



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

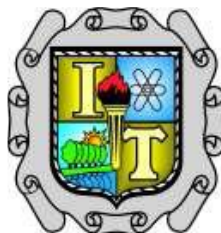


TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®

Instituto Tecnológico de Saltillo

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“EFECTO DEL CONTENIDO DE LITIO COMO DOPANTE EN
CONDUCTORES IÓNICOS CON ESTRUCTURA DE TIPO
FLUORITA”**

TESIS

QUE PRESENTA:

ING. YOLANDA ABIGAIL YEVERINO MARTÍNEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

DIRIGIDA POR:

Dr. José Alonso Díaz Guillén
Director

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:

"EFECTO DEL CONTENIDO DE LITIO COMO DOPANTE EN CONDUCTORES IONICOS CON ESTRUCTURA DE TIPO FLUORITA"

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

"YOLANDA ABIGAIL YEVERINO MARTÍNEZ"

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. OSWALDO BURCIAGA DÍAZ

SINODAL

DRA. PERLA JANET RESÉNDIZ HERNÁNDEZ

SINODAL





LICENCIA DE USO OTORGADA POR Yolanda Abigail Yeverino Martínez, de nacionalidad Mexicana, mayor de edad, con domicilio ubicado en Ignacio de la Llave #650 - 14, Zona Centro, C.P. 25000, en mi calidad de titular de los derechos patrimoniales y morales y autor de la tesis denominada "Efecto del contenido de litio como dopante en conductores iónicos con estructura de tipo fluorita" 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 regirá 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 26 días del mes de Noviembre de 2025.

"EL AUTOR Y/O TITULAR"

"EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO"

Ing. Yolanda Abigail Yeverino Martínez

M.I.D Ania Guadalupe Sánchez Ruíz





Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, **01/Diciembre/2025**
OFICIO No. DEPI/155/2025

C. YOLANDA ABIGAIL YEVERINO MARTÍNEZ
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
PRESENTE

Por este conducto tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial nombrado para dar seguimiento a su trabajo de tesis, titulado **"Efecto del contenido de litio como dopante en conductores iónicos con estructura de tipo fluorita"**, 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

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



AGRADECIMIENTOS

- ✦ Al doctor José Alonso Díaz Guillén, por ser un gran docente y asesor, y sobre todo un gran guía en el camino del desarrollo de este proyecto, por compartir sus conocimientos y experiencias que me ayudaron a completar de manera satisfactoria los objetivos del trabajo y que me ha inspirado y apoyado desde el principio para ser mejor estudiante e investigadora.
- ✦ Al doctor Mario Román Díaz Guillén por recibirme junto con mis compañeros en el INEEL, y darnos la oportunidad de conocer y aprender cosas nuevas, así como su apoyo constante durante nuestro tiempo en Cuernavaca.
- ✦ Al doctor Oscar Juan Durá, por abrirme las puertas de su laboratorio en la Universidad de Castilla-La Mancha, compartir su conocimiento y darnos apoyo a mí y a mis compañeros con todas las actividades necesarias para completar los proyectos de cada uno en tiempo y forma, e incluso después de terminado el tiempo de la estancia.
- ✦ A la doctora Padmasree Karinžilottu Padmadas y al doctor Antonio Fernández Fuentes por su apoyo al permitirme utilizar las instalaciones de sus laboratorios en el CINVESTAV Saltillo, y a sus alumnos por su ayuda en el uso de materiales y equipos mientras estuve trabajando cerca de ellos.
- ✦ Al doctor Oswaldo Burciaga y la doctora Perla Reséndiz por sus valiosos consejos y comentarios durante el desarrollo del trabajo, y por ser excelentes docentes que me ayudaron a fortalecer mi conocimiento a través de sus clases.
- ✦ A SECIHTI por la beca otorgada 1314345 para realizar mis estudios de maestría.
- ✦ Al TecNM por la financiación del proyecto 22966.25-P.
- ✦ A mi esposo, Johan, por brindarme su apoyo incondicional al decidir realizar mis estudios de posgrado y al realizar las estancias y viajes necesarios para cumplir las metas de mi proyecto, por motivarme y ayudarme en los momentos de éxito y en los momentos difíciles, y por ser mi razón de querer dedicar mi vida a la investigación.
- ✦ A mi mamá, por ser el mayor motor en mi vida para superarme y ser una mejor persona, apoyarme y ayudarme siempre en todo lo posible desde mi vida personal hasta mi desarrollo profesional y académico.

- ✦ A mi familia, mi hermano y mis sobrinos Diego y Daniela por motivarme a ser feliz en todo momento y a querer ser una mejor persona y por lo tanto, desear dedicarme a hacer un trabajo que promueva la construcción de un mejor mundo para el futuro y para ellos.
- ✦ A mi mejor amigo Sergio, por ser mi compañero de aventuras y de aprendizaje desde la ingeniería, y ahora incluyendo el posgrado y todas las estancias y viajes que correspondieron a nuestros proyectos, y por siempre estar conmigo y apoyarme en todo.
- ✦ A mis amigos del posgrado, Araceli y Julián, por brindarme su amistad y ayudarme a sentirme en confianza para ser cada vez mejor en mi área de trabajo y también como persona.
- ✦ A todos los doctores y docentes que ayudaron a facilitar el desarrollo de mi proyecto al compartirme su conocimiento y capacitación para el uso de equipos, así como todos mis compañeros del posgrado, con quienes he compartido este camino.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
Lista de abreviaturas	vi
Definiciones.....	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ESTADO DEL ARTE	3
III. HIPÓTESIS	5
IV. OBJETIVOS	6
A) Objetivo General	6
B) Objetivos Específicos	6
V. JUSTIFICACIÓN	7
VI. MARCO TEÓRICO	10
6.1. Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).....	10
6.1.1 Funcionamiento básico de una SOFC y sus componentes	10
6.1.2 Electrolitos sólidos	12
6.1.3 Ventajas y desventajas de las SOFC	13
6.2 Conductividad iónica.....	14
6.3 Barreras térmicas	16
6.3.1 Aplicación de la TBC	19
6.3.2 Mecanismos de falla de las TBC	20
6.4 Conductividad térmica.....	21
6.4.1 Vacancias de oxígeno.....	21
6.4.2 Coeficiente de expansión térmica.....	22
6.5 Estructura tipo fluorita.....	22
6.5.1 Vacancias de oxígeno en las fluoritas	23
6.6 Ceria (CeO ₂)	24
6.7.1 Dopaje con lantánidos	25
6.8 Aditivos de sinterización	25

6.9 Óxido de litio	25
6.10 Métodos de síntesis.....	26
6.10.1 Síntesis mecanoquímica	26
6.10.2 Molino planetario de bolas	26
6.10.3 Variables del proceso	27
6.11 Técnicas de caracterización	29
6.11.1 Difracción de rayos X.....	29
6.11.2 Microscopía electrónica de barrido	30
6.11.3 Microscopía de fuerza atómica.....	30
6.11.4 Espectroscopía de impedancias	31
6.11.5 Método del pulso láser.....	32
6.11.6 Regla Neumann-Kopp	32
6.11.7 Densidad	33
VII. METODOLOGÍA	34
7.1 Selección de materiales y cálculos estequiométricos	34
7.2 Síntesis mecanoquímica	34
7.3 Caracterización de los materiales	35
7.3.1 Difracción de rayos X.....	35
7.3.2 Densidad	36
7.3.3 Propiedades eléctricas	37
7.3.4 Microscopía electrónica de barrido	37
7.3.5 Microscopía de fuerza atómica.....	37
7.3.6 Propiedades térmicas	37
VIII. RESULTADOS	40
8.1 Caracterización de materias primas	40
8.2 Evolución de la molienda y efecto de tratamientos térmicos	41
8.2.1 Sistemas CDG	41
8.2.2 Sistemas CDY	47
8.3 Densidad	54
8.4 Microscopía electrónica de barrido	55
8.5 Microscopía de fuerza atómica.....	57
8.7 Propiedades eléctricas.....	59

8.7 Propiedades térmicas	68
8.7.1 Difusividad térmica	68
8.7.2 Conductividad térmica.....	69
IX. CONCLUSIONES	72
XI. REFERENCIAS	74
XI. ANEXOS	81

Lista de abreviaturas

Métodos de síntesis y caracterización

DRX	Difracción de Rayos X
MFA	Microscopía de Fuerza Atómica
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
ICDD	International Centre for Diffraction Data
EB-PVD	Deposición física de vapor por haz de electrones
PS	Plasma spray
BPR	Relación peso bolas-peso muestra
θ	Ángulo de incidencia
ρ_{rel}	Densidad relativa
R_a	Rugosidad media
Å	Angstrom
kV	Kilovoltios
Hz	Hertz

Materiales cerámicos

CDG	Ceria dopada con gadolinio
CDY	Ceria dopada con iterbio
CDS	Ceria dopada con samario
YSZ	Circonia dopada con itrio
LCE	Carbonato de litio equivalente
FCC	Cúbica centrada en las caras

Conductores iónicos

SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
LSM	Manganita de lantano dopada con estroncio
CO ₂	Dióxido de carbono
σ_{dc}	Conductividad iónica (bulk)
ω_p	Frecuencia de cruce
E _{dc}	Energía de activación (bulk)

V_{Ox}	Vacancia de oxígeno
S	Siemens
cm	Centímetro
mA	Miliamperes
eV	Electronvoltios

Recubrimientos de barrera térmica

TBC	Recubrimiento de barrera térmica
TC	Capa superior
BC	Capa adhesiva
TGO	Óxido crecido térmicamente
CET	Coeficiente de expansión térmica
CMAS	Silicatos de calcio, magnesio y aluminio
C_p	Capacidad calorífica
κ	Conductividad térmica
α	Difusividad térmica
W	Watts
m	Metros
K	Kelvin
s	Segundos
T	Temperatura

Definiciones

Conductividad iónica: Capacidad de un material para permitir el movimiento de iones estando bajo la acción de un campo eléctrico.

Conductividad térmica: Capacidad de un material para transferir calor a través de su estructura.

Difusividad térmica: Rapidez con la que un material responde ante un cambio de temperatura

Síntesis mecanoquímica: Método de obtención de materiales que induce reacciones químicas en estado sólido, mediante el uso de molienda de alta energía.

Sinterización: Tratamiento térmico que permite la densificación de materiales cerámicos compactados.

Aditivo de sinterización: Sustancia que se incorpora a un material cerámico para disminuir la temperatura de sinterización.

Fluorita: Estructura cristalina cúbica que se puede encontrar en óxidos cerámicos. Formada por cationes formando una estructura FCC y aniones ocupando los sitios tetraédricos.

Vacancias de oxígeno: En óxidos formados por subredes catiónicas y aniónicas se presentan como sitios que solían estar ocupados por un anión de oxígeno. Se forman como consecuencia de la sustitución de cationes (dopaje) con diferentes valencias.

Cationes aliovalentes: Cationes con valencias diferentes a los de la red cristalina en la que se introducen.

Capacidad calorífica: Energía necesaria para elevar la temperatura de una unidad de masa de material en un grado.

Fonón: Cuasipartícula que representa la vibración de la red cristalina. Son portadores de calor en sólidos y el principal modo de conducción térmica en cerámicos.

RESUMEN

La ceria dopada con lantánidos ha surgido como el material más viable como electrolito sólido para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Una de las principales desventajas que presenta este material es su alta temperatura de sinterización ($\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) para alcanzar densificaciones adecuadas, por lo que el uso de aditivos de sinterización se ha vuelto frecuente durante la síntesis de electrolitos sólidos. En este trabajo se analizó el efecto del incremento de contenido de litio como dopante y aditivo de sinterización en ceria dopada con gadolinio (CDG) y con iterbio (CDY), sobre propiedades eléctricas, térmicas, densificación y características estructurales y microestructurales. Los materiales con fórmula general $\text{Ce}_{0.92-x}\text{Gd}_{0.08}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{0.92-x}\text{Yb}_{0.08}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.04$ y 0.06) fueron sintetizados mediante molienda mecánica de alta energía durante 20 horas, partiendo de polvos de grado reactivo de los óxidos involucrados. La evolución de fases a través de la molienda fue estudiada mediante DRX, así como el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en los polvos molidos (900 y $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Se prensaron pastillas y se sinterizaron a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se analizó su microestructura con MEB y AFM, su densidad relativa mediante el método de Arquímedes, sus propiedades eléctricas por medio de Espectroscopía de Impedancias y sus propiedades térmicas usando el método del pulso láser y cálculos de capacidad calorífica. Los resultados mostraron que los dopantes se introdujeron efectivamente usando la síntesis mecanoquímica y formando una solución sólida de ceria dopada con estructura cristalina tipo fluorita. La cristalinidad, tamaño de grano y densidad relativa aumentaron con el contenido de litio. La rugosidad media disminuyó con el contenido de litio, resultando en superficies más lisas y suaves. El parámetro de red disminuyó con el contenido de litio, como consecuencia de la introducción de cationes dopantes de Li^+ con un menor radio iónico que el Ce^{+4} . La conductividad iónica σ_{dc} se mantuvo en el orden de 1×10^{-2} para todas las muestras, con una ligera tendencia a disminuir en función del contenido de litio, y la máxima alcanzada fue de $8.18 \times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ con una energía de activación de 0.782 eV a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, para la muestra CDG. No se observó una tendencia en la difusividad y conductividad térmica respecto al contenido de litio. A $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ se encontraron difusividades térmicas entre 0.98 y $0.77\text{ mm}^2/\text{s}$ y conductividades térmicas entre 2.49 y 2.07 W/mK . El litio en estos materiales cumplió una función como aditivo de sinterización, manteniendo altas conductividades iónicas y conductividades térmicas comparables a las de la YSZ.

ABSTRACT

Lanthanide doped ceria is one of the most promising materials as a solid electrolyte for solid oxide fuel cells (SOFC). One of its major drawbacks is to achieve suitable densifications, it needs a high sintering temperature ($\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), which has led to the use of sintering aids to synthesize these electrolytes. In this work, the effect of the increase in lithium content as dopant and sintering aid on gadolinium (GDC) and yttrium doped ceria (YDC) on its electrical and thermal properties, and its densification and structural and microstructural features was analyzed. Materials with general formula $\text{Ce}_{0.92-x}\text{Gd}_{0.08}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{0.92-x}\text{Yb}_{0.08}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.04$ y 0.06) were synthesized through high energy mechanical milling for 20 hours, starting from high-purity reactive-grade powders of the involved oxides. The evolution of the phases through milling time was studied with XRD analyses, along with the effect of the thermal treatments (900 and $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pellets of the milled powders were prepared and sintered at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and their microstructure was observed by SEM and MFA, their relative density was determined with the Archimedes method, their electrical properties were analyzed by Impedance Spectroscopy, and the thermal properties were estimated by using the flash laser method and corresponding calculations of heat capacity. Results showed that the dopants were effectively introduced during the mechanochemical synthesis producing a doped ceria solid solution with fluorite type structure. The crystallinity, grain size and relative density increased with the content of lithium. The average rugosity decreased with the lithium content, obtaining smoother and even surfaces. The lattice parameter showed a tendency to reduce with lithium content, because of the introduction of Li^+ dopant cations with smaller ionic radius than Ce^{+4} . Ionic conductivity σ_{dc} was in the order of 10^{-2} for all the samples, with a tendency to decrease in function of the lithium content, and the maximum conductivity reached was $8.18 \times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ with an activation energy of 0.782 eV at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, for the sample GDC. Thermal diffusivity and conductivities didn't show a tendency with the content of lithium. At $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ the thermal diffusivity varied between 0.98 and $0.77\text{ mm}^2/\text{s}$, and the thermal conductivity values ranged from 2.49 and 2.07 W/mK . In this materials, lithium had a role as a sintering aid maintaining high ionic conductivity and thermal conductivities similar to that of the YSZ.

I. INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial ha tenido un crecimiento importante en las últimas décadas, y seguirá la misma tendencia en los años por venir. Se ha estimado que la demanda de electricidad global tendrá un aumento de 22,536 TWh en 2020 a 35,407 TWh hacia 2040. De la energía que se consume actualmente, aproximadamente el 80% proviene de fuentes de combustibles fósiles y, aunque en los últimos años las energías renovables como la solar, eólica y geotérmica han ganado terreno, las proyecciones indican la prevalencia de las fuentes fósiles en el sector [1]. El principal problema, además del incremento en el uso de los recursos naturales, es la emisión de gases de efecto invernadero que favorecen la generación de problemáticas como calentamiento global, contaminación ambiental que conlleva problemas de salud, entre otros. Por otro lado, es importante mencionar la baja eficiencia que ofrecen las tecnologías predominantes, que no superan el 50% de eficiencia (LHV, valor calorífico inferior, por sus siglas en inglés).

Entre las tecnologías que se han propuesto, se puede destacar a las celdas de combustible, particularmente a las de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés: Solid Oxide Fuel Cells), que son dispositivos electroquímicos que convierten energía química en energía eléctrica. Estos dispositivos prometen una alta eficiencia, y además la posibilidad para utilizar combustibles verdes y obtener muy bajas o incluso cero emisiones al ambiente [2]. Los requerimientos de los materiales con los que se fabrican las SOFC suscitan que estas trabajen en un rango de temperaturas de 800-1000 °C, pero las altas temperaturas propician la degradación de todos los materiales que conforman el ambiente de la celda, por lo que las SOFC de temperatura intermedia surgen como una alternativa en actual desarrollo. Estos dispositivos operan a 500-800 °C, lo que permite, entre las ventajas más importantes un tiempo de arranque más corto, mejor control de temperaturas y un más amplio rango de materiales para utilizar. Sin embargo, implementar esta tecnología no ha sido fácil, ya que a estas temperaturas se observa una disminución de la conductividad del electrolito (óxido cerámico) y en la cinética de los electrodos.

El electrolito está fabricado con óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ), el cual, como ya se mencionó, requiere condiciones de operación muy extremas, como la alta temperatura, por lo que un objetivo de investigación alrededor del mundo ha sido el desarrollo de

materiales para sustituirlo. Por otro lado, también se plantea la modificación de los métodos de síntesis y sinterización de los materiales propuestos para que sean escalables industrialmente, problema que no se puede resolver fácilmente con la YSZ. Un gran número de materiales se han propuesto como electrolitos de temperatura intermedia para la SOFC, de entre los que la ceria dopada permanece como el más prometedor, y por tanto el más estudiado, sin embargo, algunos factores han impedido su comercialización, como su baja resistencia mecánica y una tendencia del cerio a reducirse de Ce^{+4} a Ce^{+3} en las condiciones de operación de la celda, por lo que, el trabajo de investigación orientado a este material se ha seguido extendiendo [3].

Adicionalmente, los recubrimientos de barrera térmica (TBC: siglas en inglés de Thermal Barrier Coating) son una tecnología de gran importancia en la industria aeroespacial, marina y de generación de energía, cuyo propósito es proteger los componentes metálicos de los motores de combustión y los álabes de turbinas de las condiciones extremas a las que están expuestos cíclicamente [4]. Esto se realiza con ayuda de un recubrimiento cerámico, que cumple con características como baja conductividad térmica, resistencia a las altas temperaturas, estabilidad térmica y resistencia a la corrosión. Generalmente la YSZ es el cerámico utilizado para TBC, sin embargo su eficiencia se ve afectada por factores como transiciones de fase a alta temperatura y su facilidad de corrosión en caliente a partir de los 1200 °C, por lo cual su uso se limita a esta temperatura, dando lugar a la investigación para el desarrollo de nuevos materiales y métodos de síntesis en materia de TBC que incluyen dopar la YSZ con óxidos de tierras raras, la propuesta de materiales como perovskitas y el control de las estructuras del recubrimiento [5].

De esta manera, el trabajo aquí propuesto incluye la síntesis, caracterización y análisis de propiedades de materiales basados en ceria dopada con gadolinio y ceria dopada con iterbio (CDG y CDY, respectivamente) sintetizados por mecanoquímica, haciendo énfasis en el efecto del contenido de un aditivo de sinterización, el litio, en la sinterización, microestructura y las propiedades eléctricas y térmicas del material, con el propósito de usarse como electrolito sólido en SOFC de temperatura intermedia y/o como recubrimientos de barrera térmica.

II. ESTADO DEL ARTE

Entre los materiales más prometedores para usarse como electrolito sólido en SOFCs, se encuentran las soluciones basadas en ceria. El uso de cationes dopantes pertenecientes a los lantánidos, particularmente Sm^{3+} y Gd^{3+} llevan a la obtención de materiales con buenas propiedades eléctricas, debido a la formación de una solución sólida donde los cationes trivalentes sustituyen a los cationes tetravalentes y se forman defectos estructurales como las vacancias de oxígeno. Sin embargo, estos requieren muy altas temperaturas de sinterización (hasta 1500 °C) para alcanzar una densificación adecuada (lo más cercana posible a una densificación total). Para esto, los autores proponen nuevos métodos de síntesis y el control de los parámetros de procesamiento, o el uso de aditivos de sinterización.

Como ya se ha mencionado, en la literatura se pueden encontrar un gran número de referencias que indican el uso de diferentes lantánidos dopantes como Y^{3+} , Sm^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} o Nd^{3+} , sin embargo, la mayoría de estos cationes tiene un radio iónico de mayor tamaño que el Ce^{3+} , por lo que se ha investigado el uso de cationes con radio iónico más compatible (similar) al del Ce^{3+} , como el Yb^{3+} [6]. Algunos autores han preparado ceria dopada con diferentes proporciones de iterbio, principalmente utilizando técnicas por vía húmeda como la microemulsión o la hidrotermia, pero no muchos realizan estudios de propiedades eléctricas o térmicas en los materiales obtenidos [7-9]. En general, se ha observado que el Yb como dopante puede mantener o mejorar algunas propiedades como la conductividad iónica [6, 10], aunque en algún caso aislado se encontró que el aumento del porcentaje de Yb disminuyó esta propiedad [11]. Los valores que se consideran en la literatura como buenas conductividades eléctricas se encuentran alrededor de $0.01 - 0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [12], mientras que es deseable obtener materiales con conductividades térmicas menores a la de la YSZ, que se reporta alrededor de los 2 W/m K [13].

Como aditivos de sinterización, se han utilizado el Cu [14], Li, Na, K [15], Ba, Ca, Mg y Sr [16] para ceria dopada, sintetizada por métodos como co-precipitación, combustión por sol-gel y otras variantes de métodos en húmedo, dando como resultado que, con adiciones incluso muy pequeñas de cationes mono, di, y trivalentes como aditivos de sinterización, la temperatura de sinterización disminuye notablemente, e incluso se ha observado un incremento en la conductividad iónica de los materiales. Diferentes autores reportan el uso

de litio como dopante para la ceria dopada, o bien como aditivo de sinterización [17-19]. Con el uso de métodos de síntesis como combustión o sol-gel, se ha logrado disminuir la temperatura de sinterización hasta en más de 500 °C, además de mejorar notablemente la conductividad iónica con respecto a la de la ceria dopada pura. La síntesis por mecanoquímica de ceria dopada con lantánidos también ha sido explorada [20], aunque en menor proporción, demostrando ser un método efectivo para producir materiales de este tipo y altamente cristalinos después de la sinterización, con buenas propiedades eléctricas. También, se ha demostrado la viabilidad de la síntesis mecanoquímica para incorporar átomos trivalentes como tierras raras y átomos divalentes como aditivos de sinterización simultáneamente [21], obteniendo buenas propiedades eléctricas y térmicas. Cabe destacar que el efecto del dopaje con Li mediante el método de síntesis de interés no ha sido analizado antes en la bibliografía disponible.

III. HIPÓTESIS

El método de síntesis mecanoquímica será efectivo para la obtención de fases parcialmente cristalinas de CDG y CDY dopadas con diferentes porcentajes de litio (0, 2, 4 y 6%).

El litio tendrá un impacto como aditivo de sinterización y como dopante, mejorando la densificación del material conforme aumente su contenido, sin afectar negativamente la conductividad iónica de los materiales (se obtendrán valores iguales o similares a 1×10^{-2} S/cm a 650 °C). Adicionalmente, al introducir mayor cantidad de dopantes se generarán defectos de red que favorecerán que la conductividad térmica se mantenga en valores bajos (valores alrededor de 2 – 3 W/m·K a 500 °C).

IV. OBJETIVOS

A) Objetivo General

Analizar el efecto del contenido de litio como dopante y/o aditivo de sinterización en la densificación y propiedades eléctricas y térmicas de materiales con estructura tipo fluorita (ceria dopada con gadolinio e iterbio) y obtenidos mediante síntesis mecanoquímica.

B) Objetivos Específicos

- Sintetizar mediante mecanoquímica (analizando la evolución a 0, 1, 6, 10 y 20 horas de molienda) 4 composiciones del sistema $\text{Ce}_{0.92-x}\text{Gd}_{0.08}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.04$ y 0.06) y 4 composiciones del sistema $\text{Ce}_{0.92-x}\text{Yb}_{0.08}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.04$ y 0.06).
- Analizar por Difracción de Rayos X (DRX) la evolución de las fases con el tiempo de molienda durante el proceso de síntesis mecanoquímica.
- Estudiar mediante DRX el efecto de la temperatura de tratamiento térmico (900 y 1200 °C) en los materiales sintetizados.
- Obtener pastillas mediante prensado uniaxial en frío y sinterizarlas a 1200 °C para examinar sus características microestructurales mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA).
- Determinar la difusividad térmica de los materiales sinterizados mediante la técnica de pulso láser y calcular su conductividad térmica usando valores de C_p teórico obtenido mediante la regla Neumann-Kopp.
- Determinar las propiedades eléctricas de los materiales sinterizados mediante espectroscopía de impedancias.
- Obtener la densidad real mediante el método de Arquímedes, para después calcular la densidad teórica y relativa de las pastillas sinterizadas para observar la densificación obtenida.

V. JUSTIFICACIÓN

Las celdas de combustible generan energía eléctrica a partir de energía química con alta eficiencia y, dependiendo del tipo de combustible y configuración de la celda, con un bajo impacto ambiental. El electrolito de una SOFC es el componente más importante de la celda, y está constituido por un óxido cerámico, no poroso y conductor iónico (de iones oxígeno).

Los materiales más estudiados y aplicados son cerámicos con estructura de tipo fluorita o perovskita, siendo los primeros los de interés en este trabajo, dado que la ceria posee esta estructura. La circonia, el material de uso común para electrolitos sólidos puede presentar esta estructura, ya que es uno de sus polimorfos de alta temperatura. Para que la circonia mantenga dicha estructura debe doparse con cationes de diferente valencia como el Y^{3+} , que impide las transiciones de fase a sus polimorfos de más baja temperatura. Este material es un excelente conductor iónico, tiene buena estabilidad química y muy buenas propiedades mecánicas.

Mientras la ceria no tiene problemas de estabilidad estructural, sí es necesario crear vacancias de oxígeno en su red para mejorar su conductividad iónica mediante el dopaje con cationes trivalentes o divalentes como el Gd^{3+} y Sm^{3+} . Este material presenta mejor conductividad en un rango de temperaturas intermedio, comparado con la circonia. Sin embargo, el ambiente de la celda crea gradientes de presión parcial de oxígeno muy grandes, lo que conduce a que el Ce^{4+} se reduzca a Ce^{3+} y con ello a la reducción de sus propiedades mecánicas, comprometiendo el desempeño de la celda. La estructura tipo fluorita de la ceria es perfecta para introducir cationes dopantes y generar vacancias de oxígeno, lo que permite alcanzar muy buenas conductividades iónicas y electrónicas [3].

Como la temperatura de operación de una SOFC con un electrolito de YSZ puede alcanzar los 1000 °C, los problemas se localizan en la estructura de la celda en general, al volver complejos los procesos de ensamble y durabilidad de la misma, ya que se necesitan materiales más avanzados y costosos para los componentes de los electrodos, materiales de sellado y el cuerpo de la celda, que sean capaces de soportar la temperatura, cuestión que ha llevado al desarrollo de SOFC de temperatura intermedia. Desafortunadamente, una menor temperatura de operación disminuye drásticamente la conductividad iónica en el electrolito y la actividad

catalítica en los electrodos, así como otros problemas de ataque y corrosión de los componentes [22].

Aunado a los altos costos de los componentes de la celda para que esta pueda operar a altas temperaturas, también es alto el costo de los materiales del electrolito, puesto que requiere temperaturas de sinterización muy altas durante su fabricación. La sinterización es un paso crítico en la producción de electrolitos sólidos, dado que el requisito para obtener una conducción iónica adecuada, así como buenas propiedades mecánicas es la densificación total del componente. De esta manera, algunos métodos se han propuesto en la literatura para optimizar las temperaturas de sinterización, entre los que se incluye una elección adecuada y correcto manejo del método de síntesis, así como el uso de aditivos de sinterización. Estos permiten que se promueva en los materiales la difusión atómica y densificación óptima en menor tiempo y a menores temperaturas, hecho que se traduce en un ahorro energético y de tiempo, y por tanto económico [23].

En este contexto, se propone usar un aditivo de sinterización, el óxido de litio (Li_2O), material que es frecuentemente utilizado en la industria de la cerámica y vidrio por su capacidad de disminuir la temperatura de fusión y ayudar a producir materiales con buenas propiedades mecánicas y bajo coeficiente de expansión térmica. México cuenta con importantes yacimientos de minerales arcillosos con contenido de litio, particularmente en el estado de Sonora, en donde se sitúa una serie de concesiones mineras de aproximadamente 100,000 hectáreas, y que ha reportado una cantidad de carbonato de litio equivalente (LCE) de 243.8 millones de toneladas [24-26]. Esta disponibilidad abre la posibilidad de aprovechar un recurso local para la investigación en materiales de interés.

Por otro lado, los componentes de turbinas de gas o generadores de energía se degradan rápidamente, razón por la cual se aplican las TBC. El cerámico que actúa como recubrimiento, además de actuar como aislante térmico, debe cumplir con un requisito muy importante, que es que el CET sea lo más similar posible al del componente a recubrir y del material ligante, de forma que no se comprometa el desempeño de las partes. Los ciclos térmicos a los que está sujeto el componente son la principal razón de falla de los TBCs, al causar agrietamiento y delaminación eventual del cerámico.

La YSZ es el material de elección para cumplir con estos requisitos. El itrio estabiliza la fase tetragonal metaestable de la circonia, sin embargo, a lo largo de los ciclos térmicos (por encima de 1200 °C) el material sinteriza (reduce su porosidad, lo que mejora la conductividad térmica) y presenta transformaciones de fase, provocando expansiones volumétricas y eventualmente la espalación del cerámico. Por estas razones, es fundamental analizar las propiedades de sistemas cerámicos avanzados que logren cumplir con estas características, para evitar la transformación de fase de la circonia (estabilidad de fase), que tengan una baja difusividad térmica, resistencia al choque térmico, adherencia al sustrato, etc. La resistencia a la sinterización se relaciona con que la porosidad remanente es uno de los principales medios para conferirle al material mayor aislamiento térmico [27].

VI. MARCO TEÓRICO

6.1. Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

La aparición de las celdas de combustible se remonta al siglo XIX, cuando Sir William Grove demostró la electrólisis inversa. En esencia, se trata de un grupo de dispositivos electroquímicos capaces de generar energía eléctrica a partir una reacción tipo redox (reducción-oxidación) que ocurre a través de una membrana conductora. Dentro de una celda de combustible, un combustible se oxida en el ánodo (electrodo negativo) y un oxidante se reduce en el cátodo (electrodo positivo).

De acuerdo con la temperatura de funcionamiento, se pueden categorizar seis tipos principales de celda de combustible en tres categorías: las alcalinas (AFC), de membrana de intercambio de protones (PEMFC) y de metanol directo (DMFC), que operan a bajas temperaturas (desde 50 a 150 °C); la celda de ácido fosfórico (PAFC), que opera a temperatura media, alrededor de 200 °C; y la celda de carbonato fundido (MCFC) y de óxido sólido (SOFC), que operan a altas temperaturas (entre 600 y 1000 °C). Las celdas de combustible funcionan con una variedad de combustibles, aunque se prefiere el uso de hidrógeno como combustible debido a las bajas emisiones contaminantes que este emite durante las reacciones químicas.

6.1.1 Funcionamiento básico de una SOFC y sus componentes

El principio de funcionamiento de la SOFC fue por primera vez demostrado a finales del siglo XIX, cuando Nernst describió la conducción iónica de una mezcla de óxidos cerámicos, material al que se le llamó la “masa de Nernst”, consistente en circonia (ZrO_2) dopada con un 15% de itria (Y_2O_3). Más tarde, en los años 1930's se desarrollaría el primer prototipo de una SOFC usando la circonia dopada como electrolito, un cátodo de Fe_3O_4 y un ánodo de C. Como resultado, la investigación en este ámbito se extendería durante el siglo XX hasta llegar a tener la relevancia de hoy en día.

La SOFC está constituida por dos electrodos porosos (ánodo y cátodo) separados por una membrana densa y delgada de electrolito (figura 6.1). De esta forma, los tres componentes básicos de una SOFC son el ánodo, el cátodo y el electrolito. Generalmente el ánodo está constituido por un cermet, un material compósito cerámico-metal que suele ser de circonia

estabilizada con itria (YSZ) y níquel, el cual aporta la buena conductividad eléctrica y mantiene sus propiedades en condiciones reductoras. Por otro lado, el cátodo se fabrica en su mayoría con óxidos conductores electrónicos o mixtos (que presentan conductividad iónica y electrónica). Para este propósito, comúnmente se utilizan manganitas de lantano dopadas con estroncio (LSM), de las estequiometrias $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Ambos electrodos son porosos para permitir el paso de los gases (combustible y oxidante).

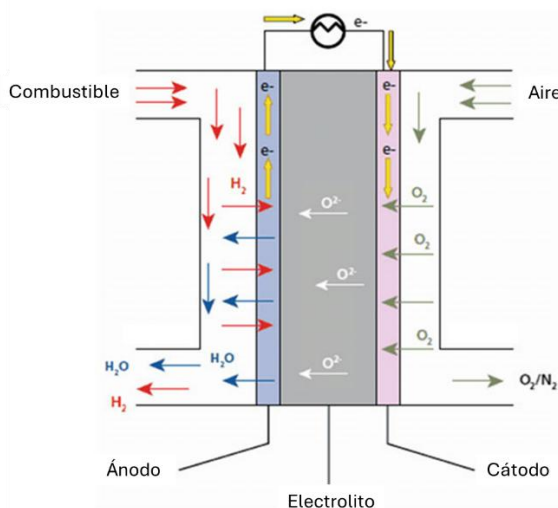


Figura 6.1 Representación esquemática de una celda de combustible de óxido sólido [28].

El ánodo es un cuerpo fabricado de óxidos cerámicos-metal que cumple la función de oxidar el combustible (H_2) con los iones O^{2-} , de manera que esta reacción permite que se mantenga poroso y con una morfología de hilos de níquel que puede transportar electrones. Como consecuencia, los protones de H^+ que se han formado reaccionan con los iones O^{2-} , y forman agua pura. Los electrones transferidos al níquel son transferidos como corriente eléctrica hacia un colector.

El cátodo, por otro lado, transporta electrones desde un circuito externo en donde reduce al O_2 a la forma O^{2-} , luego transfiere estos iones formados hacia el electrolito. El material utilizado para el cátodo (generalmente hechos de manganita de lantano dopada con estroncio, o LSM) requiere buena estabilidad térmica en el rango de temperaturas de operación de la celda y estabilidad química en la atmósfera del cátodo (aire), así como igualar a la conductividad eléctrica de un conductor metálico y lo más importante, servir de catalizador para la reducción del O_2 .

Otros componentes importantes son los interconectores, que unen una serie de celdas individuales para formar una SOFC y, por ejemplo, debe ser estable y separar eficientemente ánodo y cátodo (de dos celdas contiguas), ser buen conductor electrónico, ser denso y tener estas mismas propiedades en las atmósferas de cada electrodo.

En esencia, la reacción de oxidación conlleva una transferencia electrónica que puede ser dividida en dos partes: la carga electrónica y la carga iónica. Los materiales ensamblados impiden que ocurra el intercambio electrónico, y solamente se transmiten los iones cargados. En presencia de un gradiente de presión de oxígeno o de un potencial de oxígeno, los iones O^{2-} (cargados negativamente) se transfieren desde el cátodo hacia el ánodo a través del electrolito, produciendo agua en el ánodo. Los materiales del electrolito adquieren la propiedad de conducción iónica a altas temperaturas, por ejemplo, en el caso de la YSZ, se requieren aproximadamente 700 °C para que esta conduzca iones oxígeno. También es posible que exista el intercambio protónico, es decir que la conducción de protones H^+ ocurra en el electrolito, en cuyo caso la reacción ocurre hacia el lado contrario de la celda, pero esto depende del material y la temperatura de operación.

Es importante mencionar que los componentes también deben tener estabilidad dimensional, por lo que se debe tener cuidado con el control de los coeficientes de expansión térmica y química.

6.1.2 Electrolitos sólidos

El electrolito debe cumplir ciertos requisitos indispensables para que la celda funcione adecuadamente. Ya que debe impedirse la conductividad de electrones, debe ser un aislante eléctrico, al tiempo que un conductor iónico, además de ser impermeable a los gases, particularmente a aquellos que sirven de combustible, para lo que se prefiere un material completamente denso.

Para alcanzar la eficiencia máxima, el electrolito debería presentar solamente transporte de carga de naturaleza iónica, sin embargo, lo más probable es que los materiales que pueden presentar esta característica también pueden conducir electrones. Esta conductividad mixta depende del material, la temperatura de operación y la presión parcial de oxígeno P_{O_2} . Los electrones pueden ser transferidos en forma de huecos de electrones o exceso de electrones.

Es importante mencionar que, dentro de la idealidad, un electrolito presenta la misma corriente de carga iónica que la corriente electrónica del circuito externo, pero esto difícilmente se cumple, razón por la cual el electrolito en una SOFC debe tener espesores muy pequeños (tal que se le ha llegado a llamar membrana) y un área grande. De igual manera, el electrolito debe presentar una buena estabilidad química en los ambientes tanto del cátodo como del ánodo y bajo las condiciones de operación, así como buenas propiedades mecánicas que le brinden estabilidad durante los ciclos térmicos.

El electrolito más común es el de YSZ, por su excelente conductividad iónica en combinación con otras propiedades como alta estabilidad química, baja conductividad electrónica y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, otros materiales como la ceria dopada también han sido adoptados.

6.1.3 Ventajas y desventajas de las SOFC

La principal desventaja que ha limitado el uso de celdas de combustible radica en los altos costos que conlleva su producción y comercialización, sin embargo, las ventajas que ofrecen parecen contrarrestar este costo, y por tanto el interés en su desarrollo se ha mantenido constante a través de los años. Estos dispositivos presentan una alta eficiencia, superior a la de los motores de combustión, esto independientemente del tamaño de la celda. Son, además, sistemas bastante simples, que pueden llegar a ser portables, son silenciosas y al estar conformadas por componentes sólidos, se abre la posibilidad de ensamblarlas en una amplia variedad de geometrías, pero su mayor atractivo radica en la posibilidad de generar muy bajas emisiones, sobre todo si el hidrógeno es el combustible de elección, ya que se forma solamente agua pura como subproducto, pero incluso si el combustible electo fuera un hidrocarburo, la alta eficiencia que se puede alcanzar deriva en menores emisiones de CO₂ por unidad eléctrica producida, en comparación con los medios de generación energética convencionales. Para la activación iónica de los materiales y durante la oxidación de los combustibles, ocurren reacciones exotérmicas que producen un exceso de calor, el cual puede ser aprovechado logrando así una eficiencia aún más alta, que puede alcanzar hasta el 90%.

Las altas temperaturas pueden provocar problemas como delaminación de los electrodos por las diferencias en los coeficientes de expansión térmica, problemas con el sellado entre celdas y el resto de los componentes como interconectores, entre otros. Los materiales utilizados

para el equipamiento y armado de las celdas deben soportar las altas temperaturas, por lo que se requiere utilizar materiales muy caros (aleaciones especiales). Por estas razones surge el interés en realizar investigación para disminuir la temperatura de operación, especialmente después del descubrimiento de materiales capaces de desempañarse con las mismas características y eficiencia a menores temperaturas, con lo que es posible prevenir corrosión y disminuir el costo de los componentes. No obstante, disminuir la temperatura puede acarrear otros problemas, como envenenamiento del ánodo o del cátodo con azufre o con cromo, respectivamente, lo que vuelve necesario el desarrollo de mejores opciones de materiales para los componentes principales que logren evitar los problemas durante su desempeño [2, 22, 29, 30].

6.2 Conductividad iónica

Los óxidos están formados por una subred aniónica y una subred catiónica, lo que limita a que la difusión iónica ocurra únicamente dentro de su propia subred, al tiempo que el fenómeno se sigue viendo afectado por la subred catiónica. El transporte de los iones a través del cristal ocurre mediante mecanismos que siempre involucran la presencia de defectos, generalmente mediante defectos intersticiales o defectos puntuales (vacancias). En cuanto a defectos intersticiales, los iones se mueven a través de canales estructurales con dimensiones compatibles con el tamaño del ion móvil. Este mecanismo implica que los iones “salten” de su posición intersticial a otra posición sin que haya la necesidad de que exista otro tipo de defectos.

En el caso de las vacancias, los iones en sus posiciones correspondientes en la red van cambiando de lugar con las vacancias aledañas. Esto se realiza mediante saltos del ion huésped a la vacancia vecina. Es necesario que existan las vacancias en la red, ya que su concentración está directamente relacionada con la cinética del fenómeno. Las barreras de energía que deben superarse para el movimiento de los iones describen la temperatura mínima a la que un material (electrolito) funcionará con suficiente efectividad.

La energía de activación es dependiente de varios factores presentes a lo largo del camino por el que se mueven los iones:

- los cationes que rodean el camino para el transporte del ion
- la distancia y configuración de las vacancias

- la distancia y configuración de los cationes dopantes en los sitios iniciales y finales de las vacancias [30-33].

Los óxidos se conforman por cationes y aniones. Los primeros pueden ser sustituidos por otros cationes aliovalentes o de igual valencia, proceso conocido como dopaje. La sustitución del catión principal por uno de menor valencia genera vacancias de oxígeno que se posicionan con carga positiva, esto con el propósito de compensar las cargas eléctricas del compuesto. Las vacancias de oxígeno se denotan como V_{Ox} y tienen una carga positiva +2. Las vacancias formadas pueden formar clústeres, que quedan localizadas en sitios “trampa” [30, 34].

Ya se ha discutido que la conductividad iónica en sólidos ocurre mediante mecanismos de “saltos” de las especies cargadas de una posición a otra posición vecina disponible. Es importante resaltar que este proceso es activado térmicamente, debido a la necesidad de que las especies superen la barrera energética necesaria para moverse, o barrera de potencial. Ahora, para su análisis es necesario que exista la aplicación de un campo eléctrico, que indica la dirección en la que ocurra el movimiento de los iones, ya que, sin ello, su movimiento se daría al azar en todas las direcciones, por lo que no habría una conductividad efectiva.

Cuando se analizan materiales conductores iónicos, estos presentan un comportamiento característico universal. Idealmente, como propuso Debye, los materiales tendrían una respuesta sin interacciones de las especies cargadas y movimientos libres a través de la red cristalina, y estaría dada por valores constantes de conductividad en todo el rango de frecuencias, como se muestra en la figura 6.2a, y a esto se le conoce como la conductividad dc o conductividad bulk. No obstante, en la realidad el comportamiento que demuestran los materiales es muy diferente. En el comportamiento real, la conductividad presenta zonas de variación en función de la frecuencia, o dependencia potencial, lo que comúnmente se conoce como “Respuesta Dinámica Universal”, término primeramente acuñado por A. K. Jonscher. Esto se representa en la figura 6.2b, en donde se observan tres regiones principales: de derecha a izquierda, la primera es la zona de frecuencias altas en donde se aprecia la dependencia potencial con su característica pendiente constante n . En la segunda zona, de frecuencias intermedias, se identifica este comportamiento constante e independiente de la frecuencia y que se designa como la conductividad *bulk* o dc. La separación o punto exacto

que separa estas dos regiones se conoce como ω_p o frecuencia de cruce, de donde se obtiene el tiempo característico de conducción τ_p . Luego, en la tercera zona, la de frecuencias bajas, es en la cual el material presenta una disminución de la conductividad ya que ocurre un efecto de bloqueo de los iones por los límites de grano y los electrodos.

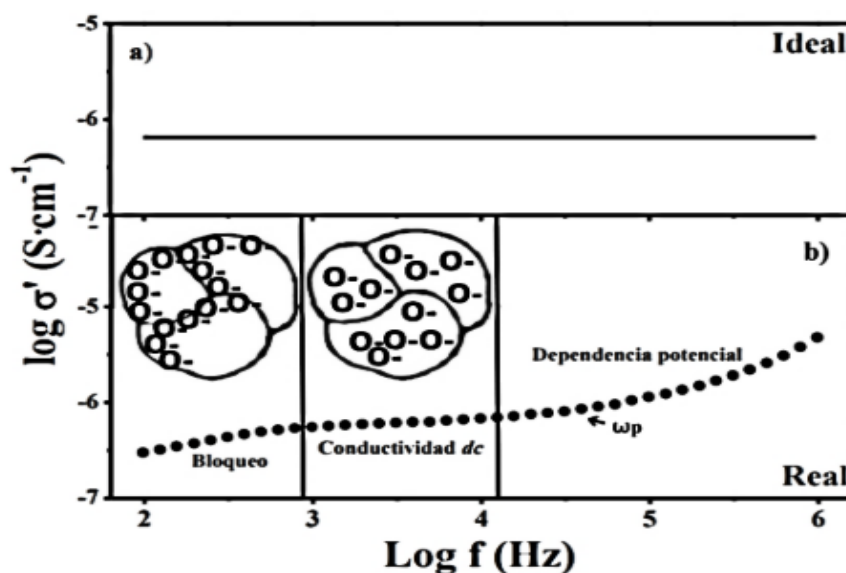


Figura 6.2 Representación de la conductividad iónica en función de la frecuencia a) comportamiento ideal y b) comportamiento real [35].

En el análisis de estos materiales, las frecuencias en las zonas descritas anteriormente corresponden con diferentes fenómenos, de manera que, a las frecuencias más bajas, el tiempo de conducción es largo, dando tiempo de que los iones con carga interactúen entre ellos o con defectos del material como los límites de grano, lo que disminuye notablemente la conductividad. Ahora, ω_p indica las frecuencias en las cuales un material cambia de régimen de conducción, dado que, a frecuencias superiores a este, los movimientos de los iones ocurren entre posiciones vecinas, es decir, solo hay movimientos locales o de corto alcance, mientras que, para frecuencias menores, la conducción que ocurre es de largo alcance [35-37].

6.3 Barreras térmicas

Los recubrimientos de barrera térmica (TBCs por sus siglas en inglés) se definen como un sistema de materiales depositados sobre un sustrato metálico o pieza expuesta a condiciones de desempeño agresivas, tales como las turbinas de gas de motores y componentes usados en

aplicaciones marinas o aeroespaciales. Estos componentes fabricados de aleaciones avanzadas están expuestos a temperaturas muy altas, comúnmente superiores a la temperatura de fusión de la aleación, así como otras condiciones perjudiciales como rotaciones a muy altas revoluciones, ciclos de fatiga y creep y ambientes altamente corrosivos y en contacto constante con diferentes reacciones químicas.

De esta manera, el propósito principal de la TBC es incrementar la eficiencia y durabilidad de los componentes metálicos, alcanzando una mayor temperatura de entrada (del gas) de la turbina y obteniendo una mejor propulsión. Esto promueve una mayor eficiencia térmica y además reduce las emisiones. Para lograr esto, se deben utilizar materiales con muy buena resistencia a las altas temperaturas, buena estabilidad térmica, baja conductividad térmica y una alta resistencia a la corrosión. Ahora, los componentes sobre los que se depositan los TBCs suelen ser partes enfriadas con aire, como las que se muestran en la figura 6.3. En componentes como estos, que son empleados para turbinas de avión, se alcanzan temperaturas superiores a los 1000 °C, las cuales no es factible que las aleaciones resistan, incluso las de mejores propiedades termo-mecánicas como las superaleaciones Inconel base níquel.

Los materiales cerámicos cumplen con las características deseables para ayudar a que el sustrato metálico soporte las condiciones de trabajo expuestas, de manera que aplicar un recubrimiento cerámico puede proveer de aislamiento térmico y por lo tanto mejorar la resistencia a la temperatura, a la oxidación y a la corrosión del sustrato.

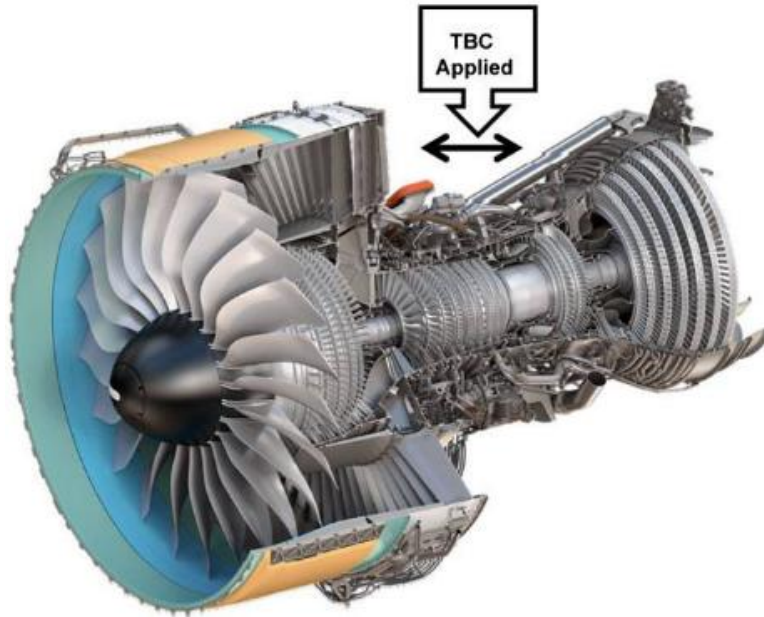


Figura 6.3 Partes de turbinas de avión en las que se utilizan TBCs [38].

Estructuralmente la TBC consta de una capa superior (*topcoat* o TC) de material cerámico y una capa adhesiva intermedia metálica (*bondcoat* o BC). Estas se depositan sobre el sustrato, que es la parte metálica (álabe de turbina). En la unión entre la capa adhesiva y la capa superior se forma una interfase llamada óxido crecido térmicamente (TGO). Estas capas se posicionan tal como se muestra en la figura 6.4.

La capa superior que llega a medir aproximadamente 100 a 400 μm de espesor, generalmente es de 6-8YSZ (ZrO_2 -6-8% Y_2O_3). Esta fase cumple la función de proveer con el aislamiento térmico, y es importante que pueda soportar los esfuerzos termo-mecánicos que experimenta la pieza en operación.

La BC que ronda los 100 μm de espesor, está formada por un compuesto metálico como: Pt/Ni-Al o MCrAlYX (M = Ni, Co; X = Hf, Ta, Si). Esta capa ayuda a que se reduzcan las discrepancias entre las características físicas, térmicas y mecánicas del sustrato - capa superior, con lo que se mejora la adhesión, a través de la producción de una película de oxidación capaz de mejorar la resistencia del sustrato a la oxidación y corrosión. Las diferencias de coeficientes de expansión térmica (CET) inducen esfuerzos en la interfase sustrato - capa, los cuales también pueden reducirse gracias a la existencia de este BC.

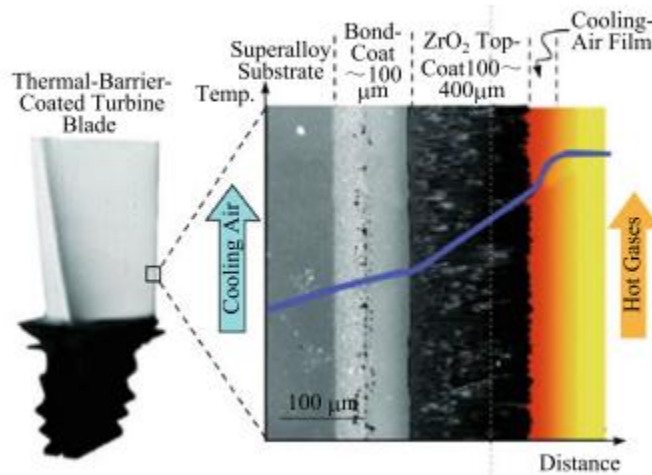


Figura 6.4 Capas de una TBC en el orden correspondiente sobre el sustrato. [5]

Durante el depósito de el recubrimiento y durante el servicio de la pieza, los elementos metálicos de la capa BC y el oxígeno presente en el cerámico y el ambiente difunden para formar la interfase TGO, formando óxidos crecidos térmicamente compuestos principalmente de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y tiene generalmente un espesor menor a $10\text{ }\mu\text{m}$. Este puede ayudar a prevenir la oxidación del sustrato, debido a que el Al_2O_3 tiene un muy bajo coeficiente de difusión de iones oxígeno y metálicos.

6.3.1 Aplicación de la TBC

Habitualmente las TBC se aplican mediante el proceso de deposición física de vapor por haz de electrones (EB-PVD) y spray-plasma (PS). Estos métodos de aplicación producen una estructura altamente porosa, con huecos, microgrietas y numerosas interfaces que ayudan a aportarle resistencia a los esfuerzos/tensiones al recubrimiento. La porosidad total de la capa está entre 10 y 25%. Antes depositar el recubrimiento, el sustrato metálico debe calentarse bajo condiciones controladas de baja presión parcial de oxígeno, lo que limita el espesor de la interfase TGO a $0.5\text{-}0.1\text{ }\mu\text{m}$. La microestructura del recubrimiento es columnar, y aporta resistencia a las tensiones al disminuir el efecto de las discrepancias entre los CET de la capa superior y el sustrato [4, 5, 38-40].

6.3.2 Mecanismos de falla de las TBC

Las TBC suelen fallar debido a las diferentes condiciones ambientales a las que se encuentran expuestos como oxidación, corrosión en caliente, choques térmicos, tensiones termo-mecánicas, erosión y fallas por efecto CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 .

Oxidación: El oxígeno difunde fácilmente a altas temperaturas oxidando el recubrimiento a alta velocidad. Dado que la YSZ tiene una muy buena permeabilidad al oxígeno, se forma la capa TGO, mencionada anteriormente. Ahora, la capa BC es porosa, lo que también promueve el más rápido crecimiento de esta TGO. Luego, el aluminio también puede difundir hacia la superficie, y por su gran afinidad con el oxígeno, se forma una capa con mayor concentración de aluminio. A medida que avanza el tiempo y por tanto la oxidación, llega el momento en que todo el aluminio ha sido totalmente oxidado, es decir consumido, provocando que los esfuerzos y tensiones sean soportados por la interfase del recubrimiento y llevando a delaminación de la TBC.

Corrosión en caliente: ocurre principalmente debido a la presencia de microgrietas en la capa superior que permiten la infiltración de sales fundidas, esto mientras la parte está en servicio. Las sales pueden aparecer por presencia de sodio, vanadio o plomo, provenientes del combustible, que al llegar reaccionan con la Y_2O_3 de la YSZ. Sin este compuesto presente en la estructura de la ZrO_2 , esta experimenta transiciones polimórficas que modifican el volumen de la estructura del material, y por tanto el volumen del recubrimiento.

Choque térmico: ocurre debido a que se presentan cambios de temperatura repentinos que llevan a la falla asociada con propiedades del material como el coeficiente de expansión térmica, el módulo elástico, resistencia a la fractura, entre otros.

Fallas termo-mecánicas: Se relaciona con el crecimiento de la interfase TGO durante condiciones isotérmicas, o con la contracción de esta durante el enfriamiento en los ciclos térmicos.

CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 (CMAS): Estos componentes se depositan desde ciertas partículas del ambiente como polvo o rocas, que se funden por las altas temperaturas e interactúan con la YSZ formando fases de vidrio soda-cálcico y se infiltra a través de la TBC [40].

6.4 Conductividad térmica

Los sólidos conducen calor a través de la propagación de ondas de energía llamadas fonones. En teoría un material con una red estructural y vibraciones armónicas perfectas presentan un camino libre medio para los fonones sin barreras, permitiendo la propagación libre de los fonones, sin embargo, los materiales en realidad no tienen estructuras perfectas, sino que presentan defectos de red que limitan el camino para el movimiento de los fonones y por tanto la conductividad térmica, resultando en dispersión de fonones que puede ser causada por otros fonones, defectos, límites de grano, etc.; a esto se le llama resistividad térmica. Los defectos de red deben estar presentes en suficiente densidad para generar dispersión inelástica, que es la responsable de disminuir el camino libre para los fonones y por ende disminuir la conductividad.

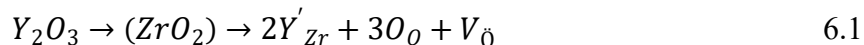
Por otro lado, también se ha comprobado que materiales con una gran masa atómica y una baja velocidad de sonido presentan muy bajas conductividades térmicas a altas temperaturas, para lo cual la complejidad de la estructura cristalina también tiene influencia [39, 41, 42].

6.4.1 Vacancias de oxígeno

Las vacancias son un defecto de red que no presenta masa, de modo que implica una distorsión volumétrica de los sitios cristalinos, y actúan como el principal dispersor de fonones. Pueden estar presentes tanto en la subred aniónica como en la catiónica, como se presenta en la figura 6.5.

Las vacancias de oxígeno, un tipo de vacancia aniónica que aparece en óxidos cerámicos son el defecto más importante en cuanto a conductividad térmica se refiere.

Se puede describir el mecanismo de formación de las vacancias en, por ejemplo, la circonia (ZrO_2) mediante el dopaje con Y_2O_3 para formar YSZ a través de la ecuación 6.1.



Donde Y'_{Zr} representa que el catión Y^{3+} ocupa el sitio Zr^{4+} con carga negativa y $V_{\ddot{O}}$ representa la vacancia de oxígeno cargada positivamente. Estas vacancias de oxígeno se forman para compensar la neutralidad de carga en el compuesto y son responsables de que este material

posea una muy baja conductividad térmica y, por ende, sea el principal material utilizado en las TBCs [39].

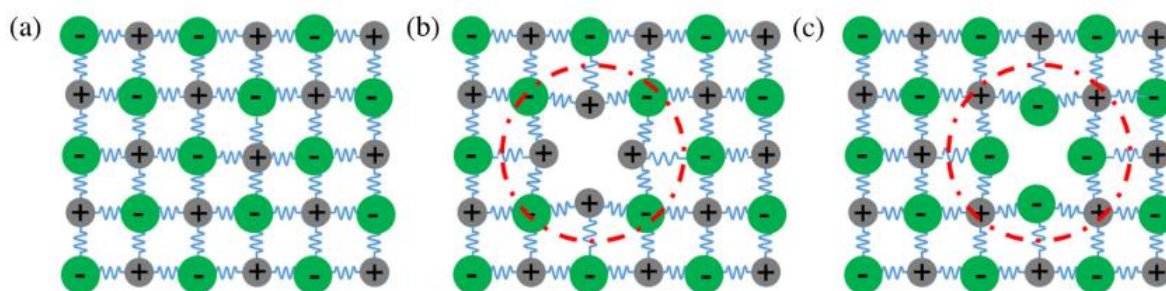


Figura 6.5 Representación esquemática de los tipos de vacancias que se presentan en los materiales cerámicos (a) sólido cristalino perfecto, (b) vacancia aniónica, (c) vacancia catiónica [39].

6.4.2 Coeficiente de expansión térmica

Otra característica importante para la selección de materiales para TBCs, es que sus propiedades termo-mecánicas empaten con las de la capa BC y el sustrato, de manera que durante el servicio no exista el riesgo de fallas por los cambios volumétricos. Cabe resaltar que actualmente, siendo la YSZ el principal material usado como TBC y que su coeficiente de expansión térmica difiere bastante del de la BC y el sustrato, es común que durante el servicio se presenten fallas y agrietamientos [41].

6.5 Estructura tipo fluorita

La estructura tipo fluorita de fórmula AO_2 , donde A es un catión tetravalente como Ce^{4+} y O_2 representa a los aniones O^{2-} ha sido ampliamente estudiada en la literatura, pues los materiales que presentan este arreglo estructural tienen propiedades muy interesantes. Como se puede observar en la figura 6.6, los cationes se posicionan formando un arreglo cúbico centrado en las caras (FCC), mientras que los aniones se encuentran ocupando los otros sitios tetraédricos de la celda. Los cationes tienen un número de coordinación 8, mientras que los aniones tienen un número de coordinación 4. El parámetro de red lo determina la distancia catión-anión, utilizando los radios iónicos de los átomos para cada número de coordinación correspondiente.

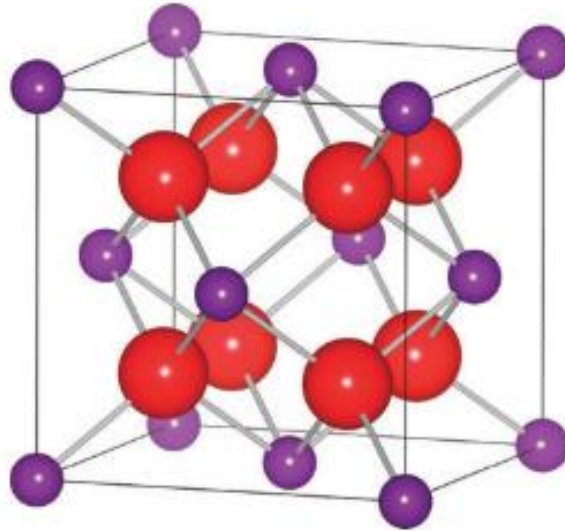


Figura 6.6 Estructura tipo fluorita que presentan los óxidos cerámicos de fórmula AO_2 . Esferas moradas representan a los cationes A^{4+} formando una FCC y esferas rojas representan a los aniones O^{2-} ocupando los sitios tetraédricos [43].

Este tipo de estructura puede presentarse estable a temperatura ambiente para cationes tetravalentes grandes como Ce, Th y U, o a altas temperaturas para cationes más pequeños como el Zr o Hf [43, 44]. Algunos materiales con estructura tipo fluorita de gran importancia son el óxido de circonio ZrO_2 (estabilizado) y el óxido de cerio CeO_2 , de características principalmente aplicables en conductores iónicos para SOFCs, sensores de oxígeno y otras baterías, así como TBCs.

En la mayoría de los materiales con estructura fluorita, el dopaje con cationes aliovalentes, principalmente tierras raras (lantánidos) y alcalinotérreos (como Mg o Ca), tiene un importante efecto en sus propiedades debido a la formación de vacancias de oxígeno que permiten la conductividad de iones óxido.

6.5.1 Vacancias de oxígeno en las fluoritas

Si en la subred catiónica un sitio ocupado por un catión A^{4+} es sustituido por un catión A^{2+} , se pierden dos cargas positivas de la subred, entonces, para mantener el balance de las cargas (electroneutralidad), un ion O^{2-} debe salir de la subred aniónica, dejando una vacancia de oxígeno V_O . Por otro lado, si el catión A^{4+} es sustituido por un catión A^{3+} , se termina formando $\frac{1}{2} V_O$. En estos materiales la conductividad iónica ocurre a través de las vacancias,

de modo que el coeficiente de difusión del oxígeno aumenta en función del aumento de la concentración de vacancias. Sin embargo, el exceso de vacancias generado cuando se llega a cierta solubilidad de dopantes en la estructura también llega a disminuir la conductividad [45]. Para dopantes trivalentes, una concentración de 11-14% comienza a disminuir la conductividad [43].

6.6 Ceria (CeO_2)

El óxido de cerio CeO_2 o ceria, es un importante material para una amplia gama de aplicaciones. Cristaliza con la estructura fluorita (previamente descrita) del grupo espacial Fm-3m y contiene al cerio en estado de oxidación +4. Es el óxido de cerio más estable a temperatura ambiente. Presenta alta actividad catalítica, con facilidad para ser intercambiadores de oxígeno y transportadores de carga (conductores iónicos y mixtos).

La ceria pura no actúa como un conductor iónico, pero sí se forman los defectos anti-Frenkel, en donde un ion oxígeno salta a un sitio intersticial y deja una vacancia de oxígeno. Esto, en principio, le otorga una buena capacidad para el almacenamiento de oxígeno. Su estructura fluorita es estable en un amplio rango de temperaturas y de no-estequiometría de oxígeno, es decir no hay probabilidad de que se presenten cambios polimórficos salvo las superestructuras fluoritas relacionadas con la falta de simetría al incrementar las vacancias de oxígeno.

Por encima de 600 °C, el Ce^{4+} se reduce a Ce^{3+} incrementando el parámetro de red y aumentando el volumen de la subred catiónica FCC (y en consecuencia, el volumen de la celda). Las condiciones de temperatura afectan la transformación a las fases tipo C o hexagonal del Ce_2O_3 dado que es bastante fácil que ocurra esta reducción, lo que hace que este material sea ideal para catalizadores y otros elementos cuyo principio de funcionamiento se basa en reacciones redox [45-48].

Finalmente, otro uso frecuente es añadir CeO_2 a la circonia para estabilizar los polimorfos de alta temperatura (cúbica o tetragonal) de la circonia, para así brindarle estabilidad a la estructura ante la temperatura para recubrimientos de circonia en TBCs. CSZ (circonia estabilizada con ceria) y CYSZ (circonia estabilizada con ceria e itria) abarcan composiciones con una estabilidad de fase superior y excelente resistencia al choque térmico [49].

6.7.1 Dopaje con lantánidos

Gran interés en la ceria surge partiendo de su compatibilidad química y mecánica con los materiales de los electrodos de la SOFC. El aumento de volumen por la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} genera microgrietas y eventuales fallas si, por ejemplo, se utiliza para una aplicación donde requiera buena estabilidad mecánica, como los electrolitos de la SOFC. Por otro lado, esta reducción posibilita que el material se desempeñe como un tipo de semiconductor, lo que tampoco es conveniente para dicha aplicación. El dopaje con lantánidos permite fabricar materiales estables y con muy buenas propiedades eléctricas como consecuencia de la formación de vacancias de oxígeno. Las propiedades obtenidas dependerán del dopante elegido, es decir, su estructura cristalina, la carga electrónica, radio iónico, entre otras. El gadolinio, el samario, el itrio y el calcio son los dopantes más frecuentemente estudiados en sistemas basados en ceria, obteniendo conductividades entre $7 - 1 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$. La ceria dopada con 10% molar de gadolinio es el material desarrollado más prometedor hasta el momento [45, 46].

6.8 Aditivos de sinterización

La sinterización es el paso más importante para la densificación de materiales cerámicos. Es un proceso térmico que promueve la difusión de los átomos y consolida cuerpos compactados a partir de polvos. Este proceso se puede mejorar reduciendo el tamaño de partícula de los polvos de partida o mediante el uso de aditivos. Los aditivos de sinterización son materiales que sirven para reducir la temperatura de sinterización de materiales cerámicos y para la eliminación de poros, esto debido a que permiten la formación de una fase líquida durante el calentamiento al incrementar la movilidad de los átomos a través de los límites de grano, o mediante mecanismos de densificación como la introducción de dislocaciones y el incremento de la difusión atómica. Se ha encontrado que, para la ceria, los metales de transición como Fe, Li, Co y Cu tienen un buen efecto como aditivos de sinterización, disminuyendo exitosamente la temperatura de sinterización de estos materiales [50, 51].

6.9 Óxido de litio

Es un óxido cerámico de alta basicidad, utilizado como fundente en la fabricación de vidrio, ya que su uso afecta fuertemente a la temperatura de fusión y modifica la tensión de la superficie del líquido. Puede ser utilizado en la industria nuclear (como reproductor de

material fisible). Presenta una baja presión de vapor a alta temperatura, alta conductividad térmica y baja conductividad eléctrica. Reacciona fácilmente con el CO_2 para formar carbonato de litio (Li_2CO_3) y con el agua para formar hidróxido de litio (LiOH) [52].

El Li (número atómico 3) es el más ligero de todos los elementos, tiene una muy alta capacidad calorífica entre los otros elementos sólidos, un alto potencial electroquímico y de los metales alcalinos, es el que tiene el radio iónico más pequeño. El uso actual más importante que se le da al litio y sus compuestos es en las baterías de litio para infinidad de aparatos electrónicos como teléfonos celulares, computadoras portátiles, tabletas, herramientas e incluso en la aeronáutica [25].

6.10 Métodos de síntesis

6.10.1 Síntesis mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica recibe una variedad de nombres en la literatura: procesamiento mecanoquímico, aleado mecánico, molienda mecánica, mecanosíntesis, entre otros. Se refiere al método de procesamiento de polvos que involucra deformación, fractura y soldadura en frío de partículas a través de colisiones que ocurren durante un ciclo de molienda de alta energía. En este método se parte de mezclas de polvos para obtener un material homogéneo con un tamaño de partícula muy pequeño. Es un proceso en seco y en frío que promueve la activación mecánica y/o reacciones mecanoquímicas a través de la inducción de energía mecánica, además de reducir el tamaño de las partículas. La energía transferida incrementa el área superficial de contacto de los polvos reactivos, puesto que se reduce el tamaño de partícula del material.

Se trata de un método más económico y amigable con el ambiente, dado que normalmente no se requiere del uso de agentes de control. Este método produce nanomateriales fácilmente debido al largo proceso de reducción de tamaño de las partículas [53, 54].

6.10.2 Molino planetario de bolas

Un tipo de molino muy frecuentemente utilizado para síntesis mecanoquímica es el molino planetario de bolas, cuyo nombre hace referencia al movimiento de los planetas en su órbita, es decir, el vaso de molienda rota sobre su propio eje en un sentido, mientras que está unido a un disco que rota en el otro sentido. En el vaso se encuentra el contenido de la molienda: el

material (polvo) y el medio de molienda (bolas). Las fuerzas centrífugas generadas durante este movimiento actúan en direcciones opuestas e iguales al mismo tiempo, y se generan dos efectos: fricción e impacto. El efecto de fricción se refiere al deslizamiento de las bolas por las paredes del vaso seguidas por el material, mientras el efecto de impacto se refiere a que las bolas se “despegan” de las paredes y se mueven libremente por el interior del vaso hasta colisionar con la pared del lado opuesto. Al mismo tiempo, las bolas colisionan entre ellas mismas. Esto se representa en la figura 6.7. Los materiales del vaso (el interior) y las bolas pueden ser desde ágata, nitruro de silicio, corindón, circonia, aceros aleados, carburo de tungsteno e incluso poliamidas.

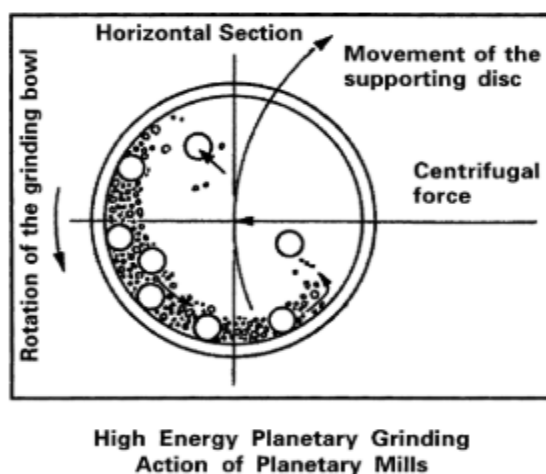


Figura 6.7 Representación esquemática del movimiento de las bolas y el material molido dentro del molino planetario [55].

6.10.3 Variables del proceso

Es importante seleccionar cuidadosamente las variables del proceso, ya que mediante el control de las variables se pueden obtener fases, microestructuras y propiedades específicas.

- *Tipo de molino:* los tipos de molinos (atricionador, planetario o Spex) operan a diferentes capacidades, velocidades, temperaturas, etc., por lo que se debe considerar el tipo de polvos a moler, la cantidad y las características deseadas para elegir un molino.
- *Contenedor:* es importante tomar en cuenta que debido a los impactos pueden generar contaminación debido al desprendimiento de pequeñas cantidades de material, mismo que puede alterar la estequiometría de los polvos, por lo que se debe seleccionar el material de molienda de acuerdo con el material a moler.

- *Velocidad de molienda:* entre más rápido sea el movimiento de rotación del molino, más energía se puede introducir al polvo, transmitiendo mayor energía cinética.
- *Tiempo de molienda:* el tiempo requerido para lograr las características deseadas (tamaño de partícula, homogeneidad, formación de fases). El tiempo seleccionado dependerá del tipo de molino, los parámetros de molienda, la relación polvo/bolas (BPR), entre otros. También se debe tener en consideración que, a mayor tiempo de molienda, mayor es la posibilidad de contaminación.
- *Medio de molienda:* El medio de molienda seleccionado debe cumplir con una densidad tal que los impactos produzcan el efecto esperado (ya que transfiere su energía cinética, y a mayor densidad, mayor energía transferida). El tamaño también es importante, dado que, a mayor tamaño, transfiere mayor energía de impacto
- *Relación polvo/bolas:* la relación indica la diferencia de peso entre el medio de molienda y el polvo a moler. Un valor grande, por ejemplo, se obtiene al incrementar el número de bolas (incrementar el peso global de las bolas), o al disminuir la cantidad de material a moler (disminuir el peso de los polvos). Esta variable tiene un gran impacto en el tiempo de molienda requerido (a mayor BPR, menor tiempo requerido).
- *Grado de llenado del vaso:* Se debe controlar el grado de llenado, puesto que es importante asegurarse de que las bolas y el polvo tengan espacio suficiente para moverse y que ocurran los impactos, sin embargo, si el grado de llenado tampoco es suficiente, se disminuye la tasa de producción. Es recomendable que el llenado del contenedor sea de aproximadamente 50%.
- *Atmósfera:* Para una gran mayoría de materiales, especialmente metálicos, la molienda se realiza en vacío o atmósfera inerte para prevenir la oxidación de los materiales. Por otro lado, en muchos materiales también puede ocurrir contaminación debido al ambiente.
- *Temperatura:* es importante debido a que hay procesos de difusión involucrados en la formación de fases y activación mecánica. Este parámetro no suele modificarse a propósito, de manera que los procesos de molienda mecánica prácticamente siempre se llevan a cabo a temperatura ambiente [55].

6.11 Técnicas de caracterización

6.11.1 Difracción de rayos X

Es una técnica de estudio de materiales basada en la interacción entre un haz de rayos X y una muestra cristalina. En principio, se generan los rayos X en un tubo de rayos catódicos, que se condensan en radiación monocromática, se coliman y finalmente dirigen a la muestra. Al interactuar, los rayos producen interferencia constructiva y posteriormente el rayo difracta si se satisfacen las leyes de Brägg. El haz difractado se detecta, se procesa y se contabiliza.

La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y con el espaciamiento de red de la muestra, siempre y cuando sea cristalina. Esto se describe en la ecuación 6.2:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad 6.2$$

Los picos difractados brindan información específica de los compuestos, y permite identificarlos en un rango de ángulos 2θ , esto porque cada compuesto posee un grupo único de espaciamientos d , los cuales se identifican con más exactitud al realizar la comparación con el patrón de referencia de una muestra estandarizada.

Los rayos X se generan calentando un filamento de Cu, Fe, Mo o Cr, produciendo electrones que son acelerados mediante voltaje y bombardeando la muestra con estos electrones. Si los electrones tienen la energía necesaria para desplazar electrones de las capas más interiores de los átomos del material, se producen los rayos X característicos. El material del filamento más común es Cu, con una radiación $\text{CuK}\alpha$ de 1.5418 Å.

La técnica de DRX se utiliza para determinar estructuras cristalinas (con el método de refinamiento Rietveld), análisis cuantitativo, cálculos de orientación de los granos (en materiales policristalinos). Es una técnica rápida, la identificación de un material desconocido puede tomar menos de 20 minutos, no es destructiva y no requiere casi ninguna preparación, sin embargo, se tienen algunas limitaciones, como el límite de detección, que puede ser aproximadamente 2% en equipos modernos [56].

6.11.2 Microscopía electrónica de barrido

Se basa en el uso de un haz de electrones que interactúa con la superficie de una muestra, produciendo una imagen topológica derivada de la producción de electrones secundarios, retro dispersados y rayos X (que permiten obtener información de composición). Las interacciones que producen estas señales son detectadas y la información obtenida es transmitida a una computadora. La fuente de electrones puede ser un filamento de tungsteno o un cristal sólido como hexaboruro de lantano. Las interacciones electrón-muestra pueden ser elásticas o inelásticas.

El microscopio electrónico de emisión de campo funciona con el mismo principio, pero utilizando una fuente de electrones de emisión de campo, como lo indica su nombre, dependiendo de un gradiente de potencial para emitir el haz de electrones. La fuente de electrones es un filamento de tungsteno con una punta muy fina, que permite un escaneo tan pequeño que alcanza los 0.5 nm y, por tanto, una resolución de imagen muy superior. Los bajos voltajes de aceleración permiten obtener una resolución topográfica de mejor resolución, debido a la disminución del volumen de muestra en el que interactúa el haz [57].

Los análisis por MEB se deben realizar en alto vacío, para impedir que el haz de electrones sea dispersado, y también para impedir que exista contaminación de los componentes. También, la muestra debe ser preparada pertinentemente. Las muestras no conductoras necesitan la aplicación de un recubrimiento metálico para poder ser observadas [58].

6.11.3 Microscopía de fuerza atómica

Esta técnica permite analizar la estructura superficial de un material mediante mediciones realizadas directamente en una superficie con una sonda de barrido. Las imágenes generadas por esta técnica no son generadas usando medios convencionales de un microscopio, es decir luz o electrones, si no que una sonda proyecta su recorrido mientras “toca” la superficie de la muestra, recolectando información de los valles y crestas de la superficie y su topografía en general. El microscopio funciona básicamente registrando señales de fuerzas recibidas entre un transductor piezoeléctrico y un transductor de fuerza, que registra los cambios en la altura de la superficie durante el recorrido de la punta. La punta de la sonda debe ser extremadamente fina, de forma que su diámetro sea de unos cuantos nanómetros de radio o incluso de un solo átomo. Esta herramienta resulta poco práctica en cuestión de tiempo para

realizar mediciones en áreas de más de 100 μm , pero resulta conveniente para realizar mediciones en áreas pequeñas e incluso nanométricas, llegando a observarse los átomos individuales en los materiales.

Las imágenes obtenidas tienen muy buena resolución debido a la punta tan afilada, más que la de otros equipos que trabajan con sondas como los perfiladores (que siguen básicamente el mismo principio para proyectar solamente un perfil de una superficie dada), e incluso dentro de las posibilidades de operación de la mayoría de los equipos de AFM también está realizar análisis espectroscópicos, indentaciones, caracterización mecánica, entre otros, lo que lo vuelve una herramienta muy versátil y útil para la caracterización de materiales de diversa naturaleza [59].

6.11.4 Espectroscopía de impedancias

Las propiedades de transporte de los materiales policristalinos están estrechamente relacionadas con la microestructura, detalles que pueden ser analizables mediante el espectro de impedancias, especialmente en los electrolitos cerámicos como los de ceria. En este sentido, la espectroscopía de impedancias se presenta como una técnica que estudia propiedades interfaciales, dinámica de enlace o carga iónica, características en bulk y en interfases en materiales como iónicos, semiconductores, conductores mixtos, dieléctricos, etcétera.

La técnica utiliza dos electrodos que se posicionan en las caras paralelas de una muestra cilíndrica o con forma de paralelepípedo, con frecuencia en vacío o en atmósfera inerte u oxidante. El principio de funcionamiento implica la aplicación de un estímulo eléctrico, sea voltaje o corriente a los electrodos, y registrar la respuesta de la muestra, es decir un voltaje o corriente resultantes. Este comportamiento se relaciona con ciertas variables y parámetros como la temperatura, la presión parcial de oxígeno, la presión hidrostática, el voltaje estático aplicado, entre otros. Como respuesta al estímulo eléctrico ocurre transporte de electrones o de especies atómicas cargadas o de aglomerados de átomos cargados. El flujo depende de la resistencia óhmica de los electrodos y el electrolito y de la velocidad de reacción en las interfases electrolito-electrodo [60, 61].

6.11.5 Método del pulso láser

Es una técnica que se basa en medir la difusividad térmica mediante un flujo de calor a una temperatura seleccionada. Esto se realiza a través de un pulso láser de alta intensidad, el cual calienta una muestra cilíndrica y delgada. A medida que el calor absorbido por la muestra viaja por todo su espesor, la temperatura en la cara opuesta se va incrementando. Este incremento en función del tiempo es lo que se mide. Es un método rápido cuyos resultados son muy confiables y reproducibles.

La muestra tiene un espesor límite, normalmente entre 10 y 100 μm y es dependiente de la conductividad térmica del material. Antes de iniciar las mediciones, se aplica un recubrimiento de grafito sobre una de las caras del cilindro, el cual actúa como conductor efectivo del calor [62]. La principal ventaja de este método es que se realizan mediciones muy rápidas, y permite mediante cálculos obtener mucha información sobre propiedades térmicas de los materiales. Cuando los materiales analizados son materiales aislantes, es necesario que la muestra sea lo más delgada posible [35].

6.11.6 Regla Neumann-Kopp

Para mezclas de óxidos y soluciones sólidas de las cuales no se dispone de datos de capacidad calorífica y su dependencia con la temperatura, se puede hacer uso de cálculos empíricos como la regla Neumann-Kopp. Esta regla se expresa matemáticamente por las ecuaciones 6.3 y 6.4, que describe como un compuesto formado por elementos sólidos A, B y C, la aproximación de capacidad calorífica dada será la suma ponderada de la capacidad calorífica de cada elemento sólido, tomando en cuenta el coeficiente estequiométrico de ellos.

$$aA(s) + bB(s) + cC(s) = A_aB_bC_c(s) \quad 6.3$$

Así, la regla Neumann Kopp se expresa:

$$C_{pm}(A_aB_bC_c, s) = aC_{pm}(A, s) + bC_{pm}(B, s) + cC_{pm}(C, s) \quad 6.4$$

Donde C_{pm} se refiere a la capacidad calorífica del compuesto [63].

Con respecto a valores calculados experimentalmente, algunos autores han reportado diferentes estimados de error a la hora de usar la regla Neumann-Kopp, y la desviación de los valores hallados puede variar en tanto los materiales sean más complejos o presenten desorden estructural, además de variaciones en los datos experimentales provenientes del

proceso, manipulación e impurezas intrínsecas de los materiales. No obstante, el uso de esta regla sigue siendo una práctica común cuando no se dispone de la instrumentación adecuada para obtener valores experimentales [35].

6.11.7 Densidad

La densidad ρ se define como la masa ocupada por unidad de volumen, descrito por la ecuación 6.5.

$$\rho = m/V \quad 6.5$$

Donde m es la masa y V es el volumen. El método de Arquímedes es un método fácil, rápido y sencillo para medir el volumen de objetos pequeños, basándose en un hecho: un objeto suspendido en un líquido desplaza un volumen de dicho líquido igual al volumen del objeto. Puede ser un método bastante confiable, para lo que es necesario realizar un número de pruebas con el mismo objeto [64]. El peso de agua que se desplaza por el sumergimiento de un objeto es igual al peso del objeto. Una vez obtenido el volumen del objetivo, se puede calcular fácilmente la densidad de dicho objeto. Cabe resaltar que es necesario conocer la densidad del líquido en el que se va a suspender el objeto, y que esto se realiza en una balanza analítica dado que las muestras que se pueden utilizar son pequeñas [65].

VII. METODOLOGÍA

7.1 Selección de materiales y cálculos estequiométricos

En esta sección se describe la metodología utilizada para alcanzar los objetivos planteados. Se seleccionaron dos sistemas para su estudio, la ceria dopada con gadolinio y ceria dopada con iterbio, cada una dopada con tres porcentajes diferentes de litio (Li), así como la muestra sin litio para fines comparativos, dando un total de 8 muestras, con la composición indicada en la tabla 7.1. En la misma se observan las cantidades de materia prima a usar para cada composición, obtenidas a partir de los cálculos estequiométricos correspondientes para 15 gramos de muestra.

Tabla 7.1 Nomenclatura y composición de las muestras propuestas con las reacciones y cálculos de carga. El número en cada nomenclatura indica el porcentaje de litio añadido.

NOMENCLATURA	SISTEMAS			PESOS MOLECULARES			GRAMOS A AÑADIR			
	REACCIÓN			MOLECULA	REACTIVOS		CeO ₂	Gd ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃	Li ₂ O	TOTAL
CDG	0.92CeO ₂ + 0.04Gd ₂ O ₃	>	Ce _{0.92} Gd _{0.08} O _{1.96}	172.84844	CEO2	172.118	13.7417	1.2583	0.0000	15
CDG2	0.9CeO ₂ + 0.04Gd ₂ O ₃ + 0.01Li ₂ O	>	Ce _{0.9} Gd _{0.08} Li _{0.02} O _{1.93}	169.70485	GD2O3	362.497	13.6920	1.2816	0.0264	15
CDG4	0.88CeO ₂ + 0.04Gd ₂ O ₃ + 0.02Li ₂ O	>	Ce _{0.88} Gd _{0.08} Li _{0.04} O _{1.9}	166.56126	YB2O3	394.077	13.6404	1.3058	0.0538	15
CDG6	0.86CeO ₂ + 0.04Gd ₂ O ₃ + 0.03Li ₂ O	>	Ce _{0.86} Gd _{0.08} Li _{0.06} O _{1.87}	163.41767	LI2O	29.877	13.5868	1.3309	0.0823	15
CDY	0.92CeO ₂ + 0.04Yb ₂ O ₃	>	Ce _{0.92} Yb _{0.08} O _{1.96}	174.11164			13.6420	1.3580	0.0000	15
CDY2	0.9CeO ₂ + 0.04Yb ₂ O ₃ + 0.01Li ₂ O	>	Ce _{0.9} Yb _{0.08} Li _{0.02} O _{1.93}	170.96805			13.5908	1.3830	0.0262	15
CDY4	0.88CeO ₂ + 0.04Yb ₂ O ₃ + 0.02Li ₂ O	>	Ce _{0.88} Yb _{0.08} Li _{0.04} O _{1.9}	167.82446			13.5377	1.4089	0.0534	15
CDY6	0.86CeO ₂ + 0.04Yb ₂ O ₃ + 0.03Li ₂ O	>	Ce _{0.86} Yb _{0.08} Li _{0.06} O _{1.87}	164.68087			13.4826	1.4358	0.0816	15

Los materiales de partida fueron óxidos de alta pureza (99.9%) de la marca Sigma Aldrich. Las cantidades calculadas en la tabla 7.1 fueron pesadas en balanza analítica y colocadas dentro del mortero del molino para comenzar el proceso de molienda.

7.2 Síntesis mecanoquímica

Se realizó el proceso de síntesis mecanoquímica por molienda mecánica de alta energía en un molino planetario marca Retsch PM 100, utilizando los parámetros descritos en la tabla 7.2. Los polvos de partida ya pesados se introdujeron en el mortero del molino, en el cual previamente se colocaron 6 bolas con un peso aproximado de 25 gramos cada una, cumpliendo con la relación peso bolas/peso muestra de 10:1. Luego el mortero tapado se fijó en la base giratoria y se seleccionaron los parámetros en el panel de control del molino. El parámetro variable fue el tiempo final de molienda, el cual se fijó en 20 horas. Se tomó una muestra de 1 gramo a los tiempos de molienda 0, 1, 6, 10 y 20 horas. Además, cada dos horas

de molienda, el proceso se detuvo para poder remover el material dentro del mortero y en las bolas y homogeneizar los polvos, evitando que los materiales que se adhieran a las paredes queden sin reaccionar. Luego, dentro de la programación del molino, cada 20 minutos se realizó la inversión del giro del mortero, con un tiempo de descanso de 20 segundos entre cada inversión. Las muestras obtenidas de cada tiempo de molienda se guardaron en bolsas herméticas y se almacenaron en un desecador de vidrio convencional para evitar humedad.

De los polvos molidos, se tomaron muestras de 1 gramo para realizar tratamientos térmicos a 900 y 1200 °C. De igual manera, se fabricaron pastillas de 0.5 g mediante prensado uniaxial en una prensa hidráulica CARVER 4350L, utilizando una presión entre 520 y 550 MPa, para ser sinterizadas a 1200 y 1500 °C. Los tratamientos a 900 y 1200 °C se llevaron a cabo en un horno Termo Scientific THERMOLYNE con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.

Tabla 7.2 Parámetros del proceso de molienda

Parámetro	Valor
Tipo de molino	Planetario
Material del mortero y bolas	YSZ
Capacidad del mortero	125 ml
Material del medio de molienda (bolas)	YSZ
Velocidad del proceso	400 rpm
Relación peso bolas/peso muestra	10:1
Tiempo final de molienda	20 h

7.3 Caracterización de los materiales

7.3.1 Difracción de rayos X

Las materias primas de partida fueron tratadas térmicamente antes de ser utilizadas para eliminar la presencia de carbonatos o hidróxidos, ya que al estar almacenados en un laboratorio sin ambiente controlado estos pueden reaccionar y formar estos compuestos. Los análisis se realizaron antes y después de un tratamiento térmico a 900 °C durante 6 horas, el cual tuvo el propósito de eliminar estos compuestos de reacción de los polvos. Posteriormente, se analizaron las muestras obtenidas durante la síntesis, así como las

muestras tratadas térmicamente, para analizar la evolución del proceso de molienda y los efectos de la temperatura de tratamiento térmico, respectivamente. Esto se realizó en un difractómetro Bruker AXS Advance D8, con una radiación Cu K α =1.54 Å, en un rango de 2 θ de 10° a 80°, tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 0.5 segundos, con un voltaje y corriente de 40 kV y 25 mA, respectivamente.

7.3.2 Densidad

Se realizaron mediciones de densidad real para las pastillas sinterizadas mediante el método de Arquímedes, utilizando un kit de densidad en una balanza de precisión Pioneer, y como líquido auxiliar agua destilada. Las pastillas se pesaron primero en aire y después en agua, tres veces cada una, con un secado entre mediciones. Los datos recolectados se sustituyeron en la ecuación 7.1, donde ρ_r es la densidad relativa, A es el peso de la muestra en aire, B el peso de la muestra en líquido, Po es la densidad del líquido auxiliar y Pl es la densidad del aire, esto para cada una de las mediciones. Se promediaron los valores obtenidos para obtener la densidad relativa final.

$$\rho_r = \left(\frac{A}{A - B} \right) (Po - Pl) + Pl \quad 7.1$$

La densidad teórica (ρ_t), que indica el volumen de la celda ocupado por los átomos se utiliza frecuentemente para calcular la porosidad de un material. Este parámetro se obtuvo a través de una serie de cálculos, utilizando el parámetro de red obtenido de los patrones de DRX y los datos de la estructura de la celda a formar, tal como se indica en la ecuación 7.2. Se consideró el número y especies de átomos que representan una celda del material, y características como su peso atómico y la cantidad de cada átomo necesaria para representar una fórmula (fórmula de las celdas tipo fluorita: AO₂).

$$\rho_t = \frac{(\text{número de átomos por celda})(\text{peso atómico})}{(\text{volumen de celda})(\text{Núm. Avogadro})} \quad 7.2$$

La densidad relativa, que indica el porcentaje de la densidad teórica alcanzada se obtuvo utilizando los valores de densidad teórica y densidad real, mediante la ecuación 7.3.

$$\rho_{rel} = \rho_r / \rho_t * 100 \quad 7.3$$

7.3.3 Propiedades eléctricas

La conductividad iónica de los materiales se determinó mediante espectroscopía de impedancias, en pastillas sinterizadas a 1200 °C. Las pastillas se pintaron por ambas caras con pintura de plata y se sometieron a un tratamiento térmico a 800 °C durante dos horas, para fijar la pintura y eliminar el solvente orgánico. Las mediciones se realizaron usando 50 mV de corriente alterna en un rango de 10 Hz a 1 MHz, cada 50 °C desde 350 a 650 °C, en un analizador Solartron 1260. De los datos recolectados se pudieron determinar valores de conductividad iónica y energía de activación.

7.3.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología y características microestructurales se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, en un microscopio electrónico ZEISS Gemini SEM 500. Previo a la observación de las muestras, las pastillas se fragmentaron para observar la zona de la fractura, y de esta forma tener un análisis del interior de las muestras. Las imágenes se tomaron hasta 20,000 aumentos, en el modo de electrones secundarios, utilizando un voltaje de 2 kV y una distancia de trabajo entre 3.3 y 5.1 mm.

7.3.5 Microscopía de fuerza atómica

Se analizó la morfología y topografía superficial de las muestras sinterizadas con un microscopio de fuerza atómica NaioAFM, utilizando una punta de silicio recubierta con aluminio y usando el modo contacto dinámico. Previo al análisis, las muestras fueron limpiadas con acetona en la cara a analizar, cuidando elegir una zona de la cara lo más plana posible y sin grietas o defectos visibles para mayor cuidado del equipo. Esta técnica se utilizó como complemento para poder observar la superficie de las pastillas sinterizadas (dado que ya se mencionó que la observación por MEB se realizó en la zona de fractura de las pastillas). La rugosidad media se determinó usando el software Gwyddion, como un parámetro que da información sobre la interacción del material en su superficie, en vista de que frecuentemente está en contacto con otros materiales en aplicaciones como SOFC o TBC.

7.3.6 Propiedades térmicas

Para determinar la conductividad térmica de muestras cerámicas sinterizadas se puede hacer uso de la relación que se presenta en la ecuación 7.4, donde κ es la conductividad térmica, ρ es la densidad relativa, α es la difusividad térmica y C_p es el calor específico. Para esto se

requirió del uso de técnicas para la obtención de las propiedades involucradas en la fórmula. La difusividad térmica se determinó con la técnica de pulso láser, para la cual primeramente las pastillas se recubrieron con una capa de pintura de grafito por ambas caras, y posteriormente se analizaron en un equipo Linseis LFA 1000 a temperaturas entre 50 y 500 °C, en atmósfera de argón.

$$\kappa = \rho \cdot \alpha \cdot C_p \quad 7.4$$

Para la capacidad calorífica se hizo uso de la ecuación 6.4 (regla Neumann-Kopp), tomando en cuenta el C_p de las especies reactivas a cada temperatura de medición en la técnica de pulso láser, así como los pesos moleculares de las soluciones sólidas con la estequiometría correspondiente.

La figura 7.1 muestra el diagrama de flujo de las actividades realizadas.

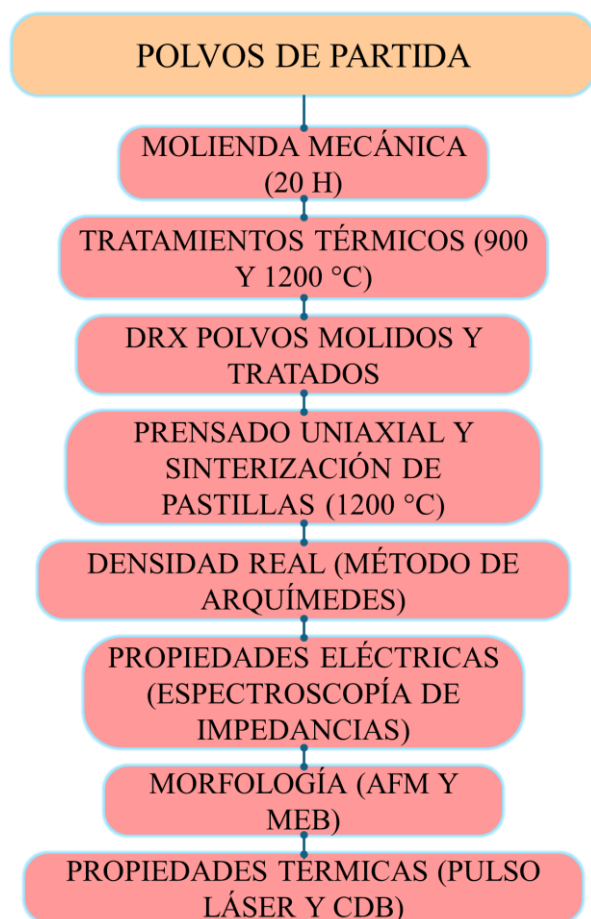


Figura 7.1 Diagrama de flujo de la metodología a realizar.

VIII. RESULTADOS

8.1 Caracterización de materias primas

Los resultados de la caracterización por DRX de las materias primas después del tratamiento térmico a 900 °C se muestran en la figura 8.1.

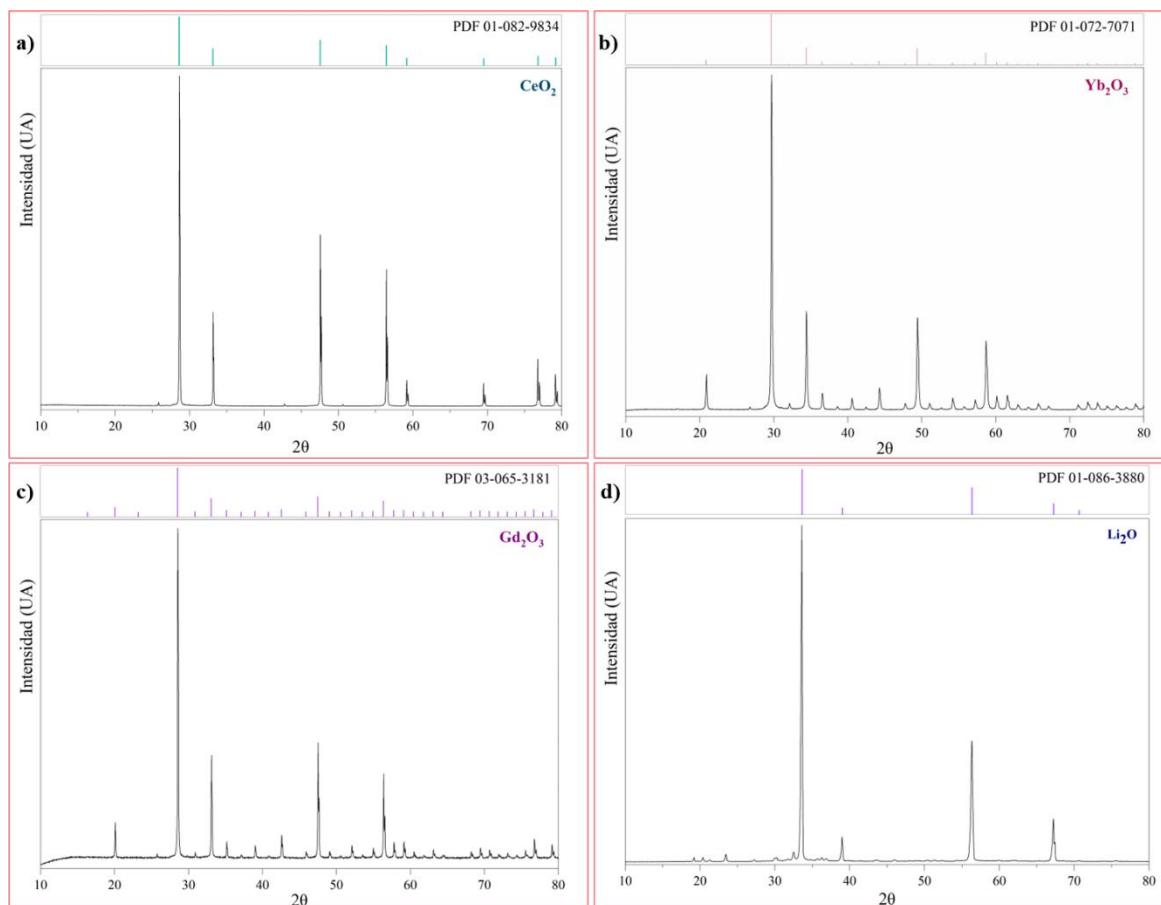


Figura 8.1 Difractogramas obtenidos para las materias primas tratadas a) óxido de cerio, b) óxido de iterbio, c) óxido de gadolinio, d) óxido de litio, cada uno comparado con un patrón de referencia del ICDD

Como se puede observar, las reflexiones para las materias primas luego de un tratamiento térmico a 900 °C y los patrones reportados en el *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) tienen una buena coincidencia en todos los casos. El CeO_2 (figura 8.1-a) presenta una estructura cúbica tipo fluorita, típica de este material. El Yb_2O_3 y el Gd_2O_3 tienen una estructura cúbica y el Li_2O presenta estructura cúbica conocida como antifluorita (figuras 8.1-b, 8.1-c y 8.1-d, respectivamente).

8.2 Evolución de la molienda y efecto de tratamientos térmicos

En esta sección se describen las gráficas para todos los sistemas, molidos hasta 20 horas y tratados térmicamente a 900 y 1200 °C.

8.2.1 Sistemas CDG

A continuación, se presentan los cuatro sistemas: CDG, CDG2, CDG4 y CDG6, que se muestran en las figuras 8.2 a la 8.5, presentaron un comportamiento muy similar durante la molienda y los tratamientos térmicos.

En todos los casos, el patrón correspondiente a 0 h de molienda muestra únicamente reflexiones correspondientes al óxido de cerio, con algunos picos dobles que son más claramente visibles en los mayores grados de 2θ , los cuales corresponden al óxido de gadolinio. Los picos se presentan muy delgados e intensos dado que corresponden al análisis de óxidos de grado reactivo, altamente cristalinos. Al iniciar el proceso de molienda, desde 1 hora y hasta las 20 horas se observan picos anchos y de baja intensidad, lo cual se asocia con la introducción de deformación de la estructura cristalina, el desordenamiento de límites de grano o cambios en el tamaño de partícula, así como la formación de defectos de la estructura cristalina. A la derecha de cada gráfica se puede observar un acercamiento a la tercera reflexión (entre 45 y 50° de 2θ), un ligero desplazamiento hacia la izquierda, o bien a menores ángulos de 2θ , lo cual es un indicativo de la expansión de la red debido a la introducción de cationes dopantes con mayor radio iónico en la estructura, es decir los del Gd [66]. A todos los tiempos de molienda se pueden apreciar cambios, principalmente ensanchamiento de las reflexiones, indicando que durante todo el tiempo de la molienda ocurrieron procesos de deformación de la red.

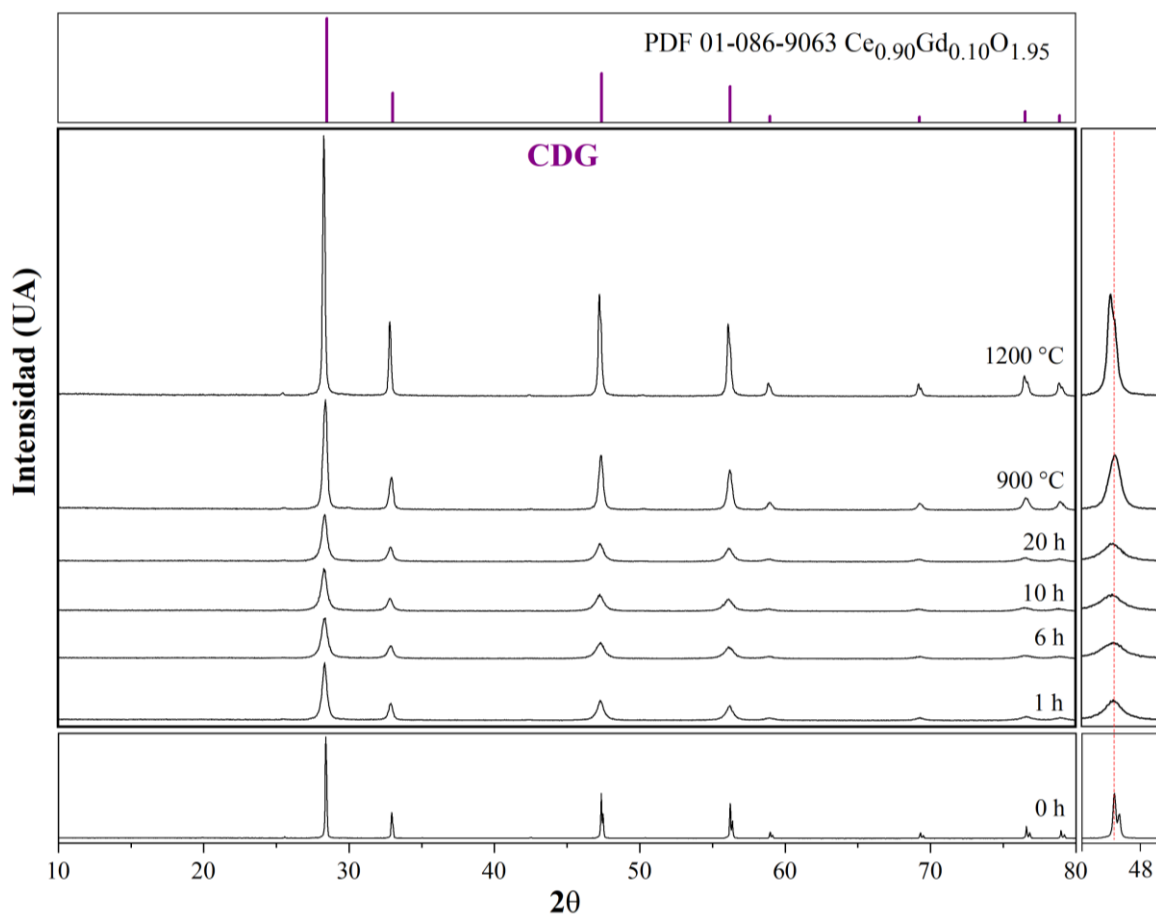


Figura 8.2 Difractogramas obtenidos para el sistema CDG molido de 0 a 20 horas y tratado térmicamente a 900 y 1200 °C. Se compara con patrones de referencia correspondientes al $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ y al CeO_2 reportados en el ICDD.

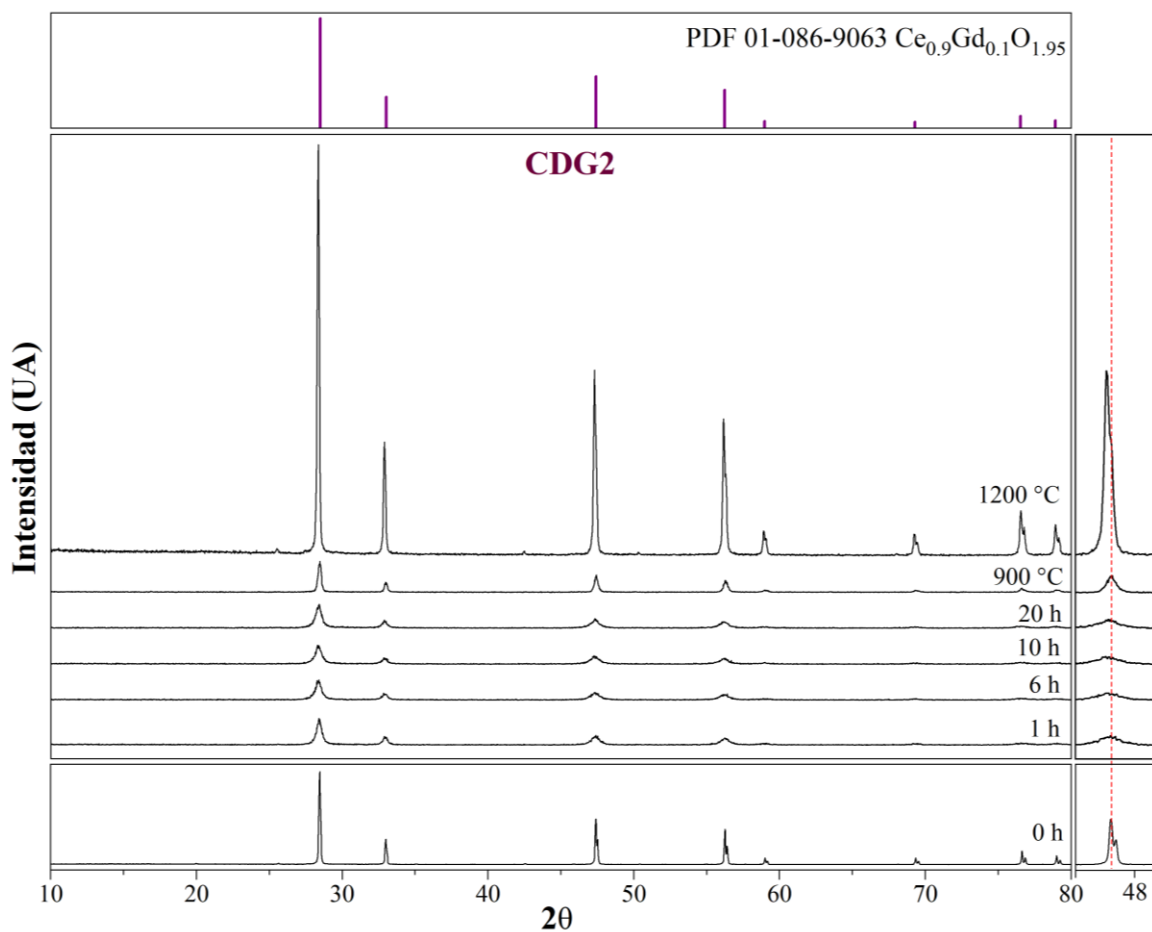


Figura 8.3 Difractogramas obtenidos para el sistema CDG2 molido de 0 a 20 horas y tratado térmicamente a 900 y 1200 °C. Se compara con el patron de referencia correspondiente al $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ reportados en el ICDD.

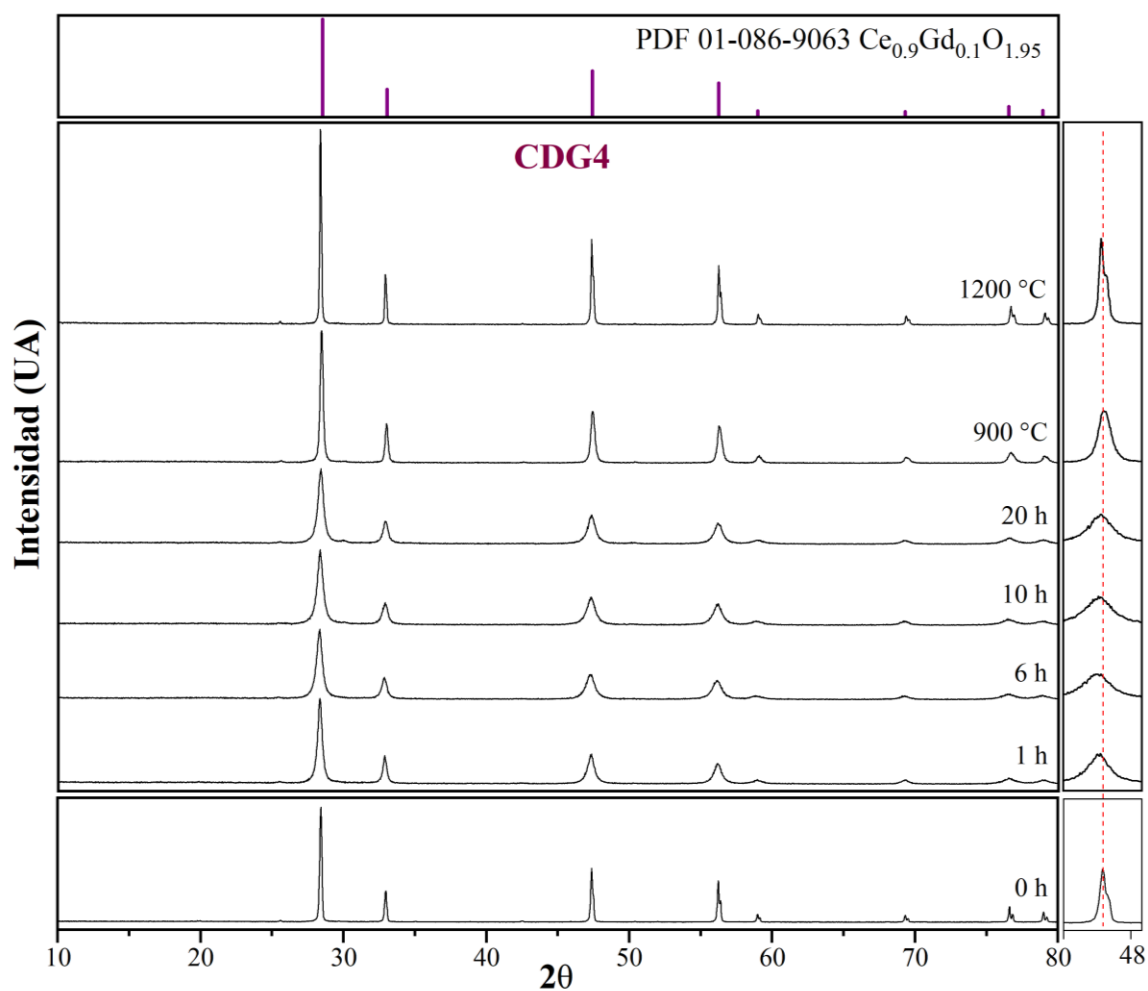


Figura 8.4 Difractogramas obtenidos para el sistema CDG4 molido de 0 a 20 horas y tratado térmicamente a 900 y 1200 °C. Se compara con patrones de referencia correspondientes al $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ y al CeO_2 reportados en el ICDD.

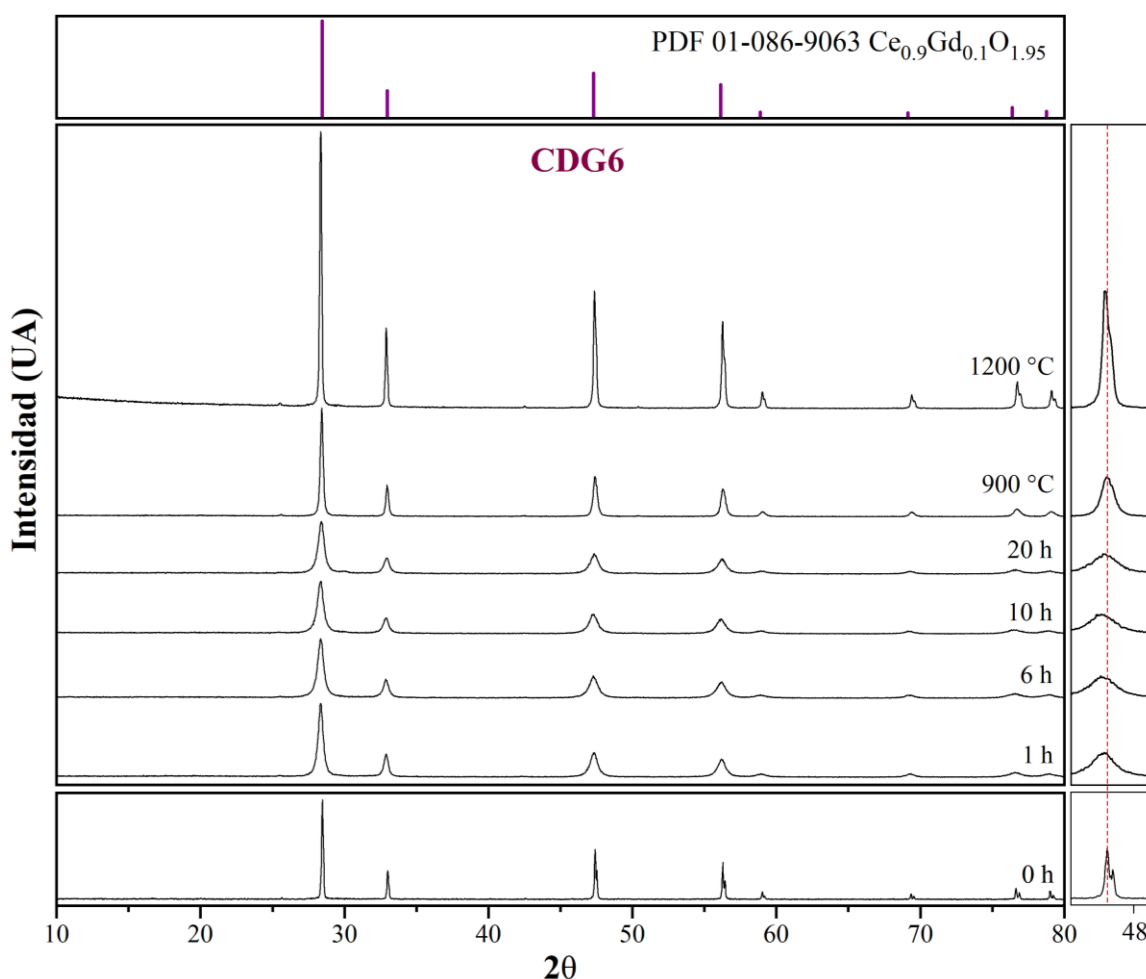


Figura 8.5 Difractogramas obtenidos para el sistema CDG6 molido de 0 a 20 horas y tratado térmicamente a 900 y 1200 °C. Se compara con patrón de referencia correspondiente al $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ reportado en el ICDD.

En cuanto a los patrones correspondientes a los tratamientos térmicos, para todos los sistemas se observa un notable incremento en la intensidad, así como el adelgazamiento de todos los picos desde los 900 °C, aunque cabe destacar que, a los 1200 °C este comportamiento es mucho más evidente. Dichas características indican la cristalización de la estructura cristalina formada durante la molienda, al no mostrar reflexiones de otros materiales.

La figura 8.6 muestra una comparación de los patrones de difracción de los cuatro sistemas CDG luego del tratamiento térmico a 1200 °C. El efecto más notorio observable es que el litio promovió una disminución en la intensidad de los picos con respecto a la muestra sin litio, y luego la intensidad aumentó conforme se incrementó el contenido de este. Un mayor desorden estructural, concentración de defectos y tensiones de red se relacionan con una

disminución de la cristalinidad del material, debido a la pérdida de la periodicidad de la red. Así mismo, el tamaño de cristalito puede afectar la forma de los patrones de difracción, por lo que la intensidad y el ancho de los picos está estrechamente relacionado con los cationes dopantes, su tamaño, distribución y concentración en la red [67, 68]. En este caso, la disminución de intensidades de las reflexiones dadas por los sistemas con litio puede asociarse con la mayor concentración de defectos y tensiones de red al introducir una mayor concentración de cationes dopantes a la red del CeO_2 , al tiempo que el incremento en las intensidades conforme aumentó el contenido de litio tiene relación con una mayor cristalinidad debido a su efecto como aditivo de sinterización.

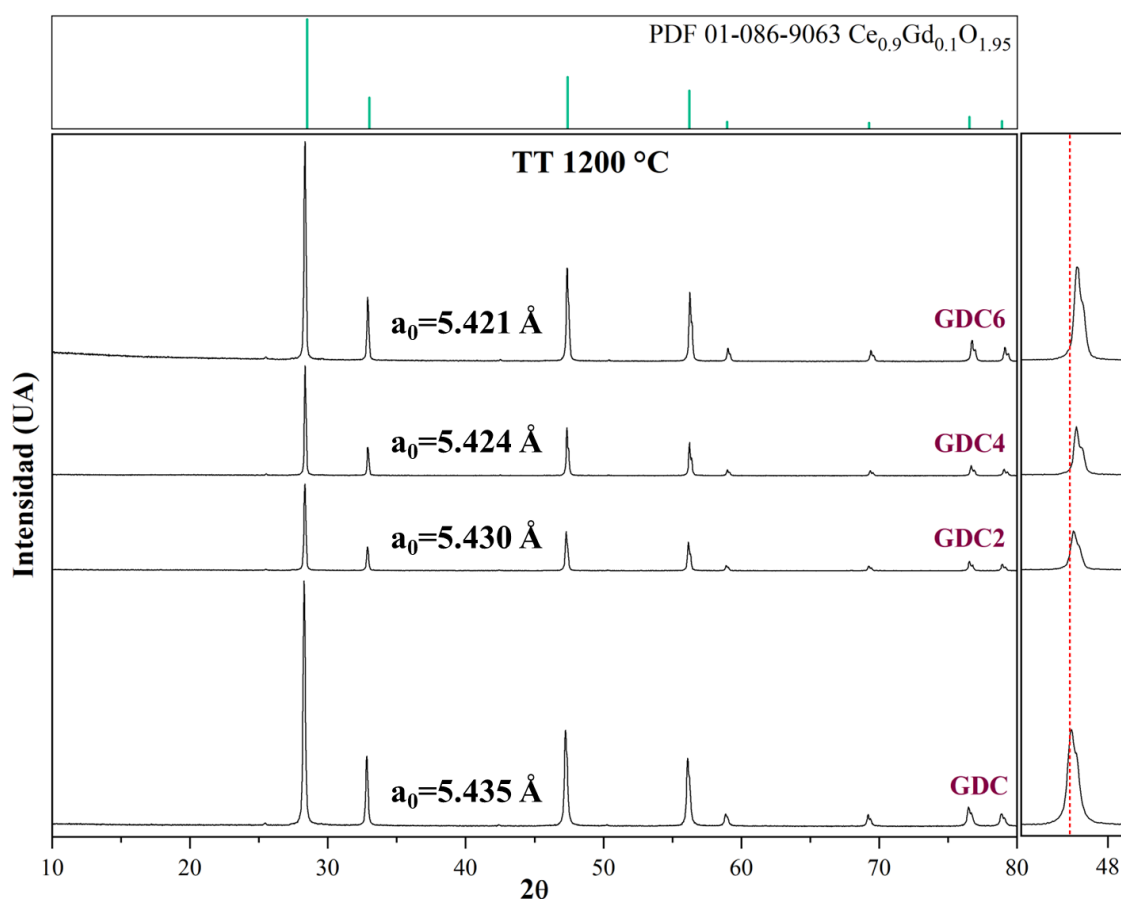


Figura 8.6 Comparación de los difractogramas obtenidos para todos los sistemas CDG tratados a 1200°C . Comparación con un patrón de referencia del ICDD.

En el acercamiento a la tercera reflexión, entre 45° y 50° de 2θ , se puede observar que, con el incremento del contenido de litio, la reflexión se desplazó hacia la derecha, hacia mayores valores de 2θ , lo que indica una disminución del tamaño de la celda. Esto se puede ver

también en el parámetro de red calculado, que se señala en la misma figura, es decir, el parámetro de red disminuyó de acuerdo con el contenido de litio, dado que se introdujo en la red una mayor concentración de cationes de radio iónico más pequeño (tabla 8.1).

Considerando que ambos dopantes entraron en solución sólida en la red sustituyendo al Ce, se puede esperar que la celda se expanda en todos los casos con respecto a una celda de CeO_2 , puesto que la concentración molar de Gd con radio iónico mayor es superior a todas las concentraciones de Li estudiadas, sin embargo, es razonable que a medida que ocurre la introducción de cationes de menor radio iónico, la celda se contraiga ligeramente, generando un efecto de compensación en esta expansión de la celda.

En resumen, se puede deducir que ambos átomos, el gadolinio y el litio se introdujeron en la red de la ceria como dopantes, manteniendo su estructura cúbica tipo fluorita, y esto se observa claramente en los patrones de DRX, donde se puede ver que, durante la molienda, la celda aumenta su tamaño como producto de la deformación dada de la introducción del gadolinio con un radio iónico mayor al del huésped, pero este crecimiento es menor conforme aumenta el contenido de litio, ya que, al introducir mayor concentración de cationes de menor radio iónico, la celda tiende a disminuir su tamaño.

Tabla 8.1 Radios iónicos de los cationes involucrados en las reacciones de los sistemas CDG y CDY [69].

Catión (VIII)	Radio iónico
Ce^{+4}	0.97
Gd^{+3}	1.053
Yb^{+3}	0.985
Li^{+1}	0.92

8.2.2 Sistemas CDY

Ahora, en las figuras 8.7 a la 8.10 se presentan las gráficas de DRX obtenidas para los sistemas CDY, CDY2 CDY4 y CDY6. Similar a los sistemas CDG, se puede observar que, a las 0 h de molienda, se observan las reflexiones que corresponden con los materiales de partida, es decir el óxido de cerio y el óxido de iterbio. Con el tiempo de molienda, los picos se vuelven anchos y su intensidad disminuye, derivado de los procesos de deformación de la

estructura cristalina y cambios provenientes del proceso de molienda antes discutidos. También es posible observar como la reflexión pequeña que corresponde con el óxido de iterbio (cerca de los 30° de 2θ) va desapareciendo conforme avanza el tiempo de molienda, lo que demuestra que los cationes de Yb se introdujeron en la red del CeO_2 como dopantes.

Como se puede notar en la tabla 8.3, al igual que el Gd, los cationes de Yb tienen un radio iónico ligeramente más grande que el del Ce. De esta forma, a la derecha de cada gráfica se puede observar un acercamiento a la primera reflexión (entre 28 y 29° de 2θ), donde se denota un ligero desplazamiento hacia la izquierda entre las horas 1 y 20 de la molienda, indicando la introducción de los cationes de iterbio en la estructura. En este caso, dado que la diferencia de radios iónicos entre Yb y Ce es menor que la diferencia entre Gd y Ce, el desplazamiento es menos evidente dado que se puede esperar que la expansión de la red se de en menor grado.

De igual manera que en los sistemas CDG, se observa cómo con los tratamientos térmicos aumenta la intensidad de las reflexiones, así como su adelgazamiento, esto como indicativo de la cristalización de la fase de molienda.

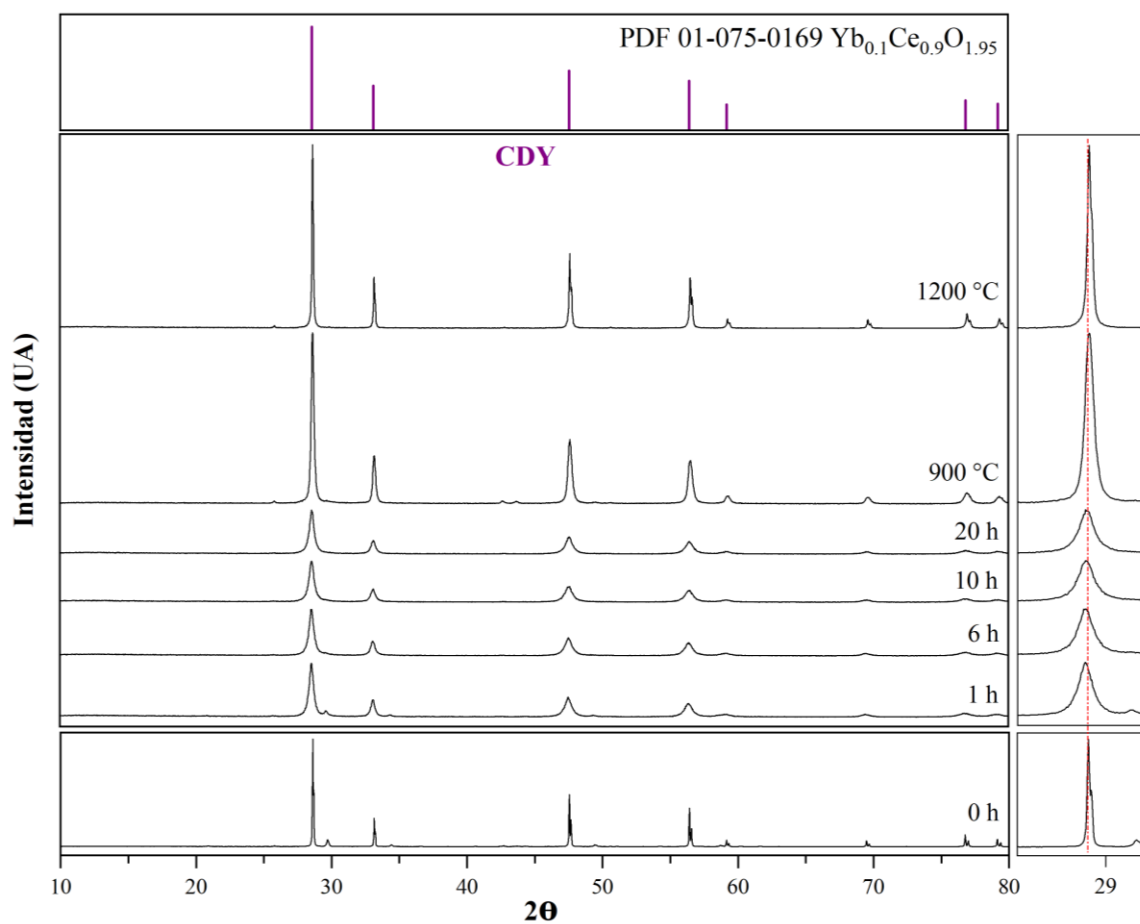


Figura 8.7 Difractogramas obtenidos para el sistema CDY molido de 0 a 20 horas y tratado térmicamente a 900 y 1200 °C. Se compara con patrón de referencia correspondiente al $\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ reportado en el ICDD.

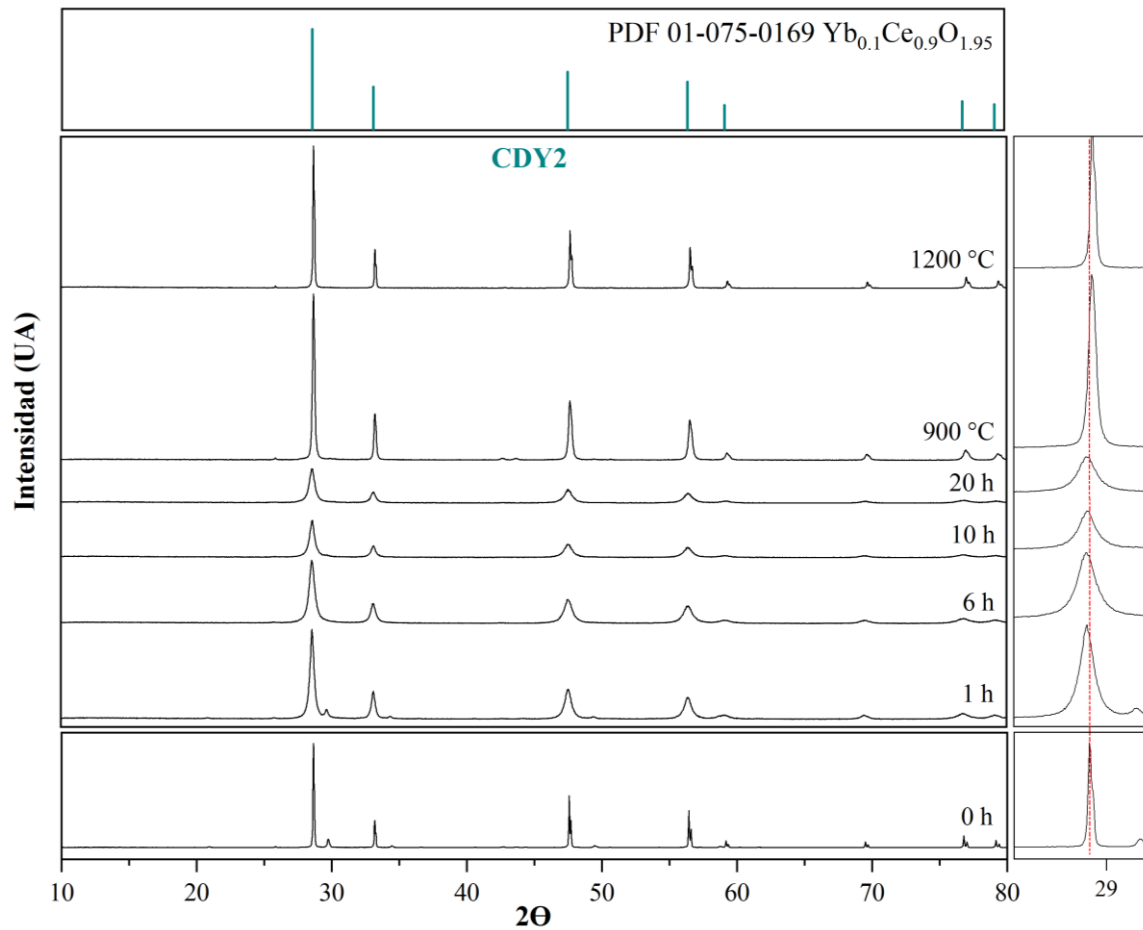


Figura 8.8 Difractogramas obtenidos para el sistema CDY2 molido de 0 a 20 horas y tratado térmicamente a 900 y 1200 °C. Se compara con patrón de referencia correspondiente al $\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ reportado en el ICDD.

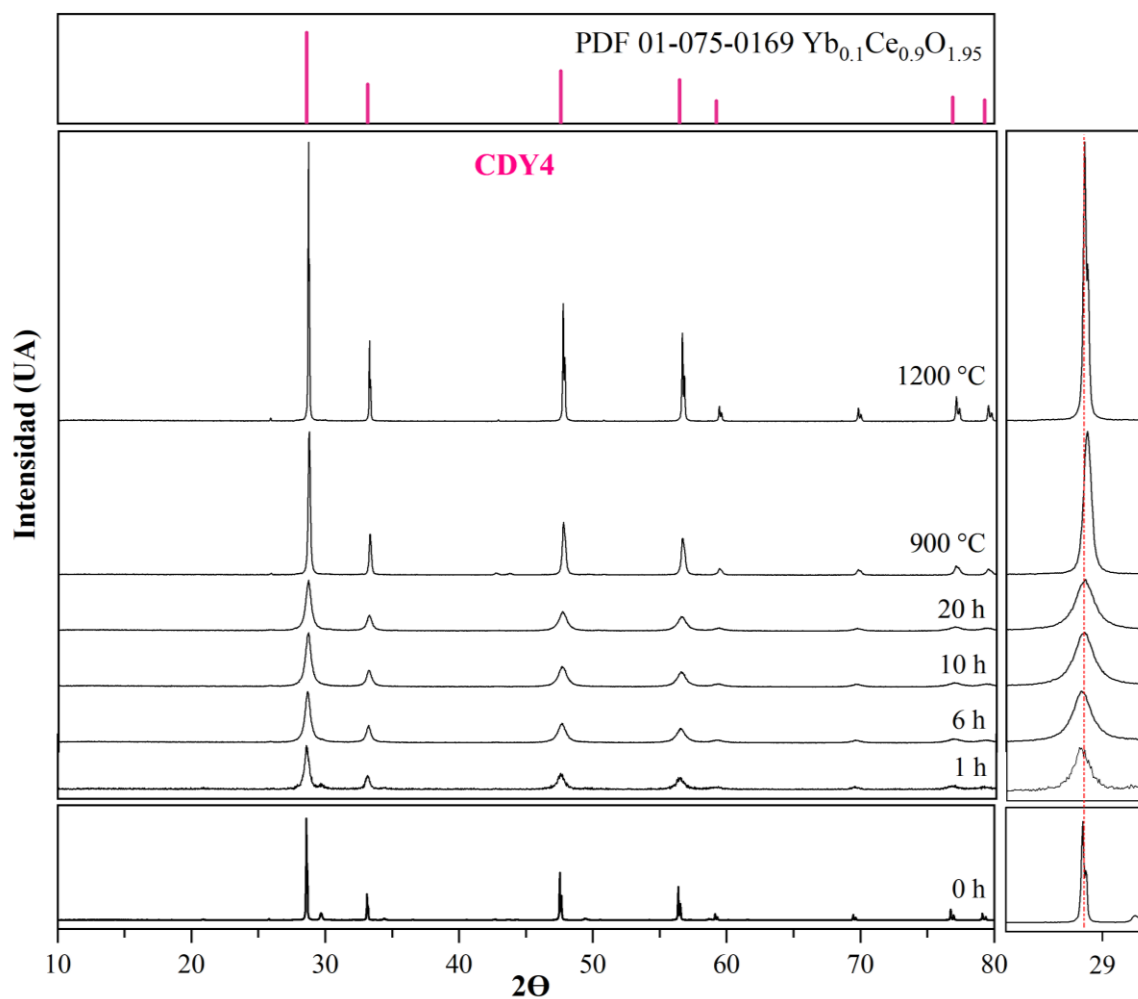


Figura 8.9 Difractogramas obtenidos para el sistema CDY4 molido de 0 a 20 horas y tratado térmicamente a 900 y 1200 °C. Se compara con patrón de referencia correspondiente al $\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ reportado en el ICDD.

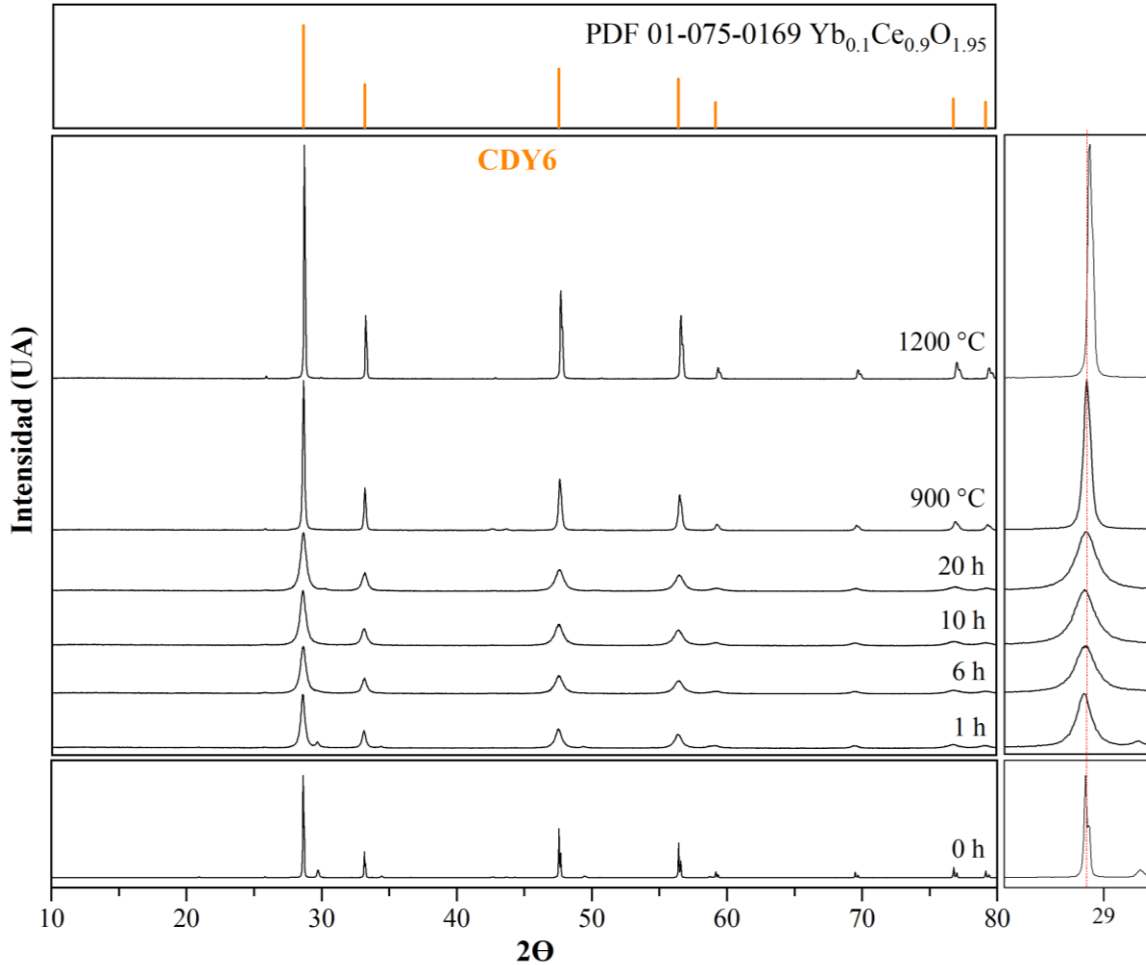


Figura 8.10 Difractogramas obtenidos para el sistema CDY6 molido de 0 a 20 horas y tratado térmicamente a 900 y 1200 °C. Se compara con patrón de referencia correspondiente al $\text{Yb}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ reportado en el ICDD.

Ahora bien, en la figura 8.11 se puede observar una comparación de los patrones obtenidos para las muestras tratadas a 1200 °C. Los sistemas mostraron un comportamiento muy parecido al de los sistemas CDG, de manera que la intensidad de los picos también disminuyó inicialmente al agregar litio, pero luego aumentó conforme aumentó el contenido de litio y, del mismo modo se observa el efecto de desplazamiento de las reflexiones ligeramente hacia la derecha, indicando nuevamente, que una mayor concentración de litio promueve que la celda de CDY disminuya su tamaño, al ser este un catión de menor radio iónico.

Igualmente es posible comprobar esta disminución del tamaño de la celda en el parámetro de red señalado para cada sistema, ya que se observa una tendencia a la disminución del

parámetro conforme aumenta el contenido de litio, excepto por el sistema CDY4. En este sistema en particular, se observa un patrón muy similar al de composición CDY (sin litio), incluyendo los picos dobles que corresponden con las reflexiones del óxido de iterbio, por lo que se puede considerar que dicho sistema reaccionó solo parcialmente durante la molienda, razón de que también el parámetro de red sea igual en ambos casos. Se puede considerar que la reacción fue parcial y no nula dado que en los patrones de la evolución de la molienda (figura 8.9) se puede observar el desplazamiento hacia la izquierda, lo cual, como ya se ha discutido, se considera una señal del cambio de volumen de la celda a consecuencia del dopaje con cationes de diferente radio iónico.

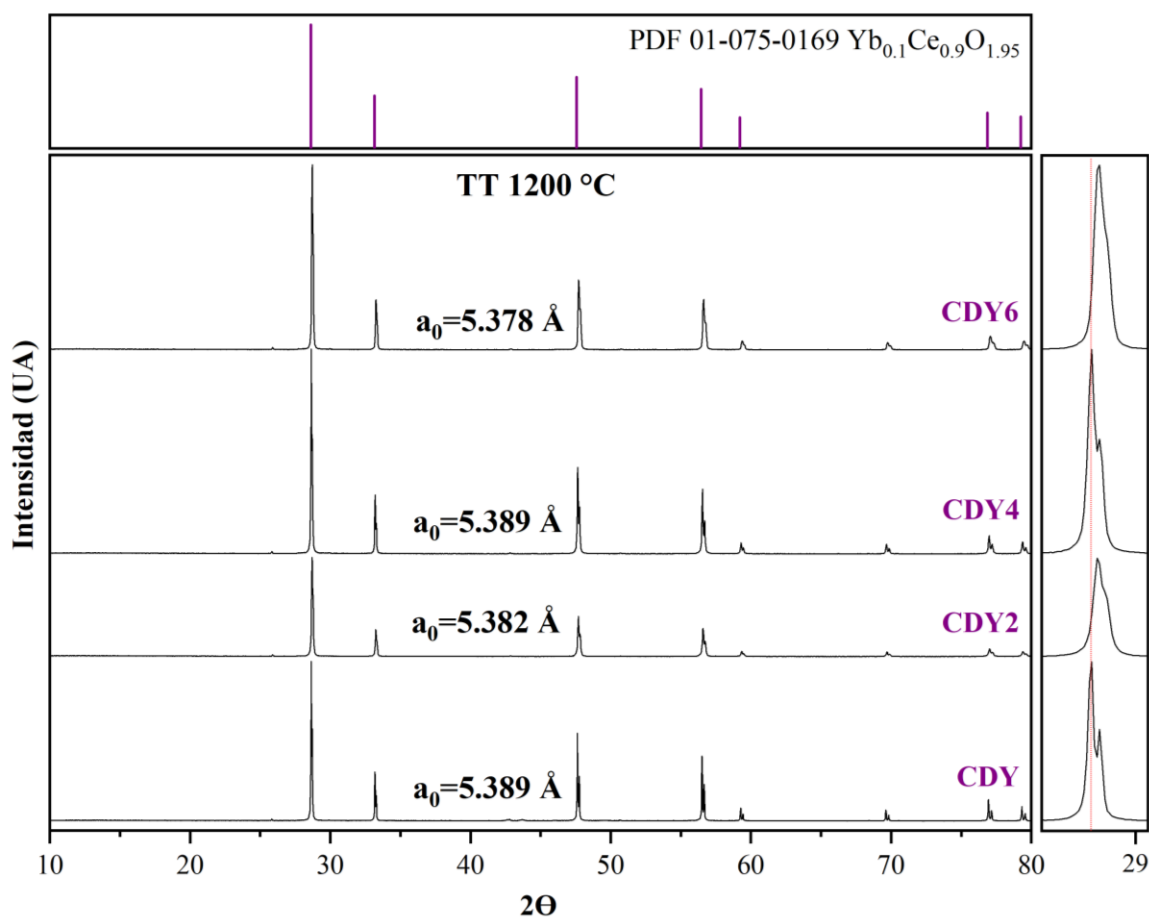


Figura 8.11 Comparación de los difractogramas obtenidos para todos los sistemas CDY tratados a 1200 °C. Comparación con un patrón de referencia del ICDD.

Si los parámetros obtenidos para estos sistemas se comparan con los obtenidos para los sistemas CDG discutidos en la figura 8.9, es notorio que en los sistemas CDY el parámetro

de red es menor. Esto tiene concordancia con lo antes discutido respecto a las diferencias entre los radios iónicos de los dopantes y el Ce de la red huésped. Con esto, se confirma que el método de síntesis mecanoquímica fue adecuado para sintetizar ambos sistemas.

8.3 Densidad

Los resultados de densidad teórica, real y relativa de muestras sinterizadas a 1200 °C se presentan en la tabla 8.2. Como se puede observar, en ambos grupos de sistemas las densidades teóricas presentan una tendencia a disminuir, esto debido al aumento en el contenido de litio, que es un átomo más ligero y pequeño, además de que, al introducir cationes dopantes a la red, se genera una deficiencia de oxígeno, es decir las vacancias de oxígeno, restándole con esto masa a la red del material.

En cuanto a las densidades relativas alcanzadas, se observa que todos los sistemas presentan densidades por encima del 90%, siendo la más alta la del sistema CDG6, de 98.9%, seguida por la del sistema CDY6, de 97.55%.

Tabla 8.2 Densidades teóricas, reales y relativas calculadas experimentalmente para los sistemas CDG a 1200 °C.

	Densidad teórica (g/cm ³)	Densidad real (g/cm ³)	Densidad relativa (%)
CDG	7.15	6.56	91.84
CDG2	7.036	6.64	94.45
CDG4	6.93	6.61	95.41
CDG6	6.80	6.73	98.96
CDY	7.38	6.98	94.63
CDY2	7.28	6.89	94.66
CDY4	7.11	6.88	96.76
CDY6	7.028	6.85	97.55

Como se representa en la figura 8.12, claramente existe una tendencia a que el porcentaje de densificación o densidad relativa aumente conforme aumenta el contenido de litio, lo que indica que en ambos sistemas tuvo un efecto significativo como aditivo de sinterización. Este efecto como aditivo de sinterización es mucho más evidente en los sistemas CDG, en los cuales la densidad relativa pasó de 91.84% para la muestra sin litio a 98.96% para la muestra con 6% de litio.

En general, las densidades relativas alcanzadas las adquiere la ceria dopada con lantánidos con temperaturas alrededor de 1500 °C, y puesto que en este estudio se obtuvieron a una temperatura de 1200 °C, en este caso el litio también es efectivo para disminuir dicha temperatura. Los aditivos de sinterización como el litio promueven la densificación de los materiales al mejorar la difusividad atómica al momento de la sinterización, sin embargo, cabe resaltar que, en su mayoría, el litio como aditivo de sinterización se suele utilizar solo mezclado al final de la preparación de los materiales, sobre todo mediante vías húmedas, y raramente había sido añadido como dopante por el método mecanoquímico [11, 13, 25].

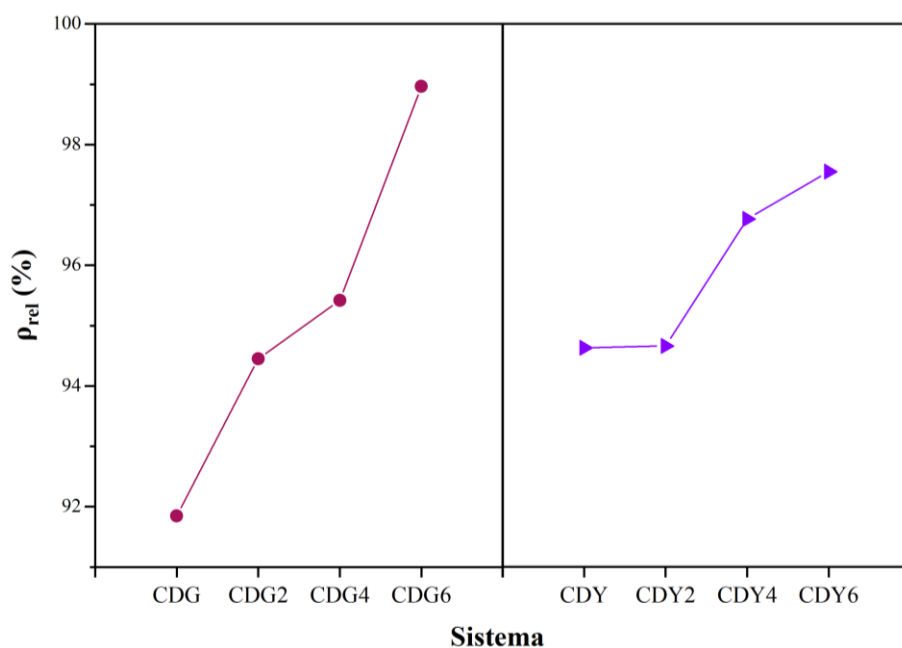


Figura 8.12 Representación gráfica de la densidad relativa obtenida en función de la composición.

8.4 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 8.13 se presentan las micrografías en la zona de fractura obtenidas por MEB de los cuatro sistemas con Gd a 10,000 magnificaciones. Las micrografías correspondientes a los sistemas con Yb a las mismas magnificaciones se muestran en la figura 8.14. Las muestras sin litio y con 2 y 4% molar (8.13 a, b y c, respectivamente) muestran la presencia de porosidades cerradas situadas en los límites de grano, lo que indica que el proceso de densificación no terminó. Esto concuerda con los resultados discutidos en el apartado 8.3.

La superficie lisa y plana que se destaca principalmente en las figuras 8.13 b y c, y 8.14 a, c y d corresponde con una fractura frágil, típica de óxidos cerámicos [70]. Entre las imágenes con y sin litio se puede evidenciar el crecimiento del tamaño de los granos y una mayor densificación conforme incrementó el contenido de litio. Algunos autores indican que el litio durante la sinterización incrementa fácilmente su movilidad, segregándose en los límites de grano e incrementando la movilidad de estos, con lo que se mejora la densificación [71], mientras que, por otro lado, también se ha mencionado que la distorsión de red inducida por el menor tamaño de radio iónico del Li^+ puede promover la movilidad de los límites de grano y, por tanto, el crecimiento de los granos [72].

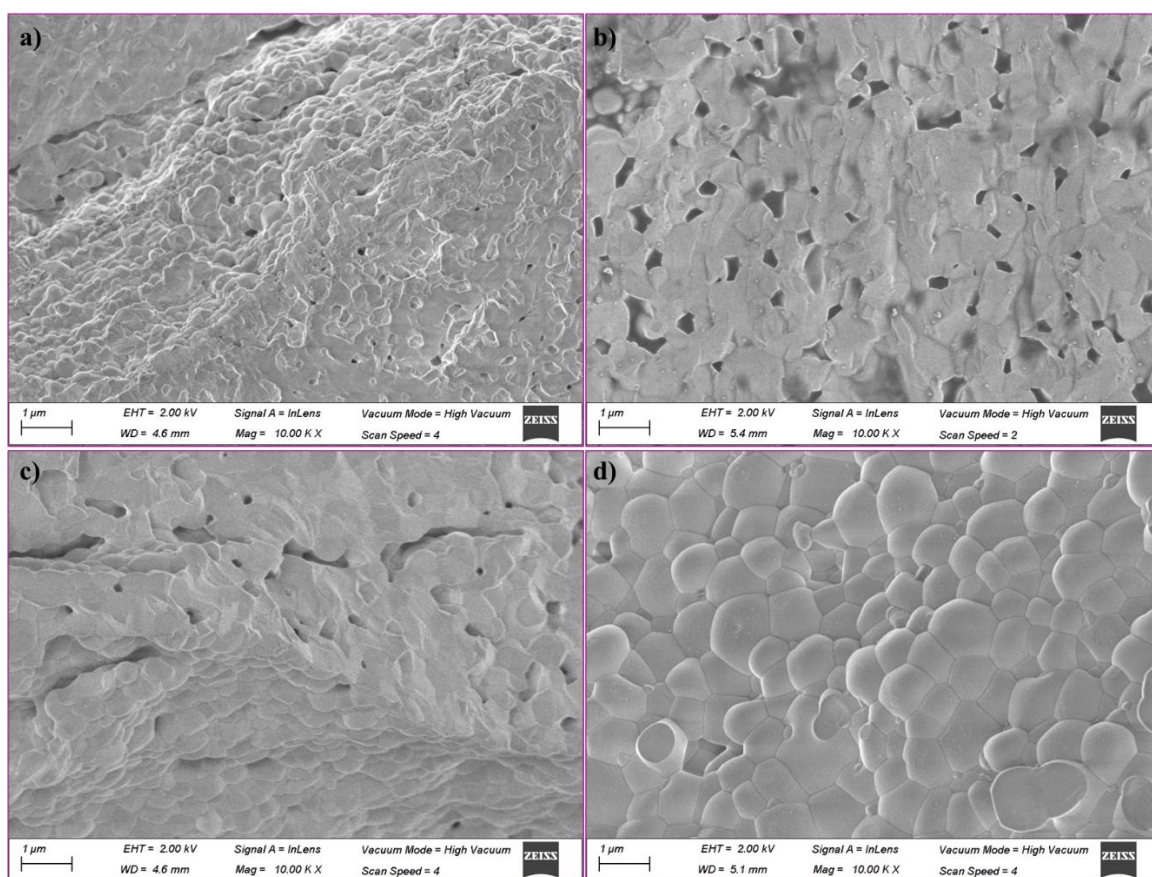


Figura 8.13 Micrografías obtenidas por MEB para los sistemas dopados con Gd a 10,000x.

a) CDG, b), CDG2, c) CDG4 y d) CDG6.

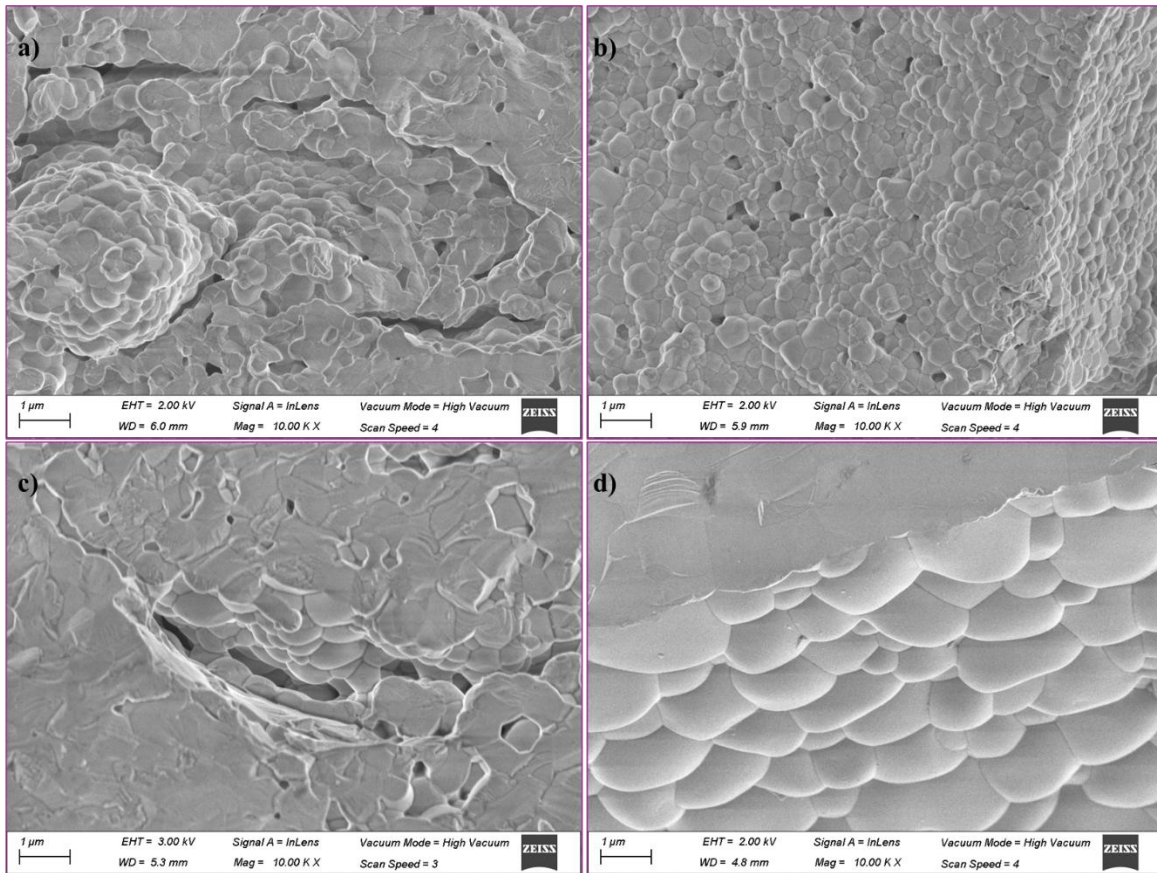


Figura 8.14 Micrografías obtenidas por MEB para los sistemas dopados con Yb a 10,000x.
a) CDY, b), CDY2, c) CDY4 y d) CDY6.

8.5 Microscopía de fuerza atómica

Debido a las limitaciones de tiempo y disponibilidad de los equipos, puesto que el microscopio de fuerza atómica no se encuentra en la ciudad de Saltillo, para esta técnica se seleccionaron solo 4 muestras representativas, es decir 2 para los sistemas CDG y 2 para los sistemas CDY. Las imágenes obtenidas para los sistemas CDG4, CDG6, CDY4 y CDY6 se muestran en la figura 8.15a, c, e y g. En primera instancia, se observan granos poligonales de diversos tamaños y con límites de grano bien definidos. En principio es notoria es la diferencia en el tamaño de grano de las muestras con mayor concentración de litio. Este es mucho más evidente entre las muestras CDY4 y CDY6. Esto es, que los granos se observan de un tamaño más grande en los sistemas con 6% de litio. Al observar la distribución de tamaño de los granos, se puede considerar que, al ver granos muy pequeños, estos son parte de todos los granos pequeños iniciales que durante la sinterización se unieron y formaron granos más grandes, o que fueron parte del proceso de coalescencia.

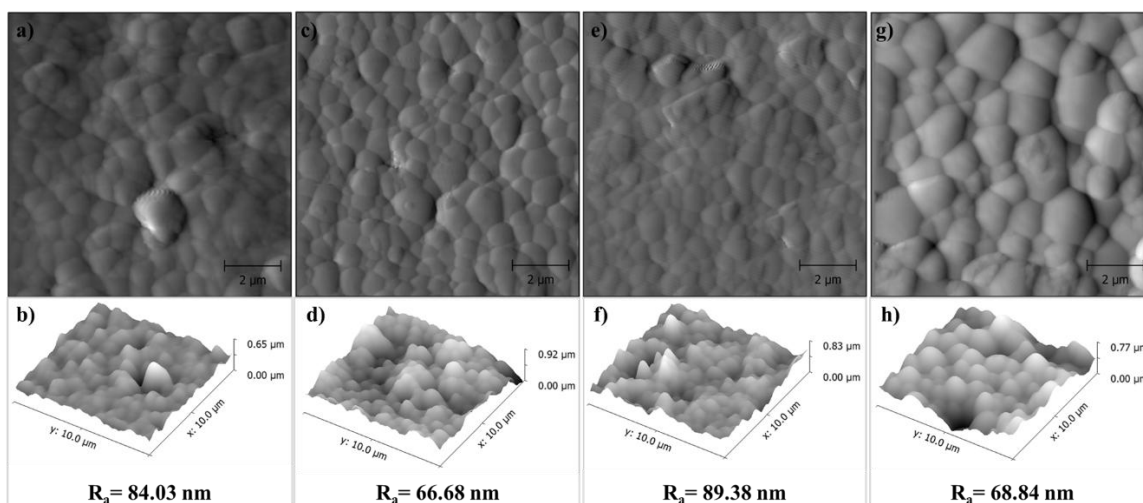


Figura 8.15 Imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica con su correspondiente proyección 3D para los sistemas: a y b) CDG4, c y d) CDG6, e y f) CDY4, g y h) CDY6.

La figura 8.15b, d, f y h muestra las proyecciones 3D de la superficie representada en las imágenes. Se pueden observar los valles más profundos como las zonas más oscuras y las crestas más altas como las zonas claras, que, además, corresponden con zonas en donde se observan granos de mayor tamaño, lo que se puede explicar porque, durante la sinterización, si determinado grano crece más, y como crece en todas las direcciones, es de esperarse que este termine en una cresta más alta en la superficie.

Debajo de cada proyección se incluye el valor de rugosidad media (R_a) calculado para cada sistema, donde se denota como R_a disminuyó con el contenido de litio. Un incremento en la rugosidad media sugiere superficies con una topografía más irregular, que puede deberse a diversos factores como el método de síntesis, el proceso de sinterización y el efecto que tienen las diferentes especies iónicas dopantes al formar defectos de red y modificar aspectos como el tamaño de cristalito, entre otros.

Una superficie más rugosa, también implica áreas de mayor energía superficial, en donde surge la posibilidad de que ocurra la reducción de Ce^{+4} a Ce^{+3} , conduciendo a que haya conductividad electrónica o mixta en el material, lo que es indeseable en aplicaciones como electrolitos sólidos, o da pie a que ocurra más fácilmente sinterización desde la superficie al ser expuesta a altas temperaturas, lo que también es indeseable en aplicaciones como barreras térmicas [70, 71]. Se ha reportado también la relación entre aumento de tamaño de grano con aumento de rugosidad [75], sin embargo, es notable que esto no se cumple con las muestras

estudiadas en este trabajo. Es posible que la presencia de una mayor concentración de litio se asocie con una menor rugosidad debido a una mejor sinterización y densificación, brindando a las pastillas una superficie más suave y lisa. La rugosidad media de las muestras dopadas con Gd es menor que la de las muestras dopadas con Yb, lo cual también está en concordancia con lo observado en la densidad relativa, donde los sistemas CDG tuvieron una mejor densificación general que los sistemas CDY.

El tamaño medio de grano fue medido a partir de estas imágenes utilizando el método de intersección en el software ImageJ. El tamaño medio de grano medido en los sistemas CDG4 y CDG6 fue de 0.75 y 0.98, respectivamente, mientras que para los sistemas CDY4 y CDY6 fue de 0.78 y 1.46. Esto corresponde con el aumento de tamaño observado en las imágenes de la figura 8.15.

8.7 Propiedades eléctricas

Con los datos obtenidos de espectroscopía de impedancias se pueden obtener diferentes propiedades eléctricas de materiales cerámicos. En este trabajo las propiedades de interés fueron la conductividad iónica y la energía de activación. El gráfico en escala doble logarítmica de la conductividad iónica σ vs frecuencia para los sistemas GDC se presenta en la figura 8.16.

En primera instancia, en todas las gráficas se observa el comportamiento real descrito en el capítulo 6 de este documento, a todas las temperaturas. Individualmente se puede observar un desplazamiento hacia la derecha del punto ω_p en función de la temperatura, es decir hacia frecuencias más altas, y de esta manera, las zonas identificables en el gráfico se desplazaron con la temperatura hacia frecuencias más altas. Con esto se entiende que, si bien en los análisis a altas temperaturas no se observa la zona de dependencia potencial, esto no quiere decir que ya no exista este comportamiento en el material, sino que ahora se presenta en frecuencias más altas que las de la ventana de experimentación. Si se considera a la conductividad máxima alcanzada como el punto en el cual se posiciona ω_p o bien, la frontera entre la zona de dependencia potencial y la conductividad bulk (es decir, en donde termina la meseta de las líneas a cada temperatura), se puede observar un aumento de la conductividad en función de la temperatura.

Por otro lado, analizando los gráficos es posible observar una disminución de la conductividad máxima en función del contenido de litio, dado que las líneas, principalmente la línea correspondiente a la medición a 650 °C y la meseta correspondiente a la conductividad bulk se van desplazamiento hacia abajo, hacia menores valores de $\log \sigma'$.

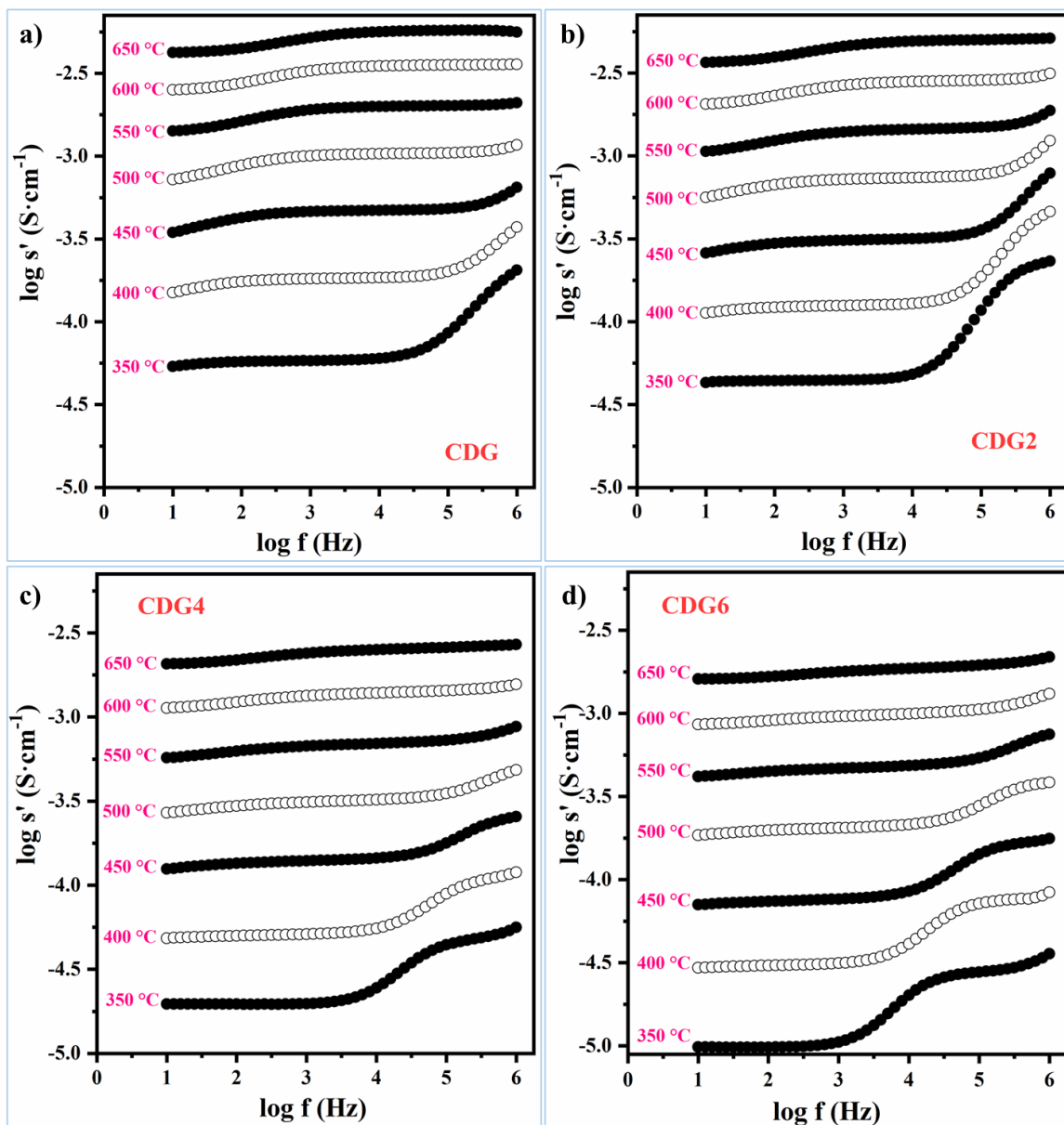


Figura 8.16 Gráfica en escala doble logarítmica de la conductividad en función de las frecuencias para los sistemas CDG sinterizados a 1200 °C, a) CDG, b) CDG2, c) CDG4 y d) CDG6

La conductividad bulk o dc, es un proceso térmicamente activado que demuestra dependencia con la temperatura obedeciendo a una ley tipo Arrhenius como sigue:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{\infty} \exp \left(-E_{\sigma} / k_B T \right) \quad 8.1$$

Donde E_{σ} es la energía de activación del movimiento de los iones, k_B es la constante de Boltzmann, σ_{∞} es un factor preexponencial correspondiente a la extrapolación de la conductividad a temperatura infinita y T es la temperatura en Kelvin [36]. Si se realiza una representación tipo Arrhenius como la figura 8.17 se puede apreciar la dependencia de la temperatura con la conductividad, al ver valores que se ajustan bien a la ecuación tipo Arrhenius. Estas gráficas fueron construidas directamente con los valores obtenidos en las gráficas de conductividad. En los procesos activados térmicamente los datos se ajustan a una línea recta, es decir la línea roja que se observa, y, calculando su pendiente y con los datos con que se generó la gráfica, se obtiene E_{dc} .

Comparando, las muestras obtuvieron conductividades entre 8.28×10^{-2} a $2.87 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, siendo la muestra del sistema CDG la que presentó la conductividad más alta. Por otro lado, como se puede ver en la esquina superior derecha de las figuras, la energía de activación presentó una tendencia a aumentar en función del contenido de litio, pasando de 0.782 eV para el sistema CDG a 0.963 eV para el sistema CDG6. Estos valores describen la energía que requieren los iones para dar los “saltos” entre sitios o vacancias de oxígeno, por lo que un aumento indica que el material requiere mayor energía para activar el proceso de conducción iónica. Por lo general, si un material tiene una mayor energía de activación, su conductividad iónica será menor.

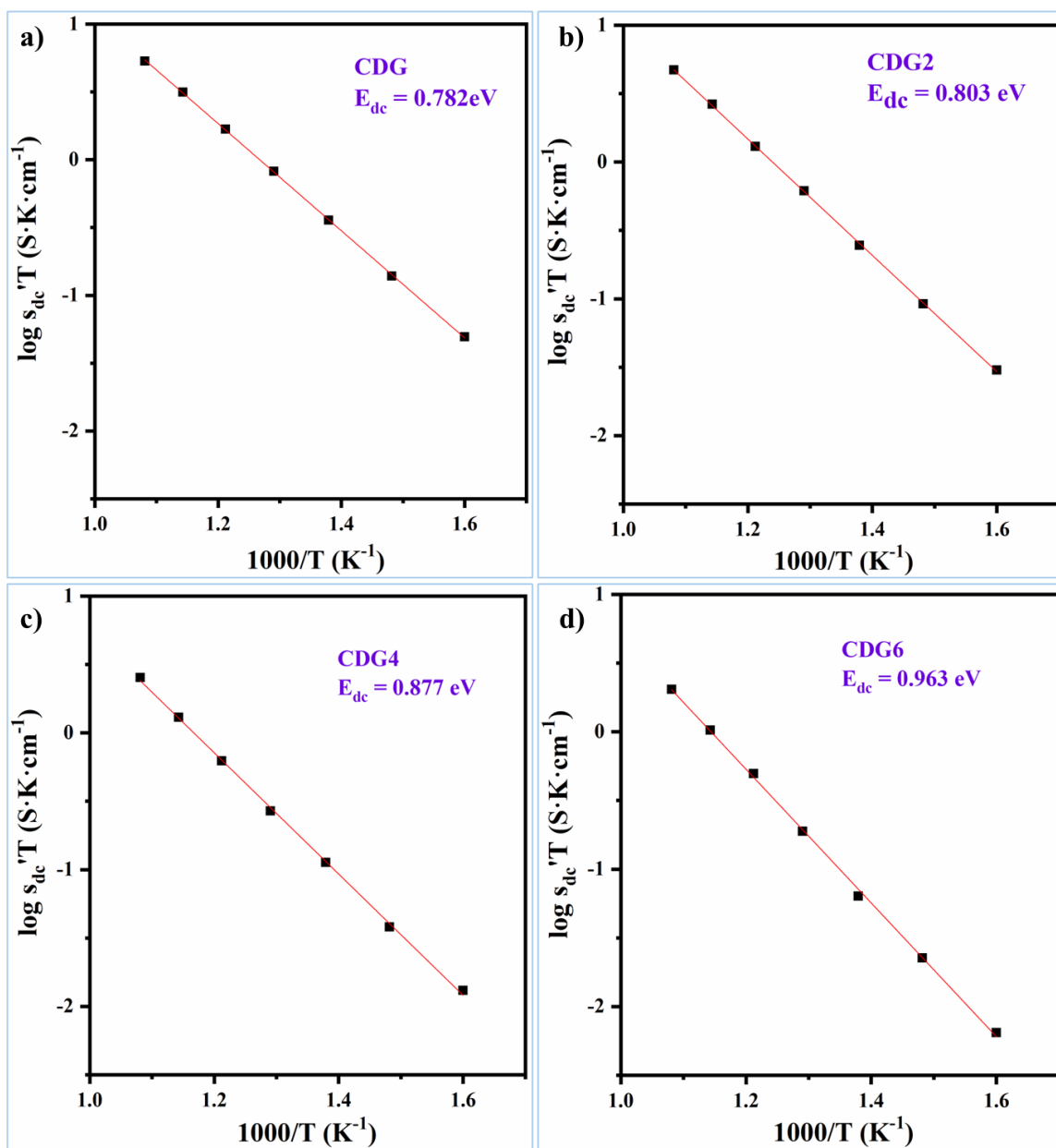


Figura 8.17 Representación tipo Arrhenius para las conductividades de los sistemas GDC sinterizados a 1200 °C y sus energías de activación.

La figura 8.19 es una representación comparativa del comportamiento de la conductividad bulk de cada sistema y su correspondiente energía de activación. Se puede observar claramente la tendencia a disminuir de la conductividad iónica y la de aumentar de la energía de activación conforme aumenta el contenido de litio.

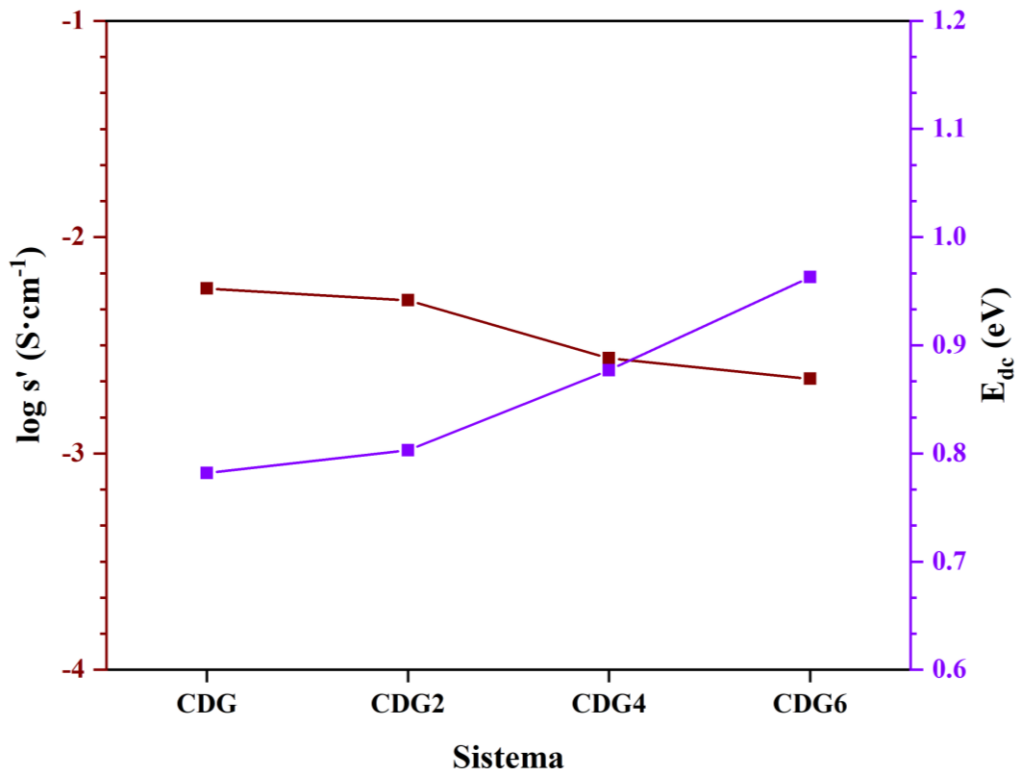


Figura 8.18 Gráfico comparativo de los valores de conductividad total y energía de activación correspondientes a cada sistema.

El gráfico en escala doble logarítmica de σ vs frecuencia para los sistemas CDY se presenta en la figura 8.19. Los resultados en cuanto al comportamiento descrito en el capítulo 6, el desplazamiento del punto ω_p en función de la temperatura hacia frecuencias más altas y el aumento de la conductividad bulk con el aumento de la temperatura de medición son similares a los observados en los sistemas CDG. Cabe resaltar que la muestra CDY4 no se incluye en este análisis dado que hubo problemas con el equipo de análisis. En estos gráficos no se observa una tendencia en el comportamiento de la conductividad iónica que pueda relacionarse directamente con el aumento del contenido de litio.

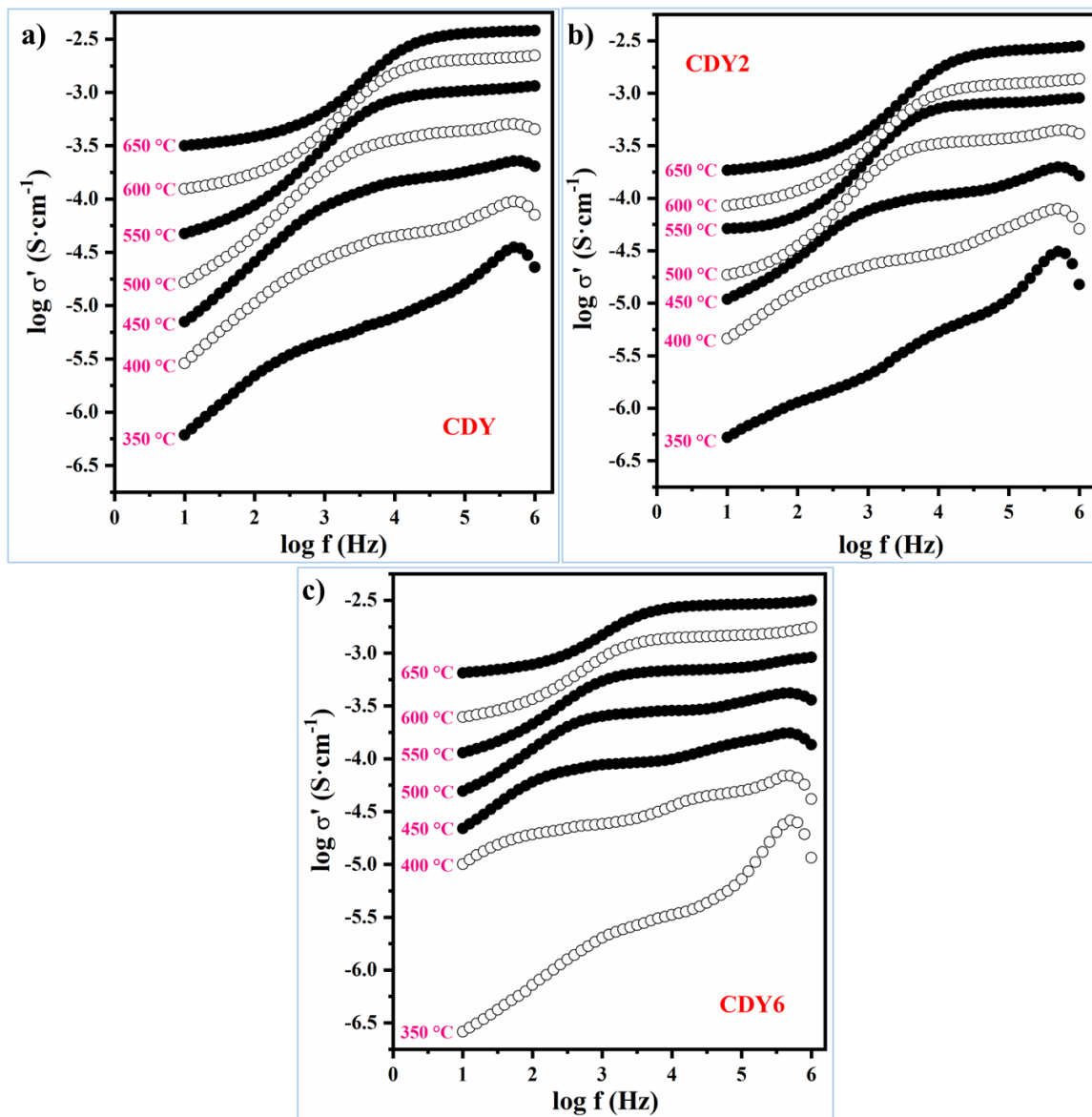


Figura 8.19 Gráfica en escala doble logarítmica de la conductividad en función de las frecuencias para los sistemas CDY sinterizados a 1200 °C, a) CDY, b) CDGY2 y c) CDG6.

En cuanto a lo observado en las gráficas tipo Arrhenius (figura 8.20), las características son muy similares a las presentadas por los sistemas CDG. Estos sistemas presentaron conductividades entre 5.87×10^{-2} y $3.62 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, siendo la muestra CDY la que presentó la más alta conductividad. La energía de activación se mantuvo alrededor de 1 eV, mostrando el comportamiento típico de los conductores iónicos donde, una mayor energía de activación implica una menor conductividad iónica.

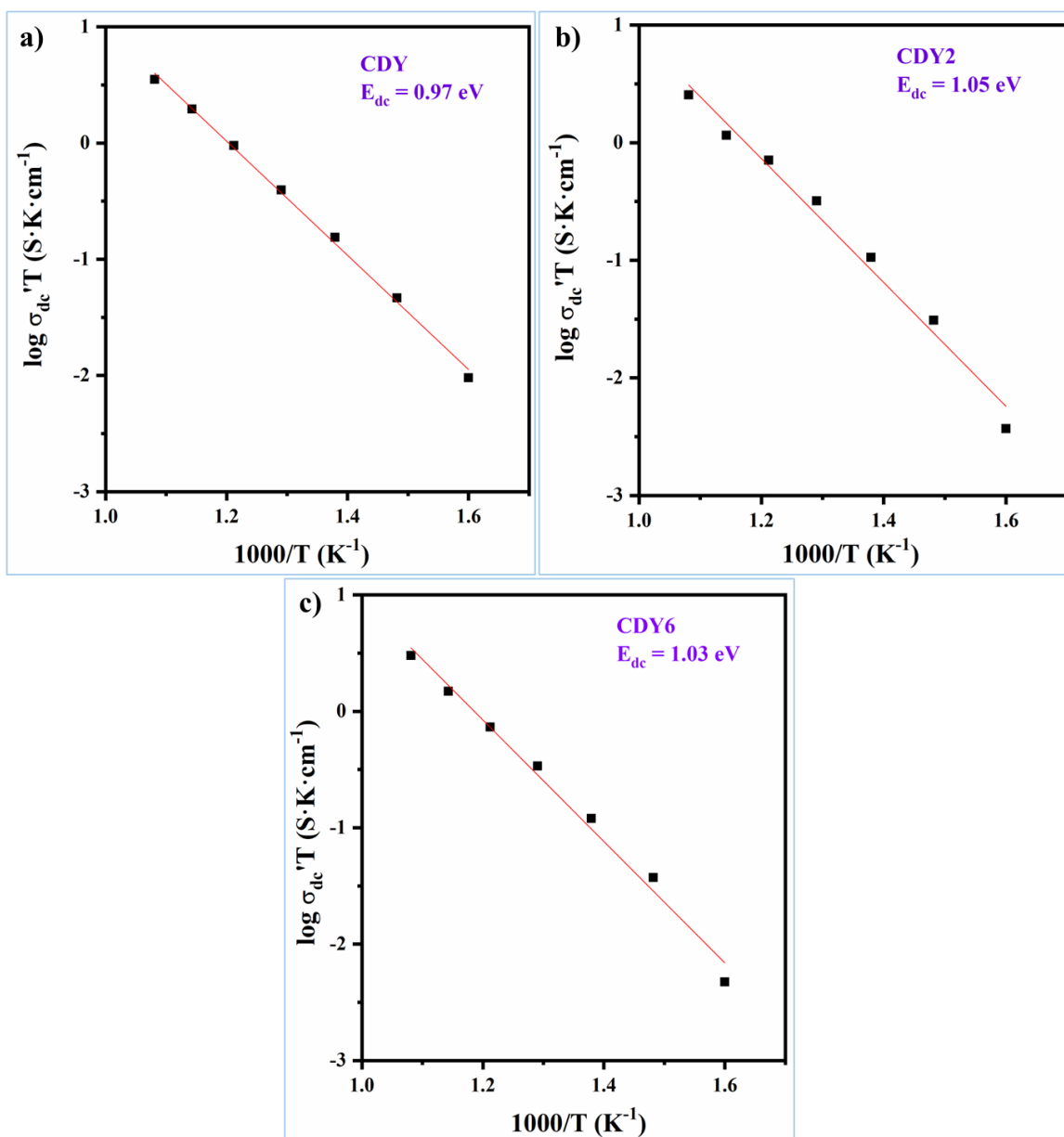


Figura 8.20 Representación tipo Arrhenius para las conductividades de los sistemas CDY sinterizados a 1200 °C y sus energías de activación.

La comparación de ambas propiedades se representa en a figura 8.21. Como ya se mencionó, las muestras correspondientes a este sistema no exhibieron una tendencia que corresponda con el aumento en el contenido de litio, sino que la muestra con 2% de Li disminuyó su conductividad respecto con la de la muestra sin litio, para posteriormente aumentar en la muestra con 6% de Li.

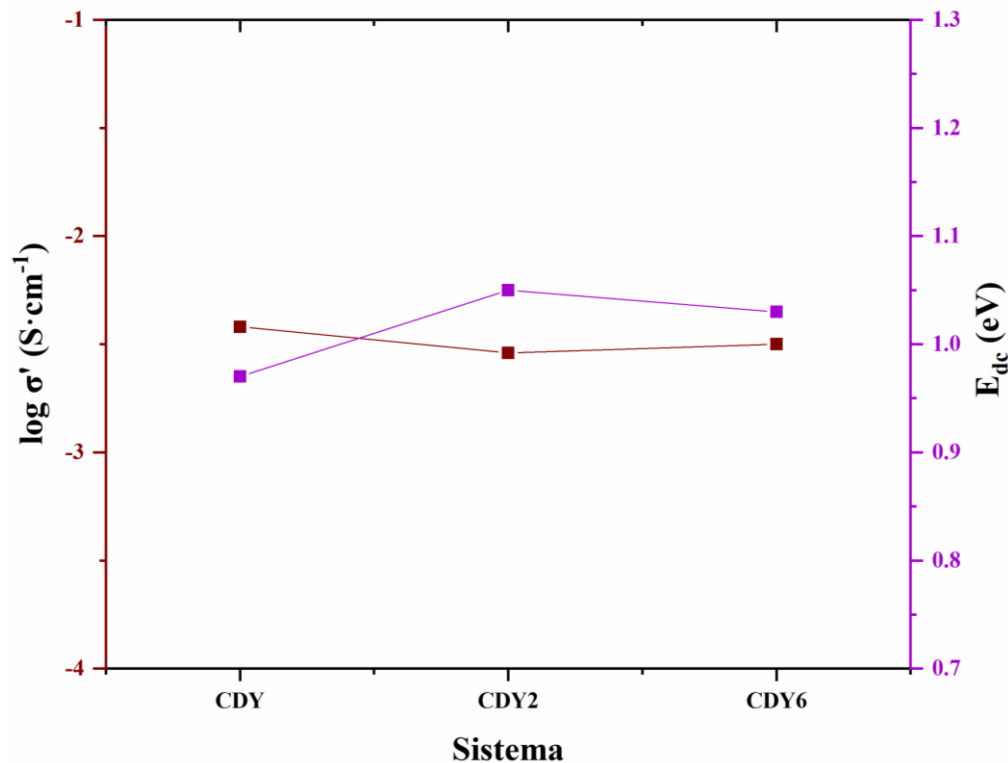


Figura 8.21 Gráfico comparativo de los valores de conductividad total y energía de activación correspondientes a cada sistema.

El efecto del Li en la conductividad iónica y energía de activación de los sistemas analizados se puede explicar desde diferentes perspectivas: diversos factores afectan el desempeño de la ceria dopada como electrolito sólido, como la cantidad de dopante, el estado de oxidación de los cationes, el radio iónico y la asociación de las vacancias. Si la discordancia entre radios iónicos de los dopantes y la red principal es muy grande, las vacancias podrían quedar asociadas en clústeres, y no distribuidas a través de la red, disminuyendo en buena medida la conductividad [34]. Diversos autores reportan el efecto del litio como dopante en las propiedades eléctricas de la ceria. G. Accardo et al [18] concluyeron que con un 5% molar de Li en muestras de CDG, este se segrega en los límites de grano, promoviendo el bloqueo de la movilidad de las vacancias de oxígeno, por lo que recomendaron un máximo de 3% para obtener la máxima densificación y conductividad iónica.

Por otro lado, S. Y. Toor et al [50], al analizar el efecto del Cu como dopante en CDS (ceria dopada con Sm), explica que los átomos dopantes, principalmente aquellos con una discordancia de radio iónico más significativa distorsionan la red, creando asociación de

vacancias y disminuyendo la movilidad de estas, lo que se traduce en disminución de conductividad iónica total del material. La discordancia de radios iónicos en el caso de los sistemas de estudio del presente trabajo es mucho menor que la discordancia entre Cu^{2+} y Ce^{4+} (el radio iónico del Ce en coordinación 8 es 0.73 Å), sin embargo, este efecto puede presentarse de igual manera y observarse como una disminución progresiva en tanto aumenta el contenido de Li, tal y como se evidenció en las figuras 8.18 y 8.21.

Dicho esto, es importante resaltar que, si bien el dopaje con Li^+ , en general presentó una tendencia a disminuir la conductividad iónica respecto a las muestras sin este (tabla 8.3), todos los valores se mantuvieron en el orden de magnitud de 1×10^{-2} , el cual, de acuerdo con la literatura, es altamente deseable para electrolitos sólidos. Además, comparando con lo reportado por diversos autores, los valores presentados en la tabla 8.3 son comparables a los obtenidos para materiales similares y, en algunos casos incluso superiores. Por ejemplo, B. Matović et al [6] reportaron para la $\text{Ce}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ una conductividad bulk de $1.23 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (650°C) y E_a de 1.03 eV, mientras que, Preethi et al [19] señalaron para la ceria dopada con 5% molar de Li y 20% molar de Sm una conductividad de $1.81 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (700 °C) y E_a de 0.80 eV, y, finalmente, Accardo et al [17] observaron para la composición CDG con 2% molar de Li sinterizada a 1250 °C una conductividad iónica de 4.2×10^{-2} (800 °C) y E_a de 0.74 eV. Hasta ahora se puede deducir que el litio efectivamente ayuda a promover una mayor densificación en los materiales, manteniendo la conductividad iónica en el mismo orden de magnitud.

Tabla 8.3 Valores de conductividad a 650 °C y energía de activación para pastillas de los sistemas CDG sinterizadas a 1200 °C.

	$\sigma_{dc} (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ a 650 °C	$E_{dc} (\text{eV})$
CDG	8.18×10^{-2}	0.782
CDG2	7.1×10^{-2}	0.803
CDG4	3.51×10^{-2}	0.877
CDG6	2.87×10^{-2}	0.963
CDY	5.87×10^{-2}	0.97
CDY2	3.623×10^{-2}	1.04
CDY6	4.321×10^{-2}	1.03

8.7 Propiedades térmicas

En esta sección se presentan los resultados de propiedades térmicas (difusividad y conductividad térmica) para todos los sistemas sintetizados.

8.7.1 Difusividad térmica

La figura 8.20 presenta una comparativa gráfica de los valores de difusividad térmica dados para todos los sistemas entre 50 y 500 °C. En principio, se puede observar en todos los casos una clara tendencia a que la difusividad disminuya con la temperatura, sin mostrar alguna tendencia clara con respecto a la cantidad de litio dopante. Este comportamiento dependiente de la temperatura se considera normal en este tipo de materiales policristalinos donde el mecanismo de conducción térmica es dominado por fonones [76]. También se observa como para los sistemas CDG, los valores obtenidos en todo el rango de temperatura se encuentran más cercanos entre sí, y que, a la máxima temperatura de análisis, todos se encuentran entre 0.92 y 0.99 mm²/s. Por otro lado, todos los valores para los sistemas de CDY, se encuentran más dispersos entre sí, y para la temperatura máxima de análisis se encuentran entre 0.78 y 0.95 mm²/s. Estos análisis se realizaron únicamente hasta 500 °C debido a las limitaciones de los equipos utilizados.

La difusividad térmica α se refiere a la velocidad con la que el calor por conducción se propaga a través del tiempo en función de los cambios de temperatura, y esta propiedad se ve afectada por factores como las características microestructurales y el grado de desorden estructural. En general esta propiedad y la conductividad térmica κ siguen la misma tendencia de comportamiento frente a los aumentos de temperatura y cambios estructurales y microestructurales.

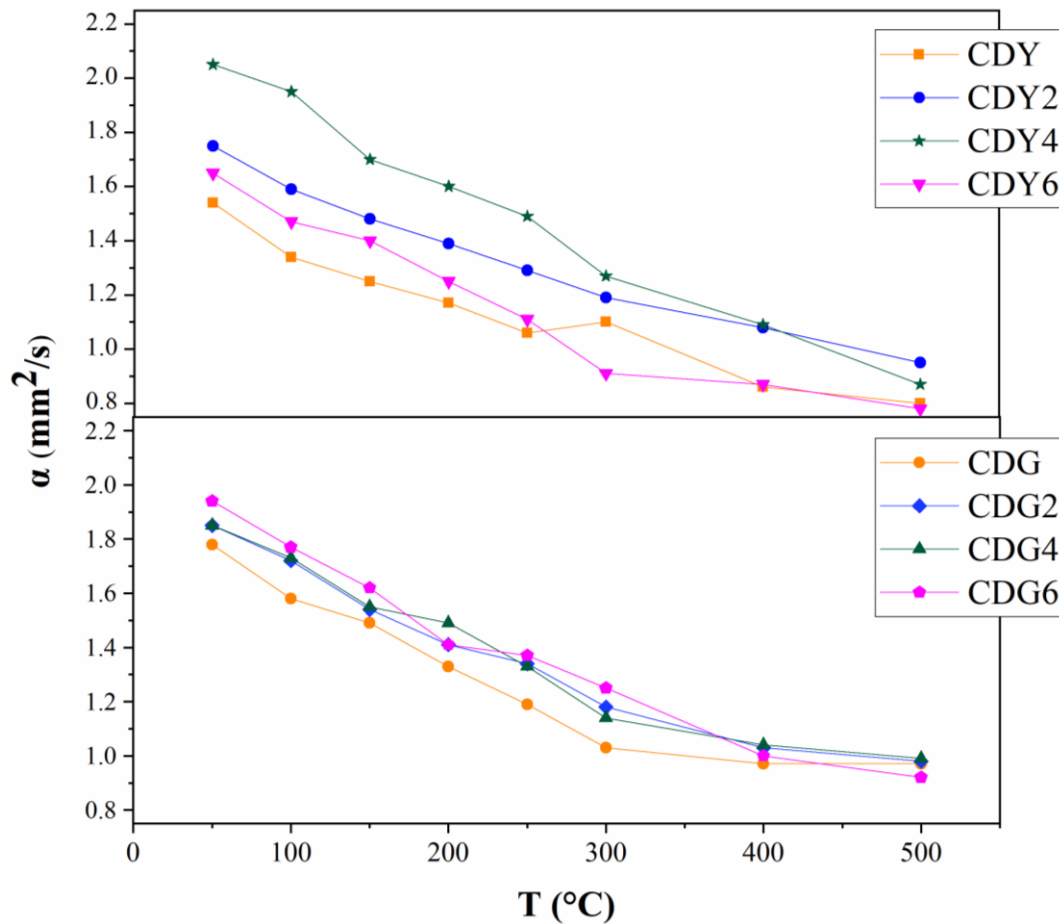


Figura 8.20 Gráfico comparativo de la difusividad térmica obtenida para los sistemas CDG y CDY a diferentes temperaturas.

8.7.2 Conductividad térmica

La dependencia de la conductividad térmica con la temperatura reside en los mecanismos de conducción de flujo de calor en materiales cerámicos, que ocurre a través de vibraciones de la red cristalina llamadas fonones. Durante su recorrido a través de la muestra, diversos factores pueden dispersarlos, considerándose principalmente las características microestructurales como las porosidades y los límites de grano, pero también otros factores estructurales como los defectos de red, vacancias, átomos dopantes, diferencias de radio iónico y masa, así como la interacción con otros fonones [35, 77].

Los valores calculados de conductividad térmica para todos los sistemas se presentan en la figura 8.21. Se puede observar una tendencia de los valores de la conductividad térmica a disminuir conforme aumenta la temperatura, encontrando el valor más bajo a 500 °C en 2.07

W/mK para la muestra CDY6 y el más alto en 2.49 W/mK para la muestra CDG4. Este comportamiento es característico de este tipo de materiales, dado que el aumento de la temperatura incrementa la probabilidad de que ocurran fenómenos que permitan la dispersión de fonones, como vibración atómica o interacción entre fonones.

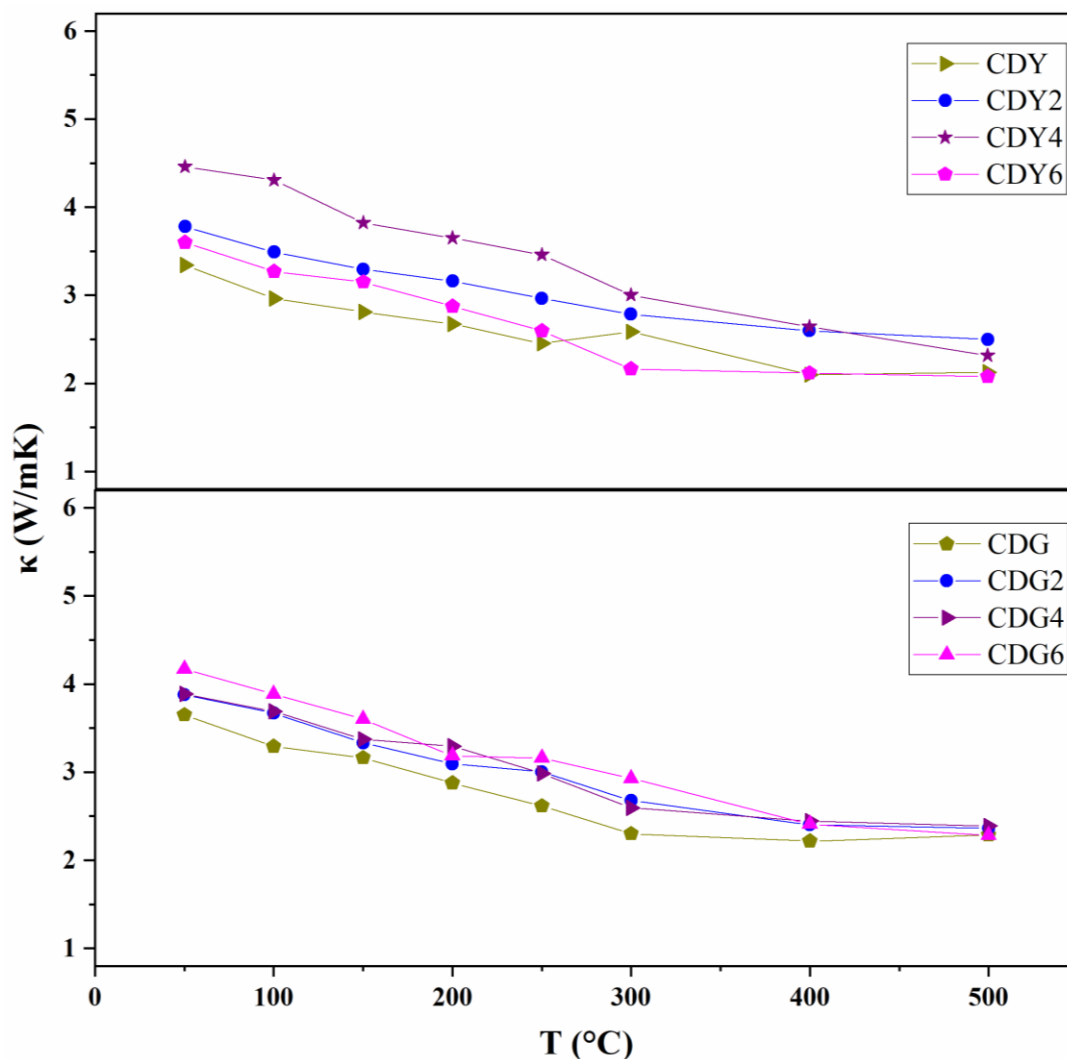


Figura 8.21 Gráfico comparativo de los valores de conductividad térmica obtenidos en función de la temperatura para todos los sistemas sinterizados a 1200 °C.

Diversos autores han reportado valores de conductividad térmica de ceria dopada con uno o varios cationes. X. Chen et al [78] indicaron conductividades entre 1.62-2.02 W/mK a 1000 °C para materiales con estequiometría $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$, atribuyendo estos valores tan bajos a la influencia de los átomos de sustitución y a las vacancias de oxígeno generadas. También, H. Dai et al [76] reportaron una conductividad de 1.57 W/mK a 700 °C para $Nd_2Ce_2O_7$,

concluyendo que la presencia de defectos puntuales, en principio vacancias de oxígeno son las responsables de la dispersión de fonones. Tomando en cuenta que la YSZ, el material convencional para TBCs suele presentar conductividades térmicas que rondan los 2 W/mK a temperaturas superiores a los 700 °C, y comparando lo observado para los sistemas de estudio de este trabajo (tabla 8.4), se puede decir que en este caso las conductividades son similares a las señaladas en la literatura, y comparables a las de la YSZ.

La respuesta térmica, si bien mostró una tendencia clara con respecto de la temperatura de estudio, no mostró una tendencia con respecto a la composición o contenido de litio, aunque es evidente que independientemente de si el dopante principal fue Gd o Yb, las muestras que exhibieron menor conductividad térmica fueron la muestra sin Li y la muestra con mayor contenido de Li (6%). La baja conductividad de las muestras sin Li tiene relación con la porosidad y la microestructura de estas, puesto que presentaron las menores densidades relativas (mayor porosidad) y los tamaños de grano más pequeños que implican mayor área de límite de grano que limita el movimiento libre de los fonones. Por otro lado, en cuanto a las muestras con 6% de Li, al ser muestras más densas y con granos más grandes (menor área de límite de grano), la disminución de conductividad térmica se atribuye a la superior generación de defectos de red generados por el Li^+ , dígase vacancias de oxígeno, distorsión de red por la discordancia de radios atómicos y diferencias entre los pesos atómicos de los cationes en la red (peso atómico de Ce=140, Gd=157, Yb=173.05 y Li=7).

Tabla 8.4 Difusividad y conductividad térmica a 500 °C para los 8 sistemas medidos.

Sistema	α 500 °C (mm²/s)	κ 500 °C (W/mK)
CDG	0.96	2.28
CDG2	0.98	2.36
CDG4	0.98	2.39
CDG6	0.91	2.28
CDY	0.80	2.12
CDY2	0.95	2.49
CDY4	0.87	2.31
CDY6	0.77	2.07

IX. CONCLUSIONES

- ✦ Se sintetizaron exitosamente los sistemas $\text{Ce}_{0.92-x}\text{Gd}_{0.08}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.04$ y 0.06) y $\text{Ce}_{0.92-x}\text{Yb}_{0.08}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.04$ y 0.06) mediante mecanoquímica (molienda mecánica durante 20 horas), corroborando la viabilidad del método para sintetizar este tipo de materiales.
- ✦ Los resultados de DRX de la evolución de la molienda mecánica mostraron un ensanchamiento y disminución de la intensidad de las reflexiones asociado con la introducción de defectos cristalinos a la estructura. Las reflexiones al final de la molienda correspondieron a la estructura cúbica tipo fluorita de la ceria. El desplazamiento de las reflexiones indicó la sustitución de cationes Ce^{4+} por cationes dopantes Gd^{3+} , Yb^{3+} y Li^+ .
- ✦ La introducción de Li^+ en la estructura disminuyó el parámetro de red.
- ✦ Todas las muestras sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ obtuvieron densidades relativas por encima del 90%. La densidad relativa aumentó conforme aumentó el contenido de litio. La máxima densidad relativa fue de 98.96% para la muestra CDG6.
- ✦ El litio promovió el crecimiento de los granos durante la sinterización. También promovió la disminución de la rugosidad media R_a , asociado con una mejor densificación de los materiales.
- ✦ Las muestras presentaron conductividad iónica como un proceso térmicamente activado. La conductividad iónica se mantuvo en el orden de 1×10^{-2} para todas las muestras, mostrando una ligera tendencia a disminuir en función del contenido de litio.
- ✦ La máxima conductividad bulk alcanzada fue de $8.18 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ con una energía de activación de 0.782 eV a $650\text{ }^\circ\text{C}$, presentada por la muestra CDG.
- ✦ La difusividad y la conductividad térmica mostraron comportamientos similares en función de la temperatura, como es típico de materiales policristalinos. No se observó una tendencia respecto al contenido de litio.
- ✦ A $500\text{ }^\circ\text{C}$ se encontraron difusividades térmicas entre 0.98 y $0.77 \text{ mm}^2/\text{cm}$ y conductividades térmicas entre 2.49 y 2.07 W/mK . Estos valores son comparables a los reportados para la YSZ.
- ✦ En este trabajo, el litio cumple un rol como aditivo de sinterización, promoviendo la densificación y crecimiento de granos, sin afectar significativamente la conductividad

iónica de los materiales. También cumple un rol como dopante, obteniendo conductividades térmicas adecuadas para materiales aislantes incluso en muestras altamente densificadas.

- ✦ Con base en los resultados observados, se determinó que los materiales sintetizados por mecanoquímica tienen potencial para ser usados en diferentes aplicaciones de interés, como electrolitos para SOFC o recubrimientos aislantes térmicos, y diversas aplicaciones como sensores de gas, catalizadores o fotocatalizadores, supercapacitores, etc. Con esto, se abre la puerta a la posibilidad de estudiar este tipo de materiales y caracterizar otras propiedades que permitan establecerlos como alternativas adecuadas para uso en estas tecnologías, como el estudio de su coeficiente de expansión térmica y el análisis de la estabilidad química y mecánica de los electrolitos, actividad catalítica, entre otras. También se abre la posibilidad a la realización de un análisis profundo respecto al impacto e interacción del Li en diferentes propiedades estructurales de los materiales.

XI. REFERENCIAS

- [1] T. Ahmad and D. Zhang, “A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far,” *Energy Reports*, vol. 6, pp. 1973–1991, 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.07.020.
- [2] M. Boaro and A. Aricò, *Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology*, vol. 574. Springer, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-46146-5.
- [3] L. Spiridigliozzi, *Doped-Ceria Electrolytes Synthesis, Sintering and Characterization*, 1st ed. Springer, 2018. doi: 10-1007/978-3-319-99395-9.
- [4] M. Gupta, *Design of Thermal Barrier Coatings: A Modelling Approach*. Springer, 2015. doi: 10-1007/978-3-319-17254-5.
- [5] Y. Zhou, L. Yang, and W. Zhu, *Thermal Barrier Coatings: Failure Theory and Evaluation Technology*. Science Press, 2022. doi: 10-1007/978-981-19-2723-2.
- [6] B. Matović *et al.*, “Electrical and microstructural properties of Yb-doped CeO₂,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 2, no. 2, pp. 117–122, 2014, doi: 10.1016/j.jascer.2014.01.008.
- [7] M. A. Małecka, “Characterization and thermal stability of Yb-doped ceria prepared by methods enabling control of the crystal morphology,” *Cryst Eng Comm*, vol. 19, no. 41, pp. 6199–6207, 2017, doi: 10.1039/c7ce01095h.
- [8] S. Babu *et al.*, “Dopant-mediated oxygen vacancy tuning in ceria nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 8, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/8/085713.
- [9] T. Hisashige, Y. Yamamura, and T. Tsuji, “Thermal expansion and Debye temperature of rare earth-doped ceria,” *J Alloys Compd*, vol. 408–412, pp. 1153–1156, 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.190.
- [10] L. A. Eressa and P. B. Rao, “Synthesis and characterization of Ytterbium and Samarium Co-doped ceria as an electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cell application,” *Mater Chem Phys*, vol. 242, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121914.
- [11] F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, M. Takahashi, J. Zou, and J. Drennan, “Ionic Conductivities and Microstructures of Ytterbium-Doped Ceria,” *J Electrochem Soc*, vol. 154, no. 2, pp. B180–B185, 2007, doi: 10.1149/1.2403084.
- [12] S. Hussain and L. Yangping, “Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte,” *Energy Transitions*, vol. 4, no. 2, pp. 113–126, 2020, doi: 10.1007/s41825-020-00029-8.
- [13] Y. Zhou, G. Gan, Z. Ge, P. Song, and J. Feng, “Microstructure and thermophysical properties of CeO₂-doped SmTaO₄ ceramics for thermal barrier coatings,” *J Mater Res*, vol. 35, no. 3, pp. 242–251, 2020, doi: 10.1557/jmr.2020.15.

- [14] G. Accardo, J. K. Bae, and S. P. Yoon, "Evaluation of the microstructure and the electrochemical properties of $\text{Ce}_{0.8(1-x)}\text{Gd}_{0.2(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_{[1.9(1-x)+x]}$ electrolytes for IT-SOFCs," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 13, 2020, doi: 10.3390/app10134573.
- [15] X. Song, D. Liao, Z. Lian, Feng chen, and K. Peng, "Effects of monovalent alkali metals on grain boundary conductivity and electrochemical properties of gadolinia-doped ceria electrolyte," *Ceram Int*, vol. 47, no. 13, pp. 18773–18782, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.212.
- [16] A. Ali, R. Raza, M. Kaleem Ullah, A. Rafique, B. Wang, and B. Zhu, "Alkaline earth metal and samarium co-doped ceria as efficient electrolytes," *Appl Phys Lett*, vol. 112, no. 4, Jan. 2018, doi: 10.1063/1.5005824.
- [17] G. Accardo, C. Ferone, and R. Cioffi, "Influence of Lithium on the Sintering Behavior and Electrical Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Energy Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 409–416, 2016, doi: 10.1002/ente.201500275.
- [18] G. Accardo, G. S. Kim, H. C. Ham, and S. P. Yoon, "Optimized lithium-doped ceramic electrolytes and their use in fabrication of an electrolyte-supported solid oxide fuel cell," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 12138–12150, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.052.
- [19] S. Preethi, M. Abhiroop, and K. Suresh Babu, "Low temperature densification by lithium co-doping and its effect on ionic conductivity of samarium doped ceria electrolyte," *Ceram Int*, vol. 45, no. 5, pp. 5819–5828, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.251.
- [20] D. E. Puente-Martínez *et al.*, "High ionic conductivity in CeO_2 SOFC solid electrolytes; effect of Dy doping on their electrical properties," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 27, pp. 14062–14070, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.032.
- [21] G. Martínez-De la Rosa *et al.*, "Enhancing densification and electrical properties of Sm-doped ceria with Ca and Zn as sintering aids," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 55, pp. 270–276, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.290.
- [22] A. Dicks and D. Rand, *Fuel Cell Systems Explained*, 3rd ed. John Wiley & Sons Ltd, 2018.
- [23] J. Zolhafizi *et al.*, "Samarium Doped Ceria (SDC) Electrolyte Modification by Sintering Aids Addition to Reducing Sintering Temperature: A Review," *Jurnal Kejuruteraan*, vol. 35, no. 1, pp. 65–76, 2023, doi: 10.17576/jkukm-2023-35(1)-07.
- [24] V. Vivoda, M. D. Bazilian, A. Khadim, N. Ralph, and G. Krame, "Lithium nexus: Energy, geopolitics, and socio-environmental impacts in Mexico's Sonora project," *Energy Res Soc Sci*, vol. 108, 2024, doi: 10.1016/j.erss.2023.103393.

- [25] A. Chagnes and J. Światowska, *Lithium process chemistry: resources, extraction, batteries, and recycling*. Elsevier, 2015.
- [26] J. Sterba, A. Krzemień, P. Riesgo-Fernández, C. Escanciano García-Miranda, and G. Fidalgo-Valverde, “Lithium mining: Accelerating the transition to sustainable energy,” *Resources Policy*, vol. 62, pp. 416–426, 2019, doi: 10.1016/j.resourpol.2019.05.002.
- [27] K. Mondal, L. Nuñez, C. M. Downey, and I. J. Van Rooyen, “Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 60, no. 17, pp. 6061–6077, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c00788.
- [28] L. Spiridigliozzi, “Doped-Ceria Electrolytes Synthesis, Sintering and Characterization,” 2018. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8884>
- [29] N. Brandon, E. Ruiz-Trejo, and P. Boldrin, *Solid oxide fuel cell lifetime and reliability*. Elsevier, 2017.
- [30] M. Gasik and M. Institute of Materials, *Materials for fuel cells*. CRC Press, 2008.
- [31] F. M. L. Figueiredo and F. M. B. Marques, “Electrolytes for solid oxide fuel cells,” *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ*, vol. 2, no. 1, pp. 52–72, 2013, doi: 10.1002/wene.23.
- [32] Y. Gao *et al.*, “Classical and Emerging Characterization Techniques for Investigation of Ion Transport Mechanisms in Crystalline Fast Ionic Conductors,” *Chem Rev*, vol. 120, no. 13, pp. 5954–6008, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00747.
- [33] A. Chroneos, B. Yildiz, A. Tarancón, D. Parfitt, and J. A. Kilner, “Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: Mechanistic insights from atomistic simulations,” *Energy Environ Sci*, vol. 4, no. 8, pp. 2774–2789, 2011, doi: 10.1039/c0ee00717j.
- [34] S. C. Shirbhate, K. Singh, S. A. Acharya, and A. K. Yadav, “Review on local structural properties of ceria-based electrolytes for IT-SOFC,” *Ionics (Kiel)*, vol. 23, no. 5, pp. 1049–1057, 2017, doi: 10.1007/s11581-016-1893-9.
- [35] J. A. Díaz-Guillén, “Efecto de diferentes iones dopantes en las propiedades eléctricas y térmicas del Gd₂Zr₂O₇,” Tesis doctoral no publicada, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, 2012.
- [36] A. Carlos. Rivera-Calzada, “Movilidad iónica en conductores superiónicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional,” Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2003.
- [37] G. Martínez-De la Rosa, “Efecto de aditivos de sinterización en la densificación y propiedades eléctricas de CeO₂ dopado con lantánidos,” Tesis de maestría no publicada, Tecnológico Nacional de México, campus Saltillo, 2023.

- [38] R. Darolia, “Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects,” *International Materials Reviews*, vol. 58, no. 6, pp. 315–348, 2013, doi: 10.1179/1743280413Y.0000000019.
- [39] M. Zhao, W. Pan, C. Wan, Z. Qu, Z. Li, and J. Yang, “Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: A review,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 37, no. 1, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.036.
- [40] A. C. Karaoglanli, K. M. Doleker, and Y. Ozturk, “State of the art thermal barrier coating (TBC) materials and tbc failure mechanisms,” *Advanced Structured Materials*, vol. 33, pp. 441–452, 2017, doi: 10.1007/978-981-10-1602-8_34.
- [41] Wei. Pan, Simon. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy, and Z. Qu, “Low thermal conductivity oxides,” *MRS Bull*, vol. 37, 2012, doi: 10.1557/mrs.2012.234.
- [42] M. R. Winter and D. R. Clarke, “Oxide materials with low thermal conductivity,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 2, pp. 533–540, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01410.x.
- [43] L. Malavasi, C. A. J. Fisher, and M. S. Islam, “Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features,” *Chem Soc Rev*, vol. 39, no. 11, pp. 4370–4387, 2010, doi: 10.1039/b915141a.
- [44] A. Navrotsky, “Thermodynamics of solid electrolytes and related oxide ceramics based on the fluorite structure,” *J Mater Chem*, vol. 20, no. 47, pp. 10577–10587, 2010, doi: 10.1039/c0jm01521k.
- [45] A. Nakamura and J. Mizusaki, *New Research Trends of Fluorite-Based Oxide Materials*, 1st ed. Nova Science Publishers, 2015.
- [46] N. Preux, A. Rolle, and R. N. Vannier, “Electrolytes and ion conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs),” in *Functional materials for sustainable energy applications*, Woodhead Publishing Limited, 2012, ch. 12, pp. 370–401. doi: 10.1016/9780857096371.3.370.
- [47] M. Coduri, S. Checchia, M. Longhi, D. Ceresoli, and M. Scavini, “Rare earth doped ceria: The complex connection between structure and properties,” *Front Chem*, vol. 6, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00526.
- [48] X. Li, X. Kuang, and J. Sun, “Rare earth elements based oxide ion conductors,” *Inorg Chem Front*, vol. 8, no. 5, pp. 1374–1398, 2021, doi: 10.1039/d0qi00848f.
- [49] G. Di Girolamo, C. Blasi, M. Schioppa, and L. Tapfer, “Structure and thermal properties of heat treated plasma sprayed ceria-yttria co-stabilized zirconia coatings,” *Ceram Int*, vol. 36, no. 3, pp. 961–968, 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.10.020.
- [50] S. Y. Toor and E. Croiset, “Reducing sintering temperature while maintaining high conductivity for SOFC electrolyte: Copper as sintering aid for Samarium Doped

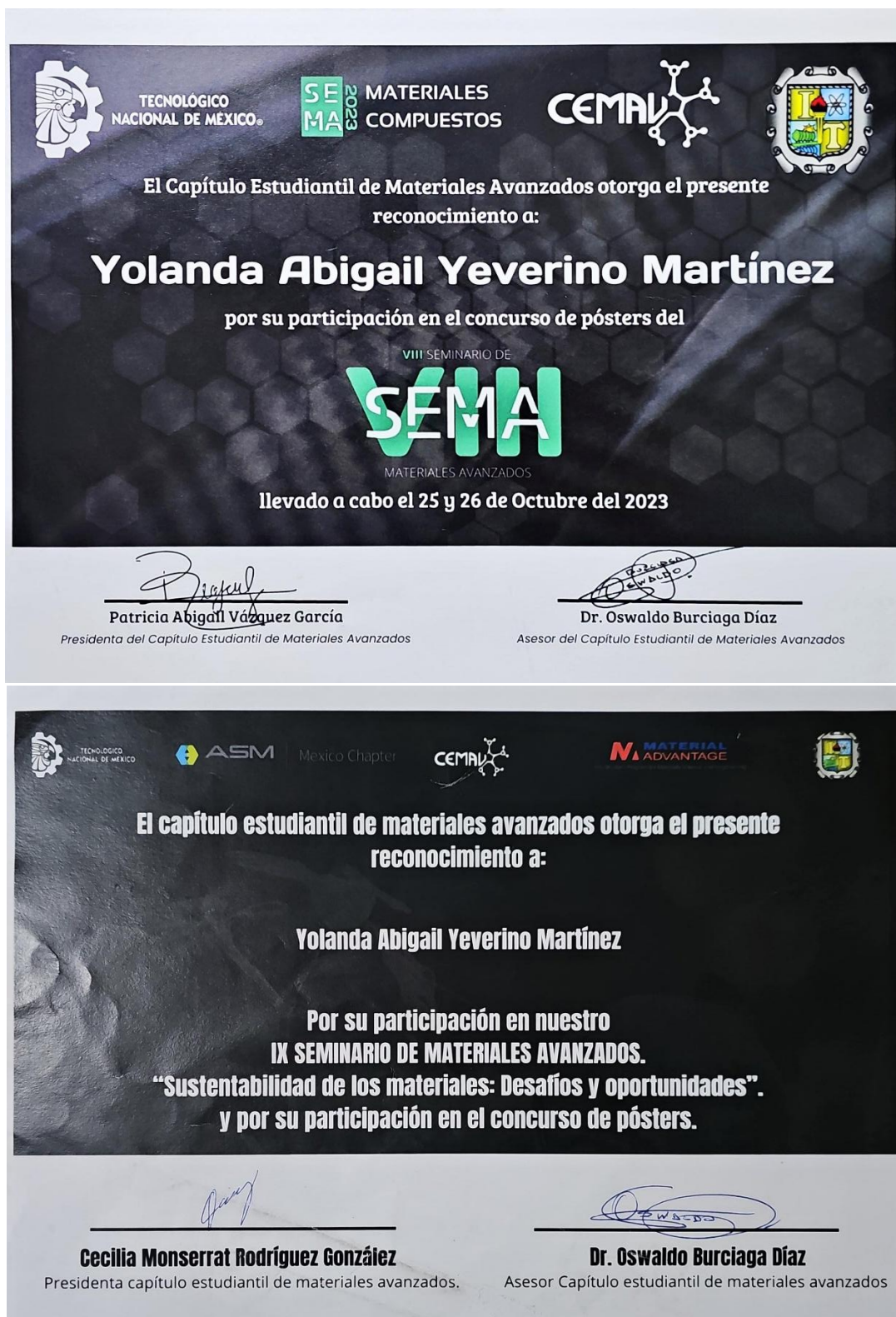
- Ceria,” *Ceram Int*, vol. 46, no. 1, pp. 1148–1157, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.083.
- [51] J. Hostaša, F. Picelli, S. Hříbalová, and V. Nečina, “Sintering aids, their role and behaviour in the production of transparent ceramics,” *Open Ceramics*, vol. 7, 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2021.100137.
 - [52] H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, and H. Pfeiffer, “Chemical sorption of carbon dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O),” *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 9, pp. 2307–2310, 2006, doi: 10.1021/cm060122b.
 - [53] L. N. Patro, “Role of mechanical milling on the synthesis and ionic transport properties of fast fluoride ion conducting materials,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 24, no. 10, pp. 2219–2232, 2020, doi: 10.1007/s10008-020-04769-x.
 - [54] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav, and D. Pratap Singh, “Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites,” *Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 3, pp. 22–48, 2012, doi: 10.5923/j.nn.20120203.01.
 - [55] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, 1st ed. Marcel Dekker, 2004.
 - [56] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Crit Rev Anal Chem*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
 - [57] M. Abd-Mutalib, M. Rahman, M. Othman, A. Ismail, and J. Jaafar, “Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy,” in *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, ch. 9, pp. 161–179. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.
 - [58] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. Lin Wang, and D. Joy, “Fundamentals of Scanning Electron Microscopy,” in *Scanning Microscopy of Nanotechnology*, Springer, 2007, ch. 1, pp. 1–40.
 - [59] P. Eaton and P. West, *Atomic force microscopy*, 1st ed. Oxford University Press, 2018.
 - [60] J. R. Macdonald and W. B. Johnson, “Fundamentals of Impedance Spectroscopy,” in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 2018, ch. 1, pp. 1–20.
 - [61] N. Bonanos, B. C. H. Steele, and E. P. Butler, “Applications of Impedance Spectroscopy,” in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 2018, ch. 4, pp. 175–478.

- [62] M. Ruoho, K. Valset, T. Finstad, and I. Tittonen, "Measurement of thin film thermal conductivity using the laser flash method," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 19, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/19/195706.
- [63] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, and P. Svoboda, "Application of Neumann-Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides," *Thermochim Acta*, vol. 497, no. 1–2, pp. 7–13, 2010, doi: 10.1016/j.tca.2009.08.002.
- [64] S. W. Hughes, "Measuring liquid density using Archimedes' principle," *Phys Educ*, vol. 41, no. 5, pp. 445–447, 2006, doi: 10.1088/0031-9120/41/5/011.
- [65] S. W. Hughes, "Archimedes revisited: a faster, better, cheaper method of accurately measuring the volume of small objects," *Phys Educ*, vol. 40, no. 5, pp. 468–474, 2005, doi: 10-1088/0031-9120/40/5/001.
- [66] 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, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03273.x.
- [67] M. Pal, U. Pal, J. Gracia-Jimenez, and F. Perez-Rodriguez, "Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO₂:Eu nanophosphors," *Nanoscale Res Lett*, vol. 7, no. 1, pp. 1–12, 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-1.
- [68] A. Kathalingam, K. Kesavan, A. U. H. Rana, J. Jeon, and H. S. Kim, "Analysis of Sn concentration effect on morphological, optical, electrical and photonic properties of spray-coated Sn-doped CdO thin films," *Coatings*, vol. 8, no. 5, 2018, doi: 10.3390/coatings8050167.
- [69] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst*, vol. 32, pp. 751–767, 1976, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/306153198>
- [70] J. Wilden and A. Wank, "Application study on ceria based thermal barrier coatings," *Mat. wiss. u. Werkstofftech*, vol. 32, no. 8, pp. 654–659, 2001, doi: 0933-5137/01/0808-0654.
- [71] P. Sudarsan and S. B. Krishna-Moorthy, "Synergistic effect of lithium and calcium for low temperature densification and grain boundary scavenging in samarium doped ceria electrolyte," *Mater Chem Phys*, vol. 238, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121900.
- [72] S. W. Seo, M. W. Park, and J. S. Lee, "Effects of lithium oxide addition on sintering behavior and electrical conductivity of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} ceramics prepared by commercial powders," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 16, no. 5, pp. 5320–5323, 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.12272.

- [73] C. Oliva *et al.*, “Electron Spin Resonance and Atomic Force Microscopy Study on Gadolinium Doped Ceria,” *Journal of Spectroscopy*, vol. 2015, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1155/2015/491840.
- [74] Y. Wang *et al.*, “Microstructure and ionic conductivity of alternating-multilayer structured Gd-doped ceria and zirconia thin films,” *J Mater Sci*, vol. 44, no. 8, pp. 2021–2026, Apr. 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3269-2.
- [75] K. Muthukkumaran *et al.*, “Microstructural studies of bulk and thin film GDC,” *Ionics (Kiel)*, vol. 14, no. 2, pp. 165–171, 2008, doi: 10.1007/s11581-007-0152-5.
- [76] H. Dai, X. Zhong, J. Li, J. Meng, and X. Cao, “Neodymium-cerium oxide as new thermal barrier coating material,” *Surf Coat Technol*, vol. 201, no. 6, pp. 2527–2533, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.016.
- [77] E. Bakan and R. Vaßen, “Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 26, no. 6, pp. 992–1010, 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0597-7.
- [78] X. ge Chen, H. Zhang, H. song Zhang, Y. de Zhao, and G. Li, “ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ —A novel type of ceramic material for thermal barrier coatings,” *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 5, no. 3, pp. 244–252, 2016, doi: 10.1007/s40145-016-0196-y.

XI. ANEXOS

Participación en congresos





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

**EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
A TRAVÉS DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO**

OTORGA EL PRESENTE

DIPLOMA

A

YOLANDA ABIGAIL YEVERINO MARTÍNEZ

POR SU VALIOSA PARTICIPACIÓN EN LA
"3era. FERIA DE PROYECTOS DE POSGRADO"
CELEBRADA EL 25 DE ABRIL DEL PRESENTE AÑO.

SALTILLO, COAHUILA, A 25 DE ABRIL DE 2024

M.I.D. ANIA GUADALUPE SÁNCHEZ RUIZ
DIRECTORA





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

**EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
A TRAVÉS DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO**

OTORGA EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A:

Yolanda Abigail Yeverino Martínez

POR SU VALIOSA PARTICIPACIÓN COMO EXPOSITOR
EN LA SESIÓN DE CARTELES EN EL
"43 CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES"
CELEBRADO LOS DÍAS 6, 7 Y 8 DE NOVIEMBRE DEL PRESENTE AÑO.

SALTILLO, COAHUILA, A 8 DE NOVIEMBRE DE 2024

M.I.D. ANIA GUADALUPE SÁNCHEZ RUIZ
DIRECTORA





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 Y.A. Yeveirino-Martínez ha participado en el #EnergytranPoster Conference, que tuvo lugar el día 24 de marzo de 2025, presentando el trabajo “Mechanochemical synthesis and characterization of doped ceria for IT-SOFC electrolytes”.

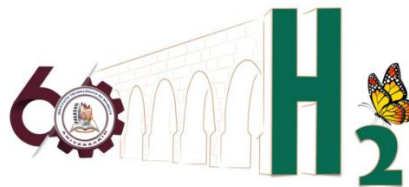
Que el evento ha sido organizado en el marco del proyecto EULAC Energytran de cooperación científica para la transición energética entre Europa y América Latina y el Caribe, proyecto que coordina la OEI y que se realiza junto con otros diez socios en el marco del programa Horizonte Europa.

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





The Mexican Hydrogen Society (MHS) Organizing Committee grants this

CERTIFICATE

Of recognition to:

Yolanda Abigail Yeverino-Martínez

For participating as
Oral Presenter:

The effect of lithium doping on GDC electrolytes for SOFC

during the XXV International Congress of the MHS

Held from 16-19 September 2025 in Morelia, Michoacán, México

Patricia Calderón Campos
Directora
TecNM - Instituto Tecnológico de Morelia

José Ysmael Verde Gómez
Chair



CAPÍTULO ESTUDIANTIL DE MATERIALES
AVANZADOS

Otorga el presente:

Reconocimiento
Yolanda Abigail Yeverino Martínez

Por su destacada participación en el Concurso de Pósters del Décimo
Seminario de Materiales Avanzados realizado en el Instituto Tecnológico de
Saltillo

DR. OSWALDO BURCIAGA
DÍAZ
ASESOR DE CAPÍTULO



ESTRELLA ABIGAIL LEIJA
RAMÍREZ
PRESIDENTA DE CAPÍTULO



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:

Yolanda Abigail Yeverino Martínez, José Alonso Díaz
Guillén, Padmasree Karinjilottu Padmadas, Mario
Román Díaz Guillén, María Elena Bazaldúa Medellín,
Oscar Juan Durá, Oswaldo Burciaga Díaz

Por su participación en el "44 Congreso Internacional de Metalurgia y
Materiales", con la conferencia titulada: "Densificación y conductividad
térmica de ceria dopada sintetizada por mecanoquímica".

M.I.D. ANIA GUADALUPE SÁNCHEZ RUIZ
DIRECTORA

SALTILLO, COAHUILA, NOVIEMBRE DE 2025





CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN
UNIDAD SALTILLO

Ramos Arizpe Coahuila, a 13 de enero de 2025

Asunto: Constancia de finalización de estancia de investigación

A QUIEN PUEDA INTERESAR

Por medio de la presente hago constar que la alumna **Yolanda Abigail Yeverino Martínez**, con número de control **M16051620**, del programa de **Maestría en Ciencias de los Materiales** del Tecnológico Nacional de México campus Instituto Tecnológico de Saltillo (TecNM-ITS), ha concluido las actividades correspondientes a su estancia de investigación, realizada del **12 de noviembre al 12 de diciembre del 2024**, bajo mi supervisión. Las actividades realizadas como parte del desarrollo de su tesis "Efecto en el contenido de litio como dopante en conductores iónicos con estructura de tipo fluorita" fueron desarrolladas en las instalaciones del departamento de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, en el Cinvestav Unidad Saltillo, incluyendo las siguientes:

- Capacitación para el uso de hornos y sinterización de pastillas prensadas a 1500 °C.
- Capacitación y preparación de pastillas sinterizadas para análisis de espectroscopía de impedancias (pastillas con caras recubiertas con plata)
- Capacitación y uso de analizador de impedancias Solartron 1260 (haciendo pruebas a temperaturas entre 350 y 650 °C), así como uso del software para análisis de resultados.
- Análisis y discusión de los resultados obtenidos.

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

Atentamente:

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



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, Yolanda Abigail Yeveerino Martínez (No. de control M16051620), durante el periodo comprendido entre el 04 y el 21 de febrero de 2025.

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

A continuación, se enlistan las actividades programadas.

Periodo	Actividad
03 – 05 de febrero	• Capacitación para el uso del microscopio de fuerza atómica.
06 – 21 de febrero	• Uso del microscopio de fuerza atómica para examinar la superficie de las pastillas sinterizadas a 1200°C del óxido de cerio dopado con lantánidos obtenidos mediante la técnica de síntesis por sales fundidas.

Cabe mencionar que Celeste cuenta actualmente con seguro médico otorgado por el IMSS (02219706716).

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

Dr. Mario Román Díaz Guillén

Investigador

mario.diaz@ineel.mx

7772126290



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

Ciudad Real, España, a 10 de septiembre de 2025

Asunto: Constancia de finalización de estancia de investigación

A quien pueda interesar:

Por medio de la presente, hago constar que la alumna **Yolanda Abigail Yeverino Martínez**, con número de control **M16051620**, 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 periodo de la estancia abarcó del **17 de marzo al 7 de junio del 2025**, tiempo durante el cual la alumna participó en actividades alineadas con el objetivo de su investigación de tesis, y que son enlistadas a continuación:

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

Se expide la presente a solicitud del/la interesado para los fines que a 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