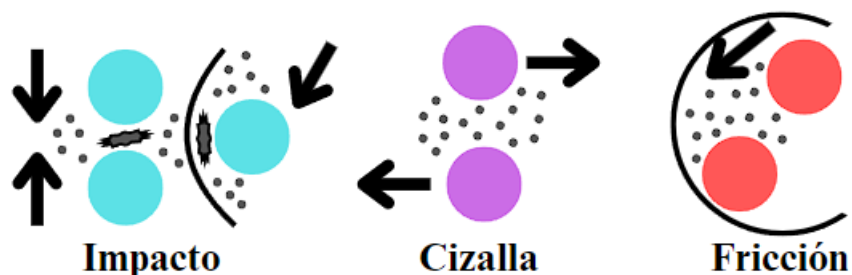


Figura 6. 7. Fuerzas aplicadas en el proceso de molienda [33].

La molienda es influenciada por algunas variables que tienen efecto en las características del producto final. La mecanoquímica busca obtener las condiciones que generen la mayor cantidad de energía a los reactivos, estas variables son [34,35].

- Material del mortero
- Velocidad de molienda
- Tiempo de molienda
- Medio de molienda

- Relación de peso bola-polvo
- Atmósfera de molienda
- Temperatura de molienda
- Tipo de molino

6.11. Molino planetario

Este equipo recibe su nombre debido al movimiento característico que realiza el mortero, semejante al movimiento orbital de un planeta [36]. A través de un mecanismo de discos rotatorios, el mortero gira sobre su propio eje mientras se desplaza siguiendo una trayectoria circular, tal como se aprecia en la figura 6.8.

La superposición de estos desplazamientos en sentidos opuestos da lugar a fuerzas centrífugas alternadas en diversas direcciones [37]. Como consecuencia, las bolas dentro del mortero se mueven a lo largo de sus paredes internas, originando fuerzas de fricción. Cuando las bolas y el material llegan al fondo del mortero, son nuevamente impulsados hacia la parte superior de la cámara interna, donde terminan impactando contra la pared contraria [37,38].

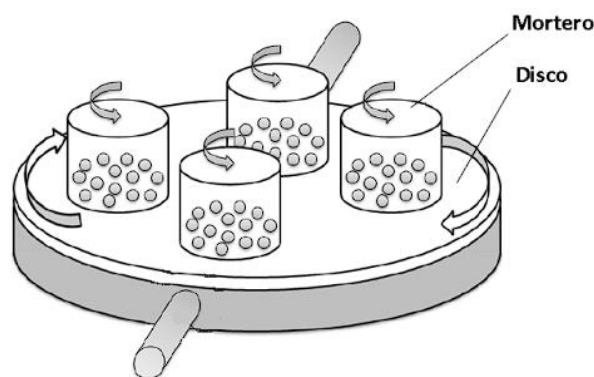


Figura 6. 8. Esquema general de un molino planetario [38].

6.12. Síntesis por sales fundidas

Una gran variedad de sales metálicas se transforma en su óxido correspondiente cuando se someten a temperaturas superiores a su punto de descomposición. No obstante, cuando la sal se calienta dentro de un electrolito fundido, el óxido puede formarse a temperaturas más bajas y con una mayor área superficial específica [39]. La técnica SSF constituye una variante de la metalurgia de polvos, en la cual una sal denominada *fundente* se combina con los reactivos

iniciales y se calienta por encima de su punto de fusión. Al fundirse, esta sal actúa como solvente, facilitando la interacción entre los reactivos [39,40].

En este procedimiento, la sal fundida sirve como medio de reacción para sintetizar óxidos simples o compuestos complejos con morfologías controladas, partiendo de sales u óxidos precursores. El estado líquido incrementa la movilidad de las especies reactivas, lo cual promueve una elevada homogeneidad en el sistema [40].

Las sales fundidas se clasifican en tres grupos: sales iónicas simples (como haluros metálicos), sales oxianiónicas (con aniones que contienen oxígeno) y sales orgánicas (como las de amonio o fosfonio). Entre los fundentes más utilizados en SSF se encuentran cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos, fosfatos, hidróxidos y óxidos [38,40].

El proceso inicia preparando una mezcla homogénea de los reactivos de partida con la sal fundente. Para ello suele emplearse la molienda, que permite uniformizar la mezcla y disminuir el tamaño de partícula. Posteriormente, la mezcla se somete a un calentamiento a una temperatura mayor que el punto de fusión de la sal, generando un medio líquido homogéneo en el que el fundente disuelve parcialmente los reactivos. A estas temperaturas, las especies se dispersan, reorganizan y difunden dentro del medio fundido. Si el calentamiento continúa, las partículas del producto comienzan a formarse mediante mecanismos de nucleación y crecimiento [41]. Tras un tiempo definido de reacción, la mezcla se enfría hasta solidificar el fundente, el cual se elimina después mediante lavados con agua desionizada, obteniendo finalmente el producto.

En la síntesis por sales fundidas se reconocen dos mecanismos principales de reacción: el de plantilla de crecimiento y el de disolución-precipitación. En el primero, uno de los reactivos presenta baja solubilidad en el fundente; en el segundo, ambos exhiben alta solubilidad en el medio líquido [42].

En el mecanismo de plantilla de crecimiento, el reactivo más soluble se disuelve en el fundente y difunde hacia la superficie del reactivo menos soluble, que actúa como sustrato. El producto

se forma sobre las capas externas del reactivo menos soluble que aún no han reaccionado. La velocidad inicial es alta, pero disminuye conforme crece la capa de producto, ya que esta dificulta la difusión de las especies reactivas. Bajo este mecanismo, las partículas finales conservan la morfología y el tamaño del reactivo menos soluble [42,43].

En contraste, el mecanismo de disolución-precipitación comprende dos etapas: reacción y crecimiento. En la fase de reacción, ambos reactantes se disuelven en el fundente, generando un medio líquido homogéneo del cual el producto precipita al exceder su límite de solubilidad [44]. En la etapa de crecimiento, una vez disueltos completamente los reactivos, las partículas de menor tamaño (por debajo del tamaño crítico) se redisuelven y precipitan sobre las partículas mayores, favoreciendo el crecimiento cristalino.

En este tipo de síntesis, la mezcla, difusión y reacción tienen lugar en un entorno líquido, lo que acelera significativamente la cinética y permite trabajar a temperaturas más bajas que en el mecanismo de plantilla de crecimiento. El mecanismo de disolución-precipitación se emplea principalmente cuando se busca minimizar la temperatura de síntesis, mientras que el mecanismo de plantilla de crecimiento es preferido cuando se desea un control preciso sobre el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas [45].

6.13. Conductión iónica

Un material con capacidad de conducción iónica puede transportar carga eléctrica mediante el desplazamiento o “salto” de iones hacia sitios vacantes disponibles en posiciones vecinas dentro de su estructura cristalina.

Para que este proceso ocurra de manera efectiva, el material debe cumplir ciertas condiciones estructurales. En primer lugar, las posiciones disponibles para el desplazamiento iónico deben ser energéticamente equivalentes a aquellas que ocupan los iones en equilibrio. Además, estas posiciones deben estar conectadas entre sí formando un camino continuo a lo largo de todo el material, lo que permite una conducción iónica sostenida a grandes distancias [46]. A medida que la temperatura del material aumenta, la frecuencia de salto de los iones a lugares vecinos aumenta también. Los materiales con capacidad de hacer esto deben cumplir las siguientes características [46]:

- Alta conductividad iónica
- Baja o nula conductividad electrónica
- Estabilidad frente a otras fases involucradas en el sistema
- Buenas propiedades mecánicas
- Facilidad de fabricación

El mecanismo de conducción en sólidos puede ocurrir de 3 maneras; por vacancias, por intersticios y mixto. En el primero, un átomo salta desde su posición normal en la red a una adyacente vacía originando una nueva vacancia en la posición original del átomo, el segundo es el mecanismo más simple ya que un átomo ubicado en un intersticio que se desplaza mediante saltos entre sitios intersticiales sin provocar un desplazamiento de algún átomo dentro de la red cristalina, y en el tercero, la migración se produce cuando un átomo intersticial se coloca en una posición normal de la red y desplaza al átomo que estaba en ese lugar hacia un intersticio [46,47]. Los mecanismos mencionados se ejemplifican en la **figura 6.9**.

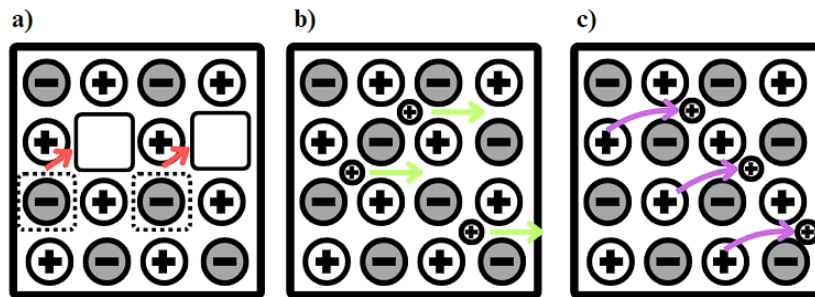


Figura 6. 9. Mecanismo de conducción de iones mediante: (a) vacancias, (b) intersticios, (c) mixto (vacancias e intersticios) [48].

Una técnica muy utilizada para medir la respuesta eléctrica de un conductor iónico es la espectroscopia de impedancias [48].

6.14. Espectroscopia de impedancias eléctricas

La espectroscopia de impedancias es una técnica altamente versátil para analizar las propiedades eléctricas de una amplia gama de materiales, ya sean iónicos, semiconductores o incluso aislantes. Esta metodología permite obtener información tanto de la fase masiva del material — como su conductividad o constante dieléctrica— como de sus interfaces internas y externas. El análisis se realiza comúnmente en el dominio de la frecuencia; sin embargo, en algunos casos

las mediciones se efectúan en el dominio del tiempo y posteriormente se transforman mediante Fourier al dominio de la frecuencia [49].

Las frecuencias más comunes rondan de 10^{-3} a 10^{-12} Hz. Las muestras empleadas para medir la conductividad iónica suelen prepararse en forma de pastillas cilíndricas, cuyas dimensiones típicas varían entre 1 y 2 cm de diámetro y entre 1 y 3 mm de espesor. Estas pastillas deben recubrirse con pintura de platino, lo que asegura un adecuado contacto eléctrico y permite el paso de la máxima corriente. En términos generales, la impedancia se define según lo expresado en la ecuación 6.6.

$$Z_{(s)} = \frac{\bar{V}_s}{I_s} \quad (6.6)$$

Donde $\bar{V}_s$ e I_s corresponden a las transformadas de Laplace del voltaje y la corriente, respectivamente [50].

Esta técnica se empleará para evaluar las propiedades eléctricas de las pastillas sinterizadas pertenecientes a las seis composiciones estudiadas, con el propósito de confirmar su viabilidad como materiales para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) [51].

Al analizar la respuesta de materiales conductores de iones frente a diferentes tipos de excitaciones, como aquellas aplicadas en la espectroscopia de impedancias, podría esperarse un comportamiento “ideal”, ilustrado en la **figura 6.10a**. En este escenario, se asume que los portadores de carga no interactúan entre sí y se desplazan libremente a través de la estructura cristalina, lo que da lugar a un valor de conductividad eléctrica que permanece constante en todo el rango de frecuencias, llamada también conductividad bulk o conductividad dc. No obstante, este comportamiento es inusual en resultados experimentales, ya que realmente los iones interactúan tanto entre ellos mismos como con otras variaciones estructurales en el material, como podrían ser los límites de grano. Este comportamiento se presenta tanto en materiales sólidos conductores iónicos como en amorfos, semiconductores y otros sistemas que muestran un régimen de dependencia potencial con la frecuencia, por lo que se designa como comportamiento universal, este comportamiento también es llamado “Respuesta Dinámica Universal” y se observa en la **figura 6.10b**, este está formado por tres regiones principales; la primera es la de frecuencias altas donde existe la antes mencionada dependencia potencial que se distingue por una pendiente constante “n”, esta y la segunda región de frecuencias intermedias

están divididas por una frecuencia de cruce ω_p que indica el tiempo característico de conducción, y a partir de aquí, se revela la conductividad bulk en forma de una meseta. Finalmente, a frecuencias menores la conductividad disminuye, ya que los iones son bloqueados por las fronteras de grano y los electrodos [4].

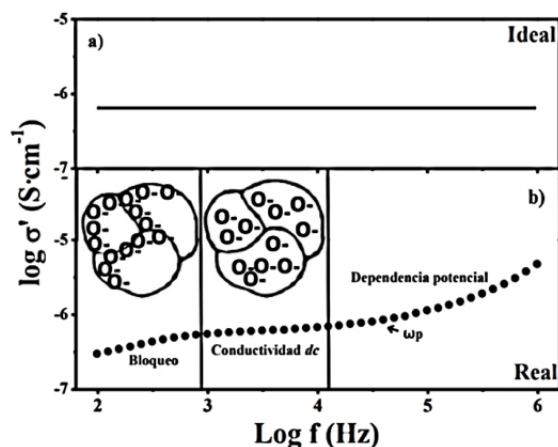


Figura 6. 10. Dependencia de la conductividad iónica con la frecuencia a) comportamiento ideal y b) comportamiento real [4].

6.15. Difracción de rayos X (DRX)

La DRX es una técnica que permite realizar el análisis cristalográfico de distintos tipos de materiales. Se trata de un método no destructivo que además proporciona información sobre las fases presentes en la muestra. La desorientación relativa entre los cristales que conforman un material se manifiesta en los diagramas de difracción, donde se indica el nombre de la sustancia, su fórmula química, el sistema cristalino y el número de patrón asociado, lo que facilita la identificación precisa de las fases cristalinas presentes en la muestra [57].

El fenómeno de DRX puede describirse mediante la ley de Bragg y la formulación de Laue. La ley de Bragg considera que los distintos planos cristalográficos actúan como espejos que reflejan la onda incidente; así, cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo de λ , se observa un máximo de difracción en la dirección que forma un ángulo 2θ respecto al haz incidente. Por otro lado, la formulación de Laue plantea una explicación menos geométrica: los puntos de la red cristalina, o átomos, reemiten la radiación al ser iluminados con rayos X. La diferencia fundamental es que este modelo no interpreta el fenómeno como una reflexión especular en los

planos cristalinos; sin embargo, ambas descripciones son equivalentes en su capacidad para explicar la difracción [58].

6.15.1. Parámetro de red

El parámetro de red es una distancia o un ángulo que describe geométricamente la celda unitaria de un material en función de su estructura cristalina. Esta celda se define mediante seis parámetros: las longitudes de sus tres aristas a , b y c , y los tres ángulos interaxiales α , β y γ .

En términos generales, un parámetro de red corresponde a una distancia constante entre celdas unitarias dentro de una estructura cristalina. Habitualmente, las estructuras se describen por medio de tres parámetros de red: a , b y c . En las redes cúbicas, los tres parámetros poseen la misma magnitud, por lo que se emplea únicamente la letra a para representar la dimensión característica. En contraste, en las estructuras cristalinas hexagonales los parámetros a y b son iguales, de modo que únicamente se consideran a y c .

El cálculo del parámetro de red se basa en la ley de Bragg, que interpreta la difracción como una reflexión de los rayos X provocada por planos de átomos que actúan como espejos imaginarios dentro del cristal. Debido a la periodicidad de la estructura cristalina, dichos planos se encuentran separados por distancias constantes d . La formulación de la ley de Bragg aparece en la ecuación 6.7, mientras que la ecuación 6.8 corresponde al modelo empleado para determinar el parámetro de red en una celda unitaria cúbica.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6.7)$$

$$a_0 = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} * d \quad (6.8)$$

6.15.2. Tamaño de cristalita

Esta magnitud refiere a las dimensiones de la región del material que produce la dispersión coherente de los rayos X, es decir, aquella en la que pueden aplicarse las operaciones de simetría de traslación. Esta magnitud suele encontrarse en el orden de 1000 Å. El término *cristalita* se emplea como sinónimo de dominio coherente de difracción o tamaño de grano. En materiales nanométricos, el tamaño de grano se sitúa aproximadamente en 100 nm, lo que impide la existencia de una subestructura interna [68].

Para comprender con mayor claridad el concepto de tamaño de cristalita, se puede considerar un material como el representado en la **figura 6.11**, sobre el cual incide un haz de rayos X con una longitud de onda λ . Dicho haz interactúa con un conjunto de planos atómicos (hkl), en número “m”, separados por una distancia interplanar d. De este modo, el espesor de la cristalita puede expresarse como $t = m \cdot d$, mientras que θ representa el ángulo de difracción, cumpliéndose así la ley de Bragg (ecuación 6.7).

Si se considera que los haces dispersados por los planos 0 y 1 presentan una diferencia de camino óptico de $\Delta l = 2\lambda$, este mismo razonamiento se aplica sucesivamente hasta el plano más interno de la cristalita, designado como plano “m”. En este caso, la diferencia de caminos respecto al plano 1 será $\Delta l = m\lambda$, lo cual corresponde a un número entero de longitudes de onda, garantizando la interferencia constructiva necesaria para la difracción coherente [68,69].

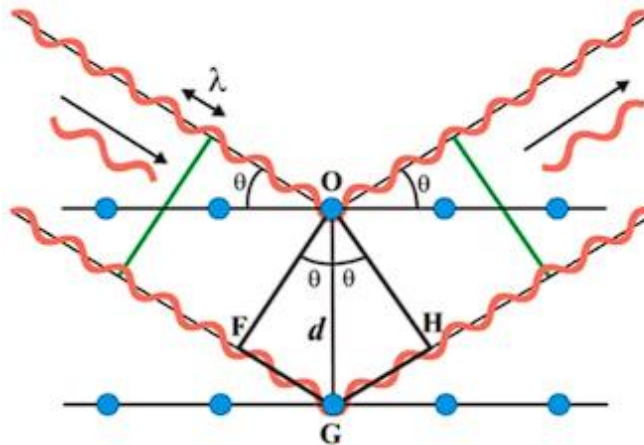


Figura 6. 11. *Tamaño de cristalita [68].*

El tamaño de cristalita es un concepto fundamental en la caracterización de materiales, particularmente en el estudio de sólidos cristalinos mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX). Este término se refiere a la dimensión promedio de las regiones cristalinas que conforman un material policristalino.

Un mismo material puede estar constituido por múltiples cristalitas, cada una con un orden cristalino bien definido, aunque orientadas aleatoriamente o presentando imperfecciones en sus límites de grano. El tamaño de cristalita influye de manera significativa en diversas propiedades físicas del material, tales como su resistencia mecánica, estabilidad térmica y conductividad

eléctrica. Por ejemplo, los materiales nanocristalinos suelen mostrar una mayor resistencia mecánica debido a la presencia de numerosos límites de grano.

Para obtener del tamaño de cristalita, se emplea la técnica de difracción de rayos X (DRX), utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 6.9). Esta expresión permite calcular una estimación del tamaño promedio de cristalita a partir de la anchura de los picos presentes en el patrón de DRX, los cuales se ensanchan como consecuencia de la reducción del tamaño cristalino.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.9)$$

Donde L es el tamaño promedio de cristalita (nm), K es el factor de forma de Scherrer, un factor adimensional que depende de la forma de las cristalitas (generalmente se toma como 0.9 si no se conoce la forma exacta, los valores que puede tomar esta constante se observa en la **tabla 6.2**), λ es la longitud de onda del haz de rayos X utilizado en la difracción, β es el ensanchamiento del pico de difracción, es decir, el ancho total a media altura, FWHM y θ es el ángulo de Bragg, que corresponde a la posición angular del pico de difracción [69,70].

El ensanchamiento de los picos de difracción está relacionado con el tamaño de las cristalitas, entre más pequeñas sean las cristalitas, más anchos serán los picos de difracción. Esto se debe a que las pequeñas regiones ordenadas producen una mayor dispersión en la difracción. Es importante mencionar que debe considerarse en los cálculos la corrección por el instrumental es necesario ya que el ancho observado del pico incluye tanto el ensanchamiento debido al tamaño de cristalita como otros factores como lo serían las imperfecciones de los instrumentos de medición [70].

Tabla 6. 2. Valores de la constante de Scherrer según la geometría de las partículas [68].

Geometría de la partícula	Valor de K
Esfera	0.89
Cubo	0.83 – 0.91
Tetraedros	0.73 – 1.03
Octaedros	0.82 – 0.94
Desconocida	0.90

6.16. Conductividad térmica

Se define como la habilidad de un material para transferir energía térmica de un punto a otro cuando existe una diferencia de temperatura entre ellos. Esta propiedad resulta fundamental en el análisis y selección de materiales destinados a funcionar como barreras térmicas.

La conductividad de térmica es la cantidad de calor Q , transmitida hacia un área, considerando el gradiente de temperatura, es la capacidad de un cuerpo de conducir el calor, esta puede ser medida por medio de la difusividad térmica, la cual mide la rapidez con la que un cuerpo puede cambiar su calor específico y su temperatura, considerando también la densidad de este [52].

La cantidad de calor transferido está determinada por la cantidad de energía calorífica presente, la naturaleza de los transportadores de calor en el material y la cantidad de disipación. En los materiales metálicos los transportadores de calor son los electrones y en los cerámicos, generalmente son los fonones [52].

La temperatura ejerce un impacto significativo en la conductividad térmica de los materiales cerámicos. Dado que la trayectoria libre promedio de las vibraciones de red es inversamente proporcional a la temperatura, en los cerámicos cristalinos —donde dichas vibraciones constituyen el principal mecanismo de transporte de calor— la conductividad térmica disminuye a medida que la temperatura aumenta. Además, otros factores que también influyen en la conductividad térmica de los cerámicos incluyen la presencia de fases secundarias, impurezas, porosidad, límites de grano, microgrietas y el tamaño de grano [53].

La ley de Fourier (ecuación 6.10) mide la conductividad térmica, que establece la transferencia de calor en una dirección dada, que es proporcional al gradiente de temperatura en esa dirección:

$$q_x = -k \frac{dT}{dx} \quad (6.10)$$

Donde k es la conductividad térmica, dT es el gradiente de temperatura y q es el flujo de calor. Los valores de k están relacionados con la difusividad térmica de cada material, su capacidad calorífica y su densidad, por lo que la conductividad térmica es determinada por la ecuación 6.11:

$$k = \alpha \rho C_p \quad (6.11)$$

Donde α es la difusividad térmica, ρ es la densidad del material y C_p es la capacidad calorífica [54]. En caso de muestras con porosidad, se aplica una corrección de la fórmula, representada en la ecuación 6.12.

$$\frac{k'}{k} = 1 - \frac{4}{3}\varphi \quad (6.12)$$

Donde k es la conductividad térmica del material totalmente denso, k' es la conductividad medida en las muestras y φ es la fracción de porosidad de cada muestra.

6.17. Difusividad térmica

La medición de la variación de la difusividad térmica con la temperatura permite efectuar cálculos relacionados con el flujo transitorio de calor. Desde el punto de vista físico, la difusividad térmica describe la rapidez con la que el calor se distribuye a través de un material. Cuanto mayor es la difusividad térmica de una sustancia, más velozmente se propaga el perfil de temperatura en su interior; por ello, esta propiedad vincula el flujo de energía con un gradiente térmico [52].

Existen distintos métodos y dispositivos a emplear para medir la difusividad térmica, entre ellos, la técnica del pulso láser [56].

6.18. Técnica de pulso láser

Es una técnica de medición de difusividad térmica, es un método rápido que permite realizar mediciones en un amplio rango de temperaturas, pero para obtener mediciones que sean precisas y confiables se recomienda trabajar por debajo de los 800°C. Esta técnica es muy útil para caracterizar materiales cerámicos avanzados ya que las muestras usadas son de pequeño espesor (1-2 mm) y con formas cilíndricas de caras planas y paralelas (6-10 mm de diámetro), cuando se trabaja con muestras cerámicas cuyos materiales cuentan con baja conductividad, el espesor debe ser lo más pequeño posible, para que la relación señal-ruido sea aceptable y las pérdidas de calor laterales sean lo más pequeñas posibles [55].

Una de las caras de la muestra se calienta de manera homogénea mediante la incidencia de un pulso láser, lo que provoca que el calor absorbido en la superficie se propague a través del material. Como resultado, la temperatura en la cara opuesta aumenta y este incremento es registrado en función del tiempo por un dispositivo detector. La señal obtenida se analiza posteriormente mediante diferentes modelos matemáticos, los cuales permiten determinar el valor de la difusividad térmica [56].

6.19. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica empleada para estudiar las propiedades térmicas de los materiales. Su funcionamiento permite evaluar cómo un material responde a los cambios de temperatura, proporcionando información sobre transiciones de fase, capacidad calorífica y otros fenómenos térmicos relevantes.

El equipo de DSC utiliza dos cápsulas: una contiene la muestra a analizar y la otra funciona como referencia, generalmente vacía. Cada cápsula posee su propio sistema de calentamiento, y un mecanismo de control compara de manera continua la temperatura entre ambas. Cuando se detecta una diferencia, el instrumento ajusta la potencia suministrada a los calefactores para mantener ambas cápsulas a la misma temperatura. De este modo, cuando ocurre un proceso endotérmico o exotérmico en la muestra, el equipo registra la energía necesaria para compensar dicho cambio, permitiendo así determinar la naturaleza y magnitud del proceso térmico [65].

Entre las principales aplicaciones de la técnica DSC se encuentran la medición de la capacidad calorífica aparente —incluyendo fenómenos de relajación estructural—, la determinación de temperaturas características de transformación o transición (como transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición o isomerización), la evaluación de la estabilidad térmica y el estudio de la cinética de cristalización de distintos materiales.

6.20. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es un instrumento de alta precisión utilizado cuando se busca la observación y caracterización superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Su funcionamiento se basa en el uso de un haz de electrones que barre la superficie de la muestra, generando señales que son convertidas en imágenes con gran nivel de detalle. A diferencia de los microscopios ópticos convencionales, el MEB ofrece una resolución mucho mayor (del orden de 1 nanómetro), lo que permite estudiar la textura, morfología y composición de estructuras a escala micro y nanométrica.

Una de sus principales ventajas es la gran profundidad de campo, la cual posibilita mantener enfocadas amplias zonas de la muestra, generando imágenes aparentemente tridimensionales. Además, el MEB permite realizar análisis complementarios mediante detectores especializados, como el análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS o EDX), que posibilita identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en la superficie.

El proceso de preparación de muestras para el MEB suele ser sencillo: las muestras sólidas se recubren con una fina capa conductora (como oro o carbono) para evitar la acumulación de carga eléctrica durante el análisis. Gracias a su versatilidad, el MEB se utiliza ampliamente en campos como la ciencia de materiales, biología, geología, metalurgia, nanotecnología y ciencias forenses, entre otros.

6.21. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica es una técnica que permite la obtención de imágenes de alta resolución de la superficie de diferentes materiales, a diferencia de la MEB, este microscopio funciona sin enfoques ópticos, por lo tanto, es un instrumento mecánico-óptico que utiliza una punta afilada y delgada para hacer un rastreo sobre la superficie de la muestra, funciona como una punta acoplada a una palanca flexible que ejerce una fuerza constante sobre la superficie. Este pertenece a la familia de los microscopios de sonda de barrido cuyo principio de funcionamiento consiste en una pequeña punta de sonda afilada se escanea muy de cerca a través de la superficie de la muestra. La distancia entre la punta y la superficie de la muestra es tan pequeña que las fuerzas de rango atómico (Van der Waals) actúan entre ellos. En este microscopio la punta acoplada al extremo del voladizo es la encargada de medir las fuerzas. La fuerza que actúa sobre la punta se puede determinar detectando la desviación de este voladizo. El MFA cuenta con dos modos de operación; el modo estático en el cual la medición de la desviación del voladizo se puede usar para el control de la distancia entre la punta y la superficie en una escala atómica, y el modo dinámico en el cual el voladizo vibra durante la medición y los cambios en la frecuencia se puede medir y utilizar para regular la distancia entre la punta y la muestra [71].

6.22. Densidad

La densidad teórica del ánodo, cátodo y electrolito en las SOFC se utiliza para calcular la porosidad o la densidad relativa del material, lo cual es necesario para predecir el desempeño de la celda de combustible. El ánodo y el cátodo deben tener una porosidad aproximada del 30%, este porcentaje permitirá que el gas se difunda a través de ellos para llegar al electrolito. El electrolito, a diferencia del ánodo y cátodo, debe ser completamente denso para evitar la difusión del aire a través de él, ya que solo debe permitir la difusión de los iones oxígenos. Dichas densidades teóricas se calculan a partir de las proporciones relativas de los átomos presentes en el material, como lo indique su fórmula química, además de las masas atómicas, la estructura química conocida y los parámetros de red de la celda unitaria correspondientes al material de estudio [66]. La porosidad en las muestras aplicadas como barreras térmicas tiene una importancia fundamental, ya que los poros actúan como una especie de trampas de aire, el cual tiene una conductividad térmica mucho menor que la de los sólidos, además, al interrumpir el camino del flujo de calor, los poros disminuyen la conductividad efectiva (conductividad promedio) del material, que considera tanto la conductividad del sólido como la del aire o los vacíos presentes en la estructura, por lo que al aumentar la porosidad, el paso del calor se dificulta y la conductividad efectiva disminuye, ayudando a mejorar el aislamiento térmico del material en dichas aplicaciones, donde esta propiedad determina el rendimiento global del material frente a altas temperaturas [65,66].

La densidad real se puede calcular experimentalmente por varios métodos, uno de los más utilizados es el método de Arquímedes, el cual dice:

“Un sólido más pesado que un fluido, si se coloca en él, descenderá al fondo del fluido, y un sólido, cuando se pese en el fluido, será más liviano que su peso verdadero por el peso del fluido desalojado” [66].

La técnica de medición por el método de Arquímedes consiste en pesar la muestra en seco y en un líquido auxiliar haciendo uso de un kit especial para la balanza analítica, posteriormente, la densidad real se obtiene mediante la ecuación 6.13.

$$\rho = \frac{A}{A-B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (6.13)$$

Donde: ρ es la densidad de la muestra, A es el peso de la muestra en el aire (ρ_L = densidad del aire (0.0012 g/cm³) y B es el peso de la muestra en el líquido auxiliar (ρ_0 = densidad del líquido auxiliar (para el agua es 1 g/cm³)).

Lo más conveniente es realizar al menos tres mediciones del ensayo para cada muestra, con el fin de obtener información más confiable.

A partir de la densidad teórica y la real, se puede determinar la densidad relativa de un material, ya que esta se define como el porcentaje de densidad teórica alcanzada, y es posible obtenerla utilizando la ecuación 6.13 [67].

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{real}}{\rho_{teórica}} \times 100 \quad (6.14)$$

VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los parámetros para la síntesis por sales fundidas y las técnicas de caracterización aplicadas para el desarrollo de los materiales con fórmula general $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$ obtenidos a partir de los elementos Ce, Yb, Dy, Gd, Sm, Nd, La e hidróxido de sodio.

La síntesis parte de la selección de los reactivos iniciales, generando una reacción de metátesis activada mecánicamente, fusión de sales y lavado. Una vez sintetizados los materiales, una fracción de este se utiliza para elaborar pastillas, las cuales, en conjunto con el polvo son sometidas a tratamientos térmicos con el fin de promover la sinterización y cristalización de las fases de interés. Las técnicas utilizadas para la caracterización estructural durante las etapas de preparación, así como la microestructura de las pastillas son: análisis térmico diferencial (DTA), análisis térmico diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico (TG), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), y las propiedades eléctricas se obtuvieron mediante espectroscopia de impedancias (EIS) y las propiedades térmicas mediante la técnica de pulso láser.

7.1. Reactivos iniciales

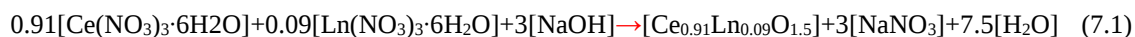
Los materiales iniciales fueron nitratos de los distintos elementos lantánidos, además de hidróxido de sodio, cuyas características se pueden observar en la **tabla 7.1**.

Tabla 7. 1. Características de los reactivos iniciales.

Reactivo	Peso molecular (gr/mol)	Pureza (%)	Marca
Nitrato de cerio (III) hexahidratado	434.22	99	Aldrich
Nitrato de iterbio (III) pentahidratado	449.13	99.9	
Nitrato de disprosio (III) hidratado	366.52	99.9	
Nitrato de gadolinio (III) hexahidratado	451.34	99.9	
Nitrato de samario (III) hexahidratado	444.46	99.9	
Nitrato de neodimio (III) hexahidratado	438.34	99.9	
Nitrato de lantano (III) hexahidratado	433	99.9	
Hidróxido de sodio	39.99	99	

7.2. Reacción de metátesis

A partir de los reactivos iniciales se propició una reacción de doble sustitución para dar lugar al material sintetizado, esta fue inducida mediante molienda mecánica dando lugar a productos estables y exotérmicos como lo son los nitratos de los metales alcalinos (NaNO_3). Esto se ve representado de forma general en la ecuación 7.1.



Donde Ln corresponde a Yb, Dy, Gd, Sm, Nd y La respectivamente. Los materiales de partida se pesaron en las proporciones adecuadas atendiendo a la estequiometría. El pesaje se realizó en una balanza analítica marca Ohaus con capacidad de 200 g. Las reacciones específicas de cada material se muestran en la **tabla 7.2** y la **tabla 7.3** muestra la nomenclatura utilizada para cada parte del proceso.

Tabla 7. 2. Reacciones de metátesis de los elementos de estudio.

REACCIÓN	BALANCE	CANTIDAD DE REACTIVOS (g)	
$\text{Ce}_{0.91}\text{Yb}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	$0.91[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 0.09[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] + 3[\text{NaOH}] \rightarrow [\text{Ce}_{0.91}\text{Yb}_{0.09}\text{O}_{1.955}] + 3[\text{NaNO}_3] + 7.5[\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.225
		$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.4552
		NaOH	4.3197
$\text{Ce}_{0.91}\text{Dy}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	$0.91[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 0.09[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + 3[\text{NaOH}] \rightarrow [\text{Ce}_{0.91}\text{Dy}_{0.09}\text{O}_{1.955}] + 3[\text{NaNO}_3] + 7.5[\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.418
		$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.20367
		NaOH	4.37828
$\text{Ce}_{0.91}\text{Gd}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	$0.91[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 0.09[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 3[\text{NaOH}] \rightarrow [\text{Ce}_{0.91}\text{Gd}_{0.09}\text{O}_{1.955}] + 3[\text{NaNO}_3] + 7.5[\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.22
		$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.46187
		NaOH	4.31814
$\text{Ce}_{0.91}\text{Sm}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	$0.91[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 0.09[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 3[\text{NaOH}] \rightarrow [\text{Ce}_{0.91}\text{Sm}_{0.09}\text{O}_{1.955}] + 3[\text{NaNO}_3] + 7.5[\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.236
		$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.4412
		NaOH	4.323
$\text{Ce}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	$0.91[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 0.09[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 3[\text{NaOH}] \rightarrow [\text{Ce}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{O}_{1.955}] + 3[\text{NaNO}_3] + 7.5[\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.25001
		$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.422734
		NaOH	4.32725
$\text{Ce}_{0.91}\text{La}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	$0.91[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 0.09[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 3[\text{NaOH}] \rightarrow [\text{Ce}_{0.91}\text{La}_{0.09}\text{O}_{1.955}] + 3[\text{NaNO}_3] + 7.5[\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.262363
		$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.4066309
		NaOH	4.3310059

Tabla 7. 3. Nomenclatura utilizada para describir cada material en relación con la etapa del proceso.

Material	Molienda	Fusión de sal 500°C	Lavado	TT 700°C	TT 900°C	TT 1200°C
$\text{Ce}_{0.91}\text{Yb}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	CYO(M)	CYO(T)	CYO(L)	CYO(700)	CYO(900)	CYO(1200)
$\text{Ce}_{0.91}\text{Dy}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	CDO(M)	CDO(T)	CDO(L)	CDO(700)	CDO(900)	CDO(1200)
$\text{Ce}_{0.91}\text{Gd}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	CGO(M)	CGO(T)	CGO(L)	CGO(700)	CGO(900)	CGO(1200)
$\text{Ce}_{0.91}\text{Sm}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	CSO(M)	CSO(T)	CSO(L)	CSO(700)	CSO(900)	CSO(1200)
$\text{Ce}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	CNO(M)	CNO(T)	CNO(L)	CNO(700)	CNO(900)	CNO(1200)
$\text{Ce}_{0.91}\text{La}_{0.09}\text{O}_{1.955}$	CLO(M)	CLO(T)	CLO(L)	CLO(700)	CLO(900)	CLO(1200)

7.3. Molienda mecánica

Los reactivos pesados en las proporciones adecuadas se sometieron a molienda mecánica, con el fin de promover la reacción de metátesis. Para este proceso se utilizó un molino planetario marca Retsch modelo PM100, cuyas variables de molienda se muestran en la **tabla 7.4**.

Tabla 7. 4. Variables empleadas en el proceso de molienda.

Variable	
Naturaleza química del mortero y medio de molienda	ZrO ₂
Capacidad del mortero	125 ml
Tipo y dimensiones del medio de molienda	Bolas, 20 mm de diámetro
Relación peso de bolas – peso de muestra	10:1
Velocidad de molienda	400 rpm
Direcciones de molienda	2 direcciones, cambio cada 20 min
Tiempo de molienda	1 h

El material obtenido posterior a la molienda presentó una consistencia pastosa, por lo que resultó necesario un tratamiento de secado en una estufa marca Precision Thermo-Scientific a 120°C

durante 2 horas, con el fin de eliminar la humedad y hacer más sencillo el proceso de remoción del material del mortero.

El material producto de la molienda fue una mezcla de NaNO_3 y un precursor con las especies de interés en forma de óxidos según sea el caso, el cual, vez molido y secado, fue molido nuevamente en un mortero de ágata, para su posterior caracterización en DRX y análisis térmico diferencial, con el objetivo de complementar la identificación de los productos de reacción, así como su estabilidad térmica.

7.4. Fusión de sales

Para iniciar con el proceso de sales fundidas, la mezcla obtenida en el paso anterior fue sometida a tratamiento térmico a una temperatura ligeramente superior a su punto de fusión, y debajo del punto de ebullición del fundente generado (NaNO_3), el cual funde a 310°C y su punto de ebullición es 550°C . Por lo que la temperatura seleccionada es de 500°C [73]. Este calentamiento dio lugar a la formación de un líquido iónico que sirvió como medio de reacción para la formación de las fases y así se obtuvieron los sistemas $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta} + \text{NaNO}_3$. Las condiciones del tratamiento térmico se muestran en la **tabla 7.5**.

Tabla 7. 5. Condiciones experimentales del tratamiento térmico en el método de sales fundidas.

Variable	
Temperatura de síntesis	500°C
Tiempo de permanencia	3 h
Velocidad de calentamiento	$10^\circ\text{C}/\text{min}$
Velocidad de enfriamiento	$10^\circ\text{C}/\text{min}$

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno Termolyne de Thermo scientific, en crisoles de alúmina con capacidad de 20 ml. El material obtenido también se caracterizó por difracción de rayos X, con el fin de identificar las fases obtenidas.

7.5. Proceso de lavado

El material obtenido en el tratamiento térmico realizado a 500°C se pasó a molienda manual en mortero de ágata para la eliminación de aglomerados y posteriormente se sometió a varios procesos de lavado con el fin de eliminar el fundente soluble.

Este proceso consistió en disolver el material en un medio líquido acuoso (agua desionizada) para remover el NaNO_3 , las condiciones del lavado se pueden ver en la **tabla 7.6**.

Tabla 7. 6. Condiciones de operación del lavado.

Variable	
Medio de lavado	500 ml de agua desionizada
Temperatura	Ambiente
Tiempo	1 h
Número de operaciones	4
Tipo de lavado	Agitación magnética

Este procedimiento se realizó en una parrilla de agitación magnética Cimarec de Thermo Scientific. Una vez realizado el lavado, la solución se dejó en reposo por 24 h con la intención de dar lugar a la precipitación del material sólido no soluble, ya que el medio líquido que contuvo al fundente fue eliminado por la técnica de decantación. Posterior al último lavado, el material pasó a un proceso de secado en la estufa a 120°C durante 2 h.

Con el proceso de secado concluye la síntesis, el material se analizó por DRX para comprobar la eficiente eliminación del NaNO_3 y la obtención de las fases buscadas.

7.6. Tratamiento térmico

Con el objetivo de fomentar la cristalización de las fases, y analizar la evolución de las muestras respecto a la temperatura, los materiales sintetizados fueron sometidos a tratamientos térmicos, cuyas condiciones se pueden observar en la **tabla 7.7**.

Tabla 7. 7. Condiciones de tratamientos térmicos aplicados en el material sintetizado.

Variable	
Temperatura	700, 900 y 1200°C
Tiempo de permanencia	6 h
Velocidad de calentamiento y enfriamiento	$5^\circ\text{C}/\text{min}$ respectivamente
Crises	Alúmina

7.7. Fabricación de pastillas

Finalizado el proceso de lavado, es necesaria la fabricación de pastillas mediante prensado uniaxial utilizando el polvo obtenido. Las condiciones utilizadas para el proceso de preparación de pastillas se muestran en la **tabla 7.8**.

Tabla 7. 8. Condiciones experimentales del proceso de prensado uniaxial para la elaboración de pastillas.

Variable	
Tipo de prensado	Uniaxial
Dado	Acero inoxidable
Cantidad de muestra	0.5 g
Carga aplicada	580 MPa
Dimensiones de la pastilla	12 mm diámetro, 1 mm de espesor

7.8. Técnicas de análisis

7.8.1. Difracción de rayos X

Se realizó una evaluación estructural de cada muestra durante las distintas etapas de preparación mediante DRX, utilizando un equipo “D8eco advanced” marca Bruker con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) en el rango de $20-70^\circ$ (2θ) a un paso de $0.020^\circ/\text{s}$.

7.8.2. Densidad

Se hizo uso del método de Arquímedes a través del kit de densidad con la balanza de precisión marca Pioneer para calcular la densidad experimental de las muestras. Para realizar la medición primero se pesó la muestra en aire y posteriormente en agua desionizada, los valores obtenidos se sustituyeron en la ecuación 6.14. El proceso se repitió 3 veces para cada pastilla para obtener un promedio el cual será el resultado final.

7.8.3. Tamaño de cristalita

Para obtener el tamaño de cristalita se utilizó la ecuación de Sherrer (ecuación 6.9), realizando el cálculo para cada uno de los picos principales obtenidos mediante DRX para los 6 materiales sintetizados. El valor de la constante se tomó como 0.9 que es el valor que se considera cuando no se la forma exacta de las partículas es desconocida, el valor de β que representa el ancho de

pico medio y el valor de θ se obtuvieron de la gráfica de los patrones de DRX en el programa Origin Pro.

7.8.4. Propiedades eléctricas

Para determinar la conductividad iónica del material, las pastillas sinterizadas a 1200°C fueron pintadas por ambas caras con pintura de plata con un posterior tratamiento térmico de 800°C durante 2 h para endurecerla y evaporar componentes orgánicos remanentes. Estas muestras se introdujeron en el porta muestras de un horno diseñado para el equipo de espectroscopia de impedancias. Las medidas se hicieron cada 50°C desde 350 hasta 650°C en un rango de frecuencias de 10 Hz a 1 MHz haciendo uso de un analizador Solartron 1260 del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Saltillo.

Debido a que la conductividad iónica se activa térmicamente, es posible hacer un análisis sobre la dependencia de la conductividad con la temperatura haciendo uso de la ecuación de Arrhenius la cual se puede ver representada en la ecuación 7.2.

$$\sigma_{dc} = \sigma_{\infty} e^{-E_{dc}/K_B T} \quad (7.2)$$

Donde σ_{dc} es la conductividad bulk o dc obtenida de las gráficas de σ contra f , σ_{∞} es el factor pre-exponencial de la extrapolación de la conductividad a una temperatura infinita y es proporcional a la cantidad de portadores de carga, E_{dc} es la energía de activación del transporte iónico, K_B es la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) y T es la temperatura en grados Kelvin. En base al modelo de acoplamiento de Ngai, que dice que cada ion está vibrando en su propio pozo de potencial y su frecuencia de vibración está determinada por las fuerzas que interaccionan con los demás átomos en la red. Este pozo de potencial es el encargado de definir la energía de activación microscópica (E_a), lo que implica una barrera de energía que el ion necesita superar para poder realizar movimientos de un sitio a otro. Mientras que la energía de activación macroscópica (E_{dc}) viene de la conducción a largo alcance consecuente del movimiento correlacionado de los iones [4]. Ambas energías de activación se pueden relacionar mediante la ecuación 7.3.

$$E_a = (1 - n)E_{dc} \quad (7.3)$$

7.8.5. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

Para observar la morfología de superficie se hizo uso del microscopio de fuerza atómica marca NaioAFM con punta de silicio y recubrimiento de aluminio en modo "contacto", el cual se encuentra en las instalaciones del Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL) en Cuernavaca, Morelos, México. El control del equipo se realizó mediante el software NanoSurf Naio y las imágenes se procesaron con el programa Gwyddion.

7.8.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de las muestras fue estudiada haciendo uso de un microscopio de emisión de campo ZEISS GeminiSEM 500, bajo el modo de electrones secundarios con un voltaje de aceleración de 2.0kV y una distancia de trabajo de 3.4 mm. Para la caracterización las muestras fueron tratadas térmicamente a 1200°C. Este estudio fue realizado en el departamento de Física Aplicada en la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), Ciudad Real, España.

7.8.7. Técnica de pulso láser

Con el fin de obtener la difusividad térmica de las muestras a analizar, para a partir de este resultado determinar la conductividad térmica, para esto, se hace uso de la técnica de pulso láser con un equipo Linseis LFA 1000. Las muestras analizadas fueron cubiertas con grafito, buscando una capa delgada y se analizaron de 50 a 500°C en una atmósfera controlada de Argón. El motivo de las mediciones a las temperaturas mencionadas es debido a limitaciones del equipo. Este estudio fue realizado en el departamento de Física Aplicada en la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), Ciudad Real, España.

7.8.8. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Para determinar la conductividad térmica de las muestras, además de la difusividad térmica y la densidad, se requiere de su valor de capacidad calorífica, para obtener este valor para cada una de los materiales, en el mismo rango de temperaturas (50 a 500°C) se hace uso de un equipo simultáneo de CBD/TGA Júpiter Netzsch STA 449C usando zafiro como material estándar. Este estudio fue realizado en el departamento de Física Aplicada en la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), Ciudad Real, España.

7.9. Diagrama del desarrollo experimental

Las figuras 7.1 y 7.2 muestran gráficamente el procedimiento para la obtención de los materiales $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$ mediante el método de sales fundidas, tratamientos térmicos aplicados, equipos utilizados y condiciones principales de las etapas del desarrollo experimental.

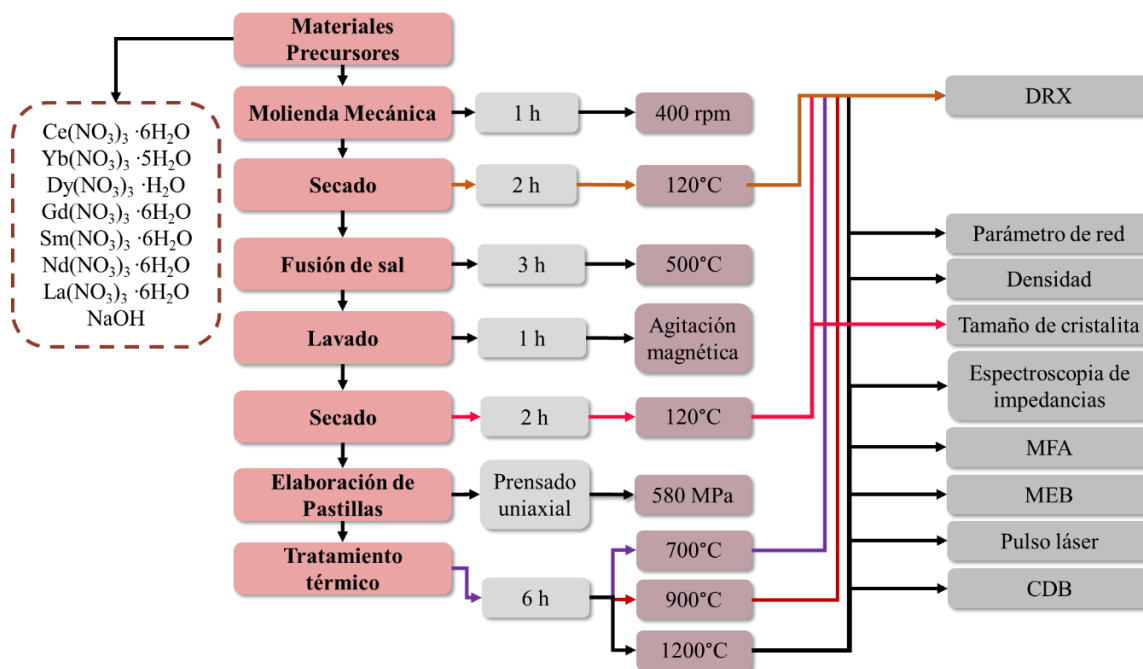


Figura 7. 1. Diagrama del proceso experimental con condiciones en cada etapa.

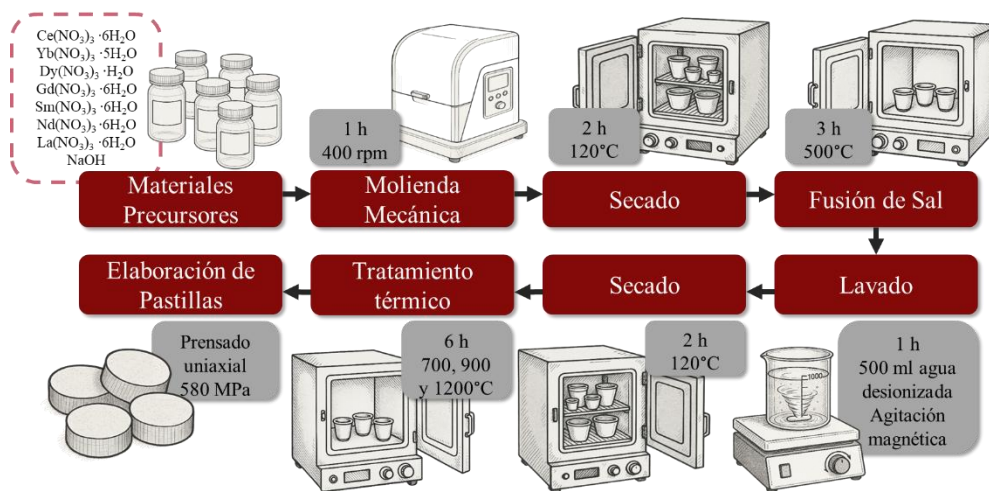


Figura 7. 2. Diagrama del proceso de síntesis por sales fundidas con representación visual de los equipos y condiciones utilizados en cada etapa.

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A lo largo de esta sección se exponen y analizan los resultados correspondientes a la obtención de materiales avanzados con fórmula general $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$, sintetizados mediante el método de sales fundidas. El análisis inicia con la caracterización de los materiales obtenidos en cada una de las etapas del proceso de síntesis, con el propósito de verificar que cada fase se lleve a cabo de manera adecuada antes de avanzar a la siguiente. Esta verificación es fundamental para asegurar la formación homogénea de la fase cerámica deseada y la incorporación efectiva del dopante Ln^{3+} en la red de la ceria.

Posteriormente, se presentan los resultados de los tratamientos térmicos aplicados a los materiales sintetizados, los cuales tienen como objetivo mejorar la cristalinidad y eliminar posibles impurezas residuales. La caracterización estructural inicial se realiza mediante Difracción de Rayos X (DRX), técnica empleada como paso previo a otros métodos de análisis complementarios, tales como el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), la espectroscopía de impedancias, la medición de difusividad térmica, así como el cálculo de la densidad aparente, el parámetro de red y el tamaño de cristalita.

El conjunto de estas técnicas permite obtener una visión integral de las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y térmicas de los materiales, proporcionando una base sólida para evaluar su potencial aplicación en dispositivos electroquímicos o recubrimientos de barreras térmicas.

8.1. Difracción de Rayos X

La **figura 8.1** presenta la comparación de los patrones de difracción para el material correspondiente a la fórmula $\text{Ce}_{0.91}\text{Yb}_{0.09}\text{O}_{1.955}$, identificados como CYO (M) correspondiente a 1 hora de molienda, CYO (T), tratado térmicamente a 500°C, CYO (L), lavado mediante agitación magnética y la evolución de los difractogramas en función del incremento de la temperatura de los tratamientos térmicos aplicados al material a 700, 900 y 1200°C. Además, se presenta la comparación de dichos patrones con las cartas cristalográficas del nitrato de sodio (**figura 8.1c**, PDF 01-071-2010), óxido de cerio (**figura 8.1a**, PDF 00-004-0593) y óxido de

cerio dopado con iterbio (**figura 8.1b**, 01-080-5529) con el fin de verificar la posición de los picos principales.

En la muestra molida CYO (M) se observan picos correspondientes al nitrato de sodio, lo cual confirma la reacción de metátesis. También se puede observar picos relacionados al CeO_2 , pero la intensidad no es suficiente para poderlo apreciar. Posterior al tratamiento térmico a 500°C para la fusión de sales CYO (T) se puede ver el incremento en la intensidad de los picos correspondientes al CeO_2 y que además se conservan los picos del nitrato de sodio, lo que indica una correcta fusión de sales previo al paso del lavado. Para la muestra CYO (L) correspondiente al proceso del lavado se observan únicamente los picos del CeO_2 y ninguno del nitrato de sodio, lo que ayuda a corroborar que el lavado fue eficiente para eliminar el nitrato de sodio presente en la muestra, dejando únicamente el óxido deseado, por lo que se puede suponer que el iterbio se ha incorporado correctamente en la estructura tipo fluorita del óxido de cerio.

La **figura 8.1** también muestra la comparación de los patrones de la muestra sometida a tratamientos térmicos de 700 , 900 y 1200°C durante 6 horas, donde se puede apreciar que los defectos estructurales generados en la síntesis de sales fundidas empiezan a desaparecer conforme incrementa la temperatura, la cual facilita la difusión de los átomos dando lugar a una estructura cristalina más ordenada, debido a esto los picos aumentan su intensidad y disminuyen su espesor. Estos patrones también muestran que, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, la intensidad de las reflexiones se incrementa, lo que indica que el material adquiere un mayor grado de orden cristalino. Además, se observa que los picos conservan similitud con los de la carta cristalográfica correspondiente a la misma composición (como se aprecia en la **figura 8.1b**), lo que permite confirmar que no se han formado fases indeseadas en el material.

En la parte superior de cada uno de los picos se puede observar el plano al que corresponden, los cuales fueron obtenidos de las cartas cristalográficas con las cuales se compararon (**figura 8.1b**), estos planos son característicos de la estructura tipo fluorita del CeO_2 .

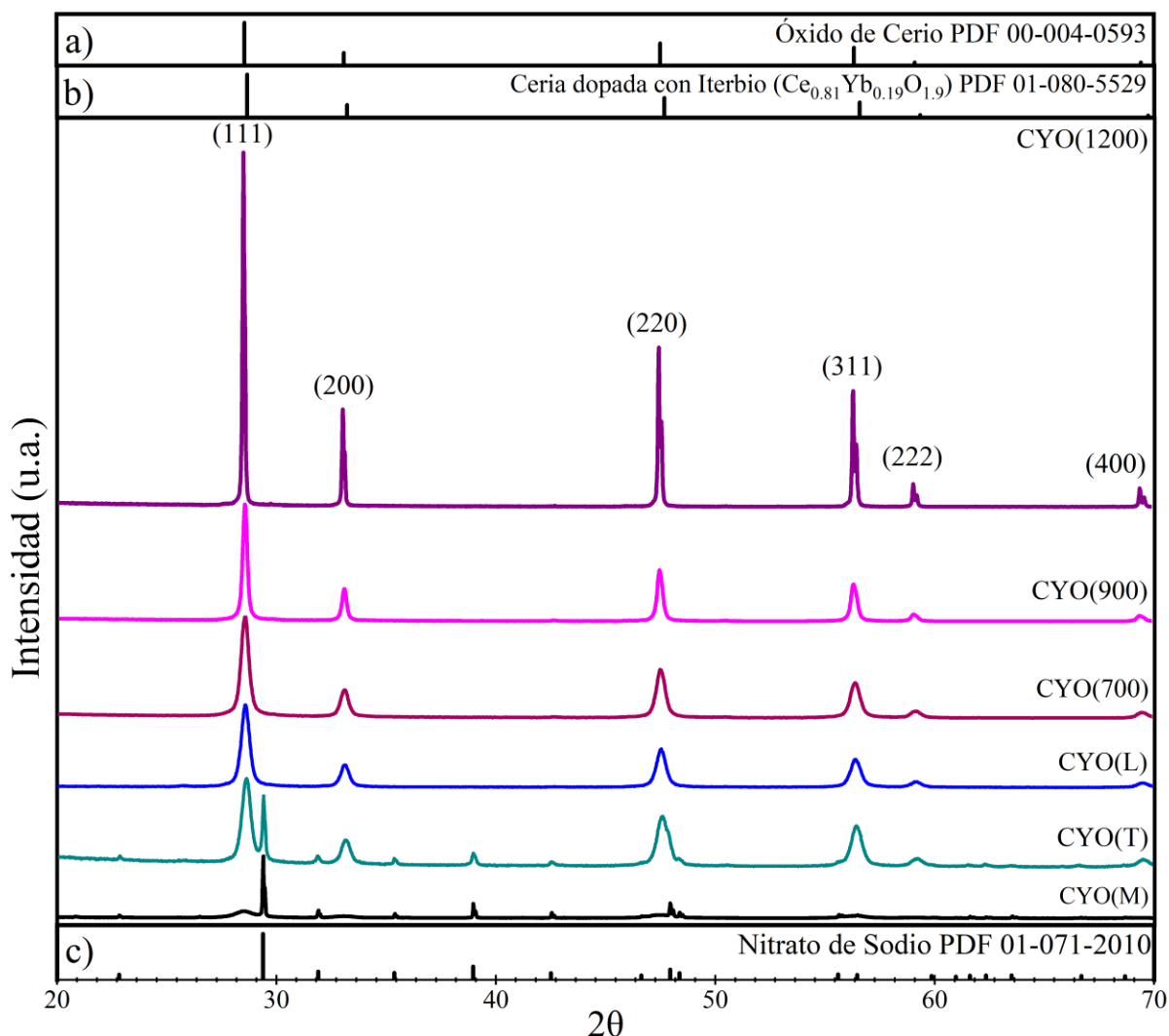


Figura 8. 1. Patrón de DRX de las muestras CYO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con iterbio PDF 01-080-5529 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010.

Los patrones de difracción del material correspondiente a la fórmula $\text{Ce}_{0.91}\text{Dy}_{0.09}\text{O}_{1.955}$ se pueden observar en la **figura 8.2**, donde CDO(M) corresponde al proceso de molienda mecánica, CDO(T) al tratamiento térmico a 500°C para fusión de sales y CDO(L) para la etapa de lavado por agitación magnética, además de la evolución y modificación de los patrones de difracción conforme se va aumentando la temperatura de los tratamientos térmicos aplicados a dicha muestra (700, 900 y 1200°C) así como la comparación de dichos patrones con las cartas cristalográficas del óxido de cerio (**figura 8.2a** PDF 00-004-0593), óxido de cerio dopado con

disprosio (**figura 8.2b** PDF 01-075-0165) y nitrato de sodio (**figura 8.2c** PDF 01-071-2010) con el fin de poder comparar la posición de los picos principales.

En la muestra CDO(M) se visualiza la formación de picos correspondientes al nitrato de sodio, lo cual permite confirmar la reacción de metátesis durante la molienda, posterior al tratamiento térmico para la fusión de sales, la muestra CDO(T) muestra tanto picos de nitrato de sodio como de CeO_2 lo que indica una fusión exitosa de las sales previo al proceso de lavado de las mismas, donde la muestra CDO(L) lo comprueba, mediante la formación únicamente de picos correspondientes al CeO_2 y ninguno de nitrato de sodio, por lo cual se puede asumir la correcta incorporación del disprosio en la estructura cristalina del óxido de cerio. En la misma imagen se pueden apreciar los patrones de difracción correspondientes a las tres temperaturas de tratamiento térmico aplicados a la muestra, se observa que al incrementar la temperatura se marca un incremento en altura y disminución de ancho de los picos principales, lo cual evidencia que los defectos estructurales generados durante el proceso de síntesis disminuyen conforme aumenta la temperatura de sinterización. Adicionalmente, se muestra sobre cada uno de los picos el plano al cual corresponden, obtenidos de la carta cristalográfica de la ceria dopada con disprosio (**figura 8.2b**), planos característicos de la estructura cristalina tipo fluorita.

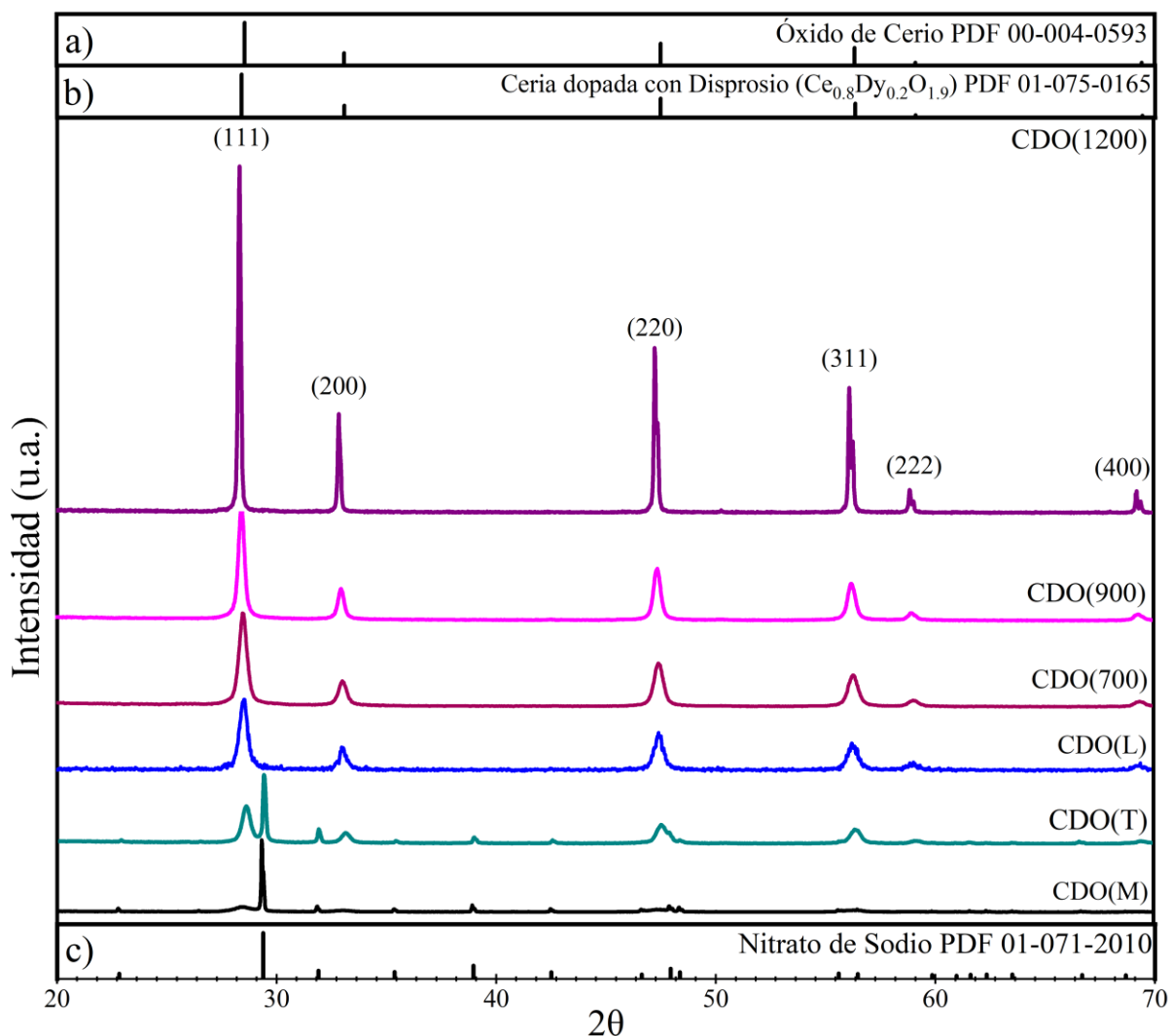


Figura 8. 2. Patrón de DRX de las muestras de CDO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con disprosio PDF 01-075-0165 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010.

La **figura 8.3** compara los patrones de difracción para el material correspondiente a la fórmula $\text{Ce}_{0.91}\text{Gd}_{0.09}\text{O}_{1.955}$, identificados como CGO(M) correspondiente a 1 hora de molienda, CGO(T) tratado térmicamente a 500°C para la fusión de sales, CGO(L) lavado mediante agitación magnética durante 1 hora y la evolución de los difractogramas en función del incremento de la temperatura de los tratamientos térmicos aplicados al material a 700, 900 y 1200°C. Además, se presenta la comparación de dichos patrones con las cartas cristalográficas del óxido de cerio (**figura 8.3a** PDF 00-004-0593), ceria dopada con gadolinio (**figura 8.3b** PDF 01-081-9326) y

nitrate de sodio (**figura 8.3c** PDF 01-071-2010) con el fin de verificar y comparar la ubicación de los picos principales.

En la muestra molida, CGO(M) se observan picos correspondientes al nitrato de sodio (**figura 8.3c**), lo cual confirma la reacción de doble sustitución durante el proceso de molienda, también se ve el intento de formación de los picos de CeO_2 , pero la intensidad no es suficiente para poderlo apreciar. Posterior al tratamiento térmico a 500°C para la fusión de sales CGO(T) se observa un incremento en la intensidad de los picos correspondientes al CeO_2 y se conservan los picos del nitrato de sodio, lo que indica una correcta fusión de las sales previo al proceso de lavado. Para la muestra CGO(L) correspondiente al proceso de lavado mediante agitación magnética se observan únicamente los picos del CeO_2 y ninguno del nitrato de sodio, lo que ayuda a corroborar que el lavado fue eficiente para eliminar el nitrato de sodio presente en la muestra, dejando únicamente el óxido deseado, por lo que se puede suponer que el gadolinio se ha incorporado correctamente en la estructura tipo fluorita del óxido cerio formando una solución sólida sustitucional, lo cual se puede confirmar comparando los picos con las reflexiones dadas por la carta cristalográfica para este sistema (**figura 8.3b**).

En la misma figura se puede observar la comparación de los tratamientos térmicos a 700 , 900 y 1200°C durante 6 horas, donde se puede apreciar que los defectos estructurales generados en la síntesis por sales fundidas empiezan a desaparecer conforme incrementa la temperatura, la cual facilita la difusión de los átomos dando lugar a una estructura cristalina más ordenada, debido a esto, los picos incrementan su intensidad y disminuyen su espesor. Estos patrones también ponen en evidencia que entre más alta sea la temperatura del tratamiento térmico, la intensidad de las reflexiones incrementa, es decir, el material va adquiriendo un orden cristalino mayor. Adicionalmente, se puede observar que los picos siguen siendo semejantes a los de la carta cristalográfica correspondiente a la ceria dopada con gadolinio de la bibliografía (**figura 8.3b**), con lo que se puede determinar que no se han generado fases indeseadas en el material. Arriba de cada uno de los picos se puede observar el plano al que corresponden, los cuales fueron obtenidos de las cartas cristalográficas con las cuales fueron comparados, estos planos son característicos de la estructura cristalina tipo fluorita del CeO_2 .

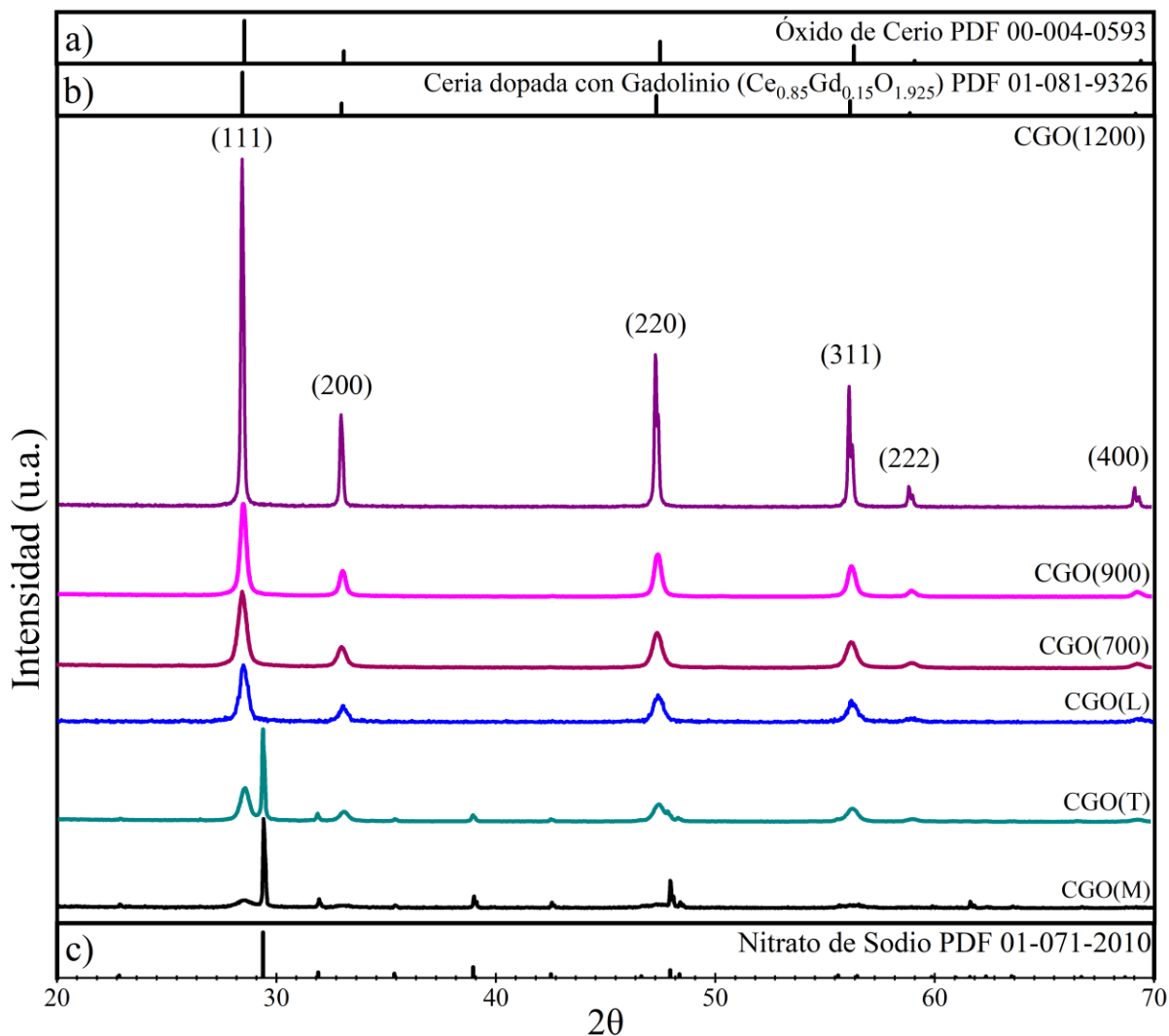


Figura 8. 3. Patrón de DRX de las muestras de CGO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con gadolinio PDF 01-081-9326 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010.

En la **figura 8.4** se puede visualizar la comparación de los patrones de difracción del óxido de cerio dopado con samario ($\text{Ce}_{0.91}\text{Sm}_{0.09}\text{O}_{1.955}$) identificando CSO(M) para la etapa de molienda, CSO(T) para la etapa de fusión de sales mediante un tratamiento térmico a 500°C y CSO(L) para la etapa de lavado con el fin de eliminar las sales previamente fundidas, además de los patrones correspondientes de las tres temperaturas a las cuales se trata la muestra, así como las

cartas cristalográficas del óxido de cerio (**figura 8.4a** PDF 00-004-0593), óxido de cerio dopado con samario (**figura 8.4b** PDF 01-081-9473) y nitrato de sodio (**figura 8.4c** PDF 01-071-2010). Para la muestra CSO(M) se puede ver la relación con los picos del nitrato de sodio, lo que indica una correcta reacción de doble sustitución inducida por molienda mecánica, en CSO(T) se pueden apreciar tanto picos del nitrato de sodio como de CeO_2 , lo cual indica que el proceso de fusión de sales fue exitoso y CSO(L) muestra únicamente picos relacionados con CeO_2 , lo cual indica que el proceso de lavado por agitación magnética es eficiente para la eliminación de las sales fundidas generadas en la etapa anterior. Al comparar los patrones de difracción correspondientes a las temperaturas de los tratamientos térmicos se puede visualizar que los defectos estructurales que se pudieron generar durante el proceso de síntesis de sales fundidas tienden a desaparecer conforme aumenta la temperatura, ya que esta facilita la difusión de los átomos dado lugar a una estructura cristalina con un orden mayor, debido a esto, los picos incrementan su intensidad y disminuyen su espesor, además que los picos son semejantes a los de la carta cristalográfica de la ceria dopada con samario, lo que indica que no se han generado fases indeseadas en el material.

Por encima de cada uno de los picos de CSO(1200) se muestra el plano al que corresponden, los cuales fueron obtenidos de la carta cristalográfica previamente mencionada, los cuales son característicos de la estructura cristalina tipo fluorita del CeO_2 , lo cual indica una correcta incorporación del samario en su estructura.

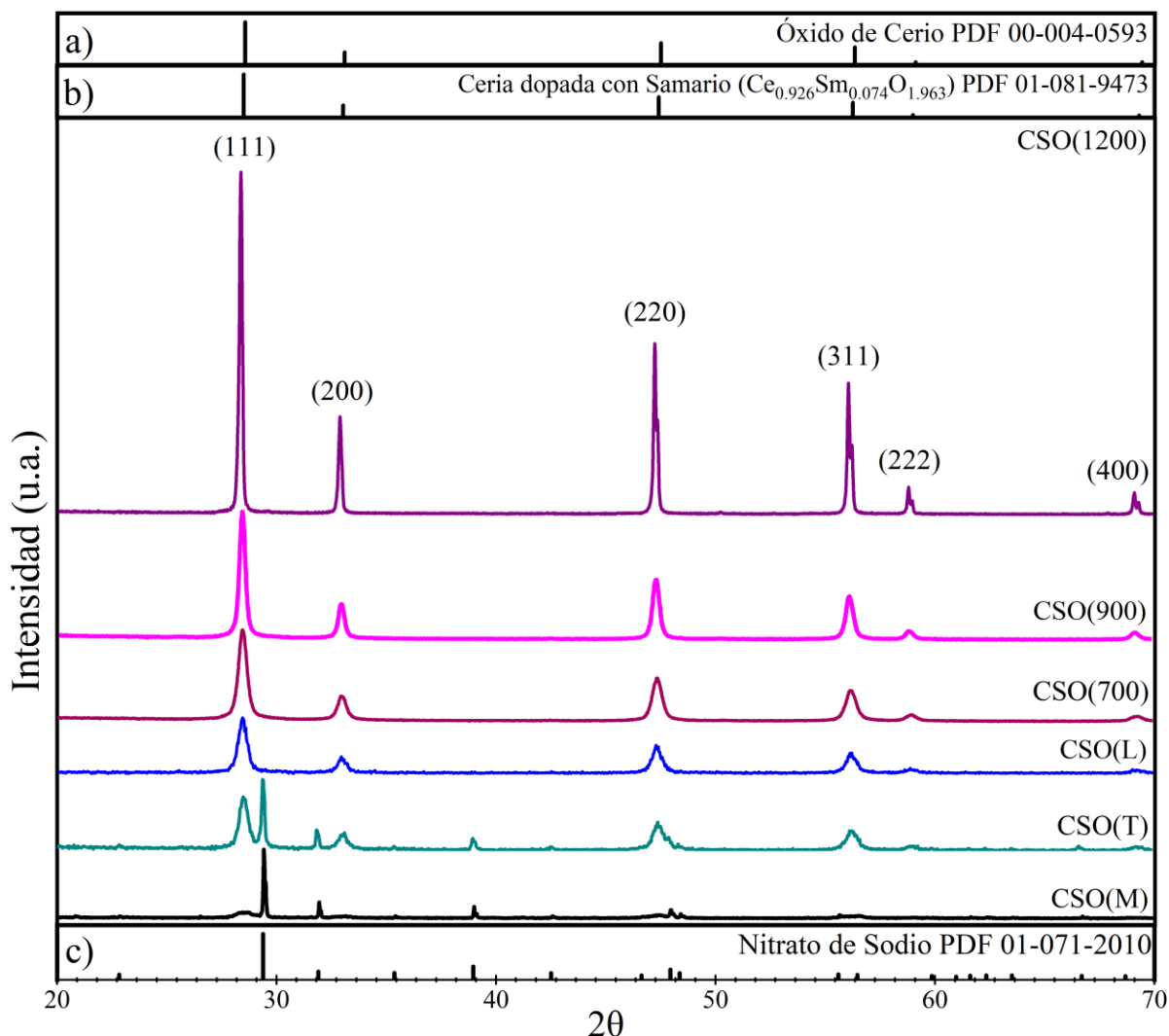


Figura 8. 4. Patrón de DRX de las muestras de CSO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con samario PDF 01-081-9473 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010.

Los patrones de difracción correspondientes a la muestra de cerio dopado con neodimio cuya fórmula es $\text{Ce}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{O}_{1.955}$ se pueden apreciar en la **figura 8.5**, donde aparecen los patrones de la etapa de molienda CNO(M), fusión de sales CNO(T) y lavado CNO(L), así como la evolución de dichos patrones tratados a 700, 900 y 1200°C y la comparación de dichos patrones con las cartas cristalográficas del óxido de cerio (**figura 8.5a** PDF 00-004-0593), óxido de cerio dopado con neodimio (**figura 8.5b** PDF 00-067-0324) y nitrato de sodio (**figura 8.5c** PDF 01-071-2010) con el propósito de verificar la posición de los picos principales.

En CNO(M) se observan picos correspondientes al nitrato de sodio, por lo que se puede afirmar que el proceso de molienda mecánica aplicado es eficiente para producir una reacción de metátesis que dé lugar a los óxidos deseados. CNO(T) muestra tanto los picos de nitrato de sodio como los de CeO_2 , lo que indica que el proceso de fusión de sales mediante un tratamiento térmico a 500°C es eficiente, en CNO(L) solamente se visualizan picos asociados al CeO_2 , por lo que se puede afirmar que la técnica de lavado por agitación magnética es eficaz para la eliminación del nitrato de sodio de las muestras, dejando únicamente el óxido cerámico deseado. Al incrementar las temperaturas de tratamiento térmico de sinterización se observa un aumento en la intensidad de los picos y una disminución de su espesor, disminuyendo paulatinamente hasta eliminar los defectos estructurales producidos en el proceso de síntesis y dando lugar a una estructura cristalina de mayor orden. Por encima de cada uno de los picos de la muestra tratada a 1200°C se puede ver el plano al que corresponden, los cuales fueron obtenidos a partir de la carta cristalográfica del cerio dopado con neodimio previamente mencionada.

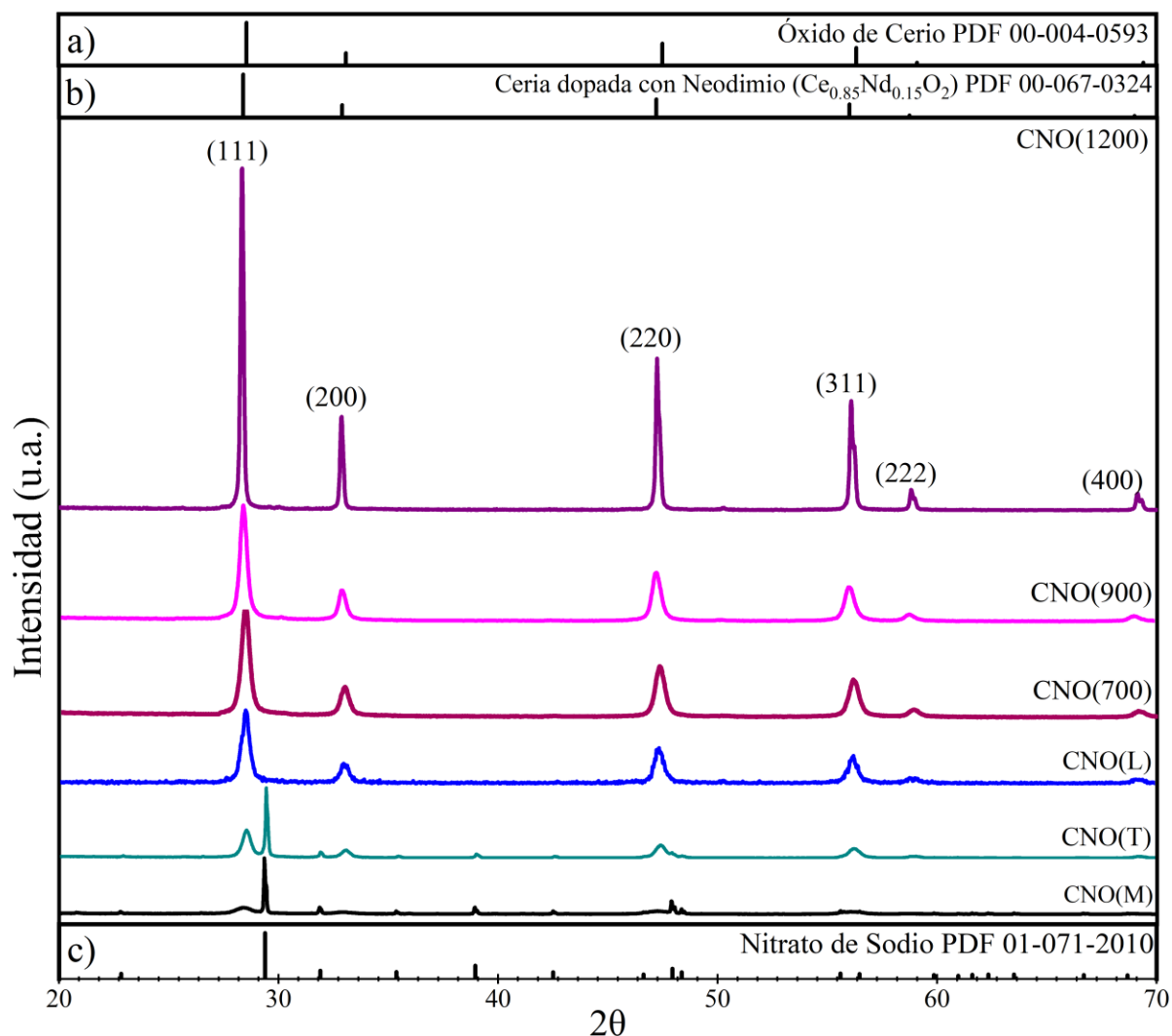


Figura 8. 5. Patrón de DRX de las muestras de CNO molida, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con neodimio PDF 00-067-0324 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010.

En la **figura 8.6** se puede ver la comparación de los patrones de difracción para el material con fórmula $\text{Ce}_{0.91}\text{La}_{0.09}\text{O}_{1.955}$, identificado como CLO(M) para la muestra molida durante 1 hora, CLO(T) para la muestra tratada térmicamente a 500°C para la fusión de sales y CLO(L) para la muestra lavada por agitación magnética para la eliminación de las sales fundidas previamente. Además, se muestra la evolución de los difractogramas en función de la temperatura de los tratamientos térmicos a 700, 900 y 1200°C, así como la comparación de dichos patrones con las cartas cristalográficas del óxido de cerio (**figura 8.6a** PDF 00-004-0593), óxido de cerio dopado

con lantano (**figura 8.6b** PDF 01-080-3723) y nitrato de sodio (**figura 8.6c** PDF 01-071-2010) con el objetivo de verificar la posición de los picos principales.

Se puede observar que la muestra CLO(M) muestra picos correspondientes al nitrato de sodio, lo que confirma la correcta reacción de doble sustitución ocurrida en el proceso de molienda mecánica, posterior al tratamiento térmico a 500°C la muestra CLO(T) permite observar picos correspondientes al CeO_2 , lo que podría indicar una correcta fusión de las sales, ya que además de estos picos también se muestran los correspondientes al nitrato de sodio, los cuales desaparecen en la siguiente etapa del proceso, ya que en la muestra CLO(L) únicamente se observan los picos del CeO_2 , lo que indica que el proceso de lavado fue eficiente.

En la misma imagen se puede observar la comparación de los difractogramas correspondientes a los tratamientos térmicos aplicados a la muestra durante 6 horas a las temperaturas antes mencionadas, donde se puede ver que los defectos estructurales generados durante el proceso de síntesis por sales fundidas desaparecen conforme aumenta la temperatura, la cual facilita la difusión de los átomos como se explicó en el caso de la muestra CGO. Por encima de los picos se puede observar el plano al cual cada uno corresponde, los cuales fueron obtenidos a partir de la carta cristalográfica de la ceria dopada con lantano (**figura 8.6b**) que son planos característicos de la estructura cristalina tipo fluorita característica del CeO_2 .

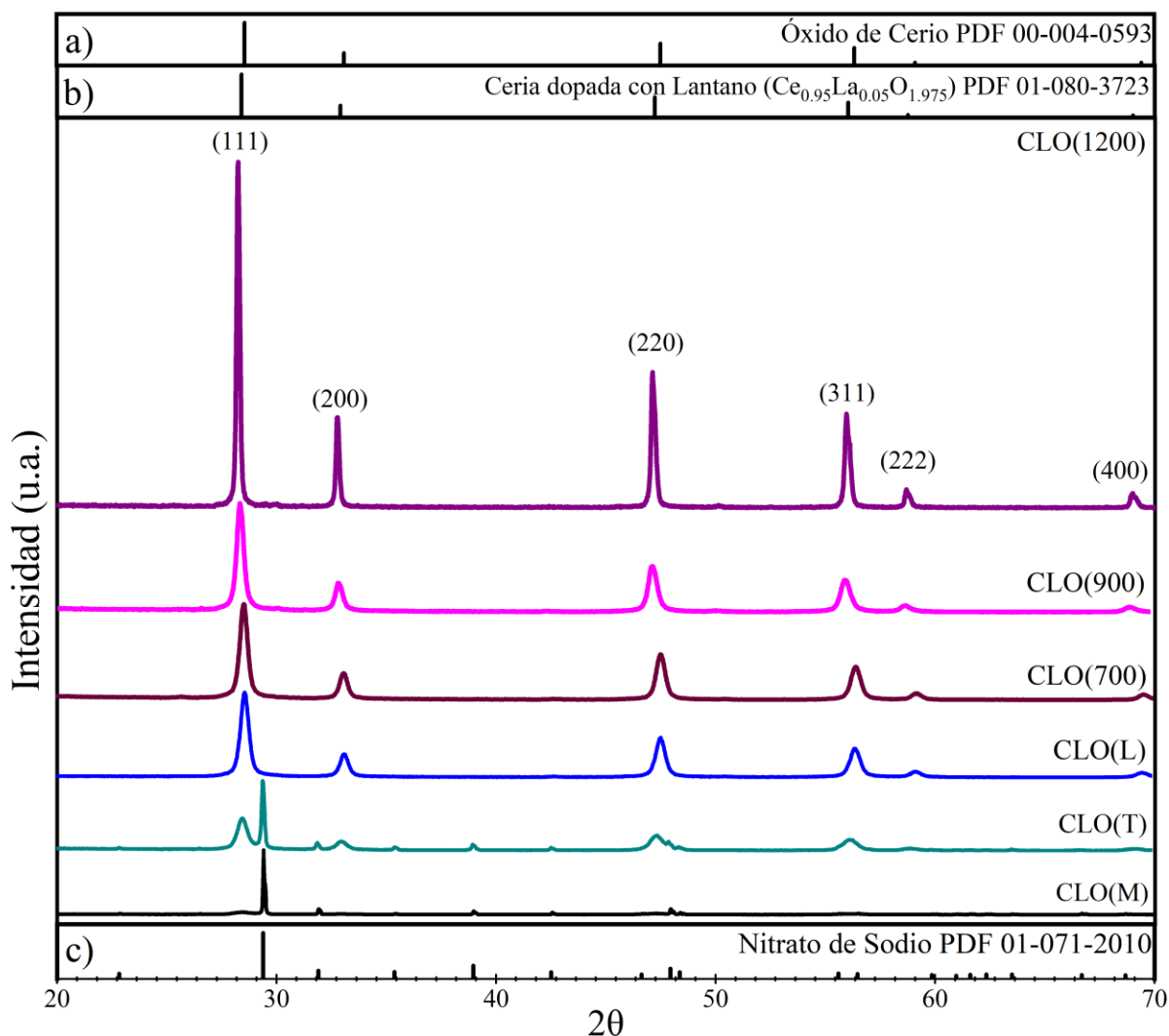


Figura 8. 6. Patrón de DRX de las muestras de CLO molidas, tratada a 500°C, lavada y tratada térmicamente a 700, 900 y 1200°C comparadas con las cartas cristalográficas correspondientes a) Óxido de Cerio PDF 00-004-0593, b) Ceria dopada con neodimio PDF 01-080-3723 y c) Nitrato de sodio PDF 01-071-2010.

En la **figura 8.7** se muestra la comparación de los patrones de difracción de los 6 materiales sinterizados a 1200°C durante 6 horas. Se puede observar que todas corresponden con el patrón de difracción de fluorita cúbica del CeO_2 mostrado en la **figura 8.7a**, y no se muestran reflexiones adicionales de fases secundarias que pudieran pertenecer a los materiales dopantes, esto representa una prueba de la formación de soluciones sólidas en las que los elementos dopantes son incorporados correctamente en la estructura cristalina del huésped. Además, se

presentan los parámetros de red obtenidos para cada uno de los sistemas sintetizados, calculados mediante la ley de Bragg cuyos resultados se muestran con más detalle en la sección 8.2.

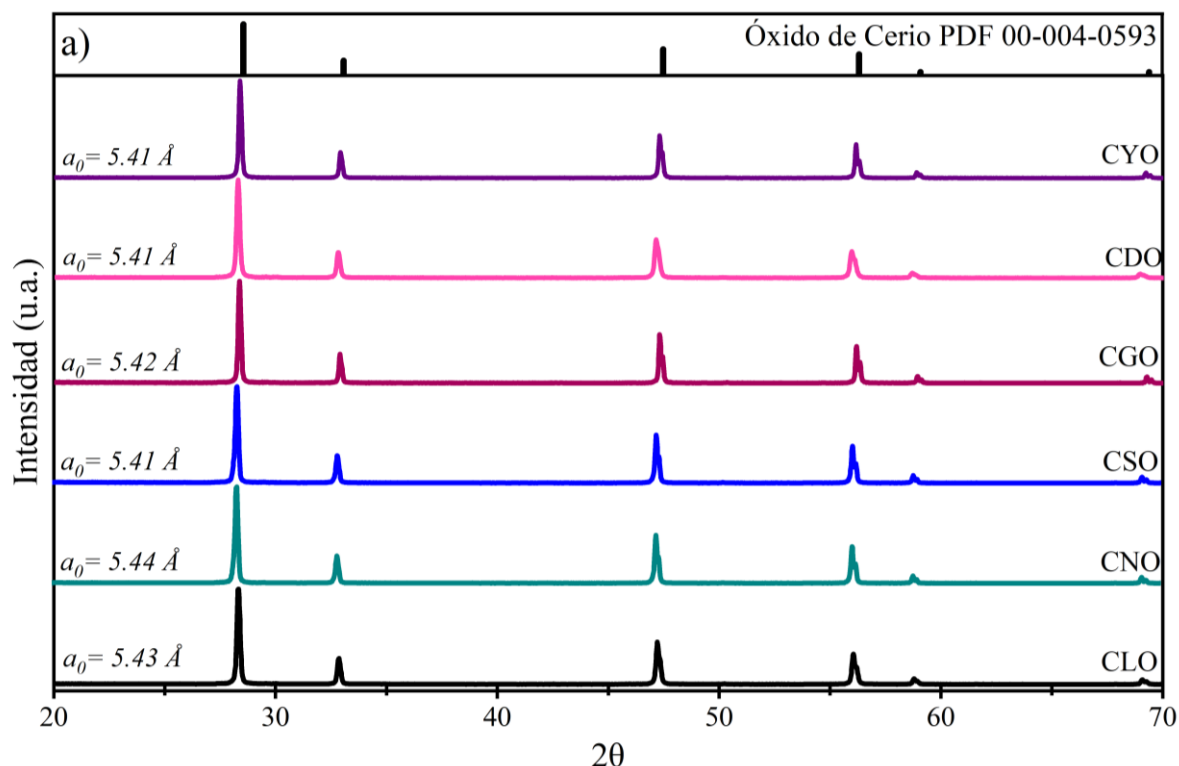


Figura 8. 7. Patrón de DRX de los seis materiales sintetizados, tratados a 1200°C con sus respectivos valores de parámetros de red y a) carta cristalográfica del CeO₂ PDF 00-004-0593.

8.2. Parámetro de red

Para el cálculo del parámetro de red de los materiales sintetizados se hace uso de la ley de Bragg, la cual se muestra en las ecuaciones 6.7 y 6.8, aplicando estas ecuaciones a cada uno de los sistemas estudiados, específicamente con la ubicación de los seis picos principales en 2θ , y un valor de λ de 1.5406 Å correspondiente a la radiación CuK α , se obtiene el parámetro de red de cada material, dichos resultados se pueden observar en la **tabla 8.1**. Se puede visualizar en los valores obtenidos que hay una tendencia general en aumento para las muestras que fueron dopadas con elementos cuyo radio iónico es más grande en comparación a los demás, siendo Nd y La los elementos con radio iónico mayor y por lo tanto los que cuentan con parámetro de red más grande.

Tabla 8. 1. Cálculo del parámetro de red de los seis sistemas obtenidos.

Material	2 θ (°)	d (Å)	a_0 (Å)
CYO	28.5291	3.11784	5.411
CDO	28.6075	3.11784	5.411
CGO	28.5094	3.12834	5.421
CSO	28.6071	3.11784	5.419
CNO	28.4310	3.13679	5.441
CLO	28.3722	3.14316	5.439

8.3. Densidad

Los valores obtenidos de densidad real, teórica y relativa se muestran en la **tabla 8.2** y su representación gráfica se muestra en la **figura 8.8**. La densidad teórica fue obtenida a partir del parámetro de red, el cual fue calculado a partir de los resultados de DRX, el número de átomos por celda y los pesos atómicos de cada composición. La densidad real de cada sistema fue obtenida mediante el método de Arquímedes, como se muestra en la ecuación 6.13 haciendo uso del peso de los materiales en forma de pastillas en agua y aire. Y la densidad relativa se calcula como se muestra en la ecuación 6.14.

Se observa que los materiales obtuvieron densidades relativas de alrededor del 93%, el sistema CLO mostró el resultado más alto con un 95.67% y el de menor densidad es el sistema CSO con un valor de 91.51%.

Estos valores obtenidos indican sinterización alta, pero no completa, ya antes vista en cerámicos de este tipo tratados a esta temperatura, un factor que puede afectar la densificación es el radio del catión dopante, el cual influye directamente en la distorsión de la red de la ceria, y por lo tanto, en la movilidad de los iones y la energía de sinterización. Cuando el dopante es más grande que la ceria (La, Nd y Sm), la sustitución tiende a expandir la celda y generar una mayor distorsión local de la misma, esta distorsión puede aumentar la energía de activación para la difusión de cationes y por lo tanto dificultar la sinterización, generando así muestras menos densas. Cuando el dopante es más pequeño (Yb, Dy y Gd), la celda puede contraerse localmente, la red queda menos distorsionada y la difusión de vacancias de oxígeno puede ser diferente, en principio, esto podría facilitar el cierre de poros y mejorar la densificación, bajo estos criterios, uno podría esperar las mejores densidades relativas para Yb, Dy y Gd y las peores para La, Nd

y Sm, pero la realidad experimental muestra algunos matices, ya que Nd e Yb muestran las mejores densidades, esto se puede deber a varios factores, uno podría ser que durante la sustitución de la ceria por el lantánido en cuestión, se generan vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de la carga, la concentración y la movilidad de estas vacancias afectan en gran medida la difusión a altas temperaturas, y por lo tanto la sinterización. Algunos lantánidos pueden promover vacancias móviles que faciliten el transporte de la materia y el cierre de poros, aunque su radio sea mayor, como en el caso del Nd. Otro factor podrían ser los cambios en la densidad teórica y su efecto relativo, sabiendo que la densidad relativa se obtiene dividiendo la densidad real sobre la densidad teórica, su un dopante agranda mucho la celda, la densidad teórica baja, esto puede aumentar el porcentaje relativo incluso con una densidad real similar, dicho de otra manera, diferencias en densidad relativa pueden reflejar tanto mejores propiedades de sinterización como variaciones en la densidad teórica por expansión o contracción de la celda. Y por último, otro motivo podrían ser los defectos estructurales remanentes del proceso de síntesis por sales fundidas, considerando factores como la homogeneidad de la solución sólida o el tamaño de partícula producidos durante la síntesis, pueden llegar a afectar la sinterización, por lo que si las partículas de CNO resultaron ligeramente más finas o menos aglomeradas, esto implicaría una menor necesidad de transporte de cationes que pueden cerrar poros más eficientemente y dar mayor densidad relativa, esta muestra, es una excepción aparente debido a que muestra el valor más grande de densificación a pesar del tamaño de su radio, esto se pudiera explicar por efectos de vacancias de oxígeno o una mejor microestructura resultante de la síntesis, lo que predominó sobre el efecto de la diferencia del tamaño del radio iónico.

Tabla 8. 2. Densidad teórica, real y relativa de los seis sistemas sintetizados a 1200°C.

Material	Densidad Real (g/cm ³)	Densidad teórica (g/cm ³)	Densidad relativa (%)
CYO	6.9247	7.3047	94.7989
CDO	6.7491	7.2868	92.6223
CGO	6.5740	7.1835	91.5154
CSO	6.6123	7.2193	91.5930
CNO	6.7992	7.1079	95.6775
CLO	6.5142	7.0881	91.9047

8.4. Tamaño de cristalita

Haciendo uso de la ecuación 6.9 correspondiente a la ecuación de Scherrer y considerando los valores descritos en la sección 7.4, la **tabla 8.3** y su representación gráfica, en la **figura 8.9** los tamaños de cristalita calculados para los seis materiales sintetizados. En todos los casos se obtienen valores inferiores a 16 nm, lo que indica que por medio del método de SSF es posible obtener materiales de tamaño de partícula en el rango de los nanómetros.

Tabla 8. 3. Tamaño de cristalita de los seis sistemas.

Compuesto	Tamaño de cristalita (nm)
CYO	14.26
CDO	15.21
CGO	14.41
CSO	15.30
CNO	14.11
CLO	14.39

8.5. Propiedades eléctricas

En la **figura 8.8a** se muestra la gráfica de doble escala logarítmica de la dependencia de la conductividad (σ) con la frecuencia (10 Hz a 1MHz) obtenida mediante espectroscopia de impedancias de la muestra de ceria dopada con iterbio, la cual fue sinterizada a 1200°C. Se puede observar que el incremento de la temperatura y las frecuencias de los estímulos eléctricos aplicados a la muestra se ven reflejados en un aumento en la conductividad eléctrica. Por parte de las frecuencias, las más bajas representan tiempos de conducción más prolongados en los que los iones tienen tiempo para interactuar entre ellos y realizar movimientos de largo alcance como lo sería llegar a los límites de grano del material, los cuales representan barreras que disminuyen los valores de conductividad. Por otro lado, a altas frecuencias los iones solo tienen movimientos locales. También se puede visualizar que el aumento de la temperatura incrementa la conductividad dc y genera un desplazamiento en la zona de bloqueo cuando se aplican frecuencias más altas, provocando que la zona de dependencia de potencial quede fuera de la

ventana de medición experimental. Este resultado es distinto a la respuesta ideal de Debye lo que corrobora que la conductividad del material es iónica.

La representación tipo Arrhenius explicada en la ecuación 7.2 del sistema CYO se puede observar en la **figura 8.8b**, mostrando una dependencia entre la conductividad y la temperatura. La línea fucsia es el resultado del ajuste de los datos y el cálculo de la pendiente permite la obtención de la energía de activación E_{dc} . En el caso de este sistema, los valores fueron bien adaptados a la ecuación de Arrhenius, por lo que se puede asumir que el sistema se activa con la aplicación de calor. La energía de activación E_{dc} que los iones necesitan superar para lograr movimientos de largo alcance es de 0.8538 eV y tiene una σ_{dc} de $4.64 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ evaluada a 650°C .

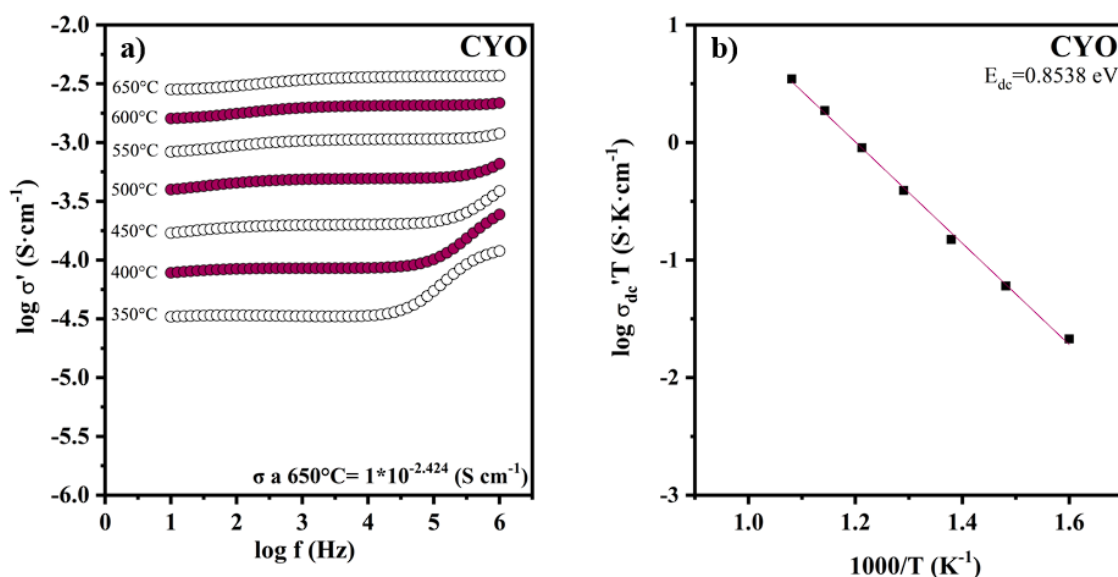


Figura 8. 8. a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CYO sinterizado a 1200°C . b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a $1000/T$ en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CYO.

Para el sistema de ceria dopada con disprosio (CDO), la **figura 8.9a** representa la gráfica de la dependencia de la conductividad con la frecuencia obtenida por espectroscopia de impedancias. Los resultados muestran un valor máximo conductividad de $1.52 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ evaluada a 650°C , se puede analizar que, al incrementar la temperatura y la frecuencia de los estímulos eléctricos, se ve un aumento de la conductividad eléctrica. La **figura 8.9b** muestra la representación tipo Arrhenius del mismo sistema y gracias a un ajuste lineal que genera la pendiente fucsia, se puede

obtener el valor de la energía de activación necesaria que requieren los iones para moverse a largo alcance, este valor es de 1.0354 eV.

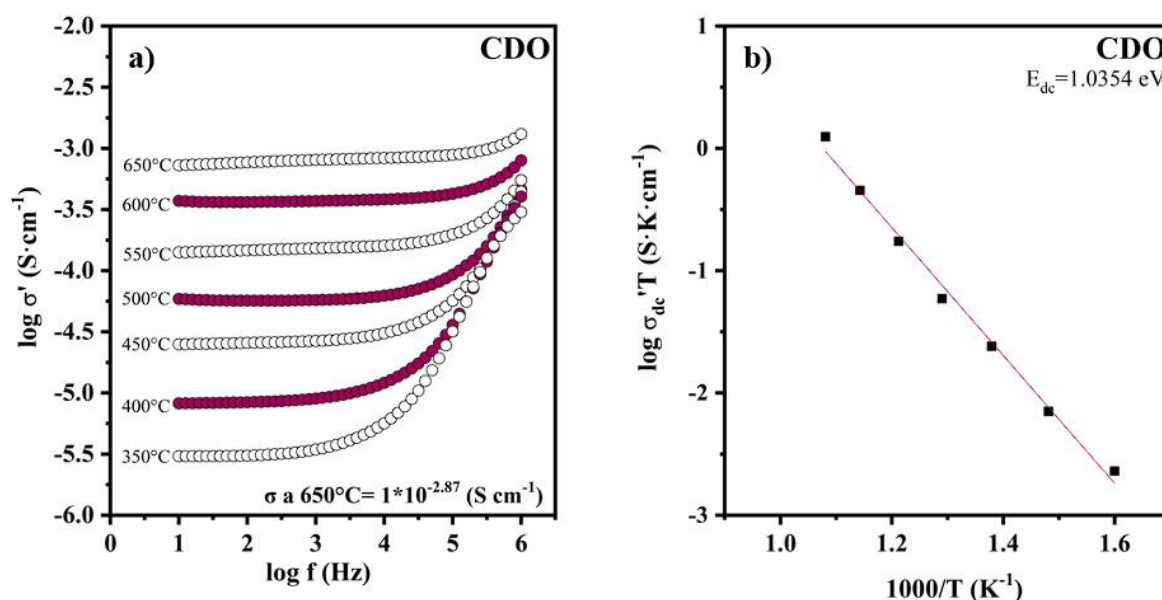


Figura 8. 9. a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CDO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a $1000/T$ en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CDO.

Para el sistema CGO, mediante el uso del equipo de espectroscopia de impedancias, se obtiene una gráfica de doble escala logarítmica que muestra la relación entre la dependencia de la conductividad y la frecuencia de la muestra sinterizada a 1200°C, la cual se muestra en la **figura 8.10a** obteniendo un valor de $\sigma_{dc} = 1.76 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ evaluada a 650°C. También la **figura 8.10b** muestra la representación tipo Arrhenius de este sistema, con el fin de obtener el valor de energía de activación, el cual es $E_{dc} = 0.9312 \text{ eV}$, que representa la energía necesaria para que los iones tengan un movimiento de largo alcance.

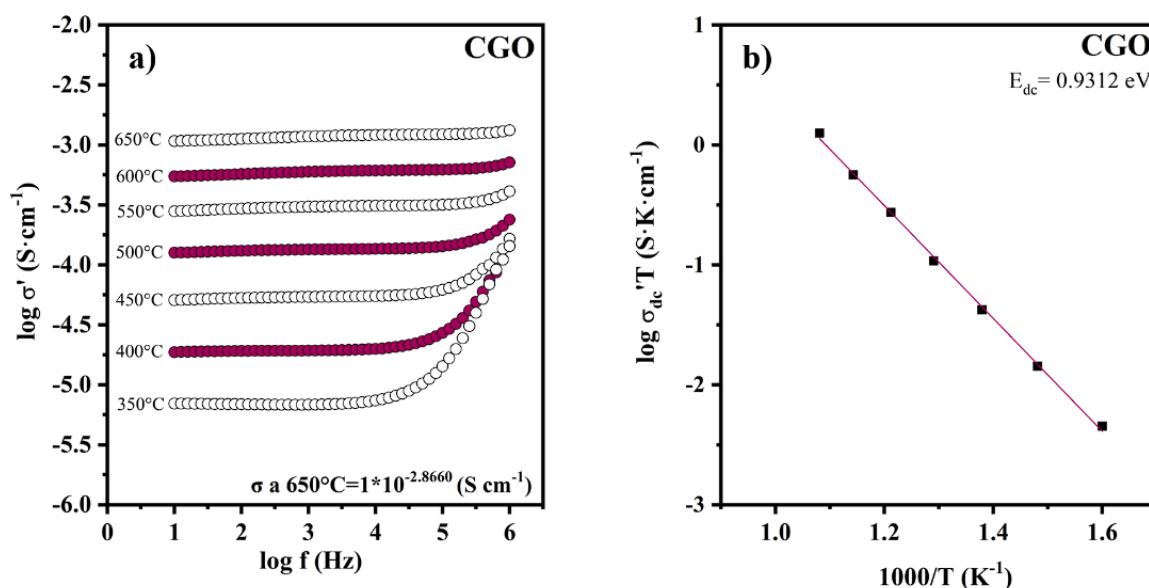


Figura 8. 10. a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CGO sinterizado a 1200°C . b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a $1000/T$ en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CGO.

En la **figura 8.11a** se visualiza la gráfica de doble logaritmo de la dependencia de la conductividad con la frecuencia, obtenidos por espectroscopia de impedancias, de la muestra CSO tratada a 1200°C . Esta muestra un comportamiento muy similar a las muestras anteriores, por lo que se puede decir que el incremento de la temperatura y de las frecuencias se ve reflejado en un aumento en la conductividad eléctrica, ya que este tiene un valor de $\sigma_{dc} = 4.73 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ evaluado a 650°C . Además, la **figura 8.11b** muestra la representación tipo Arrhenius mostrando una dependencia entre la conductividad y la temperatura. La línea fucsia es el resultado del ajuste de los datos y el cálculo de la pendiente permite la obtención de la energía de activación E_{dc} . En el caso del sistema CSO, los valores fueron bien adaptados a la ecuación de Arrhenius, por lo que se puede decir que el sistema se activa con la aplicación de calor, la energía de activación E_{dc} necesaria que los iones requieren superar para lograr moverse a largo alcance es de 0.8516 eV .

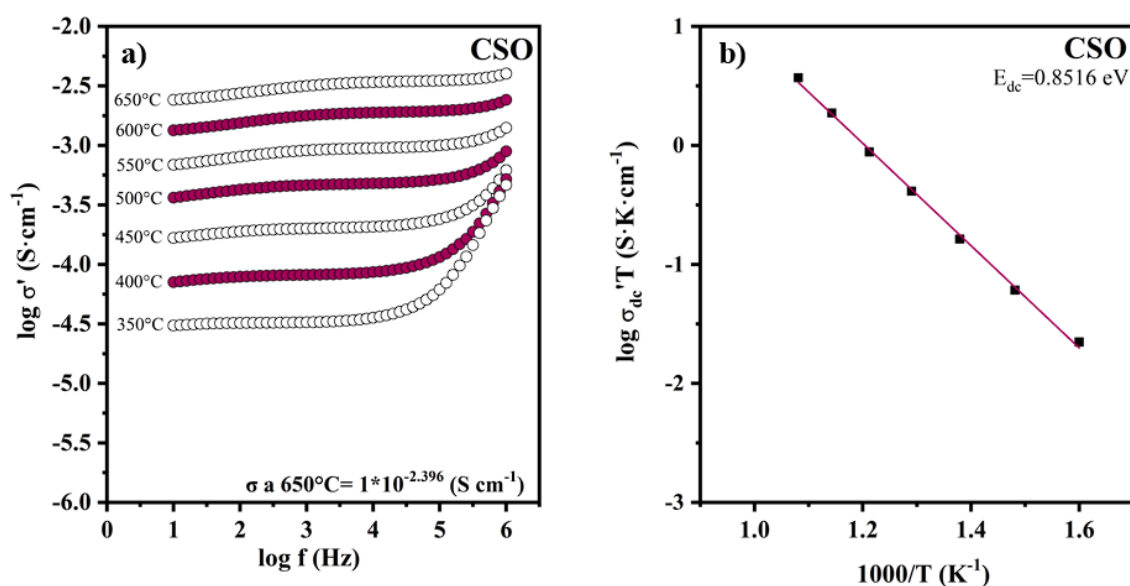


Figura 8. 11. a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CSO sinterizado a 1200°C . b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a $1000/T$ en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CSO.

La **figura 8.12a** muestra el valor de conductividad eléctrica del sistema CNO obtenido mediante espectroscopia de impedancias, la gráfica doble logarítmica de la conductividad vs frecuencia indica un valor máximo de σ_{dc} de $4.09 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 650°C y la representación de Arrhenius mediante la cual se obtiene la energía de activación, que para este sistema es de 1.0350 eV se puede ver en la **figura 8.12b**.

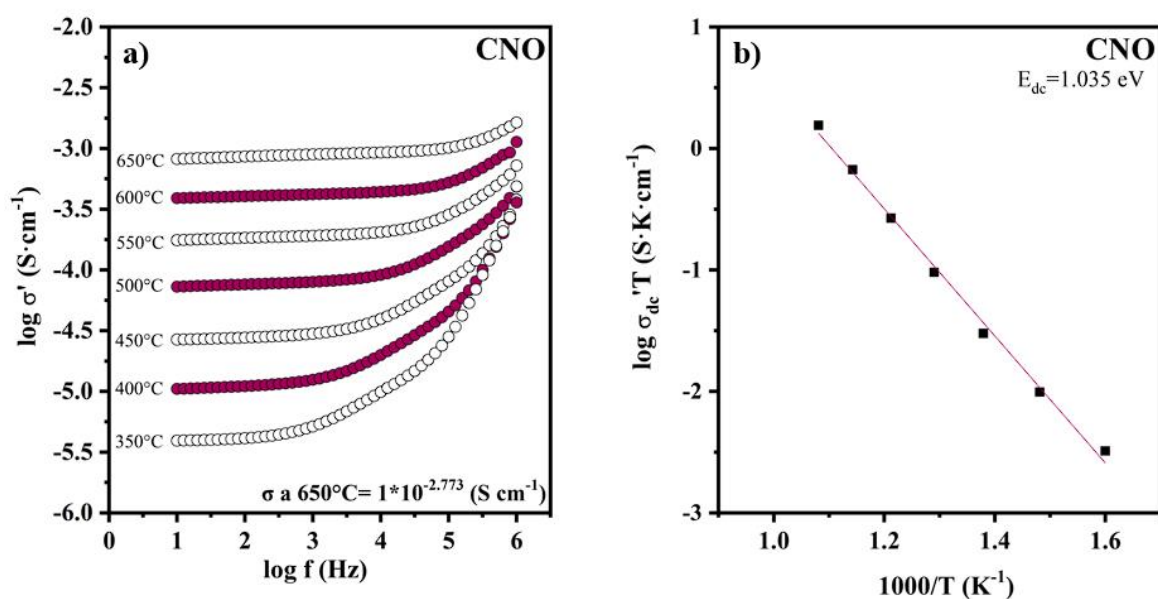


Figura 8.12. a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CNO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a $1000/T$ en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CNO.

En el caso del sistema CLO, la **figura 8.13a** muestra la gráfica de doble escala logarítmica de la dependencia de conductividad con la frecuencia obtenida mediante espectroscopia de impedancias, la cual fue sinterizada a 1200°C. Al igual que en el caso del sistema anterior se puede ver que el incremento de la temperatura y las frecuencias de estímulos eléctricos aplicados producen un incremento en la conductividad eléctrica, mostrando un valor de $\sigma_{dc} = 2.79 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ evaluada a 650°C. Y la representación de Arrhenius de este sistema se puede ver en la **figura 8.13b**, mostrando una dependencia entre la conductividad y la temperatura y gracias al ajuste de los datos y el cálculo de la pendiente, se puede obtener un valor de energía de activación E_{dc} de 0.9111 eV a 650°C.

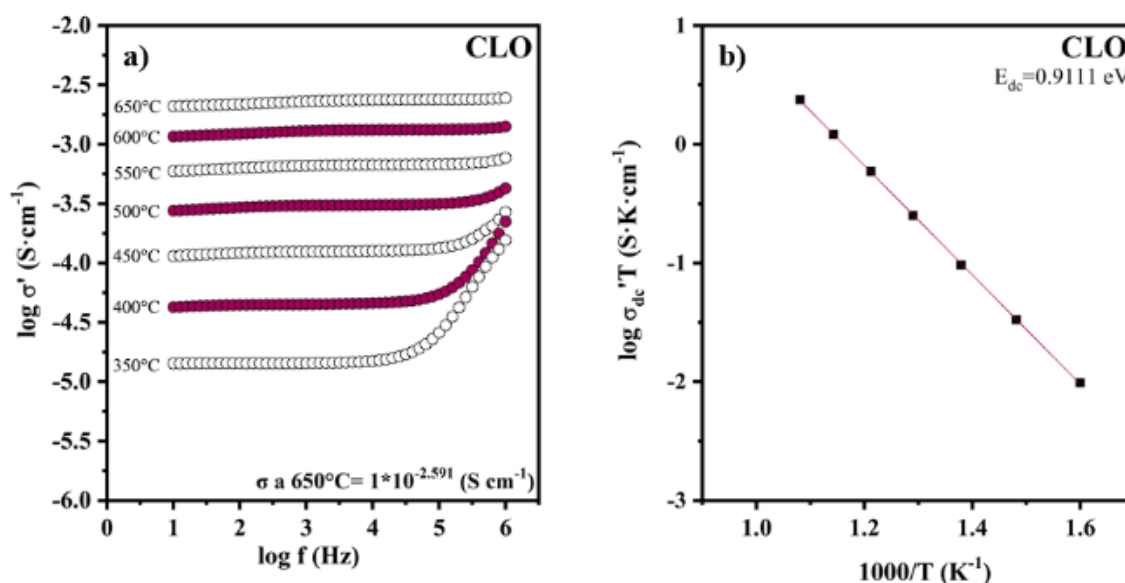


Figura 8. 13. a) Gráfica del logaritmo de la conductividad ($\log \sigma'$) en función del logaritmo de la frecuencia (f) del sistema CLO sinterizado a 1200°C. b) Logaritmo de la conductividad dc de frente a $1000/T$ en una representación del tipo Arrhenius para el sistema CLO.

En la **tabla 8.4** se observa una comparación de todas las muestras analizadas. La conductividad más alta la presenta el sistema CSO con la menor energía de activación y la que mostró la conductividad más baja es la muestra CDO con la mayor energía de activación necesaria.

Tabla 8. 4. Conductividad y energía de activación de los sistemas analizados.

Material	Log σ' ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a 650 °C	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a 650 °C	E_{dc} (eV)
CYO	$1 \cdot 10^{-2.424}$	$4.64 \cdot 10^{-2}$	0.8538
CDO	$1 \cdot 10^{-2.87}$	$1.52 \cdot 10^{-2}$	1.0354
CGO	$1 \cdot 10^{-2.866}$	$1.76 \cdot 10^{-2}$	0.9312
CSO	$1 \cdot 10^{-2.396}$	$4.73 \cdot 10^{-2}$	0.8516
CNO	$1 \cdot 10^{-2.773}$	$4.09 \cdot 10^{-3}$	1.0350
CLO	$1 \cdot 10^{-2.591}$	$2.79 \cdot 10^{-2}$	0.9111

En la **figura 8.14** evidencia la relación del valor de conductividad eléctrica (σ) con la energía de activación (E_{dc}) de los materiales analizados, haciendo visualmente notorio que las muestras con mayor valor de conductividad eléctrica requieren la menor cantidad de energía de activación, y viceversa.

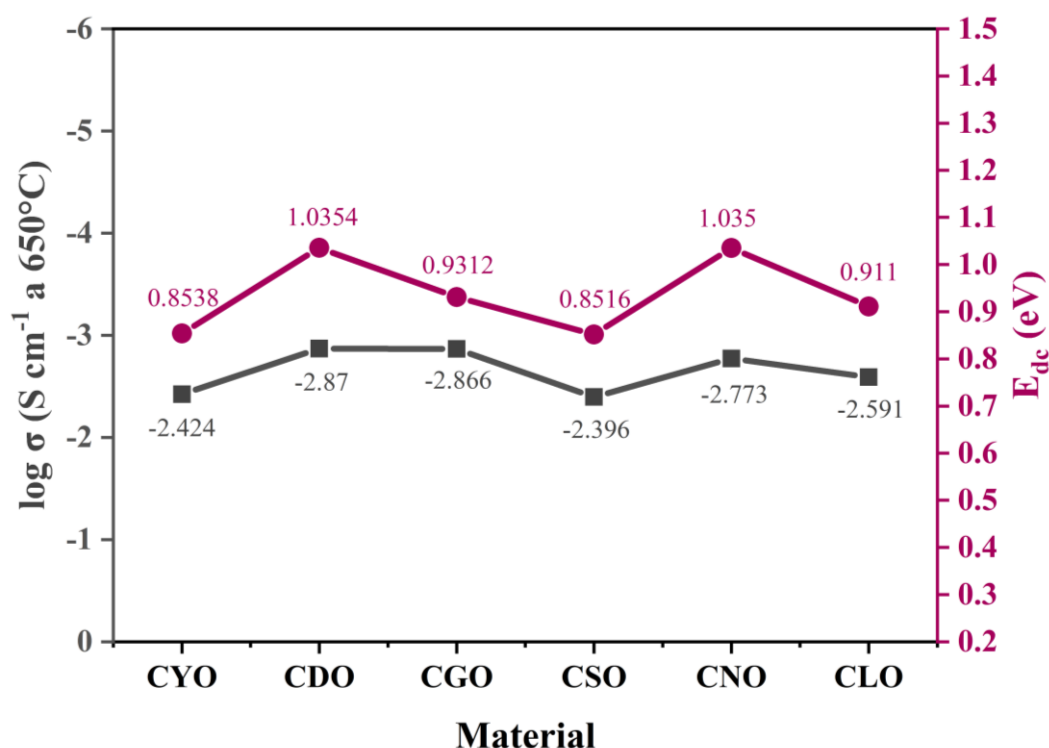


Figura 8. 14. Relación de la conductividad eléctrica (σ) con la energía de activación (E_{ac}) de las seis muestras.

Hemos mencionado que en ceria dopada la conductividad dominante a altas temperaturas es la conductividad iónica por vacancias de oxígeno, ya que la sustitución de la ceria por el lantánido genera vacancias para ajustar la carga, por lo que la conductividad dependería de dos factores; la concentración de vacancias y la movilidad de las mismas, determinada por la estructura local y energía de migración representada por la energía de activación en este caso. Además, factores microestructurales como la porosidad, distribución del dopante y tamaño y el tamaño de grano controlan fuertemente la conductividad efectiva media.

En la **tabla 8.4** se pueden observar 2 muestras con conductividades altas y bajas energías de activación (CYO y CSO), una posible explicación sería una perturbación local de la celda que crea un entorno de migración donde la energía de salto de oxígeno es menor, promoviendo la movilidad de las vacancias de oxígeno a lo largo de la red. Otra posibilidad sería la microestructura, el tamaño de grano y baja segregación en las fronteras, por ejemplo, la muestra CSO tiene baja densidad relativa, pero aun así mostró los mejores valores de conductividad, esto sugiere que, aun con mayor cantidad de poros, las vacancias en el grano y la conductividad a través del material fueron suficientes para incrementar la conductividad iónica. Por otro lado,

muestras como CNO y CLO, con los menores valores de conductividad, lo cual puede indicar una reducida movilidad en vacancias, a pesar de que Nd produjo una buena densificación, esta no se tradujo en alta conductividad, esto podría deberse a inmovilidad de vacancias, segregación de Nd en fronteras de grano o formación de defectos o aglomerados que actúan como trampas o barreras. Otra razón sería la posible presencia de fases secundarias o contaminación, pero los resultados de DRX descartan esta opción. Las muestras CGO y CDO muestran resultados intermedios, en el caso del Gd, que es un dopante común para óxidos conductores, la conductividad iónica moderada concuerda con una movilidad de vacancias decente pero no óptima en condiciones de sinterización a 1200°C, por lo que se puede decir que este tipo de dopaje requiere una temperatura de sinterización ligeramente más elevada para promover la densificación y así aumentar la conductividad iónica.

En la **tabla 8.5** se puede visualizar resultados de conductividad iónica de otros materiales similares sintetizados mediante otras técnicas:

Tabla 8. 5. Resultados de conductividad iónica y energía de activación de materiales similares reportados en la literatura.

Material	Log σ' (S cm ⁻¹)	E _{dc} (eV)
CDS1	1*10 ^{-2.3}	0.684
CDG1	1*10 ^{-2.9}	0.692
SmPO ₄ : Sm ₂ Zr ₂ O ₇ (50-50)	1*10 ^{-3.52}	0.53
GdPO ₄ : Gd ₂ Zr ₂ O ₇ (50-50)	1*10 ^{-3.39}	0.81
Sm _{0.10} Y _{0.04} Zr _{0.86} O _{1.93}	1*10 ^{-2.88}	0.95
Gd _{0.10} Y _{0.04} Zr _{0.86} O _{1.93}	1*10 ^{-3.8}	1.18

Donde CDS 1 corresponde a una muestra de ceria dopada con samario y calcio y la muestra CDG1 es ceria dopada con gadolinio y calcio, ambas obtenidas mediante molienda mecánica, sinterizada a 1200 ° C y evaluadas a 650°C [4]. También se observan resultados de las muestras SmPO₄: Sm₂Zr₂O₇ (50-50) y GdPO₄: Gd₂Zr₂O₇ (50-50) correspondientes a circonatos de samario y gadolinio obtenidos mediante síntesis por sales fundidas y sinterizados a 1200°C, aunque en este caso, evaluados a 700°C [1]. Y las muestras Sm_{0.10}Y_{0.04}Zr_{0.86}O_{1.93} y Gd_{0.10}Y_{0.04}Zr_{0.86}O_{1.93} corresponden a sistemas de itria estabilizada con zirconia el primero dopado con samario y el segundo con gadolinio obtenidos mediante molienda mecánica,

sinterizados a 1200° C y evaluados a 700° C [74]. Se puede observar que los materiales obtenidos durante esta investigación son valores muy parecidos a los reportados por otros autores de materiales que contienen samario y gadolinio que son los dopantes más comunes ya sea obtenidos mediante SSF, molienda mecánica, o incluso materiales basados en zirconia, pero con vista a las mismas aplicaciones como electrolitos en SOFC.

8.6. Microscopía de Fuerza Atómica

En la **figura 8.15** se presentan las imágenes de 5 μm de superficie de las muestras sintetizadas y sinterizadas a 1200°C durante 6 horas. Se presenta la vista superficial y la vista 3D de cada una de las muestras.

En la **figura 8.15** de la a) a la f), se puede visualizar la formación de los granos así como sus límites bien definidos, también es posible observar cómo se unen unos granos con otros mostrando una variedad de tamaños y formas a lo largo de la superficie, las sombras que se distinguen corresponden a cambios de altura detectados por el equipo, como se puede observar en las vistas 3D de cada uno, considerando que las zonas más oscuras corresponden a las áreas más profundas y las más claras a las que están más elevadas, haciendo notorio que la superficie de la pastilla no es plana. La rugosidad superficial varía de una muestra a otra, lo que refleja diferencias en el grado de densificación y en la topografía de la superficie. En todos los casos se puede apreciar una coalescencia entre los granos, lo cual es consistente con el tratamiento térmico prolongado.

En la **figura 8.15a** correspondiente a la muestra CYO se muestra un granulado heterogéneo, con variación en el tamaño de los granos, en unas zonas más grandes y en otras más pequeños, desde 10 hasta 500 nm en algunos casos. La superficie presenta una rugosidad más marcada en comparación con las demás, con un relieve de hasta 69 μm . Esta muestra parece menos homogénea que las demás, por un posible crecimiento irregular del grano.

La **figura 8.15b** correspondiente a CDO presenta granos más informes en cuanto a tamaño, con una buena compactación. La rugosidad es más baja (0.52 μm), lo que indica una superficie más plana y muestra mayor homogeneidad, lo que podrá suponer mejor difusión durante el sinterizado.

La **figura 8.15c** CGO muestra granos bien definidos de tamaño intermedio, una rugosidad de $0.70\ \mu\text{m}$, considerablemente homogénea, aunque se pueden observar elevaciones suaves. De todas las muestras analizadas podría considerarse una de las superficies con acabado más fino y uniforme.

La **figura 8.15d** correspondiente al material CSO muestra granos en apariencia más alargados, con cierta orientación, cuenta con rugosidad moderada de $0.48\ \mu\text{m}$, indicando una superficie más compacta. Esta muestra parece tener mejor unión entre granos y menor relieve superficial, lo que podría estar relacionado con el incremento en el valor de la conductividad iónica en comparación con el resto de las muestras.

La **figura 8.15e** del material CNO muestra granos más pequeños y densamente empacados con una textura aparentemente más apretada, además de un relieve más pronunciado en ciertas áreas (hasta $0.43\ \mu\text{m}$), aunque es densa, la superficie no es tan homogénea y muestra irregularidades en la altura de la superficie.

Por último, la **figura 8.15f** del material CLO muestra granos de tamaño ligeramente mayor que las demás y algunos límites de grano más marcados. Presenta la rugosidad más alta de todas las muestras alcanzando $1.04\ \mu\text{m}$, con relieves acentuados, lo cual podría asociarse a una mayor formación de picos y valles en la topografía, quizá por irregularidades durante la sinterización o un prensado ineficaz.

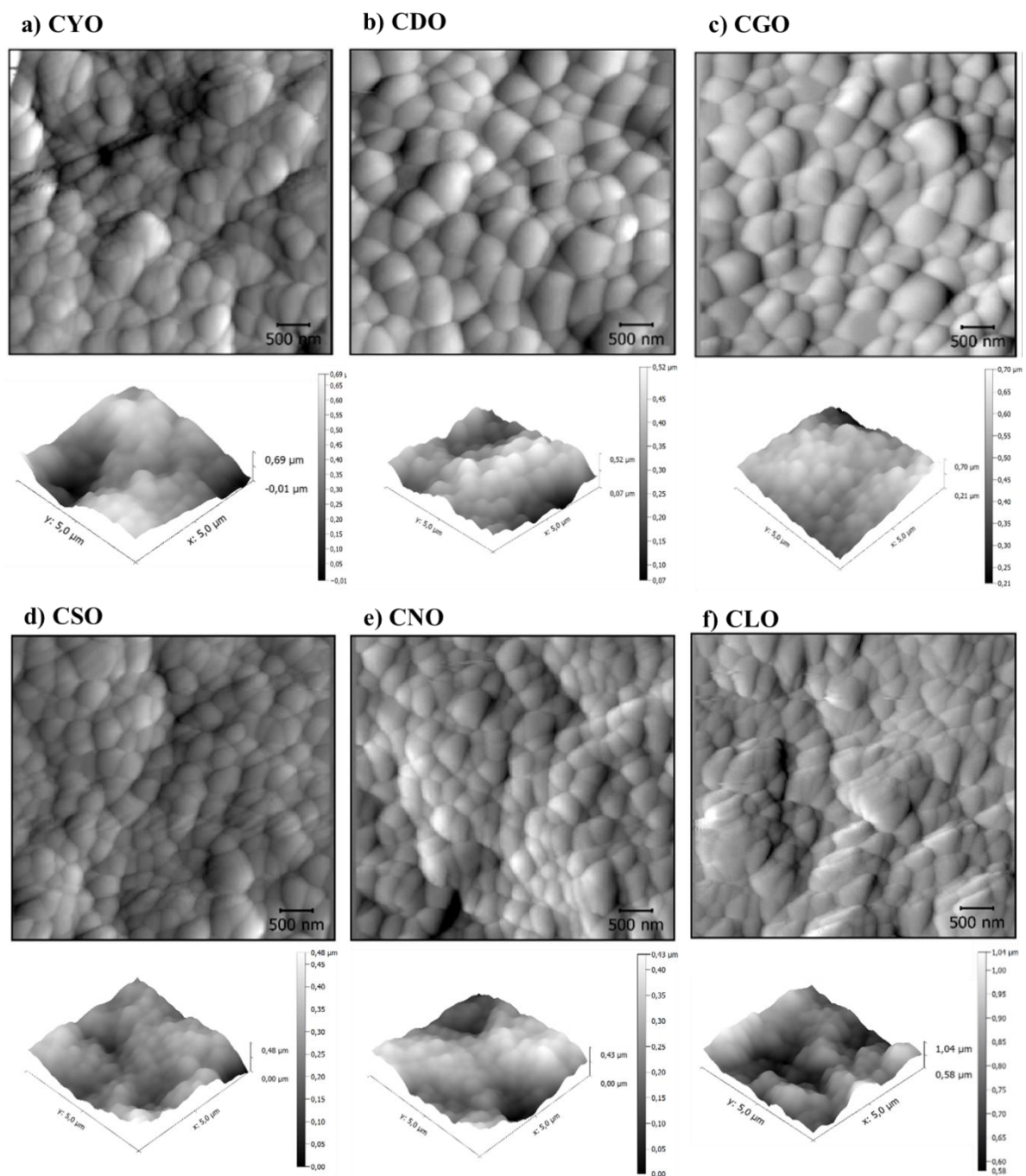


Figura 8. 15. $5\mu\text{m}$ de superficie obtenidas por MFA de las muestras a)CYO, b)CDO, c)CGO, d)CSO, e) CNO y f)CLO con su respectiva vista 3D.

8.7. Microscopía electrónica de barrido

La **figura 8.16** representa la morfología típica de una zona fracturada de los sistemas estudiados, sintetizados mediante la técnica de síntesis por sales fundidas y sinterizados a 1200°C durante 6 horas. Se puede observar el tamaño de grano, que en todos los casos se encuentra en el rango de los nanómetros, encontrándose partículas desde los 18 hasta los 250 nm y con fronteras de grano con buena definición, sin embargo, es posible apreciar poros presentes entre algunos granos, lo cual es coincidente con la densidad relativa obtenida para los sistemas, en todos los casos menores al 95% por lo que se plantea como posibilidad a futuro una temperatura de sinterización de 1200°C, lo cual podría provocar la obtención de una muestra más densa ya que las actuales contienen un bajo porcentaje de porosidad remanente. Además se puede ver a un lado de la micrografía de cada sistema su correspondiente análisis por EDS que en cada uno de los casos confirma la presencia de los elementos correspondientes; cerio, oxígeno y el lantánido dopante, lo que demuestra que la técnica de síntesis empleada fue eficiente para la formación de las fases deseadas sin muestras de contaminantes externos ni nitrato de sodio remanente de la fase del lavado.

La **figura 8.16a** correspondiente a la muestra CYO permite visualizar granos bien definidos, en una escala de 50 a 150 nm aproximadamente, con bordes de grano bien delineados, lo que indica una buena sinterización y crecimiento de grano controlado. Se observan muestras mayormente densificadas con cierta porosidad remanente. En cuanto a morfología, esta es bastante homogénea; los granos presentan forma poligonal, antes vista en ceria dopada tratada durante tiempos prolongados. El análisis por EDS muestra la presencia de la ceria (cerio y oxígeno) con el lantánido dopante, en este caso iterbio y no se observan señales de contaminantes, lo cual indica una síntesis limpia, por lo que se puede decir que este análisis valida que la ceria dopada con iterbio fue sintetizada exitosamente, con una buena incorporación del dopante en la matriz. El dopaje con iterbio en la red provoca una ligera contracción de la red cristalina, reduciendo la energía necesaria para la difusión atómica durante la sinterización, el tratamiento térmico a 1200°C proporciona energía suficiente para eliminar la mayor parte de la porosidad, permitiendo una estructura muy compacta de 94.79% de densidad relativa.

La **figura 8.16b** corresponde a la muestra CDO en la cual se pueden observar granos definidos, además de una porosidad interconectada, con poros relativamente grandes y distribuidos a lo

largo de toda la superficie, lo cual es congruente con la densidad relativa obtenida para este material de 92.62%. También se pueden visualizar una especie de cúmulos de granos y regiones menos compactas, lo que puede afectar en la conductividad una vez que se ponga en uso. El análisis EDS no muestra contaminantes, por lo que se confirma la exitosa síntesis de la ceria dopada con disprosio y la incorporación efectiva del mismo en la matriz. Un dopante con un radio iónico más cercano al del cerio, como lo es el disprosio, tiende a causar una menor contracción de la red, por lo cual cuenta con menor energía libre de deformación y tiene un menor incentivo para la difusión de las partículas. En el caso de esta muestra, la difusión de masa puede ser más lenta que en el caso anterior lo cual provoca que los poros no se cierren completamente y los granos crezcan menos.

La **figura 8.16c** correspondiente a la muestra CGO permite visualizar una microestructura porosa con partículas bien definidas y un tamaño relativamente homogéneo, los granos varían de 20 a 200 nm y muestran una cierta tendencia a la coalescencia, pero se pueden seguir apreciando bordes de grano claros que diferencian a uno del otro, la densidad relativa de esta muestra es de 91.51%, correspondiente a la muestra más porosa de todas las analizadas, por lo que la presencia de poros interconectados en la micrografía es correspondiente con lo analizado previamente para este material, indicando, al igual que en muestras anteriores, la necesidad de un incremento en la temperatura de sinterización. Para el análisis EDS de la derecha se identifican picos correspondientes a la ceria (cerio y oxígeno) y gadolinio que en este caso es el lantánido dopante, sin presencia de elementos que indiquen contaminación durante el proceso de síntesis o análisis de esta muestra.

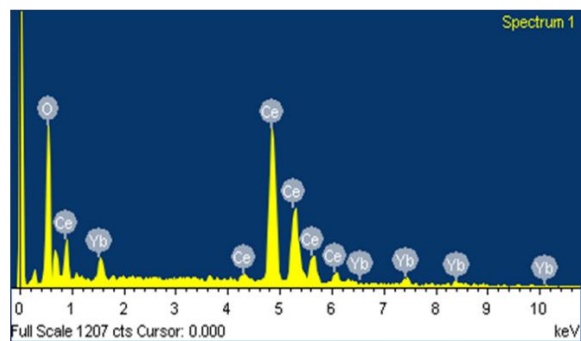
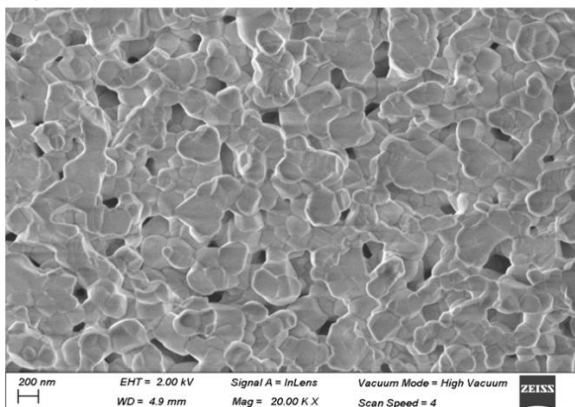
Para analizar la muestra CSO es necesario visualizar la **figura 8.16d**, que al compararla con la muestra dopada con gadolinio, aquí los granos son más densos y compactos aunque aún se presenta cierta porosidad remanente, considerando que esta muestra obtuvo un valor de densidad relativa de 91.59%, ligeramente menor que en el caso anterior, pero significativamente más baja que el resto de las muestras, por lo que se requiere un grado más alto en cuanto a temperatura de sinterizado, como se aprecia en la figura, a través de la primer capa de poros se puede apreciar la formación de los granos bien formados con límites de grano bien definidos, por lo que podría asumir que existen zonas más densas que otras. En el análisis por EDS mostrado a la derecha,

así como en todos los casos anteriores, se ve la incorporación del lantánido dopante en la estructura de la ceria, sin rastros de elementos contaminantes.

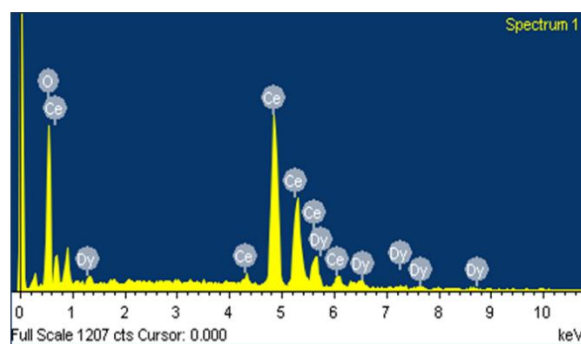
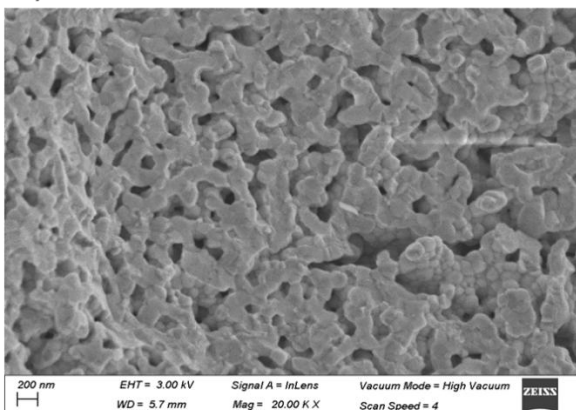
La **figura 8.16e** correspondiente a la muestra de ceria dopada con neodimio CNO permite observar una microestructura mucho más densa en comparación con las anteriores con granos de forma relativamente redondeada y con un contacto estrecho entre ellos, lo cual coincide con el valor de densidad relativa de 95.67%, que de todas las muestras es el valor mayor de densidad. Se puede ver que los granos cuentan tamaños superiores a los 100 nm y la superficie parece bastante continua, lo que sugiere una mejor sinterización a 1200°C en comparación con el resto de las muestras. En cuanto al análisis por EDS se identifican los picos de cerio y oxígeno, así como la presencia del lantánido dopante y ningún elemento contaminante. El dopaje con Nd parece promover una buena sinterización, dando lugar a una estructura más compacta con granos bien formados, aunque esto no representa una ventaja en cuanto a los resultados de conductividad iónica, ya que la muestra de ceria dopada con neodimio mostro de los valores más bajos de conductividad en comparación con otros materiales.

Por último, la **figura 8.16e** corresponde a la muestra de CLO, donde se puede apreciar ciertos aglomerados de partículas sinterizadas con bordes redondeados y con evidente contacto intergranular, lo cual es típico de tratamientos térmicos a 1200°C, la microestructura es densa, con un crecimiento de grano visible debido a la difusión superficial y volumétrica promovida por la temperatura, el tamaño de partícula parece ser homogéneo a excepción de algunos granos que coalescen en estructuras de mayor tamaño debido al mismo proceso de sinterización, se aprecian algunos poros, lo que indica una alta densificación del material, lo que concuerda con la densidad relativa obtenida de 91.9%, aunque esta es menor que las observadas en el resto de las muestras. Del lado derecho se puede ver el análisis por EDS que indica que no hay presencia de elementos contaminantes, ya que solo muestra los picos correspondientes al cerio y lantano, confirmando la incorporación exitosa del dopante en la matriz de la ceria. La incorporación del lantano (debido a su radio iónico) expande la red cristalina, generando defectos estructurales y tensión interna, lo cual mejora la conductividad iónica.

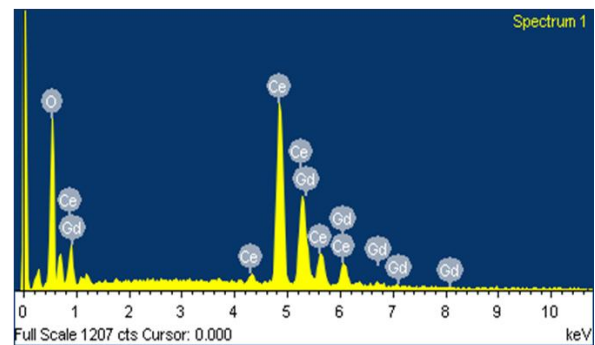
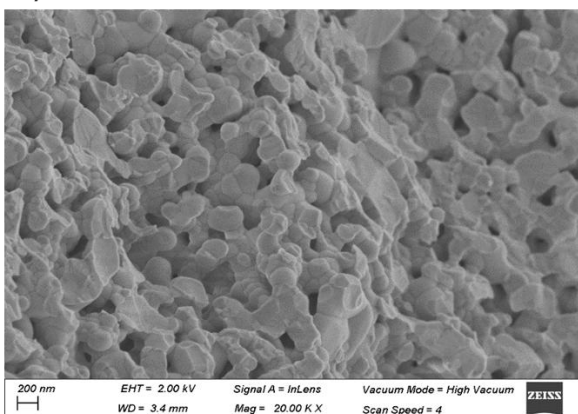
a) CYO



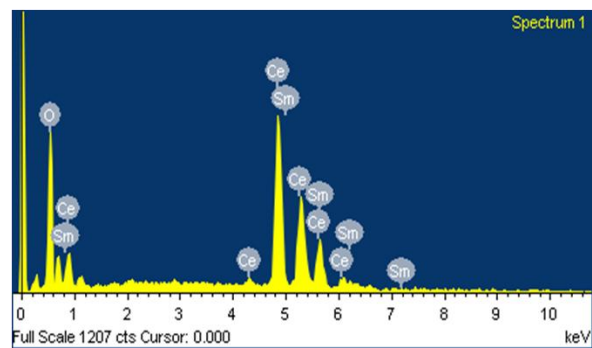
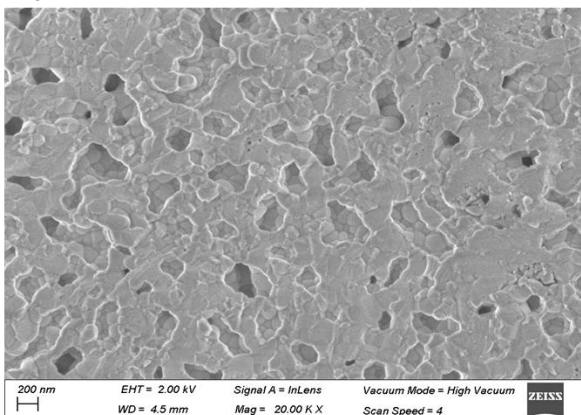
b) CDO



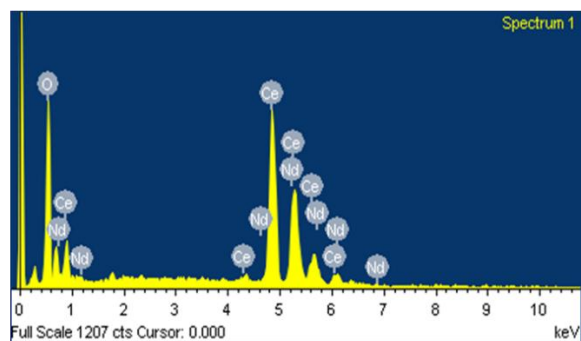
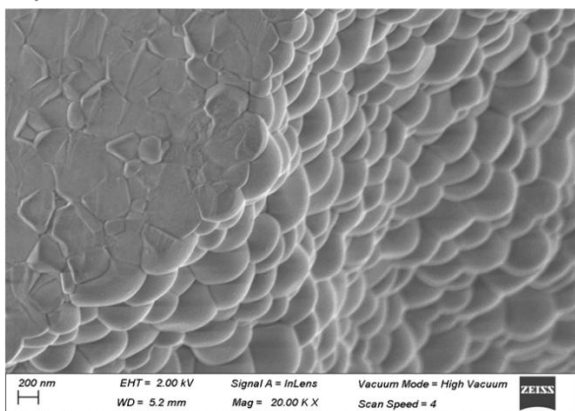
c) CGO



d) CSO



e) CNO



f) CLO

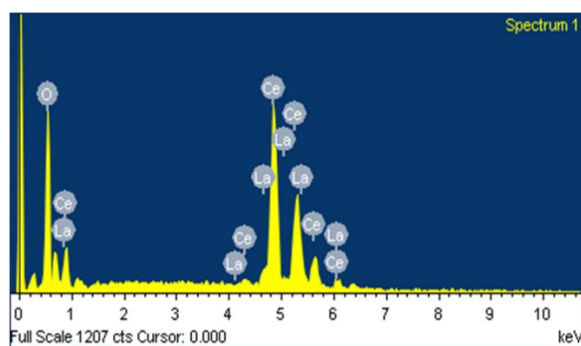
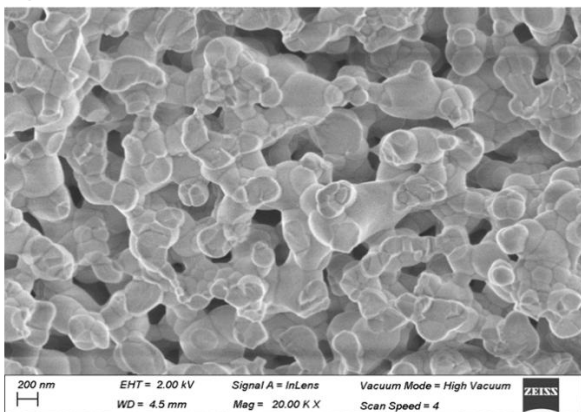


Figura 8. 16. Micrografía obtenida en microscopio electrónico de barrido y análisis por EDS de las muestras a) CYO, b) CDO, c) CGO, d) CSO, e) CNO y f) CLO a 20.00 kX de aumentos.

8.8. Propiedades térmicas

8.8.1. Difusividad térmica

La difusividad térmica indica qué tan rápido se transmite el calor por conducción cuando la temperatura varía con el tiempo. Esta propiedad está estrechamente vinculada con otras características térmicas, lo que la convierte en un factor clave en cualquier proceso donde haya transferencia de calor por conducción. Cuando un material posee alta difusividad, puede igualar su temperatura con la del ambiente en poco tiempo. En el caso de los materiales cerámicos, esta difusividad tiende a reducirse a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento, común a todas las composiciones analizadas en este estudio, está relacionado con el modo en que se conduce el calor en estos materiales. En los cerámicos, el calor se transporta principalmente por fonones, que son ondas de energía originadas por las vibraciones de los átomos en la estructura del material, especialmente en aquellos con enlaces iónicos o covalentes. Esto es distinto a los metales, donde la conducción de calor ocurre principalmente a través del movimiento de electrones, lo cual explica su mayor capacidad para conducir tanto el calor como la electricidad. Los fonones se generan debido a las vibraciones de los átomos en la red cristalina, y cada átomo emite constantemente estas ondas. Cuando la temperatura aumenta, también lo hace la cantidad de fonones, lo que lleva a una mayor interacción entre ellos. Esta interacción incrementa la dispersión de energía, ya que la energía de vibración, la frecuencia de los fonones y la posibilidad de que choquen con otros átomos o imperfecciones del material también crecen. Como resultado, los fonones recorren distancias más cortas antes de dispersarse, lo que reduce tanto la difusividad como la conductividad térmica del material.

En la **figura 8.17** se presentan la gráfica con los resultados de difusividad térmica con temperaturas en el rango de 50 a 500°C de las muestras tratadas a 1200°C. Para cada temperatura se realizan tres mediciones para corroborar los resultados obtenidos. Como se puede apreciar en la gráfica, los resultados de difusividad térmica permanecieron entre 0.424 y 2.233 mm²/s con una tendencia a disminuir conforme incrementa la temperatura esto es común en este tipo de materiales, ya que la mayor actividad térmica a temperaturas relativamente altas ya que se dificulta el transporte de calor por fonones. La muestra CSO obtuvo los resultados más bajos de

difusividad térmica, iniciando con $0.7743 \text{ mm}^2/\text{s}$ y disminuyendo hasta $0.424 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 500°C . Los materiales CNO y CYO son ligeramente más densos como se pudo observar tanto en el cálculo de densidad como en las micrografías obtenidas en MEB, por lo que se facilita la conducción del calor y esto genera los resultados más altos de difusividad de las seis muestras. La disminución en todos los casos de la difusividad térmica con el incremento de la temperatura sugiere que la conducción está dominada por fonones, cuyo recorrido medio se reduce al aumentar la temperatura. En el caso de la muestra CYO, el iterbio tiene un radio menor al de la ceria, por lo que se genera una menor distorsión en la red, lo que provoca una menor dispersión de fonones por tensiones, favoreciendo la conductividad térmica, al menos en comparación con CNO.

La muestra CLO es en la que se presenta la mayor discrepancia de radio ($\text{La} > \text{Ce}$), esto induce una fuerte distorsión en la red y mayor dispersión de fonones, además su densidad, relativamente baja, en comparación con las demás, implica mayor porosidad y por lo tanto se dificulta más la conducción del calor a través de los mismos, resultando el valores más bajos de difusividad térmica.

Para la muestra CDO, considerando que el radio del disprosio es ligeramente menor al de la ceria, la densidad relativa de 92.62% y la poca diferencia en el tamaño del radio favorecen la disminución en los valores de difusividad, debido a la combinación entre una ligera distorsión en la red cristalina y la cantidad de poros presentes.

En el caso de las muestras CGO y CSO, ambas tienen densidades más bajas en comparación de los demás de alrededor de 91%, además de que son los radios iónicos relativamente más cercanos a la ceria, siendo gadolinio un poco menor y el samario un poco mayor, esta combinación de factores favorece la reducción de valores de difusividad térmica.

En general se puede ver que un factor importante es la densidad relativa alta, que implica mejor sinterización y menor cantidad de poros, lo que tiende a aumentar la difusividad térmica, esto si la microestructura y la cantidad de defectos no introducen dispersión adicional, esto se ve en las muestras CNO y CYO con densidades altas y los más altos valores de difusividad térmica. Otro

factor es la diferencia de tamaño del radio iónico respecto a la ceria, que tanto para valores mayores como menores, se genera una distorsión en la red y eso tiende a reducir los valores de difusividad térmica, como en el caso del La y Sm. Cuando la densidad y el radio actúan en sentido opuesto, el resultado es una especie de competencia, como en el caso del Dy, que tiene una densidad intermedia en comparación con los demás, pero un radio iónico menor que el de la ceria, lo que podría llevar a asumir la influencia de otros factores como lo serian tamaño de grano o posibles vacancias agrupadas que afecten los valores de difusividad, aun así, esto sería en una medida moderada ya que los valores de difusividad obtenidos para esta muestra son de los más bajos, solo siendo superado por el Sm y Gd.

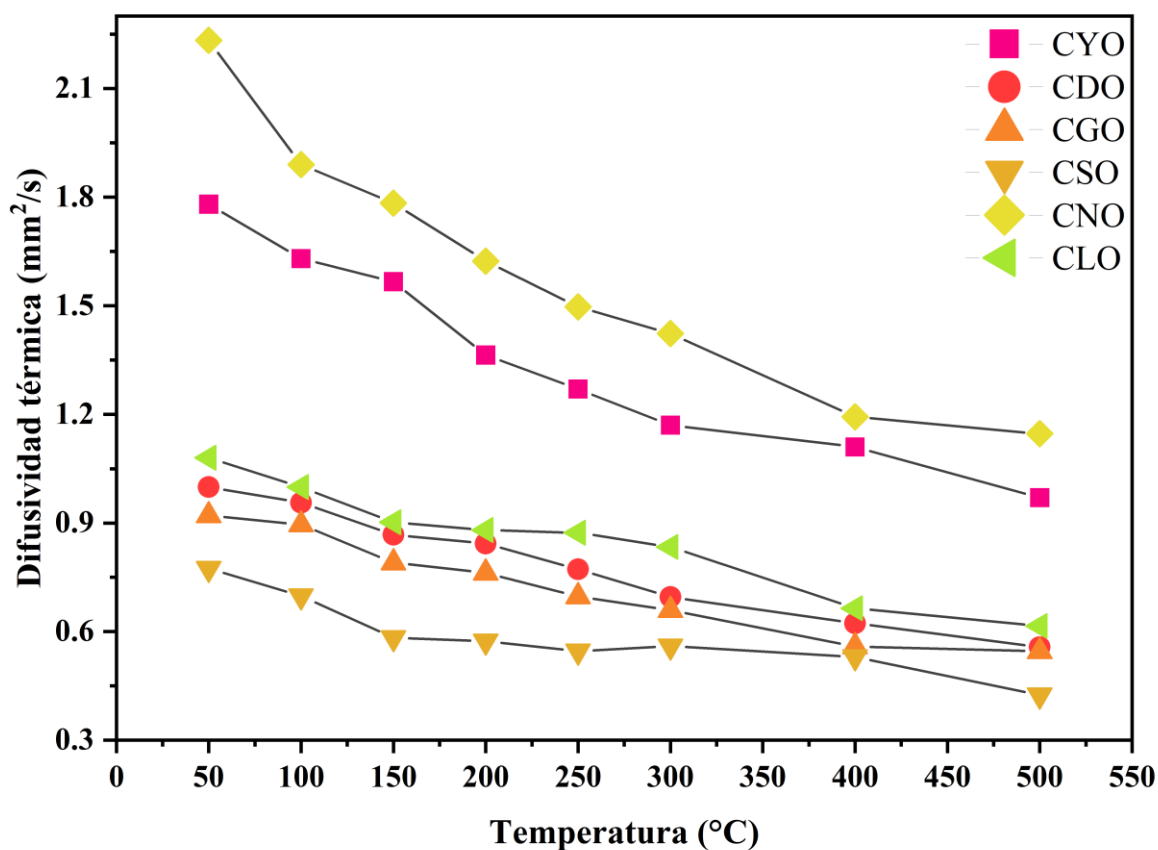


Figura 8. 17. Difusividad térmica de los seis sistemas en función de la temperatura.

8.8.2. Conductividad térmica

El valor de conductividad térmica (k) se define en base al espacio libre que tengan las partículas de un material en su red cristalina, por los cuales, los fonones dan lugar al proceso de conducción de calor. El flujo de los fonones depende de las interacciones con imperfecciones presentes como límites de grano, átomos de diferente masa o vacancias de oxígeno.

La **figura 8.18a)** muestra la gráfica con los resultados de conductividad térmica evaluada en un rango de 50 a 500°C de las muestras tratadas a 1200°C, se puede visualizar que los resultados se encuentran entre 3.5393 y 16.7769 W/mK, mostrando una tendencia a disminuir conforme aumenta la temperatura, y al igual que en el caso de la difusividad térmica, la muestra CSO cuenta con los valores más bajos, yendo de 5.6515 W/mK a 50° y llegando hasta 3.5393 W/mK a 500°C. La muestra CNO es la que presenta la conductividad térmica más alta, lo cual sugiere que la incorporación del neodimio no introduce mucha dispersión fonónica, tal vez debido a que su microestructura densa, observada en microscopía electrónica de barrido antes, favorece la transmisión de calor. La muestra CYO presenta valores intermedios-altos y parece que el iterbio parece que no genera mucha distorsión estructural, manteniendo una buena conectividad para la conductividad térmica. Para la muestra CLO se observa una conductividad más baja, la microestructura porosa observada en el SEM puede explicar esta baja conductividad ya que los poros actúan como barreras térmicas. Las muestras CGO y CDO muestran valores más bajos pero no tanto como la muestra CSO, el disprosio puede introducir dispersión fonónica por diferencia de masa atómica en comparación con el cerio, reduciendo la conductividad, y en el caso del gadolinio, este puede introducir distorsiones en la red, aumentando la dispersión de los fonones. Por último, en el caso del CSO, el cual presenta los valores más bajos de conductividad, el samario con valencia tres positivo genera una fuerte reducción en la conductividad, probablemente debido a la dispersión de fonones causada por la diferencia de tamaño de radio iónico, esto es consistente con la literatura, donde el dopaje con samario se utiliza para reducir la conductividad térmica en aplicaciones de barreras térmicas [46]. El radio iónico del dopante tiene una relación directa con el grado de distorsión estructural introducido en la estructura cristalina de la ceria, se aprecia que los dopantes con radio iónico más cercano al del cerio (Gd y Dy) genera una distorsión menor y por ello, menor dispersión de fonones, lo que resulta en valores de conductividad térmica intermedia, por el contrario, dopantes con mayor diferencia

de tamaño introducen tensiones de red más significativas, como en el caso del La, aumentando la dispersión de fonones y reduciendo ligeramente la conductividad térmica en comparación de los demás, aunque en el caso de Nd e Yb, que cuentan valores de densidad relativa más grandes y por lo tanto menor cantidad de poros en su estructura favorece la transmisión de calor.

La **figura 8.18b)** muestra los valores de conductividad térmica aplicando la corrección para muestras porosas haciendo uso de la ecuación 6.12, la tendencia de los valores es la misma que en los valores sin este factor de corrección, con la diferencia de que en este caso los valores son ligeramente más bajos, indicando que sin tomar en cuenta la porosidad de cada una de las muestras, la conductividad real es aún más baja. En general, ambas gráficas evidencian una tendencia decreciente de la conductividad térmica con el incremento de la temperatura, atribuida a la intensificación de la dispersión fonónica provocada por la vibración térmica de la red cristalina, no obstante se observan diferencias notables en las magnitudes absolutas de los valores entre ambas.

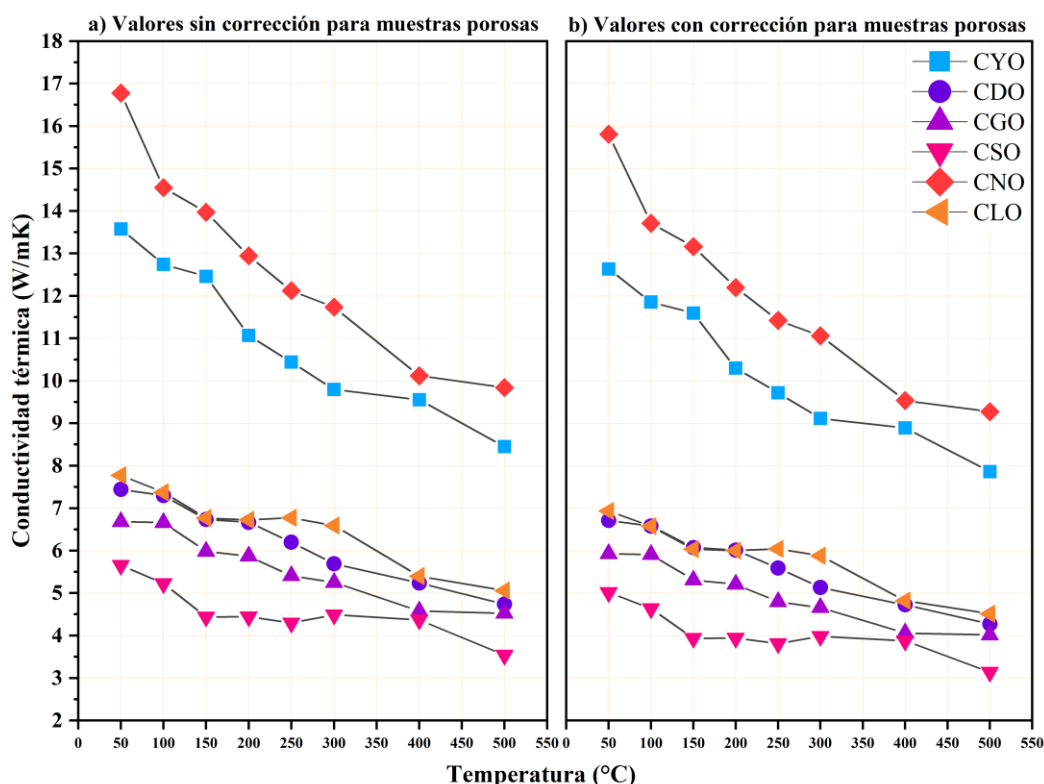


Figura 8. 18. Comparación de valores de conductividad térmica a) sin corrección y b) con corrección para muestras porosas de los seis compuestos en función de la temperatura.

En la **tabla 8.6** se pueden apreciar los resultados de conductividad térmica de las muestras obtenidas en esta investigación y de otros materiales similares reportados en literatura, tratados a 1200°C y evaluados a 500°C.

Tabla 8. 6. Resultados de conductividad térmica de las muestras sintetizadas en este trabajo y de materiales similares reportados en la literatura.

Material	Conductividad térmica (W/mK) a 500°C
CYO	7.86
CDO	4.27
CGO	4.01
CSO	3.13
CNO	9.27
CLO	4.51
CDS1	3.70
CDG1	4.10
SmPO ₄ : Sm ₂ Zr ₂ O ₇ (50-50)	1.70
GdPO ₄ : Gd ₂ Zr ₂ O ₇ (50-50)	1.30

Donde CDS 1 corresponde a una muestra de ceria dopada con samario y calcio y la muestra CDG1 es ceria dopada con gadolinio y calcio, ambas obtenidas mediante molienda mecánica, sinterizada a 1200 ° C y evaluadas a 650°C [4]. También se observan resultados de las muestras SmPO₄: Sm₂Zr₂O₇ (50-50) y GdPO₄: Gd₂Zr₂O₇ (50-50) correspondientes a circonatos de samario y gadolinio obtenidos mediante síntesis por sales fundidas y sinterizados a 1200°C, aunque en este caso, evaluados a 700°C [1].

Se puede observar que los materiales obtenidos durante esta investigación son similares a los reportados por otros autores de materiales que contienen samario y gadolinio que son los dopantes más comunes ya sea obtenido mediante SSF o molienda mecánica, aplicados como recubrimientos de barreras térmicas.

IX. TRABAJO A FUTURO

La presente investigación ha demostrado la viabilidad del método de SSF para obtener materiales de ceria dopada con lantánidos para ser usados como electrolitos sólidos en celdas de combustible y como recubrimiento de barreras térmicas. Los resultados obtenidos dan una idea del comportamiento de estos materiales en condiciones de altas temperaturas, haciéndolos sumamente eficientes para las aplicaciones antes mencionadas, aunque estos mismos resultados abren la puerta a investigaciones futuras que mejoren la compresión de estos materiales, como por ejemplo:

- Realizar una investigación de estos mismos materiales, sinterizados a una temperatura superior a 1200°C para la promoción de una morfología más densa con la intención de mejorar los resultados de conductividad iónica para su uso en SOFC.
- Realizar estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de los materiales sintetizados por sales fundidas, considerando que este método es conocido por generar fases con tamaño de partícula nanométrico, como un complemento del cálculo del tamaño de cristalita.
- Ampliar el rango de temperaturas hasta 1000°C para las propiedades de conductividad térmica, y confirmar la tendencia de los valores a disminuir conforme incrementa la temperatura.

Los materiales de ceria dopada con lantánidos obtenidas mediante el método de SSF, presenta ventajas en comparación con otras técnicas debido a la obtención de materiales de tamaño nanométrico, lo que genera mejores propiedades de conducción iónica, además de ser una técnica más eficiente en cuanto a tiempo y simplicidad, abriendo la puerta a la producción en serie de este tipo de materiales.

X. CONCLUSIONES

- El método de síntesis por sales fundidas es eficiente para la obtención de materiales con fórmula general $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$. Se ha llevado a cabo una reacción de doble sustitución o metátesis, la cual fue activada mecánicamente, mientras que la fusión de sal formada sirve como medio de reacción de las especies químicas restantes, lo que da lugar a los materiales estudiados. Esto se pudo confirmar mediante DRX gracias a la formación de NaNO_3 posterior a la etapa de molienda, la cual es la encargada de promover la reacción de metátesis.
- La fusión de NaNO_3 a 500°C durante 3 horas permitió la disolución y reacción completa entre las especies, lo cual también se confirmó mediante DRX.
- El proceso de lavado es eficiente para la eliminación del NaNO_3 dejando únicamente las fases de interés ($\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$), lo cual también se pudo confirmar mediante DRX.
- El tratamiento térmico a 1200°C realizado a los materiales, mediante DRX confirma la cristalización de las fases $\text{Ce}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{O}_{2-\delta}$.
- Mediante el cálculo del parámetro de red se puede confirmar la formación de las fases deseadas en cada uno de los casos con los distintos lantánidos dopantes, mediante el uso de las ubicaciones de los picos obtenidos en DRX.
- Se confirma la obtención de materiales de tamaño nanométrico mediante el uso de la ecuación de Scherrer y la ubicación y ancho de los picos obtenidos por DRX para cada uno de los materiales.
- El análisis de la conductividad eléctrica de los materiales reveló que presentan conductividad mayoritariamente iónica, debido a que dicha propiedad aumenta con la temperatura, siendo la muestra CSO la que cuenta con la conductividad iónica más alta, con un valor de $4.73 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.
- Todas las muestras obtuvieron valores de densidad relativa superiores a 90% a una temperatura de sinterización de 1200°C .
- Los resultados de propiedades térmicas mostraron una tendencia a disminuir al incrementar la temperatura tanto para difusividad como para conductividad térmica,

siento la muestra CSO la que tiene menores valores de conductividad térmica, llegando a un valor de 3.53 W/mK.

- En base a todos los resultados obtenidos, se determina que todos los lantánidos dopantes tienen un impacto positivo en diversas propiedades ya que su incorporación hizo posible el procesado a la temperatura estipulada, además de mantener o en algunos casos incrementar las propiedades eléctricas y térmicas, haciéndolos excelentes candidatos para su uso en distintas aplicaciones.
- La muestra CSO mostró los mejores resultados de propiedades de conductividad tanto eléctricas como térmicas, seguida de la muestra CGO en comparación con el resto de las muestras con distintos lantánidos, aunque los resultados de todas se encuentran dentro de los parámetros de valores esperados.
- La técnica de síntesis por sales fundidas es eficiente para obtener materiales nanométricos con propiedades de conducción iónica.
- En base a los resultados obtenidos de conductividad iónica y la comparación de los mismos con valores de otros materiales previamente reportados en la literatura, se puede confirmar que los seis pueden ser utilizados como electrolitos en celdas de combustible de óxido sólido.
- Considerando los resultados de conductividad térmica, y la comparación de los mismos con otros materiales reportados en la literatura, se puede confirmar que los seis pueden ser utilizados como recubrimiento de barreras térmicas.

XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Salazar, M. & Guillen, A. (2021). Desarrollo de compósitos fosfatos de lantánidos/circonatos de lantánidos para su uso como barreras térmicas y en celdas de combustible. [Tesis de doctoral]. Instituto Tecnológico de Saltillo.
- [2] Ma, J., & Xu, N. (2023). Defect generation and morphology transformation mechanism of CeO₂ particles prepared by molten salt method. School of Material Science and Engineering. 0272-8842/© 2022 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.
- [3] Devi, C. S., Katta, K. K., Chanakya, N., Prasad, G., & Upender, G. (2024). Gd³⁺ and Sm³⁺ doped CeO₂ for IT-SOFC and room temperature formaldehyde gas sensing applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 160, 111843.
- [4] Puente-Martínez, D. E., Díaz-Guillén, J. A., Montemayor, S. M., Díaz-Guillén, J. C., Burciaga-Díaz, O., Bazaldúa-Medellín, M. E. & Fuentes, A. F. (2020). High ionic conductivity in CeO₂ SOFC solid electrolytes; effect of Dy doping on their electrical properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(27), 14062-14070.
- [5] Guan, C., Wang, Y., Chen, K., Xiao, G., Lin, X., Zhou, J. & Zhou, X. D. (2019). Molten salt synthesis of Nb-doped (La, Sr) FeO₃ as the oxygen electrode for reversible solid oxide cells. *Materials Letters*, 245, 114-117.
- [6] Wang, H., Lei, Z., Sang, J., Wang, X., Li, J., Yang, Z., & Peng, S. (2023). One-pot molten salt synthesis of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} @ PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} as the oxygen electrode for reversible solid oxide cells. *Materials Research Bulletin*, 160, 112115.
- [7] Silva, F. D., & Chavero, E. H. (2011). Síntesis por sales fundidas y sus aplicaciones en la ciencia de los materiales. *Avances en Química*, 6(3), 101–105.
- [8] Zuo, X., Chen, Z., Guan, C., Chen, K., Song, S., Xiao, G. & Wang, J. Q. (2020). Molten salt synthesis of high-performance, nanostructured La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} oxygen electrode of a reversible solid oxide cell. *Materials*, 13(10), 2267.
- [9] Gu, S. I., Shin, H. S., Hong, Y. W., Yeo, D. H., Kim, J. H., Nahm, S., & Yoon, S. O. (2012). Molten salt synthesis of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ powders for SOFC cathode electrode. *Metals and Materials International*, 18, 723–726.

- [10] Wang, Z., Zeng, Y., Li, C., Ye, Z., Cao, L., & Zhang, Y. (2018). Structures and electrical conductivities of Gd^{3+} and Fe^{3+} co-doped cerium oxide electrolytes sintered at low temperature for ILT-SOFC. *Ceramics International*, 44(9), 10328–10334.
- [11] Zhu, M., Du, C., Zhou, R., Li, D., Wang, S., Tian, C., & Chen, C. (2024). Synthesis and characterization of $Ce_{1-x}(Gd_{1/5}Sm_{1/5}Er_{1/5}Y_{1/5}Bi_{1/5})_xO_{2-\delta}$ solid electrolyte for SOFC. *Journal of Rare Earths*. 43(4), 774-783.
- [12] Abideen, H. Z. U., & Maqsood, A. (2024). Structural and ionic conduction study of Sm–Pr co-doped ceria electrolyte materials for LT-SOFC applications. *Ceramics International*. 50(12), 21964-21977.
- [13] Salazar, P., & Mosqueira, S. (2020). Introducción a la química y el ambiente. Grupo Editorial Patria. 164-170.
- [14] González Hartje, R., Chiozzzone Aldao, R., Rojas Dotti, C. A., Lloret Pastor, F., & Ferrari Argachá, C. (2021). Informe final del proyecto: Materiales magnéticos moleculares basados en compuestos heterometálicos conteniendo renio y lantánidos. 248-301.
- [15] Bhattacharyya, D., & Rengaswamy, R. (2009). A review of solid oxide fuel cell (SOFC) dynamic models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(13), 6068–6086.
- [16] Malzbender, J., Steinbrech, R. W., & Singheiser, L. (2009). A review of advanced techniques for characterising SOFC behaviour. *Fuel Cells*, 9(6), 785–793.
- [17] Ramadhani, F., Hussain, M. A., Mokhlis, H., & Hajimolana, S. (2017). Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 460–484.
- [18] Blum, L., Meulenberg, W. A., Nabielek, H., & Steinberger-Wilckens, R. (2005). Worldwide SOFC technology overview and benchmark. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(6), 482–492.
- [19] Dokiya, M. (2002). SOFC system and technology. *Solid State Ionics*, 152, 383–392.
- [20] Din, Z. U., & Zainal, Z. A. (2016). Biomass integrated gasification–SOFC systems: Technology overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1356–1376.
- [21] Yu, G., Chen, S., Dan, C., Kaisheng, L., Du, K., Zhu, Z., Liu, T., Wen, K., Liu, M., & Liao, H. (2024). Low-pressure plasma sprayed dense scandia-stabilized zirconia electrolyte and its effect on SOFC performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 977, 173276.

- [22] Vinchhi, P., Khandla, M., Chaudhary, K., & Pati, R. (2023). Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, 110724.
- [23] Yan, J., Buekens, A., Mao, Q., Chen, Z., & Lu, S. (2017). Mechanochemical treatment of hexachlorobenzene: Effect of additives. *International Journal of Environmental Pollution*, 61(3), 293–300.
- [24] Liu, L., Duan, L., Zheng, N., Wang, Q., Zhang, M., & Xue, D. (2024). Thermodynamic performance evaluation of a novel solar-assisted multi-generation system driven by ammonia-fueled SOFC with anode outlet gas recirculation. *Energy*, 294, 130845.
- [25] Rossmeisl, J., & Bessler, W. G. (2008). Trends in catalytic activity for SOFC anode materials. *Solid State Ionics*, 178(31–32), 1694–1700.
- [26] Li, Z., Ge, Y., Xiao, Y., Du, M., Yang, F., Ma, Y., Gao, D., Li, H., Wang, J., & Wang, P. (2024). Fabrication and performance investigation of high entropy perovskite FeO₃ IT-SOFC cathode material. *Journal of Alloys and Compounds*, 989, 174357.
- [27] Alvarado-Flores, J., & Ávalos-Rodríguez, L. (2013). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Revista Mexicana de Física*, 59(1), 66–87.
- [28] Blázquez, C. N. (2008). La reacción de metátesis como herramienta fundamental en la síntesis total de productos naturales complejos. *Anales de Química de la RSEQ*, 31(1), 15–22.
- [29] Fraga, J. O. (2015). Reacciones de metátesis en cascada para la construcción del sistema policíclico de los taxanos (Doctoral dissertation, Universidade de Santiago de Compostela).
- [30] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1–184.
- [31] Martínez Coronado, R. (2012). Nuevos materiales para conversión y almacenamiento de energía: Un paso hacia la economía del hidrógeno (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid).
- [32] Fuentes, A. F., & Takacs, L. (2013). Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. *Journal of Materials Science*, 48, 598–611.
- [33] Baláž, P., Achimovičová, M., Baláž, M., Bilík, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J. M. & Wieczorek-Ciurowa, K. (2013). Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7571–7637.

- [34] Baláž, P., & Dutková, E. (2009). Fine milling in applied mechanochemistry. *Minerals Engineering*, 22(7–8), 681–694.
- [35] Koch, C. C., & Whittenberger, J. D. (1996). Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*, 4(5), 339–355.
- [36] Yan, J., Buekens, A., Mao, Q., Chen, Z., & Lu, S. (2017). Mechanochemical treatment of hexachlorobenzene: Effect of additives. *International Journal of Environmental Pollution*, 61(3), 293–300.
- [37] Zhang, D. L. (2004). Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*, 49(3–4), 537–560.
- [38] Tang, Y. (2017). Viabilidad de la síntesis mecanoquímica para obtener $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ con estructura perovskita.
- [39] Rastogi, R., Singh, N., & Shukla, S. (2010). Synthesis of NiO nanocrystals through nitrate eutectic melt. *Indian Journal of Engineering & Materials Science*, 17, 477–480.
- [40] Yan, B., & Lei, F. (2010). Molten salt synthesis, characterization and luminescence of ZnWO_4 nanophosphors. *Journal of Alloys & Compounds*, 507, 460–464.
- [41] Matei, C., Berger, D., Marote, P., & Deloume, J. (2010). Molten salt synthesis of lanthanum cuprate, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Journal of Electroceramics*, 24(1), 64–66.
- [42] Duran, C., Messing, G., & McKinstry, S. (2004). Molten salt synthesis of anisometric particles in the $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ system. *Materials Research Bulletin*, 39(12), 1679–1689.
- [43] Knifton, J. F. (1985). Ruthenium melt catalysis producing chemicals from synthesis gas. *Platinum Metals Review*, 29(2), 63–72.
- [44] Lee, W., Jayaseelan, D., & Zhang, S. (2008). Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(8), 1517–1525.
- [45] Silva, F. D. J. P., Chavero, E. H., & Montemayor, S. M. (2011). Síntesis por sales fundidas y sus aplicaciones en la ciencia de los materiales. *Avances en Química*, 6(3), 101–105.
- [46] Díaz-Guillén, J. A. (2011). Efecto de los diferentes iones dopantes en las propiedades eléctricas y térmicas del $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Doctoral dissertation, Cinvestav IPN, Unidad Saltillo).

- [47] García, G., Pardo, J. A., Caro, J., Santiso, J., Figueras, A., & Abrutis, A. (2004). Crecimiento de películas delgadas de membranas de conducción iónica mediante la técnica PIMOCVD.
- [48] Lamas, D. G. (1999). Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]-Obtención de un nuevo sensor de gases (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).
- [49] Huanosta, T. (1992). Electrolitos sólidos: Características, aplicaciones y una técnica de análisis. *Revista Mexicana de Física*, 38, 667–689.
- [50] Mendoza Mendoza, E. (2014). Síntesis a baja temperatura, caracterización estructural y propiedades de aluminatos de tierras raras (Doctoral dissertation, Cinvestav IPN, Unidad Saltillo).
- [51] Pérez, T. (2002). Aplicación de la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. Universidad Autónoma de Campeche, México, 1–71.
- [52] Shindé, S. L., & Goela, J. S. (2006). High thermal conductivity materials (pp. 167–172). Springer.
- [53] Richerson, D. W. (1992). *Modern ceramic engineering* (3rd ed.). Marcel Dekker Inc.
- [54] Cengel, Y. A., & Turner, R. H. (2005). *Fundamentals of thermal-fluid sciences* (2nd ed.). McGraw-Hill.
- [55] Noh, H. S., Son, J. W., Lee, H., Song, H. S., Lee, H. W., & Lee, J. H. (2009). Low temperature performance improvement of SOFC with thin film electrolyte and electrodes fabricated by pulsed laser deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(12), B1484–B1490.
- [56] Kennouche, D., Hong, J., Noh, H. S., Son, J. W., & Barnett, S. A. (2014). Three-dimensional microstructure of high-performance pulsed-laser deposited Ni–YSZ SOFC anodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(29), 15249–15255.
- [57] Chateigner, D. (2006). Combined Analysis: Structure, texture, microstructure, phase, stresses, reflectivity determination by x-ray and neutron scattering. Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux UMR CNRS 6508.

- [58] Pineda, O. L., Moreno, Z. L., Roussel, P., Świerczek, K., & Gauthier, G. H. (2016). Synthesis and preliminary study of the double perovskite $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ as symmetric SOFC electrode material. *Solid State Ionics*, 288, 61–67.
- [59] Mishchenko, D. D., Arapova, M. V., Bepalko, Y. N., Vinokurov, Z. S., & Shmakov, A. N. (2023). In situ XRD and TGA/DTA study of multiphase La-and Nd-substituted Pr_2NiO_4 under IT-SOFC cathode operating conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 967, 171693.
- [60] Meng, X., Yang, N., Song, J., Tan, X., Ma, Z. F., & Li, K. (2011). Synthesis and characterization of terbium doped barium cerates as a proton conducting SOFC electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20), 13067–13072.
- [61] Gonçalves, M. D. Characterization on yttrium-doped barium zirconate synthesized by the oxidant peroxide method.
- [62] Flores, J. J. A., & Quiñones, J. G. R. (2018). Study of kinetics in thermogravimetric processes of lignocellulosic materials.
- [63] Carreras-Alvarado, G. F. (2010). Thermogravimetric characterization of polystyrene-based triblock copolymers: Effects of sulfonation, counter-ion substitution, number average molecular weight, and polystyrene weight fraction.
- [64] García, E., Martínez, R., Osendi, M. I., & Miranzo, P. (2001). Método del “Pulso Láser” para la medida de la difusividad térmica en materiales cerámicos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40(4), 289–294.
- [65] Surinach, S., Baró, S., Bordas, S., Clavaguera, N., & Clavaguera-Mora, M. T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31(1), 11–17.
- [66] Rosten, R., Koski, M., & Koppana, E. (2006). A guide to the calculation of theoretical densities of crystal structures for solid oxide fuel cells.
- [67] Puente-Martínez, D. E., Díaz-Guillén, J. A., & Montemayor, S. M. (2019). High ionic conductivity in CeO_2 SOFC solid electrolytes: Effect of Dy doping on their electrical properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 22234–22241.
- [68] Jayakumar, G., Irudayaraj, A. A., & Raj, A. D. (2017). Particle size effect on the properties of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Mechanics, Materials Science & Engineering Journal*, 9(1), 45–56.

- [69] Bueno-Ferrer, C., Parres-Esclapez, S., Lozano-Castelló, D., & Bueno-López, A. (2010). Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium oxides. *Journal of Rare Earths*, 28(5), 647–653.
- [70] Khan, S. B., Faisal, M., Rahman, M. M., Akhtar, K., Asiri, A. M., Khan, A., & Alamry, K. A. (2013). Effect of particle size on the photocatalytic activity and sensing properties of CeO₂ nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(5), 7284–7297
- [71] L. H. Ahrens. Published in 1952 *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, Pages 155-169.
- [72] Nanosurf Naio AFM (2015). Operating Instructions for Naio Control Software Version 3.6.
- [73] C. Robelin, P. Chartrand, A.D. Pelton, “Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaNO₃ + KNO₃ + Na₂SO₄ + K₂SO₄) system”, *J. Chem. Therm.*, 83, (2015), 12-26.
- [74] K.A. Gonzáles García; (2019) “Obtención y caracterización de ZrO₂ dopada con lantánidos para su uso en dispositivos cerámicos de generación de energía eléctrica”; Instituto Tecnológico de Saltillo, 93-96.

XII. ANEXOS

Finalización de estancia Cinvestav unidad Saltillo, 2024.



**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN
UNIDAD SALTILLO**

Ramos Arizpe Coahuila, a 13 de enero de 2025

Asunto: Constancia de finalización de estancia de investigación

A QUIEN PUEDA INTERESAR

Por medio de la presente hago constar que la estudiante **Celeste Bocardo Roldán**, con número de control **M16051524**, del programa de **Maestría en Ciencias de los Materiales** del Tecnológico Nacional de México campus Instituto Tecnológico de Saltillo (TecNM-ITS), **realizó una estancia de investigación** en el Departamento de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, en Cinvestav Unidad Saltillo, bajo mi dirección, y como parte de una colaboración entre el TecNM-ITS y nuestra institución. La estancia se llevó a cabo del **12 de noviembre al 12 de diciembre de 2024** cumpliendo con las actividades programadas para el desarrollo de su tesis de maestría, que incluyeron:

- Capacitación de la alumna para el uso del analizador de impedancias marca Solartron 1260.
- Sinterización de polvos prensados en forma de pastillas a 1500°C y proceso de preparación de las muestras (pastillas sinterizadas) para el análisis de propiedades eléctricas mediante la aplicación de recubrimientos de plata en ambas caras de las mismas.
- Análisis de la conductividad iónica y energías de activación por el método de espectroscopia de impedancias de las muestras sinterizadas y recubiertas con plata, desde 350 hasta 650°C, con ayuda de un analizador marca Solartron, modelo 1260, así como la representación y análisis de los resultados obtenidos.

Se expide la presente a solicitud de la interesada para los fines que a ella le convengan.

Atentamente:

Dra. Padmasree Karinjilottu Padmas
Profesora Investigadora
Departamento de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía,
Cinvestav IPN Unidad Saltillo

Av. Industria Metalúrgica #1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, C.P. 25900 Ramos Arizpe, Coah.
Tel. +52 (844) 438 96 00 (Ext. 8521), E-mail: padmasree@cinvestav.edu.mx

Constancia de participación feria de posgrados TECNM campus Saltillo, 2024.



Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, 25/abril/2024

CONSTANCIA

**A QUIEN CORRESPONDA
PRESENTE**

El que suscribe, Jefe de la División de Estudios Profesionales y de Investigación del Tecnológico Nacional de México-Saltillo, hace constar que, Celeste Bocardo Roldán en asesoría del Dr. José Alonso Díaz Guillén y Dra. Padmasree Karinjilottu Padmadadas participaron en la Tercera Feria de Proyectos de Posgrado, llevada a cabo el 25 de abril de 2024, con el proyecto titulado:

"Uso del método de sales fundidas para la obtención de nanomateriales electrocerámicos de ceria dopada con lantánidos"

Este evento se organiza anualmente por la División de Estudios de Posgrado e Investigación de esta Institución y tiene como fin el difundir temas científicos, proyectos, líneas de investigación y programas de posgrado a la sociedad y a la comunidad estudiantil.

Sin otro particular, aprovecho la ocasión en enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica

DR. JORGE ALBERTO RAMOS OLIVEIRA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo

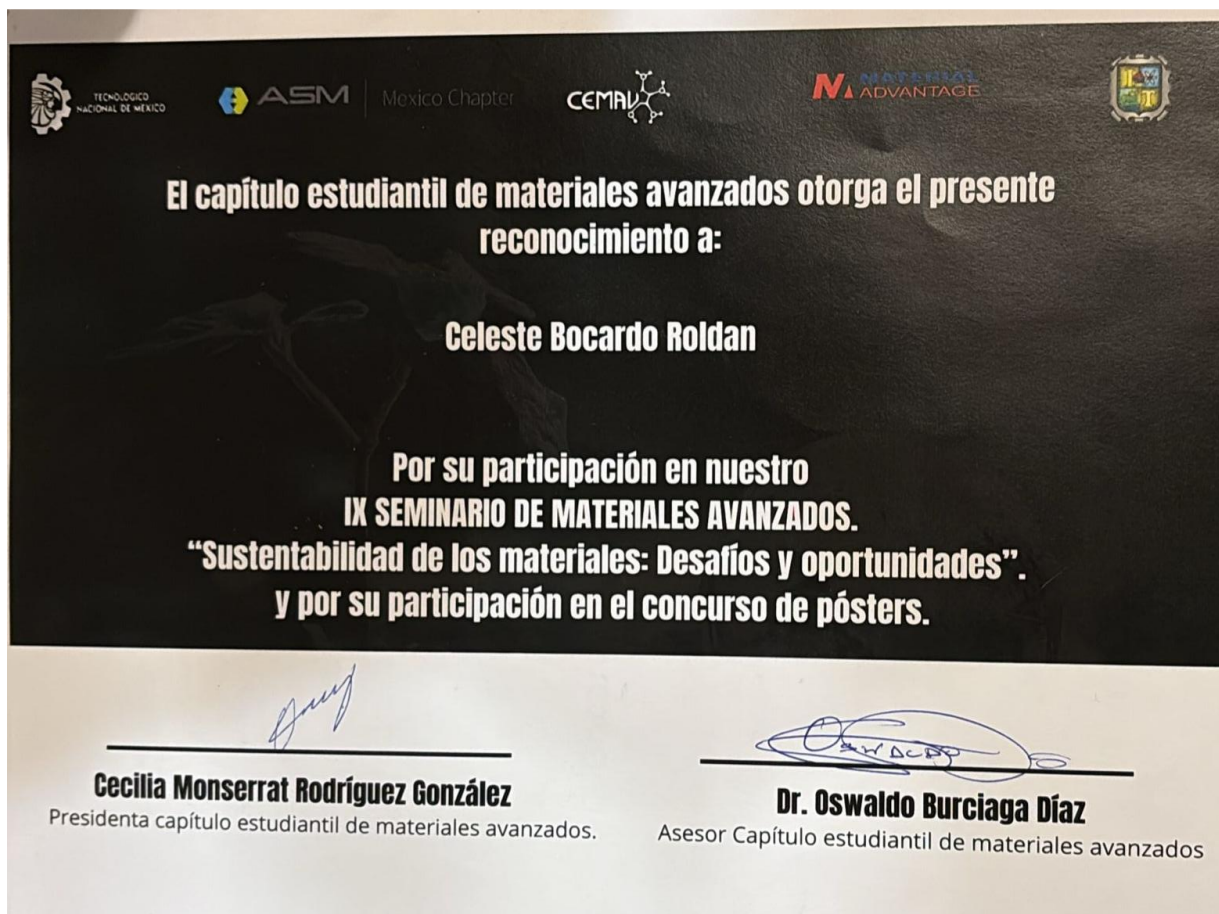


Bld. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280,
Saltillo, Coahuila. Tel: 844 288-94-60 saltillo.tecnm.mx

RAC 01-05-11
Rev.19



Constancia de participación en modalidad de poster en el Seminario de Materiales Avanzados, 2024.



Constancia de participación en modalidad de poster en el 43 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 2024.



Reconocimiento por haber obtenido el segundo lugar en la sesión de carteles en el 43 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 2024.



Constancia de participación en Energy Tran Poster Conference, 2025.



Energytran

#Energytran Poster Conference

ANA CAPILLA CASCO, directora general de Educación Superior y Ciencia de la Organización de Estados Iberoamericanos para la Educación, la Ciencia y la Cultura (OEI)

HACE CONSTAR

Que C. Bocado-Roldán ha participado en el #EnergytranPoster Conference, que tuvo lugar el día 24 de marzo de 2025, presentando el trabajo "Synthesis of electroceramic nanomaterials of gadolinium-doped ceria by the molten salt technique".

Que el evento ha sido organizado en el marco del proyecto EULAC Energytran de cooperación científica para la transición energética entre Europa y América Latina y el Caribe, proyecto que coordina la OEI y que se realiza junto con otros diez socios en el marco del programa Horizonte Europa.

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firma la presente constancia en Madrid, a los 22 días del mes de abril de 2025.



This project has received funding from the European Union's Horizon research and innovation programme under grant agreement No 101131725

CSIC



POLITECNICO
SETUBAL

INESCTEC

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DEL NOROCCIDENTE

OEI

EUSOLARIS
ERIE

Universidad Nacional
de San Martín

LifeWatch
ERIC

TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

CeNAT
Centro Nacional de Alta Tecnología

Carta de aceptación de la estancia en el Instituto de Electricidad y Energías Limpias, Cuernavaca, Morelos, 2025.





Energía
Secretaría de Energía



Dirección de Energías Alternas

Cuernavaca Morelos México, a 31 de enero de 2025

Asunto: Aceptación de estancia de estudiante del TecNM - Instituto Tecnológico de Saltillo en el INEEL

DR. JOSÉ ALONSO DÍAZ GUILLÉN
 Profesor-Investigador
 Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Saltillo
 Director de tesis del estudiante

Por medio de la presente, me permito informarle que el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL) ha autorizado la solicitud de estancia de investigación del estudiante de Maestría en Ciencias de los Materiales, Celeste Bocardo Roldán (No. de control M16051524), durante el periodo comprendido entre el 04 y el 21 de febrero de 2025.

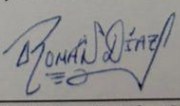
Dicha estancia se realizará con el propósito de llevar a cabo la caracterización morfológica de electrolitos sólidos para celdas de combustible (SOFC) mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

A continuación, se enlistan las actividades programadas.

Periodo	Actividad
04 – 12 de febrero	Capacitación para el uso del microscopio de fuerza atómica.
12 – 21 de febrero	Uso del microscopio de fuerza atómica para examinar la superficie de las pastillas sinterizadas a 1200°C del óxido de cerio dopado con lantánidos obtenidos mediante la técnica de síntesis por sales fundidas.

Cabe mencionar que Celeste cuenta actualmente con seguro médico otorgado por el IMSS (05209960417). Igualmente le informo que cuenta con todos los refuerzos correspondientes de la vacuna contra el SARS-COV2 a la fecha.

Sin otro particular, le reitero mi disposición y le envío un cordial saludo.


Dr. Mario Román Díaz Guillén
 Investigador
mario.diaz@ineel.mx
 7772126290



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Reforma 113, Col. Palmira, C.P. 62490, Cuernavaca, Morelos, México (777) 362 38 11. www.gob.mx/ineel

Carta de aceptación de la estancia en la Universidad de Castilla – La Mancha, Ciudad Real, España, 2025.



Ciudad Real, España, a 8 de enero de 2025

Asunto: CARTA DE ACEPTACIÓN

A la atención de:

**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO**

Por la presente, me permito informar que **CELESTE BOCARDO ROLDÁN**, alumna del programa de Maestría en Ciencias de los Materiales del Tecnológico Nacional de México campus Instituto Tecnológico de Saltillo (TECNM-ITS), en Saltillo Coahuila, México, **ha sido aceptada** para la realización de una estancia en el Departamento de Física Aplicada de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), en Ciudad Real, España, bajo mi dirección, como parte de una colaboración entre el TECN-ITS y nuestra Universidad.

La estancia se realizará del 17 de marzo al 7 de junio de 2025, periodo durante el cual se desarrollarán actividades experimentales enfocadas en el análisis de la conductividad térmica y capacidad calorífica (por el método del pulso láser y calorimetría diferencial de barrido, respectivamente) de materiales cerámicos de ceria dopada con lantánidos, obtenidos mediante la técnica de síntesis por sales fundidas y con posibles aplicaciones en dispositivos de generación alternativa de energía a partir de hidrógeno (Celdas de Combustible de Óxido Sólido) o como recubrimientos protectores de piezas metálicas expuestas a altas temperaturas (Barreras Térmicas). Estas actividades constituyen una parte fundamental del proyecto de Celeste. Como director de la estancia, quedo a su disposición para proporcionar cualquier información o realizar las acciones adicionales que sean necesarias.

Firmado por JUAN DURÁ
OSCAR - ***5014** el día
09/01/2025 con un
certificado emitido por
AC FNMT Usuarios

Atentamente
Dr. Oscar Juan Durá
Profesor de Universidad
Departamento de Física Aplicada
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial
Universidad de Castilla-La Mancha Oscar.Juan@uclm.es
Tel.: 926 29 53 00 (3897)

Finalización de estancia en la Universidad de Castilla – La Mancha, Ciudad Real, España, 2025.

Ciudad Real, España, a 10 de septiembre de 2025

Asunto: Constancia de finalización de estancia de investigación

A quien pueda interesar:

Por medio de la presente, hago constar que la alumna **Celeste Bocardo Roldán**, con número de control **M16051524**, estudiante del programa de Maestría en Ciencias de los Materiales del Tecnológico Nacional de México campus Instituto Tecnológico de Saltillo (TecNM-ITS), ha concluido satisfactoriamente su estancia de investigación en el Departamento de Física Aplicada de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), en Ciudad Real, España, bajo la supervisión de un servidor.

El período de la estancia abarcó del **17 de marzo al 7 de junio del 2025**, tiempo durante el cual la alumna participó en actividades alineadas con el objetivo de su investigación de tesis, y que son enlistadas a continuación:

- Preparación de muestras para diversas técnicas de análisis.
- Capacitación para el uso del equipo Linseis LFA 1000.
- Análisis de propiedades térmicas (conductividad térmica, medida por el método del pulso láser, y capacidad calorífica, por calorimetría diferencial de barrido) de materiales cerámicos avanzados.
- Caracterización por FE-SEM y EDX.
- Representación y análisis de los resultados obtenidos.

Se expide la presente a solicitud del/la interesado para los fines que a él/ella le convengan.

Firmado por JUAN DURA
OSCAR - ***5014** el
día 11/09/2025 con un
certificado emitido
por AC FNMT Usuarios

Atentamente

Dr. Oscar Juan Durá

Profesor de Universidad

Departamento de Física Aplicada

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Universidad de Castilla-La Mancha

Participación como congresista en el 44 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales del Instituto Tecnológico de Saltillo (2025).

