



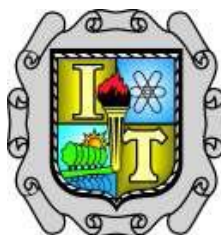
EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Tecnológico de Saltillo

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE ALTA
ENTROPÍA CON VISTAS A SU USO EN GENERACIÓN DE
ENERGÍA”**

TESIS

QUE PRESENTA:

ING. SERGIO RODOLFO ARREAZOLA LÓPEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

DIRIGIDA POR:

Dr. José Alonso Díaz Guillén
Director

Dr. Antonio Fernández Fuentes
Codirector

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.

NOVIEMBRE 2025



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:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE ALTA ENTROPÍA CON VISTAS A SU USO EN GENERACIÓN DE ENERGÍA"

Que presenta el candidato al Grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES:

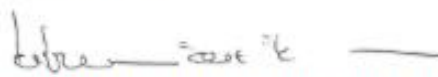
"SERGIO RODOLFO ARREAZOLA LÓPEZ"

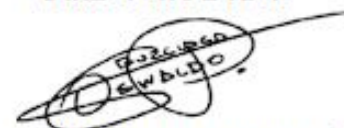
Reunidos para tal efecto, y después de intercambiar opiniones, manifestamos nuestra aceptación a dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos técnicos, científicos y de redacción que requiere el nivel del grado a obtener, ya que se han realizado las correcciones que cada uno en particular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


DR. ANTONIO FERNÁNDEZ FUENTES
CODIRECTOR DE TESIS


DR. OSWALDO BURCIAGA DÍAZ
SINODAL


DRA. PERLA JANET RESÉNDIZ HERNÁNDEZ
SINODAL





LICENCIA DE USO OTORGADA POR Sergio Rodolfo Arreazola López, de nacionalidad Mexicana mayor de edad, con domicilio ubicado en calle Rodolfo Gaona 510, fraccionamiento el Toreo, Saltillo, Coahuila, en mi calidad de titular de los derechos patrimoniales y morales y autor de la tesis denominada "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE ALTA ENTROPÍA CON VISTAS A SU USO EN GENERACIÓN DE ENERGÍA" 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 registrá 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 27 días del mes de noviembre de 2025.

"EL AUTOR Y/O TITULAR"

Ing. Sergio Rodolfo Arreazola López

"EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO"

M.I.D Ania Guadalupe Sánchez Ruíz





Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, **01/Diciembre/2025**
OFICIO No. DEPI/151/2025

C. SERGIO RODOLFO ARREZOLA LÓPEZ
CANDIDATO 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 **"Síntesis y caracterización de óxidos de alta entropía con vistas a su uso en generación de energía"**, 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

AGRADECIMIENTOS

- ❖ Extiendo mi más sincero agradecimiento al Dr. José Alonso Díaz Guillén, director de esta tesis, por su constante apoyo, guía e inspiración. Le agradezco por motivarme a superarme y por compartir conmigo su fascinación por la ciencia y los materiales. Mi gratitud también por las innumerables oportunidades que puso a mi alcance y por la confianza depositada en mí para desarrollar este proyecto.
- ❖ Al Dr. Antonio Fernández Fuentes, codirector de este trabajo, por su valiosa orientación, por facilitarme el acceso a los laboratorios del Cinvestav Unidad Saltillo para la síntesis de los materiales, y por su dedicación para resolver mis dudas y ayudarme a encontrar respuestas en este tema.
- ❖ Al Dr. Mario Román Díaz Guillén, por su invaluable apoyo y disposición al brindarme herramientas académicas clave, por la confianza al abrirme las puertas de su laboratorio en el INEEL, y por todo su apoyo durante mi estancia en Cuernavaca, Morelos.
- ❖ Al Dr. Oscar Juan Durá, por su cálida recepción en la Universidad de Castilla-La Mancha, en Ciudad Real, España; y por todo el apoyo y la positiva orientación brindados, tanto dentro del laboratorio de Física Aplicada como durante mi adaptación a un nuevo país.
- ❖ A la Dra. Padmasree Karinjlottu Padmadas por permitirme el uso de equipos de su laboratorio en el Cinvestav Unidad Saltillo.
- ❖ A los revisores de este trabajo, Dr. Oswaldo Burciaga y Dra. Perla Reséndiz, por su amable disposición, su minuciosa revisión y sus constructivas observaciones, las cuales fueron fundamentales para enriquecer la calidad de esta investigación.
- ❖ Agradezco a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca con folio CVU1316333, concedida para el desarrollo del proyecto de investigación.
- ❖ Al Tecnológico Nacional de México, por el financiamiento otorgado a través del proyecto 22966.25-P, el cual hizo posible la ejecución de este trabajo.
- ❖ A mis padres Norma y Sergio, y mi hermana Adriana por creer en mí y apoyarme durante todo mi recorrido en este camino y en cada proyecto.

- ❖ A las personas que la vida me ha presentado y me han hecho mejor ser humano, Aby Yeverino, Amaury Castellanos, Johan Hernández.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo, por ser el ejemplo admirable de curiosidad, optimismo, entusiasmo y pasión por lo que se hace. Por enseñarme el valor del esfuerzo, pero sobre todo de la humildad.

A mi abuelo, Rodolfo Arreazola.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	1
LISTA DE DEFINICIONES	2
1 INTRODUCCIÓN.....	6
2 JUSTIFICACIÓN.....	9
3 ESTADO DEL ARTE	12
4 HIPÓTESIS	15
5 OBJETIVOS.....	16
5.1 OBJETIVO GENERAL	16
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
6 MARCO TEÓRICO	18
6.1 Celdas de combustible.....	18
6.2 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).....	18
6.3 Barreras térmicas	20
6.4 Conductores iónicos y mecanismos de conductividad iónica	22
6.5 Ceria dopada.....	24
6.6 Óxido de Calcio	28
6.7 Cerámicos de alta entropía	30
6.8 Entropía configuracional	31
6.9 Cerámicos composicionalmente complejos.....	32
6.10 Métodos de síntesis.....	33
6.11 Molienda mecánica.....	35
6.12 Técnicas de Caracterización	38
6.13 Difracción de Rayos X (DRX)	38

6.14	Análisis Térmico	38
6.15	Técnica de pulso láser.....	39
6.16	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	40
6.17	Microscopía de fuerza atómica.....	41
6.18	Espectroscopía de impedancia electroquímica	41
6.19	Densidad por método de Arquímedes	42
7	DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
7.1	Cálculos estequiométricos	44
7.2	Entropía Configuracional	48
7.3	Síntesis de los materiales.....	49
7.4	Caracterización	50
8	RESULTADOS	54
8.1	Materiales de partida	54
8.2	Evolución de la síntesis: Molienda mecánica y tratamiento térmico	59
8.2.1	Materiales tratados térmicamente a 1200°C.....	69
8.2.2	Efecto del tiempo de molienda mecánica en los materiales tratados térmicamente	71
8.3	Densidad	72
8.4	Microscopía electrónica de barrido	78
8.4.1	Evaluación cualitativa de microestructura de muestras sinterizadas.....	78
8.4.2	Análisis estadístico de tamaños de grano	81
8.5	Microscopía de fuerza atómica.....	85
8.6	Propiedades eléctricas.....	88
8.6.1	Conductividad iónica de la muestra X24.....	90
8.6.2	Comparación de los valores de conductividad bulk y energías de activación	

8.7	Propiedades térmicas	98
8.7.1	Difusividad térmica	98
8.7.2	Conductividad térmica.....	99
9	CONCLUSIONES.....	101
10	BIBLIOGRAFÍA	104
	ANEXOS.....	115
10.1.1	Estancia de investigación en el Centro de Investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional.....	116
10.1.2	Estancia de investigación en el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias	118
10.1.3	Estancia de investigación en la Universidad de Castilla-La Mancha.....	119
10.1.4	Energytran Poster Conference	120
10.1.5	3er Feria de Proyectos de Posgrado.....	121
10.1.6	43 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.....	122
10.1.7	IX Seminario de Materiales Avanzados (2do Lugar Póster).....	123
10.1.8	X Seminario de Materiales Avanzados (1er Lugar Póster)	123
10.1.9	XXV Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno	124
10.1.10	44 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.....	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6-1 Estructura básica y principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido[27].	20
Figura 6-2 a) Representación esquemática de un recubrimiento de barrera térmica. b) Ilustración de un TBC utilizando YSZ como capa cerámica superior depositado mediante aspersión por plasma sobre un álabe de turbina [29], [30].	21
Figura 6-3 Representación esquemática del movimiento iónico en estructuras cristalinas. a) Mecanismo de migración de vacancias, b) migración intersticial [34].	23
Figura 6-4 Representación esquemática de la estructura cristalina tipo fluorita de la ceria y formación de vacancias de oxígeno: a) celda unidad de la ceria con estructura tipo fluorita con 8 átomos de oxígeno embebidos en su interior. b) Posicionamiento de un catión trivalente sustituyendo un catión Ce. c) formación de vacancia de oxígeno en sitio tetraédrico [40].	25
Figura 6-5 Estructura cristalina de la ceria: a) Estructura tipo fluorita del CeO_2 con arreglo FCC de átomos de cerio y 8 átomos de oxígeno en los sitios tetraédricos; b) y c) Misma estructura vista como arreglo de celdas cúbicas primitivas de oxígeno con presencia alternada de átomos de cerio en el centro de la celda unidad [41].	26
Figura 6-6 a) Representación esquemática de la construcción de una celda unidad tipo C de un sesquióxido de la fórmula Ln_2O_3 a partir de ocho celdas tipo fluorita con la eliminación de un 25% de iones oxígeno; b) Superestructura tipo C relacionada con el ordenamiento de vacancias de oxígeno [3].	27
Figura 6-7 Representación esquemática del movimiento de las bolas de molienda dentro de un molino planetario [61].	36
Figura 7-1 Diagrama de flujo de la metodología propuesta para el desarrollo de la investigación.	53
Figura 8-1 Patrón de DRX del CeO_2 de partida a), Patrón de DRX del CeO_2 obtenido del PDF:01-082-9831 de la base de datos del ICDD b).	56
Figura 8-2 Patrón de DRX del Gd_2O_3 de partida a), Patrón de DRX del Gd_2O_3 obtenido del PDF:03-065-3181 de la base de datos del ICDD b).	56
Figura 8-3 Patrón de DRX del Nd_2O_3 de partida a), Patrón de DRX del Nd_2O_3 obtenido del PDF:00-006-0408 de la base de datos del ICDD b).	57

Figura 8-4 Patrón de DRX del Y_2O_3 de partida a), Patrón de DRX del Y_2O_3 obtenido del PDF:01-074-9015 de la base de datos del ICDD b).	57
Figura 8-5 Patrón de DRX del Sm_2O_3 de partida a), Patrón de DRX del Sm_2O_3 obtenido del PDF:01-070-2642 de la base de datos del ICDD b).	58
Figura 8-6 Patrón de DRX del CaO de partida a), Patrón de DRX del CaO obtenido del PDF:01-085-8930 de la base de datos del ICDD b), Patrón de DRX del $Ca(OH)_2$ obtenido del PDF:01-084-1263 de la base de datos del ICDD c).	58
Figura 8-7 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X16. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f)10CDY.	60
Figura 8-8 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X04. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900y1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f)10CDY.....	62
Figura 8-9 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X08. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f)10CDY.....	63
Figura 8-10 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X12. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f)10CDY.....	64
Figura 8-11 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X20. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f)10CDY.....	65
Figura 8-12 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X24. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f)10CDY.....	66
Figura 8-13 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X28. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f)10CDY.....	67
Figura 8-14 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X28-C. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f)10CDY.....	68

Figura 8-15 a) Comparación de las composiciones X04 a X28-C tratadas térmicamente a 1200°C, b) patrón de referencia del CeO ₂ puro obtenido del ICDD.	70
Figura 8-16 Comparación de muestras de la composición X28 con 1 y 24 horas de molienda mecánica tratadas térmicamente a 1200°C.....	71
Figura 8-17 Patrón de DRX de la composición X08 tratada térmicamente a 1200°C durante 6 horas. Con la identificación de sus planos característicos con índices de Miller.....	73
Figura 8-18 Gráfico comparativo de la densidad de las muestras sinterizadas a 1200°C... 77	77
Figura 8-19 Micrografías a 20 kX obtenidas por MEB de superficies de fractura los materiales de estudio, sinterizados a 1200°C durante 6 h.	80
Figura 8-20 Curvas de distribución de tamaños de grano (μm), N=250.....	82
Figura 8-21 Imágenes superficiales de pastillas sinterizadas a 1200°C en un área superficial de 5 x 5 μm. a)X04, b)X08, c)X12, d)X16, e)X20, f)X24, g)X28 y h)X28-C.....	85
Figura 8-22 Vista 3D de la superficie de pastillas sinterizadas a 1200°C durante 6h. a)X04, b)X08, c)X12, d)X16, e)X20, f)X24, g)X28 y h)X28-C.....	86
Figura 8-23 Dependencia de la conductividad iónica respecto a la frecuencia. Comportamiento ideal a), comportamiento real b) [64].	88
Figura 8-24 Gráfica de conductividad (σ) en función de la frecuencia (f) de la composición X24 sinterizada a 1200 °C.....	90
Figura 8-25 Logaritmo de la conductividad dc frente a 1000/T en una representación de tipo Arrhenius para la composición X24.	92
Figura 8-26 Gráficos de conductividad iónica de las composiciones: a) X04, b) X08, c) X12, d) X16, e) X20, f) X28, g) X28-C.	94
Figura 8-27 Representaciones tipo Arrhenius de las composiciones: a) X04, b) X08, c) X12, d) X16, e) X20, f) X28 y g) X28-C.	95
Figura 8-28 Comportamiento de los valores de energía de activación E _{dc} y de conductividad bulk a 650°C en función del grado de sustitución en el sistema.	96
Figura 8-29 Difusividad térmica de los materiales sinterizados a 1200°C.	99
Figura 8-30 Conductividad térmica en función de la temperatura de los materiales sinterizados a 1200°C.	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 7-1 valores de los radios iónicos de los cationes (coordinación VIII) involucrados en los sistemas desarrollados en este trabajo.....	45
Tabla 7-2 Cálculos estequiométricos de reactivos y productos de las composiciones determinadas.	47
Tabla 7-3 Valores de entropía configuracional para las composiciones propuestas.	48
Tabla 7-4 Parámetros del proceso de molienda mecánica.	49
Tabla 8-1 Parámetro de red a_0 y densidad teórica, real y relativa de las pastillas sinterizadas a 1200°C de todas las composiciones.....	75
Tabla 8-2 Datos estadísticos de tamaño de grano de las muestras ($N = 250$ por muestra). 81	
Tabla 8-3 Valores de rugosidad promedio (R_a) de las muestras sinterizadas a 1200°C.	87
Tabla 8-4 Valores de $\log \sigma'$, conductividad σ (S/cm) y energía de activación E_{dc} (eV) para las composiciones analizadas. Se incluyen referencias comparativas.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS

MEB Microscopía Electrónica de Barrido

CDB Calorimetría Diferencial de Barrido

DRX Difracción de Rayos X

ICDD Centro Internacional de Datos de Difracción

U.A. Unidades arbitrarias

SOFC Celda de combustible de óxido sólido

IT- SOFC Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia

YSZ Circonia estabilizada con itria

GDC Ceria dopada con gadolinia

TGA Análisis termogravimétrico

α Difusividad térmica

Cp Capacidad calorífica a presión constante

ρ Densidad

ϕ Fracción de porosidad

k Conductividad térmica sin el efecto de la porosidad

k' Conductividad térmica de la pastilla

Z_s Impedancia

LISTA DE DEFINICIONES

Síntesis mecanoquímica: Procesamiento de polvos donde la energía mecánica induce reacciones químicas y transformaciones de fase en sólidos.

Conductores iónicos: Materiales que facilitan el flujo de iones cargados (aniones o cationes) mediante defectos en su estructura cristalina.

Conductividad iónica: Capacidad de un material para permitir el transporte de iones cargados (portadores) a través de defectos en la red cristalina.

Entropía configuracional: Medida del desorden ideal creado por la distribución aleatoria de múltiples elementos en un sitio cristalino. Representa el aumento en el número de configuraciones espaciales disponibles al sistema como resultado del proceso de mezcla.

Cerámicos de alta entropía: Cerámicos de fase única con múltiples cationes principales; su alta entropía estabiliza el desorden atómico en la red cristalina.

Óxidos de alta entropía: Óxidos cerámicos de fase única con múltiples cationes principales distribuidos aleatoriamente, estabilizados por la alta entropía.

Impedancia: Medida de oposición al flujo iónico por corriente alterna, que cuantifica las resistencias separadas de granos, fronteras y electrodos.

Fonón: Cuanto de energía de vibración de la red cristalina que transmite calor en sólidos, siendo dispersado por defectos.

Aislante térmico: Sólido que opone resistencia al flujo de calor, suprimiendo el transporte de fonones debido al desorden cristalino.

Barrera térmica: Recubrimiento cerámico que protege piezas metálicas expuestas a altas temperaturas en turbinas de gas, proporcionando aislamiento térmico por su inherente baja conductividad.

Conductividad térmica: Flujo de calor por unidad de tiempo y área para un determinado gradiente de temperatura, transportado en sólidos por fonones y electrones.

Difusividad térmica: Rapidez con la que la energía térmica se propaga por conducción durante los cambios de temperatura.

Capacidad calorífica: Energía térmica requerida por unidad de masa para aumentar su temperatura en una unidad de temperatura.

Vacancia de oxígeno: Defecto en la red cristalina que se forma por dopaje o reducción, siendo el principal portador de iones oxígeno.

Dopaje: Introducción de cationes aliovalentes en la red huésped, lo cual genera defectos para modificar sus propiedades funcionales iónicas y térmicas.

Aliovalente: Dopante con valencia distinta al ion anfitrión, introduciendo defectos para compensar la carga de la red.

RESUMEN

En esta investigación se sintetizaron ocho composiciones de óxidos de alta entropía basados en CeO_2 , dopado con cuatro lantánidos trivalentes (Gd, Nd, Y, Sm) y Ca^{2+} como aditivo de sinterización. Se siguió la forma general $\text{Ce}_{1-x}(\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24$ y 0.28), con el objetivo de estudiar el efecto combinado de la alta entropía y la adición de Ca sobre la estabilidad de fases, la densificación, y las propiedades eléctricas y térmicas, evaluando su potencial como electrolitos sólidos para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y como recubrimientos de barrera térmica (TBC).

La síntesis se realizó mediante molienda mecánica de alta energía durante 24 horas a partir de óxidos precursores, seguida de tratamientos térmicos a 900 y 1200 °C. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) confirmaron en todos los casos la formación de una fase cúbica tipo fluorita. Se observó el desplazamiento de los picos de difracción hacia menores ángulos 2θ conforme aumentó el dopaje, evidenciando la expansión del parámetro de red por la incorporación exitosa de los cationes sustitucionales de mayor radio iónico. Los polvos fueron compactados mediante prensado uniaxial y sinterizados a 1200°C durante 6 horas. Se caracterizó la microestructura de la superficie de fractura de pastillas, mostrando granos poligonales bien definidos, con tamaños de grano promedio entre 0.1349 y 0.3729 μm , y con porosidades cerradas. La muestra con 28% de dopaje sin Ca presenta mayor porosidad y menor crecimiento de grano que la que incluye Ca. Los análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) mostraron rugosidades superficiales entre 29.1 y 61.5 nm. Adicionalmente, se midió la conductividad iónica de las distintas composiciones. La composición con 20% de dopaje presentó el desempeño óptimo con una conductividad iónica (σ_{dc}) de 1.06×10^{-1} S/cm y una energía de activación (E_{dc}) mínima de 0.82 eV.

Finalmente, la conductividad térmica se determinó a partir de la densidad (método de Arquímedes), la capacidad calorífica (regla de Newman-Kopp) y la difusividad térmica (técnica de pulso láser). Presentando valores entre 2.07 y 3 W/m K a 500°C y un mínimo general de 1.76 a 400°C para la muestra con 16% de dopaje. Los resultados revelan que las composiciones intermedias ofrecen las mejores propiedades; la del 20% de dopaje para su uso como electrolito en SOFC, y la del 16% como material candidato para TBC.

ABSTRACT

Eight compositions of high-entropy oxides based on CeO_2 , doped with four trivalent lanthanides (Gd, Nd, Y, Sm) and Ca^{2+} as a sintering aid, were synthesized in this research. The general formula followed was $\text{Ce}_{1-x}(\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24$ y 0.28). The aim was to study the combined effect of high configurational entropy and calcium addition on phase stability, densification, and the electrical and thermal properties of the materials, evaluating their potential as solid electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFCs) and as thermal barrier coatings (TBCs).

Synthesis was carried out via high-energy mechanical milling for 24 hours from precursor oxides, followed by thermal treatments at 900 and 1200 °C. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the formation of a single cubic fluorite-type phase in all cases. A shift in diffraction peaks to lower 2θ angles was observed with increasing dopant level, demonstrating the expansion of the lattice parameter due to the successful incorporation of the larger dopant cations. The resulting powders were compacted by uniaxial pressing and sintered at 1200 °C for 6 hours. Microstructural characterization of the fracture surface revealed well-defined polygonal grains with average sizes between 0.1349 and 0.3729 μm , along with isolated, closed porosity. The sample with 28% doping but without Ca exhibited higher porosity and less grain growth compared to its counterpart that included Ca. Atomic force microscopy (AFM) analysis showed surface roughness values between 29.1 and 61.5 nm. The ionic conductivity of the different compositions was measured by electrochemical impedance spectroscopy. The composition with 20% doping showed the optimal performance, with an ionic conductivity (σ_{dc}) of 1.06×10^{-1} S/cm and a minimum activation energy (E_{dc}) of 0.82 eV.

Finally, thermal conductivity was determined from the experimental density (Archimedes' method), heat capacity (Neumann-Kopp rule), and thermal diffusivity (laser flash method). Values were in the range of 2.07 to 3.00 W/m K at 500 °C, with an overall minimum of 1.76 W/m K at 400 °C for the sample with 16% doping. The results reveal that the intermediate compositions within the studied range offer the best properties: the 20% doped composition for use as a solid electrolyte in SOFCs, and the 16% doped composition as a candidate material for TBCs.

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos composicionalmente complejos (CCCs) representan un campo de estudio relativamente nuevo, cuya concepción parte de investigaciones de materiales basados en aleaciones con elementos principales múltiples (MPEAs) y el consecuente desarrollo de las aleaciones de alta entropía (HEAs). Estos materiales típicamente presentan una alta entropía de mezcla en alguna o múltiples subredes catiónicas. Los CCCs han demostrado presentar bajos valores de conductividad térmica en comparación con otros materiales debido a su fuerte dispersión de fonones, en algunos casos presentando un comportamiento denominado de “vidrio de fonones”, este término se utiliza para describir un material cristalino que exhibe una conductividad térmica excepcionalmente baja, asemejándose a la de un sólido amorfo [1], [2]. Para aplicaciones que requieren baja conductividad térmica, la circonia estabilizada con Itria (YSZ) ha sido ampliamente estudiada debido a sus remarcables propiedades como lo son su alta resistencia a la temperatura, estabilidad química, baja conductividad térmica y capacidad para mantener sus propiedades mecánicas incluso en condiciones extremas[3]. La YSZ con distintos contenidos de itria ha sido utilizada como recubrimiento de barrera térmica (TBC) en motores de turbinas de gas con el objetivo de disminuir la conducción de calor. Adicionalmente, se han desarrollado formulaciones de YSZ de alta entropía, mostrando un incremento en propiedades de aislamiento térmico. Como consecuencia, existe un creciente interés en la exploración de materiales con estructura tipo fluorita de alta entropía o composicionalmente complejos, debido a su potencial como materiales con baja conductividad térmica y alta resistencia[1].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) representan una alternativa ante la necesidad de nuevos métodos y tecnologías de generación de energía de manera limpia y sostenible; sin embargo, en la actualidad existen algunos retos que se requieren superar para incrementar su aplicabilidad, uno de ellos es la degradación de sus componentes a largo plazo producto de las altas temperaturas que se requieren para su operación. La reducción de esta temperatura hacia un rango intermedio (400-700°C) ofrece potenciales mejoras desde el punto de vista económico, tiempo de vida de los componentes y por lo tanto aplicabilidad.

Dado que el electrolito de estas celdas es el componente que gobierna el desempeño de estas, en las últimas décadas se han explorado materiales para su fabricación basados en circonia

estabilizada con itria YSZ, presentando el inconveniente de que requieren temperaturas de hasta 1000°C para una mayor eficiencia. Es por ello por lo que en años recientes se ha comenzado a explorar una diversidad de materiales con estructura tipo fluorita, como lo es la ceria dopada, abriendo así la posibilidad del desarrollo de celdas SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC), debido a la alta conductividad iónica y adecuada estabilidad termodinámica que ofrecen estos materiales[4].

A partir de lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se propuso el desarrollo de materiales cerámicos composicionalmente complejos a partir de óxido de cerio como componente principal o mayoritario, con la adición de un dopaje global del 4 al 28% molar repartido equitativamente entre 4 elementos lantánidos (Gd, Nd, Y, Sm) como dopantes trivalentes y óxido de calcio como dopante divalente.

Esta selección se fundamenta en distintos criterios. Primariamente, los radios iónicos de todos los cationes (Gd^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Ca^{2+}) presentan diferencias inferiores al 15.5% respecto al Ce^{4+} en coordinación VIII, minimizando la energía de deformación reticular según las reglas de Pauling (ver **Tabla 7-1**). Además, el multidopaje facilita el transporte iónico mediante una expansión controlada de la red. Por su parte: Gd^{3+} y Sm^{3+} son reconocidos por su notable contribución a la conductividad iónica [5], mientras que Nd^{3+} , en sinergia con Sm^{3+} , acerca el radio promedio al óptimo teórico (1.38 Å) [6], [7]. La inclusión de Ca^{2+} , introduce vacancias de oxígeno adicionales y actúa como aditivo de sinterización [8], [9]. Finalmente, el Y^{3+} se incorpora como un dopante trivalente económicamente viable con alta solubilidad [10].

La síntesis se llevó a cabo mediante molienda mecánica. Las propiedades térmicas fueron caracterizadas utilizando la técnica de pulso láser y técnicas de análisis térmico (ATG/CDB), mientras que las propiedades eléctricas fueron evaluadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. La evolución de las fases cristalinas y la obtención de la fase deseada fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX), y el tamaño y la morfología de grano fueron estudiados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Es preciso señalar que, pese a los avances en el campo, la literatura se ha centrado predominantemente en co- o tri-dopajes, dejando prácticamente inexplorados los sistemas de ceria de alta entropía con múltiples cationes [9], [11], [12]. Además, los estudios disponibles

se enfocan casi exclusivamente en la conductividad iónica, sin caracterizar simultáneamente la conductividad térmica, lo cual resulta crucial para evaluar aplicaciones tanto en SOFCs como en TBCs. Este trabajo aborda dichas brechas al investigar el efecto sinérgico del multidopaje y la entropía configuracional sobre propiedades como la conductividad iónica, conductividad térmica y densificación. De esta forma, se ofrece un avance diferencial al combinar en un mismo estudio la exploración de estas propiedades bajo el marco de los óxidos de alta entropía y composicionalmente complejos.

2 JUSTIFICACIÓN

Actualmente uno de los retos que enfrenta la sociedad es la creciente preocupación por el suministro y uso de energía, no solo por lo concerniente al calentamiento global, sino también lo que refiere a la contaminación del aire, lluvias ácidas, destrucción de bosques, etc. Considerando un incremento de la población mundial con una tasa anual del 1.2 a 2%, se espera que ésta alcance los 12 mil millones para el año 2050, lo cual se prevé que incrementará la demanda de servicios energéticos hasta 10 veces. Frente a la disminución de reservas de petróleo, así como la contaminación por gases de efecto invernadero, se hace imperativa la migración hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles. Las celdas de combustible SOFC destacan como una alternativa ante esta problemática gracias a su alta eficiencia y bajo impacto ambiental, representando una solución prometedora para aplicaciones a gran y pequeña escala en diversas industrias[13].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) constan de tres componentes principales, un ánodo, un cátodo y un electrolito, siendo este último de gran relevancia dado que este componente gobierna el desempeño del dispositivo. La circonia estabilizada con itria (YSZ) es el material más comúnmente empleado en la fabricación de este componente, requiriendo de temperaturas de operación de entre los 800 a 1000 °C, incluso en películas delgadas de este material, esto es importante ya que a pesar de su alta conductividad iónica (0.1 S/cm), estas temperaturas de operación propician la degradación de los materiales de los componentes de la celda[14].

Para atender estas necesidades, se ha hecho investigación en materiales alternativos para celdas de temperatura intermedia (IT-SOFC), que trabajan en un rango de los 500-800°C, buscando favorecer la conductividad iónica y suprimir el transporte electrónico [5], [15]. El dopaje con cationes aliovalentes genera vacantes de oxígeno que facilitan esta conductividad [16]. Los materiales codopados han demostrado un rendimiento notable, por ejemplo, materiales dopados con Ca han presentado conductividades de 0.102 S/cm, superiores a CDG y CDS (0.053 y 0.052 S/cm respectivamente) [17]. Sin embargo, el dopaje simple, como la sustitución de Y_2O_3 en CeO_2 , presenta retos como la tendencia del Ce^{4+} a reducirse a Ce^{3+} , incrementando la conducción electrónica y degradando al material. Sistemas multidopados más complejos como el $Ce_{0.80}Sm_{0.10}Er_{0.05}Ba_{0.05}O_{1.90}$ han reportado una conductividad

máxima de 0.0186 S/cm [18]. Estas investigaciones han evolucionado hacia las cerámicas composicionalmente complejas y óxidos de alta entropía, definidos típicamente por tener cuatro o más cationes principales, estos materiales abordan limitaciones de estabilidad y conductividad. Se han reportado óxidos de alta entropía basados en CeO_2 como el $\text{CdGdLaSmPrO}_{2-\delta}$ y el $\text{CeGdNdSmPrO}_{2-\delta}$ con valores de 0.001 y 0.002 S/cm a 510 y 600°C respectivamente [19], o como el $\text{HfZrCeYGdO}_{2-\delta}$, el cual presentó una conductividad iónica de 0.07 S/cm a 850 °C.

Los recubrimientos de barrera térmica son aplicados sobre superaleaciones con el fin de incrementar el rendimiento y temperaturas de operación de turbinas de gas al mejorar su resistencia a altas temperaturas. La circonia estabilizada con itria (YSZ) es el material más utilizado actualmente debido a su baja conductividad térmica ($\sim 2.3 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$ a 1273°C) y un coeficiente de expansión térmica (CTE) adecuado ($11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) hasta la temperatura anteriormente mencionada. Sin embargo, la YSZ actualmente enfrenta limitaciones significativas como baja resistencia al sinterizado (Implicando una densificación del material, disminuyendo su porosidad y por lo tanto afectando su capacidad de aislamiento térmico) y estabilidad de fase a altas temperaturas (por encima de 1473K), lo que impide su uso a largo plazo en condiciones extremas.

Con la finalidad de superar estos desafíos, se han desarrollado materiales alternativos del tipo pirocloro y fluorita como La_2ZrO_7 y $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, que presentan una menor conductividad térmica y mejor resistencia al sinterizado. Además, se ha comenzado a explorar la fabricación de materiales multicomponentes basados en circonatos de tierras raras con estructuras altamente desordenadas, lo cual puede incrementar sus propiedades mecánicas y reducir la conductividad térmica, ofreciendo así una apertura hacia el campo de materiales multicomponentes con potencial aplicación en TBCs[20]. Este enfoque incluye la investigación de materiales cerámicos de alta entropía (HECs), que presentan fenómenos particulares como el efecto de difusión lenta, efecto de red severa y efecto cóctel, contribuyendo a su alta estabilidad de fase y bajo crecimiento de grano[21], [22]

Es por lo anteriormente descrito, que en el presente proyecto se propone la síntesis de materiales cerámicos composicionalmente complejos basados en óxido de cerio como componente principal, explorando los efectos de distintos porcentajes de dopaje global con

elementos lantánidos como Gd, Nd, Y, Sm y un catión divalente como el del calcio, con el propósito de estudiar sus propiedades térmicas y eléctricas y evaluar su viabilidad en aplicaciones como las anteriormente mencionadas.

Al tratarse de un campo de estudio no solo vasto sino además de surgimiento reciente, investigaciones como la aquí propuesta cobran gran relevancia ante la posibilidad de generación de nuevo conocimiento referente a un campo de los materiales relativamente joven y que actualmente se encuentra en desarrollo.

3 ESTADO DEL ARTE

Los recubrimientos de barrera térmica (TBC) han evolucionado significativamente desde su desarrollo en las décadas de 1940 y 1950. Inicialmente, la circonia estabilizada con itria (YSZ) se ha identificado como un material prometedor gracias a su capacidad para evitar transiciones de fase que causan la falla del material. La YSZ puede contener entre un 6-8% en peso de Y_2O_3 y suele presentar valores de conductividad térmica entre 1.2 y 1.8 W/mK [23], [24]. Este material, estabilizado en una fase tetragonal metaestable (t'), es capaz de soportar temperaturas operativas de hasta 1250°C y se ha utilizado ampliamente en turbinas de gas y generadores de energía[24].

A pesar de su eficacia, la YSZ presenta limitaciones a temperaturas superiores a 1350°C, donde la fase tetragonal se descompone, causando la desintegración del recubrimiento [23]. Para superar estas limitaciones, se han investigado otros materiales como los óxidos con estructura tipo pirocloro (estructura basada en la de la fluorita), que incluyen compuestos de circonatos de tierras raras como $La_2Zr_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$. Estos materiales muestran conductividades térmicas extremadamente bajas, en el rango de 1.1-1.7 W/m K a temperaturas de entre 700 y 1200°C [23], [24]. Adicionalmente, los cerámicos de alta entropía y composicionalmente complejos (HEC y CCC) también han demostrado ser alternativas potenciales para TBCs debido a su baja conductividad térmica y alta resistencia al sinterizado[25].

Se ha reportado la adición de óxido de cerio (CeO_2) a la YSZ con la finalidad de incrementar la resistencia a los choques térmicos y la expansión térmica. La incorporación de CeO_2 puede reducir la conductividad térmica hasta en un 50% y mejorar la vida útil del recubrimiento[25]. Otros dopantes como Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , y Yb_2O_3 también se han utilizado para disminuir la conductividad térmica mediante la formación de defectos puntuales (Vacancias de oxígeno y sustitucionales) que dispersan a los fonones, disminuyendo así su conductividad térmica[23], [26].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) se han destacado como una alternativa prometedora para la generación de energía eficiente y amigable con el medio ambiente. El desarrollo de SOFC comenzó con el modelo de Baur y Preis en 1937, operando a 1000°C. Desde entonces, la mayoría de los modelos de este tipo de celdas han operado a altas

temperaturas, cercanas a los 1000°C, lo que conduce a una rápida degradación de los materiales y altos costos de mantenimiento. Para mejorar la viabilidad económica, se han investigado SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC), operando entre 500 y 800°C, lo que reduce costos y mejora la estabilidad de los componentes [27].

El electrolito más comúnmente utilizado en las SOFC es la circonia estabilizada con 8% molar de itria (8-YSZ), caracterizada por una adecuada conductividad iónica (0.01-0.1 S/cm) y estabilidad química. La ceria dopada con gadolinio (GDC) presenta una mayor conductividad que la YSZ y la ScSZ, especialmente a bajas temperaturas, aunque su estabilidad en condiciones de baja presión de oxígeno aún es un desafío[28]. Otros materiales propuestos incluyen la circonia estabilizada con escandia (ScSZ), que muestra mejor estabilidad a largo plazo que YSZ, aunque su implementación está limitada por el costo y la disponibilidad de escandia [28].

En cuanto a los componentes de los electrodos, los ánodos típicamente están fabricados a partir de 8-YSZ/Ni, mientras que los cátodos son fabricados a partir de materiales basados en $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) [27]. La flexibilidad de uso de distintos combustibles y la alta eficiencia de conversión energética hacen que las SOFC sean atractivas, aunque se requiere más investigación para superar las limitaciones actuales de materiales y costos [27], [28], [29].

Los cerámicos de alta entropía (HECs) son una clase de materiales caracterizados por la incorporación de cinco o más elementos en una única estructura cristalina. Estos materiales presentan una elevada entropía configuracional, la cual describe la cantidad de microestados posibles en la disposición atómica dentro de la red cristalina, derivada de la mezcla de múltiples elementos. Esta alta entropía puede favorecer la estabilidad termodinámica de una fase sólida, especialmente cuando los elementos están presentes en proporciones equimolares. Sin embargo, esta estabilización depende también de la entalpía de mezcla del sistema. En casos donde la entalpía de mezcla es positiva (endotérmica), la contribución de la entropía configuracional puede ser esencial para estabilizar la fase, lo que da lugar a materiales conocidos como “estabilizados por entropía”. Por el contrario, si la entalpía de mezcla es negativa (exotérmica), la estabilidad puede estar dominada por este factor y no por la entropía, aunque el material siga considerándose de alta entropía [2]. Introducidos por

primera vez en 2015 por Rost y colaboradores, estos materiales han captado una atención considerable por sus propiedades únicas, como la alta estabilidad y baja conductividad térmica[30], [31]. Los HECs presentan fenómenos particulares, como el efecto de difusión lenta, efecto de red severa y efecto cóctel, que contribuyen a su alta estabilidad de fase y bajo crecimiento de grano [31]. Entre los cerámicos de alta entropía, los óxidos con estructura de fluorita y pirolita destacan por sus excelentes propiedades de aislamiento térmico, con conductividades térmicas tan bajas como 1.52 W/mK para composiciones como $(\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{RE}_{0.2})\text{O}_{1.8}$, donde RE representa elementos como La, Nd y Sm. Sin embargo, la baja conductividad iónica de estos materiales limita su aplicación en electrolitos sólidos, un desafío que podría ser abordado mediante la exploración de nuevas composiciones o la introducción de vacantes de oxígeno adecuadas [30].

4 HIPÓTESIS

Se obtendrán materiales cerámicos de alta entropía configuracional y estructura tipo fluorita mediante síntesis mecanoquímica, con tiempos de molienda de hasta 24 horas. Estos materiales presentarán propiedades térmicas y eléctricas comparables con las de los utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y en recubrimientos de barrera térmica (TBC): 1×10^{-2} S/cm para la conductividad iónica [15], [16], [28], [32] y 3 W/(m·K) para conductividad térmica [1], [33]. Los defectos estructurales generados por el dopaje con lantánidos como Gd, Sm, Nd e Y facilitarán el transporte iónico y la dispersión de fonones, incrementando la conductividad iónica y reduciendo la conductividad térmica. La alta entropía configuracional promoverá la estabilidad estructural a altas temperaturas, mientras que la adición de Ca favorecerá la densificación a temperaturas de 1200 °C.

5 OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener, vía mecanoquímica, materiales cerámicos de alta entropía, basados en ceratos dopados con múltiples lantánidos y evaluar sus propiedades eléctricas y térmicas, con vistas a su utilización en dispositivos alternativos de generación de energía.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar la síntesis de 8 composiciones de óxidos de alta entropía de la forma general $Ce_{1-x}(Gd_{1/5}Nd_{1/5}Y_{1/5}Sm_{1/5}Ca_{1/5})_xO_{2-\delta}$ (donde $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24$ y 0.28) por molienda mecánica a tiempos de hasta 24 horas.
- Analizar la evolución de la síntesis de las fases deseadas (en función del tiempo de molienda) por medio de Difracción de Rayos X (DRX) a tiempos de molienda de: 1, 6, 10, 20 y 24 horas.
- Someter polvos de todas las composiciones a tratamientos térmicos a $900 - 1200^\circ\text{C}$ durante 6 h, para analizar mediante DRX la cristalinidad y fases obtenidas en estas muestras.
- Fabricar pastillas de cada composición mediante prensado uniaxial de los polvos molidos y sinterizarlas a 1200°C . Evaluar sus características microestructurales y composición química mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada a espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). Además, caracterizar la morfología superficial de las pastillas sinterizadas a 1200 y 1500°C utilizando microscopía de fuerza atómica (MFA).
- Analizar las propiedades eléctricas de pastillas sinterizadas de cada composición mediante espectroscopía de impedancias, a temperaturas en el rango de 350 a 650°C .
- Analizar las propiedades térmicas de pastillas sinterizadas, específicamente la capacidad calorífica y la difusividad térmica, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la técnica de pulso láser, respectivamente. La capacidad calorífica será evaluada en un rango de temperatura comprendido entre ambiente y 900°C , mientras que la difusividad térmica se determinará en el intervalo de 50 a 500°C .

- Determinar el porcentaje de densificación con base en la densidad real (Método de Arquímedes), densidad teórica (A partir de patrones DRX) y relativa de los materiales sinterizados.

6 MARCO TEÓRICO

6.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que cumple la función de convertir la energía química de un combustible gaseoso directamente en energía eléctrica y calor, sin la necesidad de una combustión directa como paso intermedio, dando como resultado eficiencias de conversión significativamente superiores en comparación con los métodos termoquímicos convencionales.

Los principios de operación de las celdas de combustible guardan similitudes fundamentales con los de las baterías, dado que en ambos casos se produce energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas entre reactantes. En particular, en una celda de combustible, esta conversión energética se logra mediante la reacción entre un combustible gaseoso, típicamente hidrógeno, y un agente oxidante, como el oxígeno presente en el aire. Dicho proceso tiene lugar en los electrodos y es facilitado por un electrolito que permite el transporte iónico. A diferencia de las baterías convencionales, las celdas de combustible no se agotan ni requieren recarga, ya que pueden operar de manera continua siempre que se les suministre tanto el combustible como el oxidante. Además, su impacto ambiental es prácticamente insignificante, lo que las convierte en una alternativa energética limpia y eficiente.[13].

6.2 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Las celdas de combustible de óxido sólido SOFC son dispositivos electroquímicos con la capacidad de generar energía eléctrica por medio de una reacción de reacción-oxidación. Estas celdas representan una tecnología limpia y libre de contaminación para generación energía con alta eficiencia. Una de las ventajas destacables de este tipo de dispositivos son los bajos o nulos niveles de gases NOx y SOx emitidos como subproductos, dependiendo del tipo de combustible utilizado.

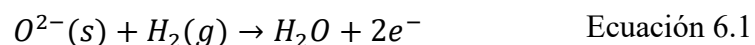
Una SOFC consiste esencialmente de tres componentes, dos electrodos porosos separados por un electrolito sólido denso[32]. Se requiere que los materiales a utilizar para los distintos componentes sean seleccionados basándose en criterios como:

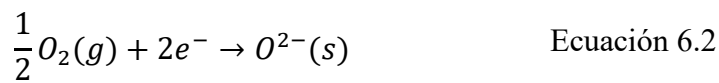
- Propiedades de conductividad adecuadas y acorde a la función que desempeñan.
- Estabilidad química y estructural adecuada a altas temperaturas durante la fabricación y operación de la celda.
- Reactividad e interdifusión mínimas entre los mismos componentes.
- Expansión térmica similar entre los distintos componentes de la celda[34].

El principio de funcionamiento es el siguiente;

- 1) Primeramente, el hidrógeno es suministrado en el ánodo de la celda, mientras que el oxígeno es proporcionado hacia el cátodo a partir del aire del ambiente.
- 2) Al quemar combustible rico en hidrógeno a un lado del electrolito, la concentración de oxígeno se ve reducida dramáticamente.
- 3) El ánodo, que se encuentra unido a la superficie del electrolito, permite así que los iones de oxígeno dejen al electrolito y reaccionen con el hidrógeno, oxidándolo. Dando lugar así a una liberación de electrones como producto de la reacción. Este proceso se puede ver representado en la **Ecuación 6.1**
- 4) Del otro lado del sistema, mismo que se encuentra expuesto al aire, se crea un gradiente de concentración de oxígeno a través del electrolito, el cual atrae los iones de oxígeno desde la zona en contacto con el cátodo hacia el ánodo.
- 5) Así, habiendo una conexión entre el cátodo y el ánodo, se permite que los electrones libres generados fluyan desde el ánodo hacia el cátodo, donde se mantiene un suministro continuo de oxígeno del aire, reduciéndolo y generando iones, tal como se puede ver representado en la **Ecuación 6.2**. De tal modo que, estos iones pueden transportarse hacia el ánodo por medio del electrolito, y así el balance de carga eléctrica se mantiene estable, generando una corriente eléctrica que puede ser utilizada para distintos fines.

Cabe mencionar que los únicos subproductos generados en este proceso son agua pura en forma de vapor y calor[13].





En la **Figura 6-1** se puede observar una representación esquemática de una celda de combustible de óxido sólido, en la que se señalan sus componentes y se ilustran los fenómenos anteriormente descritos.

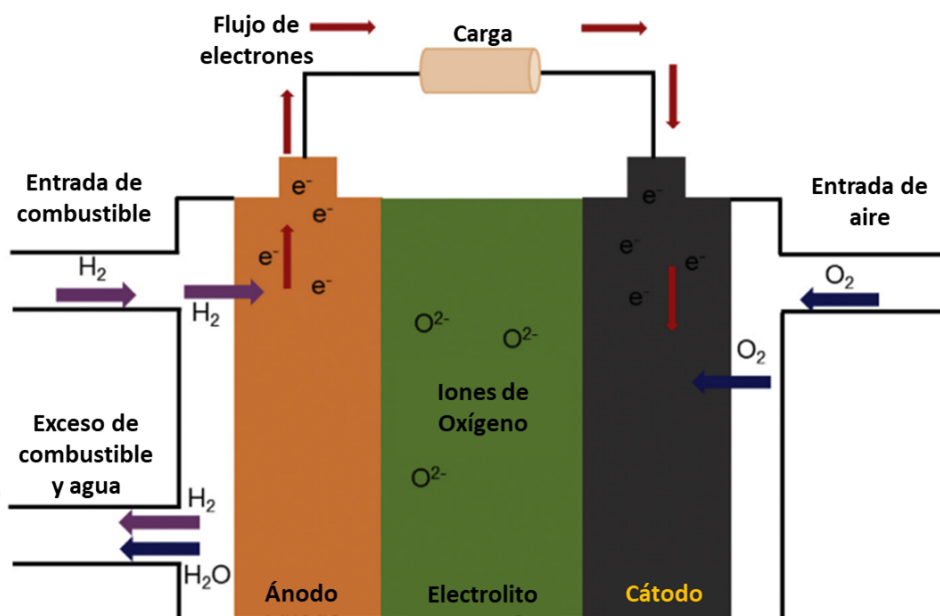


Figura 6-1 Estructura básica y principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido[35].

6.3 Barreras térmicas

Los recubrimientos de barrera térmica (TBC) son sistemas de recubrimiento de tipo dúplex (es decir, que está compuesta por dos componentes), que consisten en una capa interna resistente a la oxidación y corrosión llamada capa de adherencia y una capa cerámica aislante llamada capa superior. La primera cumple dos funciones, en primer lugar, protege al sustrato metálico del ataque de gases a alta temperatura, y, además, mejora la adhesión entre el sustrato y la capa superior.

Entre la capa de adherencia y la capa superior se forma un óxido crecido térmicamente (OCT), comúnmente de $\alpha - Al_2O_3$, misma que actúa como una barrera protectora con el propósito de evitar la oxidación adicional de la superficie interna de la capa de adherencia. Este óxido OCT puede crecer durante el proceso de deposición de la capa cerámica, sin

embargo, su crecimiento excesivo puede provocar un efecto de delaminación del TBC[36]. En la **Figura 6-2-a)** se muestra una representación esquemática de un recubrimiento de barrera térmica, así como las secciones recién mencionadas. Mientras que en la **Figura 6-2-b)** Se esquematiza una sección transversal de un recubrimiento de barrera térmica aplicado sobre un álabe de turbina mediante aspersion por plasma.

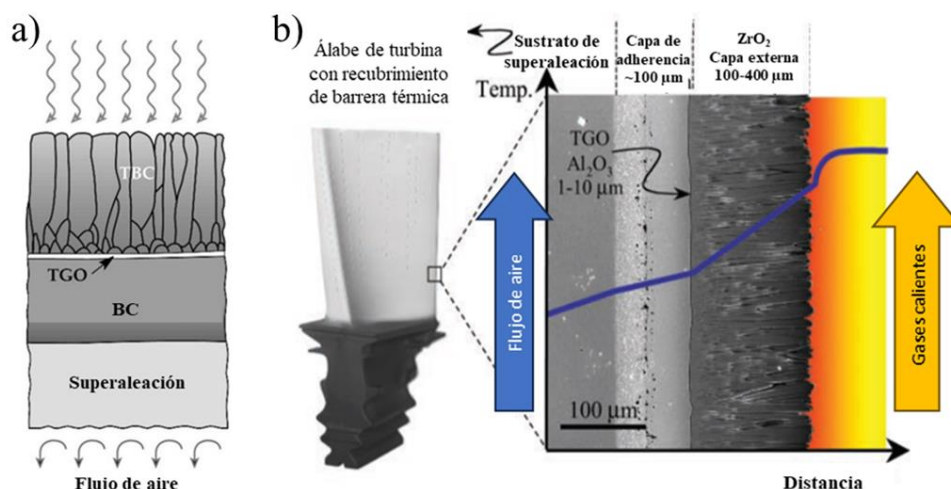


Figura 6-2 a) Representación esquemática de un recubrimiento de barrera térmica. b) Ilustración de un TBC utilizando YSZ como capa cerámica superior depositado mediante aspersion por plasma sobre un álabe de turbina [37], [38].

Estos materiales, que generalmente incluyen una capa superior de circonia estabilizada con itria (YSZ), permiten aumentar la temperatura de operación sin elevar la temperatura del metal subyacente, lo que además mejora la eficiencia del sistema. Adicionalmente, la incorporación de óxido de cerio (CeO_2) a la capa de YSZ, ha demostrado mejorar notablemente la tolerancia al choque térmico de estos componentes, producto de la reducción de las transformaciones de fase y a un aumento en el coeficiente de expansión térmica. Sin embargo, cabe mencionar que el CeO_2 puede disminuir la dureza del recubrimiento y cambiar su estequiometría por la volatilización y reducción del CeO_2 [39].

La selección de materiales para la fabricación de TBCs se encuentra condicionada por una serie de requisitos, como:

- 1) Alto punto de fusión.

- 2) Ausencia de transformación de fase entre la temperatura ambiente y la de operación.
- 3) Baja conductividad térmica ($< 3 \text{ W/m}\cdot\text{k}$)
- 4) Inerte químicamente
- 5) Similar expansión térmica que el sustrato metálico ($>10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).
- 6) Baja velocidad de sinterización de la microestructura porosa[39].

Cabe añadir que, materiales cerámicos de alta entropía y composicionalmente complejos actualmente se encuentran emergiendo como potenciales materiales prometedores para la fabricación de recubrimientos de barrera térmica. Estos presentan algunas propiedades destacables como baja conductividad térmica y mayor resistencia al sinterizado de la microestructura porosa, en comparación con la YSZ [40].

Los óxidos de alta entropía con estructura tipo fluorita, estabilizados con elementos de las tierras raras, han mostrado similitudes composicionales y estructurales en comparación con la YSZ, que los hacen adecuados para su implementación como TBCs. Además, se ha demostrado que la incorporación de varios cationes en estos materiales puede reducir la conductividad térmica hasta un 50% al compararse con la YSZ. Sin embargo, en la actualidad aún se requieren estudios adicionales para evaluar propiedades relevantes como la corrosión por arena, la expansión térmica y las propiedades de ablación de este tipo de materiales[40], [41].

6.4 Conductores iónicos y mecanismos de conductividad iónica

Un material conductor iónico se caracteriza por presentar conductividad producto del movimiento de los iones en su estructura a temperaturas inferiores a su punto de fusión. Este fenómeno puede ocurrir a través de dos mecanismos principales. El primero es el mecanismo de vacancias, donde un ion salta desde su posición normal en la red a un sitio vecino vacante, como se ilustra en la **Figura 6-3-a)**; este proceso se incrementa exponencialmente con la temperatura. El segundo, en cambio, es el mecanismo intersticial, en el cual un ion ubicado en un sitio intersticial salta a un sitio equivalente adyacente, representado en la **Figura 6-3-b)**. En un cristal ideal, todos los iones están dispuestos de manera periódica y compacta, sin espacio para la difusión de iones, aunque existen vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. Sin embargo, a temperaturas superiores al cero absoluto, siempre hay algún grado de desorden o defectos posicionales, los cuales varían dependiendo del material, la

temperatura o la presión. Estos defectos puntuales, como vacancias o sitios intersticiales, son cruciales para la conducción iónica, permitiendo que los iones se muevan a través de la estructura. Este comportamiento es esencial para el funcionamiento de electrolitos sólidos en aplicaciones como celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), sensores químicos y reactores químicos [42].

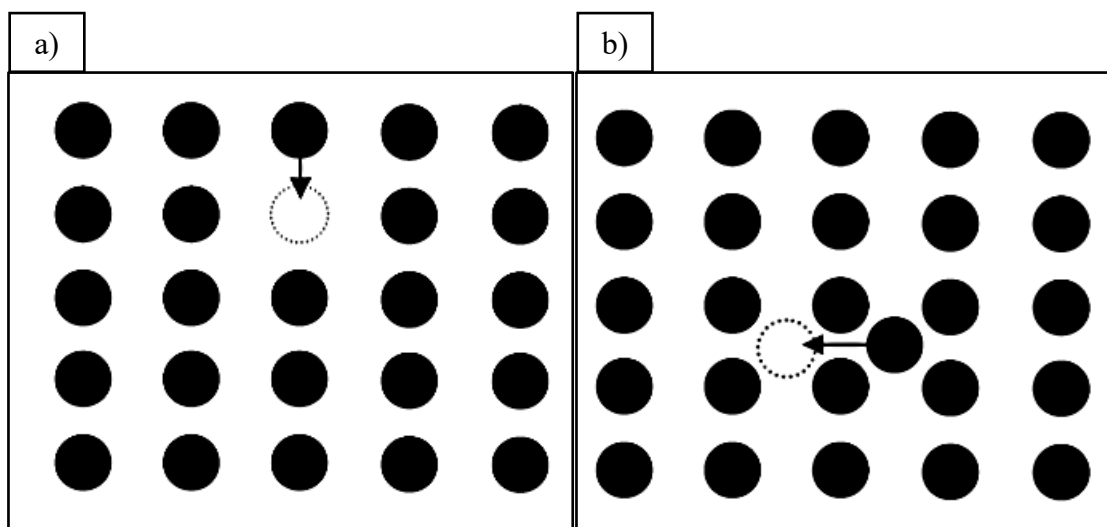


Figura 6-3 Representación esquemática del movimiento iónico en estructuras cristalinas. a) Mecanismo de migración de vacancias, b) migración intersticial [42].

Se ha propuesto una clasificación para el tipo de conductores iónicos, en función del tipo de defecto o el desorden que dé lugar a la conducción iónica [43]:

Tipo I: El mecanismo de conducción en estos conductores es la migración de vacancias. Estos sólidos presentan una baja concentración de defectos, aproximadamente $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente, por lo que generalmente son malos conductores iónicos, tal es el caso del NaCl y el KCl.

Tipo II: Presentan una alta concentración de defectos, típicamente $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente. Son buenos conductores iónicos a temperatura ambiente y, usualmente, conductores iónicos rápidos a altas temperaturas. Ejemplos de este tipo son la circonia estabilizada y el CaF_2 . Al igual que en los conductores Tipo I, el mecanismo de conducción es la migración de vacancias.

Tipo III: El mecanismo de conducción en estos sólidos es principalmente migración de intersticios o mixto. Los sólidos de este tipo presentan una subred "fundida" o estructura de iones móviles similar a un líquido, cuya concentración es típicamente $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. En estos materiales, al menos un tipo de ion está altamente deslocalizado sobre los sitios disponibles, y la energía libre asociada con los sitios regulares e intersticiales es muy similar, facilitando la ocupación de los iones en ambos sitios. También se les puede llamar superconductores iónicos, siendo un ejemplo la Na- β -alúmina y el RbAg₄I₅.

6.5 Ceria dopada

El óxido de cerio dopado, también llamado ceria dopada, se ha convertido en un material de gran interés por sus propiedades y potenciales aplicaciones en tecnologías avanzadas. Al contar con una elevada conductividad iónica y estabilidad termodinámica, los electrolitos de ceria dopada son fundamentales en dispositivos como las celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) (400-700°C), sensores de oxígeno y bombas de oxígeno [4], [44]. A diferencia de los electrolitos basados en circonia estabilizada con itria (YSZ), que suelen requerir temperaturas de operación superiores a los 1000°C, la ceria dopada permite operar a temperaturas más bajas, mejorando la eficiencia económica y ampliando las posibilidades en sus aplicaciones en dispositivos portátiles [4], [45].

A pesar de ciertos desafíos presentes a altas temperaturas, como lo puede ser la inestabilidad a casusa de la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} , las ventajas de la ceria dopada la posicionan como una opción viable y eficiente para la generación de energía a partir de diversas fuentes de combustible [45].

El óxido de cerio o ceria es un material de gran interés gracias a su estructura cristalina cúbica tipo fluorita y sobre todo a su comportamiento al ser dopada con distintos elementos, entre los que se encuentran elementos lantánidos. La ceria (CeO_2) al cristalizar presenta una estructura tipo fluorita (FO_2), perteneciente al grupo espacial ($Fm\bar{3}m$). La celda unidad de esta estructura contiene 4 fórmulas por celda, al tratarse de una celda tipo FCC constituida por átomos de Cerio con 4 átomos de oxígeno situados en cada uno de sus 8 sitios intersticiales tetraédricos y cuenta con un parámetro de red $a=5.411\text{\AA}$ [46], [47]. En esta estructura el cerio se encuentra coordinado con 8 átomos de oxígeno, formando cubos que

comparten aristas en una red tridimensional tipo ajedrez[46]. En la **Figura 6-4-a)** se puede observar una representación de esta estructura.

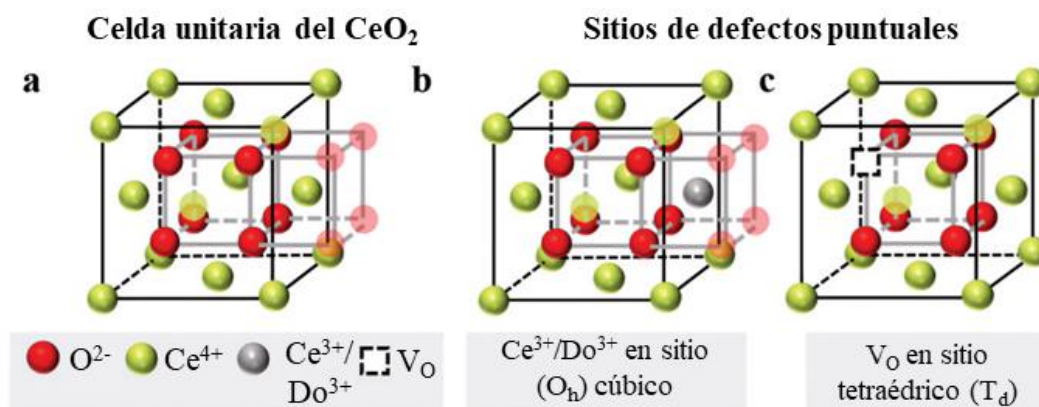


Figura 6-4 Representación esquemática de la estructura cristalina tipo fluorita de la ceria y formación de vacancias de oxígeno: **a)** celda unidad de la ceria con estructura tipo fluorita con 8 átomos de oxígeno embebidos en su interior. **b)** Posicionamiento de un catión trivalente sustituyendo un catión Ce. **c)** formación de vacancia de oxígeno en sitio tetraédrico [48].

Al extenderse esta estructura de manera tridimensional dibujando cubos en los que en cada vértice se encuentra un ion de oxígeno, se puede apreciar por un lado la coordinación 8 de cada ion de cerio, y por otro, que la ocupación de este cerio se encuentra alternada con espacios vacíos en el centro del cubo; en otras palabras, otra manera de visualizar el arreglo atómico es mediante la visualización de un arreglo de celdas cúbicas primitivas en las que alternadamente se encuentra un ion de cerio o un espacio vacío. En la **Figura 6-5** se puede observar una representación de esta estructura [49].

La ceria puede doparse con una variedad de cationes, cada uno con efectos específicos en la conductividad iónica y las propiedades estructurales del material. Se ha reportado la obtención de valores altos de conductividad cuando se utilizan cationes aceptores que minimizan la distorsión en la estructura tipo fluorita de la ceria[4]. Entre los dopantes más destacados se encuentran el samario (Sm) y el gadolinio (Gd), que contribuyen notoriamente a la conductividad gracias a la formación de vacancias de oxígeno, que facilitan el transporte iónico [45]. Adicionalmente, la introducción de dopantes como Nd y Pr en sistemas

codopados puede mejorar no solo la conductividad sino propiciar la prevención de la asociación de defectos, que es uno de los inconvenientes que se ha reportado que presentan algunos sistemas dopados individualmente [49]. Otros elementos como el Ca^{2+} y La^{3+} también son utilizados, incrementando la capacidad de almacenamiento de oxígeno a través de la creación de vacancias de oxígeno [47].

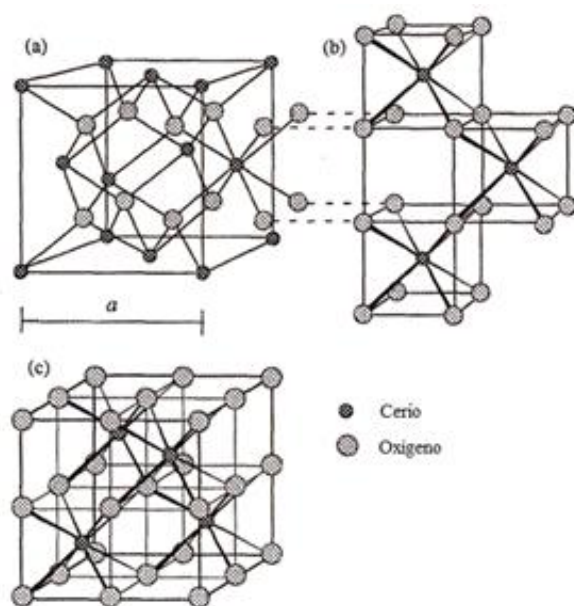


Figura 6-5 Estructura cristalina de la ceria: a) Estructura tipo fluorita del CeO_2 con arreglo FCC de átomos de cerio y 8 átomos de oxígeno en los sitios tetraédricos; b) y c) Misma estructura vista como arreglo de celdas cúbicas primitivas de oxígeno con presencia alternada de átomos de cerio en el centro de la celda unidad [49].

La introducción de cationes trivalentes, tales como los lantánidos, dentro de la red de la ceria, provoca la formación de vacancias de oxígeno por medio de un mecanismo de compensación de cargas, con la finalidad de mantener la electroneutralidad de las cargas presentes en la estructura al formar una solución sólida[47], tal como puede verse representado en la **Figura 6-4-b)-c)**. Ha sido reportado que a bajas concentraciones de elementos dopantes se retiene la estructura tipo fluorita de la ceria y las vacancias de oxígeno generadas se distribuyen de manera aleatoria sin causar deformaciones significativas en la estructura anfitriona [47], [50].

Sin embargo, en caso de superarse ciertas concentraciones de dopantes, es posible apreciar señales adicionales en picos de difracción de rayos X, indicando la presencia de una

superestructura del tipo $Ia\bar{3}$, típica de los sesquióxidos de los lantánidos más pesados como lo son el Gd y el Lu[46]. Tal como se puede apreciar en la **Figura 6-6**, esta superestructura se deriva de la estructura tipo fluorita por medio de la eliminación de un 25% de los oxígenos de la estructura, lo cual conduce a la coordinación de 6 átomos de oxígeno alrededor de los cationes dopantes, formando así poliedros distorsionados que comparten esquinas y aristas [4].

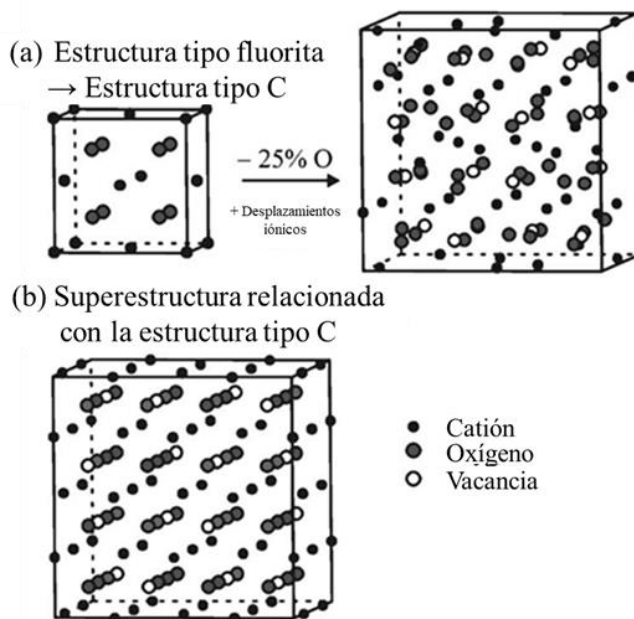


Figura 6-6 a) Representación esquemática de la construcción de una celda unidad tipo C de un sesquióxido de la fórmula Ln_2O_3 a partir de ocho celdas tipo fluorita con la eliminación de un 25% de iones oxígeno; **b)** Superestructura tipo C relacionada con el ordenamiento de vacancias de oxígeno [4].

La formación de estas super estructuras y el ordenamiento local de las vacancias de oxígeno afectan significativamente la conductividad iónica. Las vacancias tienden a agruparse alrededor de los cationes dopantes, formando aglomeraciones que incrementan la energía de enlace dopante-vacancia, y que limitan el movimiento de las vacancias a través de la red [50]. Este fenómeno se puede observar principalmente en casos en que la ceria ha sido dopada con altos niveles de Sm y Gd, donde el ordenamiento de vacancias puede conducir a un bloqueo en su migración, disminuyendo así la conductividad iónica del material [47].

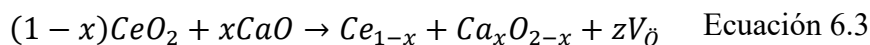
Se puede decir que para maximizar la eficiencia de los materiales basados en ceria con estructura tipo fluorita, es clave controlar la concentración de los elementos dopantes y la formación de vacancias de oxígeno, manteniendo una estructura cristalina que favorezca la movilidad iónica, evitando la formación excesiva de superestructuras que pudieran restringir dicha movilidad [47]. La restricción de la conductividad iónica causada por la formación excesiva de superestructuras se debe principalmente al ordenamiento de los defectos y la asociación de las vacancias de oxígeno con los iones dopantes, lo cual limita la movilidad de los iones oxígeno a través de la red cristalina, ya que la red se reorganiza para acomodar y fijar la posición de las vacancias [14], [17], [49].

6.6 Óxido de Calcio

El óxido de calcio es un material que ha recobrado relevancia en el ámbito de obtención de materiales basados en ceria y ceria dopada con lantánidos, principalmente con adiciones de samario y/o gadolinio, este óxido presenta una estructura cristalina cúbica tipo sal de roca y pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$. La introducción de cationes divalentes tales como el Ca o Mg ha demostrado tener un impacto significativo en propiedades como la conductividad iónica de estos materiales tanto en forma de dopaje exclusivo del óxido de cerio como el codopaje en presencia de samario o gadolinio[51]. Se ha reportado el límite de solubilidad para el óxido de magnesio en la red cristalina de ceria dopada con gadolinio (GDC, por sus siglas en inglés) de entre el 0.1 y 5% molar [52], [53]; mientras que, es de esperar que la solubilidad del CaO dentro de esta estructura sea relativamente alta, dado que, el radio iónico del ion Ca^{2+} de 1.12Å, con un número de coordinación de 8, es similar tanto al radio iónico del Gd^{3+} (1.06Å) como al de Ce^{4+} (1.01Å) [54].

Adiciones entre el 1 y 10% molar de CaO en materiales basados en ceria traen como resultado disminuciones notables en la resistividad aparente presente en el borde de grano de estos materiales [9]. Esto es relevante ya que se ha determinado que el borde de grano es la región que presenta mayor resistividad en sistemas de materiales conductores iónicos por hasta 2 a 5 órdenes de magnitud, en comparación con la resistividad del interior del grano[54]. Cabe mencionar que adiciones por encima del 15% mol resultan en un detrimento de esta propiedad [17], [54]. El dopaje de materiales basados en ceria con óxido de calcio repercute de manera importante en la conductividad de estos materiales de diversas maneras. En primer

lugar, el dopaje con CaO de la estructura de la CeO₂ produce la formación de vacancias de oxígeno dentro de la red cristalina mediante un mecanismo de compensación de cargas producto del reemplazo de los iones tetravalentes del cerio por iones divalentes del calcio, este mecanismo se puede ver representado en la Ecuación 6.3:



El aumento de estos defectos producto de la introducción de iones Ca²⁺ incrementa las propiedades de transporte de oxígeno a través de los mismos, favoreciendo la conducción de iones de oxígeno; sin embargo, retomando lo mencionado anteriormente, se ha reportado que adiciones de calcio mayores al 15% molar traen como resultado un incremento en la resistividad de estos materiales debido al atrapamiento de vacancias de oxígeno, esto se atribuye a la formación de clusters de defectos resultando en una disminución de conductividad de los iones de oxígeno[17].

Adicionalmente, el parámetro de red de la estructura incrementa con la adición de iones de calcio, este fenómeno puede explicarse por mayor tamaño de radio iónico del Ca²⁺ (1.12 Å) en comparación con el radio iónico del Ce⁴⁺ (1.01 Å)[54]. Esta expansión de la estructura cristalina mejora la movilidad de los iones oxígeno, contribuyendo así a una disminución en la resistividad de estos materiales [17], [54]. Además, se ha observado que el dopaje con CaO contribuye al incremento de la densidad relativa de los materiales basados en CeO₂ dado que ha sido reportado como un agente de sinterización de estos materiales, disminuyendo su porosidad. Este incremento facilita el transporte de portadores de carga a través de las fronteras de grano, incrementando así la conductividad del material [17].

También se ha observado la influencia del óxido de calcio como modificador de la frontera de grano, esto ocurre de dos maneras; primeramente, la adición de porcentajes tales como 2% molar de CaO aumenta el tamaño de grano promedio de 1.8 a 4.53 μm en materiales sinterizados a 1500°C durante 4 horas. Además, se ha observado una modificación en la morfología de los granos de una geometría aleatoria hacia una facetada con mayor homogeneidad en la distribución de tamaños de grano, dando como resultado una mayor coherencia entre las estructuras en el borde de grano, mejorando así el transporte de masa, es decir de iones, a través de éstos [55].

Sumado a lo anterior, en diversos trabajos se ha mencionado la necesidad de inhibir la presencia de una fase silíceas dado que esta deteriora la conductividad de estos materiales a través del borde de grano. Estas impurezas son difíciles de controlar dado que pueden ser incorporadas durante el procesamiento, el conformado, la sinterización o incluso en la misma operación de las celdas de combustible, por lo que adiciones de elementos como el Ca han presentado una contribución importante en la mitigación del efecto de las mismas al reaccionar con éstas en forma de CaO o fases secundarias disminuyendo la segregación de fases silíceas [51], [54], [55].

6.7 Cerámicos de alta entropía

Los materiales cerámicos de alta entropía han tomado relevancia en la investigación de la última década a causa de las propiedades que pueden presentar, tales como, elevada dureza y temperatura de fusión, persistencia de su estructura en condiciones extremas, y resistencia a la corrosión y al desgaste, además de algunas otras como constante dieléctrica colosal, conductividad super iónica, y baja conductividad térmica, también llamada de tipo amorfo, dado que los materiales amorfos se caracterizan por presentar valores bajos de esta conductividad [56]. Éstos los convierten en materiales atractivos en aplicaciones como almacenamiento de energía, electrolizadores, catalizadores, termoelectricidad, barreras térmicas, recubrimientos resistentes al desgaste y biocompatibles, entre otros [57].

La concepción del término de óxidos de alta entropía proviene del tipo de materiales llamados cerámicos de alta entropía (HEC's, por sus siglas en inglés), que, a su vez, heredan su nombre a partir de un grupo de aleaciones metálicas llamadas aleaciones de alta entropía (HEA's, por sus siglas en inglés). Éstas han sido definidas como aleaciones que contienen hasta 5 elementos componiendo su estructura, en una relación equimolar; así mismo, se ha contemplado establecer como parámetro para tal definición a la entropía configuracional, definida como:

$$\Delta S_{conf} = R \ln N \quad \text{Ecuación 6.4}$$

En donde una N es el número de elementos (Para este caso $N \geq 5$) y R es la constante de los gases. Bajo este criterio, se clasifica un sistema con valores de ΔS_{conf} por mol menores a

0.69R como de baja entropía, entre 0,69R y 1.69 R como de media entropía, y mayores o iguales a este último valor, como de alta entropía [1].

Los materiales cerámicos de alta entropía son soluciones sólidas de múltiples compuestos inorgánicos con uno o más de los sitios de su red cristalina compartidos por una cantidad aproximadamente equiatómica de múltiples cationes principales o aniones (no menos de 4) cuya elevada entropía configuracional contribuye a la formación de una sola fase sólida [56], [58]. En la actualidad se ha reportado la síntesis de HEC's basados en carburos, nitruros, carbonitruros, borocarburos, siliciuros, óxidos, entre otros.

6.8 Entropía configuracional

En múltiples trabajos se ha corroborado la influencia de la entropía en la formación de sistemas de una sola fase en lugar de multifásicos, esto permitido por la subred aniónica que permite por un lado que los cationes cuenten con un entorno homogéneo de aniones y la posibilidad de esta subred de acomodar en ella cationes con distintos radios iónicos [57].

En un sistema desordenado, por ejemplo, con presencia de múltiples componentes, la alta entropía tiene efectos en el mismo como la preferencia por la formación de soluciones sólidas de una fase, cinética lenta, distorsión de red cristalina, etc.

Para determinar la estabilidad termodinámica de la formación de una sola fase en solución sólida, es necesario tomar en cuenta la energía libre de Gibbs de la misma, esta es definida mediante la Ecuación 6.5:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} + T\Delta S_{mix} \quad \text{Ecuación 6.5}$$

Donde ΔH_{mix} es la entalpía de mezcla, T es la temperatura, y ΔS_{mix} es la entropía de mezcla, a ésta última también se le llama entropía configuracional y puede ser expresada como:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{x_i} \left(x_i \sum_n c_j \ln c_j \right) \quad \text{Ecuación 6.6}$$

Donde R es la constante de los gases, x_i es la fracción de la subred i , n es el número de componentes, y c_j es la fracción atómica de los componentes j .

A partir de lo anterior, es posible decir a priori, que una alta entropía en el sistema favorece una menor energía libre de Gibbs, y por lo tanto la estabilidad de la fase en cuestión [56].

6.9 Cerámicos composicionalmente complejos

Para ampliar el campo de los materiales cerámicos con múltiples cationes principales, se ha acuñado el término de cerámicos composicionalmente complejos (CCCs), en el cual se ven incluidos materiales con media y alta entropía configuracional de acuerdo con el parámetro ya mencionado anteriormente [1], [59]; esto quiere decir que se ven incluidas composiciones no equimolares, que si bien, cuentan con una menor entropía configuracional, ofrecen un mayor campo de posibilidades en su diseño con la finalidad de mejorar o enfatizar propiedades puntuales, tales como las termomecánicas, en el caso de CCCs basados en estructuras tipo fluorita [60].

Con el objetivo de ampliar los conceptos mencionados en esta sección, es necesario hacer algunas distinciones y consideraciones:

En primer lugar, el valor de la entropía configuracional podría tomarse como uno de los criterios que permitan predecir la formación y estabilidad de la formación de determinada estructura monofásica, más no resulta ser suficiente; y al respecto continúan investigaciones sobre los descriptores que podrían predecir con precisión este aspecto [59]. Habiendo un consenso sobre la definición de una composición como de alta entropía como aquella con un valor de $S_{conf} > 1.5R$, este se ha generado con base en los resultados de propiedades obtenidas en otros materiales con valores de entropía que se apegan a este parámetro. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta, que, si se habla con relación al propósito de minimizar la energía libre de Gibbs del sistema, un alto valor de entropía configuracional es necesario en los casos en los que la entalpía de mezcla presenta valores altos y positivos (reacción endotérmica), y en casos así el término a emplear es el de materiales estabilizados por entropía. Adicionalmente, se puede dar el caso en el que la reacción sea exotérmica, es decir, que la entalpía de mezcla presente un valor negativo, y en tal caso la alta entropía no domina la disminución de la energía libre de Gibbs del sistema [21].

6.10 Métodos de síntesis

La síntesis de materiales cerámicos basados en ceria dopada ha sido ampliamente investigada por su aplicación en la fabricación de electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs). Entre los métodos de síntesis más comunes se incluyen rutas como sol-gel, combustión y molienda de alta energía, cada uno con sus ventajas y desafíos específicos.

En primer lugar, el método sol-gel se emplea para sintetizar óxidos con estructura del tipo fluorita de la composición $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.18}\text{M}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ (donde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Fe}$ y La). Se ha reportado la obtención de composiciones con estructura tipo fluorita con una densidad relativa superior al 95% tras sinterizar a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [61].

Otra técnica que vale la pena mencionar es la combustión química; se ha reportado la síntesis de soluciones sólidas a base de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10). Este método permitió la síntesis de nanopartículas a bajas temperaturas de procesamiento, resultando en polvos cerámicos ultrafinos y de alta pureza, que pueden ser sinterizados a temperaturas más bajas en comparación con el procesamiento cerámico tradicional (síntesis en estado sólido). Ya que esta ruta, aunque efectiva, requiere sinterizar a altas temperaturas ($\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo cual puede propiciar la reducción de la ceria de CeO_2 a Ce_2O_3 y causar problemas tales como micro fisura, además de propiciar la conductividad electrónica, el cual es un efecto no deseado en este tipo de materiales para estas aplicaciones puntuales [62].

El proceso de molienda de alta energía (MA) también ha sido empleado para sintetizar nanopartículas de ceria dopada con gadolinio (GDC). Este método involucra la molienda de CeO_2 y Gd_2O_3 , y se ha reportado la obtención de nanopartículas con tamaños menores a 50nm y áreas superficiales específicas de hasta $16.86\text{ m}^2/\text{g}$ tras 30 horas de molienda. Aunque la molienda prolongada puede llevar a la aglomeración de partículas, esta técnica ofrece una ventaja significativa al eliminar la necesidad de un paso de calcinación intermedio, simplificando así el proceso [63].

Adicionalmente, la síntesis por combustión húmeda (WCCS) ha ganado popularidad por su capacidad para producir polvos cerámicos homogéneos y cristalinos en un solo paso. Este método, que utiliza combustibles como urea o glicina, produce partículas muy finas con una

distribución homogénea de los elementos sin necesidad de descomposición intermedia o pasos de calcinación [64].

La molienda mecánica de óxidos precursores es una técnica simple y efectiva para obtener polvos homogéneos de GDC. Reduce el tamaño de partícula y activa el material, disminuyendo la temperatura de sinterización. Sin embargo, debe elegirse un medio de molienda adecuado para evitar aglomeración de partículas finas [65].

En lo que respecta a materiales de alta entropía o cerámicos composicionalmente complejos, uno de los métodos pioneros reportados fue la reacción en estado sólido (SSR), utilizada por Rost y col. Para sintetizar la solución sólida $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_{1.8}$. Este método constó de un proceso de molienda en molino de bolas y calcinación a temperaturas relativamente bajas de 900 a 1100°C, seguida de un enfriamiento rápido. Chen y col. emplearon la síntesis mecanicoquímica a temperatura ambiente para obtener la composición $(\text{NiMgCuZnCo})\text{O}$, eliminando la necesidad de un tratamiento térmico posterior [19].

La pirólisis por nebulización (NSP) y la pirólisis por llama (FSP) fueron reportadas como técnicas que han permitido la estabilización de estructuras de sal de roca y perovskitas complejas. Sarkar y col. utilizaron NSP para sintetizar materiales de las composiciones $(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{O}$ y $(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{O}$ a temperaturas de 1150 y 1250°C, empleando nitratos como precursores. El método sol-gel también ha sido efectivo en la producción de óxidos multicomponentes con alta superficie específica y porosidad controlada. Zhai y col. Reportaron la obtención de $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_x$ utilizando este método, mismo que involucra la formación de un gel a partir de una solución precursora y su posterior calcinación [66].

Biesuz y col. reportaron la síntesis de perovskitas de alta entropía incluyendo estaño en la composición. Utilizaron sinterización por plasma de chispa (SPS) para sintetizar $\text{Sr}((\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_{3-x}$, logrando una densificación más eficiente en comparación con técnicas de sinterización convencional [66].

En este trabajo se eligió la molienda mecánica para sintetizar los materiales por ser técnica simple, económica y escalable[67]. Permite la síntesis a temperatura ambiente [10], [68], sin solventes ni la complejidad de métodos húmedos[5], produce polvos con alta homogeneidad [19]y defectos estructurales difíciles de obtener por otros medios.

6.11 Molienda mecánica

Comenzando por el concepto del aleado mecánico (Mechanical Alloying, MA), esta es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de materiales homogéneos partiendo de polvos elementales (o bien prealeados u óxidos). Este proceso implica la carga de la mezcla de polvos en un molino junto con un medio de molienda. En ocasiones también es utilizado un agente de control de proceso (PCA) con el objetivo de evitar la soldadura en frío excesiva de las partículas de polvo entre sí o con el contenedor de molienda o mortero.

La molienda mecánica, aunque es un proceso similar, no implica que ocurra un proceso de aleado. Su objetivo principal es la reducción de tamaño de partícula, el refinamiento de grano y la inducción de transformaciones de fase. Los materiales se muelen hasta alcanzar un estado estable, donde las partículas de polvo presentan una composición homogénea y un menor tamaño.

La síntesis mecanoquímica (Mechanochemical Processing, MCP) es una técnica en la que las reacciones químicas y las transformaciones de fase ocurren durante la molienda debido a la aplicación de energía mecánica. Una característica clave de este proceso es que la deformación plástica y los procesos químicos ocurren casi simultáneamente, permitiendo la síntesis de nuevos materiales, procesos de reducción/oxidación, reacciones de intercambio, descomposición de compuestos y transformaciones de fase en sólidos orgánicos e inorgánicos. Los materiales producidos de esta manera actualmente tienen aplicaciones en áreas tales como el almacenamiento de hidrógeno, absorbentes de gases, fertilizantes, y catalizadores. Cabe mencionar que existe una distinción entre las denominadas mecanoquímica suave y mecánica dura, dado que mientras la primera utiliza ácidos sólidos, bases, compuestos hidratados y sales como materias primas, la segunda emplea óxidos anhidros como materiales de partida[67].

Para estos procedimientos existe una variedad de molinos, que se habrán de elegir en función de la cantidad de material a producir, las características de los materiales de partida, entre otros aspectos particulares.

En primer lugar, se encuentra el molino de bolas de agitación (Shaker mill), un ejemplo de éste es el molino SPEX, que tiene la capacidad de moler entre 10 y 20 g de polvo por carga,

éste es comúnmente utilizado para fines de investigación de laboratorio y propósitos de selección de aleaciones. Este molino utiliza un movimiento energético de vaivén y movimientos laterales de los extremos del vial, que simulan una figura de 8 o símbolo de infinito.

También, se puede mencionar al molino atricionador; este molino cuenta con un tambor vertical con una serie de impulsores que son rotados por un motor, agitando unas bolas (comúnmente de acero) en dicho tambor. La propela cuenta con una serie de impulsores dispuestos en ángulos rectos entre sí, éstos se encargan de energizar la carga de bolas. Las partículas secas se someten a fuerzas de impacto, rotación, volteo, y cizallamiento, causando la reducción del tamaño del polvo producto de las colisiones entre las bolas y las paredes del contenedor. Un atricionador de laboratorio tiene la capacidad de funcionar hasta 10 veces más rápido que los molinos de bolas convencionales.

En tercer lugar, se encuentra el molino de bolas planetario, este molino tiene contenedores o morteros que giran sobre su propio eje, que además se encuentran girando alrededor de un eje central, creando un movimiento planetario. Este diseño genera fuerzas centrífugas alternadas que provocan fuerzas de fricción e impacto, la dinámica de la rotación e impactos generados puede verse representada en la **Figura 6-7**.

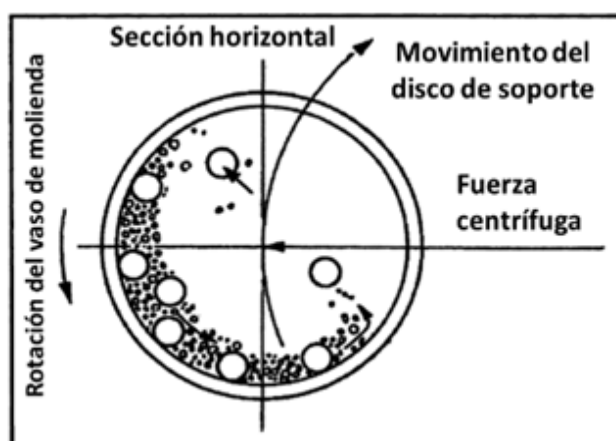


Figura 6-7 Representación esquemática del movimiento de las bolas de molienda dentro de un molino planetario [61].

Las bolas de molienda en los molinos planetarios adquieren una energía de impacto mucho mayor que en otros molinos, intensificando el proceso de molienda y síntesis. La energía de

impacto puede alcanzar hasta 20 veces la aceleración de la gravedad terrestre. Al reducir su intensidad por medio de la disminución de las revoluciones por minuto, el proceso puede pasar de uno de molienda a uno de mezcla simplemente[67].

Los parámetros que se ven involucrados en estos procesos son:

- Tipo de molino: Dependiendo del polvo, cantidad a moler y constitución final requerida, se elige el molino adecuado.
- Contenedor de molienda (mortero): Es conveniente que el material del contenedor será compatible con el material a moler.
- Energía/velocidad de molienda: Debe estar por debajo de la velocidad crítica para maximizar la energía de colisión sin que las bolas se adhieran a las paredes del vial.
- Tiempo de molienda: Determina la extensión del proceso y debe optimizarse para alcanzar un estado estable entre la fractura y soldadura en frío de las partículas.
- Tipo, tamaño y distribución del medio de molienda: Debe ser lo suficientemente denso para impactar efectivamente las partículas, preferiblemente del mismo material que el polvo para evitar contaminación.
- Relación peso bola-peso polvo (Ball Powder Ratio, BPR): Varía según el molino, típicamente de 1:10 en molinos de alta energía como el SPEX, hasta 50:1 en molinos de baja energía como el atricionador.
- Grado de llenado del vial: generalmente el vial se llena hasta la mitad e incluso un poco por debajo con el propósito de evitar la sobrecarga.
- Atmósfera de molienda: Puede influir en las reacciones químicas, especialmente en síntesis mecanoquímica.
- Agente de control de Proceso (PCA): Previene la soldadura en frío excesiva.
- Temperatura de molienda: Afecta significativamente la constitución del polvo molido por los procesos de difusión involucrados en la formación de fases de aleación.

6.12 Técnicas de Caracterización

A continuación, en el siguiente apartado se mencionan los aspectos generales de las técnicas de caracterización que se utilizarán para el desarrollo del presente trabajo.

6.13 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva fundamental en la caracterización cristalográfica de materiales. Esta técnica permite recuperar el material sin deterioro, identificando cualitativa y cuantitativamente las fases cristalinas presentes en la muestra. El proceso de XRD implica la generación de rayos X mediante el bombardeo de un ánodo metálico con electrones de alta velocidad dentro de un tubo de rayos X al vacío, produciendo rayos X monocromáticos con longitudes de onda específicas. Cuando estos rayos interactúan con los átomos de un cristal, se produce la difracción, que se manifiesta en un refuerzo de los rayos dispersos (interferencia constructiva) en direcciones definidas según la ley de Bragg, de acuerdo con la Ecuación 6.7.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ecuación 6.7}$$

Donde, λ es la longitud de onda del rayo X, d es la distancia entre planos atómicos, y θ es el ángulo de difracción [69].

6.14 Análisis Térmico

Estas técnicas se definen como métodos que permiten caracterizar el comportamiento (propiedades fisicoquímicas) de un sistema o sustancia en función de su entorno térmico.

En este apartado se describen las dos técnicas que se utilizarán en este trabajo.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) constituye una técnica que permite la observación de cambios en la masa de una muestra de un material en respuesta a variaciones de temperatura en una atmósfera controlada. En un experimento dinámico, la temperatura aumenta de manera controlada, generalmente de forma lineal con el tiempo, mientras que, en un experimento isoterma, la temperatura se mantiene constante. Los datos obtenidos se representan en un termograma o curva de descomposición térmica, donde se registra la masa o el porcentaje de masa en función del tiempo o la temperatura. Los picos observados en el

termograma corresponden a distintos eventos, como la evaporación de compuestos, el secado, la adsorción o desorción de gases, la pérdida de agua, la oxidación, la descomposición térmica y las reacciones químicas, proporcionando así valiosa información sobre la naturaleza y comportamiento de la muestra analizada [70].

Calorimetría diferencial de Barrido (CDB)

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica analítica que permite determinar la cantidad de calor absorbido o liberado por un material, ya sea manteniendo una temperatura constante durante un intervalo de tiempo o mediante el calentamiento y enfriamiento a una velocidad constante dentro de un rango de temperaturas. El instrumento utilizado para DSC consta de dos cápsulas: una que contiene la muestra y otra que contiene una referencia. Ambas cápsulas se calientan simultáneamente y se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta alguna diferencia, los calefactores se ajustan para igualar las temperaturas de ambas cápsulas.

Este ajuste asegura que, durante un proceso endotérmico o exotérmico, se aporte la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. La técnica proporciona información valiosa sobre la capacidad calorífica, temperaturas de transformación o transición de fase, estabilidad térmica y cinética de cristalización de los materiales.

La muestra y la referencia se calientan de manera independiente, lo que permite medir directamente la diferencia en el flujo de calor para mantener una misma temperatura en ambas. Los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor (dh/dt) en función de la temperatura, lo que permite determinar las temperaturas y entalpías de transición o de reacción [71].

6.15 Técnica de pulso láser

La técnica de pulso láser se utiliza para medir la difusividad térmica de los materiales, se caracteriza por ser rápida (alrededor de 1 hora por cada temperatura) y es capaz de abordar un amplio rango de temperaturas, aunque se recomienda trabajar preferiblemente por debajo de los 800°C para asegurar mediciones precisas. Es efectiva en la caracterización de materiales cerámicos avanzados, empleando muestras delgadas (1-2 mm de espesor) y cilíndricas con caras planas y paralelas, siendo crítico en materiales con baja conductividad

térmica minimizar el espesor para mejorar la relación señal-ruido y reducir las pérdidas de calor laterales. Durante el análisis, se calienta de manera uniforme una cara del cilindro de muestra mediante un pulso láser, lo que resulta en un aumento de temperatura en la cara opuesta, registrada en función del tiempo con un detector de infrarrojos. Los datos recolectados, procesados mediante modelos matemáticos, permiten determinar la difusividad térmica (α) con una precisión cercana al 5%.

Además, la difusividad térmica (α) se utiliza para calcular la conductividad térmica (k) junto con la capacidad calorífica (C_p) y la densidad (ρ), mediante la Ecuación 6.8.

$$k = \alpha C_p \rho \quad \text{Ecuación 6.8}$$

Sin embargo, para muestras con porosidad, se aplica una corrección a través de la Ecuación 6.9.

$$\frac{k'}{k} = 1 - \frac{4}{3} \phi \quad \text{Ecuación 6.9}$$

Donde k es la conductividad térmica del material completamente denso, k' es la conductividad de las muestras medidas y ϕ es la fracción de porosidad de las muestras[72].

6.16 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y análisis detallado de la topografía, microestructura y composición de materiales a altos aumentos, alcanzando resoluciones de hasta ~ 1 nm. Utiliza un haz de electrones, generado típicamente por un filamento de tungsteno calentado, que se enfoca mediante lentes electromagnéticas hacia la muestra a analizar. Durante la interacción del haz con la muestra, se producen señales elásticas (electrones retrodispersados) e inelásticas (electrones secundarios), además de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra. Estas señales son detectadas y procesadas para generar imágenes detalladas y realizar análisis composicionales semicuantitativos mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La capacidad del haz de moverse a lo largo de los ejes X y Y permite un barrido completo de la muestra, facilitando estudios morfológicos de áreas microscópicas. La gran profundidad de campo del MEB proporciona una apariencia tridimensional a las imágenes, lo que, junto con

la facilidad de preparación de muestras conductoras, lo convierte en una herramienta de gran relevancia para la caracterización de materiales sólidos[73].

6.17 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (MFA) se encuentra dentro de la clasificación de microscopios de sonda de barrido, por medio de los cuales se puede generar un mapa topográfico de la superficie de un material.

Una de las principales diferencias que distinguen a este microscopio del resto es que, mientras otros métodos de microscopía obtienen imágenes mediante el enfoque de haces de luz o electrones, un MFA genera la imagen mediante el sondeo mecánico de la superficie de una muestra mediante una punta muy afilada. Este principio de funcionamiento permite al MFA obtener no solo imágenes bidimensionales, sino también información tridimensional detallada, ya que registra variaciones de altura sobre la superficie escaneada.

El principio de funcionamiento se basa en el escaneo cercano de una superficie por medio de una sonda con una punta afilada unida a un voladizo. La distancia entre la sonda y la muestra es tan pequeña que entre ellos actúan fuerzas del rango atómico. Estas fuerzas provocan una desviación en el voladizo, la cual se detecta y se utiliza para medir y controlar la distancia entre la punta y la superficie a escala atómica.

Otra ventaja significativa del MFA es que permite obtener imágenes tridimensionales de la superficie sin necesidad de que la muestra esté sometida a vacío o reciba una preparación especial. Esto lo hace ideal para analizar una amplia variedad de materiales siempre que la superficie sea plana. Además, proporciona información cuantitativa sobre características como la rugosidad superficial y la distribución de alturas, lo que lo convierte en una herramienta muy versátil en el análisis de materiales, independientemente de su conductividad eléctrica [74].

6.18 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia es una técnica que permite investigar las propiedades eléctricas de una variedad de materiales, incluidos conductores iónicos, semiconductores y materiales aislantes. Permite obtener información detallada sobre la conductividad, la

constante dieléctrica de los materiales. Este análisis se realiza generalmente en el dominio de la frecuencia, utilizando frecuencias que van desde 10^{-3} hasta 10^{-12} Hz, aunque en algunas ocasiones se realizan mediciones en el dominio del tiempo y se transforman mediante la transformada de Fourier al dominio de la frecuencia. Las muestras suelen ser pastillas cilíndricas con dimensiones de 1 a 2 cm de ancho y diámetros de 1 a 3 mm, cubiertas con pintura de platino para asegurar el paso máximo de corriente eléctrica[75].

La impedancia (Z) se define mediante la Ecuación 6.10.

$$Z_{(s)} = \frac{\bar{V}_s}{I_s} \quad \text{Ecuación 6.10}$$

Donde $\bar{V}_s$ e I_s son las transformadas de Laplace del voltaje y la corriente, respectivamente.

Esta técnica se utiliza en estudios de corrosión, caracterización de baterías, recubrimientos cerámicos, semiconductores y sensores, destacándose por ser no destructiva, económica, rápida y reproducible. Las mediciones se realizan en celdas con dos electrodos aplicados a las caras de la muestra, en una atmósfera inerte u oxidante, observándose la respuesta del sistema al estímulo eléctrico aplicado. La diferencia de voltaje resultante puede deberse a fenómenos como la transferencia de electrones en las interfases electrodo-electrolito o el flujo de átomos a través de defectos estructurales. La técnica permite determinar las propiedades del sistema electrodo-material, sus interrelaciones y su dependencia de variables como temperatura, presión parcial de oxígeno, presión aplicada y voltaje estático aplicado, proporcionando una comprensión profunda de los procesos electroquímicos y estructurales en los materiales estudiados[76].

6.19 Densidad por método de Arquímedes

En las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs), la densidad teórica del ánodo, cátodo y electrolito es fundamental para poder calcular la porosidad o densidad relativa de estos materiales (densificación), un parámetro crucial para evaluar el correcto funcionamiento de la celda. Para el ánodo y el cátodo, es esencial una porosidad alta, de alrededor del 30%, para permitir una mayor permeabilidad a los gases. Mientras que el electrolito debe ser completamente denso para impedir la difusión del aire y permitir exclusivamente el paso de

iones de oxígeno a través de su estructura. Las densidades teóricas de los materiales pueden ser obtenidas mediante cálculos que utilizan información como las proporciones relativas de los átomos en el material, la fórmula química, las masas atómicas, la estructura química conocida y los parámetros de red de la celda unitaria[77].

La densidad real de los materiales puede determinarse experimentalmente por varios métodos, siendo en el caso particular de este trabajo, el método de Arquímedes, el elegido para este fin. Según el principio de esta metodología, un sólido más pesado que un fluido se hundirá en él, y al pesar el sólido en el fluido, este parecerá más ligero en proporción al peso del fluido desalojado.

La técnica consiste en pesar la muestra en seco y luego en un líquido auxiliar utilizando un kit de balanza analítica, obteniendo así la densidad real mediante la Ecuación 6.11:

$$\rho = \frac{A}{A - B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad \text{Ecuación 6.11}$$

donde:

- ρ es la densidad de la muestra,
- A representa el peso de la muestra en aire,
- B es el peso de la muestra en el líquido auxiliar,
- ρ_0 representa la densidad del líquido auxiliar (1 g/cm³),
- ρ_L es la densidad del aire (0.0012 g/cm³).

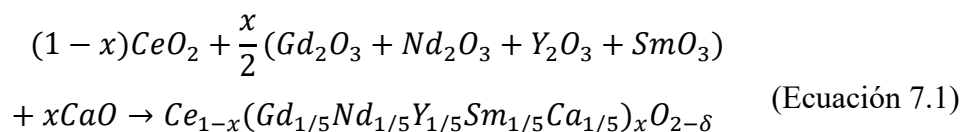
Es crucial realizar al menos tres o más repeticiones del ensayo para cada muestra para obtener datos más precisos. Adicionalmente, con la densidad teórica y la densidad real, se puede determinar la densidad relativa de los materiales, definida como el porcentaje de densidad teórica alcanzada. Esto se calcula mediante la Ecuación 6.12 :

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{real}}{\rho_{teórica}} * 100 \quad \text{Ecuación 6.12}$$

7 DESARROLLO EXPERIMENTAL

7.1 Cálculos estequiométricos

Para cada una de las 8 composiciones del sistema $Ce_{1-x}(Gd_{1/5}Nd_{1/5}Y_{1/5}Sm_{1/5}Ca_{1/5})_xO_{2-\delta}$, se consideró una reacción general entre óxidos de partida, descrita de forma simplificada como:



Esta ecuación representa la formación de una solución sólida de tipo fluorita mediante la incorporación de cationes trivalentes y divalentes en la red de CeO_2 . Las reacciones específicas para cada valor de x (0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24 y 0.28) se muestran en la **Tabla 7-2**. Adicionalmente, se consideró una composición extra con $x = 0.28$ sin la presencia de calcio, es decir, $Ce_{1-x}(Gd_{1/4}Nd_{1/4}Y_{1/4}Ca_{1/4})_xO_{2-\delta}$, con la finalidad de estudiar el efecto del ion Ca^{2+} sobre las propiedades del sistema. En todas las reacciones consideradas se observa una descompensación en la cantidad de oxígeno del producto respecto a los reactivos, atribuible a la generación de vacancias aniónicas derivadas del proceso de dopaje. Por esta razón, se realizó un balance estequiométrico detallado de cada reacción, con el fin de determinar las cantidades precisas de cada óxido de partida requeridas para preparar 15 g de cada composición.

Los materiales de partida fueron polvos de óxidos de los elementos involucrados en el sistema: CeO_2 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , CaO ; con una pureza superior al 99% y tamaño de partícula menor a las 5 micras, de la marca Sigma-Aldrich.

La nomenclatura se designó con una letra X y dos dígitos, donde X indica el porcentaje molar global de dopantes y los dígitos su valor. Este porcentaje se dividió entre 5 elementos (4 lantánidos + Ca). Para el caso de la composición que no incluye al Ca^{2+} como sustituyente, se adicionó el sufijo -C.

Radios iónicos de los elementos involucrados

A continuación, en la **Tabla 7-1** se concentran los valores de los radios iónicos correspondientes a los elementos involucrados en el sistema propuesto, estos valores fueron obtenidos de la base de datos del departamento de materiales del Imperial College London [78].

Tabla 7-1 valores de los radios iónicos de los cationes (coordinación VIII) involucrados en los sistemas desarrollados en este trabajo [78].

Catión	Radio Iónico (Å)
Ce	0.97 (VIII)
Gd	1.053 (VIII)
Nd	1.109 (VIII)
Y	1.019 (VIII)
Sm	1.079 (VIII)
Ca	1.12 (VIII)

Conocer los valores de los radios iónicos de los cationes en un óxido de alta entropía (OEA) es de gran relevancia para determinar su estabilidad de fase y sus propiedades funcionales, especialmente el transporte iónico [19], [21]. El tamaño de los cationes es un descriptor clave para la formación de soluciones sólidas, ya que la desviación en los radios atómicos puede inducir tensión elástica en la red (strain) [19], lo cual contribuye a la baja conductividad térmica de los OEAs [58].

En términos de conductividad iónica, el radio iónico influye significativamente en la movilidad de las vacantes de oxígeno [16], [49]. La conductividad máxima se correlaciona con dopantes cuyo radio iónico se aproxima a un radio iónico crítico (r_c) [6]. Este valor minimiza la perturbación de la red y reduce la entalpía de asociación entre las vacantes y los cationes, permitiendo una alta movilidad. Por ejemplo, para dopantes trivalentes en CeO_2 , el

r_c es 1.038 Å [16]. Un desajuste de tamaño significativo aumenta la asociación de defectos y degrada la conductividad.

Tabla 7-2 Cálculos estequiométricos de reactivos y productos de las composiciones determinadas.

REACTIVOS								PRODUCTOS
X04	Reacción Balanceada	0.96CeO ₂	0.004Gd ₂ O ₃	0.004Nd ₂ O ₃	0.004Y ₂ O ₃	0.004Sm ₂ O ₃	0.008CaO	Ce _{0.96} Gd _{0.008} Nd _{0.008} Y _{0.008} Sm _{0.008} Ca _{0.008} O _{1.976}
	Peso molecular (g/mol)	165.233	1.450	1.346	0.903	1.395	0.449	170.775824
	Gramos por añadir (g)	14.51317	0.12736	0.11822	0.07933	0.12251	0.03941	15
X08	Reacción Balanceada	0.92CeO ₂	0.008Gd ₂ O ₃	0.008Nd ₂ O ₃	0.008Y ₂ O ₃	0.008Sm ₂ O ₃	0.016CaO	Ce _{0.92} Gd _{0.016} Nd _{0.016} Y _{0.016} Sm _{0.016} Ca _{0.016} O _{1.952}
	Peso molecular (g/mol)	158.349	2.900	2.692	1.806	2.790	0.897	169.433648
	Gramos por añadir (g)	14.01863	0.25674	0.23831	0.15993	0.24696	0.07943	15
X12	Reacción Balanceada	0.88CeO ₂	0.012Gd ₂ O ₃	0.012Nd ₂ O ₃	0.012Y ₂ O ₃	0.012Sm ₂ O ₃	0.024CaO	Ce _{0.88} Gd _{0.024} Nd _{0.024} Y _{0.024} Sm _{0.024} Ca _{0.024} O _{1.928}
	Peso molecular (g/mol)	151.464	4.350	4.038	2.710	4.184	1.346	168.091472
	Gramos por añadir (g)	13.51620	0.38818	0.36031	0.24180	0.37340	0.12010	15
X16	Reacción Balanceada	0.84CeO ₂	0.016Gd ₂ O ₃	0.016Nd ₂ O ₃	0.016Y ₂ O ₃	0.016Sm ₂ O ₃	0.032CaO	Ce _{0.84} Gd _{0.032} Nd _{0.032} Y _{0.032} Sm _{0.032} Ca _{0.032} O _{1.904}
	Peso molecular (g/mol)	144.579	5.800	5.384	3.613	5.579	1.795	166.749296
	Gramos por añadir (g)	13.00567	0.52174	0.48429	0.32500	0.50187	0.16143	15
X20	Reacción Balanceada	0.80CeO ₂	0.020Gd ₂ O ₃	0.020Nd ₂ O ₃	0.020Y ₂ O ₃	0.020Sm ₂ O ₃	0.040CaO	Ce _{0.80} Gd _{0.040} Nd _{0.040} Y _{0.040} Sm _{0.040} Ca _{0.040} O _{1.880}
	Peso molecular (g/mol)	137.694	7.250	6.730	4.516	6.974	2.243	165.40712
	Gramos por añadir (g)	12.48686	0.65746	0.61027	0.40955	0.63243	0.20342	15
X24	Reacción Balanceada	0.76CeO ₂	0.024Gd ₂ O ₃	0.024Nd ₂ O ₃	0.024Y ₂ O ₃	0.024Sm ₂ O ₃	0.048CaO	Ce _{0.76} Gd _{0.048} Nd _{0.048} Y _{0.048} Sm _{0.048} Ca _{0.048} O _{1.856}
	Peso molecular (g/mol)	130.810	8.700	8.075	5.419	8.369	2.692	164.064944
	Gramos por añadir (g)	11.95956	0.79541	0.73832	0.49548	0.76513	0.24610	15
X28	Reacción Balanceada	0.72CeO ₂	0.028Gd ₂ O ₃	0.028Nd ₂ O ₃	0.028Y ₂ O ₃	0.028Sm ₂ O ₃	0.056CaO	Ce _{0.72} Gd _{0.056} Nd _{0.056} Y _{0.056} Sm _{0.056} Ca _{0.056} O _{1.832}
	Peso molecular (g/mol)	123.925	10.150	9.421	6.323	9.764	3.140	162.722768
	Gramos por añadir (g)	11.42357	0.93563	0.86847	0.58283	0.90001	0.28949	15
X28-C	Reacción Balanceada	0.72CeO ₂	0.035Gd ₂ O ₃	0.035Nd ₂ O ₃	0.035Y ₂ O ₃	0.035Sm ₂ O ₃	-	Ce _{0.72} Gd _{0.070} Nd _{0.070} Y _{0.070} Sm _{0.070} O _{1.86}
	Peso molecular (g/mol)	123.925	12.687	11.777	7.903	12.204	-	168.49669
	Gramos por añadir (g)	11.03211	1.12946	1.04839	0.70357	1.08647	-	15

7.2 Entropía Configuracional

Como se mencionó anteriormente, y haciendo referencia a la Ecuación 6.6 , al incrementar la entropía de mezcla o configuracional del sistema, se contribuye a la disminución de la energía libre de Gibbs de este, por lo que se favorece la formación de una única fase cristalina.

Para la realización de este trabajo se calculó la entropía configuracional de cada una de las composiciones estudiadas, considerando la fracción atómica de los elementos presentes en la red catiónica, así como el número de cationes distintos. Este valor se utilizó como criterio para clasificar las soluciones sólidas en función de su entropía configuracional.

Es importante destacar que la entropía configuracional depende exclusivamente del número y la proporción de los elementos presentes en el sistema, y no de la identidad específica de los elementos. Por lo tanto, para un sistema con un número y proporción determinados de componentes, el valor de la entropía configuracional se mantendría constante, incluso si se sustituyen los elementos por otros diferentes.

Los valores obtenidos para la entropía configuracional de cada composición se presentan en la **Tabla 7-3**, donde se observa que, a medida que incrementa la fracción de cationes sustituyentes, también aumenta el valor de la entropía configuracional.

Tabla 7-3 Valores de entropía configuracional para las composiciones propuestas.

Composición	S_{conf}
X04	0.36 R
X08	0.61 R
X12	0.81 R
X16	0.97 R
X20	1.11 R
X24	1.23 R
X28	1.33 R
X28-C	1.29 R

7.3 Síntesis de los materiales

Molienda mecánica

En esta etapa, se pesaron las cantidades de reactivos correspondientes a la proporción indicada en la tabla anteriormente mostrada y se mezclaron. Estos reactivos se colocaron en morteros de acero recubiertos internamente con circonia estabilizada con itria (YSZ), y posteriormente se agregó el medio de molienda, que consistió en bolas del mismo material (YSZ). La molienda se llevó a cabo en un molino planetario de bolas con una estación de molienda de la marca Retsch PM 400 de dos estaciones.

Se utilizó una relación peso de bolas/peso de polvos de 10:1, por lo que, para obtener 15 gramos de material, se emplearon 6 bolas de YSZ con un peso de 25 g cada una. La velocidad de molienda fue de 350 rpm durante un tiempo total de molienda de 24 horas, dividido en intervalos de 2 horas. Entre cada intervalo, se realizó una remoción manual de los polvos para evitar su adherencia a las paredes del contenedor. En la **Tabla 7-4** se concentran los parámetros seleccionados para este procedimiento.

Tabla 7-4 Parámetros del proceso de molienda mecánica.

Parámetros	Valores
Mortero de YSZ	Capacidad de 125 ml
Medio de molienda YSZ	6 bolas de ~25 g c/u.
Diámetro de bolas	~1 cm
Velocidad	350 rpm
Tipo de molienda	En seco
Gramos por composición	15 g
Relación peso bolas/peso polvo	10:01
Tipo de molino	Planetario

Con los parámetros anteriormente mencionados, se realizó la síntesis de las 8 composiciones propuestas. Durante el proceso de molienda, se efectuaron muestreos de los polvos en tiempos de molienda de 1, 6, 10, 20 y 24 horas, además de la fabricación de una muestra de 0 horas para fines comparativos en análisis posteriores. Una vez completada la molienda mecánica durante 28 horas, se realizó un tratamiento térmico a un gramo de cada composición, respectivamente, a 900 y 1200 °C. Los muestreos tomados durante la molienda, así como las muestras de polvos tratados térmicamente, fueron analizados mediante difracción de rayos X, con el propósito de estudiar la evolución de las fases cristalinas durante la síntesis del material. El equipo utilizado fue un difractómetro Bruker XS Advance D8.

Obtención de pastillas

Adicionalmente, con la finalidad de efectuar otra serie de caracterizaciones, se fabricaron pastillas a partir de los polvos obtenidos tras 28 horas de molienda. Estas se obtuvieron mediante prensado uniaxial en seco y en frío, aplicando una presión de entre 550 y 600 MPa. Posteriormente, las pastillas fueron sometidas a un proceso de sinterizado a una temperatura de 1200 °C durante 6 horas, utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min.

7.4 Caracterización

Una vez se obtuvieron las pastillas sinterizadas del material, estas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de evaluar su morfología en aspectos como tamaño y morfología de granos, porosidades, entre otros; y poder realizar comparaciones de los resultados para distintos porcentajes de dopaje. El microscopio utilizado fue un FE-SEM de la marca ZEISS modelo GeminiSEM500, en modo de electrones secundarios bajo un voltaje de aceleración de 2 kV, estableciéndose una distancia de trabajo en valores cercanos a 3.5 y 5 mm. Para hacer posible su caracterización, las pastillas sinterizadas a 1200 °C fueron recubiertas previamente con una capa de pintura de platino. Estas observaciones fueron realizadas en el Departamento de Física de Materiales para Aplicaciones de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), en Ciudad Real, España.

Difracción de rayos X

Los polvos de molienda provenientes de muestreos a 0, 1, 6, 10, 20 y 24 horas, así como los tratados térmicamente a 900 y 1200°C, fueron analizados mediante difracción de rayos X para la identificación de las fases cristalinas presentes, así como la observación en la evolución de su cristalinidad a través de los tiempos de molienda y la temperatura de tratamiento térmico. Esta técnica también fue utilizada previamente para analizar los polvos de los óxidos de partida y descartar contaminación proveniente de carbonatación o hidratación. Este análisis se efectuó en las instalaciones del Tecnológico Nacional de México, Campus Saltillo. Se utilizó un difractómetro de la marca Bruker modelo D8 Advance, con radiación Cu K α =1.54Å, una densidad de corriente de 25 mA y voltaje de 40kV, utilizando un barrido de 10-80° con un ángulo de incidencia de 2 θ , con tamaño de paso de 2 θ =0.02° y un tiempo por paso de 0.5 segundos.

Propiedades eléctricas

Se realizó el análisis de las propiedades eléctricas de los materiales obtenidos mediante espectroscopía de impedancia eléctrica, con el fin de determinar la conductividad iónica y la energía de activación de dichos materiales. Para ello, las pastillas sinterizadas a 1200 °C fueron pintadas por ambas caras con pintura de platino y sometidas posteriormente a un tratamiento térmico a 800 °C durante 6 horas, con el propósito de secarlas (evaporando los componentes orgánicos remanentes) y endurecerlas. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de temperaturas desde 350 hasta 650 °C, en intervalos de 50 °C, y en un rango de frecuencias desde 10 Hz hasta 1 MHz, utilizando un analizador Solartron 1260 perteneciente al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) Unidad Saltillo.

Propiedades térmicas

Adicionalmente, para determinar la conductividad térmica de estos materiales, se requiere una serie de datos tales como su difusividad térmica, capacidad calorífica, y densidad, tal como se ve representado en la Ecuación 6.8. La primera será obtenida mediante la técnica de pulso láser con un equipo Linseis LFA 1000. Para este análisis las pastillas serán recubiertas con una delgada capa de grafito y se analizarán en un rango de temperaturas de 50 a 500°C en atmósfera de Argón.

Además, para obtener la capacidad calorífica a estas mismas temperaturas (100-900°C), las muestras serán llevadas a un equipo simultáneo de CDB/TGA Júpiter Netzsch STA 449 utilizando zafiro como material estándar. Ambos estudios mencionados, se llevarán a cabo en el departamento de Física de Materiales para Aplicaciones de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM) en Ciudad Real, España.

Microscopía de fuerza atómica

Con la finalidad de caracterizar de la superficie de muestras sinterizadas a 1200°C en lo que respecta a la morfología de granos, se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica. Dichas mediciones fueron realizadas en el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, ubicado en la ciudad de Cuernavaca, Morelos, México. Utilizando un microscopio de fuerza atómica de la marca NaioAFM con punta de silicio con un recurimiento de aluminio y utilizando el modo de contacto. Para controlar el equipo se utilizó el software NanoSurf Naio y las imágenes se procesaron mediante el programa Gwyddion. No fue necesaria ninguna preparación de la superficie de las muestras salvo la limpieza de estas con un hisopo humedecido en acetona.

En la **Figura 7-1** se muestra el diagrama de flujo que representa la secuencia de los procedimientos propuestos, anteriormente descritos.

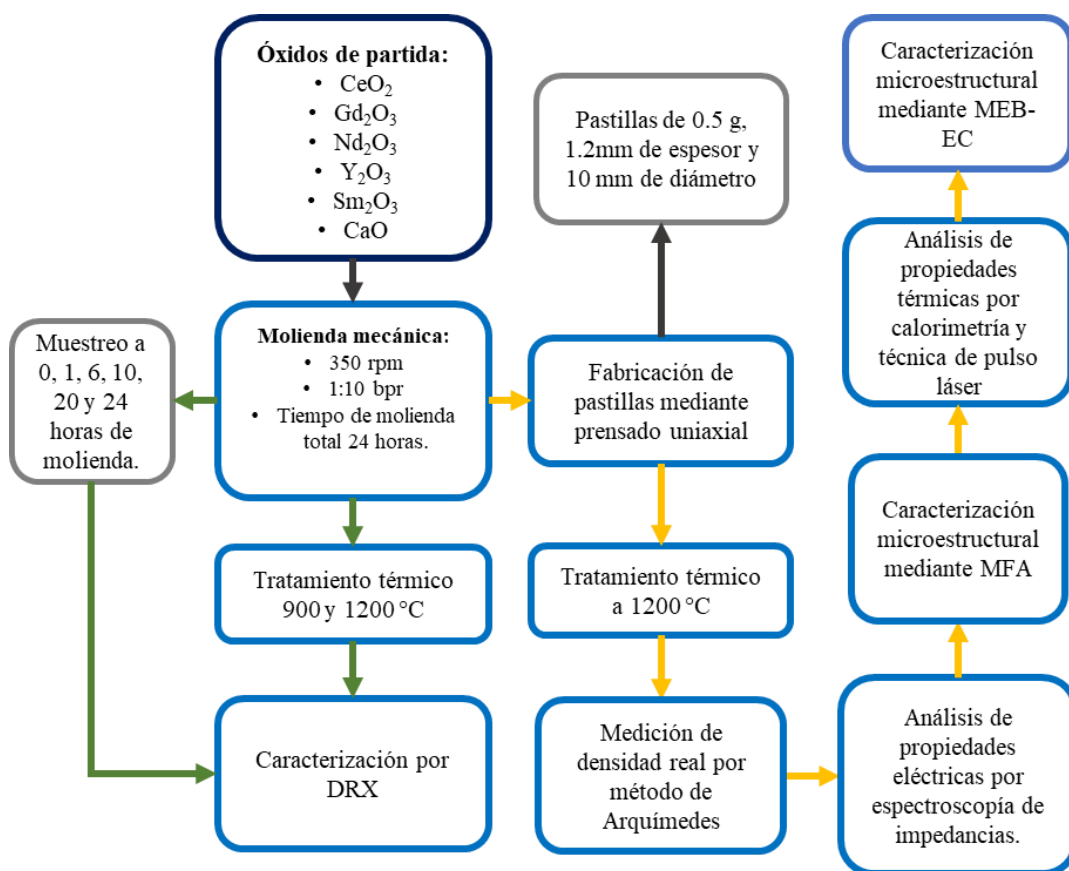


Figura 7-1 Diagrama de flujo de la metodología propuesta para el desarrollo de la investigación.

8 RESULTADOS

En esta sección se concentran los resultados obtenidos correspondientes a la síntesis, caracterización y la evaluación de las propiedades eléctricas y térmicas de las composiciones propuestas. Inicialmente se presentan los resultados concernientes a la síntesis y caracterización de las fases obtenidas, mediante el análisis por DRX de muestreos tomados a tiempos de molienda de 1, 6, 10, 20 y 24 horas, así como una muestra de 0 horas mezclada manualmente en un mortero de ágata durante 15 minutos, y de las muestras tratadas térmicamente a 900 y 1200°C.

En lo que respecta a evaluación microestructural, se presentan los resultados de densidad teórica, experimental y relativa, y se discuten los resultados obtenidos por MEB y AFM. Así mismo se discuten los resultados para propiedades eléctricas obtenidos a partir de espectroscopía de impedancia, y finalmente las propiedades térmicas analizadas por la técnica de pulso láser.

8.1 Materiales de partida

En primer lugar, se presentan los difractogramas obtenidos del análisis por DRX de las materias primas de partida, mismas que incluyen óxidos de cerio, estaño, gadolinio, neodimio, itrio, samario y calcio tratadas térmicamente a 900°C durante 6 horas como método de preparación con el propósito de eliminar cualquier posible contaminación producto de la hidratación o carbonatación de estos durante su almacenamiento o manipulación. Estos reactivos cuentan con una pureza del 99.9% y fueron adquiridos de la marca Sigma-Aldrich.

En la **Figura 8-1** se presenta una comparación del patrón de difracción obtenido experimentalmente para el CeO_2 (a) con el reportado en la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD) para dicha fase (b). Se aprecia que las reflexiones coinciden con precisión, por lo que se puede corroborar la presencia de un óxido de cerio de alta cristalinidad y con una estructura cúbica tipo fluorita.

Del mismo modo, en la **Figura 8-2** se observa el patrón de difracción correspondiente al Gd_2O_3 , tratado térmicamente a 900°C durante 6 horas, mostrando una estructura cúbica propia de este material y observando también la coincidencia entre las señales de difracción de la muestra analizada y del patrón ya reportado en la base de datos del ICDD.

En la **Figura 8-3**, se presenta el patrón de DRX del Nd_2O_3 , mostrando de igual modo una coincidencia precisa con las señales del patrón de referencia. De igual modo, en lo que respecta al análisis del óxido de itrio Y_2O_3 , en la **Figura 8-4** se observa una alta coincidencia entre los picos del óxido analizado y los reportados en la base de datos de referencia. En la **Figura 8-5**, se pueden apreciar la comparación entre el patrón obtenido mediante el análisis del óxido de partida Sm_2O_3 y el patrón reportado en el ICDD, en donde se puede apreciar una coincidencia de las señales evidenciando la estructura del tipo monoclinica característica de este óxido.

Finalmente, en la **Figura 8-6**, se muestra la comparación entre el patrón de DRX de la materia de partida analizada (CaO) y el patrón de referencia reportado, sin embargo, se detectó la presencia de señales adicionales que no presentaron coincidencia con este patrón, por lo que se pudo identificar la coincidencia de estas señales de baja intensidad con las de una estructura de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que presenta un arreglo hexagonal. A pesar de que estas señales son de baja intensidad, se pueden atribuir a la interacción de la muestra con humedad del ambiente durante la manipulación de esta posterior al tratamiento térmico a 900°C , formando así esta fase.

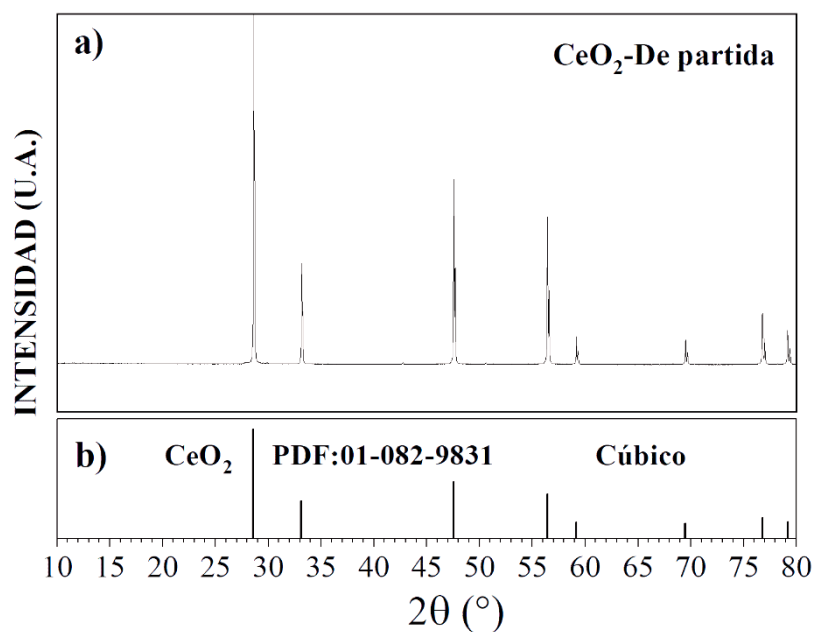


Figura 8-1 Patrón de DRX del CeO_2 de partida a), Patrón de DRX del CeO_2 obtenido del PDF:01-082-9831 de la base de datos del ICDD b).

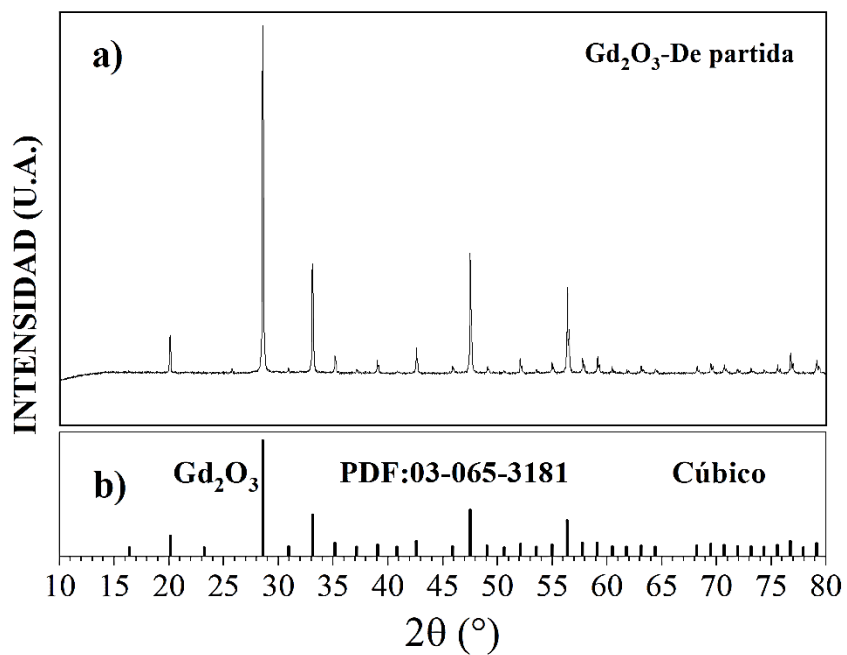


Figura 8-2 Patrón de DRX del Gd_2O_3 de partida a), Patrón de DRX del Gd_2O_3 obtenido del PDF:03-065-3181 de la base de datos del ICDD b).

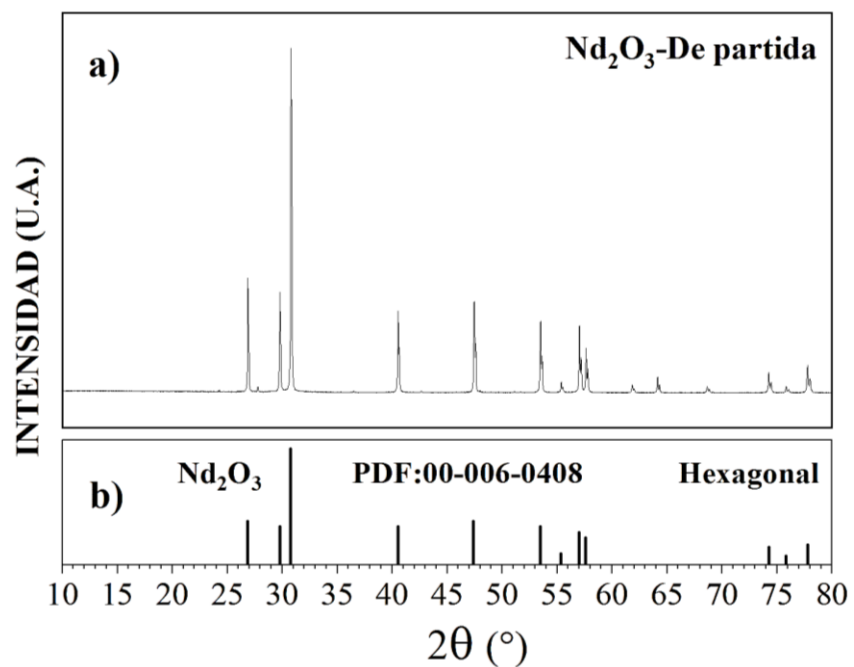


Figura 8-3 Patrón de DRX del Nd_2O_3 de partida a), Patrón de DRX del Nd_2O_3 obtenido del PDF:00-006-0408 de la base de datos del ICDD b).

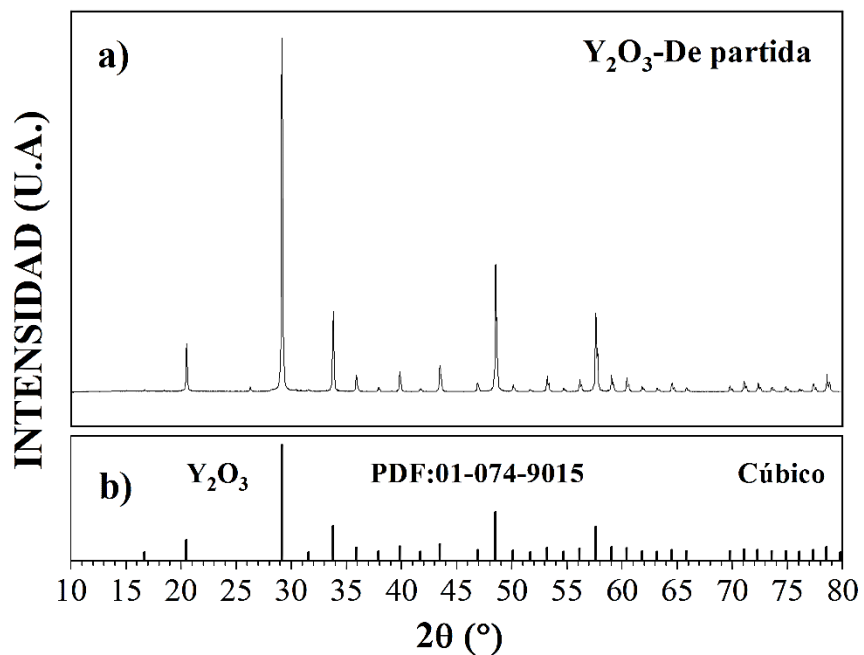


Figura 8-4 Patrón de DRX del Y_2O_3 de partida a), Patrón de DRX del Y_2O_3 obtenido del PDF:01-074-9015 de la base de datos del ICDD b).

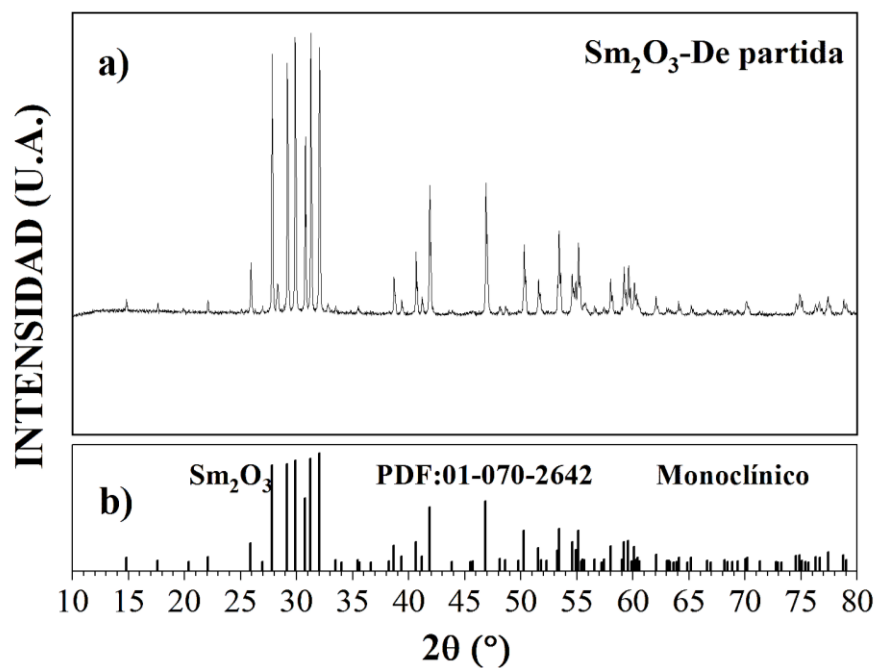


Figura 8-5 Patrón de DRX del Sm_2O_3 de partida a), Patrón de DRX del Sm_2O_3 obtenido del PDF:01-070-2642 de la base de datos del ICDD b).

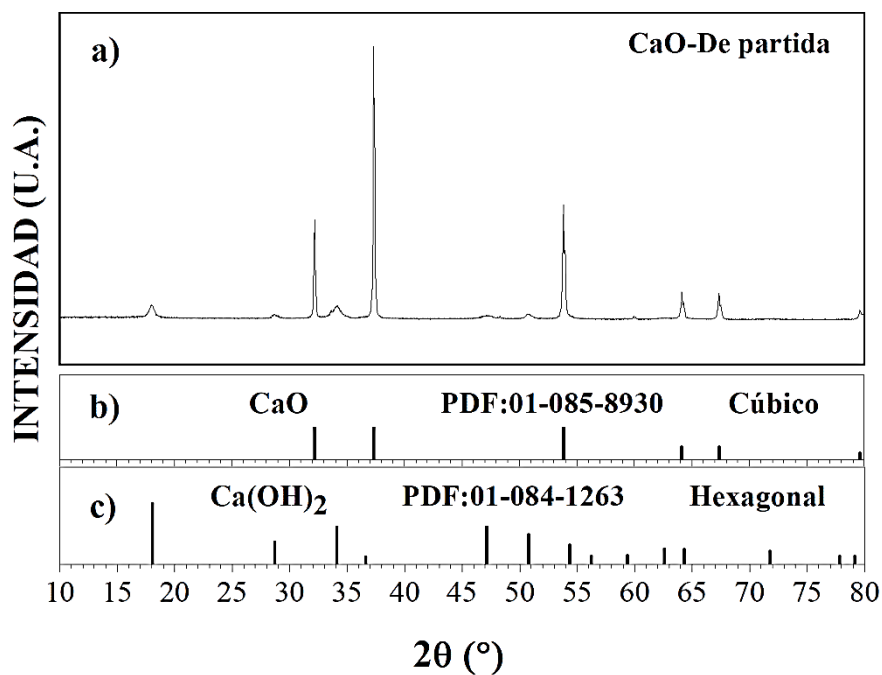


Figura 8-6 Patrón de DRX del CaO de partida a), Patrón de DRX del CaO obtenido del PDF:01-085-8930 de la base de datos del ICDD b), Patrón de DRX del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenido del PDF:01-084-1263 de la base de datos del ICDD c).

8.2 Evolución de la síntesis: Molienda mecánica y tratamiento térmico

A partir de esta sección la discusión se enfoca en los resultados obtenidos para los materiales del sistema $Ce_{1-x}(Gd_{1/5}Nd_{1/5}Y_{1/5}Sm_{1/5}Ca_{1/5})_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24$ y 0.28). Se presenta la revisión de la evolución de la composición X16, elegida como representativa del resto de composiciones; además se realiza una comparativa de todas las composiciones al ser tratadas térmicamente a 1200°C , y adicionalmente, se presenta la influencia del tiempo de molienda mecánica en la composición X28 al ser tratada térmicamente también a 1200°C .

En la **Figura 8-7**, se muestran los difractogramas de rayos X que registran la evolución durante la síntesis de la composición X16. En el inciso a) se observan las reflexiones correspondientes al muestreo de 0 horas, que consistió en una mezcla en mortero de ágata durante 15 minutos. En este patrón predominan claramente las reflexiones del CeO_2 , sin que se aprecien otras señales significativas a simple vista. No obstante, en la magnificación del recuadro de la derecha puede distinguirse una señal alrededor de $2\theta \sim 29$, indicada con una flecha. Dicha señal podría corresponder al pico principal tanto del óxido de neodimio como del óxido de itrio, ya que los planos (002) y (222) respectivos se ubican en dicho ángulo.

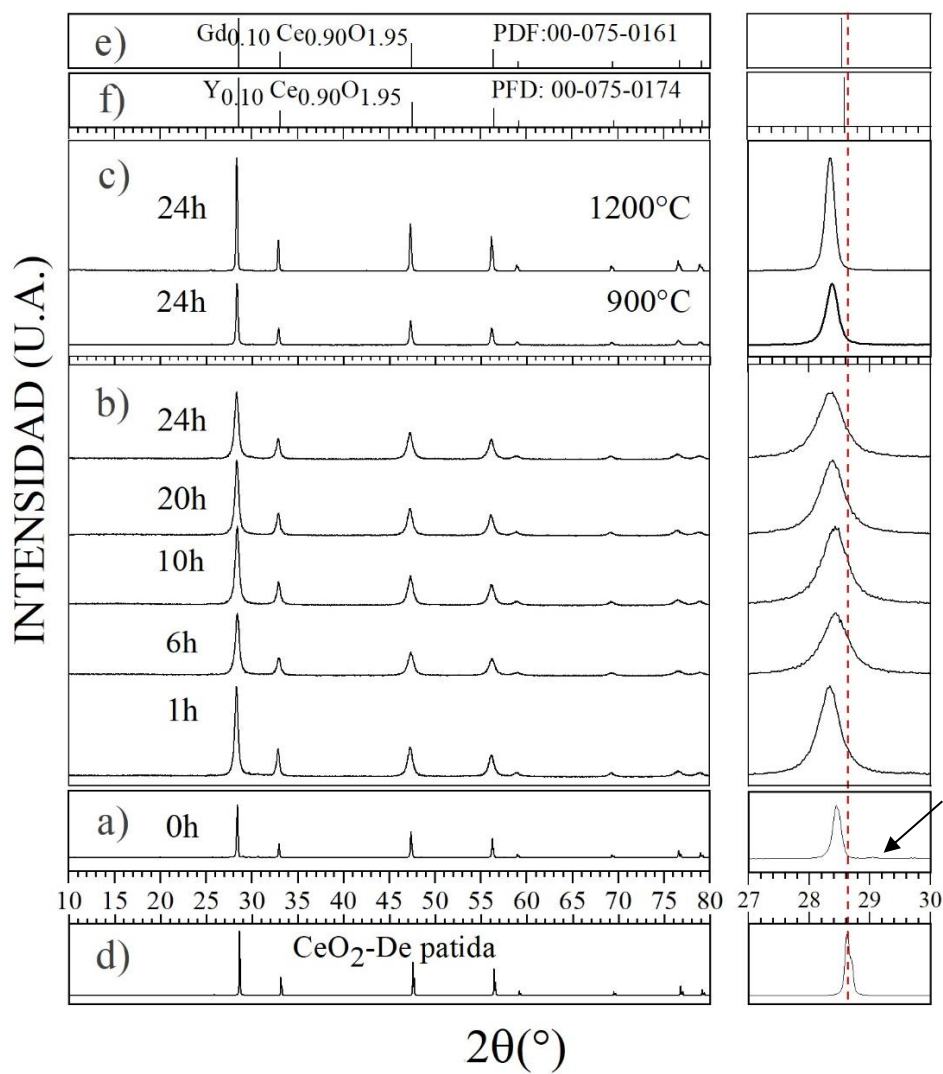


Figura 8-7 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X16. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f) 10CDY.

En el inciso b) se presentan las señales de DRX de los muestreos realizados a tiempos de molienda de 1, 6, 10, 20 y 24 horas, en donde se observa, primeramente la presencia de señales de difracción ensanchadas y de baja intensidad, producto de la deformación de la red cristalina, y además de manera general un desplazamiento de las señales desde ángulos 2θ mayores hacia ángulos menores, lo cual es un indicativo de la reacción entre los óxidos de partida, dado que un desplazamiento hacia menores ángulos 2θ , es un indicio de un incremento en el parámetro de red de una estructura, por lo que, al introducir en la red cristalina iones con un radio iónico mayor al del ion huésped, es esperable que éste parámetro se vea incrementado.

Lo anteriormente mencionado, puede ser apreciado con mayor claridad en el inciso c) de la figura, en donde se puede notar de manera más marcada dicho desplazamiento de las señales, esto se debe a que el tratamiento térmico de estos materiales a temperaturas de 900 y 1200°C promueve el ordenamiento de la estructura cristalina, lo cual puede verse reflejado en señales de difracción más definidas e intensas. Adicionalmente en los incisos d), e) y f), se muestran los patrones utilizados como referencia, tanto de la ceria de partida como de los materiales 10CDG y 10CDY respectivamente, estos fueron elegidos como referencia puesto que los iones Y^{3+} y Gd^{3+} presentan un valor de radio iónico intermedio entre el resto de los cationes sustituyentes.

Este mismo comportamiento fue observado en el resto de las composiciones, los difractogramas correspondientes a estas se muestran a continuación de la **Figura 8-8** a la **Figura 8-14**.

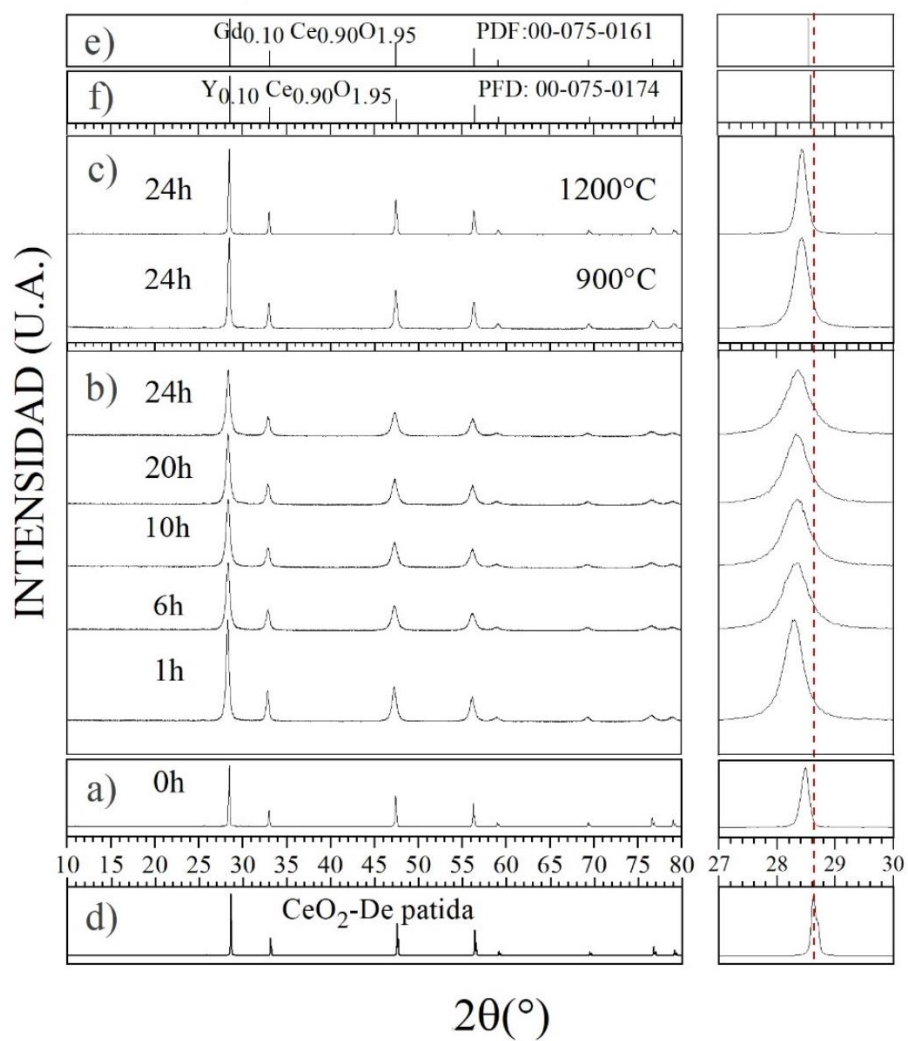


Figura 8-8 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X04. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900y1200°C, d) CeO₂ de partida, e) 10CDG, f)10CDY.

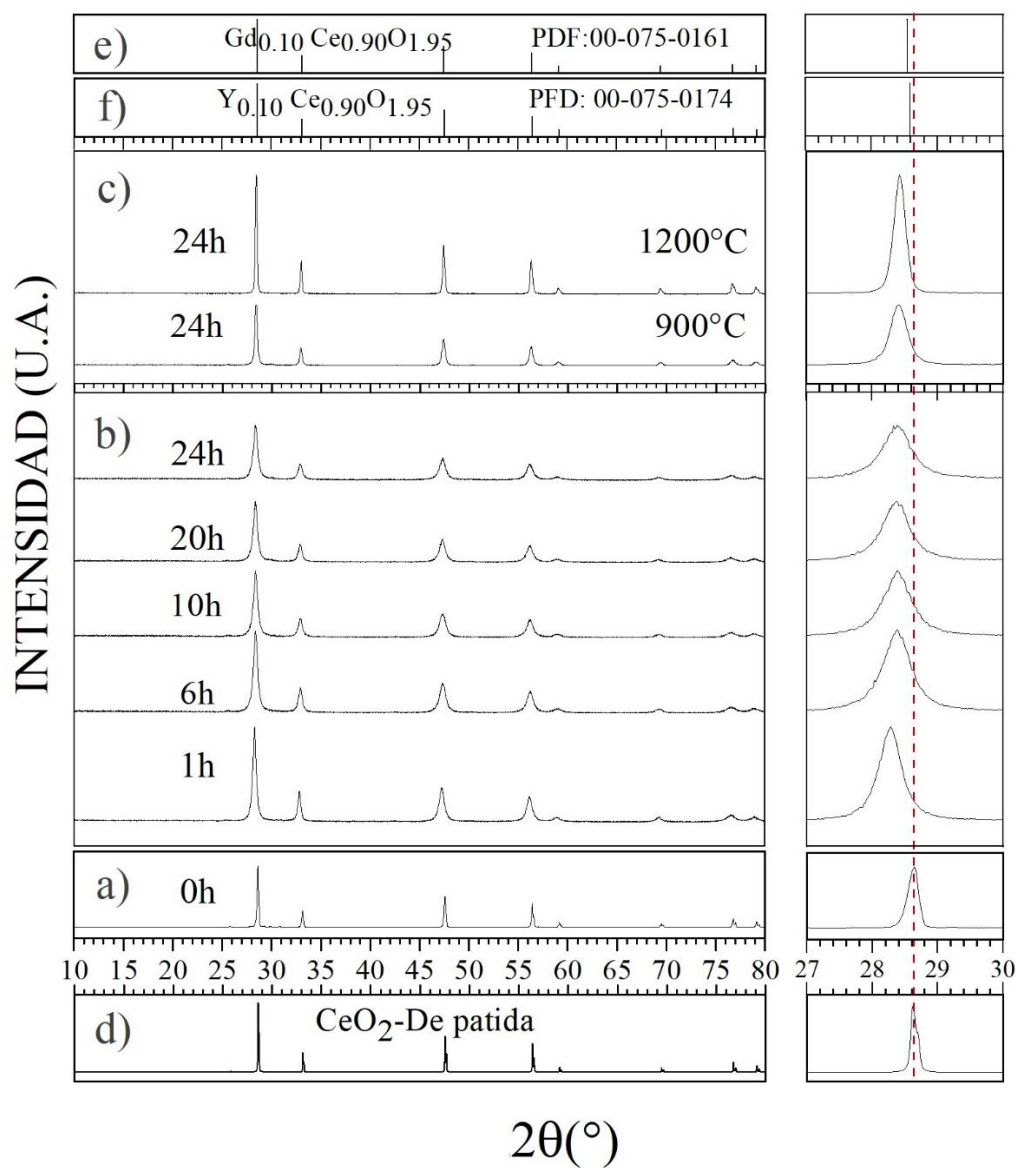


Figura 8-9 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X08. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO₂ de partida, e) 10CDG, f) 10CDY.

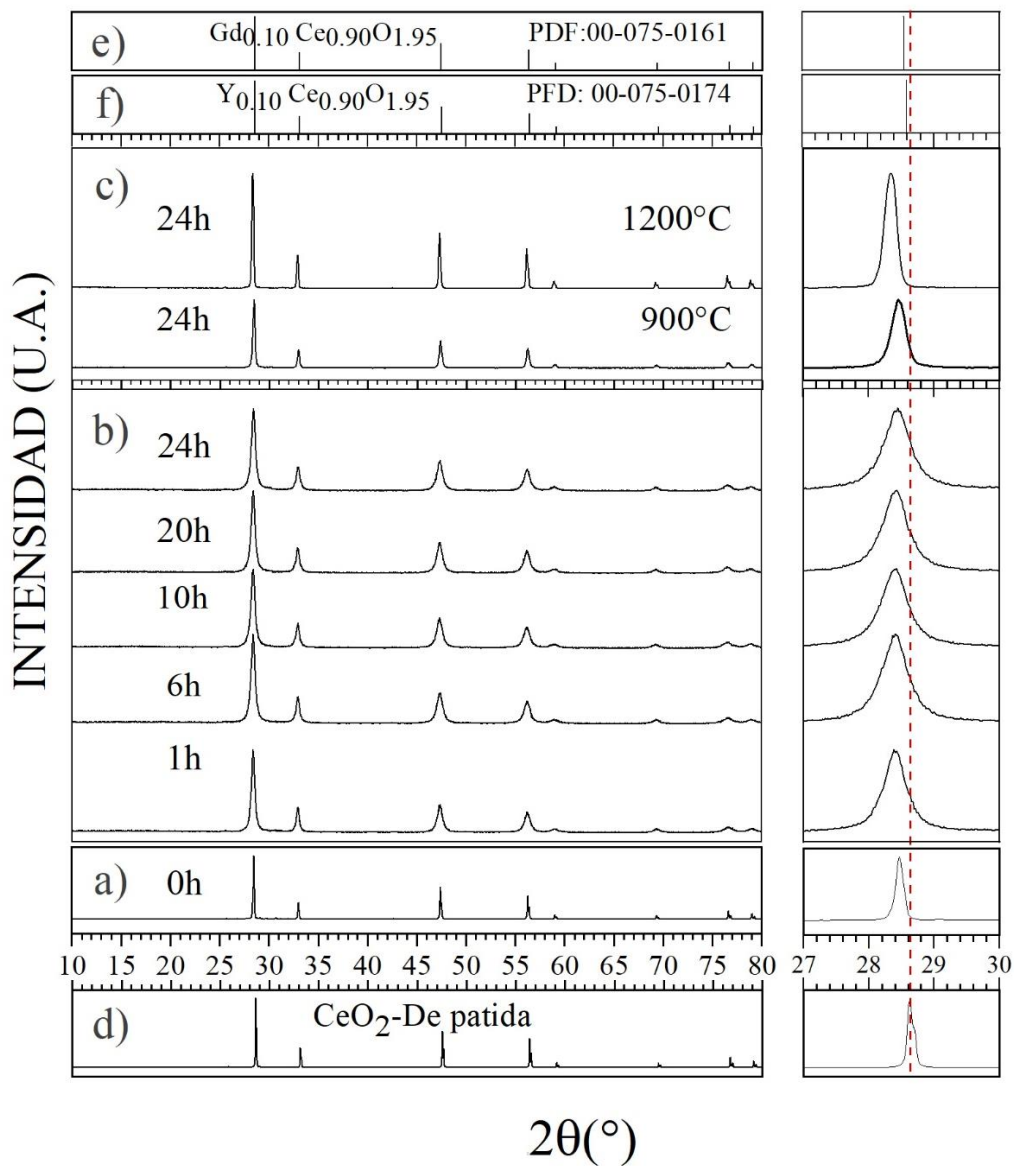


Figura 8-10 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X12. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f) 10CDY.

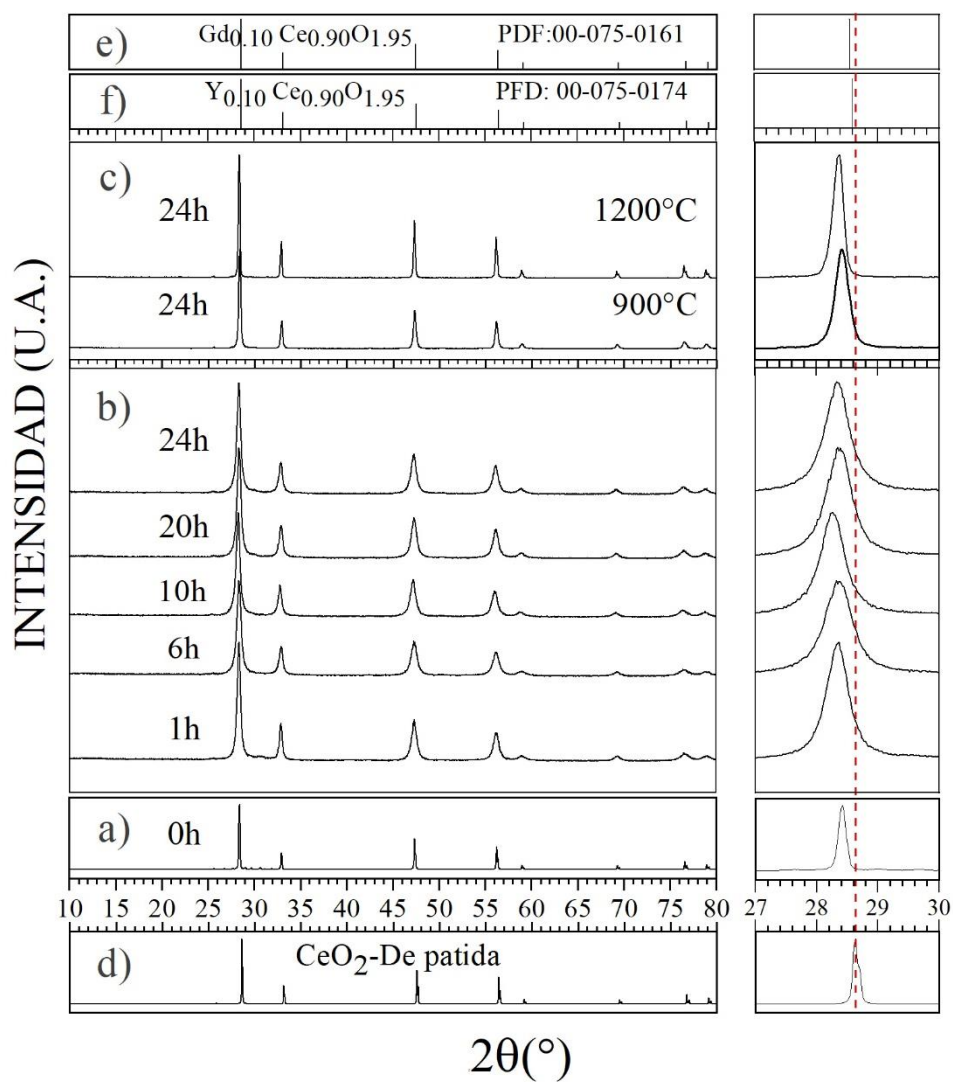


Figura 8-11 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X20. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 -De partida, e) 10CDG, f) 10CDY.

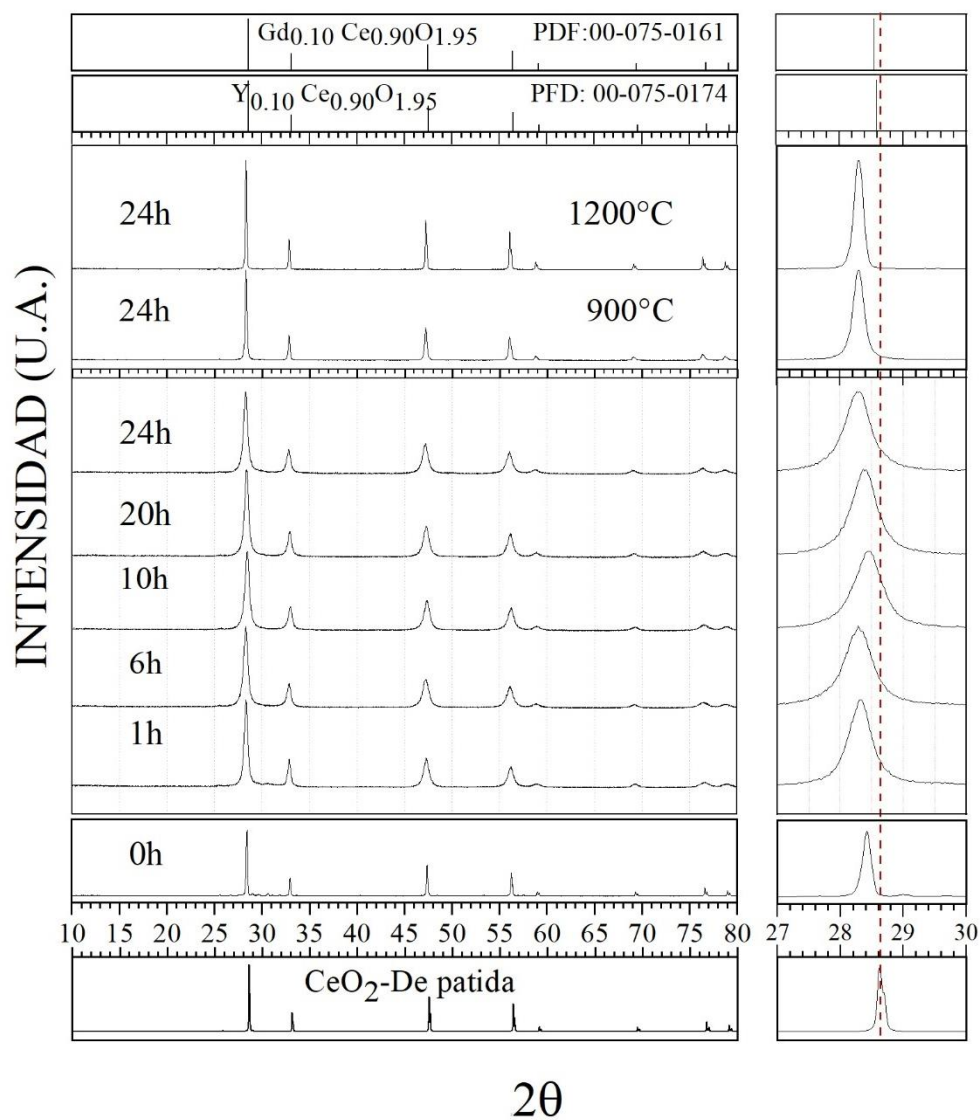


Figura 8-12 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X24. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO₂ de partida, e) 10CDG, f) 10CDY.

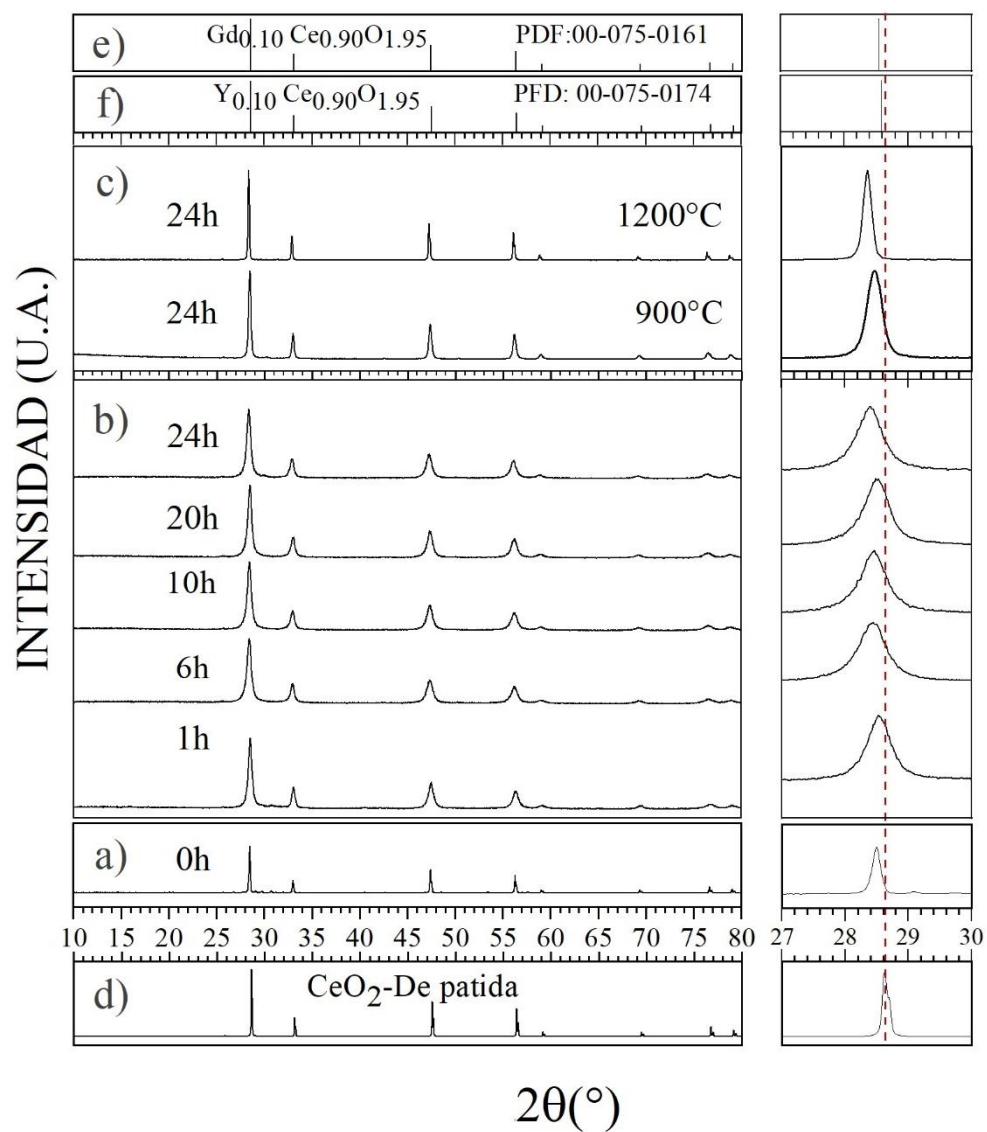


Figura 8-13 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X28. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO₂-De partida, e) 10CDG, f) 10CDY.

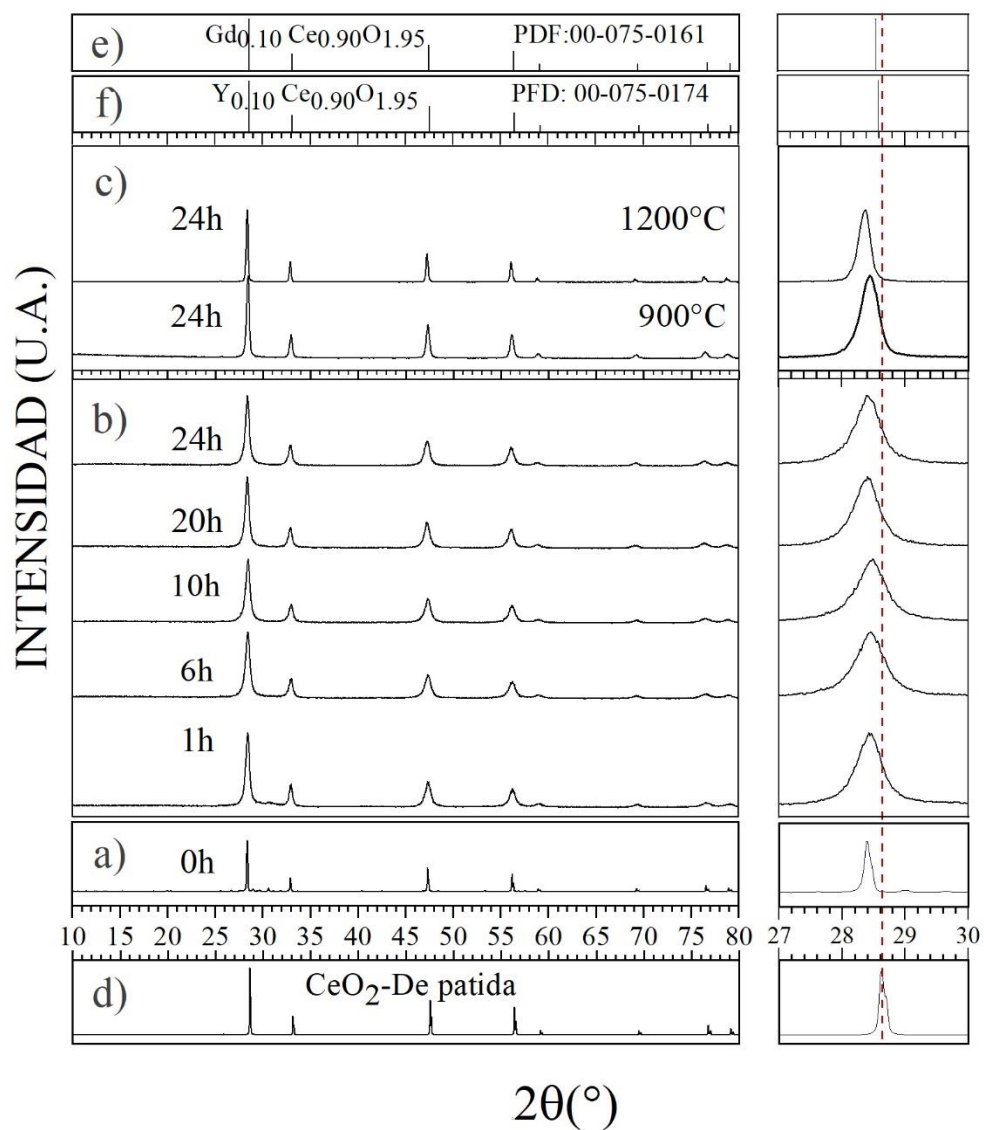


Figura 8-14 Patrones de DRX de la evolución durante la síntesis de la composición X28-C. a) muestra de 0 horas, b) muestreos a 1, 6, 10, 20 y 24 horas, c) tratamiento térmico a 900 y 1200°C, d) CeO_2 de partida, e) 10CDG, f) 10CDY.

8.2.1 Materiales tratados térmicamente a 1200°C

En esta sección se discute la **Figura 8-15**, en la cual se concentran, con fines comparativos, las señales obtenidas por DRX de todas las composiciones sintetizadas, se presentan los valores de los parámetros de red correspondientes a cada composición calculados a partir de sus posiciones 2θ , por medio de la ecuación de Bragg, la cual será mostrada con mayor detalle más adelante. Adicionalmente en el lado derecho de la figura, se muestran las magnificaciones de la señal principal de cada patrón y una línea de referencia para facilitar la observación de desplazamientos. Estos patrones de DRX también son comparados con el patrón de referencia del ICDD para la ceria pura, el cual se encuentra en la parte inferior de la misma.

Se puede observar en todos los casos las señales características de una estructura de tipo fluorita, lo cual es indicativo de la obtención de materiales monofásicos en todas las composiciones por medio de la incorporación de los cationes sustituyentes dentro de la red cristalina del catión huésped. Las señales estrechas indican un incremento en la cristalinidad del material, y además, se puede notar que al incremento en el porcentaje de sustitución del catión principal le corresponde un aumento en los valores de parámetro de red de los materiales, lo cual puede notarse en las magnificaciones del lado derecho de la reflexión principal por el desplazamiento de ésta hacia ángulos 2θ menores conforme se incrementa el porcentaje de sustitución. Esto evidencia la incorporación de estos cationes dentro de la red cristalina puesto que todos los cationes sustituyentes cuentan con un radio iónico mayor al del Ce^{4+} y su introducción en dicha red traen como consecuencia su expansión. La formación de una sola fase con alto grado de cristalinidad, así como un incremento en el valor de parámetro de red resultan beneficiosos para la aplicación de estos materiales como conductores iónicos puesto que facilitan el tránsito de estos iones como el del O^{2-} a través de su estructura cristalina.

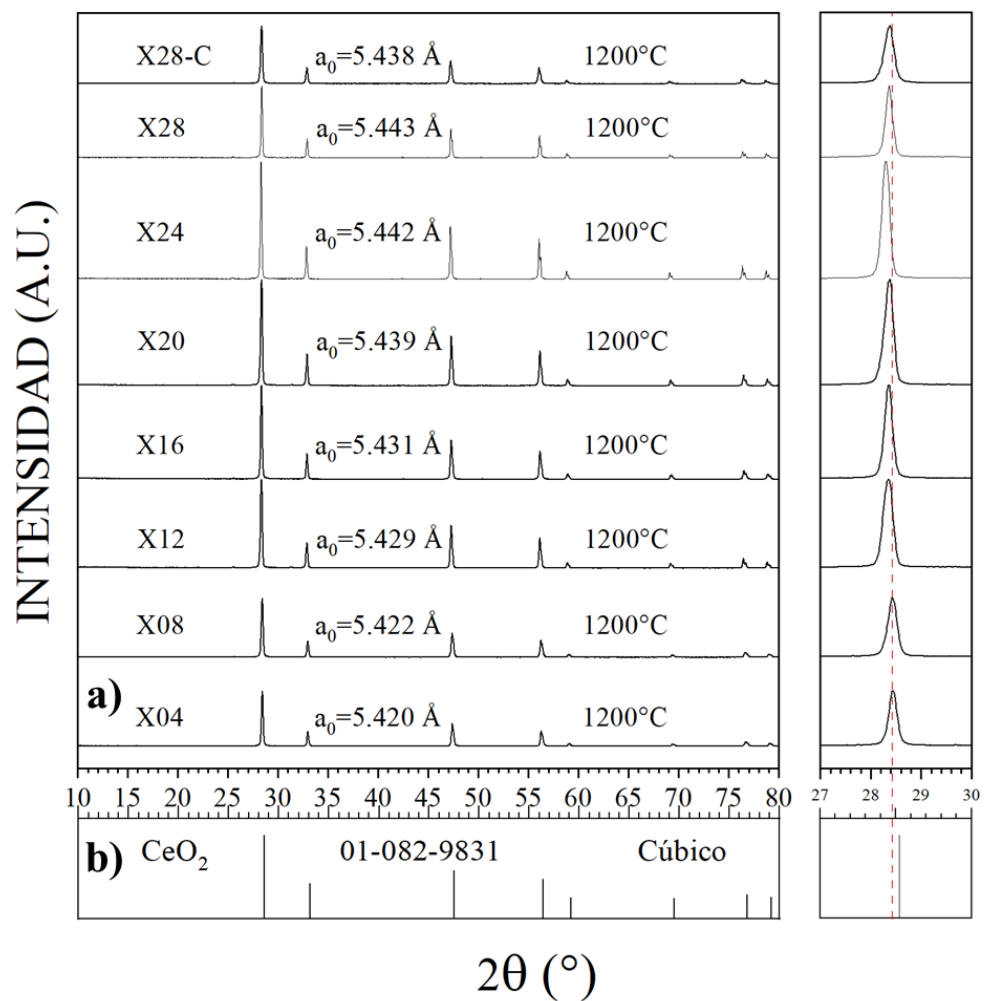


Figura 8-15 a) Comparación de las composiciones X04 a X28-C tratadas térmicamente a 1200°C, b) patrón de referencia del CeO₂ puro obtenido del ICDD.

8.2.2 Efecto del tiempo de molienda mecánica en los materiales tratados térmicamente

En la **Figura 8-16** se presentan los patrones de difracción de rayos X de la composición X28 tras molienda mecánica de 1 y 24 h, seguida de tratamiento térmico a 1200 °C.

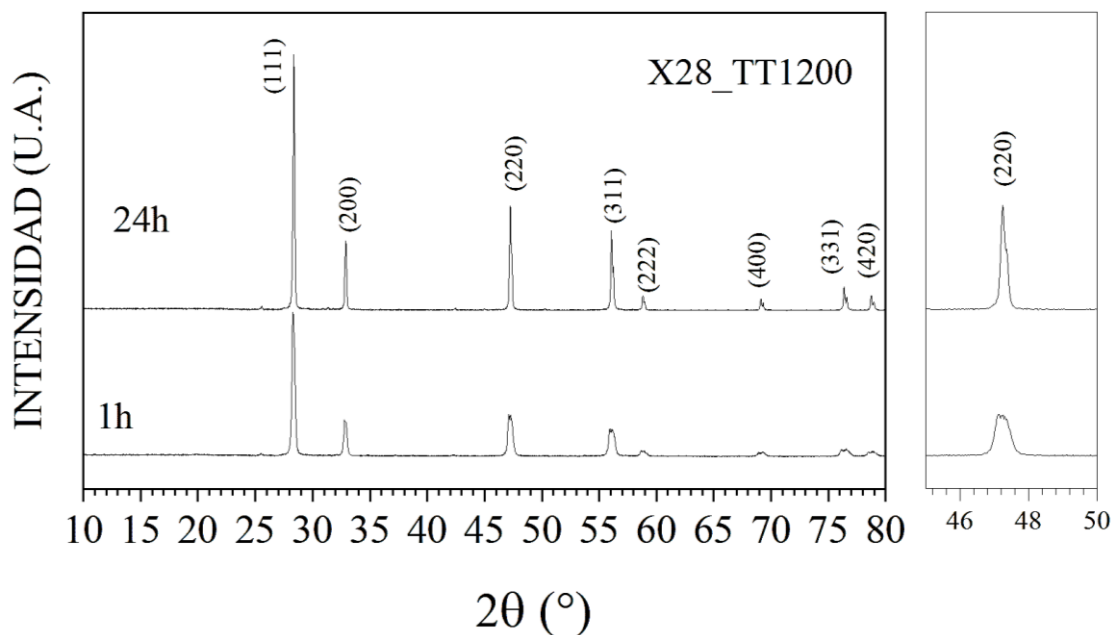


Figura 8-16 Comparación de muestras de la composición X28 con 1 y 24 horas de molienda mecánica tratadas térmicamente a 1200°C.

El patrón correspondiente a 1 h muestra picos notablemente ensanchados y de menor intensidad, mientras que la muestra molida 24 h exhibe reflexiones más estrechas y de mayor intensidad, lo que evidencia un aumento de cristalinidad y orden atómico tras mayor tiempo de molienda. En la ampliación del gráfico en la zona que corresponde al pico (220), $2\theta = 46^\circ$ - 50° , se aprecia con claridad la diferencia en forma y posición entre ambas reflexiones. Con base en lo anterior se puede inferir que 1 h de molienda no aporta la energía necesaria para completar la cristalización de las fases deseadas a 1200 °C, puesto que la molienda de 24 h favorece la cristalización de una estructura más ordenada y bien definida.

8.3 Densidad

Para determinar el porcentaje de densificación de los materiales obtenidos, se calculó la densidad relativa considerando valores de densidad teórica y experimental. La densidad teórica se obtuvo a partir del parámetro de red calculado mediante DRX de polvos tratados térmicamente a 1200°C, considerando los pesos atómicos, tipo y número de átomos por celda unitaria. Mientras que la densidad experimental se determinó aplicando el método de Arquímedes con agua destilada como medio de inmersión.

Es crucial caracterizar el grado de densificación de estos materiales por su relevancia para dos aplicaciones principales: como electrolitos sólidos y como recubrimientos de barrera térmica. Para los electrolitos sólidos, se requiere una alta densificación que minimice la porosidad, ya que esto favorece la conductividad iónica a través del material. Por el contrario, para los recubrimientos de barrera térmica es beneficioso un mayor grado de porosidad, lo que mejora sus propiedades aislantes. Este efecto se explica porque el aire atrapado en los poros presenta una muy baja conductividad térmica, de alrededor de 0.025 W/m K [79].

Densidad teórica

El valor de la densidad de un material es la relación entre la cantidad de materia, es decir su masa, y el espacio ocupado por la misma, para llevar a cabo el cálculo de la densidad teórica de cada composición de estudio, para la determinación del término correspondiente a la masa se utilizó información referente a la cantidad y tipo de átomos presentes en la estructura cristalina y la masa atómica de los mismos, mientras que a lo que respecta al término correspondiente al volumen, se utilizó el valor del volumen de celda unidad y el número de abogadro (6.023×10^{23}); esta relación se encuentra expresada en la Ecuación 8.1.

$$\rho_{teórica} = \frac{no. de átomos * masa atómica}{V_{Celda\ Cúbica} * NA} \quad \text{Ecuación 8.1}$$

$$V_{Celda\ Cúbica} = a_0^3 \quad \text{Ecuación 8.2}$$

Dentro de la información utilizada para la realización del cálculo de densidad teórica de un material determinado, es necesario el cálculo del volumen de la celda unidad que conforma su estructura cristalina, para esto se utiliza la información referente a las posiciones en los

ángulos 2θ de las reflexiones obtenidas por el análisis por DRX y la longitud de onda de la radiación utilizada en el análisis, $\text{Cu K}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ para este caso. Esto se debe a que por medio de la ecuación de la ley de Bragg, Ecuación 8.3, es posible determinar la distancia interplanar de la estructura cristalina, y a consecuencia, obtener el parámetro de red correspondiente a la celda unidad de la misma, dado que existe una relación geométrica entre el distanciamiento interplanar y el valor del parámetro de red, dicha relación dada para una celda cúbica se encuentra expresada en la Ecuación 8.4; en la **Figura 8-17** se muestra la identificación de los índices de Miller correspondientes a los planos correspondientes a la estructura tipo fluorita de la composición X08 así como la determinación de su posición en ángulos 2θ , dicha información es posteriormente utilizada para realizar los cálculos correspondientes.

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad \text{Ecuación 8.3}$$

$$a_0 = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Ecuación 8.4}$$

Para la determinación de la densidad teórica de los materiales presentados en este estudio, se calculó el valor del parámetro de red a_0 , al tomar en cuenta que la estructura del tipo fluorita es una celda cúbica con un arreglo FCC de cationes de Ce^{4+} , en la que los iones O^- se encuentran en el interior de esta posicionados en sus sitios tetraédricos.

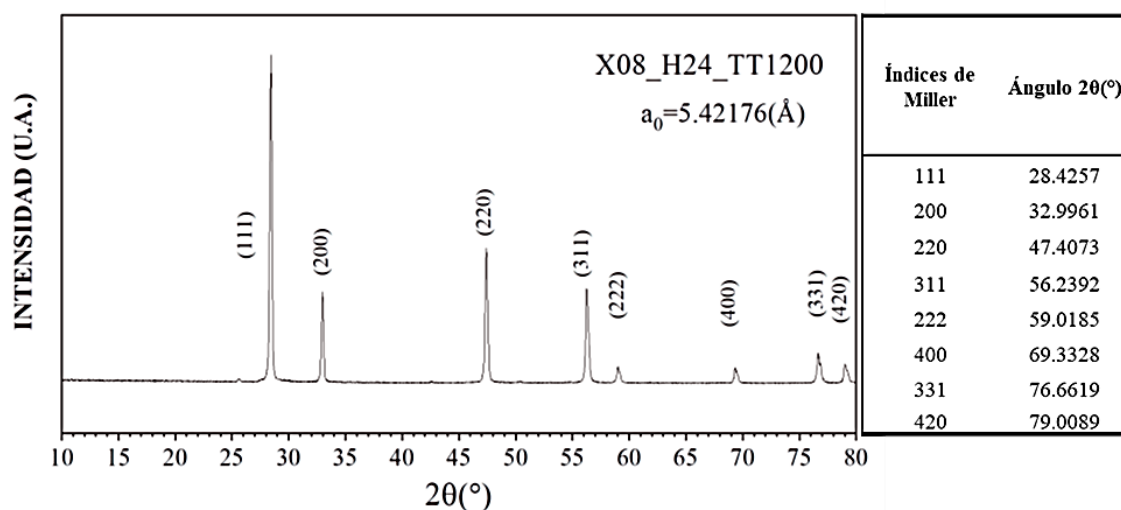


Figura 8-17 Patrón de DRX de la composición X08 tratada térmicamente a 1200°C durante 6 horas. Con la identificación de sus planos característicos con índices de Miller.

Densidad real

Una vez obtenidas pastillas de cada composición, y después de sinterizadas a una temperatura de 1200°C durante 6 horas, se determinó su densidad a partir del principio de Arquímedes, que establece que un cuerpo sumergido total o parcialmente en un fluido flotará, se hundirá o permanecerá en equilibrio dependiendo de la relación entre la densidad del cuerpo y la densidad del fluido.

El procedimiento para analizar una pastilla comenzó con el pesaje de esta en estado completamente seco. A continuación, la pastilla fue sumergida en agua destilada (con el propósito de evitar interacciones químicas entre impurezas del agua y la superficie del material, además de aprovechar los valores conocidos de densidad del agua a distintas temperaturas, relevantes para los cálculos finales). La pastilla se colocó sobre una rejilla sostenida por un soporte conectado directamente a una báscula, lo que permitió medir su peso mientras estaba sumergida en el agua. Esto permitió obtener el peso de la pastilla una vez que el aire en su interior fue desplazado al llenarse las posibles porosidades con agua. Los datos obtenidos de peso seco y peso húmedo, junto con las densidades conocidas del aire y del agua, se utilizaron para determinar la densidad real, experimental o aparente de las pastillas sinterizadas mediante la Ecuación 6.11.

Densidad relativa

Finalmente, la densidad relativa de un material hace referencia al porcentaje de la densidad teórica alcanzado al someter al mismo a un proceso de sinterizado, para lo cual se utiliza la información obtenida a partir de los cálculos de densidad teórica y de densidad aparente para determinar en cuánta magnitud la segunda se aproxima a la primera, este valor resulta de utilidad como criterio para la selección de un material como electrolito sólido o como TBC. Este valor de densidad puede calcularse mediante la relación expresada en la Ecuación 6.11.

A continuación, en la

Tabla 8-1 se concentran los valores de parámetro de red a_0 , densidad teórica, densidad real y densidad relativa obtenidos para todas las muestras sinterizadas.

Tabla 8-1 Parámetro de red a_0 y densidad teórica, real y relativa de las pastillas sinterizadas a 1200°C de todas las composiciones.

Composición	a_0 (Å)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm ³)	ρ_{real} (g/cm ³)	ρ_{relativa}
X04	5.4199	7.12	6.535	91.74%
X08	5.4218	7.06	6.718	94.31%
X12	5.4293	6.96	6.729	96.68%
X16	5.4312	6.91	6.610	95.62%
X20	5.4396	6.86	6.591	96.13%
X24	5.4420	6.76	6.496	96.09%
X28	5.4429	6.72	6.581	97.89%
X28-C	5.4379	6.96	6.576	94.49%

A partir de la información resumida en la **Tabla 8-1**, pueden hacerse algunas aseveraciones. En primer lugar, se observa un incremento en el parámetro de red a medida que aumenta el grado de sustitución, desde la muestra X04 hasta la X28. Este comportamiento se atribuye a la incorporación de iones con mayor radio iónico que el del catión huésped Ce^{4+} en la red cristalina. En contraste, la muestra X28-C, a pesar de tener el mismo nivel de sustitución que la X28, presenta una disminución en dicho parámetro, lo cual podría deberse a la ausencia del ion Ca^{2+} , el cual posee el mayor radio iónico entre los sustituyentes considerados. Como resultado, la red cristalina en la X28-C no se expande en la misma medida que en la muestra X28.

Este efecto también se refleja en los valores de densidad teórica. Al aumentar el parámetro de red a_0 , se incrementa el espacio entre los iones, es decir, se reduce la proporción del volumen ocupado, lo que se traduce en una disminución de la densidad teórica en las muestras de X04 a X28. Sin embargo, en la muestra X28-C, este valor aumenta, lo cual es coherente con la reducción del parámetro de red previamente mencionada.

En cuanto a la densidad real, obtenida por el método de Arquímedes, esta fluctúa sin una tendencia lineal evidente. No obstante, al calcular la densidad relativa de las pastillas sinterizadas, se aprecia un incremento conforme aumenta el contenido de iones dopantes, con

excepción de la muestra X28-C. La muestra X28 presenta la mayor densificación, lo cual puede atribuirse a que los dopantes de mayor radio iónico, particularmente el Ca^{2+} en mayor concentración, facilitan la difusión atómica durante el sinterizado. Por el contrario, la exclusión del Ca^{2+} en X28-C no solo reduce la expansión de la red, sino que elimina su papel como aditivo de sinterización, lo que resulta en una menor densidad relativa al dificultarse tanto los mecanismos de difusión a bajas temperaturas como la movilización de fronteras de grano a altas temperaturas.

Este comportamiento se representa gráficamente en la **Figura 8-18**, donde se comparan los valores de densidad relativa entre las diferentes composiciones, mostrando de forma visual las tendencias descritas.

Las muestras con densidades relativas entre 91-94% resultan adecuadas para aplicaciones que requieren cierto grado de porosidad. Esta característica mejora las propiedades aislantes por la baja conductividad térmica del aire atrapado en los poros (0.025 W/m K), lo cual es relevante para recubrimientos de barrera térmica. En contraste, los materiales con mayor densificación favorecen la conducción iónica, siendo preferibles para aplicaciones como electrolitos sólidos.

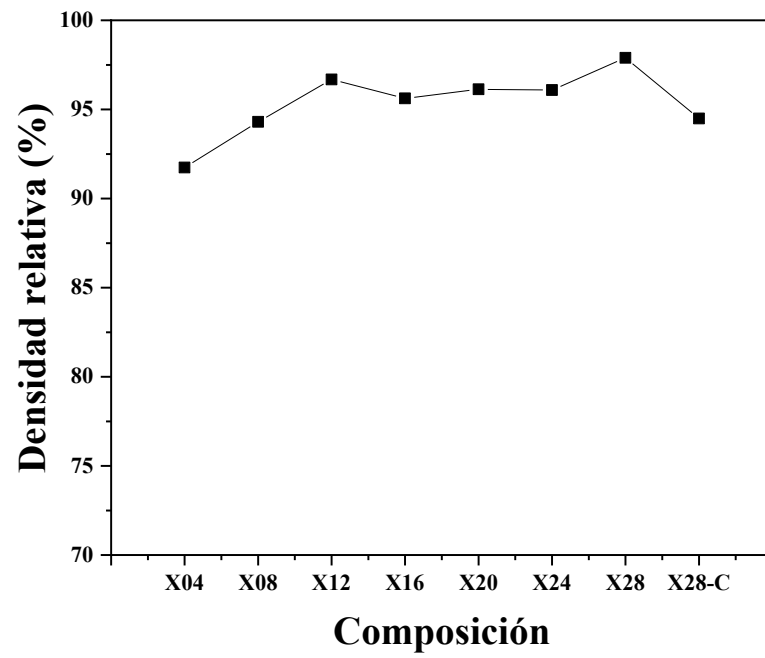


Figura 8-18 Gráfico comparativo de la densidad de las muestras sinterizadas a 1200°C.

8.4 Microscopía electrónica de barrido

En esta sección se desarrolla el análisis microestructural y se discuten los resultados extraídos a partir de las mediciones de tamaños de grano realizadas en micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

8.4.1 Evaluación cualitativa de microestructura de muestras sinterizadas

En primer lugar, en la **Figura 8-19** se muestran las imágenes de MEB correspondientes a las 8 composiciones propuestas en este trabajo, sinterizadas a 1200°C durante 6 horas, cada una identificada con su nomenclatura asignada. Las imágenes fueron obtenidas sobre superficies de fractura, a 20 kX, utilizando electrones secundarios.

Se puede notar la presencia de granos bien definidos con morfología poligonal, con tamaños irregulares y límites limpios en la mayoría de las muestras. Sin embargo, en las imágenes de las muestras X12, X20 y X24, se puede observar la presencia de partículas de menor tamaño en la superficie de los granos, es posible que estas partículas sean fases secundarias que se formaron por segregación de silicatos de calcio (CaO-SiO_2), segregaciones de este tipo han sido reportadas en otros trabajos en los que se incorporan óxidos como el MgO como aditivos de sinterización [80]. En el caso de las composiciones estudiadas en este trabajo, dichas segregaciones pueden originarse por la incorporación de CaO y su acción como secuestrante de impurezas de SiO_2 .

Se ha reportado la formación de películas delgadas de impurezas de SiO_2 en los bordes de grano en electrolitos basados en YSZ y CDG, incrementando la resistencia en esta zona, teniendo un impacto en detrimento de las propiedades eléctricas de estos materiales, como la conductividad iónica [81], [82]. La contaminación por Sílice es ubicua y puede introducirse inadvertidamente durante el proceso de fabricación. Dicho lo anterior, se ha reportado la incorporación de manera estratégica de MgO, CaO y SrO en electrolitos basados en CDG, que al reaccionar con las impurezas de SiO_2 , forman una fase secundaria menos perjudicial para las propiedades eléctricas [80], [83].

Se ha reportado la formación de una segunda fase intergranular de $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ cuando el dopaje con CaO es mayor al 5% mol en muestras de CDG con impurezas de SiO_2 , esto indica que una fracción del CaO adicionado no se solubiliza en la red principal, sino que funge como

captor de estas impurezas, formando una fase secundaria [84]. En las micrografías de este trabajo se detecta evidencia limitada de dichas segregaciones en algunas composiciones; la cantidad observada es mínima y no se aprecia que afecte de manera apreciable las propiedades eléctricas medidas, además, para confirmar su presencia y cuantificar su extensión se requiere un análisis químico puntual. Dado su carácter reducido, esta observación no invalida las muestras para evaluación funcional.

Continuando la observación cualitativa, en algunas zonas puntuales de la microestructura se identifican porosidades cerradas y aisladas, coherentes con los valores de densificación medidos ($<98\%$) y con densidades típicamente en torno al 95% , valor que se considera bueno (densidades por encima del 90% son habitualmente aceptables). Estas porosidades localizadas indican que, bajo las condiciones aplicadas ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h), no se alcanzó una densificación total de las pastillas, sin que ello comprometa la idoneidad de las muestras para evaluación funcional.

Adicionalmente, vale la pena destacar la diferencia entre las imágenes correspondientes a las muestras X28 y X28-C, en donde se puede notar claramente una menor presencia de porosidades y mayor crecimiento de granos en la primera, evidenciando el efecto en la microestructura de la adición de CaO en las composiciones, disminuyendo la temperatura a la que se produce la densificación de estos materiales tanto por difusión (bajas temperaturas) como por movilización de las fronteras de grano (crecimiento de granos a altas temperaturas) [82].

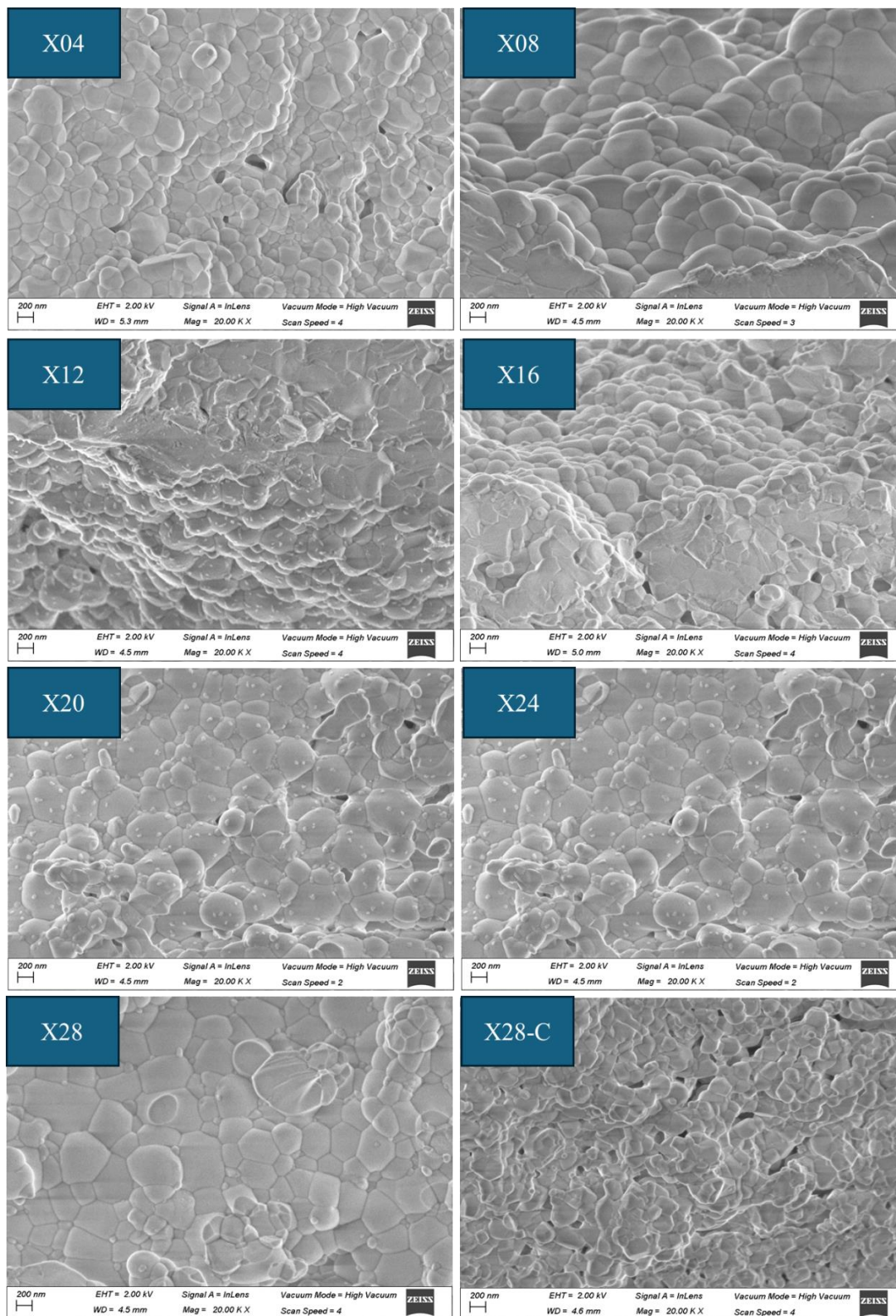


Figura 8-19 Micrografías a 20 kX obtenidas por MEB de superficies de fractura los materiales de estudio, sinterizados a 1200°C durante 6 h.

8.4.2 Análisis estadístico de tamaños de grano

Para complementar las observaciones realizadas a las micrografías, se analiza a continuación el tamaño de grano medido mediante el software ImageJ utilizando imágenes de MEB a diferentes aumentos. Las mediciones se basaron en el método de intercepción lineal ASTM E112, con la diferencia de que cada grano interceptado fue medido individualmente con diferentes orientaciones.

En la **Tabla 8-2** se concentra la información estadística más relevante en lo que a tamaños de grano se refiere. Así mismo, en la **Figura 8-20** se muestran las curvas de distribución de tamaños de grano (N=250 por muestra). Primeramente, se puede clasificar las muestras en aquellas que presentan granos finos, como las muestras X04 y X28-C con un tamaño de grano promedio de 0.196 y 0.135 μm respectivamente, debido probablemente al bajo porcentaje de dopaje y de aditivo de sinterización en el caso de la primera, y de la ausencia de dicho aditivo para el caso de la segunda; es posible distinguir un comportamiento microestructural diferente en ambas ya que mientras X28-C exhibe una dispersión moderada (CV = 42.4%) con una diferencia media-mediana de 0.010 μm , la muestra X04 muestra mayor heterogeneidad (CV = 48.8%) y una asimetría más pronunciada (diferencia media-mediana de 0.012 μm). La **Figura 8-20** permite visualizar simultáneamente la ubicación (media/mediana), la dispersión (ancho de la curva) y la asimetría de cada muestra, complementando los valores numéricos presentados en la **Tabla 8-2**.

Tabla 8-2 Datos estadísticos de tamaño de grano de las muestras (N = 250 por muestra).

Muestra	Media (μm)	Mediana (μm)	Desviación Estándar (μm)	Coefficiente de Variación (CV)	Diferencia Media-Mediana (μm)
X04	0.1960	0.1842	0.09558	0.4878	0.0118
X08	0.3483	0.3475	0.10223	0.2936	0.0008
X12	0.2748	0.2575	0.10626	0.3867	0.0173
X16	0.2489	0.2400	0.07085	0.2847	0.0089
X20	0.2984	0.2970	0.07037	0.2358	0.0014
X24	0.3729	0.3572	0.12077	0.3239	0.0157
X28	0.3377	0.3180	0.14057	0.4163	0.0197
X28-C	0.1349	0.1252	0.05726	0.4245	0.0097

Es importante mencionar esto ya que a pesar de que X04 y X28-C presentan los tamaños de grano más finos, X04 resultó con tamaños de grano más variables, caso contrario de la X28-C en donde se observa mayor homogeneidad en los mismos. En la **Figura 8-20**, la curva correspondiente a X28-C luce pronunciada y estrecha, mientras que X04 presenta una curva más extendida hacia la derecha.

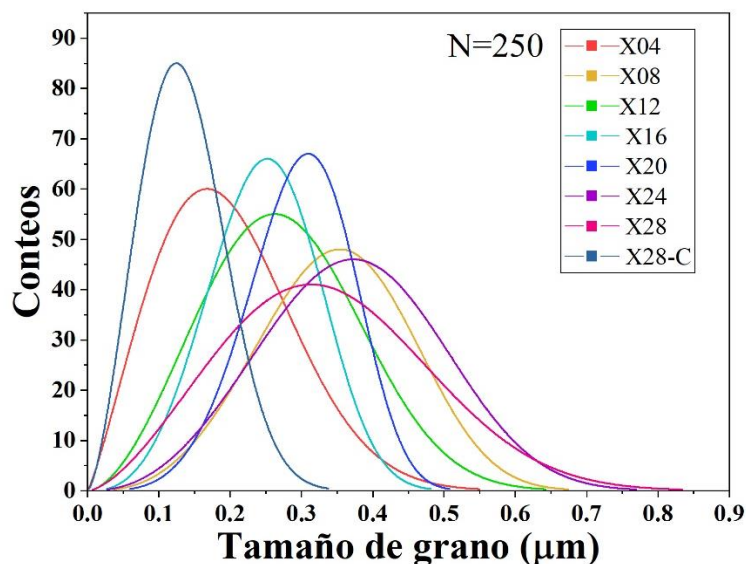


Figura 8-20 Curvas de distribución de tamaños de grano (μm), $N=250$.

Para el caso de los granos con un tamaño intermedio, estos son presentados por las muestras X16, X12 y X20, con tamaños promedio de 0.249, 0.275 y 0.298 μm respectivamente. X20 destaca por ser la más homogénea de estas, con un coeficiente de variación de 23.6% y una diferencia media-mediana de $\sim 0.001 \mu\text{m}$, indicando una distribución casi completamente simétrica; en contraste, X12 presenta la mayor dispersión en este grupo puesto que su coeficiente de variación es de 38.6% y la diferencia entre su media y mediana es de 0.017 μm indicando un crecimiento de grano menos uniforme durante el sinterizado. La simetría y estrechez de X20 puede observarse en la **Figura 8-20**, lo que corrobora su bajo CV y la proximidad entre media y mediana.

Las muestras X28, X08 y X24 presentan los granos más gruesos, con un tamaño promedio de 0.338, 0.348 y 0.373 μm respectivamente. X08 muestra una notable homogeneidad con

un CV=29.3% y una diferencia media-mediana prácticamente nula, de 0.0008 μm , indicando una distribución simétrica; mientras que X28 combina una alta dispersión (CV=41.7%) y una marcada asimetría positiva (diferencia media-mediana de 0.020 μm) sugiriendo la presencia de granos excepcionalmente grandes afectando la distribución. Esto último puede ser observado en la **Figura 8-20**, en donde aprecia la presencia de una meseta en el rango de tamaños menores.

Los tamaños de grano obtenidos en estos materiales son comparables con los presentados en otros trabajos, por ejemplo, se han reportado materiales basados en CDG con tamaños promedio de grano de 0.75 μm al ser sinterizados a 1400°C [81], otros con 0.29 μm con sinterización a 1200°C y 0.64 μm con sinterización a 1300°C [80]; así mismo, se ha reportado la síntesis de materiales basados en zirconia con tamaños de grano de alrededor de $\sim 3 \mu\text{m}$ [82]. En lo que respecta al equipo de trabajo, Puente-Martínez y col. [68] reportó la síntesis de materiales basados en ceria dopada con disprosio, sinterizada a 1200 y 1350°C con tamaños de grano menores a 0.5 μm , mientras que Díaz-Guillén y col.[10] reportó tamaños de 1-5 μm en materiales basados en ceratos de itrio con sustituciones de zirconia.

En general los granos presentados por los materiales propuestos en este trabajo presentan un tamaño promedio menor a 0.5 μm , lo cual puede deberse a una serie de factores como lo es la temperatura de sinterización (1200°C), a la cual se puede obtener una densificación exitosa (entorno al 95%) pero gobernada en mayor medida por un proceso de difusión a través de los límites de grano (de baja temperatura) [82], en lugar de una densificación por migración de fronteras de grano, la cual ocurre a mayores temperaturas y es la responsable del crecimiento de los granos. En lo referente a óxidos de alta entropía, la incorporación de múltiples cationes con diferentes tamaños y masas atómicas genera un desorden de masa y deformación reticular [33], [85], este desorden estructural a nivel local, aunque permite la formación de una fase única y estabiliza termodinámicamente el material a altas temperaturas, tiene un costo cinético significativo, produciendo un efecto conocido como difusión lenta, la cual dificulta la migración de los límites de grano y el transporte de masa necesario para el crecimiento de éste [86].

Esto es relevante puesto que en lo que respecta a la relación de tamaños de grano y propiedades eléctricas y térmicas, se ha encontrado que la resistividad en el límite de grano

generalmente disminuye al reducir el tamaño de grano para materiales basados en CDG [80]; Solodkyi y col.[87] reportó tamaños de grano de 0.28-0.93 μm para ceria dopada con samario, con valores de conductividad iónica mayores en comparación con aquellos con tamaños más grandes. Este comportamiento puede ser sustentado en el hecho de que para materiales basados en YSZ, al disminuir el tamaño de grano, el espesor de la región intergranular disminuye también, esto trae como consecuencia un aumento en la conductividad iónica a través de estas regiones [82]. Un comportamiento similar fue observado por Hailin Bi y col. [80], y Solodkyi y col.[87] en materiales basados en ceria dopada con Gd y con Sm.

En lo que se refiere a conductividad térmica, el tamaño promedio de los granos de estos materiales afecta la transferencia de calor mediante la dispersión de fonones (componente de red cristalina), la cual sucede a bajas temperaturas ($T < 800^\circ\text{C}$), por lo que la conductividad térmica se reduce al disminuir el tamaño de grano a una escala de fracciones de micrómetro; mientras que las porosidades en una escala micrométrica ($> 0.4 \mu\text{m}$) son importantes para dispersar la transferencia de calor por radiación (componente de radiación) la cual es significativa a temperaturas elevadas $\sim 1200^\circ\text{C}$ [88].

8.5 Microscopía de fuerza atómica

En este apartado se concentran los resultados obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica. En la **Figura 8-21**, se presentan imágenes obtenidas de la superficie utilizando un área de medición de 5 x 5 μm .

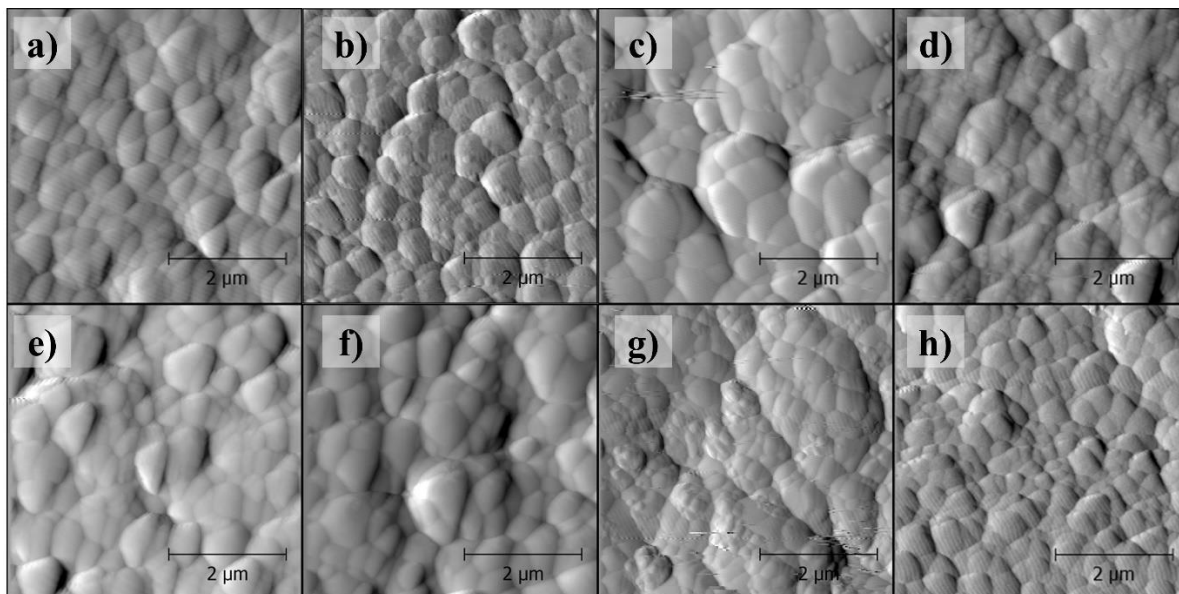


Figura 8-21 Imágenes superficiales de pastillas sinterizadas a 1200°C en un área superficial de 5 x 5 μm . a)X04, b)X08, c)X12, d)X16, e)X20, f)X24, g)X28 y h)X28-C.

En cada uno de los incisos del a)-h) se muestran las imágenes correspondientes a las composiciones X04 a X28-C respectivamente. Se pueden apreciar granos con morfologías angulares con tamaños de grano irregulares y límites bien definidos. En este caso no se aprecian porosidades en la superficie. Tal como en las observaciones realizadas por SEM se aprecia el crecimiento de granos más grandes a expensas de los granos de menor tamaño.

En la **Figura 8-22** se muestran las imágenes correspondientes a la vista 3D de la superficie de las muestras analizadas, en ellas se pueden distinguir las crestas y valles formadas por las irregularidades producto del crecimiento de los granos.

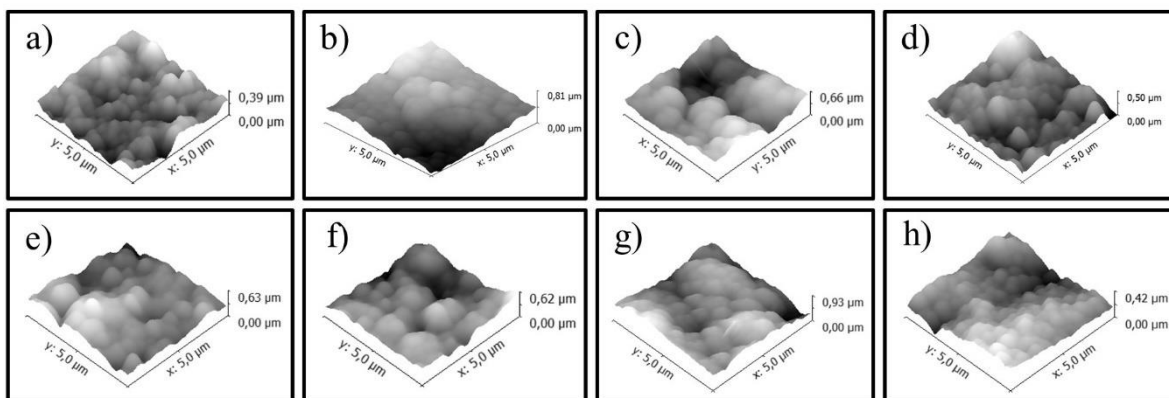


Figura 8-22 Vista 3D de la superficie de pastillas sinterizadas a 1200°C durante 6h. a)X04, b)X08, c)X12, d)X16, e)X20, f)X24, g)X28 y h)X28-C.

Las zonas más claras corresponden con las crestas con mayor altura de la muestra analizada mientras que las zonas más oscuras indican los valles con menor altura en relación con un eje Z. La observación de las características superficiales de este tipo de materiales resulta relevante para su aplicación como electrolito sólido dado que esta superficie entra en contacto directo con los electrodos correspondientes de la celda SOFC, y es a través de esta que ocurre la migración de los iones oxígeno resultantes de las reacciones de reducción y oxidación.

En la **Tabla 8-3** se muestran los valores de rugosidad promedio Ra de cada una de las muestras. Estos valores mostraron variaciones entre las composiciones, con valores que van desde 29.1 nm para la muestra X16 hasta 61.5 en la muestra X24. Las composiciones X04, X08, X12 y X20 presentaron rugosidades intermedias entre 33.4 y 42.6 nm. Cabe destacar la diferencia entre las muestras X28 y X28-C, en donde la ausencia de calcio redujo la rugosidad promedio de 48.5 a 28.5 nm evidenciando el marcado efecto del ion Ca^{2+} en la topografía superficial de los materiales sinterizados. Esta diferencia entre la rugosidad de ambas muestras se puede relacionar con los tamaños de grano promedio que presentaron, de 0.337 y 0.134 μm respectivamente, discutidos en la sección anterior.

El estudio de este tipo de materiales mediante MFA es de gran relevancia en lo que respecta a electrolitos para celdas de combustible SOFC [89], [90], [91]. Mediante esta técnica se puede mapear la topografía y caracterizar la rugosidad superficial, factor que afecta la transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito [90], [91], [92]. Se han reportado valores de rugosidad (Ra) entre 20 y 95 nm para películas delgadas de ceria dopada con

samarium (CDS), comparables con los obtenidos en el presente estudio [89]. Así mismo, se han obtenido valores de rugosidad similares para materiales basados en YSZ depositada por EPD y sinterizada a 1400°C, entre 26 y 95 nm [91].

Tabla 8-3 Valores de rugosidad promedio (Ra) de las muestras sinterizadas a 1200°C.

Muestra	Rugosidad media Ra (nm)
X04	41.3
X08	33.4
X12	34.5
X16	29.1
X20	42.6
X24	61.5
X28	48.5
X28-C	28.5

8.6 Propiedades eléctricas

Al hablar de un material conductor iónico, de acuerdo con lo propuesto por Debye, se podría describir como ideal un comportamiento en el que los portadores de carga no interaccionan entre ellos, sino que se mueven libremente a través de la red cristalina, lo cual sería dado por un valor de conductividad eléctrica constante para todas las frecuencias, llamada también conductividad bulk o conductividad dc. Éste se encuentra esquematizado en la **Figura 8-23-a)**.

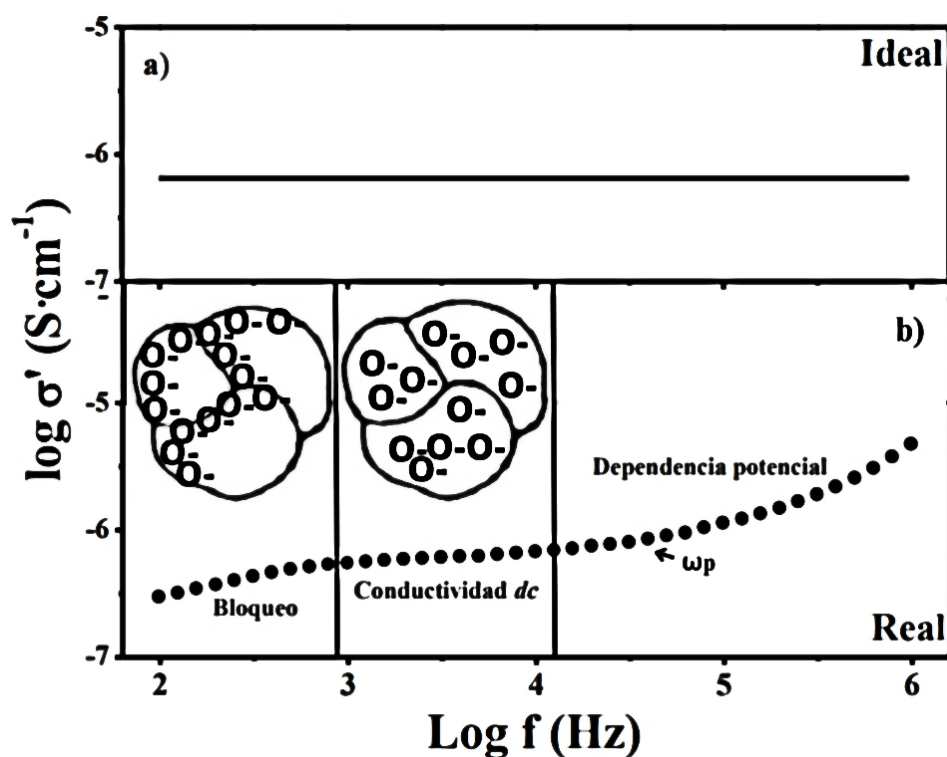


Figura 8-23 Dependencia de la conductividad iónica respecto a la frecuencia.

Comportamiento ideal a), comportamiento real b) [72].

Sin embargo, es posible notar que, en el caso de los materiales cerámicos conductores de iones, estos presentan un comportamiento distante de dicha idealidad. De hecho, dado que este comportamiento se encuentra presente también en materiales poliméricos y en semiconductores, se le considera universal; materiales que, al igual que los cerámicos conductores iónicos, han mostrado un régimen de dependencia potencial con la frecuencia.

Dicho comportamiento fue bautizado como “*Respuesta Dinámica Universal*” por A.K. Jonscher [93], y se encuentra representado en la Figura 8-23-b), en ésta se pueden distinguir tres regiones, la primera es la correspondiente a frecuencias altas, en la que se presenta la anteriormente mencionada dependencia potencial, la cual se caracteriza por una pendiente constante n . Esta región y la segunda, la cual corresponde a las frecuencias intermedias, se encuentra dividida por un valor llamado frecuencia de cruce (ω_p), el cual puede identificarse por un cambio en esta pendiente, e indica el tiempo característico de conducción, dado que se revela la conductividad bulk del material al formarse una meseta, esta meseta es indicativo de una independencia de la conductividad con la frecuencia. Por último, en la tercera sección, correspondiente a las menores frecuencias, se puede observar una disminución de los valores de conductividad, lo cual es causado por un bloqueo de los iones tanto en las frondeas de grano como los electrodos[94].

En la presente sección se concentran los resultados correspondientes al análisis del comportamiento de la respuesta eléctrica de los materiales obtenidos al encontrarse en distintas condiciones de temperatura, esto se realizó por medio de Espectroscopía e Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), en el cual se evalúa la respuesta eléctrica de pellets sinterizados de las distintas composiciones en función de un rango de temperaturas, desde los 350 hasta los 650°C, en intervalos de 50°C, y entre un rango de frecuencias que varía desde los 10Hz hasta 1MHz; se ha determinado realizar este análisis en dicho rango de temperaturas puesto que resulta de especial relevancia evaluar las propiedades eléctricas de estos materiales en condiciones de temperatura similares a las de operación de una IT-SOFC.

Se discuten resultados referentes a la conductividad máxima de las distintas composiciones a la máxima temperatura de estudio, es decir 650°C, y la conductividad eléctrica a temperaturas inferiores. Así mismo, se analizan los gráficos que concentran el módulo eléctrico de estos materiales por medio de una representación del tipo Arrhenius, y finalmente gráficos comparativos de los valores de conductividad y energía de activación en función del grado de sustitución catiónica.

Cabe destacar que para llevar a cabo los cálculos correspondientes a la conductividad eléctrica de las pastillas es necesario obtener el valor del factor geométrico de las mismas, el cual está dado por la relación entre el espesor y el área de la cara de estas.

8.6.1 Conductividad iónica de la muestra X24

En la **Figura 8-24**, se puede apreciar el gráfico con doble escala logarítmica en el cual se representa la dependencia de la conductividad (σ) respecto a la frecuencia, en un rango desde los 10Hz hasta 1MHz, obtenido por espectroscopía de impedancia (EIS) para la composición X24 sinterizada a 1200 °C durante 6 h, tomada como muestra representativa del sistema. En la parte superior de la figura se indica el valor máximo de la conductividad bulk de la muestra analizada a 650°C.

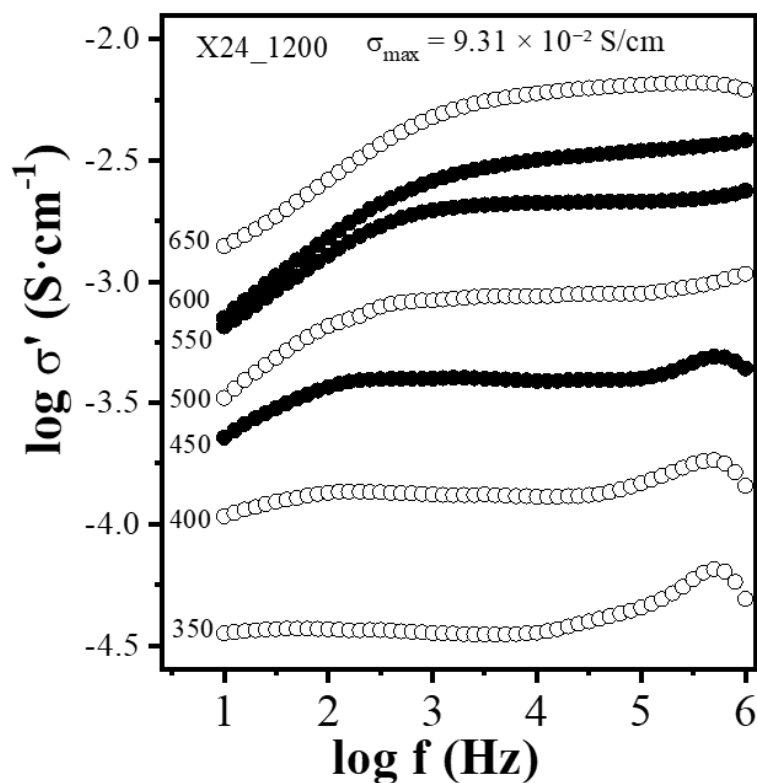


Figura 8-24 Gráfica de conductividad (σ) en función de la frecuencia (f) de la composición X24 sinterizada a 1200 °C.

Tal como fue mencionado al inicio de este apartado, se pueden distinguir las tres zonas principales, siendo relevante señalar precisamente que el incremento en la temperatura y en las frecuencias de los estímulos eléctricos aplicados al material se refleja directamente en un aumento de su conductividad eléctrica. En el caso de las frecuencias bajas, estas representan tiempos de conducción más prolongados, durante los cuales los iones tienen mayor oportunidad de interactuar entre sí, desplazarse a largas distancias e incluso alcanzar los límites de grano del material. Estas regiones actúan como barreras, lo que provoca una disminución notable en los valores de conductividad observados. En cambio, a frecuencias altas, los iones se limitan a realizar movimientos locales, restringidos a sitios cercanos dentro de la red cristalina.

En cuanto al efecto de la temperatura, se observa un aumento en la conductividad en corriente directa (dc) acompañado de un desplazamiento de la región de bloqueo hacia frecuencias más altas, dejando fuera de la ventana experimental la zona de dependencia potencial. Estos resultados distan considerablemente del comportamiento ideal descrito por el modelo de Debye, confirmando que la conductividad del material es predominantemente de carácter iónico.

A partir del gráfico anterior, se puede determinar que la conductividad iónica de este material se ve activada térmicamente. Esto permite realizar un análisis más profundo sobre la dependencia de la conductividad respecto a la temperatura mediante una representación del tipo Arrhenius, la cual se presenta en la **Figura 8-25** y se basa en la **Ecuación 8.5**.

$$\sigma_{dc} = \sigma_{\infty} e^{-E_{dc}/k_B T} \quad \text{Ecuación 8.5}$$

Donde σ_{dc} es la conductividad bulk (o dc) extraída de las gráficas de σ_{dc} vs. f , σ_{∞} es el factor pre-exponencial de la extrapolación de la conductividad a temperatura infinita y es proporcional al número o concentración de portadores de carga, E_{dc} es la energía de activación del transporte iónico, k_B es la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) y T es la temperatura (K).

La línea roja en el gráfico representa el ajuste de los datos experimentales, y su pendiente permite calcular la energía de activación (E_{dc}). Según el modelo de acoplamiento de Ngai, cada ion oscila dentro de su propio pozo de potencial, cuya profundidad y forma están

determinadas por las fuerzas de interacción con los átomos circundantes en la red cristalina. Este pozo de potencial establece la energía de activación microscópica (E_a), que corresponde a la barrera energética que el ion debe superar para moverse de un sitio a otro, lo cual se asocia con movimientos de corto alcance dentro de la estructura.

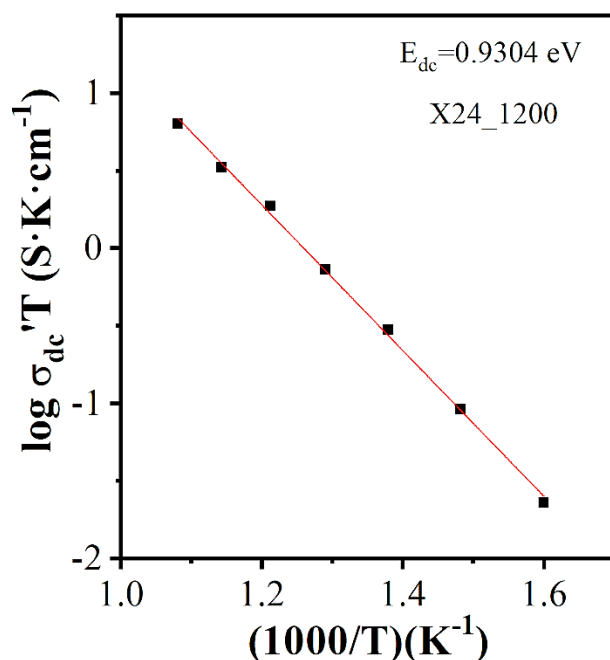


Figura 8-25 Logaritmo de la conductividad de frente a $1000/T$ en una representación de tipo Arrhenius para la composición X24.

La energía de activación macroscópica (E_{dc}) está relacionada con los procesos de conducción a largo alcance, que resultan del movimiento colectivo y correlacionado de los iones mientras difunden a través del material, considerando las interacciones mutuas que surgen durante este desplazamiento. Ambas energías de activación pueden ser relacionadas por medio de la **Ecuación 8.6**.

$$E_a = (1 - n)\sigma_{dc} \quad \text{Ecuación 8.6}$$

A partir de este gráfico se puede notar que para el caso de la composición X24 los valores obtenidos se ajustan adecuadamente a un comportamiento tipo Arrhenius, siendo este comportamiento similar para el resto de las composiciones, con lo cual se puede corroborar que los sistemas se activan por medio de la aplicación de calor. En el caso particular de la

muestra analizada se tiene que, para esta composición, la energía necesaria para que los iones de O^- se movilicen a través de la red cristalina en el largo alcance es de 0.9304 eV, y presenta una $\sigma_{dc} = 9.31 \times 10^{-2}$ S/cm a una temperatura de 650°C.

A continuación, en la **Figura 8-26** presentan los resultados de conductividad en función de la frecuencia para las composiciones X04, X08, X12, X16, X20, X28 y X28-C, donde se observa una tendencia de aumento progresivo en la conductividad iónica conforme incrementa el nivel de sustitución, alcanzando un valor máximo de 1.06×10^{-1} S/cm para la composición X20. Este comportamiento puede atribuirse al incremento en la concentración de vacancias de oxígeno generadas por la sustitución de cationes tetravalentes de cerio por cationes trivalentes, junto con la presencia de Ca^{2+} , que también induce vacancias adicionales y actúa como aditivo de sinterización, favoreciendo la densificación del material. Cabe destacar que, si bien la tendencia general es creciente hasta la composición X20, a partir de la muestra X24 se evidencia una ligera disminución en la conductividad.

Estos resultados se correlacionan adecuadamente con las gráficas tipo Arrhenius presentadas en la **Figura 8-27**, donde se observa una disminución en los valores de energía de activación conforme aumenta la sustitución, alcanzando un mínimo de 0.827 eV en la muestra X20. Esta reducción en la barrera energética para la conducción iónica confirma el papel clave de las vacancias en el mecanismo de transporte de los iones de oxígeno. No obstante, composiciones superiores a X20 muestran nuevamente un incremento en la energía de activación, posiblemente como consecuencia de interacciones entre vacancias que comienzan a dificultar la movilidad iónica. A partir de estos datos se puede decir que, en lo que respecta a conductividad iónica, existe un punto óptimo de dopaje en el que la concentración de vacancias permite una adecuada movilización de iones de oxígeno a través de la red cristalina.

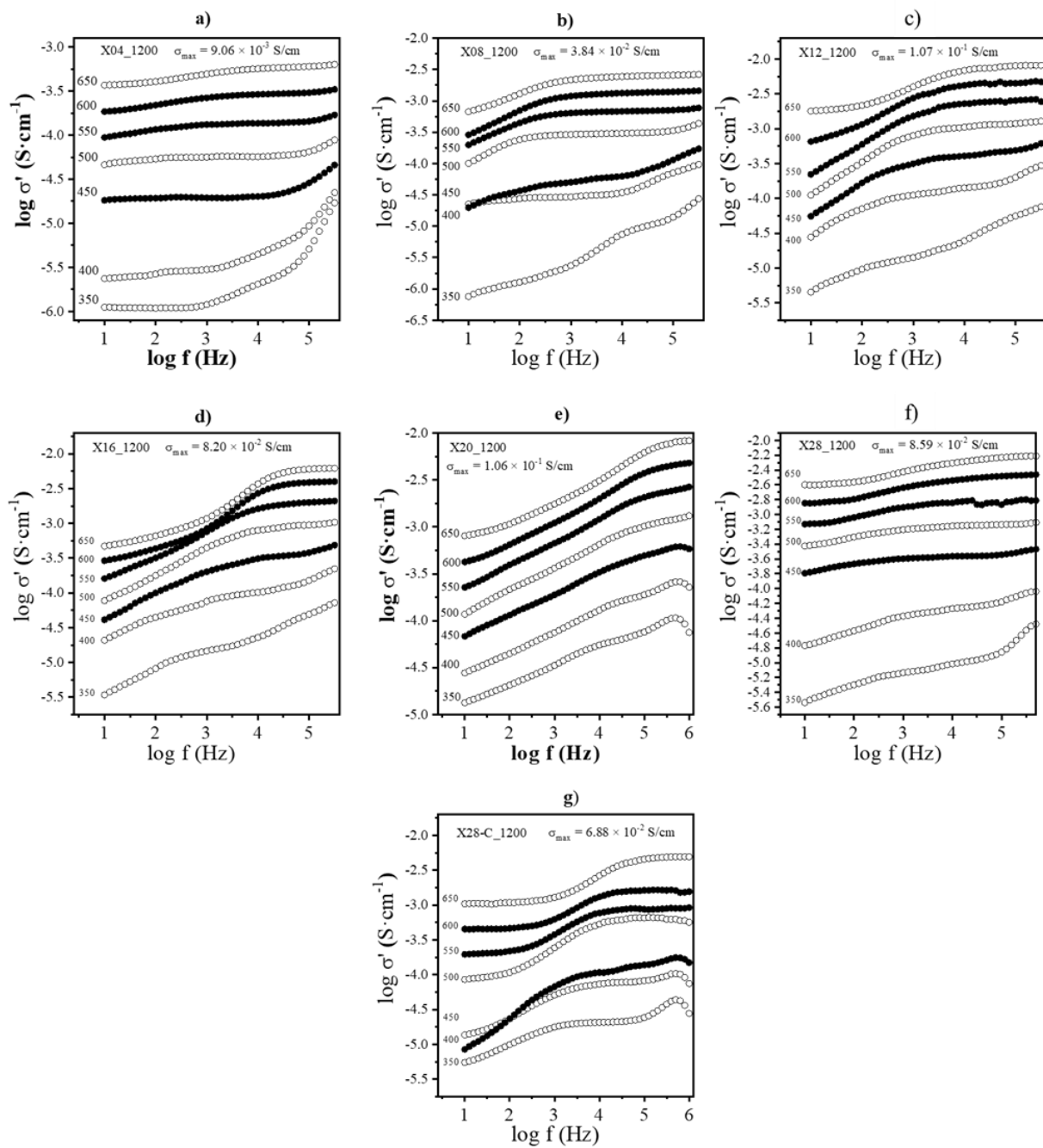


Figura 8-26 Gráficos de conductividad iónica de las composiciones: a) X04, b) X08, c) X12, d) X16, e) X20, f) X28, g) X28-C.

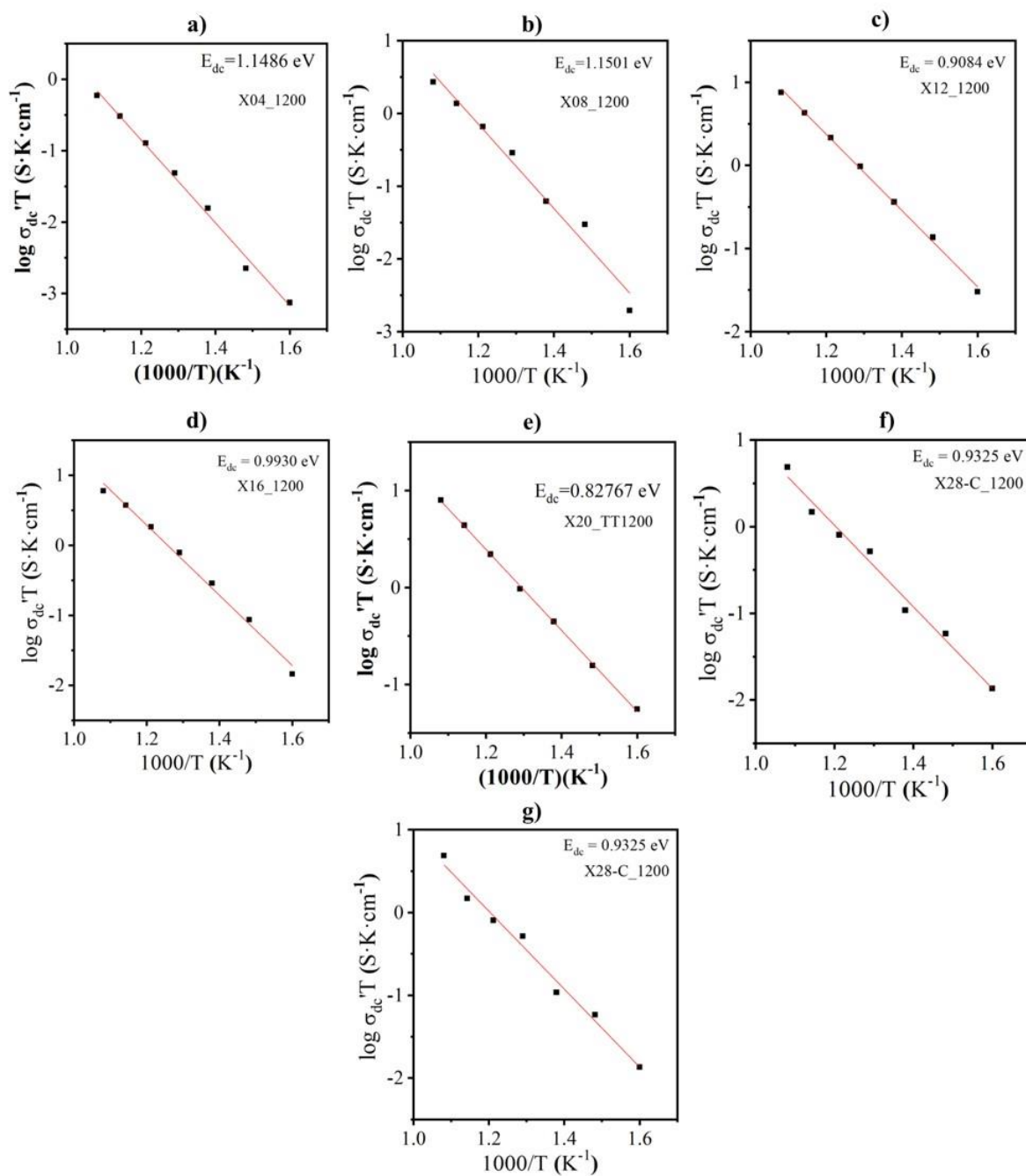


Figura 8-27 Representaciones tipo Arrhenius de las composiciones: a) X04, b) X08, c) X12, d) X16, e) X20, f) X28 y g) X28-C.

8.6.2 Comparación de los valores de conductividad bulk y energías de activación

En la **Figura 8-28** se muestra la concentración de los resultados de conductividad máxima σ_{dc} y energías de activación de las muestras, mientras que la **Tabla 8-4** resume numéricamente los valores de $\log \sigma'$, la conductividad (S/cm) y las energías de activación E_{dc} para cada composición, incluyendo referencias comparativas.

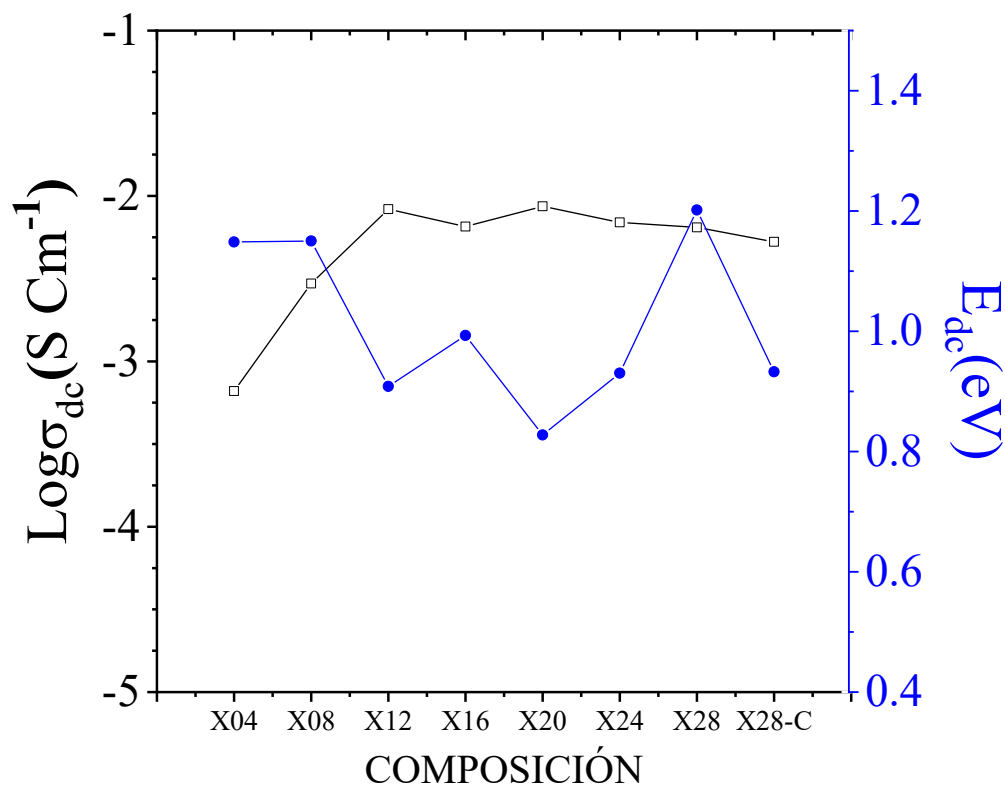


Figura 8-28 Comportamiento de los valores de energía de activación E_{dc} y de conductividad bulk a 650°C en función del grado de sustitución en el sistema.

Es posible apreciar una tendencia general de incremento en la conductividad iónica de las muestras analizadas conforme aumenta el porcentaje de sustitución, alcanzando un valor máximo de $\text{Log } \sigma_{dc} = -2.06$ S/cm y un valor mínimo de energía de activación de 0.82 eV en la muestra X20. Este comportamiento puede atribuirse al aumento en la concentración de vacancias de oxígeno generadas por el mayor grado de sustitución catiónica, lo cual favorece el transporte iónico.

Sin embargo, a partir de la composición X24 se observa una disminución en la conductividad y un incremento en la energía de activación, lo que sugiere la posibilidad de que comiencen a darse interacciones entre las vacancias, las cuales podrían estar limitando la movilidad iónica. Este comportamiento continúa en la muestra X28, donde la energía de activación alcanza un valor máximo de 1.20 eV, acompañado de una ligera disminución en la conductividad.

La incorporación de los datos de X28-C confirma que la tendencia no es lineal: la energía de activación disminuye a 0.93 eV, mientras la conductividad muestra un descenso frente a X28 ($\text{Log}\sigma_{dc} = -2.31$ vs -2.21 S/cm). Esto sugiere que la ausencia de Ca^{2+} , el cual actúa como aditivo de sinterización, afecta la microestructura y densificación, influyendo negativamente en la conductividad, a pesar de tener el mismo nivel de dopaje.

Por tanto, la variación no lineal observada en los valores de conductividad y energía de activación en las composiciones con mayor grado de dopaje indica que no solo la cantidad de vacancias es determinante, sino también las posibles interacciones entre defectos, la microestructura resultante del sinterizado y el tipo específico de sustituyentes presentes.

Tabla 8-4 Valores de $\log \sigma'$, conductividad σ (S/cm) y energía de activación E_{dc} (eV) para las composiciones analizadas. Se incluyen referencias comparativas.

Composición	$\log \sigma'$ (S/cm)	Conductividad (S/cm)	E_{dc} (eV)	Referencia
X04	-3.19	9.06×10^{-3}	1.1486	Este trabajo
X08	-2.55	3.84×10^{-2}	1.1501	Este trabajo
X12	-2.09	1.07×10^{-1}	0.9084	Este trabajo
X16	-2.21	8.20×10^{-2}	0.9930	Este trabajo
X20	-2.08	1.06×10^{-1}	0.8276	Este trabajo
X24	-2.18	9.31×10^{-2}	0.9304	Este trabajo
X28	-2.21	8.59×10^{-2}	1.2017	Este trabajo
X28-C	-2.31	6.88×10^{-2}	0.9325	Este trabajo
$\text{Dy}_{0.1}\text{Ce}_{0.90}\text{O}_{1.95}$	-1.91	1.23×10^{-2} (650°C)	0.71	[68]
$\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	-1.80	1.6×10^{-2} (700 °C)	0.78	[83]

8.7 Propiedades térmicas

El método empleado para conocer la conductividad térmica (k) de los materiales sintetizados es calculando a partir de sus valores de difusividad térmica (α), su capacidad calorífica (C_p) y su densidad (ρ), por medio de la Ecuación 6.8, mencionada anteriormente en este trabajo. A continuación, se presentan los valores obtenidos para la difusividad y la conductividad térmica de los materiales propuestos en este trabajo.

8.7.1 Difusividad térmica

Es una propiedad inherente de los materiales relacionada con la velocidad con la que se propaga el calor por conducción a través del material durante los cambios de temperatura a través del tiempo. Se define como el cociente entre la conductividad térmica k y la capacidad calorífica, la cual es el producto de la densidad ρ y el calor específico C_p . Por lo tanto, refleja el equilibrio entre la capacidad del material para transferir y absorber calor; una alta conductividad térmica y una baja capacidad de absorción resultan en una transferencia de calor más rápida [95].

En la **Figura 8-29** se presentan los valores de difusividad térmica en función de la temperatura en un rango de 50 a 500°C para las distintas composiciones sinterizadas a 1200 °C. Las muestras no se analizaron a temperaturas superiores a 500°C debido a limitaciones del equipo utilizado. Se observa una clara tendencia decreciente en la difusividad térmica con el aumento de la temperatura, lo cual es característico de materiales cerámicos policristalinos, a causa de la creciente dispersión de fonones a mayores temperaturas. La muestra X04, que posee el menor nivel de dopaje, exhibe el valor de difusividad térmica más alto a 50 °C, alcanzando 2.25 mm²/s. En contraste, la muestra X16 presenta el valor más bajo del conjunto a 400 °C, con una difusividad térmica de 0.616 mm²/s. A 500 °C, nuevamente la composición X04 muestra el mayor valor, con 1.38 mm²/s, mientras que el valor más bajo se registra para la muestra X24, con 0.7863 mm²/s. Estos resultados reflejan cómo el incremento en el nivel de dopaje y la presencia de aditivos como el CaO impactan disminuyendo la movilidad térmica, probablemente como consecuencia del aumento en la dispersión de fonones y la presencia de defectos estructurales como vacancias de oxígeno.

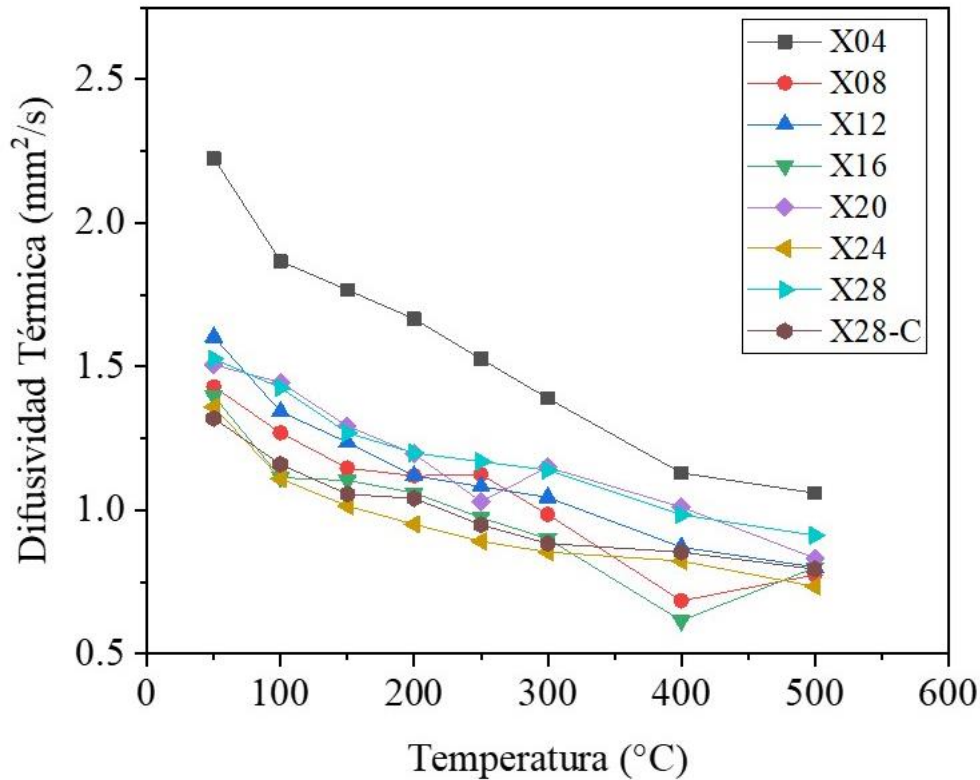


Figura 8-29 Difusividad térmica de los materiales sinterizados a 1200°C.

8.7.2 Conductividad térmica

La conductividad térmica (k) de un material está determinada por el recorrido promedio que pueden realizar las partículas responsables del transporte de calor, principalmente los fonones. Este flujo de fonones puede verse limitado por procesos de dispersión originados por defectos estructurales en la red cristalina, tales como los límites de grano, vacancias de oxígeno, la presencia de átomos con diferente masa y la interacción con otros fonones [72].

En la **Figura 8-30** se puede apreciar la disminución en los valores de conductividad térmica con el incremento de la temperatura. Se puede distinguir que el valor de k más alto a 500 °C fue el presentado por la composición X04, la cual cuenta con menor porcentaje de dopaje y, por lo tanto, con la menor presencia de CaO como aditivo de sinterización, alcanzando un valor de 3 W/m K. El valor de k más bajo a esa misma temperatura fue registrado por la composición X24, con 2.07 W/m K. No obstante, considerando toda la gama de temperaturas evaluadas, el valor más alto de conductividad térmica corresponde también a la muestra X04,

con 6.30 W/m K a 50 °C, mientras que el valor más bajo fue el de la muestra X16, con 1.76 W/m K a 400 °C. Esta diferencia en los valores de conductividad térmica en función del porcentaje de dopaje se relaciona con el aumento de vacancias de oxígeno generadas por la incorporación de dopantes aliovalentes, los cuales incrementan la dispersión fonónica y, por ende, reducen la eficiencia en la transferencia térmica del material.

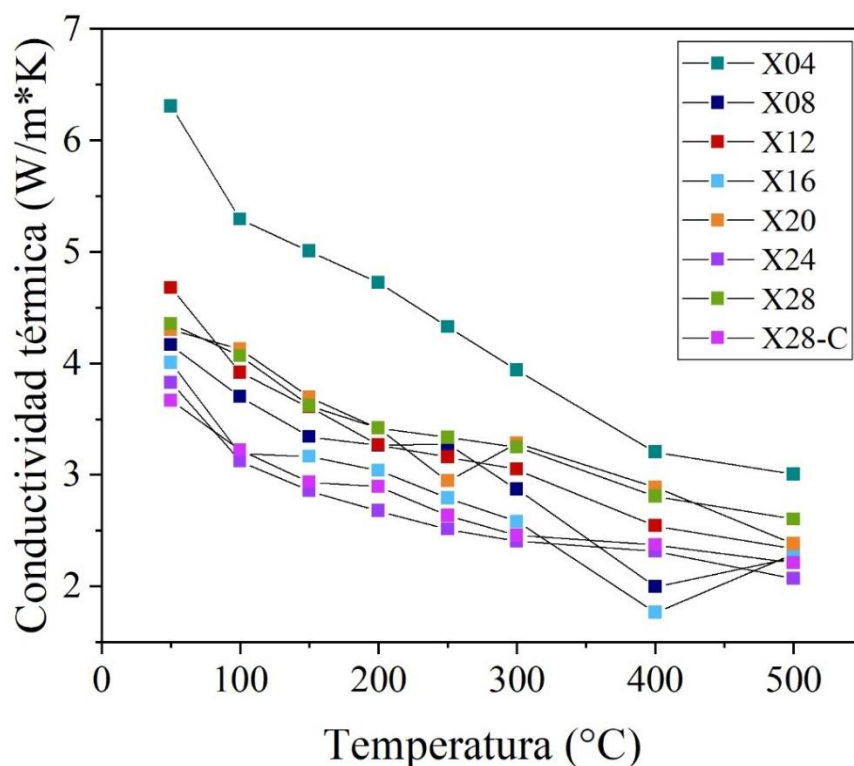


Figura 8-30 Conductividad térmica en función de la temperatura de los materiales sinterizados a 1200°C.

Los valores de conductividad térmica obtenidos son comparables con los reportados para otros materiales, por ejemplo, para materiales basados en 8YSZ, el cuál es el estándar actual como barrera térmica, se han reportado valores de conductividad térmica k de 2.02 ± 0.17 W/m K [33]. Mientras que materiales basados en óxidos de alta entropía han mostrado valores entre 1.1 y 1.81 W/m K [33], [58].

9 CONCLUSIONES

- ❖ El sistema $Ce_{1-x}(Gd_{1/5}Nd_{1/5}Y_{1/5}Sm_{1/5}Ca_{1/5})_xO_{2-\delta}$, $x=0.04-0.28$ fue sintetizado exitosamente mediante la ruta de síntesis mecanoquímica, luego de 24 horas de molienda mecánica de alta energía. Por lo que se confirma la efectividad de este método para la síntesis de este tipo de materiales.
- ❖ Los resultados de difracción de rayos X indican que, a mayor tiempo de molienda, las reflexiones no solo disminuyen su intensidad, sino que también se ensanchan. Este fenómeno responde al desordenamiento de la red cristalina causado por la generación de defectos estructurales.
- ❖ Adicionalmente, se aprecia el desplazamiento de estas señales hacia ángulos 2θ menores, lo cual es indicativo de un incremento en el parámetro de red producto de la incorporación de los iones sustituyentes, los cuales presentan un mayor radio iónico en comparación con el del catión Ce^{4+} .
- ❖ Además, luego de 24 horas de molienda mecánica, se identifican las reflexiones correspondientes a la estructura tipo fluorita de la ceria, comprobando la incorporación de los cationes sustituyentes en esta estructura.
- ❖ El tratamiento térmico a $1200^{\circ}C$ incrementa la cristalinidad de estos materiales, lo cual se ve reflejado en señales más delgadas y con mayor intensidad.
- ❖ La comparación de las reflexiones en todas las composiciones tratadas térmicamente muestra un desplazamiento hacia ángulos 2θ menores, lo que indica un incremento del parámetro de red conforme aumenta el contenido de iones sustituyentes. Este fenómeno se atribuye al mayor radio iónico de estos iones en comparación con el ion huésped Ce^{4+} . El cálculo de los parámetros de red mediante la ecuación de Bragg confirma este incremento, coincidiendo con los desplazamientos observados.
- ❖ El aumento en el contenido de los iones sustituyentes favorece un incremento en la densidad relativa de los sistemas. Además, al comparar las muestras con 28% de sustitución molar global, aquella que incluye al ion Ca^{2+} en su composición muestra un mayor valor de densidad relativa en comparación con la que presenta el mismo porcentaje de sustitución, pero sin la presencia de este ion, sugiriendo la influencia positiva del mismo como aditivo de sinterización.

- ❖ Todas las muestras sinterizadas alcanzaron valores de densidad relativa superiores al 90%, presentando una densidad relativa máxima del 97.89% para la muestra X28.
- ❖ Las micrografías de MEB (superficies de fractura, 20 kX) muestran granos poligonales bien definidos y tamaños irregulares tras sinterizar a 1200 °C durante 6 h, con porosidades cerradas y aisladas en sitios puntuales, coherente con valores de densidad relativa obtenidos.
- ❖ Los tamaños de grano promedio obtenidos son menores a 0.5 μm , comparables con los reportados en otros trabajos para ceria dopada sinterizada a temperaturas similares. X20 muestra la mayor uniformidad (CV = 23.6%, diferencia media-mediana de 0.001 μm), mientras que X04 y X28 presentan elevada heterogeneidad (CV = 48.8% y 41.7%, diferencia media-mediana $\sim$ 0.012 μm y 0.020 μm , respectivamente).
- ❖ La adición de Ca tiene efecto en la microestructura: X28 presenta menor presencia de porosidad y mayor crecimiento de grano en comparación con X28-C, evidenciando que este aditivo disminuye la temperatura de densificación y crecimiento de grano.
- ❖ La rugosidad superficial por AFM mostró valores entre 29.1 nm (X16) y 61.5 nm (X24). La ausencia de Ca en X28-C redujo la rugosidad a 28.5 nm, frente a 48.5 nm de X28, evidenciando su influencia en la topografía tras sinterización a 1200°C.
- ❖ A partir de los resultados obtenidos por espectroscopía de impedancias se evidenció que la conductividad eléctrica de los materiales sintetizados es activada térmicamente, y que ésta se incrementa tanto mayor es la temperatura. Además, esta conductividad se ve incrementada a mayores frecuencias de los impulsos eléctricos, indicando que esta conducción es predominantemente iónica.
- ❖ Se observó un incremento de la conductividad iónica y una disminución en los valores de energía de activación a mayor grado de sustitución, alcanzando un valor máximo de $\sigma_{dc} = 1.06 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ y mínimo de $E_{dc} = 0.82 \text{ eV}$ para la composición con 20% de dopaje. Superando el valor de conductividad planteado en la hipótesis ($1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$).
- ❖ Se observó una disminución tanto en la difusividad como en la conductividad térmica con el incremento de la temperatura. La muestra X16 presentó la menor conductividad térmica del estudio, con un valor mínimo de 1.76 W/m K a 400 °C. Mejorando el valor objetivo planteado en la hipótesis de 3 W/m K.

- ❖ Los materiales sintetizados superaron los valores objetivo planteados. La conductividad iónica máxima (1.06×10^{-1} S/cm de X20) fue un orden de magnitud mayor al valor de referencia (1×10^{-2} S/cm), y la conductividad térmica mínima (1.76 W/m K de X16) fue significativamente inferior al límite de 3 W/m K, validando la hipótesis.
- ❖ La composición X20 se identifica como la óptima, puesto que posee la mayor conductividad iónica y la menor energía de activación de los materiales obtenidos, mantiene una baja conductividad térmica y presenta una microestructura uniforme y con alta densidad, gracias al efecto sinérgico del multidopaje y el Ca como aditivo de sinterización.

10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. J. Wright, Q. Wang, C. Huang, A. Nieto, R. Chen, and J. Luo, “From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no. 5, pp. 2120–2129, May 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015.
- [2] S. S. Aamlid, M. Oudah, J. Rottler, and A. M. Hallas, “Understanding the Role of Entropy in High Entropy Oxides,” Mar. 22, 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/jacs.2c11608.
- [3] A. Kumar, J. Moledina, Y. Liu, K. Chen, and P. C. Patnaik, “Nano-micro-structured 6%–8% ysz thermal barrier coatings: A comprehensive review of comparative performance analysis,” Dec. 01, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/coatings11121474.
- [4] S. Omar, E. D. Wachsman, J. L. Jones, and J. C. Nino, “Crystal structure-ionic conductivity relationships in doped ceria systems,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 11, pp. 2674–2681, Nov. 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03273.x.
- [5] M. Stojmenović *et al.*, “Multidoped CeO₂ single-phase as electrolyte for IT-SOFC,” *Solid State Ion*, vol. 414, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.ssi.2024.116645.
- [6] J. A. Kilner and M. Burriel, “Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells,” *Annu Rev Mater Res*, vol. 44, pp. 365–393, 2014, doi: 10.1146/annurev-matsci-070813-113426.
- [7] E. Wachsman and K. T. Lee, “Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells,” *Science (1979)*, vol. 334, no. 6058, pp. 928–935, Nov. 2011, doi: 10.1126/science.1204090.
- [8] J. Cheng, R. Xu, and Y. Shi, “A strategy for improving sinterability and electrical properties of gadolinium-doped ceria electrolyte using calcium oxide additive,” *Journal of Rare Earths*, vol. 39, no. 6, pp. 728–733, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jre.2020.06.011.

- [9] X. L. Zhao *et al.*, “Effect of Ca co-dopant on the electrical conductivity of Gd-doped ceria,” *J Electroceram*, vol. 28, no. 2–3, pp. 149–157, May 2012, doi: 10.1007/s10832-012-9696-5.
- [10] J. A. Díaz-Guillén, C. Bocardo-Roldán, J. C. Díaz-Guillén, A. F. Fuentes, and K. P. Padmasree, “Influence of Zr substitution on the electrical and dielectric properties of the $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 108, pp. 12–20, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.01.003.
- [11] S. Banerjee, P. S. Devi, D. Topwal, S. Mandal, and K. Menon, “Enhanced ionic conductivity in $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$: Unique effect of calcium Co-doping,” *Adv Funct Mater*, vol. 17, no. 15, pp. 2847–2854, Oct. 2007, doi: 10.1002/adfm.200600890.
- [12] N. Momin, J. Manjanna, S. Kobayashi, S. T. Aruna, S. Senthil Kumar, and G. P. Nayaka, “Synthesis and ionic conductivity of calcium-doped ceria relevant to solid oxide fuel cell applications,” *Mater Adv*, vol. 33, no. 12, Oct. 2022, doi: 10.1039/d2ma00868h.
- [13] A. B. Stambouli, E. Traversa, and A. Stambouli, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy,” 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/rser
- [14] B. Zhu, “Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from nano-aspects,” *Int J Energy Res*, vol. 33, no. 13, pp. 1126–1137, Aug. 2009, doi: 10.1002/er.1600.
- [15] H. Shi, C. Su, R. Ran, J. Cao, and Z. Shao, “Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” Dec. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.pnsc.2020.09.003.
- [16] P. Vinchhi, M. Khandla, K. Chaudhary, and R. Pati, “Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review,” *Inorg Chem Commun*, vol. 152, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110724.

- [17] K. Zhao and Y. Du, "Calcium-doped ceria materials for anode of solid oxide fuel cells running on methane fuel," *J Power Sources*, vol. 347, pp. 79–85, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.113.
- [18] S. A. Muhammed Ali, M. Anwar, A. M. Abdalla, M. R. Somalu, and A. Muchtar, "Ce_{0.80}Sm_{0.10}Ba_{0.05}Er_{0.05}O_{2-δ} multi-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Ceram Int*, vol. 43, no. 1, pp. 1265–1271, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.075.
- [19] E. Y. Pikalova, E. G. Kalinina, N. S. Pikalova, and E. A. Filonova, "High-Entropy Materials in SOFC Technology: Theoretical Foundations for Their Creation, Features of Synthesis, and Recent Achievements," Dec. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ma15248783.
- [20] K. Ren, Q. Wang, G. Shao, X. Zhao, and Y. Wang, "Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating," *Scr Mater*, vol. 178, pp. 382–386, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.12.006.
- [21] M. Fracchia, M. Coduri, P. Ghigna, and U. Anselmi-Tamburini, "Phase stability of high entropy oxides: A critical review," Feb. 01, 2024, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.056.
- [22] J. Sun, L. Guo, Y. Zhang, Y. Wang, K. Fan, and Y. Tang, "Superior phase stability of high entropy oxide ceramic in a wide temperature range," *J Eur Ceram Soc*, vol. 42, no. 12, pp. 5053–5064, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.007>.
- [23] W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy, and Z. Qu, "Low thermal conductivity oxides," *MRS Bull*, vol. 37, pp. 917–922, 2012, [Online]. Available: www.mrs.org/bulletin
- [24] R. Vassen, A. Stuke, and D. Stöver, "Recent developments in the field of thermal barrier coatings," in *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, pp. 181–186. doi: 10.1007/s11666-009-9312-7.

- [25] J. G. Thakare, C. Pandey, M. M. Mahapatra, and R. S. Mulik, “Thermal Barrier Coatings—A State of the Art Review,” Jul. 01, 2021, *Korean Institute of Metals and Materials*. doi: 10.1007/s12540-020-00705-w.
- [26] R. Darolia, “Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects,” 2013, *Maney Publishing*. doi: 10.1179/1743280413Y.00000000019.
- [27] F. S. da Silva and T. M. de Souza, “Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review,” Oct. 12, 2017, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.105.
- [28] N. Laosiripojana, W. Wiyaratn, W. Kiatkittipong, A. Arpornwichanop, A. Soottitantawat, and S. Assabumrungrat, “Reviews on solid oxide fuel cell technology,” *Engineering Journal*, vol. 13, no. 1, pp. 65–83, 2009, doi: 10.4186/ej.2009.13.1.65.
- [29] D. Bhattacharyya and R. Rengaswamy, “A review of solid oxide fuel cell (SOFC) dynamic models,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 48, no. 13, pp. 6068–6086, Jul. 2009, doi: 10.1021/ie801664j.
- [30] F. Zhang *et al.*, “Preparation and electrical conductivity of (Zr, Hf, Pr, Y, La) O high entropy fluorite oxides,” *J Mater Sci Technol*, vol. 105, pp. 122–130, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2021.07.028.
- [31] S. Li, C. Li, H. Jia, G. Chen, K. Chen, and L. An, “Preparation and properties of (Ce_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Y_{0.2-x}Cax)O_{2-δ} (x=0~0.2) high-entropy of compositionally-complex ceramics,” *Ceram Int*, vol. 50, no. 3, pp. 5657–5664, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.11.333.
- [32] A. J. Jacobson, “Materials for solid oxide fuel cells,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 660–674, Feb. 2010, doi: 10.1021/cm902640j.
- [33] J. Gild *et al.*, “High-entropy fluorite oxides,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 38, no. 10, pp. 3578–3584, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.010.

- [34] S. C. Singhal, "Advances in solid oxide fuel cell technology," *Solid State Ion*, vol. 135, no. 1–4, pp. 305–313, 2000, [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ssi
- [35] M. Singh, D. Zappa, and E. Comini, "Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges," Aug. 05, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.020.
- [36] R. Rajendran, "Gas turbine coatings - An overview," *Eng Fail Anal*, vol. 26, pp. 355–369, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.engfailanal.2012.07.007.
- [37] D. R. Clarke and C. G. Levi, "Materials design for the next generation thermal barrier coatings," *Annu Rev Mater Res*, vol. 33, pp. 383–417, 2003, doi: 10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718.
- [38] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications," *Science (1979)*, vol. 296, pp. 280–284, Mar. 2002, doi: 10.1126/science.1068609.
- [39] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *J Eur Ceram Soc*, vol. 24, no. 1, pp. 1–10, 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8.
- [40] A. J. Wright, C. Huang, M. J. Walock, A. Ghoshal, M. Murugan, and J. Luo, "Sand corrosion, thermal expansion, and ablation of medium- and high-entropy compositionally complex fluorite oxides," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 104, no. 1, pp. 448–462, Jan. 2021, doi: 10.1111/jace.17448.
- [41] A. J. Wright and J. Luo, "A step forward from high-entropy ceramics to compositionally complex ceramics: a new perspective," Aug. 01, 2020, *Springer*. doi: 10.1007/s10853-020-04583-w.
- [42] A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications," in *Pure and Applied Chemistry*, 2011, pp. 359–396.
- [43] P. P. Kumar and S. Yashonath, "Ionic conduction in the solid state," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 118, no. 1, pp. 135–154, Jan. 2006, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02708775>.

- [44] X. Guo and R. Waser, “Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria,” 2006, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.07.001.
- [45] E. Gager and J. C. Nino, “Processing, Phase Stability, and Conductivity of Multication-Doped Ceria,” *Inorganics (Basel)*, vol. 11, no. 7, Jul. 2023, doi: 10.3390/inorganics11070299.
- [46] C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, M. T. Buscaglia, J. R. Plaisier, and G. A. Costa, “Structural features of Sm- and Gd-doped ceria studied by synchrotron X-ray diffraction and -raman spectroscopy,” *Inorg Chem*, vol. 54, no. 8, pp. 4126–4137, Apr. 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00395.
- [47] C. Artini, “Rare-Earth-Doped Ceria Systems and Their Performance as Solid Electrolytes: A Puzzling Tangle of Structural Issues at the Average and Local Scale,” Nov. 05, 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02131.
- [48] R. Schmitt *et al.*, “A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions,” Jan. 21, 2020, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c9cs00588a.
- [49] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, vol. 2. Imperial College Press, 2002.
- [50] D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, G. Auchterlonie, and J. Drennan, “Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 77, no. 2, Jan. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.024108.
- [51] M. Dudek, A. Rapacz-Kmita, M. Mroczkowska, M. Mosiałek, and G. Mordarski, “Co-doped ceria-based solid solution in the CeO₂-M₂O₃-CaO, M = Sm, Gd system,” *Electrochim Acta*, vol. 55, no. 14, pp. 4387–4394, May 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.039.
- [52] F. Y. Wang, S. Cheng, C. H. Chung, and B. Z. Wan, “Y₂O₃ and MgO co-doped ceria based electrolytes,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 10, no. 11, pp. 879–885, Nov. 2006, doi: 10.1007/s10008-005-0030-x.

- [53] Y. An, M. Shen, and J. Wang, “Comparison of the microstructure and oxygen storage capacity modification of $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ from CaO and MgO doping,” *J Alloys Compd*, vol. 441, no. 1–2, pp. 305–310, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.09.110.
- [54] P. S. Cho, S. B. Lee, Y. H. Cho, D. Y. Kim, H. M. Park, and J. H. Lee, “Effect of CaO concentration on enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria,” *J Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 518–523, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.041.
- [55] P. S. Cho, S. B. Lee, D. S. Kim, J. H. Lee, D. Y. Kim, and H. M. Park, “Improvement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria by the addition of CaO,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, no. 9, Jan. 2006, doi: 10.1149/1.2214235.
- [56] H. Xiang *et al.*, “High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward,” Jun. 01, 2021, *Tsinghua University*. doi: 10.1007/s40145-021-0477-y.
- [57] C. Oses, C. Toher, and S. Curtarolo, “High-entropy ceramics,” Apr. 01, 2020, *Nature Research*. doi: 10.1038/s41578-019-0170-8.
- [58] R. Z. Zhang and M. J. Reece, “Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties,” 2019, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c9ta05698j.
- [59] A. J. Wright, Q. Wang, S. T. Ko, K. M. Chung, R. Chen, and J. Luo, “Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium- and high-entropy pyrochlore oxides,” *Scr Mater*, vol. 181, pp. 76–81, May 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.02.011.
- [60] D. Zhang *et al.*, “Compositionally Complex Perovskite Oxides for Solar Thermochemical Water Splitting,” *Chemistry of Materials*, vol. 35, no. 5, pp. 1901–1915, Mar. 2023, doi: 10.1021/acs.chemmater.2c03054.
- [61] J. Yang *et al.*, “Synthesis and properties of ceria based electrolyte for IT-SOFCs,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 36, pp. 15979–15984, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.212.

- [62] L. D. Jadhav, M. G. Chourashiya, K. M. Subhedar, A. K. Tyagi, and J. Y. Patil, "Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique," *J Alloys Compd*, vol. 470, no. 1–2, pp. 383–386, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.02.077.
- [63] Z. Khakpour, A. A. Youzbashi, A. Maghsoudipour, and K. Ahmadi, "Synthesis of nanosized gadolinium doped ceria solid solution by high energy ball milling," *Powder Technol*, vol. 214, no. 1, pp. 117–121, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.08.001.
- [64] B. Moreno, R. Fernández-González, J. R. Jurado, A. Makradi, P. Nuñez, and E. Chinarro, "Fabrication and characterization of ceria-based buffer layers for solid oxide fuel cells," in *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, Mar. 2014, pp. 5433–5439. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.061.
- [65] K. Maca, J. Cihlar, K. Castkova, O. Zmeskal, and H. Hadraba, "Sintering of gadolinia-doped ceria prepared by mechanochemical synthesis," *J Eur Ceram Soc*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4345–4348, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.157.
- [66] J. Liu *et al.*, "Design and synthesis of chemically complex ceramics from the perspective of entropy," *Mater Today Adv*, vol. 8, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2020.100114.
- [67] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*. New York: Progress in materials science, 2004.
- [68] D. E. Puente-Martínez *et al.*, "High ionic conductivity in CeO₂ SOFC solid electrolytes; effect of Dy doping on their electrical properties," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 27, pp. 14062–14070, May 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.032.
- [69] L. D. Whittig and W. R. Allardice, "X-Ray Diffraction Techniques," *Methods of Soil Analysis: Part I Physical and Mineralogical Methods*, vol. 5, pp. 331–362, 1986.
- [70] J. A. Bevis *et al.*, *Principles and applications of thermal analysis*. Blackwell Pub, 2008.

- [71] Skoog D.A., Holler F.J., and Nieman T.A., “Principios de Análisis Instrumental,” *McGrawHill*, pp. 864–868, 2001, [Online]. Available: http://estudis.uib.cat/es/master/comp_basiques/
- [72] J. A. Díaz Guillén, “Efecto de diferentes iones dopantes en las propiedades eléctricas y térmicas del $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,” Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Saltillo, 2011.
- [73] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, 2nd ed., vol. 53. Edmonton, Canada: Springer, 2005. doi: 10.1007/978-3-319-39877-8.
- [74] K. Neuhaus, P. Mowe, and M. Winter, “Promoting combined AFM-electrochemistry techniques for analysis of charge transport at grain boundaries of ceramic components in electrochemical cells,” 2025, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4lf00325j.
- [75] J. R. Macdonald and W. B. Johnson, “Fundamentals of Impedance Spectroscopy,” in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 3rd ed., E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Eds., John Wiley & Sons, Inc., 2018, ch. 1. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119381860.ch1>.
- [76] D. D. MacDonald, “Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,” in *Electrochimica Acta*, Jan. 2006, pp. 1376–1388. doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.107.
- [77] R. Rosten, M. Koski, and E. Koppa, “JUMR - v2 - A Guide to the Calculation of Theoretical Densities of Crystal Structures for Solid Oxide Fuel Cells.”
- [78] R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” 1976.
- [79] W. W. Zhang, G. R. Li, Q. Zhang, and G. J. Yang, “Multiscale Pores in TBCs for Lower Thermal Conductivity,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, no. 6, pp. 1183–1197, Aug. 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0585-y.
- [80] H. Bi *et al.*, “Effect of MgO addition and grain size on the electrical properties of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte for IT-SOFCs,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11735–11744, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.110.

- [81] J. Zhang, C. Lenser, N. H. Menzler, and O. Guillon, "Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C," *Solid State Ion*, vol. 344, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.ssi.2019.115138.
- [82] M. Han, X. Tang, H. Yin, and S. Peng, "Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs," *J Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 757–763, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.054.
- [83] M. Dudek, A. Rapacz-Kmita, M. Mroczkowska, M. Mosialek, and G. Mordarski, "Co-doped ceria-based solid solution in the CeO₂-M₂O₃-CaO, M = Sm, Gd system," *Electrochim Acta*, vol. 55, no. 14, pp. 4387–4394, May 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.039.
- [84] P. S. Cho, S. B. Lee, Y. H. Cho, D. Y. Kim, H. M. Park, and J. H. Lee, "Effect of CaO concentration on enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria," *J Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 518–523, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.041.
- [85] R. Z. Zhang and M. J. Reece, "Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties," 2019, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c9ta05698j.
- [86] E. Y. Pikalova, E. G. Kalinina, N. S. Pikalova, and E. A. Filonova, "High-Entropy Materials in SOFC Technology: Theoretical Foundations for Their Creation, Features of Synthesis, and Recent Achievements," Dec. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ma15248783.
- [87] I. Solodkyi, H. Borodianska, Y. Sakka, and O. Vasylykiv, "Effect of grain size on the electrical properties of samaria-doped ceria solid electrolyte," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 12, no. 3, pp. 1871–1879, 2012, doi: 10.1166/jnn.2012.5167.
- [88] P. G. Klemens and M. Gell, "Thermal conductivity of thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering*, vol. 245, pp. 143–149, 1998.
- [89] R. Martínez-Bautista, S. M. Fernández-Valverde, A. Tejeda-Cruz, and J. A. Chávez-Carvayar, "Structural, morphological and electrical characterization of ceria-based nanostructured thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis," *Boletín de la*

Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, vol. 58, no. 1, pp. 38–47, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.bsecv.2018.06.004.

- [90] K. Neuhaus, P. Mowe, and M. Winter, “Promoting combined AFM-electrochemistry techniques for analysis of charge transport at grain boundaries of ceramic components in electrochemical cells,” Mar. 11, 2025, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4lf00325j.
- [91] T. Talebi, M. Haji, and B. Raissi, “Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs,” in *International Journal of Hydrogen Energy*, Sep. 2010, pp. 9420–9426. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.079.
- [92] S. A. M. Ali, R. E. Rosli, A. Muchtar, A. B. Sulong, M. R. Somalu, and E. H. Majlan, “Effect of sintering temperature on surface morphology and electrical properties of samarium-doped ceria carbonate for solid oxide fuel cells,” *Ceram Int*, vol. 41, no. 1, pp. 1323–1332, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.09.064.
- [93] A. S. Nowick, A. V Vaysleyb, and I. Kuskovsky, “Universal dielectric response of variously doped CeO₂ ionically conducting ceramics,” *Phys Rev B*, vol. 58, no. 13, p. 8398, Oct. 1998.
- [94] C. L. Yebra, “Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos,” Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1997.
- [95] J. Sun, “Evaluation of Ceramic Matrix Composites by Thermal Diffusivity Imaging,” *Int J Appl Ceram Technol*, vol. 4, no. 1, pp. 75–87, Jan. 2007, doi: 10.1111/j.1744-7402.2007.02121.x.

ANEXOS

Se anexan documentos probatorios de las estancias de investigación mencionadas en las diferentes secciones de este trabajo. Dichas estancias permitieron llevar a cabo etapas de síntesis y caracterización de los materiales estudiados en este proyecto. Asimismo, se incluyen constancias, diplomas y reconocimientos correspondientes a los foros académicos en los que se difundió parte del trabajo realizado.

10.1.1 Estancia de investigación en el Centro de Investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



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 el alumno Sergio Rodolfo Arreazola López, con número de control M16051516, estudiante del tercer semestre 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 Ingeniería Cerámica del CINVESTAV Unidad Saltillo, bajo la supervisión de un servidor.

El periodo de la estancia abarcó del 9 de septiembre al 23 de octubre de 2024, tiempo durante el cual el alumno participó en actividades alineadas con el objetivo de su investigación de tesis y que son enlistadas a continuación.

- Capacitación para el uso del molino planetario de alta energía.
- Tratamientos térmicos de calcinación de materias primas a 900°C.
- Molienda mecánica en molino planetario de al menos 10 composiciones diferentes de ceratos de lantánidos dopados con calcio.
- Capacitación para el uso del analizador de impedancias marca Solartron 1260.
- Sinterización de polvos prensados uniaxialmente, en forma de pastillas, a 1500°C.
- Análisis de la conductividad iónica y energías de activación por el método de espectroscopia de impedancias de las muestras estudiadas.
- Representación y análisis de los resultados obtenidos.

Avenida Industria Metalúrgica #1062,
Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe,
Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900.
Tel. 844-4389600 www.cinvestav.mx

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

Atentamente:



Dr. Antonio Fernández Fuentes

Profesor Investigador

Departamento de Ingeniería Cerámica,

Cinvestav IPN Unidad Saltillo

antonio.fernandez@cinvestav.edu.mx

10.1.2 Estancia de investigación en el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias



Energía
Secretaría de Energía



INEEL
Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias



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, Sergio Rodolfo Arreazola López (No. de control M16051516), durante el periodo comprendido entre el 4 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 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

A continuación, se enlistan las actividades programadas.

Periodo	Actividad
03 – 04 de febrero	-Capacitación para el uso del microscopio de fuerza atómica marca Naio AFM con punta de silicio con un recubrimiento de aluminio en modo contacto.
05 – 21 de febrero	-Caracterización morfológica de la superficie de pastillas sinterizadas de ceria dopada con múltiples lantánidos. -Análisis y discusión de resultados

Asimismo, se ha verificado que el estudiante cuenta con la cobertura de seguro médico proporcionada por el ISSSTE, en su calidad de becario de posgrado CONACYT (CVU: 1316333), con vigencia del 1 de octubre de 2023 al 30 de septiembre de 2025.

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

10.1.3 Estancia de investigación en la Universidad de Castilla-La Mancha

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 el alumno **Sergio Rodolfo Arreazola López**, con número de control **M16051516**, 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 el alumno 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

10.1.4 Energytran Poster Conference



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 S.R. Arreazola-López ha participado en el #EnergytranPoster Conference, que tuvo lugar el día 24 de marzo de 2025, presentando el trabajo “Multidoped oxides for use in fuel cells”.

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



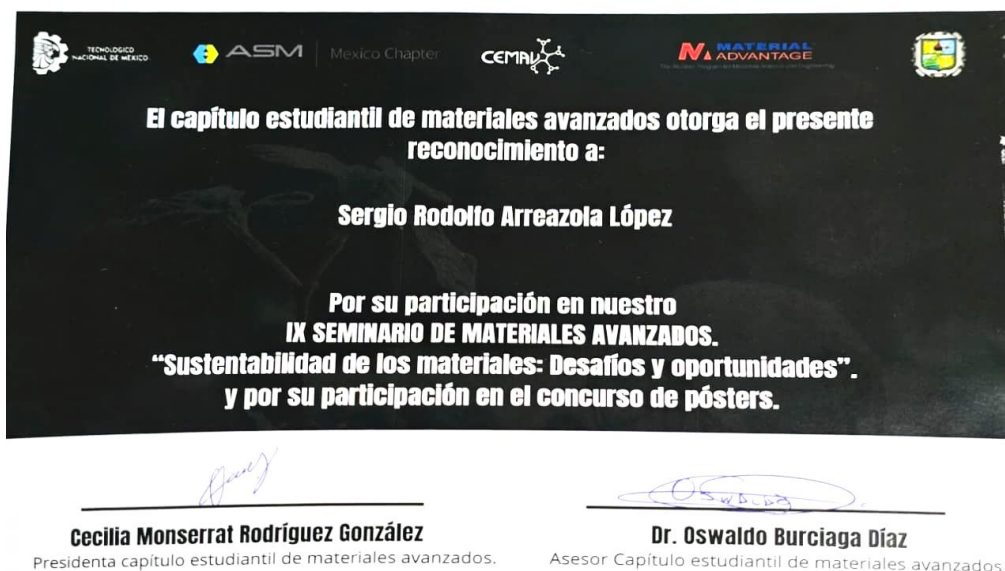
10.1.5 3er Feria de Proyectos de Posgrado



10.1.6 43 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales



10.1.7 IX Seminario de Materiales Avanzados (2do Lugar Póster)



10.1.8 X Seminario de Materiales Avanzados (1er Lugar Póster)



10.1.9 XXV Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno



10.1.10 44 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO
A TRAVÉS DEL DEPARTAMENTO DE METAL MECÁNICA

OTORGA EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A:

S.R. Arreazola López, J.A. Díaz Guillén, A.F. Fuentes,
M.R. Díaz Guillén, O. Burciaga Díaz, P.J. Reséndiz
Hernández, O.J. Durá

Por su participación en el “44 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales”, con la conferencia titulada: “Propiedades eléctricas y térmicas de Ceria multidopada obtenida por mecanoquímica”.

M.I.D. ANIA GUADALUPE SÁNCHEZ RUIZ
DIRECTORA

SALTILLO, COAHUILA, NOVIEMBRE DE 2025

