

**CONFORMADO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDO DE
CERIO DOPADO CON ELEMENTOS BIVALENTES Y TRIVALENTES: USO DE LA
TÉCNICA DE SCREEN PRINTING**

FABIOLA ANDREA PRADO ESPINOSA

JAZMÍN CALVACHE MUÑOZ

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

2014

CONFORMADO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON ELEMENTOS BIVALENTES Y TRIVALENTES: USO DE LA TÉCNICA DE SCREEN PRINTING

FABIOLA ANDREA PRADO ESPINOSA

JAZMÍN CALVACHE MUÑOZ

Trabajo de Grado como requisito para optar al título de Ingeniera Física

Director de proyecto:

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2014

CONTENIDO

	Página
RESUMEN.	1
INTRODUCCIÓN.	3
CAPITULO 1. SINTESIS ÓXIDO DE CERIO DOPADO Y SIN DOPAR.	5
1.1. Dióxido de Cerio.	5
1.2. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas.	5
1.3. Conducción de iones de Oxígeno.	7
1.4. Usos del Óxido de Cerio.	8
1.5. Formas de obtención del CeO ₂ .	9
1.5.1. Métodos convencionales. Reacción en estado sólido.	10
1.5.2. Métodos químicos.	10
1.5.2.1. Método precursor polimérico (Pechini).	10
1.6. Procedimiento experimental para obtener CeO ₂ .	11
1.6.1. Síntesis del Dióxido de Cerio sin dopar.	12
1.6.1.1. Conformación de la resina.	12
1.6.1.2. Obtención de los polvos cerámicos.	13
1.6.2. Proceso para dopar el CeO ₂ .	14
1.6.2.1. Efectos del radio del dopante.	14
1.6.2.2. Ceria dopada con CaO.	15
1.6.2.3. Ceria dopada con Y ₂ O ₃ .	17
1.7. Caracterización de los polvos cerámicos sintetizados.	18
1.7.1. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	18
1.7.2. Espectroscopia ultravioleta- visible.	27
1.7.3. Difracción de rayos X (DRX).	31
1.7.4. Microscopía electrónica de trasmisión (MET).	34
1.8. Conclusiones.	37
1.9. Referencias.	38
CAPITULO 2. PROCESO CONFORMADO DE LA PELÍCULA DE CeO ₂ .	42
2.1. Obtención de recubrimientos cerámicos.	42
2.1.1. Métodos Físicos.	42
2.1.2. Métodos Químicos.	43
2.2. Obtención de las tintas de Dióxido de Cerio y conformación de las películas.	44
2.3. Caracterización reológica de la tinta.	46
2.4. Conclusiones.	52
2.5. Referencias.	53
CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PEÍCULAS CERÁMICAS CONFORMADAS POR "SCREEN PRINTING"	54
3.1. Caracterización microestructural.	54
3.1.1. Microscopía Óptica.	55
3.1.2. Microscopía de Fuerza Atómica.	58
3.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido.	65
3.2. Caracterización eléctrica.	72
3.2.1. Comportamiento eléctrico del CeO ₂	72

3.2.2. Óxido de Cerio y efecto de la atmósfera circundante.	73
3.2.3. Impedancia Compleja.	74
3.3. Conclusiones.	81
3.4. Referencias.	83
PERSPECTIVAS DEL TRABAJO	85

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis se la dedico a Dios quién me guía por el buen camino, dándome fuerzas para seguir siempre adelante.

Con todo mi cariño y mi amor para las personas que hicieron todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños, a mis padres por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento.

A mis maestros, en especial al Dr. Jorge Rodríguez, que en esta etapa de la vida, influyeron con sus lecciones y experiencias en formarme como una persona de bien y preparada para los retos que pone la vida, a todos y cada uno de ellos les dedico cada una de estas páginas de mi tesis.

“La dicha de la vida consiste en tener siempre algo que hacer, alguien a quien amar y alguna cosa que esperar” Thomas Chalmers

RESUMEN

El Cerio (Ce) es el elemento más abundante de las tierras raras y forma con el Oxígeno una estructura cristalina tipo fluorita. Por otro lado, el Óxido Cerio (IV), CeO_2 , es un compuesto químico que se obtiene, comúnmente, calcinando el Oxalato de Cerio ($\text{CeO}_2\text{CCO}_2\text{Ce}$) o el Hidróxido de Cerio [$\text{Ce}(\text{OH})_4$].

El estudio de la Ceria (CeO_2) es de gran interés por su posible uso tecnológico en la fabricación de electrolitos para celdas de combustible de óxido sólido o SOFC (acrónimo en inglés de Solid Oxide Fuel Combustible) y como sensor de gas, debido a su relativamente alta conductividad iónica. En este óxido, los iones de Oxígeno difunden relativamente fácil a través de la estructura y para activar este proceso se requieren temperaturas entre 500 y 800°C (temperaturas “intermedias” si se consideran las de otros electrolitos).

Además, la Ceria sin dopar, y también dopada, presenta conductividad electrónica a alta y baja presión parcial de Oxígeno debido a la formación de pequeños polarones, cuasipartículas compuestas por un electrón y un campo de deformaciones asociado. Sin embargo, desde el punto de vista de su aplicación tecnológica, es muy importante que la Ceria dopada presente una amplia región electrolítica, donde la conductividad iónica predomine, ya que esto la hace apta como electrolito para la fabricación de pilas SOFC. Un efecto importante es que la incorporación de dopantes al CeO_2 , impurezas con unas características específicas de tamaño y valencia, generará vacantes de oxígeno en la estructura del cristal, sin necesidad de añadir soportes electrónicos de carga, aumentando así su conductividad iónica y por lo tanto mejorando su comportamiento como electrolito.

En la presente investigación, se estudió la obtención de Óxido de Cerio utilizando el método denominado Precursor Polimérico (Pechini), usando para ello como precursor de Cerio, el Nitrato Penta-hidratado de Cerio. Con este proceso de síntesis, se controló tanto el tamaño y distribución de tamaño de partícula, como su morfología.

Por otro lado, si se considera la obtención de piezas cerámicas, existen diversos métodos de conformado que pueden afectarlas propiedades físicas del sólido, destacándose entre ellos, por su relativa fácil realización, los métodos de prensado y coloidal, y la conformación en película. Específicamente dentro de las diferentes técnicas para conformar películas se encuentra el método denominado ‘Screen Printing’, en éste, los polvos sintetizados se utilizan para conformar una tinta empleando para ello principalmente solventes orgánicos. La tinta estable se

depositó de manera adecuada sobre un sustrato obteniéndose una película que, posteriormente, se trató térmicamente para darle consistencia y propiciar su densificación.

El procedimiento anteriormente mencionado permitió obtener películas bien conformadas de Ceria, sin y con dopado. Estas películas se caracterizaron microestructural y funcionalmente; para determinar sus características eléctricas se hizo uso de la Espectroscopia de Impedancia Compleja.

INTRODUCCIÓN

Con el creciente desarrollo de la sociedad, el aumento de la población y la contaminación ambiental, es necesario optimizar el uso de los recursos naturales con el objetivo de satisfacer, entre muchas otras cosas, la gran demanda de uso de energía a nivel mundial. Por esto es fundamental, para el sector tecnológico, el estudio de las propiedades físicas de nuevos materiales, sintetizados por diversas rutas entre ellas las químicas, buscando conformar con ellos, dispositivos que conduzcan a la obtención de energía de manera más eficiente y económica.

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) pueden ser una respuesta a la gran demanda de energía si se optimizan algunas de sus características, entre ellas, las propiedades de conducción iónica del electrolito. En estos electrolitos, el flujo de corriente ocurre por el movimiento de iones de oxígeno a través de la red cristalina. Este movimiento es el resultado de saltos térmicamente activados de iones de oxígeno, desplazándose de un sitio de la red a su sitio vecino. Hasta el momento, pocos materiales se han desarrollado como adecuados electrolitos para la fabricación de pilas SOFCs, debido a los numerosos requerimientos exigidos a los componentes del electrolito.

El Óxido de Cerio tiene potencial para ser un eficiente y rentable material para la obtención directa de electricidad y posible sustituto del ZrO_2 . Ya que la eficiencia del óxido, como material activo, depende fuertemente de su microestructura y morfología, es importante ahondar en los procesos de síntesis y la condición es para su obtención, con el fin de controlar estos parámetros. El método de precursor polimérico permite un fácil control de la composición, la microestructura y el tamaño de la partícula, siendo este el método de síntesis utilizado en el desarrollo de este proyecto.

Este Trabajo de Grado proporciona una descripción detallada de los procesos de síntesis aplicados para la preparación de polvos finos y homogéneos de Óxido de Cerio, específicamente del método Pechini, y la posterior obtención de tintas adecuadas, usando los polvos sintetizados, que se emplearon para conformar películas de Ceria por el método de "screen printing".

El desarrollo de nuevos procesos de síntesis de materias primas y conformado de piezas, así como la exploración de nuevas aplicaciones de los materiales sigue siendo un ejercicio de investigación intrigante, por lo cual, la materialización de esta propuesta de trabajo de grado es un aporte al conocimiento actual, ayudando

a estructurar una información importante para futuros trabajos en este campo de investigación.

CAPITULO 1. SINTESIS ÓXIDO DE CERIO DOPADO Y SIN DOPAR

1.1. Dióxido de Cerio (CeO_2)

El Dióxido de Cerio es un óxido que contiene un elemento de las tierras raras denominado Cerio (símbolo químico Ce), que pertenece al grupo de los lantánidos. El Cerio, nombre relacionado con el planeta 'Ceres', se encuentra con relativa frecuencia en la naturaleza, en minerales como: la cerita, la monacita o la bastnaesite, ocupando el puesto 28 en abundancia elemental. En combinación con el oxígeno se puede convertir fácilmente, en CeO_2 ; también puede formar los óxidos Ce_2O_3 y Ce_3O_4 debido a que el catión Cerio puede cambiar fácilmente su estado de oxidación [1].

1.2. Estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas.

El Dióxido de Cerio tiene un peso molecular de 172,115 g/mol, es poco soluble en agua y ligeramente higroscópico. La estructura más estable es la tipo fluorita, con los cationes de Cerio formando una estructura cubica centrada en las caras y los aniones de Oxígeno ubicados en posiciones tetraédricas. La estructura del Óxido de Cerio se muestra en la figura 1.1. La Ceria exhibe diferentes tipos de defectos en función de la presión parcial de oxígeno, destacándose las vacantes de Oxígeno y los pequeños polarones (electrones localizados en los cationes Cerio) que son de utilidad en sus diferentes aplicaciones. En el caso de los defectos de vacancia de Oxígeno, un aumento en la velocidad de difusión del Oxígeno en la red, ocasiona un aumento en su actividad catalítica así como un aumento de su conductividad iónica, propiciando una mejor condición si se utiliza como electrolito sólido en pilas de combustible [2].

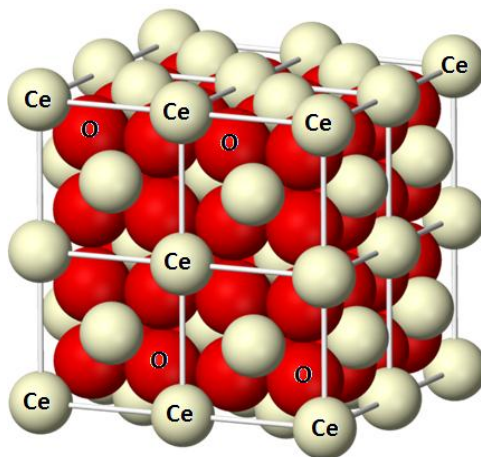


Figura 1.1. Estructura cristalina del Óxido de Cerio [3]

Al considerar los óxidos metálicos con capacidades de óxido-reducción (REDOX), el Dióxido de Cerio presenta propiedades particulares debido a que su estructura reticular permanece intacta incluso después de que una significativa parte de los cationes de Cerio se reducen de +4 a +3; el Cerio puede reducirse por el aumento de la temperatura o debido a la reducción de la presión parcial de Oxígeno. Por ejemplo, en una oxidación con una fugacidad de 10^{-10} atm, el óxido tendrá una estequiometría de CeO_2 , a 1020 K, $\text{CeO}_{1,9}$, a 1098 K, y $\text{CeO}_{1,8}$ a 1189 K.[3,4]

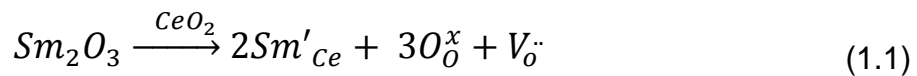
En la Tabla 1.1.se indican las principales características fisicoquímicas del Óxido de Cerio (IV).

Tabla 1.1.Características del Óxido de Cerio (IV).

ÓXIDO DE CERIO (IV)	
	
El nombre de IUPAC: Óxido de Cerio (IV)	
Propiedades	
Fórmula molecular	CeO_2
La masa	172,115 g / mol
Apariencia	Sólido blanco o amarillo pálido, ligeramente higroscópico
Densidad	7,215 g / cm^3
Punto de fusión	2400 ° C
Punto de ebullición	3500 ° C
Solubilidad en agua	Insoluble
Estructura	
Estructura cristalina	Cúbico (fluorita)
Compuestos relacionados	
Compuestos relacionados	Óxido de Cerio (III)

1.3. Conducción de iones de Oxígeno.

La estequiometría pura del Óxido de Cerio forma la estructura fluorita desde temperatura ambiente hasta el punto de fusión (2400°C). Para modificar y favorecer la conducción eléctrica en este compuesto, se introducen iones aliovalentes que, para garantizar la neutralidad eléctrica, se crean vacantes, simultáneamente, en la red de aniones. Por lo tanto, la conductividad iónica de esta Ceria dopada, a una temperatura dada, depende de la naturaleza y la concentración del catión aliovalente. En un caso específico, la disolución de samaria en el CeO₂ se puede representar, mediante la notación de Kröger-Vink, así:



Tal que cada unidad adicional de samaria en la fórmula crearía una vacante de Oxígeno. La concentración de vacantes está dada por la condición de electroneutralidad, $2[Sm'_{Ce}] = [V_O^{\cdot}]$, infiriéndose que la concentración de vacantes es linealmente dependiente de la cantidad de dopante. La conductividad iónica se puede expresar por:

$$\sigma = en\mu \quad (1.2)$$

donde e es la carga, μ la movilidad de la vacante de Oxígeno, n representa el número de vacantes de iones Oxígeno; incrementando la concentración de dopantes se podrían introducir más vacantes dentro de la red, dando lugar a una mayor conductividad. Desafortunadamente, esta correlación sólo se aplica para bajas concentraciones de dopante, encontrándose que a altas concentraciones la conductividad de iones de Oxígeno es limitada. En el caso de conductores iónicos de Oxígeno similares a la Ceria dopada, la ecuación (1.2) se transforma en la ecuación (1.3), la cual indica que la conductividad se incrementa de manera directa al factor de vacantes móviles de iones de Oxígeno. Para moverse a través del cristal, los iones de Oxígeno deben ser capaces de moverse a un sitio vacío vecino, tal que la conductividad generada por este proceso se puede expresar así:

$$\sigma = \frac{A}{T} [V_O^{\cdot}] (1 - [V_O^{\cdot}]) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.3)$$

donde E es la energía de activación para la conducción, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y A un factor pre-exponencial. Por lo tanto, la

conductividad de la Ceria dopada varía con la concentración de dopante utilizado y muestra un máximo a una concentración específica. La conductividad isotérmica se incrementa cuando la cantidad de sustituciones (entre el dopante en la estructura) aumenta (ver las ecuaciones 1.1 y 1.3), encontrándose que el máximo de conductividad se obtiene a una relativamente baja adición del dopante, esto debido a las interacciones de los cationes sustitutos con la carga de compensación de vacantes de Oxígeno que se generan (ver ecuación 1.1). La máxima conductividad de la estructura tipo fluorita, de los conductores iónicos de Oxígeno, no es únicamente una función de la concentración del dopante sino también del radio del dopante; una alta conductividad iónica se podría obtener en una red cristalina cuando la diferencia entre el radio del dopante y el radio del ion de Cerio es baja. De lo anterior se puede inferir que la conductividad de los iones de Oxígeno en la fluorita se podría mejorar si se disminuye la diferencia entre los radios iónicos: la más baja diferencia de radios iónico implica una baja deformación de la red y así una baja energía de activación que es requerida para la migración de iones de Oxígeno. [1]

1.4. Usos del Óxido de Cerio

El Óxido de Cerio (IV), debido a sus particulares características físicas y su comportamiento químico, se ha empleado en diferentes ramas de la industria, por ejemplo, al pulverizarlo este se torna ligeramente higroscópico por lo que se emplea en cerámicas para sensibilizar cristales fotosensibles y pulirlos, y como alternativa del Óxido de Hierro (III) (Fe_2O_3), por lo que también se le conoce como el “Óptico rojo”. [5]

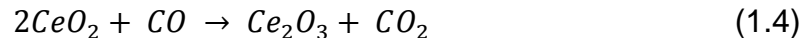
Además, la Ceria se torna transparente a la luz visible pero absorbe fuertemente la radiación de la luz ultravioleta por lo que es un sustituto potencial del Óxido de Zinc y del Dióxido de Titanio en la aplicación como protector solar. Otra aplicación importante es la producción de imanes permanentes junto con el cobalto. Ya que el cerio brilla intensamente, tan pronto como es calentado, éste se utiliza también para conformar manguitos incandescentes y se combina con otros óxidos metálicos de tierras raras para producir diferentes colores (pigmentos); esto conduce a un mejor rendimiento de la luz de las lámparas de gas. El CeO_2 , por su dureza, también se usa como un agente de pulido para lentes ópticos, lentes de cámara de teléfono, o láseres en reproductores de CD. Un gran mercado para las nano-estructuras de CeO_2 está en la limpieza y pulido de las obleas de Silicio, requeridas por la industria electrónica para conformar los sistemas ultra modernos de chips y celdas solares. También se utiliza por los joyeros para pulir vidrio,

piedras y gemas, adquiriendo así la fama de "colorete de joyero" o como "colorete óptico" [6].

Las nano-partículas de CeO_2 , entre otras, se utilizan como un aditivo en el combustible tipo "diesel" que se almacena en los catalizadores de escape del vehículo, dada su capacidad de óxido-reductor [6].

Un uso muy importante del CeO_2 es como electrolito sólido en las pilas de combustión debido a su alta conductividad iónica (es decir, los iones de oxígeno pueden moverse fácilmente a través de él) a temperaturas intermedias, entre 500 - 800°C. La Ceria, sin y con dopaje, exhibe una alta conductividad electrónica a bajas presiones parciales de Oxígeno debido a la formación de pequeños polarones. Sin embargo, al dopar el Óxido de Cerio, éste presenta una gran región electrolítica (área de la conductividad iónica predominante); así, por ejemplo, sustituyendo una fracción del Óxido de Cerio con Gadolinio o Samario se introducen vacantes de Oxígeno en el cristal, sin añadir portadores de carga electrónica, lo que incrementa la conductividad iónica y por lo tanto la eficiencia del electrolito. [8]

Por otro lado, el Óxido de Cerio es usado como catalizador para reducir las emisiones de gas de los automóviles; cuando el Oxígeno escasea, el Óxido de Cerio (IV) se reduce, mediante el Monóxido de Carbono (CO) del vehículo, a Óxido de Cerio (III) mediante la siguiente reacción química:



Ahora, cuando hay un exceso de Oxígeno, el proceso se invierte y el Óxido de Cerio (III) se convierte en Óxido de Cerio (IV), tal como lo muestra la siguiente ecuación:



La Ceria también se puede emplear en las paredes de hornos auto-limpiantes como catalizador de hidrocarburos a altas temperaturas. [7,8]

1.5. Formas de obtención del CeO_2

Considerando las diversas aplicaciones de la Ceria es necesario estructurar métodos de síntesis controlados y reproducibles para obtener las características deseadas en el producto final.

1.5.1 Métodos convencionales. Reacción en estado sólido.

Como se mencionó anteriormente, el procedimiento de síntesis afecta a la microestructura del producto, tamaño del grano y la porosidad. Además, los diferentes procedimientos pueden introducir diversas cantidades de impurezas en el material sintetizado por lo que la conductividad eléctrica y la energía de activación se verían afectados por los procesos de síntesis.

El método más utilizado para obtener la Ceria dopada es la reacción en estado sólido, proceso ampliamente utilizado en la síntesis de cerámicos debido a su alta selectividad, altos rendimientos, ausencia de disolventes y la simplicidad. Sin embargo, para lograr una alta conductividad iónica en los polvos sintetizados de Ceria dopada se requiere una calcinación prolongada a altas temperaturas (> 1000 °C) y un proceso de molienda continuo, lo cual puede conducir a la contaminación debido a los reactivos y los elementos de molienda, dando como resultado la acumulación de impurezas en el límite de grano y por lo tanto el bloqueo de la conducción iónica. Además, la reacción de estado sólido es una reacción multi-fase y éstas se determinan por un número considerable de factores inciertos. Por lo tanto, la composición y la estructura del producto a menudo exhiben falta de estequiometría e inhomogeneidad, lo que puede conducir a la disminución de la conductividad en el grano [9].

1.5.2. Métodos químicos

Dentro de los métodos de síntesis de polvos cerámicos se destacan los procesos de sol-gel, precursor polimérico o Pechini y precipitación controlada. A continuación se hará una breve descripción del método químico denominado Pechini, proceso que se utilizó en este trabajo.

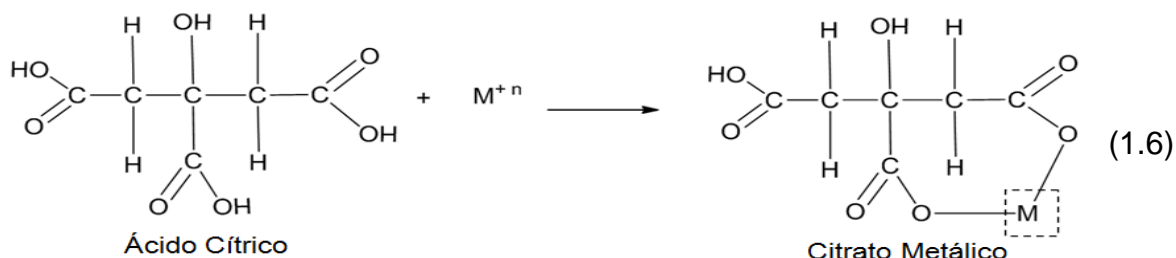
1.5.2.1. Método Precursor Polimérico (PECHINI)

El método de precursor polimérico (denominado comúnmente método Pechini) ha sido utilizado para obtener una gran variedad de óxidos de interés científico y tecnológico debido a que permite controlar la estequiometría y composición del sistema, garantizando una mezcla íntima de los iones. El método Pechini permite la formación de un quelato entre los cationes metálicos contenidos en ciertas sales que se disuelven en un ácido carboxílico, generalmente ácido cítrico. Los precursores de los cationes pueden ser cloruros, carbonatos, hidróxidos, nitratos o acetatos y cuando estos se mezclan con un alcohol polihidroxilado, como el etilenglicol bajo calentamiento, el quelato se poliesterifica formando una resina. La resina retiene la homogeneidad, a escala atómica, de los iones del sistema debido a su alta viscosidad; al calcinar la resina, a una temperatura relativamente baja

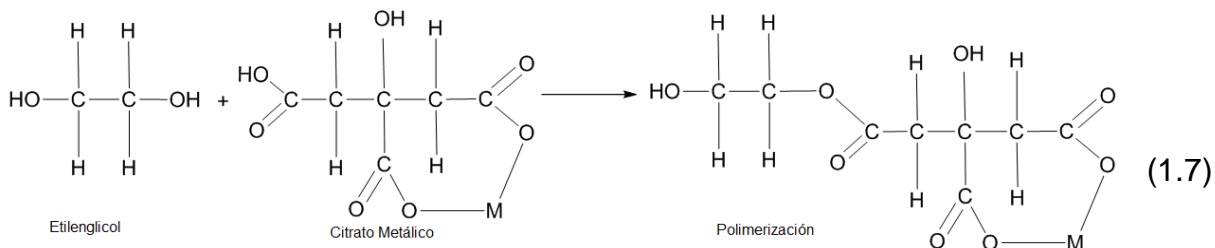
entre 300 y 650°C, se obtienen óxidos con tamaño de partícula pequeño y una adecuada composición química que se puede controlar de manera precisa durante el proceso. La idea general del proceso es redistribuir los cationes a través de la estructura polimérica. [10]

1.6. Procedimiento experimental para obtener CeO₂.

En el método Pechini, la sal que contiene el catión de interés, en el presente caso el Cerio, se adiciona a una disolución viscosa de Ácido Cítrico y Etilenglicol. Esta mezcla, en agitación continua, permite obtener una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, se polimerizan dando origen a una resina viscosa. Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una disolución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede resumir de la siguiente manera:



Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico conformado, con el etilenglicol, ocurre también por acción de la temperatura y se puede representar así



En la práctica no se ha determinado si las reacciones (1.5) y (1.6) ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la disolución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el Ácido Cítrico se destilen dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxilo del ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurriera de manera completa, se

produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 200°C (material pre-calcinado) [11, 12].

1.6.1. Síntesis del Dióxido de Cerio sin dopar.

Una vez expuestos los métodos de síntesis y conociendo las propiedades físicas y químicas del Óxido de Cerio se dispuso a realizar el proceso de síntesis de los polvos cerámicos.

1.6.1.1. Conformación de la resina

Para obtener los polvos cerámicos del sistema CeO₂, por el método Pechini, se utilizó como precursor el Nitrato Hidratado de Cerio (Alfa Aesar, 99.5%). Para obtener 5 g de Óxido de Cerio, se utilizó 12.61 g de precursor, valor obtenido realizando el siguiente cálculo:

$$5 \text{ g CeO}_2 * \frac{1 \text{ mol de CeO}_2}{172.1 \text{ g de CeO}_2} * \frac{1 \text{ mol de Prec.}}{1 \text{ mol de CeO}_2} * \frac{434.0 \text{ g de Prec.}}{1 \text{ mol de Prec.}} = 12.6 \text{ g de Prec.}$$

Se mezcló el Ácido Cítrico (Merck 99.5%) y el Etilenglicol (Mallinckrodt 99.8%), en una relación molar 1:4 (13.5 ml de Etilenglicol y 4 g de Ácido Cítrico), la cual se calentó a una temperatura a 100°C, manteniéndose en agitación constante para favorecer la disolución del Ácido Cítrico en el polialcohol. Una vez transcurridos 20 minutos de calentamiento del sistema, se procedió a agregar los precursores a temperatura ambiente, inicialmente los 12.6 g de Nitrato Hidratado de Cerio disueltos en 40 ml de agua, manteniéndose la agitación del sistema para garantizar una mezcla homogénea. Se debe garantizar que la solución, que resulte del proceso anterior, sea totalmente transparente, condición que indica una mezcla uniforme de los diferentes reactivos lo que favorece la formación del citrato (reacción 1.6).

Posteriormente, se adicionó Hidróxido de Amonio (NH₄OH) a una baja velocidad de suministro, 0.1 ml/s utilizando un dosificador (Metrohm Dosimat 685), y llevando la solución a un mayor valor de pH garantizando que la solución siga siendo transparente. Se mantuvo un estricto control sobre los cambios de pH para evitar la formación de precipitados, observándose que para valores de pH superiores a 2.5 se formaba una fase sólida en el seno del sistema sin dopar. Esta mezcla se sometió a la acción de un equipo de alta cizalla (Ultraturrax T50) para eliminar la presencia de los precipitados que se habían podido formar durante el proceso, tornándose de nuevo transparente. Posteriormente, la solución se trató térmicamente a una temperatura de 150°C, durante 3 horas bajo agitación

constante, para favorecer las reacciones de poliesterificación (reacción 1.7) y por lo tanto la conformación de la resina.

1.6.1.2. Obtención de los polvos cerámicos.

Después de obtener la resina, ésta se sometió a proceso de pre-calcinado a una temperatura de 350°C, en un horno (HACEB modelo HL40) durante 2 horas, obteniéndose un polvo color amarillo claro, con alto contenido de Carbono tal como lo indicaron los ensayos de espectroscopia IR realizados a estas muestras. El tratamiento térmico final se realizó siguiendo un programa de calentamiento previamente estructurado que consideraba un primer tratamiento a 150°C, durante 30 minutos, y luego a 550°C, durante 2 horas, para eliminar el material orgánico y obtener el compuesto de interés. El esquema del proceso de síntesis realizado se muestra en la figura 1.2.:

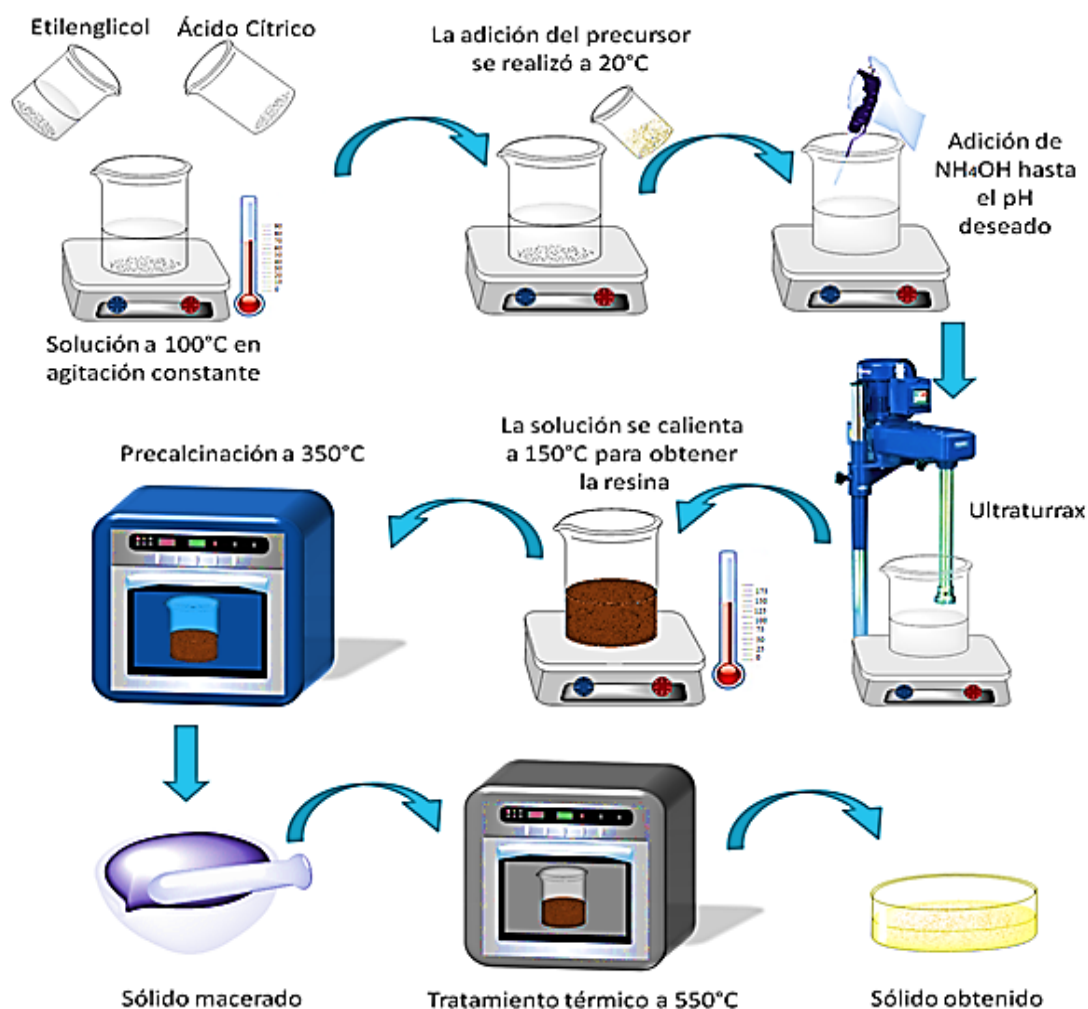


Figura 1.2. Esquema del método Pechini modificado utilizado para obtener los polvos de CeO_2 .

1.6.2. Proceso para dopar el CeO₂.

En el presente trabajo se estudió el efecto del dopado de la Ceria con Calcio e Itrio.

1.6.2.1. Efectos del radio del dopante sobre el comportamiento eléctrico de la Ceria.

Se ha observado que la conductividad y la energía de activación del proceso, en la Ceria, se pueden correlacionar con el radio iónico de los iones utilizados como dopantes, obteniéndose la menor energía de activación cuando se usan como dopantes aquellos cuyo radio se acerque más al del Ce⁴⁺. La diferencia entre el tamaño de los iones usados como dopantes y aquellos que conforman la estructura anfitriona, se evalúa comparando el parámetro de la red cúbica del óxido de tierra rara, en este caso del Óxido de Cerio, sin y con dopante. Realizando un análisis sistemático del efecto del radio iónico del dopante, en la red huésped, los investigadores obtuvieron la siguiente relación empírica entre la constante de red de la solución sólida de la Ceria dopada y el radio iónico de los dopantes [13].

$$a = 0.5413 + \sum_k (0.00220\Delta r_k + 0.00015\Delta z_k)m_k \quad (1.8)$$

donde a (en nm) es la constante de red de la Ceria en un rango de temperatura; Δr_k (en nm) es la diferencia entre los radios iónicos del dopante y el Ce⁴⁺, tal que cuando el número de coordinación es 8 Δr_k es igual a 0.097 nm; Δz_k es la diferencia de valencia ($z_k - 4$), con un valor mínimo de 1 para sesquióxidos de las tierras raras, y m_k es el porcentaje en moles del dopante en forma de MO_x. Si la Ceria dopada es una solución sólida sencilla, el parámetro de red debe seguir la regla de Vegard, la cual predice una relación lineal entre el parámetro de red y la concentración del dopante. Cuando la pendiente de Vegard se aproxima a 0, se obtiene el desfase más bajo entre el radio iónico del dopante y el del Cerio, correspondiéndole a esta condición la menor energía de activación y la más alta conductividad. A partir de la fórmula de Kim [13], la siguiente expresión se puede derivar para la pendiente de Vegard:

$$S_{V3,k} = [0.0022(r_k - 0.097 \text{ nm}) - 0.00015 \text{ nm}]. m \quad (1.9)$$

para dopantes trivalentes, tales como los óxidos de tierras raras y de Itrio, y para los dopantes bivalentes, tales como los óxidos alcalinotérreos, se tendría:

$$S_{V3,k} = [0.0022(r_k - 0.097 \text{ nm}) - 0.00030 \text{ nm}]. m \quad (1.10)$$

Estas fórmulas dan valores del radio, r_c , para una pendiente de Vegard igual a cero; la expresión de Kim implica que $R = 0.1106$ nm para iones bivalentes y $0,1038$ nm para iones trivalentes.

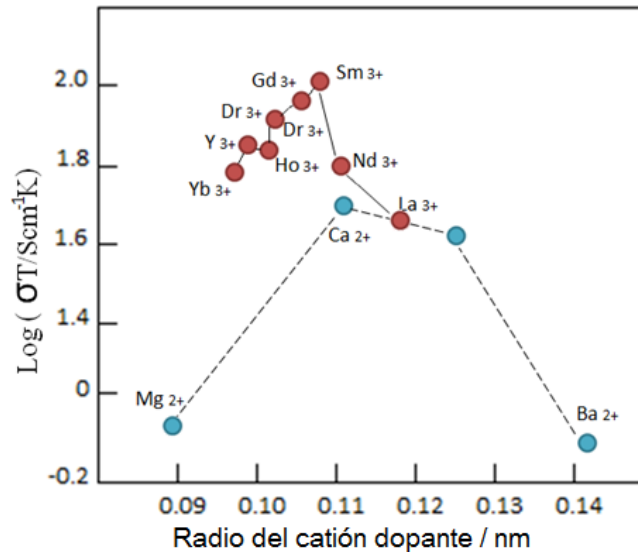


Figura 1.3. Conductividad iónica del Óxido de Cerio dopado a 1073 K contra el radio del catión dopante. En el eje horizontal se muestra el radio crítico (r_c) de catión bivalente y trivalente, respectivamente.

En la figura 1.3 se indican los valores de las conductividades eléctricas de la Ceria dopada al 10% en moles con elementos de las tierras raras y alcalinotérreos en función del radio del ion dopante [14].

1.6.2.2. Ceria dopada con CaO.

Muchas investigaciones se han dirigido a la búsqueda de un excelente conductor de iones Oxígeno, obteniéndose que el CeO_2 dopado con iones alcalinotérreos, bi o trivalentes, y elementos de las tierras raras [15], puede ser un sistema más atractivo que el de las soluciones sólidas con base en ZrO_2 , desde el punto de vista de la magnitud de la conductividad y la energía de activación. Entre los óxidos empleados como dopantes, se destaca el uso del CaO por su bajo costo [16]. Tuller y Nowick [17] fueron los primeros en señalar la utilidad de la Ceria dopada con Calcio como electrolito sólido. El principal problema práctico que presenta el uso del Óxido de Cerio dopado con Calcio, es que es fácilmente reducible debido, probablemente, a los defectos no estequiométricos presentes en el material [18], aunque la sustitución de Ce^{+4} (94 pm) por un catión con una valencia inferior y un radio iónico grande, tal como Ca^{+2} (100 pm), puede estabilizar la estructura tipo fluorita [19].

El sistema del Óxido de Cerio dopado con Calcio, exhibe una conducción mixta (iónica y electrónica) y dependiendo de las condiciones del entorno [17,20]; por ejemplo, a bajas temperaturas y altas presiones de Oxígeno, la conductividad es predominantemente iónica y es independiente de P_{O_2} . Por otro lado, a altas temperaturas y bajas presiones de Oxígeno, la conductividad que predomina es la electrónica y la magnitud de la misma es similar a la del CeO_2 puro.

Utilizando la notación química de defectos para CeO_2 dopado con CaO , su reacción se describe por la siguiente ecuación:



En consecuencia, la conductividad iónica, σ_i , se puede describir usando la siguiente expresión:

$$\sigma_i = 2eu_i[V_{\ddot{O}}] \quad (1.12)$$

donde u_i representa la movilidad de la vacante y $[V_{\ddot{O}}]$ la concentración de vacantes de Oxígeno. Por lo tanto, se espera, que la conductividad sea proporcional al contenido de CaO pero independiente de P_{O_2} . Además, la movilidad de la vacante estaría dada por [17]:

$$u_i = \frac{\nu a^2 q}{4kT} \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{kT}\right) \quad (1.13)$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i \quad (1.14)$$

donde ν representa un factor de frecuencia de saltos y a representa el parámetro de red y q la carga del electrón. Por lo tanto, la ecuación 1.12 puede ser reescrita, utilizando las ecuaciones 1.13 y 1.14, así:

$$u_i = \frac{C_i}{T} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (1.15)$$

donde, $E_i = \Delta H_i$ y $C_i = \frac{\nu a^2 e^2}{k} [V_{\ddot{O}}] \exp\left(\frac{\Delta S_i}{k}\right)$

pudiéndose obtener la energía de activación para la migración de vacantes de Oxígeno, E_i , graficando $\text{Log}(\sigma_i T)$ vs $1/T$, de acuerdo con la Ecuación 1.15.

Las proporciones de dopaje que fueron consideradas en el presente trabajo, para la obtención de los polvos cerámicos por medio del método Pechini, se

seleccionaron de los resultados reportados por Arai, H. [16] y Truffault, L. [19], y se indican en la Tabla 1.2.:

Tabla 1.2. Concentraciones de los Óxidos de Cerio y Calcio utilizados para obtener las muestras mediante el método Pechini.

Muestra	% en moles de Óxido de Cerio	% en moles de Óxido de Calcio
$Ca_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.9}$	90%	10%
$Ca_{0.15}Ce_{0.85}O_{1.85}$	85%	15%
$Ca_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.8}$	80%	20%

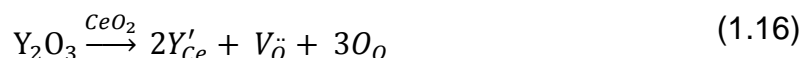
Como precursor para realizar el dopaje con Calcio se utilizó un Acetato Hidratado de Calcio ($Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$), Carlo Erba Reagents, 99%).

1.6.2.3. Ceria dopada con Y_2O_3

El Itrio es el dopante más común usado para aumentar la conductividad en Óxido de Circonio y se ha encontrado además que da lugar a un aumento sustancial de la conductividad en los sistemas de Óxido de Cerio [21]. Por esta razón, se escogió el Itrio como el dopante trivalente de tierra rara para uno de los sistemas de estudio.

Los dopantes trivalentes generalmente dan lugar a una mayor conductividad iónica que un dopante bivalente, a la misma concentración. El caso del dopaje con elementos trivalentes ha sido muy estudiado experimentalmente, pero no está bien entendido, incluso en el mecanismo de difusión. Esta es una situación única, en la que se crea una $V_{\dot{O}}$ por cada dos iones del dopante introducidas al sistema. Se conoce que la conductividad es función de la concentración, y pasa por un máximo, pero las explicaciones dadas sobre este comportamiento son por lo general de naturaleza cualitativa. Se afirma, por ejemplo, que si bien el aumento de la concentración de dopante aumenta el número de portadores, también conduciría al aumento de las interacciones entre los defectos lo que, eventualmente, ocasionaría una fuerte reducción de la movilidad [1]. La solubilidad de la Itria en el Óxido de Cerio es bastante alta, hasta casi el 40% en moles Y_2O_3 , dependiendo, en parte, de la temperatura de tratamiento térmico y la velocidad de enfriamiento [22].

Haciendo uso de la notación de la química de defectos para indicar el dopado del CeO_2 con Y_2O_3 se puede expresar con la siguiente ecuación:



Las proporciones de dopaje usadas para obtener los polvos cerámicos de interés para este trabajo, por medio del método Pechini, fueron elegidos los resultados reportados por Balazs [21] y Ou [23], y se indican en la tabla 1.3.:

Tabla 1.3. Concentraciones de los Óxidos de Cerio e Itrio utilizados para obtener las muestras mediante el método Pechini.

Muestra	% en moles de Óxido de Cerio	% en moles de Óxido de Itrio
$Y_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$	90%	10%
$Y_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	80%	20%
$Y_{0.25}Ce_{0.75}O_{1.875}$	75%	25%

Como precursor para realizar el dopaje con Itrio se utilizó un Acetato Hidratado de Itrio, (Aldrich Chemical Company, 99.99%)

1.7. Caracterización de los polvos cerámicos.

Con el fin de determinar las características de los sólidos que se obtuvieron en diferentes etapas del proceso, se utilizaron diversas técnicas de caracterización, entre las cuales se destacan las espectroscópicas, como la Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier y la ultravioleta visible que son espectroscopías moleculares, y la difracción de rayos X. Por otra parte, para conocer microestructural y morfológicamente los compuestos sintetizados, se hizo uso de la microscopía electrónica, específicamente del microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM marca JEOL) y del microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) [24].

1.7.1. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La radiación infrarroja que incide sobre un material interacciona con el momento dipolar que poseen sus moléculas, por lo que cada grupo funcional, debido a las simetrías que posee en su estructura interna, debe presentar un grupo de modos de vibración a ciertas frecuencias características. El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación transmitida, o absorbida, en función de su longitud de onda. El espectro de una sustancia se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las

moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados que en ella se presentan.

En este trabajo se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en las muestras y el efecto que tuvieron sobre el sistema los diferentes tratamientos químicos y térmicos a que fueron sometidos los sólidos sintetizados. Para ello se hizo uso del espectrofotómetro FT- IR Nicolet Model IR200 Spectrometer de la Universidad del Cauca.

- **Efecto del valor del pH de síntesis sobre los sólidos sintetizados**

En la Figura 1.4 se observan los espectros de FTIR tomados para los polvos obtenidos por el método Pechini, con un barrido de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, para diferentes valores de pH de síntesis, sometidos a un tratamiento térmico de 550°C por 3 horas con el fin de eliminar la fase orgánica presente.

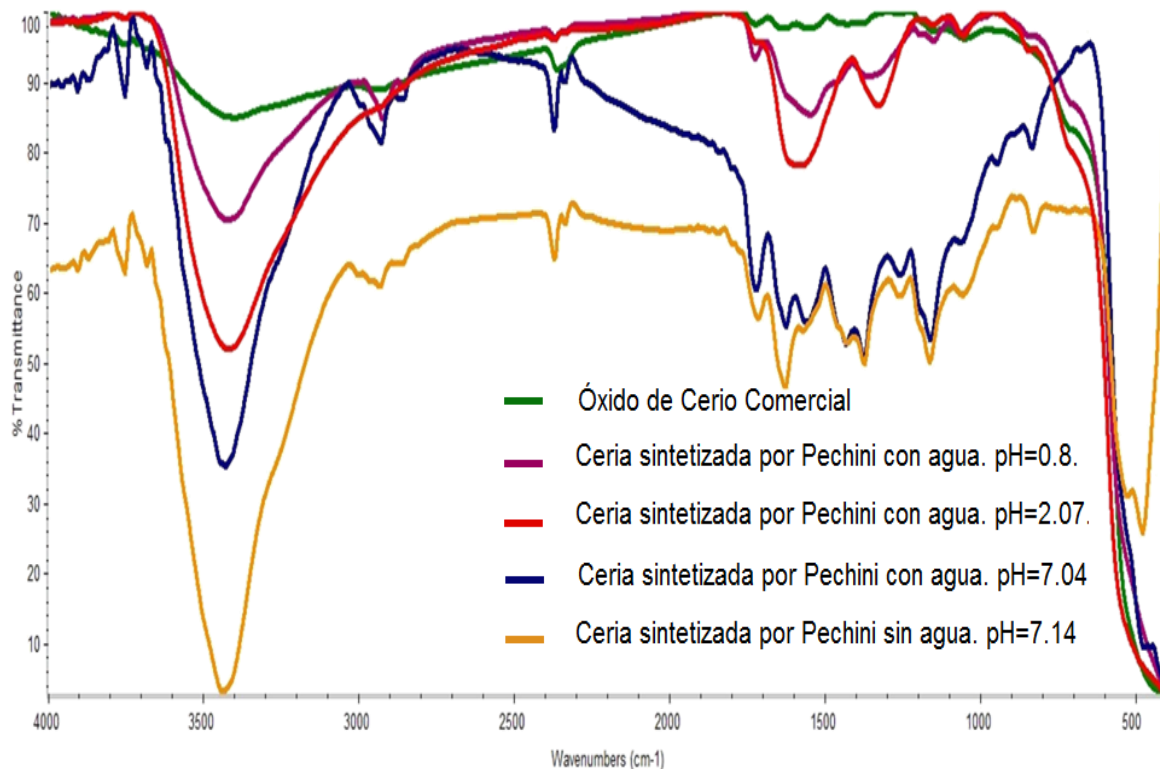


Figura 1.4. Espectros FTIR de los polvos obtenidos a diferentes valores de pH de síntesis del Óxido de Cerio tratado térmicamente a 550°C .

En los espectros de la figura 1.4 se observan las mismas bandas con diferentes porcentajes de transmitancia para todos los óxidos sintetizados. Los espectros presentan una banda grande situada alrededor de los $400-500\text{ cm}^{-1}$, banda de

absorción que se puede atribuir al modo vibracional por tensión del Ce-O [25, 26, 27], correspondiente al modo F_{1U} activo en el IR para la estructura fluorita, lo que confirma la presencia del CeO_2 [27,28].

Por otra parte, se presenta una gran banda ubicada alrededor de 3450 cm^{-1} , que se puede asociar al modo vibracional de tensión del O-H [25], la pone en evidencia la presencia de agua residual y/o grupos "Hidroxi". Las bandas alrededor de 1300 a 1700 cm^{-1} y 950 cm^{-1} pueden corresponder al modo vibracional de estiramiento del H_2O [29, 26, 30]. La banda a $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a la flexión de H-O-H que se solapa con la banda correspondiente al estiramiento del O-C-O [29,31], disminuyendo su intensidad después de la calcinación o al disminuir el pH de síntesis.

Cabe señalar que las bandas de absorción en la región de $2900-3000\text{ cm}^{-1}$, que se atribuye a los modos de estiramiento de hidrocarburos (C-H), se encuentran presentes en todos los espectros FT-IR, tal y como lo reportó Yuan y V. que evidencia la reactividad del óxido metálico, con estas especies, a nivel superficial [31].

En ~ 2340 y $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ están, probablemente, las bandas asociadas a las especies tipo "carbonato de especies afines" a la superficie de las partículas de Óxido de Cerio, como puede ser la presencia de CO_2 atmosférico y su interacción con los cationes metálicos [29,39], generándose especies que se podrían descomponer después de un tratamiento a altas temperaturas [19,26]. Por lo que se observa en la figura 1.4, los óxidos sintetizados con un pH básico muestran una gran reactividad con la atmósfera en la que se encuentren, tendencia que disminuye para las muestras sintetizadas a pH ácidos. En los espectros IR de la figura 1.4 se observa una resonancia específica a 1080 cm^{-1} que se puede atribuir a vibraciones de estiramiento del Ce-O-C [26]; la misma banda se encuentra en el espectro de IR de la muestra comercial, con una menor intensidad.

En la tabla 1.4, y figura 1.5, se indican las bandas más importantes de los sólidos sintetizados a diferentes valores de pH, haciendo un detallado análisis en el rango de $400-1000\text{ cm}^{-1}$, donde se encuentran las bandas más importantes asociadas a los enlaces que forma el Cerio; las bandas fueron ordenadas de mayor a menor intensidad.

Tabla 1.4. Principales bandas de los espectros IR correspondientes a muestras sólidas de Óxido de Cerio, obtenidas a diferentes valores de pH, en el rango de 400-1000 cm^{-1} .

Óxido de Cerio comercial (Referencia)	Pechini con agua. pH~1. ν (cm^{-1})	Pechini con agua. pH=2.07 ν (cm^{-1})	Pechini sin agua. pH=7.14 ν (cm^{-1})	Pechini con agua. pH=7.07 ν (cm^{-1})
527.55	508.87	525.20	530.81	544.67
470.90		462.79	468.87	481.91
439.12	559.78	566.80	428.03	428.11
419.15	675.02	680.47	946.49	748.84
753.32	424.17	420.21	901.25	944.04
			832.78	834.01
			569.93	902.47
				572.38

Se observa en los datos de la tabla 1.4, y en la figura 1.5, que, efectivamente, la banda alrededor de 520 cm^{-1} se mantuvo como característica del ión metálico, evidenciándose un leve desplazamiento hacia la izquierda, en las gráficas de deconvolución con respecto a la banda de referencia (figura 1.5), para los pH ácidos y hacia la derecha para pH neutros; la banda a 470 cm^{-1} no aparece en el espectro IR de la muestra sintetizada a pH de ~ 1 y sí en los demás. En el espectro IR para el CeO_2 comercial se observan dos bandas consecutivas a 439 cm^{-1} y 419 cm^{-1} , siendo la banda a 439 cm^{-1} , característica de la muestra comercial. La banda a 419 cm^{-1} se mantuvo, disminuyendo su intensidad para los óxidos sintetizados en un medio ácido y aumentando para los obtenidos en un medio básico.

La banda ubicada a 753 cm^{-1} solo se observó en los espectros IR de la muestra comercial y en el del sólido sintetizado a pH 7.07. Las bandas en el intervalo de $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ se pueden considerar como características de los óxidos sintetizados a pH neutro y básico, así como la banda ubicada a $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ es típica de los óxidos obtenidos a pH ácido. Al observar los espectros de FT-IR correspondiente al Óxido de Cerio sin dopar, figuras 1.4 y 1.5, se puede concluir que el valor del pH de síntesis, y el proceso más adecuado para obtener el material deseado, es aquel en donde se realizó una previa disolución de los precursores en agua y luego se llevaron a un pH ácido de aproximadamente 2 (figura 1.5.c.); para este óxido, su espectro es el que mejor coincide con el de referencia, CeO_2 comercial, además de que el proceso fue mucho más eficiente, en cantidad de sólido obtenido, y tiempo de duración del mismo.

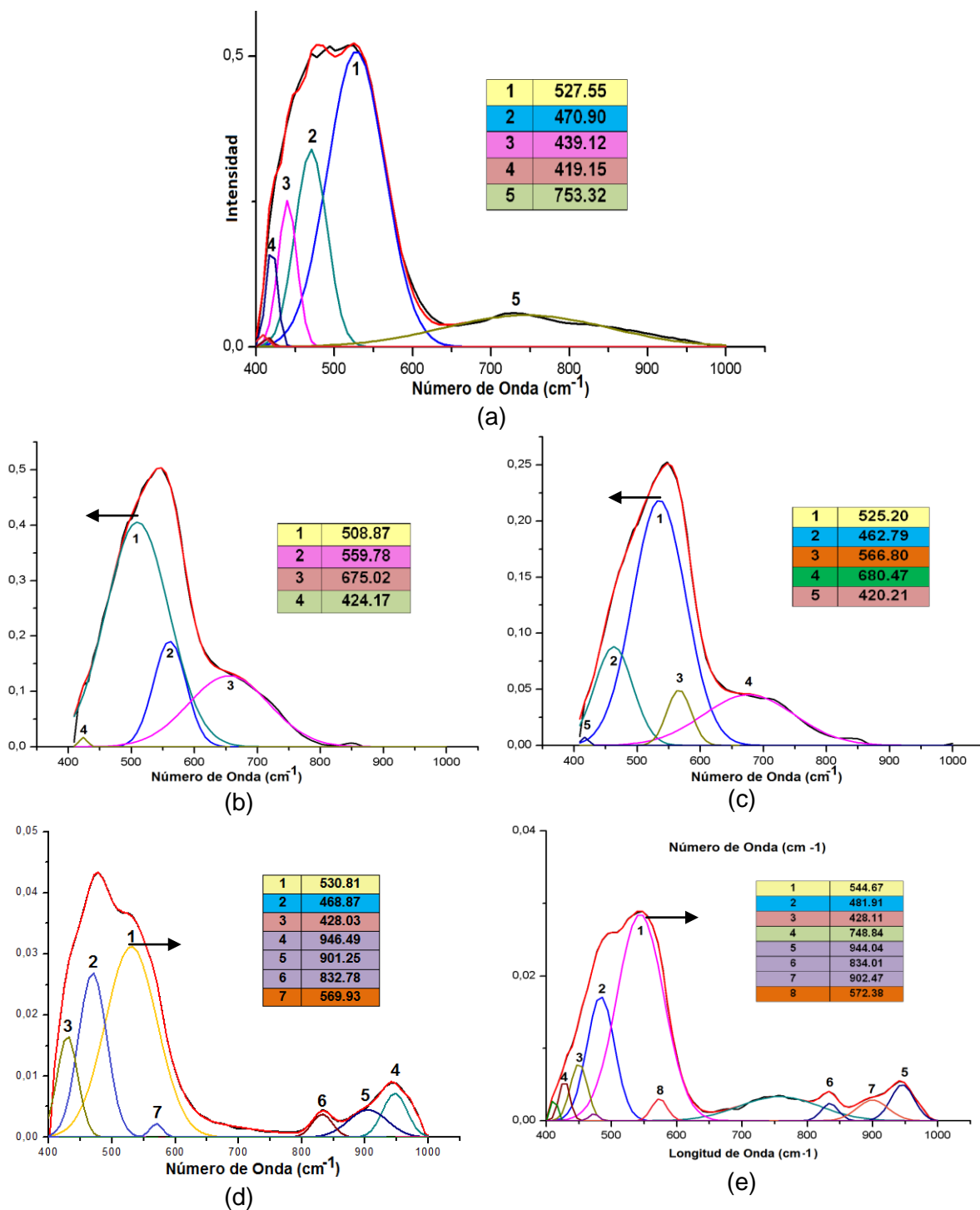


Figura 1.5. Deconvolución de los espectros FTIR, en el rango de 400-1000 cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas de Óxido de Cerio, (a) Óxido de Cerio comercial (Referencia), obtenidas a diferentes valores de pH utilizando el método Pechini: (b) con agua pH=0.8, (c) con agua pH=2.07, (d) sin agua pH=7.14 y (e) con agua pH=7.07.

- **Ceria dopada con Calcio**

En la figura 1.6 se presentan los espectros de FTIR tomados a polvos de Óxido de Cerio con diferentes concentraciones de Calcio, obtenidos por el método Pechini, a un pH neutro, los cuales fueron sometidos a un tratamiento térmico de 550°C, por 2 horas, con el fin de eliminar gran parte de contenido orgánico presente en ellas. Las regiones del espectro donde se ubican las bandas presentes en el Óxido de Cerio sintetizado, sin dopar, se mantienen (ver la figura 1.6 y compararla con la figura 1.4), presentándose una gran atenuación en las bandas para la muestra sintetizada a pH 7, al incorporarle dopante a la muestra.

Las bandas que aparecían en el intervalo 2900-3000 cm^{-1} , y que se asociaron a los modos de estiramiento de hidrocarburos de enlace C-H, desaparece. Adicionalmente, la banda presente alrededor de 1400 cm^{-1} [26] indica que en el $\text{Ca}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.8}$ la vibración de flexión del H_2O es más activa. Observando la banda ubicada entre 2300-2400 cm^{-1} , y que corresponde al CO_2 atmosférico adsorbido en la superficie de los sólidos, ésta se minimiza notablemente a partir de un dopaje con 15% molar de Calcio (figura 1.6).

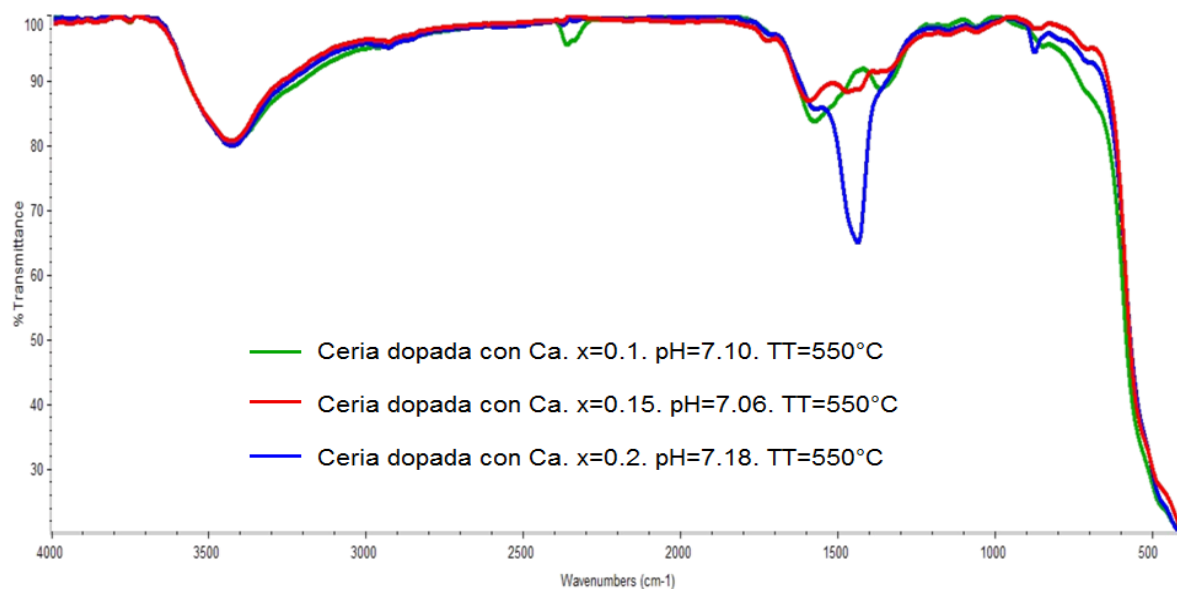


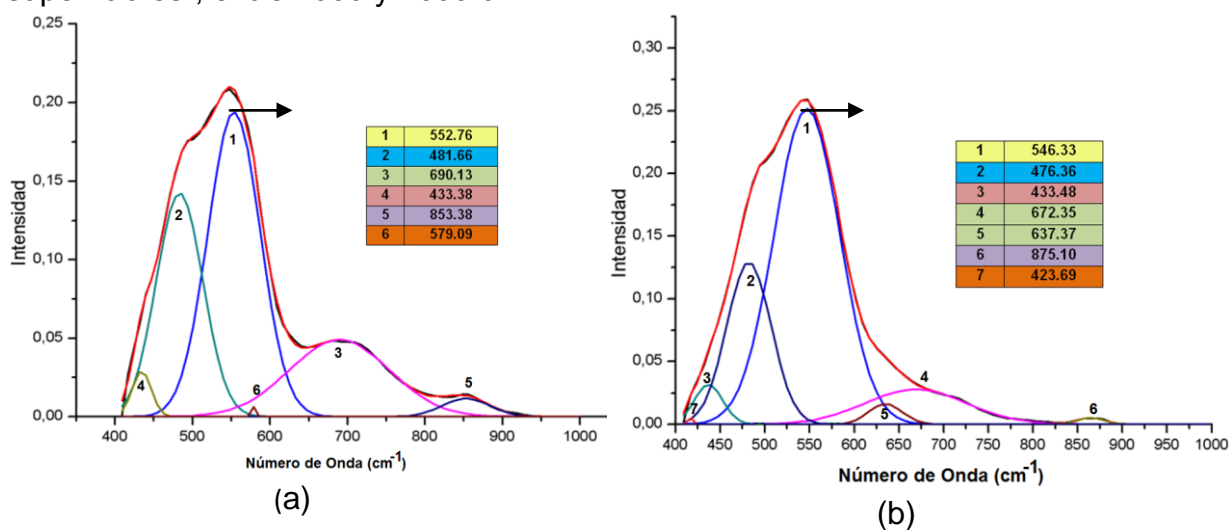
Figura 1.6. Espectros FTIR correspondiente a los polvos sintetizados, a diferentes valores de pH, del sistema de Óxido de Cerio dopado con Calcio y tratados térmicamente a 550°C.

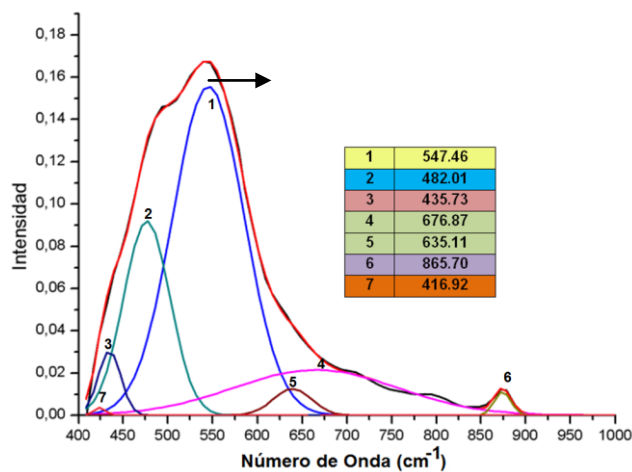
En la tabla 1.5 se indican las principales bandas observadas en los espectros IR de los sólidos, con diferentes concentraciones de Ca, ubicadas en el rango de 400-1000 cm^{-1} y que fueron ordenadas de mayor a menor intensidad.

Tabla 1.5. Principales bandas de los espectros FTIR, en el rango entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas de Óxido de Cerio dopadas con diferentes concentraciones de Calcio.

Ceria dopada con Ca. $x=0.1$ ν (cm^{-1})	Ceria dopada con Ca. $x=0.15$ ν (cm^{-1})	Ceria dopada con Ca. $x=0.2$ ν (cm^{-1})
552.76	546.33	547.46
481.66	476.36	482.01
690.13	433.48	435.73
433.38	672.35	676.87
853.38	637.37	635.11
579.09	875.10	865.70
	423.69	416.92

En la tabla 1.5. y en la figura 1.7, se puede observar que la banda alrededor de 545 cm^{-1} presentó un desplazamiento hacia bajo número de onda con respecto al espectro de la Ceria comercial. La banda a $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ se mantuvo fija para todas las concentraciones de dopaje mientras que la ubicada a $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ aumento en intensidad con respecto a la del CeO_2 sin dopar, figuras 1.4 y 1.5, presentándose un desdoblamiento de la misma al aumentar la concentración de Calcio (ver tabla 1.5). Las bandas que se consideraron como típicas para las muestras sintetizadas a pH básicos, (ver tabla 1.4), se reúnen en una sola banda a $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$. Al observar los FT-IR para el Óxido de Cerio dopado, figura 1.7, y compararlo con el del CeO_2 sin dopar, se puede concluir que más “limpio” y mejor definido en aquellas regiones donde se ubican las bandas de las “especies carbonosas superficiales”, entre 1000 y 1600 cm^{-1} .





(c)

Figura 1.7. Deconvolución de los espectros IR, en el rango de 400-1000 cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas de Óxido de Cerio, sintetizadas a pH básico, dopadas con diferentes porcentajes de Calcio: (a) 10%, (b) 15% y (c) 20% en moles.

- **Ceria dopada con Itrio**

En la Figura 1.8 se observan los espectros de FTIR tomados a polvos de Óxido de Cerio con diferentes concentraciones de Itrio, obtenidos por el método Pechini a pH neutro, y que fueron sometidos a un tratamiento térmico de 550°C , durante 2 horas. La primera impresión experimental fue que la Ceria dopada con Itrio era más higroscópica que la dopada con Calcio, aunque mucho menos que el Óxido de Cerio puro sintetizado al mismo pH; esto se confirmó observando la intensidad de las bandas de absorción ubicadas en ~ 1630 y 3450 cm^{-1} .

La absorción a 1650 cm^{-1} se puede asociar con el modo de flexión H-O-H (ν_2) del agua molecular, definida claramente en estos espectros, mientras que la banda a 3450 cm^{-1} puede corresponder a las vibraciones de estiramiento del O-H en el agua molecular (simétrica en ν_1 y anti-simétrica en ν_3 , aproximadamente entre $3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$) [32]. En los espectros IR del Óxido de Cerio dopado con Itrio, las intensidades de las bandas ubicadas en los rangos $2900\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ y $2400\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ están notoriamente atenuadas, figura 1.8.

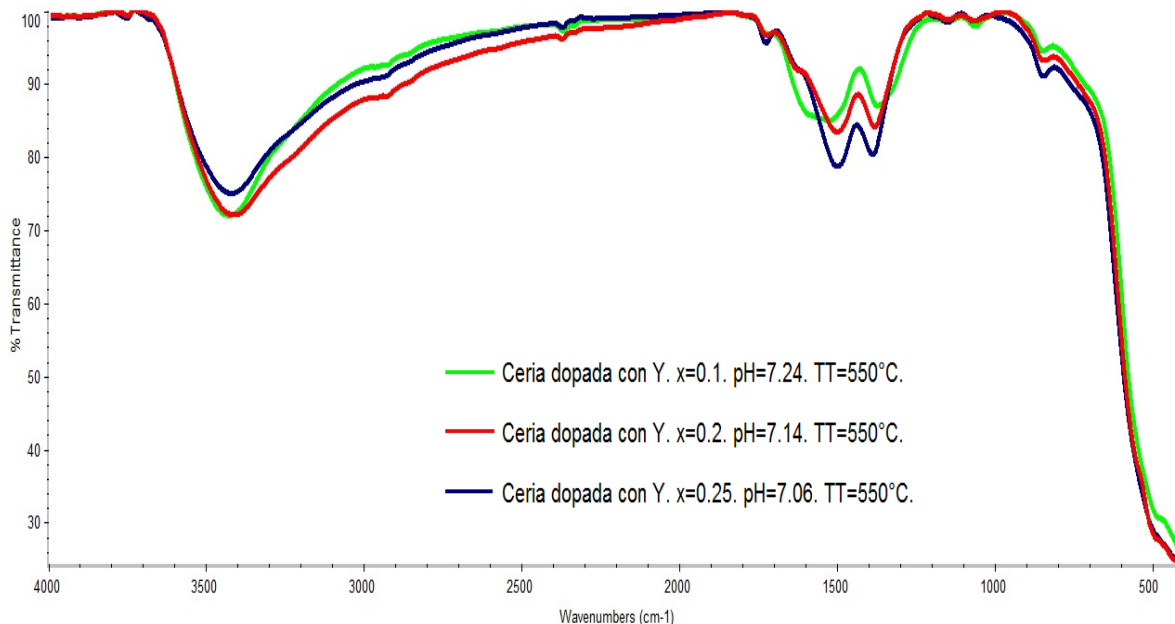


Figura 1.8. Espectros IR correspondientes a polvos de Óxido de Cerio dopados con Itrio, obtenidos a diferentes valores de pH y tratados térmicamente a 550°C.

En la tabla 1.6 y la figura 1.9, se indican las principales bandas de los espectros IR, entre 1000-400 cm^{-1} , correspondientes a sólidos de CeO_2 dopadas con diferentes concentraciones de Itrio. Se observa que, al dopar con Itrio, las bandas a 540, 485, 437 y 690 cm^{-1} presentan un corrimiento hacia alto número de onda, mucho más evidente que para el Óxido de Cerio dopado con Calcio (ver tabla 1.5).

Tabla 1.6. Principales bandas de los espectros IR, en el rango entre 400 y 100 cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas de Óxido de Cerio dopado con Itrio, diferentes concentraciones.

Ceria dopada con Y. $x=0.1$ ν (cm^{-1})	Ceria dopada con Y. $x=0.2$. ν (cm^{-1})	Ceria dopada con Y. $x=0.25$ ν (cm^{-1})
549.15	561.37	558.52
485.17	494.76	493.32
437.49	457.46	446.46
695.04	435.45	424.04
415.49	417.11	703.19
855.20	696.26	411.41
	837.27	885.611

Las bandas ubicadas a ~ 480 y ~ 690 cm^{-1} estaban presentes en todos los espectros IR correspondientes a muestras con diferentes concentraciones de

dopante, aumentando en intensidad a medida que se aumentó el porcentaje de Itrio en las muestras. Las bandas que se pueden considerar como características de aquellas muestras sintetizadas a pH básicos, ver Tabla 1.4, se reúnen en una sola a $\sim 850\text{ cm}^{-1}$. La banda que podría dar información acerca de la presencia de los iones metálicos de Itrio sería la ubicada a 437 cm^{-1} ya que ésta se divide en dos a medida que la concentración de Itrio aumenta, incrementándose también la intensidad de las mismas.

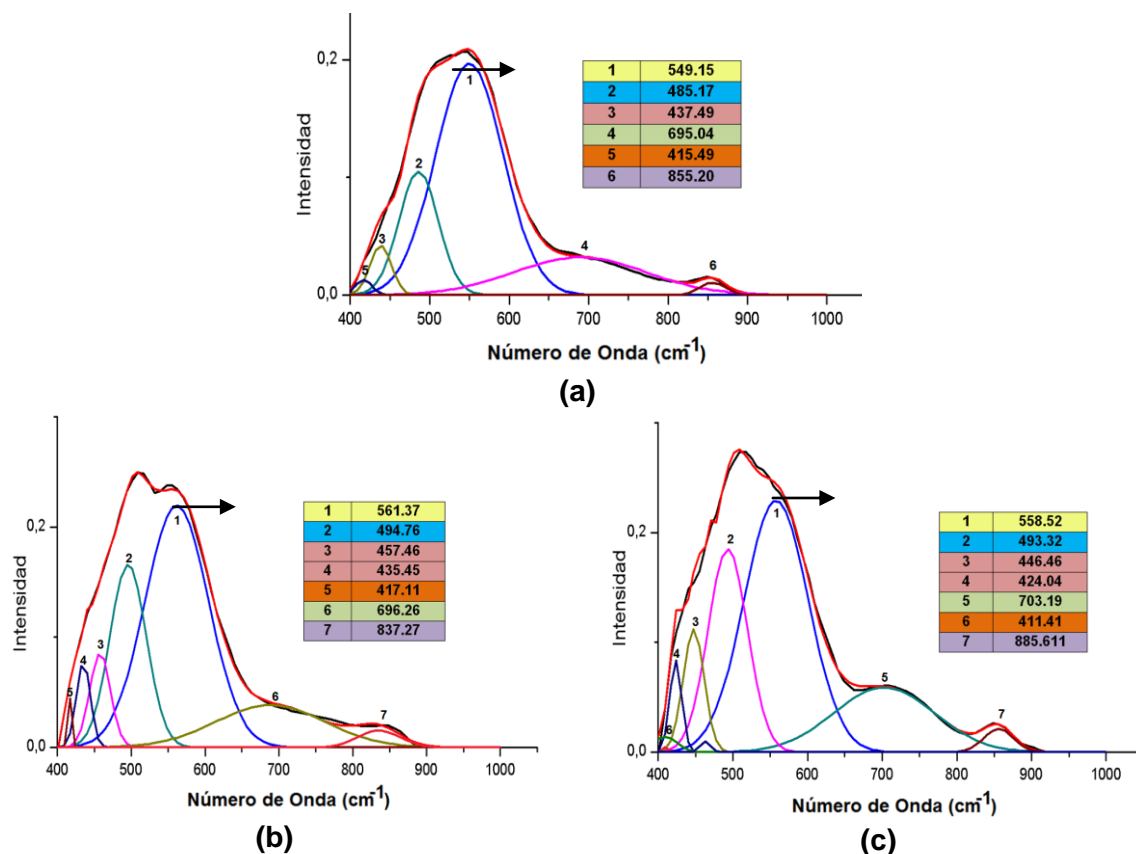


Figura 1.9. Deconvolución de los espectros IR, en el rango de $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a muestras sólidas, sintetizadas a pH básico, de Óxido de Cerio dopadas con diferentes porcentajes de Itrio: (a) 10%, (b) 20% y (c) 25% en moles.

1.7.2. Espectroscopia ultravioleta- visible.

La absorción de radiación ultravioleta y visible ocasiona la excitación de los electrones enlazantes y, como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en el compuesto en estudio. La espectroscopia de absorción ultravioleta y visible es por tanto valiosa para determinar, de forma cuantitativa, compuestos que contiene grupos absorbentes [33].

Los espectros de la mayoría de iones complejos y de las moléculas inorgánicas que absorben se parecen a los de los compuestos orgánicos, con máximos de absorción anchos y poco detalle estructural. Una excepción importante son los espectros de iones de la serie de los lantánidos y actínidos, porque los electrones responsables de la absorción de estos elementos (4f y 5f respectivamente) están apantallados de influencias externas por electrones situados en orbitales de números cuánticos elevados, acción que ocasiona que las bandas de absorción sean estrechas y se vean poco afectadas por la naturaleza de las especies unidas a los electrones externos [34].

El Óxido de Cerio es un material muy atractivo por su comportamiento frente a la luz ultravioleta (UV), dado que su absorción a, aproximadamente 400 nm es más intensa que para cualquier otro óxido.

Los espectros de absorción de las muestras de CeO_2 sintetizadas en este trabajo fueron tomados con un Espectrofotómetro UV/VIS Modelo DMS100 marca Varian Intralab, ubicado en la Unidad de Análisis Industrial - Laboratorio de Aguas de la Universidad del Cauca; barriendo un rango de longitud de onda entre 200 y 500 nm, usando cubetas de cuarzo de 1 cm de longitud. Las muestras se dispersaron en agua a una concentración de 0.1 g del polvo en 10 ml de agua destilada y luego la suspensión fue sometida a un tratamiento en ultrasonido durante 30 minutos. Aun así la solución no se tornó totalmente transparente por lo que fue necesario filtrarla. Con la suspensión obtenida se confirmó una nueva muestra con una concentración de 0.1 μl de la solución filtrada en 5ml de agua destilada; ésta solución se tornó transparente lo cual facilitó la toma de los espectros de absorción. La figura 1.10 muestra el espectro para dos muestras de Óxido de Cerio, a pH 2.07 y 0.8.

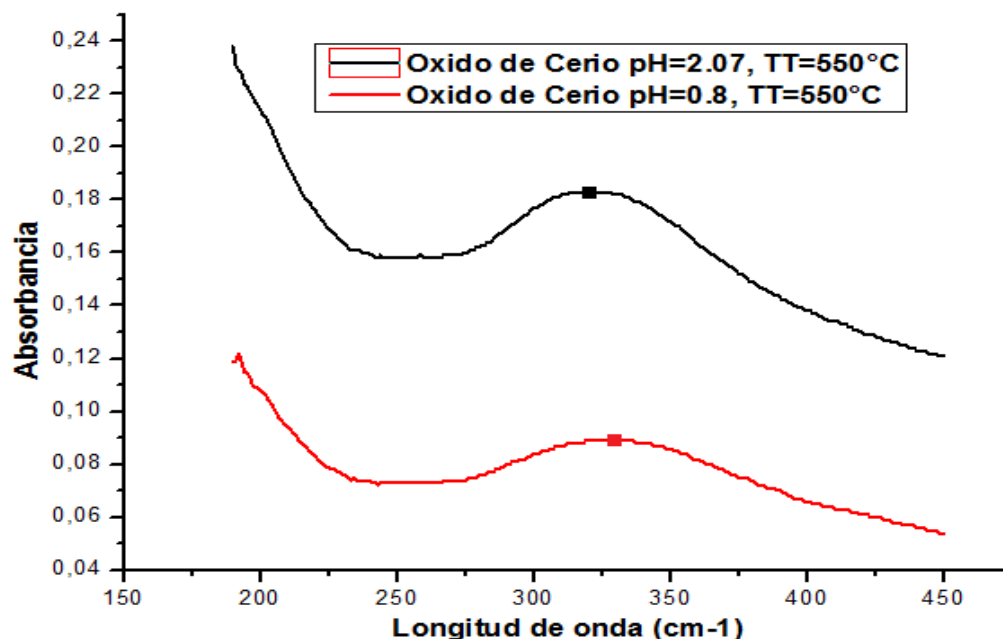


Figura 1.10. Espectros UV de los polvos de Óxido de Cerio obtenidos a diferentes valores de pH y posteriormente tratados térmicamente a 550°C

Las curvas de absorbancia (figura 1.10.) muestran una banda notoria entre 270y 350 nm, con un máximo entre 320 nm y 327 nm, aproximadamente, para las muestras sintetizadas a pH 2 y ~1 respectivamente; éstos valores coinciden con lo reportado en la literatura [35,19]. Para el CeO₂, esta absorción fundamental se debe a una transferencia de carga entre el orbital lleno 2p (O) y el orbital 4f vacío (Ce) [19]. En cuanto al valor del coeficiente de absorción de las partículas de CeO₂, comercial y sintetizadas, no se pudo calcular, debido a que en el proceso de filtrado no se pudo controlar la cantidad de soluto que contiene la solución final.

Los mismos procedimientos de filtrado, con suspensiones con concentraciones similares, se realizaron con los polvos dopados con Calcio y con Itrio. En la figura 1.11.se presentan los espectros de absorción correspondientes a las muestras dopados con Calcio y en ellos se puede observar una banda de absorción desplazada hacia longitudes de onda mayores, ~350 nm (tabla 1.7.)

Tabla 1.7. Ubicación de la banda de absorción en el espectro UV-Vis para el Óxido de Cerio dopado con diferentes concentraciones de Calcio.

% en moles de Calcio	10% mol	15% mol	20% mol
λ (nm)	352	357	359

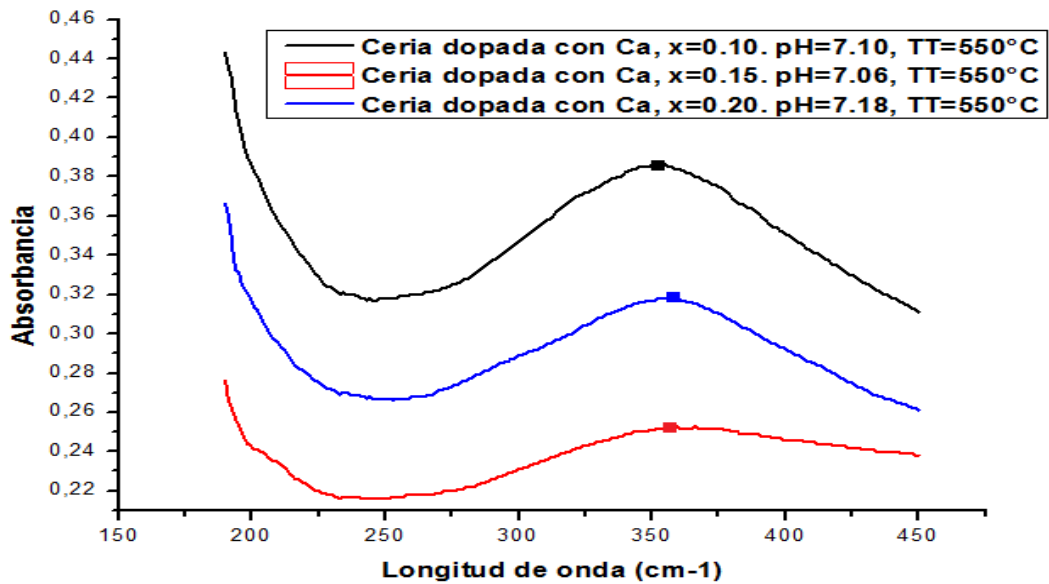


Figura 1.11. Espectros UV-Vis de los polvos de Óxido de Cerio, dopados con diferentes porcentajes de Calcio, tratados térmicamente a 550°C.

En la figura 1.12. se observan los espectros de UV correspondientes a los polvos dopados con Itrio. En este caso no se evidencia claramente la presencia de bandas de absorción, se observa una pequeña absorción por debajo de 350 nm, a diferencia de la notable banda de absorción que presentaron las muestras dopadas con Calcio (figura 1.11.).

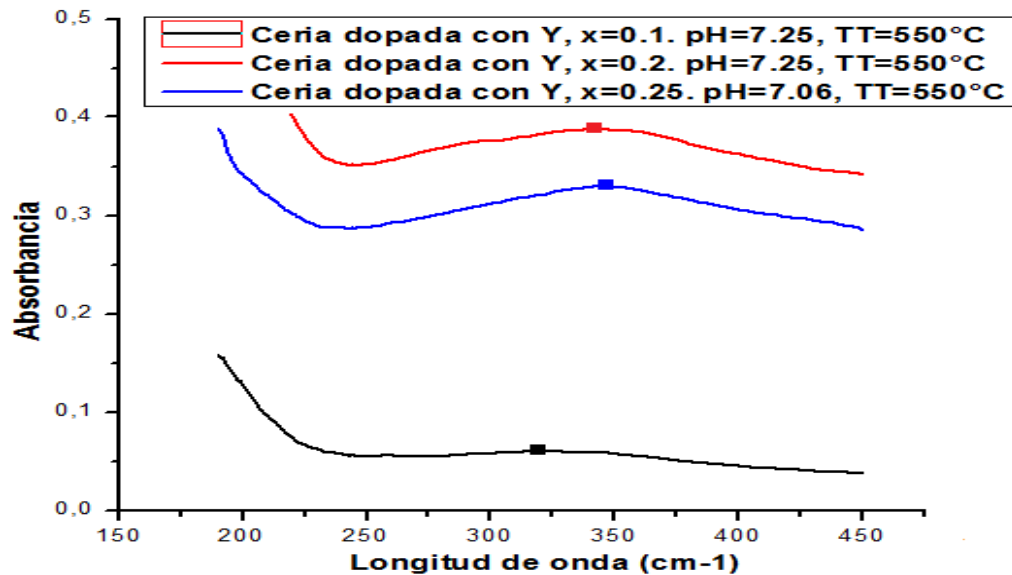


Figura 1.12. Espectros UV de los polvos de Óxido de Cerio dopado con Itrio, obtenidos a diferentes valores de pH del sistema, y tratados térmicamente a 550°C.

Tabla 1.8. Ubicación de las bandas de absorción para el Óxido de Cerio dopado con diferentes concentraciones de Itrio.

% en moles de Itrio	10% mol	20% mol	25% mol
λ (nm)	325	342	344

1.7.3. Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción es un fenómeno característico de las ondas relacionado con su dispersión cuando interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre con todos los tipos de ondas, desde las sonoras hasta las ondas electromagnéticas, como la luz, y también con los rayos X.

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que este tipo de radiación se usa como método para explorar la naturaleza de la estructura atómica o molecular de la materia.

Cuando los rayos X inciden sobre la superficie de un cristal se pueden producir procesos de dispersión al interaccionar la radiación con la materia, generándose un haz difractado solo cuando se satisfacen condiciones geométricas que son expresadas por la ley de Bragg. Cada compuesto sólido presenta un patrón de difracción de rayos X característico lo que a dado origen a una base de datos que reúnen los “difractogramas patrón” de una gran cantidad de compuestos, la base de datos que se puede utilizar para determinar, las fases cristalinas presentes en una muestra desconocida [36].

La estructura cristalina de las muestras puras y dopadas, sintetizadas en este trabajo, fue identificada usando el difractómetro de rayos X - X-Pert Pro X-ray que poseía una fuente de Cu, cuya radiación $K\alpha$ tiene una longitud de onda (λ) de 1.5418740 Å, en una configuración Bragg-Bretano. Las muestras en polvo fueron analizadas en el rango entre 10° y 100°, con un paso de 0.004 y un tiempo por paso de 90 segundos.

La fórmula de Scherrer fue utilizada para obtener el tamaño medio de cristalito, haciendo uso del pico más intenso del difractograma, fórmula dada por la siguiente expresión: [37]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.17)$$

donde τ es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalito, K un factor de forma adimensional, con un valor próximo a la unidad (se utilizó el valor de 0.9 en el presente análisis, valor apropiado para un cristal cúbico), λ la longitud de onda de los rayos X incidentes, β el ancho a la altura media del pico de difracción definido para realizar el análisis, en radianes (también llamado FWHM, por sus siglas en inglés), y θ el ángulo de Bragg. Para determinar las constantes de red se usó el refinamiento tipo Rietveld, con el programa MAUD. Los difractogramas de rayos X correspondientes a las nanopartículas del Óxido de Cerio puro y dopado, sintetizadas en este trabajo, se muestran en la figura 1.13.

Al someter las muestras a un tratamiento térmico de 550 °C, la fase orgánica presente en ellas se eliminó obteniéndose un polvo de color amarillo. Observando la figura 1.13 se ve que los picos de difracción son grandes y corresponden a una estructura cúbica tipo fluorita. Con el aumento de la temperatura de calcinación, el ancho de los picos de difracción disminuyó progresivamente, mientras que el color del polvo cambió gradualmente de amarillo pálido a blanco. No se observó ninguna transición de fase o descomposición de las fases cristalinas presentes en las muestras estequiométricas estudiadas.

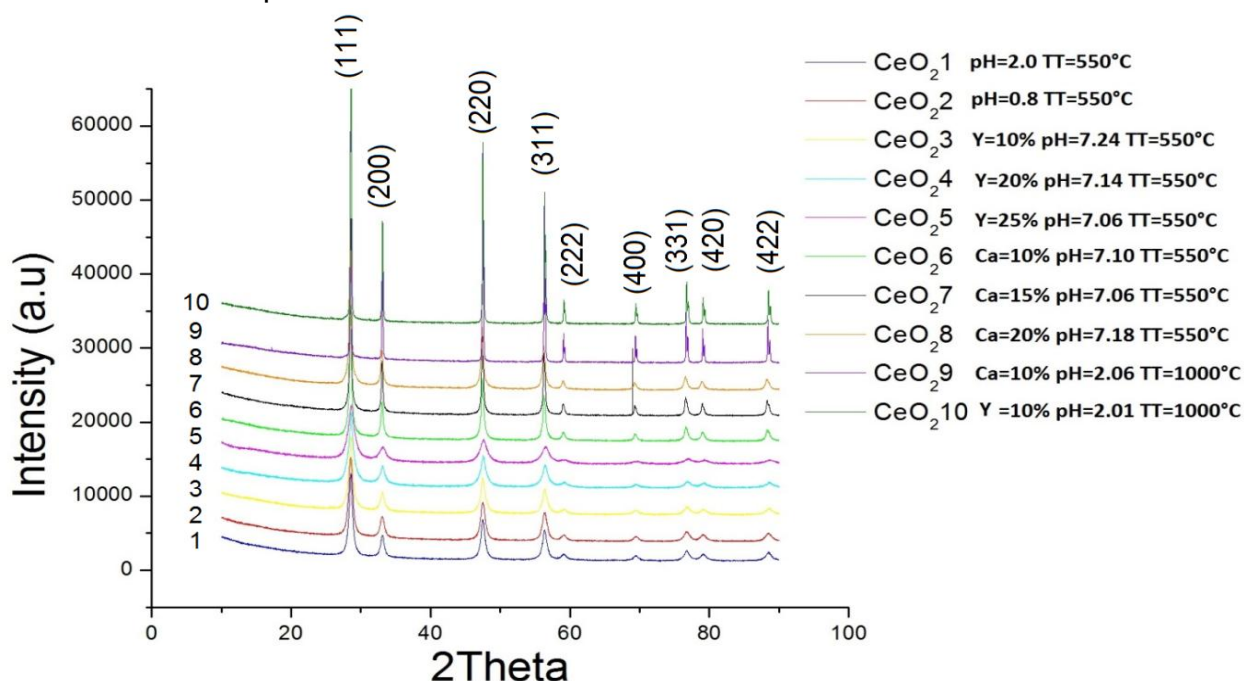


Figura 1.13. Difractogramas de rayos X correspondientes al Óxido de Cerio puro y dopado, con diferentes concentraciones de Itrio y Calcio, tratados térmicamente a 550°C y 1000°C

Con las concentraciones de dopaje que se utilizaron para el Itrio y el Calcio, los difractogramas de las muestras presentan solo los picos característicos del CeO₂,

figura 1.13, correspondientes a una estructura cúbica tipo fluorita. El parámetro de red calculado para las muestras puras fueron: 5.4140615 Å para el CeO₂, sintetizado a pH= 2.0, y 5.4093003 Å para el CeO₂ obtenido a pH~1, siendo el primero el valor más cercano al valor estándar 5.41134 Å (JCPDS 34-0394). La dependencia del parámetro de red del CeO₂, con la concentración de los dopantes de Itrio y Calcio, se indica en la figura 1.14.

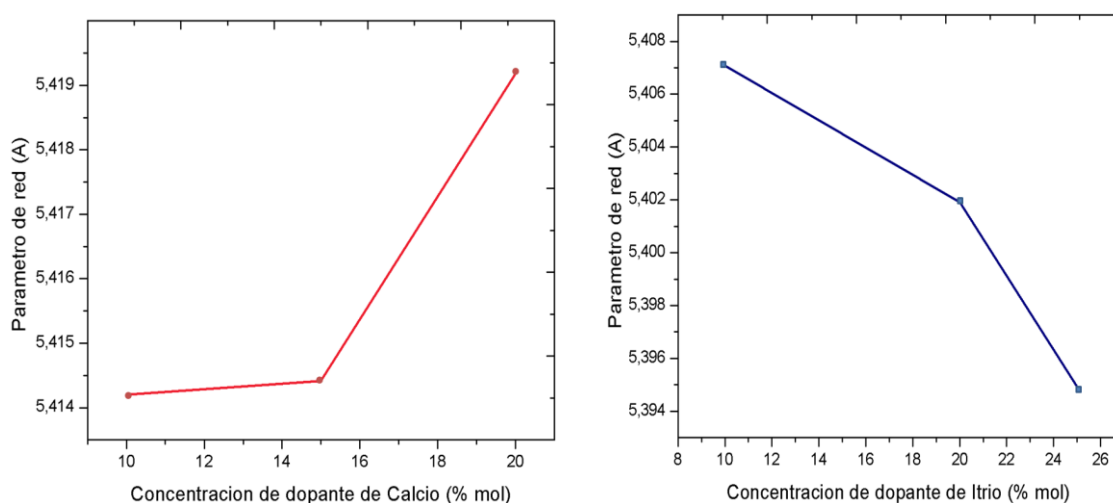


Figura 1.14. Dependencia del parámetro de red del CeO₂ con la concentración de Calcio e Itrio.

Observando la figura 1.14 se ve que el parámetro de red del CeO₂ se incrementa al aumentar la concentración de Calcio y se reduce al aumentar la de Itrio. El incremento del parámetro de red con el aumento en el contenido de Calcio, se puede justificar si se considera que el radio iónico del Ca⁺² (1.12 Å) es más grande que el del Ce⁺⁴ (0.97 Å); por el contrario, la reducción con el aumento del contenido de Itrio es debido a que el radio iónico del Itrio (0.90 Å) es menor al del Cerio [38]. Esta dependencia del parámetro de red, con la concentración de dopante, indica claramente que se conformaron soluciones sólidas sustitucionales entre el Óxido de Cerio y los iones de Itrio y Calcio, donde los iones dopantes ocuparon los lugares de los iones de Ce⁺⁴.

Cálculos realizados usando la fórmula de Scherrer mostraron que los cristalitas tenían dimensiones del orden de los Ångström; los tamaños de los cristalitas para la Ceria sin dopar fueron de 2.10 Å y 2.47 Å, para valores del pH de síntesis de ~1 y 2.0, respectivamente. La variación del tamaño de cristalito medio calculado utilizando los resultados de DRX, para distintas concentraciones de Calcio e Itrio, se presentan en la figura 1.15.

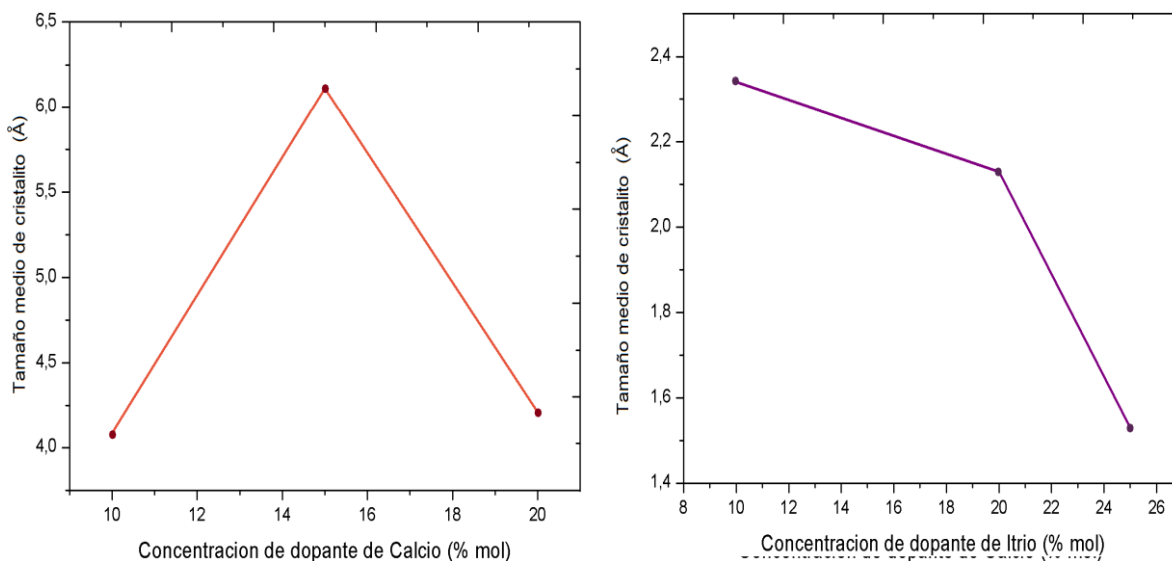


Figura 1.15. Dependencia del tamaño de cristalito medio del CeO_2 , para diferentes concentraciones de Calcio e Itrio, calculado utilizando la fórmula de Scherrer.

Observando la figura 1.15, no es evidente para el sistema $\text{CeO}_2\text{-Ca}$ una tendencia de variación del tamaño de cristalito con el aumento en la concentración del dopante, mientras que en el sistema $\text{CeO}_2\text{-Y}$, al aumentar la concentración de Itrio, disminuyó el tamaño de cristalito.

1.7.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden magnificar la imagen de un objeto hasta un millón de veces y es por esto que con ésta técnica se puede obtener información sobre la naturaleza física y química de los sólidos, principalmente determinar el tamaño y la morfología de las partículas de polvo, así como la microestructura de láminas delgadas, pequeñas partículas, células, y bacterias, además se puede tener información sobre el deterioro de los materiales, entre otras posibles aplicaciones [36].

En este trabajo se utilizó MET para determinar el tamaño y la morfología de las partículas de las muestras obtenidas, utilizando para ello el microscopio Jeol JEM1200EX electrón microscope de la unidad de microscopía electrónica, UME, de la Universidad del Cauca.

En la figura 1.16 se presentan imágenes de TEM del CeO_2 sin dopar, sintetizado por Pechini, a distintos valores de pH de síntesis. A pesar de que en la preparación de las muestras éstas fueron sometidas a ultrasonido, las imágenes muestran que las partículas tienden a aglomerarse. De manera natural, las

nanopartículas tienden a aglomerarse. Una razón que puede justificar este comportamiento es que la aglomeración es una configuración más estable desde el punto de vista energético. Por otro lado, el aumento en el valor del pH de síntesis causa una reducción en el tamaño de partícula, siendo éste entre 10 y 20 nm; hay que destacar una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula para el Óxido de Cerio sintetizado a pH=2 (figura 1.16.b), con partículas menores a 10 nm.

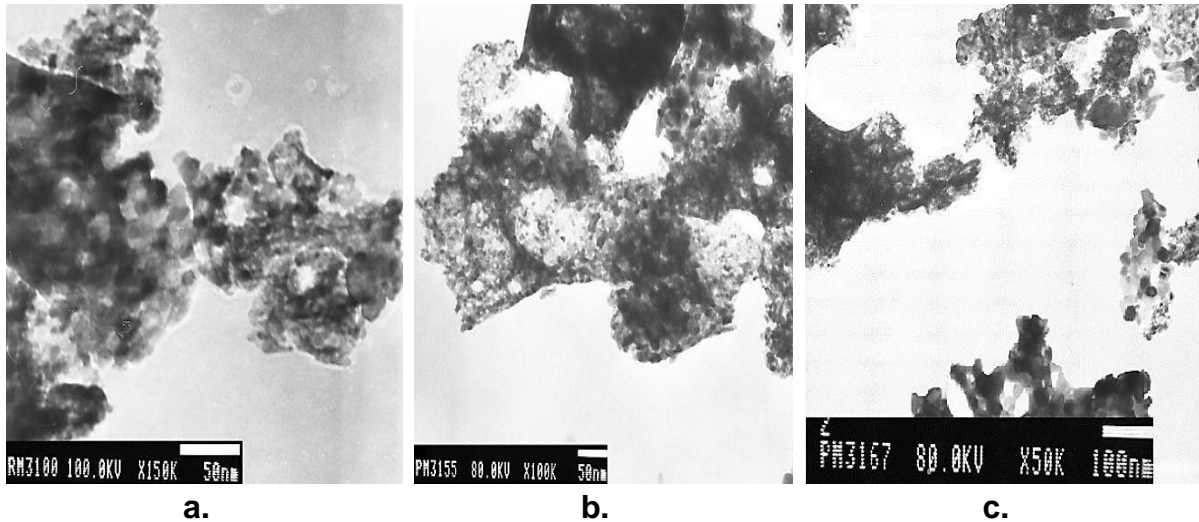


Figura 1.16. Imágenes tomadas con MET de los polvos cerámicos de CeO₂ sintetizados por el método Pechini, utilizando como precursor Nitrato Pentahidratado de Cerio, a los valores de pH de: (a) ~ 1, (b) 2.0 y (c) 7.04 y tratadas térmicamente a 550 °C.

En la figura 1.17 se presentan imágenes obtenidas con MET del CeO₂dopado con Calcio, sintetizado por Pechini a pH=7.01. Se destaca en estas muestras una mayor homogeneidad en el tamaño y la forma de las partículas, con partículas de aproximadamente 10 nm y forma esferoidal; es evidente la aglomeración de las mismas.

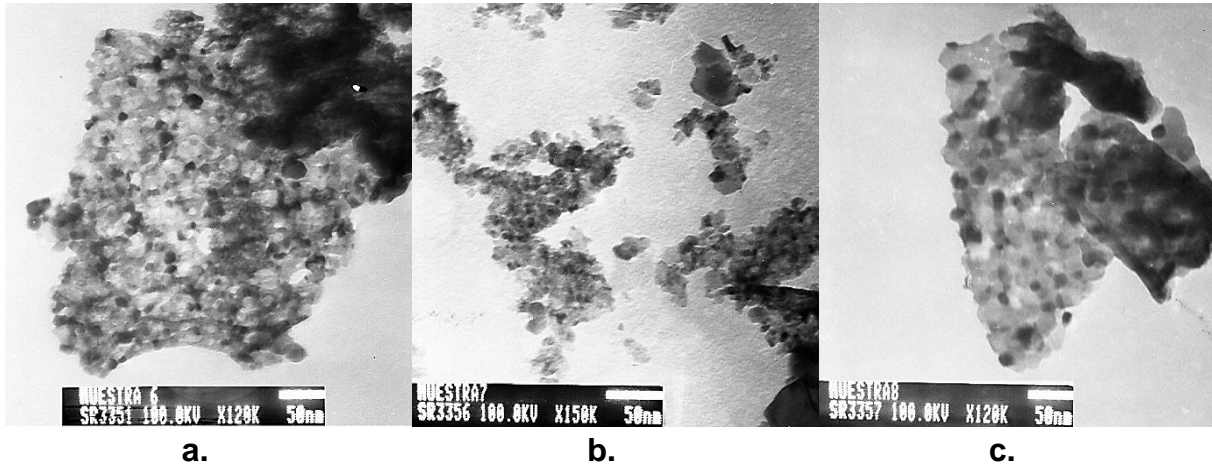


Figura 1.17. Imágenes tomadas con MET de las partículas que conforman los polvos cerámicos del sistema $Ca_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$, sintetizados por el método Pechini, con concentraciones de Calcio de: (a) $x=0.1$, (b) $x=0.15$ y (c) $x=0.2$, tratadas térmicamente a $550\text{ }^\circ\text{C}$

En la Figura 1.18 se muestran imágenes obtenidas con MET del CeO_2 dopado con Itrio, sintetizado por Pechini a $pH=7.06$. Es de notar una buena homogeneidad en el tamaño de partícula, con partículas de aproximadamente 20 nm, bastante aglomeradas.

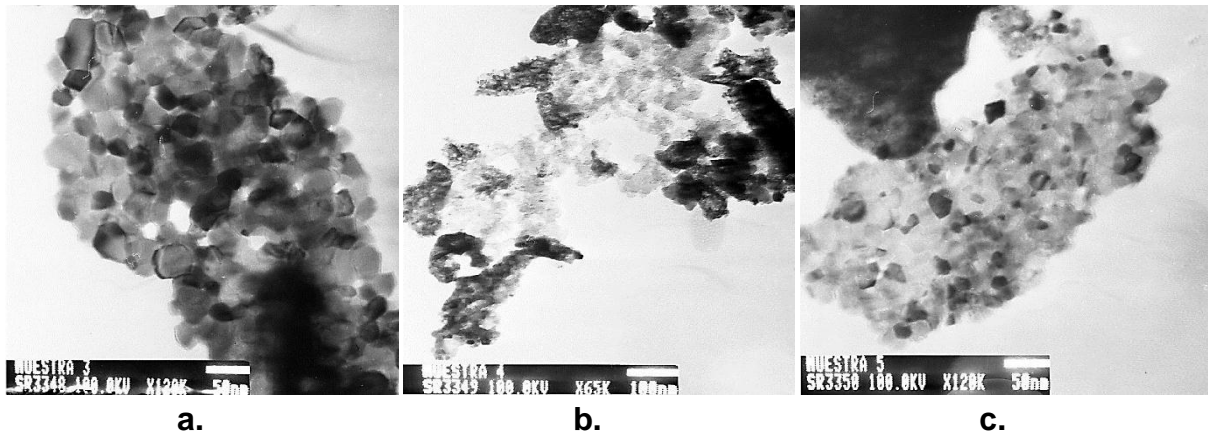


Figura 1.18. Imágenes tomadas con MET de las partículas que conforman los polvos cerámicos del sistema $Y_xCe_{1-x}O_{2-x}$, sintetizados por el método Pechini, con concentraciones de Itrio de: a) $x=0.1$, b) $x=0.2$ y c) $x=0.25$, tratadas térmicamente a $550\text{ }^\circ\text{C}$

Las diferentes muestras de Dióxido de Cerio dopado, presentaron un tamaño de partícula mayor al de la Ceria pura, y esto puede corresponder, además del efecto del dopante, a valores de pH altos en el proceso de síntesis, notándose que la distribución del tamaño es más homogéneo en las partículas dopadas que en las partículas sin dopar.

1.8 Conclusiones.

De los resultados obtenidos se puede concluir que el proceso más adecuado para obtener el material deseado es considerar la disolución de los precursores en agua y llevarlos a un pH de aproximadamente 2. La incorporación de los dopantes Ca e Y al CeO_2 , en los porcentajes indicados, dio origen a soluciones sólidas estables cuyas estructuras presentaron cambios en su parámetro de red (aumento para el Ca y disminución para el Y, al aumentar el porcentaje de los mismos en el óxido), tamaño de cristalito (con una tendencia no muy bien definida para el Ca y con reducción para el caso del Y, al aumentar la cantidad de dopante) y, por lo tanto, pequeños desplazamientos de los picos en los difractogramas correspondientes, dependiendo de la naturaleza del dopante. En los difractogramas no se observaron picos asociados a otros compuestos que se habrían podido formar por la reacción de los dopantes y la Ceria. La formación de estas soluciones sólidas también se pudo evidenciar en los espectros IR, al realizar la deconvolución de los mismos en el rango de los $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$; la incorporación del Ca o del Y en la estructura de la Ceria ocasiono desplazamientos y aumentos en las intensidades de las bandas poniendo en evidencia la posibilidad de usar la espectroscopia IR para estudiar y controlar la formación de soluciones sólidas.

Haciendo uso de la metodología de filtrado de soluciones, para obtener los espectros UV-visible, aunque hay que optimizarla permitió obtener valores confiables y reproducibles sobre las bandas de absorción correspondientes al CeO_2 y a la Ceria dopada. Para el caso de la Ceria pura, considerando los valores de pH de síntesis empleados, se encontraron máximos de absorción entre 320 y 327 nm. Al incorporarle dopantes, la ubicación de estos máximos cambio: para el caso del calcio, estos se desplazaron a valores mayores, entre 352 y 359 nm al incrementar el porcentaje de Ca, y para las muestras con itrio, estos máximos se ubicaron entre 325 y 344 al aumentar el porcentaje de Y.

La Microscopia Electrónica de Transmisión indicó que el aumento del pH de síntesis, ocasionó una reducción en el tamaño de cristalito, cuyos valores se encontraban entre 10 a 20 nm; por otro lado, se observó una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula en el CeO_2 sintetizado a $\text{pH}=2$. Al dopar el CeO_2 con Calcio o Itrio, a $\text{pH}=7.01$, se obtuvo una mayor homogeneidad en el tamaño y forma de partícula, con partículas de aproximadamente 10 nm, y forma esferoidal, para el Calcio y 20 nm para el Itrio.

1.9. Referencias.

- [1] FERGUS, W. J., HUI, R., LI, X., WILKINSON, D., ZHANG, J., "SOLID OXIDE FUEL CELLS - Materials properties and performance", CRC Press, New York, pp. 1-283, (2009).
- [2] COLL, D.P., "Materiales nanoestructurados a base de Ceria para pilas de combustible: propiedades de transporte iónico y electrónico", Servicio de Publicaciones, Universidad de la Laguna, tesis doctoral, 281 páginas, (2005)
- [3] MEGHAN, S., "Interaction of carbon monoxide with partially reduced ceria-zirconia supported catalysts", Tesis doctoral, 147 páginas, (2008).
- [4] SINGHAL, S. C., KENDALL, K., "High temperature: Solid oxide fuel cells", Elsevier, Amsterdam, pp. 83-94, (2009).
- [5] IKUMA, Y., OKAMURA, N., KANAGAWA, E. S., "Lattice Parameter and Defect Structure of Cerium Oxide Doped with Neodymium", Instituto de Kanagawa, Japón, pp. 179, (2002).
- [6] SAJITH, V., SOBHAN, C. B., PETERSON, G. P., "Investigaciones experimentales sobre los efectos de los aditivos de combustible de nanopartículas de Óxido de Cerio en biodiesel". Vol. 2010, CSIC, 6 páginas, (2010).
- [7] JUNG, H., KITTELSON, D. B., ZACHARIAH, M. R., "The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation". Vol. 142, Combustion and Flame, USA, pp. 276-288, (2005).
- [8] MONDRAGON, R. "Celdas de combustible de Óxido Sólido". Vol. 72, CONCYTEG, pp. 647-661, (2011).
- [9] BAMFORD, C.H., TIPPER, C.F.H., "Comprehensive chemical kinetics". Vol. 22, Elsevier, Netherlands, pp. 15-17, (1980).
- [10] BAUTISTA, J.H., APERADOR, W., PEÑA, G., "Caracterización de recubrimientos sintetizados por el método de los precursores poliméricos". Vol. 16-31, TECNURA, pp. 45-53, (2012).
- [11] M. P. Pechini, US Patent No. 3, 330,697 (11 July 1967).
- [12] M. A. VARGAS, Y. FRANCO, Y. OCHOA, Y. ORTEGÓN, J. E. RODRIGUEZ PAEZ., "TiO₂ sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini): Estructura de la resina intermedia", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 50.5, pp. 267-272, (2011).

- [13] KIM, D. J., "Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in Fluorite-Structure MO_2 oxide ($\text{M}=\text{Hf}^{4+}$, Zr^{4+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+}) solid solutions". Vol. 72, Journal of the American Ceramic Society. Michigan, pp. 1415, (1989).
- [14] INABA, H., TAGAWA, H., "Solid State Ionics". Vol.83, Elsevier, Japón, pp. 6-16, (1996).
- [15] GUANGCHUAN, L., XIAOKE, Z., XIUQIN, O., "Effect of doping Sm_2O_3 and CaO on propieties of CeO_2 based electrolyte". Vol. 25. Journal of Rare Earths.China, pp. 271, (2007).
- [16] ARAI, H., KUNISAKI, T., SHIMIZU, Y., SEIYAMA, T., "Electrical properties of Calcia-doped Ceria with oxygen ion conduction". Vol. 20. Solid State Ionics, Japón, pp. 241, (1986).
- [17] TULLER, H. L., NOWICK, A. S., "Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte". Vol. 122. Journal of The Electrochemical Society. New York, pp. 255, (1975).
- [18] TULLER, H. L., NOWICK, A. S., "Defect Structure and Electrical Properties of Nonstoichiometric CeO_2 Single Crystals". Vol.126. Journal of The Electrochemical Society. New York, pp. 209, (1979).
- [19] TRUFFAULT, L., HAREL, V., PINEAU, A., "Application of nanostructured Ca doped CeO_2 for ultraviolet filtration". Vol. 45. Materials Research Bulletin. Francia, pp. 527, (2010)
- [20] BLUMENTHAL, R. N., BRUGNER, F. S., GARNIER, J. E., "The Electrical Conductivity of CaO -Doped Nonstoichiometric Cerium Dioxide from 700° to 1500°C". Vol.120. Journal of the Electrochemical Society, Wisconsin, pp. 1230, (1967).
- [21] BALAZS, G. B., GLASS, R. S., "AC impedance studies of rare earth oxide doped Ceria". Vol.76. Solid State Ionics, California, pp. 155, (1995).
- [22] WANG, D. Y., PARK, D.S., GRIFFITH, J., NOWICK, A.S., "Oxygen-ion conductivity and defect interactions in Ytria-doped Ceria". Vol.2. Solid State Ionics, New York, pp. 95, (1981).
- [23] OU, R. D., MORI, T., YE, F., TAKAHASHI, M., ZOU, J., DRENNAN, J., "Microstructures and electrolytic properties of Yttrium-doped Ceria electrolytes: Dopant concentration and grain size dependences". Vol.54. Acta Materialia, Japón, pp. 3737, (2006).

- [24] CECIL, E. "Microscopia Electrónica". Editorial Ediciones Urmo. McGraw- Hill, Barcelona, pp 23-55, 203-266, 315-370, (1970).
- [25] WANG, T., SUN, D-C., "Preparation and characterization of nanometer-scale powders ceria by electrochemical deposition method", Vol.43, Materials Research Bulletin, China, pp. 1754–1760, (2008).
- [26] ANDREESCU, D., MATIJEVIC, E., GOIA, D. V., "Formation of uniform colloidal ceria in polyol", Vol.291, Colloids and Surfaces A, USA, pp. 93-100, (2006).
- [27] LIU, L., ZHAO, Z., WANG, J., XU, C., DUAN, A., JIANG, G., YANG, Q., "The highly active catalysts of nanometric CeO₂-supported cobalt oxides for soot combustion", Vol. 84, Applied Catalysis B, China, pp. 185-195, (2008).
- [28] REDDY, B. M., KHAN, A., "Structural Characterization of CeO₂-MO₂(M=Si⁴⁺, Ti⁴⁺, and Zr⁴⁺) Mixed Oxides by Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Other Techniques", Vol. 107, The Journal of Physical Chemistry B, India, pp. 11475-11484, (2003).
- [29] PHOKA, S., LAOKUL, P., SWATSITANG, E., PROMARAK, V., SERAPHIN, S., MAENSIRI, S., "Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route", Vol. 115, Materials Chemistry and Physics, Thailandia, pp. 423-428, (2009).
- [30] WANG, S., GU, F., LI, C., CAO, H., "Shape-controlled synthesis of CeOHCO₃ and CeO₂ microstructures", Vol. 307, Journal of Crystal Growth, China, pp. 386-394, (2007).
- [31] VANTOMME, A. L., YUAN, Z. Y., DU, G., SU, B-L., "Surfactant-Assisted Large-Scale Preparation of Crystalline CeO₂ Nanorods", Vol. 21, Langmuir, Bélgica, pp. 1132-1135, (2005).
- [32] LI, X., LI, J-G., HUO, D., XIU, Z., SUN, X., "Facile Synthesis under Near-Atmospheric Conditions and Physicochemical Properties of Hairy CeO₂ nanocrystallines." , Vol. 113, The Journal of Physical Chemistry C, Japón, pp. 1806-1811, (2009).
- [33] Estructura de Macromoléculas, Departamento de Química –Física, Universidad de Granada OLM, Espectroscopia Ultravioleta/Visible. UV, pp. 200.
- [34] SKOOG, A., WEST, M. D., HOLLER, F., "Fundamentos de Química Analítica", Vol. 2, Editorial Reverte, Barcelona, pp. 564, (2001).

- [35] CHELLIAH, M., RAYAPPAN, J. B. B., KRISHNAN, U. M., "Synthesis and Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydroxide Mediated Approach" *Journal of Applied Sciences, India*, pp. 1734 – 1737, (2012).
- [36] SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., HOLLER, F. J., "Principios de análisis instrumental", Quinta edición, McGraw Hill, Madrid, pp. 291-317, (2001).
- [37] SHARMA, A., BHATTACHARYA, S., DAS, S., DAS, K., "RX-Synthesis of Nanocrystalline Cerium Oxide by both Solid and Liquid Processing"
- [38] "Revised Effective Ionic Radio and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", Vol. 2, IACSIT Press, Singapore, pp. 11-14, (2011).
- [39] LITTLE, L. H., "Infrared spectra of adsorbed species", Academic Press, London, pp. 67-83, (1966).

CAPITULO 2. PROCESO CONFORMADO DE LA PELÍCULA DE CeO₂.

2.1. Obtención de recubrimientos cerámicos

Si se consideran las diversas aplicaciones tecnológicas del CeO₂, entre ellas como conductor iónico o sensor de gases, la presentación de los dispositivos es muy diversa tanto en 'bulk' (material denso) o como recubrimiento (película delgada o gruesa). Esta segunda forma de presentación, conformado, es la de interés para este trabajo.

Para la conformación de recubrimientos, películas gruesas o delgadas, se pueden utilizar diversos métodos físicos y químicos, cuyas características se indican a continuación.

2.1.1. Métodos Físicos

En los métodos físicos la película se forma sobre un sustrato a través de procesos de nucleación y crecimiento, en los que también intervienen fenómenos de adhesión químico y electrostático. Entre los métodos físicos de interés, para obtener recubrimientos, se encuentran los métodos de pulverización catódica (Sputtering) y de Evaporación al vacío.

Método de Pulverización Catódica (Sputtering): La pulverización catódica (o por su designación en inglés: Sputtering) es un proceso físico en el que se produce la evaporización de los átomos de un material sólido, denominado "blanco" ("target" en inglés), mediante el bombardeo de éste con iones energéticos, normalmente de argón, los cuales conforman un plasma iónico. Este es un proceso muy utilizado para formar películas delgadas sobre diversos materiales y como técnica de grabado así como de análisis.

En la pulverización catódica es muy importante el intercambio de cantidad de movimiento entre los iones energéticos y los átomos del material, debido a las colisiones que estos experimentan. Los iones del plasma golpean la agrupación de átomos densamente empaquetados que conforman el blanco. Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia el interior de la agrupación, colisiones posteriores pueden ocasionar que algunos de los átomos, cerca de la superficie, sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie, por los iones incidente es el rendimiento de pulverización ("Sputter yield" en inglés) y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco, así como la energía de enlace del sólido [1]

Evaporación al vacío: Es otro método de deposición física, en fase vapor, que se utiliza en las industrias de semiconductores, microelectrónica y óptica. La técnica consiste en obtener una presión, dentro de la cámara de vacío, con valores inferiores a 10^{-5} Torr, para luego calentar el material que se desea evaporar y producir un flujo de vapor que se deposite en la superficie del material utilizado como sustrato. El material que se va a evaporar es por lo general calentado hasta el punto donde su presión de vapor es lo suficientemente elevada como para producir un flujo de átomos o iones de varios Ångströms por segundo; para ello se utiliza un calentador eléctrico resistivo o el material es bombardeado utilizando un haz de electrones de alto voltaje [2].

2.1.2. Métodos Químicos

En los métodos químicos se favorece la reacción de gases o vapores, que contienen los átomos de interés, sobre la superficie del sustrato, entre ellos se destacan los métodos de deposición catódica (obtención de películas metálicas), oxidación anódica (obtención de películas de óxido), el método CVD (Chemical Vapour Deposition) y Oxidación térmica [3].

Deposición Catódica: Dos electrodos son sumergidos en un baño que contiene una solución electrolítica. Al aplicar una diferencia de potencial, entre los electrodos, los iones metálicos en disolución se depositarían sobre el cátodo; para mantener la electro-neutralidad, el metal anódico se disolvería progresivamente en el sistema.

Deposición anódica: Un ánodo metálico es sumergido en una disolución electrolítica ácida. Los iones de oxígeno son atraídos por el ánodo formándose una capa de fina de óxido (por ejemplo de A_2O_3); si se aumenta la diferencia de potencial, se favorece el fenómeno de difusión y por lo tanto el crecimiento y espesor de la película.

Oxidación Térmica: Las películas que se pueden conformar utilizando esta técnica son compuestos resultantes de la oxidación, a alta temperatura en presencia de aire, del material de partida.

Método CVD: Este método se basa en los principios de las reacciones en fase vapor, principalmente las que se favorecen térmicamente. Para propiciar estos procesos, uno o diversos compuestos moleculares volátiles se condicionan transformando las moléculas gaseosas (precursores) en un nuevo compuesto que se depositaría (en algunas ocasiones epitaxialmente) sobre la superficie de un

sustrato, formando una película. Éste método es adecuado para conformar películas delgadas, muy puras, de semiconductores. [3]

“Screen Printing”: Este método es de gran interés para la preparación de películas, por su bajo costo y porque permite recubrir grandes áreas. El método consiste en depositar una tinta sobre un sustrato, tinta que contiene el sólido de interés, por ejemplo un pigmento suspendido en un solvente, aceite o acrílico. En algunas ocasiones se requiere la adición de un disolvente (Trementina o Varsol por ejemplo), para mejorar las características reológicas de la tinta y por lo tanto la adherencia de la misma al sustrato. Como en la mayoría de las técnicas de deposición de películas, es importante realizar una muy cuidadosa limpieza previa al sustrato para luego depositar, sobre él, la tinta con un pincel o un aerógrafo, sobre toda la superficie de este. [4]

2.2. Obtención de las tintas de Dióxido de Cerio y conformación de las películas.

La tecnología para la obtención de películas delgadas y gruesas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años. Este avance se ha debido, en primer lugar, a la necesidad de fabricar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. El rápido avance en la producción de dispositivos electrónicos en estado sólido no hubiera sido posible sin el desarrollo de unos nuevos procesos de deposición de películas, mediante las cuales se consigue obtener láminas de muy alta calidad y excelentes características. Otro factor favorable lo constituye el mayor y mejor conocimiento de la física y de la química de las películas, superficies, interfases y microestructuras, apoyado también por el avance en la instrumentación analítica [3]

La obtención de películas es importante si se considera que estos dispositivos se utilizan para mejorar la funcionalidad de los computadores y para la microelectrónica, basados todos ellos en materiales cuya conformación se realiza por deposición en película (tecnología plana).

Para la fabricación de películas por ‘Screen Printing’, inicialmente se conformó una suspensión estable teniendo en cuenta las propiedades físicas de los solventes: Varsol, Etanol, Tinner y Acetona; la obtención de estas tintas estables, con un porcentaje de $\sim 70\%$ en sólidos, por el método de barbotina cerámica [4], permitió contar con una pintura con excelentes propiedades reológicas y que fue la que se

usó para conformar las películas. El Óxido de Cerio no se disolvió en ninguno de los solventes empleados (Figura 2.1.), y para evitar su sedimentación se usó un defloculante, el Poli-Acrilato de Amonio (PAA), presentándose el mejor comportamiento reológico en la suspensión con Acetona.

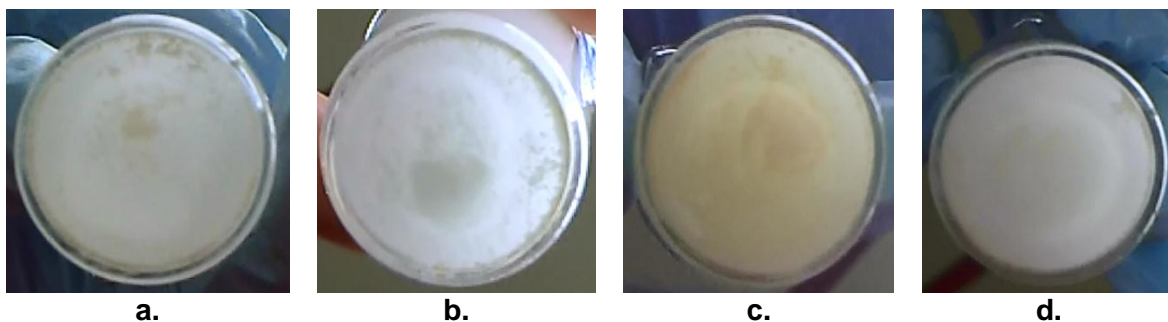


Figura 2.1. Disoluciones de Óxido de Cerio en (a) varsol (b) etanol (c) tinner (d) acetona.

Con base en estos resultados, se mezcló 6 g de Óxido de Cerio sintetizado (puro y dopado con Calcio o con Itrio) en 17.84 ml de Acetona (Chem Alert 99.7%), conteniendo un 70% en sólidos. Con la solución en agitación constante, a 200 RPM, se adicionó el PAA a una velocidad de 2 gotas/min, durante 3 h. Una vez evaporada la acetona se obtuvo una masa de consistencia gomosa, soluble en agua, a cual se le agregó 8 ml de agua para obtener la tinta, con una viscosidad apropiada. Esta tinta se depositó sobre un sustrato de Alúmina usando un aerógrafo Paasche. El recubrimiento obtenido se sometió a tratamiento térmico, a 300°C por 3 horas en un horno convencional, después de la aplicación de 15 capas. Las películas, finalmente, se sinterizaron en un horno (Carbolite) en un rango de 1240 a 1400°C durante 3h (figura 2.2), dependiendo del dopante, tal como se indica en la tabla 2.1.

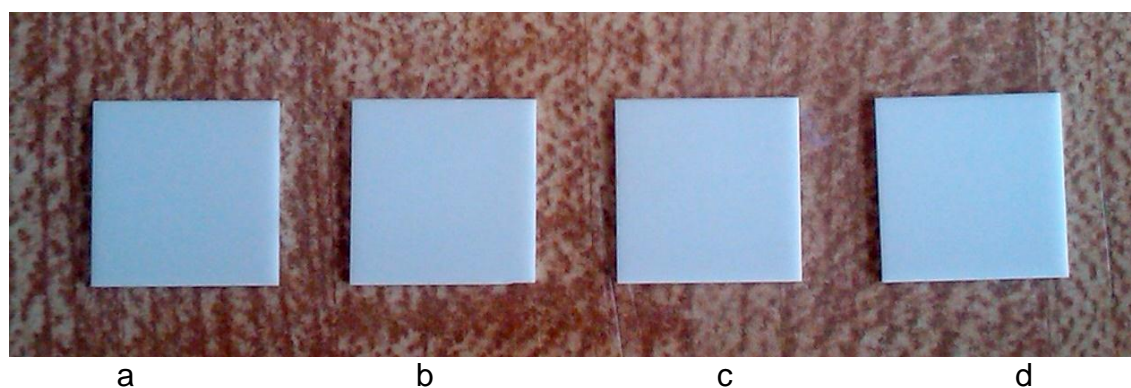


Figura 2.2. Fotografía de las películas de Dióxido de Cerio, a) Comercial, sinterizada a 1400°C, b) pura, sintetizada a 1350°C, c) dopada con Calcio, sintetizada a 1280°C, d) dopada con Itrio, sintetizada a 1240°C.

Tabla 2.1. Temperaturas de Sinterización empleadas para conformar películas de Óxido de Cerio puro y dopado.

Muestra	Temperatura de Sinterización
Ceria Comercial sin dopar	1400°C
Ceria sintetizada	1350°C
Ceria dopada con Calcio	1280°C
Ceria dopada con Itrio	1240°C

2.3. Caracterización Reológica de la tinta.

La reología es una disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y flujo de la materia o, más precisamente de los fluidos, al someter los sistemas a la acción de ciertos esfuerzos. La palabra reología proviene del griego $\rho\epsilon\iota\nu$ la cual significa fluir [5].

A pesar de que la reología podría cubrir todo lo relacionado con los comportamientos de un fluido en la industria aeronáutica, mecánica de fluidos e inclusive en la mecánica de sólidos, el objetivo de la reología está restringido a la observación del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones muy sencillas. Por medio de la observación y del conocimiento en el campo de deformación aplicado específico, se puede, en muchos casos, desarrollar una relación constitutiva o modelo matemático que permite obtener, en principio, las funciones o propiedades que caracterizan el material.

Las funciones de los materiales y las relaciones constitutivas tienen varios usos en la práctica, dependiendo del objetivo del estudio para cada tipo de material. En tal sentido pueden distinguirse dos objetivos principales:

1. Predecir el comportamiento macroscópico del fluido bajo las condiciones del proceso, para lo cual se hace uso de las relaciones constitutivas y de las “funciones materiales”.
2. Estudiar de manera indirecta la microestructura del fluido y evaluar el efecto de varios factores sobre dicha microestructura. Para esto se comparan las “funciones materiales” y las propiedades reológicas.

Los fluidos que son de interés para la reología presentan una gama de comportamientos que van desde el viscoso newtoniano hasta el sólido elástico de

Hooke. Dentro de esta categorización pueden considerarse innumerables materiales tales como el yogurt, la mayonesa, la sangre, las pinturas, las grasas y muchos otros más [6].

- **Fluidos.**

Se considera fluido a toda porción de materia capaz de deformarse continuamente cuando es sujeta a un esfuerzo o carga, a diferencia de los sólidos, los cuales o no se deforman o sólo se deforman hasta cierto punto. Son fluidos todos los líquidos, los gases y otras sustancias de composición más compleja, tales como las emulsiones y suspensiones, las pastas y los polímeros fundidos, entre otros. El chicle, la masilla, la masa de pan pudieran también clasificarse como fluidos, aunque algunos podrían argumentar que son sólidos deformables.

En realidad, el clasificar una sustancia como fluido o sólido deformable no es muy fácil, en muchos casos; frecuentemente, sólo se puede hablar del grado en que un fluido se acerca a uno u otro tipo de comportamiento [5].

En tal sentido, el comportamiento de los fluidos se puede acotar entre dos extremos: el comportamiento viscoso Newtoniano, uno de los extremos, y el comportamiento elástico de Hooke, el otro extremo; es justamente el comportamiento de la sustancia dentro de este intervalo el que es de interés para la reología.

Los fluidos newtonianos presentan una relación lineal entre la magnitud del esfuerzo cortante (τ) y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), lo que lleva a considerar que la sustancia correspondiente posee una viscosidad (η) constante para diferentes velocidades de corte; cuando la materia no presenta tal característica se le denomina fluido no newtoniano [6].

Muchos modelos se han propuesto para describir el comportamiento de las propiedades de flujo de las sustancias (ver tabla 2.2) y se ha encontrado que no es posible que un único modelo correlacione satisfactoriamente el comportamiento de una determinada sustancia en un amplio intervalo de valores del esfuerzo de cizalla. A pesar de ello, estos modelos son útiles para correlacionar el comportamiento de una gran cantidad de sustancias, datos que se encuentran comúnmente en la bibliografía, pudiendo explicar el comportamiento newtoniano, dilatante y pseudoplástico, entre otros, de diversas sustancias [6].

Tabla 2.2. Principales modelos matemáticos para fluidos en los que se relacionan el esfuerzo cortante (τ), la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), k el índice de consistencia, n el índice de comportamiento del fluido y η la viscosidad

Ley de Newton	$\tau = \eta\dot{\gamma}$
Modelo para plásticos de Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}$
Ley de la potencia o de Ostwald	$\tau = k(\dot{\gamma})^n$

La caracterización reológica de la tinta de Óxido de Cerio obtenida, utilizando la metodología descrita anteriormente, se realizó empleando un Reómetro Rotacional TA Instruments Modelo AR1500ex, con una celda para líquidos de un volumen de 25 ml, equipo que se encuentra en el Laboratorio de Reología y Empaques de la Universidad del Cauca. La Figura 2.3. muestra una curva de esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación correspondiente a la tinta obtenida de Óxido de Cerio, donde se observa que la suspensión presenta un comportamiento de fluido no newtoniano, tipo Ostwald, donde la resistencia a fluir aumenta con el incremento de la velocidad de corte; el comportamiento que presenta la tinta coincide con el de los fluidos dilatantes.

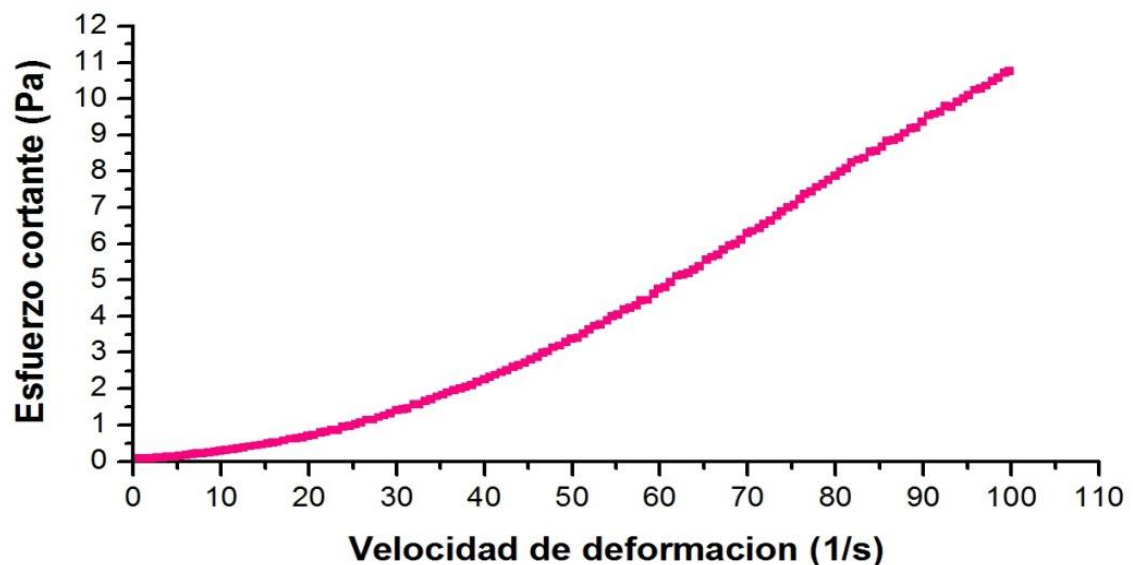


Figura 2.3. Curva de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación de la tinta de Óxido de Cerio conformada en este trabajo.

Este comportamiento de la tinta de Ceria puede ser representado por medio de la ecuación de Ostwald:

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (2.1)$$

Donde τ es el esfuerzo cortante, $\dot{\gamma}$ la velocidad de deformación, k el índice de consistencia y n es el índice de comportamiento del fluido. Para determinar los

valores de índice de consistencia e índice de comportamiento del fluido se aplicó una línea de “tendencia de potencias”, lográndose una adecuada linealización de la ecuación 2.1 con los valores de $k=0.0048$ y $n = 1.67$, tal que el coeficiente de correlación (r^2) fue de 0.99 (ver Figura 2.4), confirmándose con estos valores que la tinta es un fluido dilatante, debido a que n determina precisamente el modo en que se desarrolla el flujo, así que cuando $n>1$ la resistencia a fluir aumenta con un aumento de la velocidad de corte.

$$\log(\tau) = \log(k) + n \log(\dot{\gamma}) \quad (2.2)$$

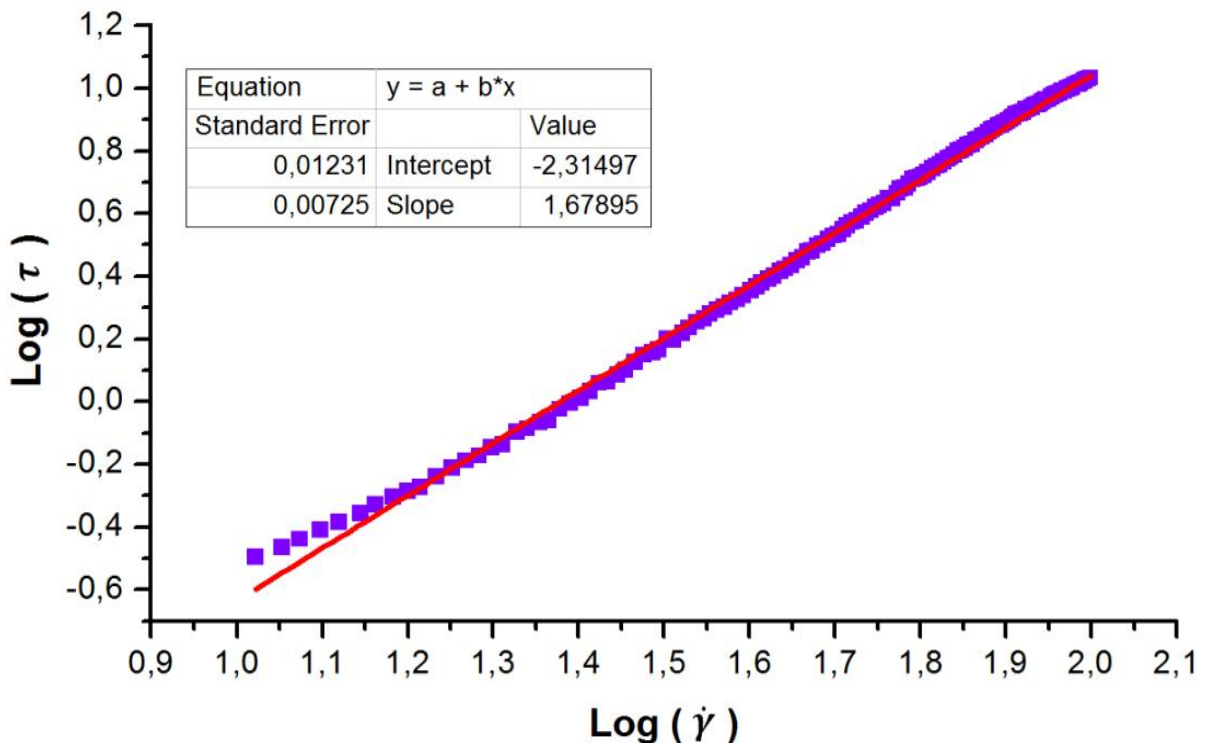


Figura 2.4. Linealización de la curva de esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación de la tinta de Óxido de Cerio.

Como se puede observar en la Figura 2.5, la viscosidad de la tinta de Ceria inicialmente disminuyó abruptamente, presentándose un comportamiento plástico, y luego aumentó al incrementarse la velocidad de cizalla aplicada, comportamiento que se puede justificar si se considera la reorganización de su microestructura: a bajas velocidades, la tinta llena los espacios libres, a medida que la velocidad de deformación aumenta, ocasionando que el material se expanda o dilate y comiencen a aparecer esfuerzos de interacción sólido-sólido que se traducen en un aumento de la viscosidad aparente.

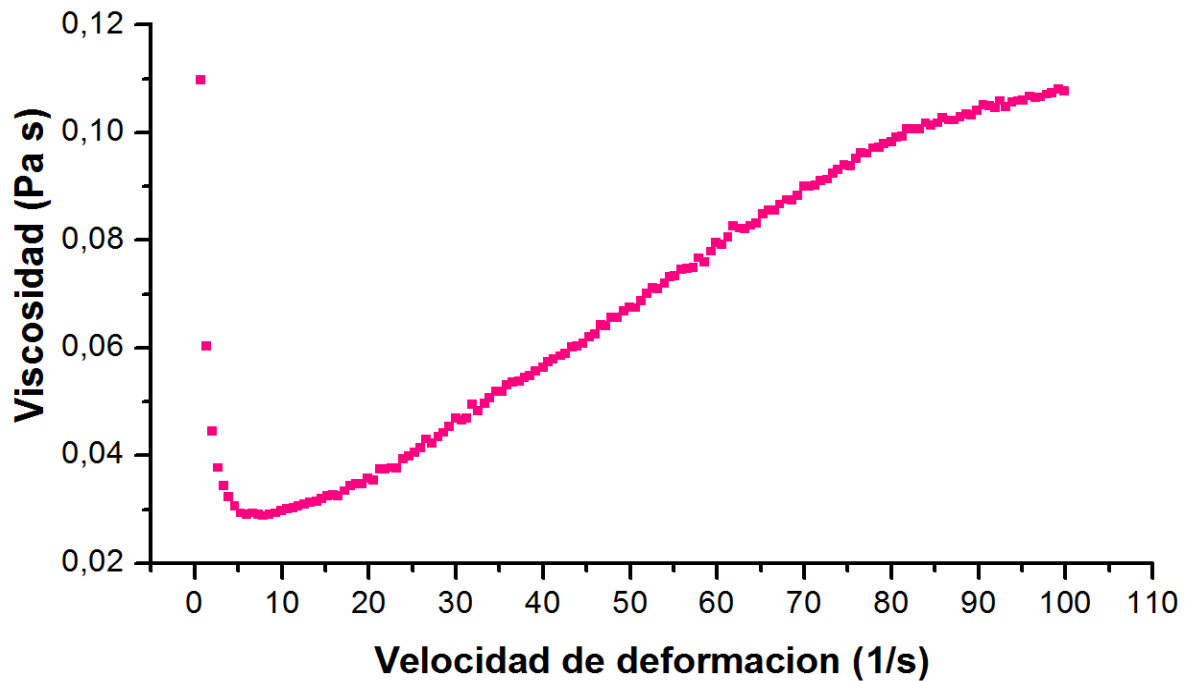


Figura 2.5. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla correspondiente a la tinta de Óxido de Cerio conformada en este trabajo.

Además de depender de la velocidad de cizalla y del tiempo de aplicación de la misma, la viscosidad también depende de la temperatura. La mayoría de los materiales disminuyen su viscosidad con la temperatura, presentándose preferencialmente una dependencia exponencial, con variaciones hasta un 10% por cada grado centígrado incrementado. En la Figura 2.6 se observa la dependencia de la viscosidad de la tinta de Ceria conformada en el presente trabajo, a una velocidad de cizalla o de deformación de 50 s^{-1} , con la temperatura.

La relación entre la viscosidad y la temperatura de un líquido puede representarse de forma aproximada mediante la ecuación de Arrhenius [5,6]:

$$\mu = Ae^{-Ea/RT} \tag{2.3}$$

en donde T es la temperatura en escala absoluta, A la constante pre-exponencial de Arrhenius o factor de frecuencia, el cual indica la frecuencia de las colisiones, Ea es la energía de activación y R es la constante de los gases ideales (8.314792 J/mol.K).

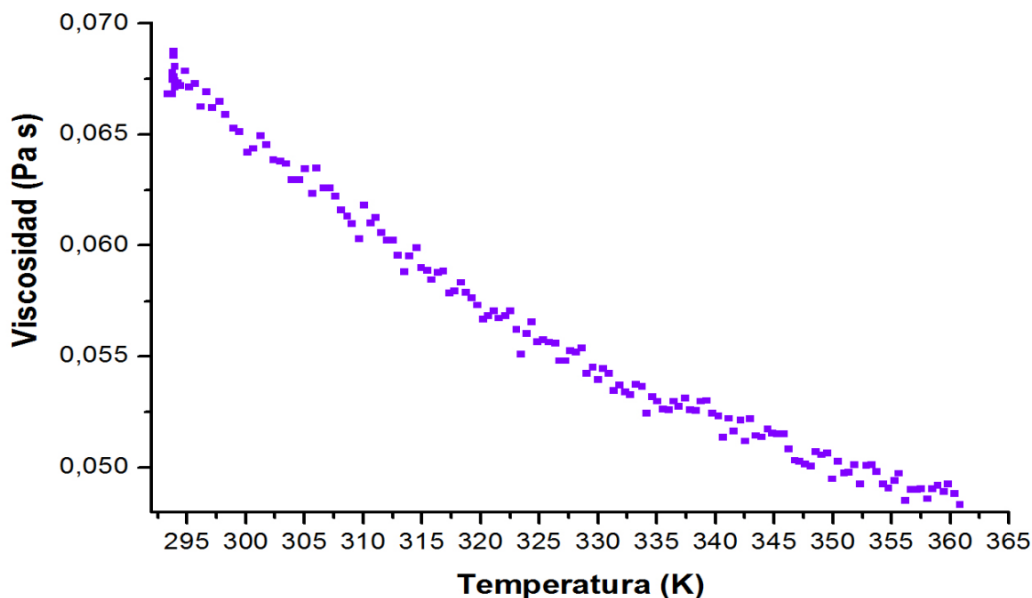


Figura 2.6. Curva de viscosidad en función de la temperatura correspondiente a la tinta de Óxido de Cerio conformada en este trabajo.

Para encontrar los valores de A y E_a que describen el comportamiento de la tinta se aplicó una linealización de la ecuación 2.3, encontrándose los valores de 0.01 Pa para A y de 4.489 KJ/mol para la energía de activación, con un coeficiente de correlación (r^2) de 0.98 tal como se muestra en la Figura 2.7.

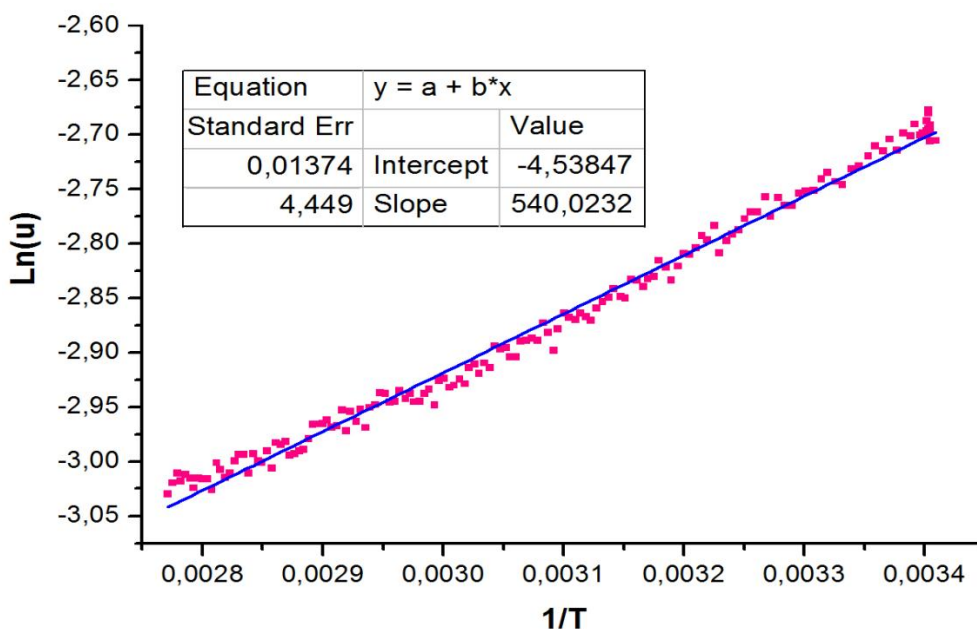


Figura 2.7. Linealización de la curva de viscosidad en función de la temperatura para la tinta de Óxido de Cerio, considerando que presenta un comportamiento tipo Arrhenius.

2.4. Conclusiones.

El método desarrollado en el laboratorio, usando Poliacrilato de Amonio, Acetona y Agua, permitió obtener tintas estables de Óxido de Cerio que se requerían para depositarlas sobre sustratos de Alúmina con el fin de obtener películas que presenten una buena adherencia y adecuada uniformidad, requeridas en el futuro para estudiar sus potenciales aplicaciones tecnológicas.

Este estudio permitió determinar que la tinta de Óxido de Cerio se comportó como un fluido no newtoniano tipo dilatante, al aumentar el gradiente de velocidad de cizalla aplicado sobre el fluido.

2.5. Referencias.

- [1] BEHRISCH, R., ECKSTEIN, W. "Sputtering by Particle Bombardment". Springer, Berlin, pp. 20-28, (2007).
- [2] ALBELLA, J.M., CINTAS, A.M., MIRANDA, T., SERRATOSA, J.M., "Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de preparación y caracterización", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, pp. 498-600, (2005).
- [3] NIETO, E., FERNANDEZ, F., MOURE, C., "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol 33, pp. 245-258, (1994).
- [4] OCHOA, Y., ORTEGON, Y., RODRIGUEZ, J.E., "Pigmentos Funcionales. Uso del TiO_2 como fotocatalizador y de las propiedades magnéticas del Fe_3O_4 ". Editorial académica española. Alemania, pp 95-110, (2012).
- [5] Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. "An Introduction to Rheology". Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [6] MACOSCO, C., "Rheology: Principles and measurements". VCH Publishers, Inc., New York, Cap.1-2, (1994).

CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS CERÁMICAS DE CERIA CONFORMADAS POR “SCREEN PRINTING”

3.1. Caracterización microestructural.

La caracterización microestructural es una parte integral de la ciencia de los materiales, donde se considera la observación y la descripción de la materia en la escala comprendida entre las dimensiones atómicas hasta la de las componentes ingenieriles. La descripción a escala atómica no suele ser considerada como parte de la caracterización microestructural, ya que la estructura molecular viene determinada por los componentes básicos de la materia, por lo tanto se puede definir la micro-estructura como la parte estructural más pequeña del material que puede ser manipulada deliberadamente. De este modo, se podría variar, dentro de un rango muy amplio, las propiedades específicas de un material alterando o modificando su microestructura. Desde esta perspectiva, el estudio micro-estructural de los es de gran importancia no sólo para controlar las propiedades específicas que se requieren de un material dado, sino también para controlar la evolución de dichas propiedades durante la vida útil del mismo. Los desarrollos realizados a las técnicas de caracterización micro-estructural, tanto desde el punto de vista de los ensayos destructivos como de los no destructivos, permiten en la actualidad una evaluación precisa y fiable de los materiales. En diversos campos de la Ciencia de los Materiales, la relación existente entre la microestructura y las propiedades es conocida de manera amplia y profunda, lo que permite un adecuado control de las propiedades específicas de estos materiales. La información que proporciona la caracterización microestructural de los materiales es pertinente y de gran utilidad ya que permite, por ejemplo, relacionar la forma de un material u objeto con su estructura interna, y por lo tanto con sus propiedades, así como deducir y predecir procesos de formación y crecimiento durante síntesis y conformación de los mismos, o inferir información sobre la homogeneidad química de la muestra en estudio. [1]

Una primera aproximación, a la estructura de un material, puede obtenerse con un simple análisis visual del mismo; la estructura atómica, y por tanto sus propiedades, se pueden ver reflejados en la morfología del material. El objetivo final de un análisis microscópico es obtener información confiable y precisa del material, que define sus propiedades, lo que exige estudiar imágenes de los materiales con una resolución espacial mayor que la que poseen los ojos. [2]

Después de elaborar las películas de Ceria, se escogieron cuatro muestras representativas para realizar la caracterización micro-estructural de las mismas, tomando como parámetro de estudio la adherencia, facilidad de deposición,

condiciones de secado y sinterización, entre otros. Las películas y algunos detalles de los parámetros de conformado son indicados en la tabla 3.1. Observando los datos dados en la tabla se puede concluir que con las condiciones y metodología empleada se redujo la temperatura de sinterización de las piezas con relación a los valores que se reportan en la literatura. [3-5]

Tabla 3.1 Tabla donde se indican algunos detalles de los parámetros de conformado de las películas escogidas para el estudio micro-estructural y eléctrico en este trabajo.

Película	Temperatura de sinterización		Cantidad de dopante
	Obtenidas	Reportadas	
CeO ₂ Comercial	1400 °C	-----	Sin dopar
CeO ₂ sin Dopar	1350°C	<1500°C [5]	Sin dopar
CeO ₂ con Itrio	1240°C	1500°C [3]	15% mol de Itrio
CeO ₂ con Calcio	1280°C	1450°C-5h [4]	20% mol de Ca

3.1.1 Microscopia óptica.

La microscopia óptica se basa en la ampliación de la imagen de un objeto mediante el uso de cierto tipo de lentes, siendo este tipo de microscopia la más antigua y más ampliamente utilizada. La resolución límite de la microscopia óptica permite, de forma fácil, observar algunas características macroscópicas de los materiales como su textura y la existencia de fisuras entre otras.

El microscopio óptico compuesto es un instrumento que se utilizó para amplificar las imágenes los objetos y está constituido por tres sistemas de lentes, cada uno de ellos contiene lentes convergentes y divergentes, conformando un solo sistema óptico. Dependiendo de la curvatura de la superficie de las lentes, se pueden ampliar las imágenes de los objetos desde 5, 8, 10, 12, y 20, hasta 50 veces [6]

Para tener una primera información de la morfología de las películas conformadas, éstas fueron analizadas haciendo uso un Microscopio óptico de alta resolución. Marca NIKON. Modelo Eclipse 80i. Con Cámara digital Marca NIKON. Modelo DS-MV-U2 y software NIS-Element Sf, que pertenece a la unidad de microscopia de la Universidad del Cauca.

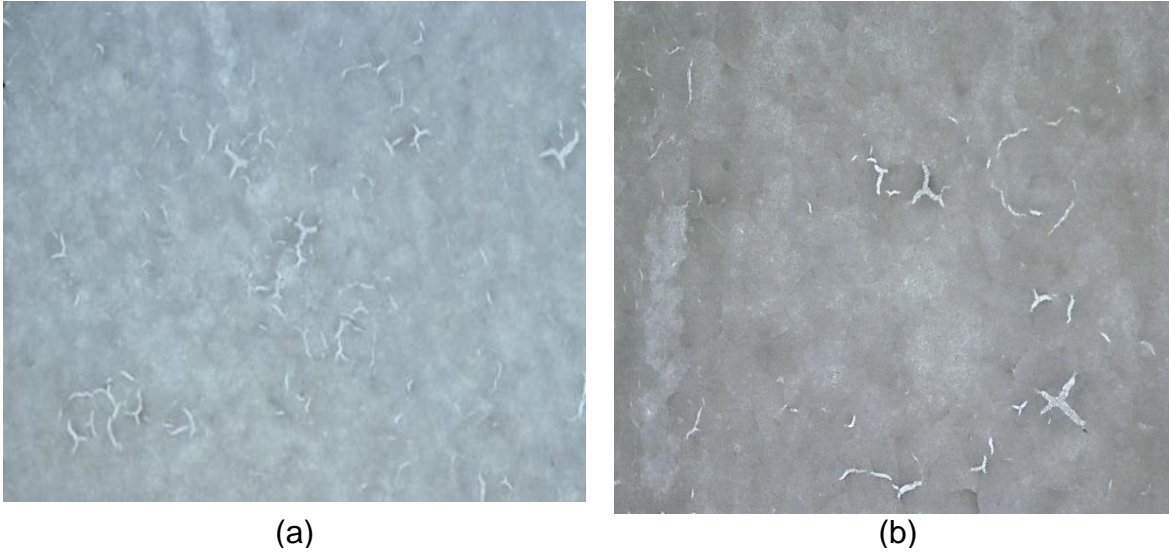


Figura 3.1. Imágenes obtenidas con microscopia óptica de una película de CeO_2 comercial, sinterizada a 1400°C por 3 horas, empleando una magnificación de (a) 4x y (b) 10x.

Como se puede apreciar en la figura 3.1 las películas conformadas presentaron una apariencia homogénea, con buena adherencia al sustrato, algunas fisuras y con un color crema, característico del Óxido de Cerio. Las películas que se conformaron usando los polvos sintetizados por el método de Pechini (figura 3.2.) presentaron una buena adherencia y, al observarlas con microscopía óptica, se vieron unas “zonas” negras, posiblemente aglomerados u otra fase, cuya presencia dio origen a fisuras, las cuales eran más grandes que las que se observaron en las películas anteriores (figura 3.1) pero menos profundas.

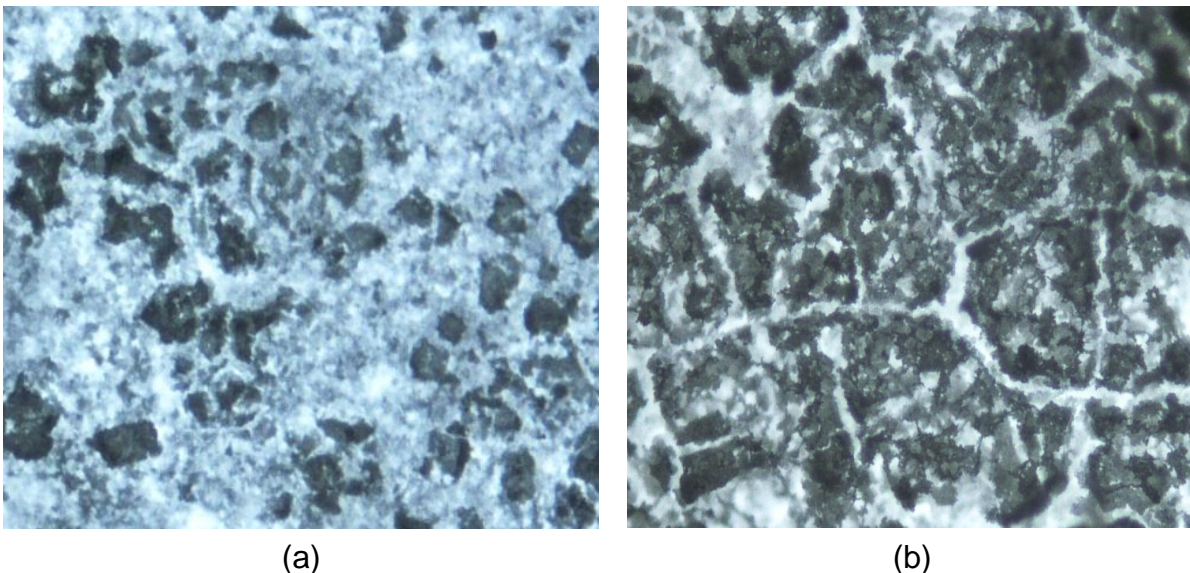


Figura 3.2. Imágenes obtenidas con microscopia óptica de una película de CeO_2 pura, sinterizada a 1350°C por 3 horas, con un aumento de (a) 4x y (b) 10x.

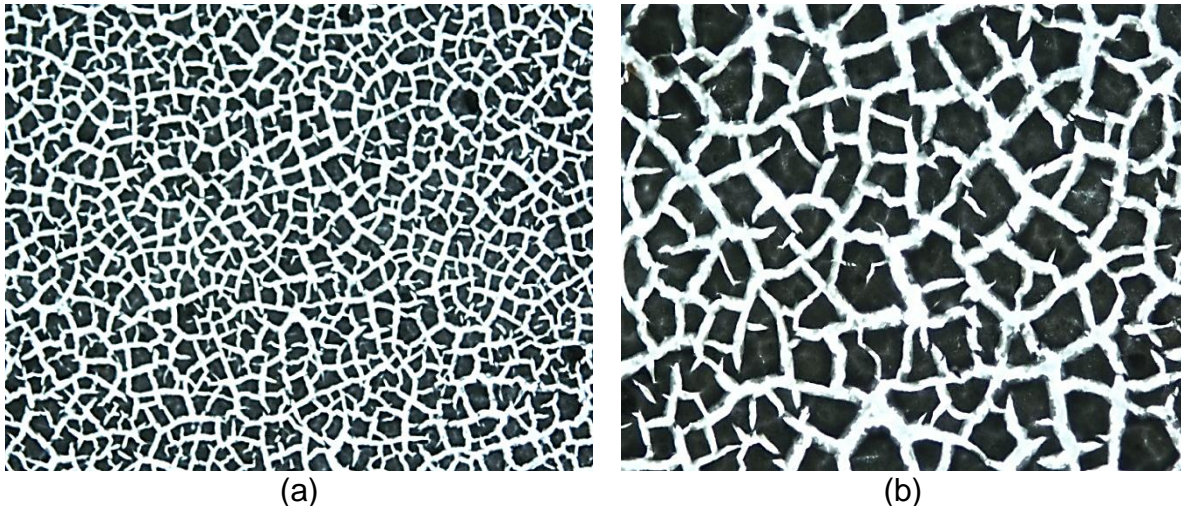


Figura 3.3. Imágenes obtenidas con microscopia óptica de una película de CeO_2 dopada con 15% mol de Itrio, sinterizada a 1240°C por 3 horas, con un aumento de (a) 4x y (b) 10x.

En las Figuras 3.3. y 3.4 se pueden apreciar las imágenes que corresponden a películas de Ceria dopada con 15% mol de Itrio y 20% mol de Calcio, respectivamente. Estas películas presentaron una superficie tipo mosaico: rugosas, con buena adherencia al sustrato y con un color crema característico del CeO_2 . Al analizarse con más detalle la superficie de las películas, se observó que las fisuras para las películas con Itrio (figura 3.3) eran mucho más profundas que para las películas con Calcio (figura 3.4), y posteriormente se realizó un análisis más detallado de estas zonas con otros tipos de microscopia, cuyos resultados se indican a continuación.

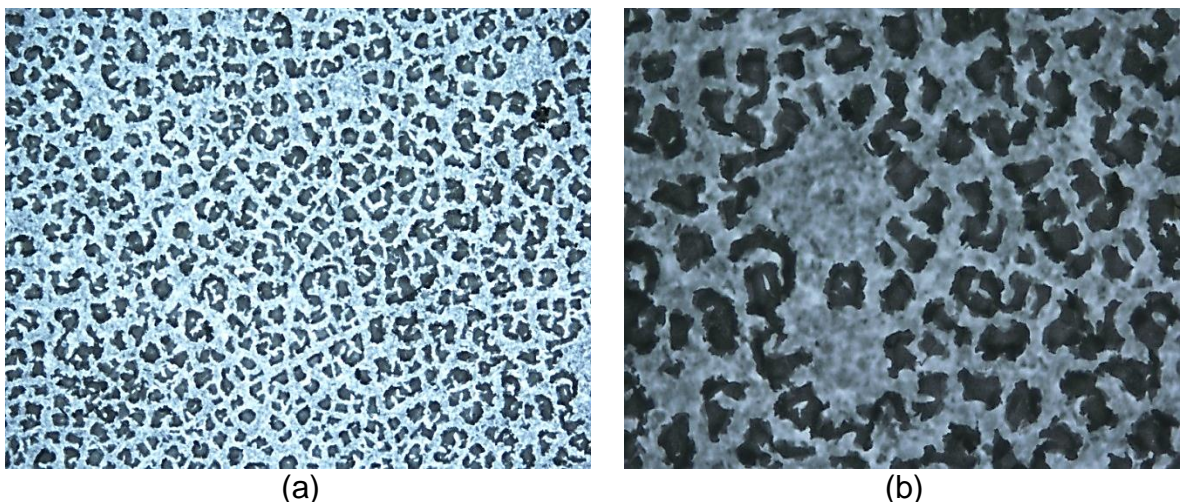


Figura 3.4. Imágenes obtenidas con microscopia óptica de una película de CeO_2 dopada con 20% mol de Calcio, sinterizada a 1280°C por 3 horas, con un aumento de (a) 4x y (b) 10x.

3.1.2 Microscopía de fuerza atómica.

Con microscopía de fuerza atómica (MFA) se pudieron obtener imágenes bidimensionales y tridimensionales de la superficie rugosa de las películas conformadas en este trabajo con una adecuada magnificación debido a la alta resolución del equipo utilizado. La ventaja que presenta la MFA es que permite elaborar, con facilidad, mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. En este trabajo se utilizó esta técnica con el fin de obtener mayor información sobre la superficie de la película gruesa de CeO_2 , para ello se usó el microscopio de fuerza atómica MFP- 3D AFM (Asylumresearch), del laboratorio de Centro de Excelencia en Nuevos Materiales–CENM de la Universidad del Valle. Se trabajaron escalas de 500nm y 50 μm . La puntas de silicona de los cantilevers utilizados presentaban una frecuencia de resonancia en el intervalo de los 242 a los 396 KHz, y una fuerza constante en el rango de los 1,673 N / m [7,8].

La figura 3.5(a) muestra la imagen obtenida utilizando el modo de barrido de no contacto (NC-AFM), a una resolución de 50 μm , en una región elegida al azar de la película de CeO_2 . En esta imagen se puede apreciar la presencia de pequeños granos tal que ellos presentaron alturas entre 2 y 4 μm , aproximadamente, lo que hace que sobresalgan de la superficie del sustrato. Además, se observan pequeños aglomerados que pueden ser producto tanto del proceso de deposición de la película como de su sinterización.

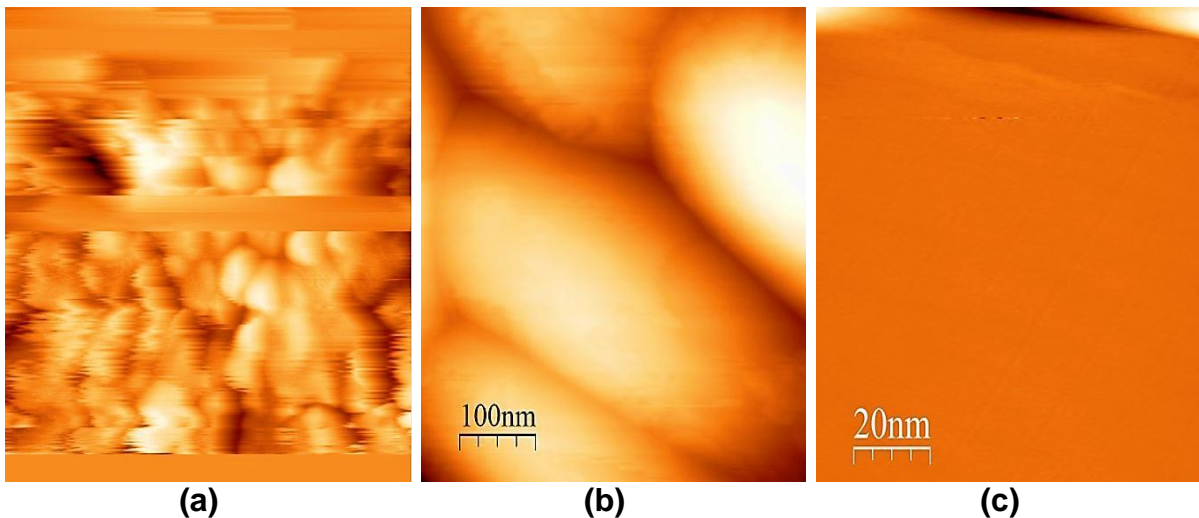


Figura 3.5. Imágenes obtenidas con MFA de una película conformada con CeO_2 comercial, sinterizada a 1400°C por 3 horas, utilizando barridos de (a) 50 x 50 μm , (b) 500 x 500 nm y (c) 100 x 100 nm.

Al examinar una región tan extensa, en la que no se pudieron precisar características morfológicas de la película, fue necesario hacer un barrido mas local del orden de los nanómetros, en diferentes lugares para poder obtener información sobre la forma y el tamaño de los granos y de los aglomerados. La figura 3.5 (b) corresponde a una imagen tomada en una zona elegida al azar en la película de CeO₂, utilizando para ello un acercamiento de 500 nm. Se encontró que los granos tenían alturas que oscilaban entre 137.12 nm y 238 nm, observándose que los granos presentaban una forma ovalada cuya superficie no tenía porosidad (figura 3.5(c)); el tamaño de los granos se encontraba entre 500 nm y 3.5 μm.

La rugosidad de las películas conformadas en este trabajo se calculó mediante la siguiente fórmula [9]:

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (1)$$

donde L representa la longitud de recorrido de la superficie y la integral considera el área bajo la curva de la gráfica del perfil de la muestra (figura 3.6).

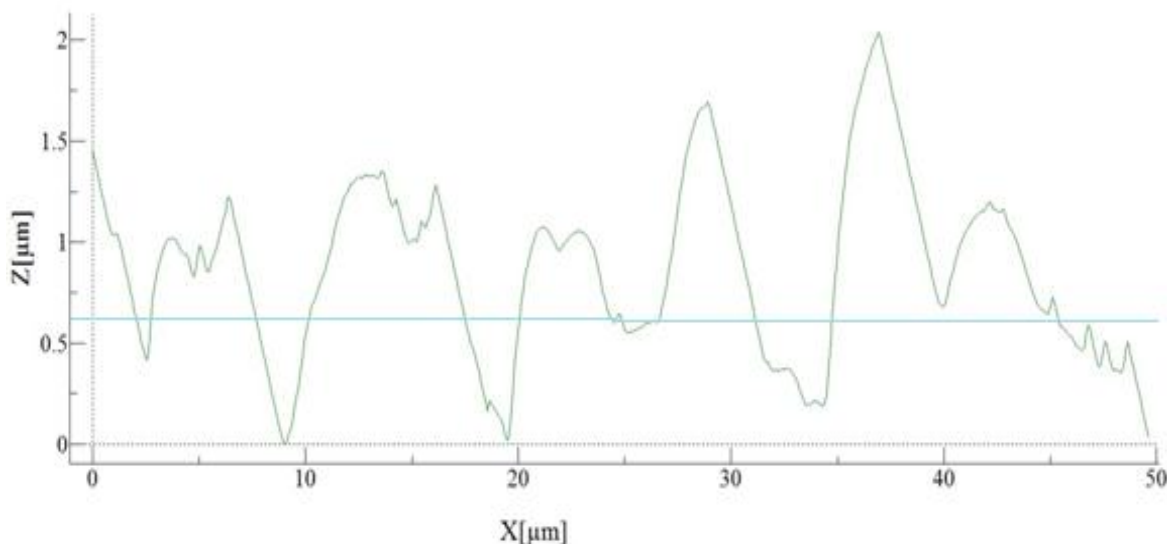


Figura 3.6. Perfil de la superficie de la película de CeO₂, conformada con polvos comerciales, obtenida con MFA, usando un ancho de barrido de 50 μm

Con los datos obtenidos de la MFA fue posible encontrar la rugosidad media de la película, la cual fue de 1.1736 μm, valor que es alto si se compara con los valores que comúnmente se obtienen para películas conformadas por “sputtering”, por ejemplo. Por otro lado, la presencia de poros en la superficie no fue evidente debido a la gran cantidad de granos y aglomerados que presenta la película.

Para analizar la superficie de los granos se obtuvieron las imágenes tridimensionales (figura 3.7), las cuales indican una rugosidad del grano del orden de los Ångström.

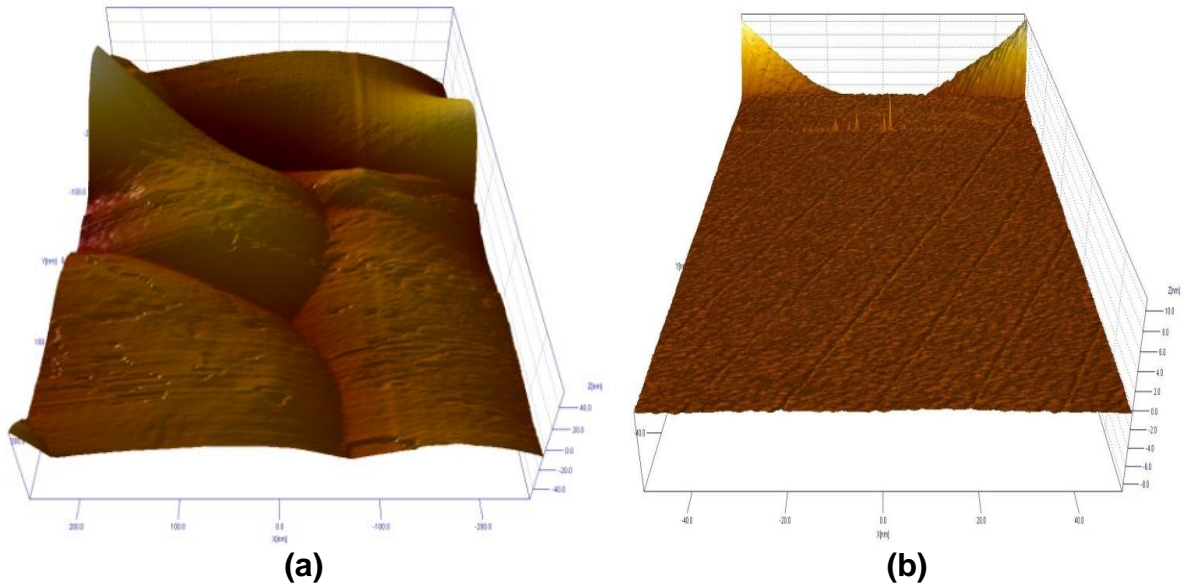


Figura 3.7. Imágenes obtenidas por MFA de una película conformada con CeO_2 comercial. (a) Imagen tridimensional de la película con una resolución de 500 nm y (b) Imagen tridimensional de la película con una resolución de 100 nm

La microscopía de fuerza atómica también se utilizó para conocer la microestructura de las películas de CeO_2 conformadas con los polvos sintetizados en este trabajo por el método de Pechini; las imágenes obtenidas se muestran en la figura 3.8. Para ello se realizó el barrido de no contacto (NC-AFM) a resoluciones de 1 μm , 500nm y 100nm, en una región elegida al azar de la película de CeO_2 de interés. Desafortunadamente las imágenes no tienen la calidad requerida para poder determinar la forma de los granos; es evidente la presencia de poros y la existencia de bordes de grano claramente definidos.

Con la información obtenida de las imágenes tridimensionales se procedió a calcular la rugosidad de la superficie de los granos, usando un análisis del perfil, análisis que arrojó un valor de 0.456 μm para este parámetro.

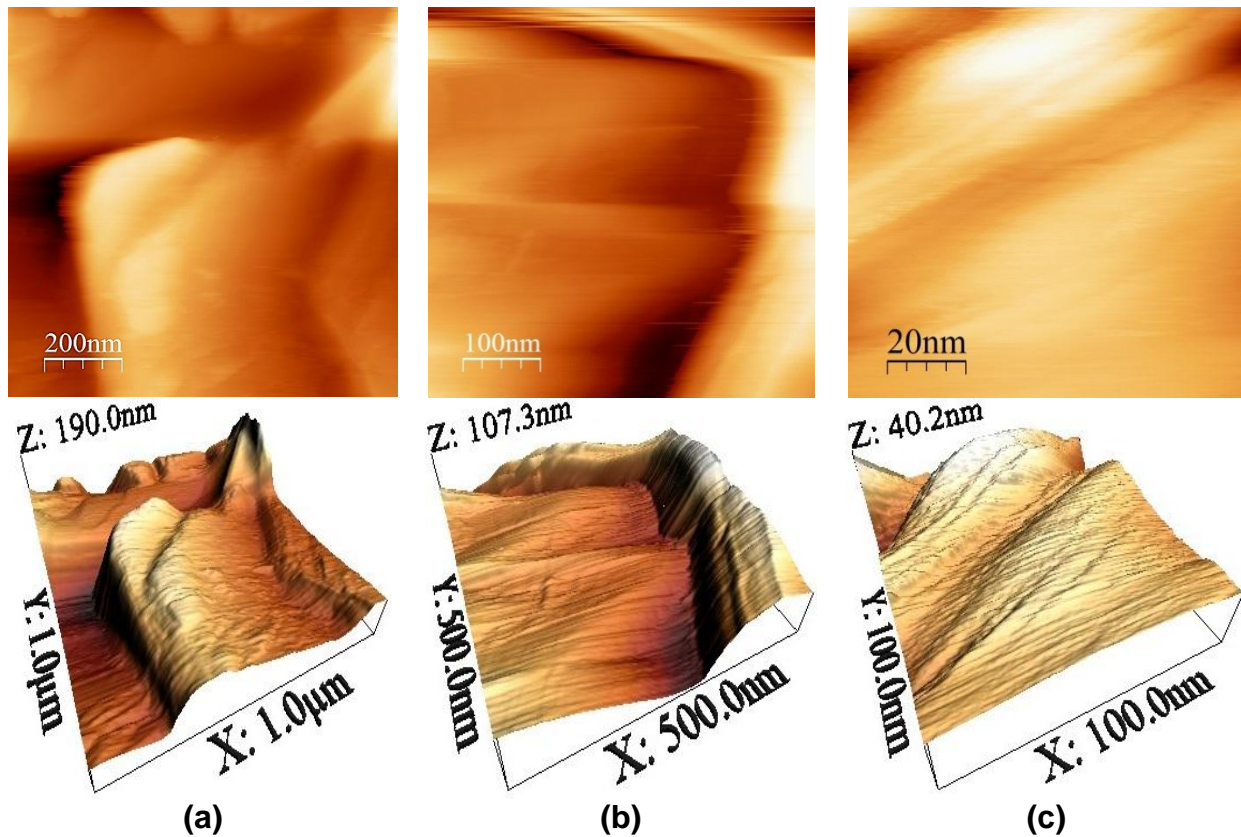


Figura 3.8. Imágenes obtenidas con MFA de una película conformada con el CeO_2 sintetizado en este trabajo y que fue sinterizada a 1350°C por 3 horas, tanto dimensionales como tridimensionales, con una resolución de (a) $1\ \mu\text{m}$, (b) $500\ \text{nm}$ y (c) $100\ \text{nm}$.

Las imágenes adquiridas con MFA, de las películas conformadas con los polvos sintetizados por Pechini de Ceria dopada con Itria y sinterizadas a 1240°C , presentaron diferentes regiones reiterando lo que se apreció en las imágenes logradas con microscopia óptica (figura 3.3). La figura 3.9(a) muestra una región al azar de una de las fisuras que se observaron en las fotografías tomadas con microscopia óptica de la superficie de la película (figura 3.3). En esta región se pueden observar granos de aproximadamente $350\ \text{nm}$, poco definidos, y la presencia de poros; los picos que se presentan en las imágenes tridimensionales se debe a ruido producido en el momento de la toma de la información con el MFA. La figura 3.9 (b) proporciona información de las “zonas negras” que se observan en la figura 3.3. En esta región se ven granos de diferentes tamaños, entre los 200 y $450\ \text{nm}$, con una morfología no muy bien definida, debido a la calidad de las fotografías, tal que el cálculo de la rugosidad, usando el método mencionado anteriormente, dio un valor de $35\ \text{nm}$ para este parámetro, en esta zona.

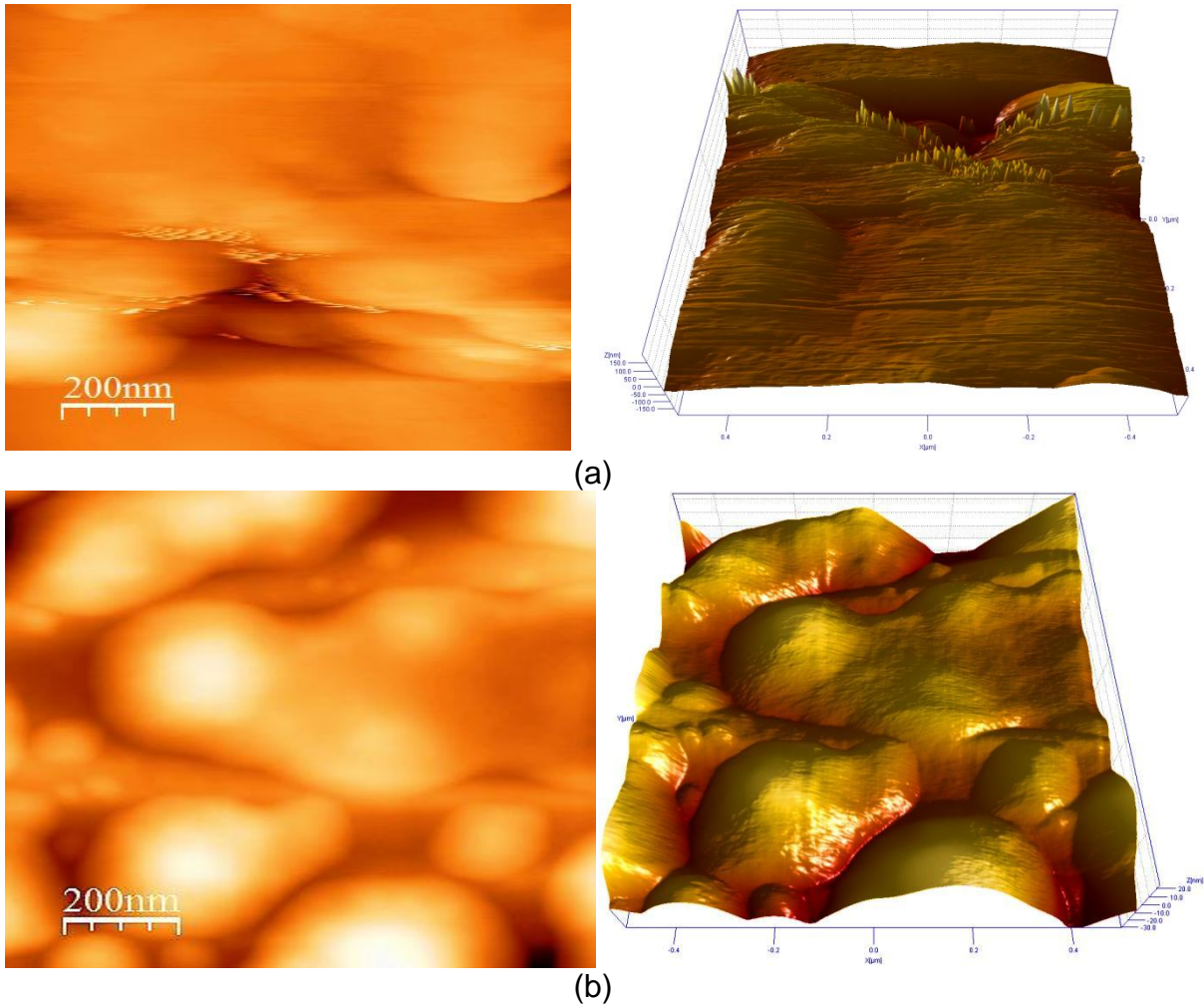


Figura 3.9. Imágenes obtenidas por MFA de una película conformada con polvos sintetizados de CeO_2 dopado con Y, sometida a sinterización a 1340°C por 3 horas, tanto bidimensionales como tridimensionales, con una resolución de $1\ \mu\text{m}$, correspondientes a: (a) interior de una fisura y (b) “zona negra”.

Al realizar un acercamiento de $500\ \text{nm}$, a las dos regiones de interés (figura 3.10), se encontró que dentro de la fisura existe una superficie bastante lisa; en la imagen tridimensional de esta región, los picos sobresalientes que se observan corresponden a ruido producido durante la observación. Para la “región negra”, se observa que los granos presentan un tamaño promedio de $425\ \text{nm}$, porosidad y bordes de grano bien definidos.

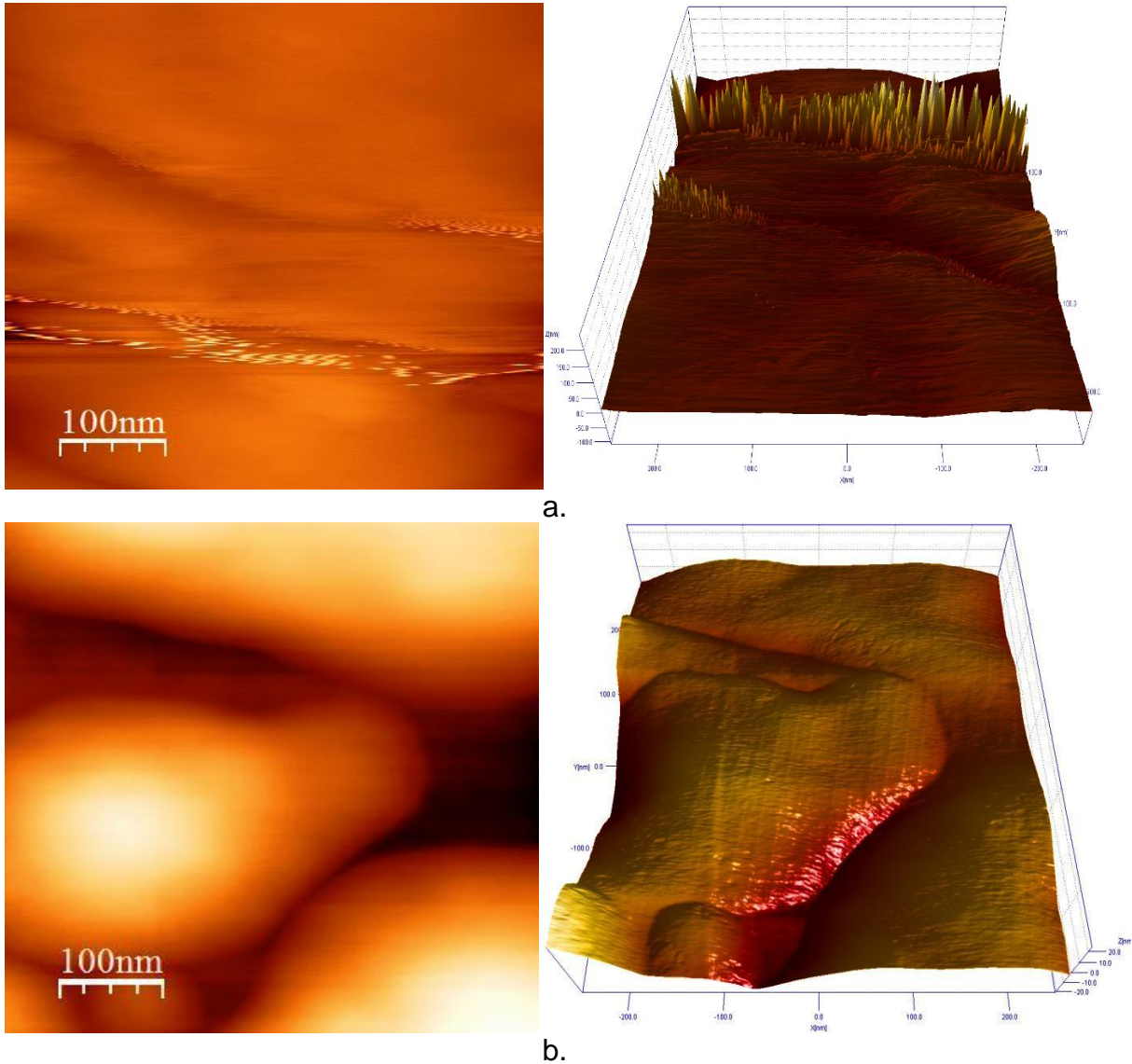


Figura 3.10. Imágenes obtenidas con MFA de una película conformada con polvos sintetizados de CeO_2 dopada con Y, sinterizada a 1340°C por 3 horas. Tanto bidimensionales como tridimensionales con una resolución de 500 nm, correspondientes a: (a) interior de una fisura y (b) “zona negra”.

Las imágenes adquiridas con MFA de las películas conformadas con polvos sintetizados por el método de Pechini, de Ceria dopada con Calcio y sinterizadas a 1280°C , se muestran en la figura 3.11.

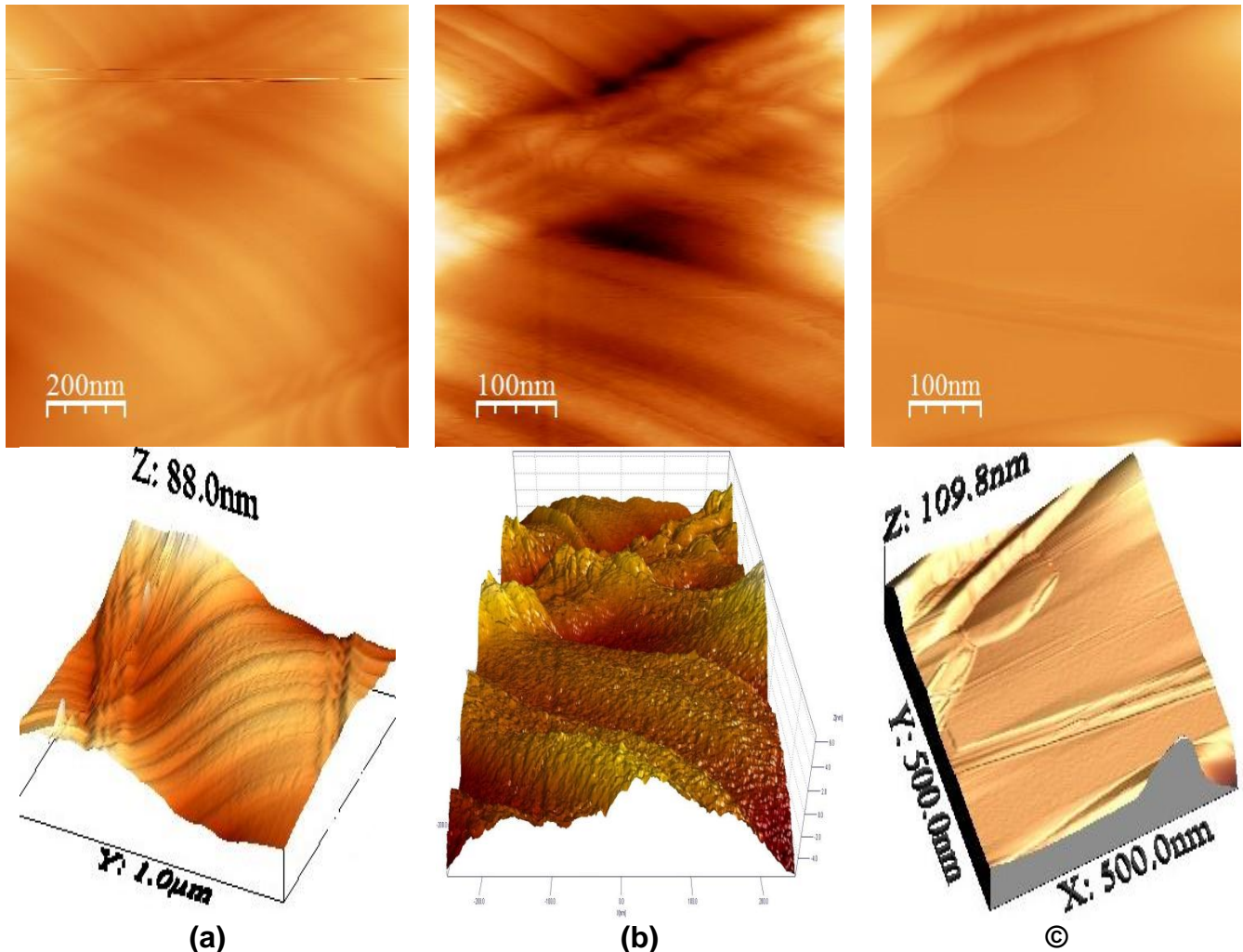


Figura 3.11. Imágenes obtenidas con MFA de una película conformada con polvos sintetizados por el método de Pechini, de Ceria dopada con Calcio y sinterizada a 1280°C por 3 horas, tanto bidimensionales como tridimensionales, con una resolución de: (a) 1 μm , (b) 500 nm y (c) 100 nm.

Como se observa en la figura 3.11, las imágenes de MFA de la película de Óxido de Cerio dopado con Calcio no permite observar granos enteros, ni bordes definidos, para los diferentes acercamientos, por lo que se podría considerar que las imágenes podrían corresponder a la superficie de un grano cuya rugosidad media era de 30 nm.

Es necesario anotar que se presentaron dificultades para la obtención de imágenes de alta calidad, de las zonas de interés analizadas, con el microscopio de fuerza atómica. Estas dificultades se debieron, en gran parte, a la alta rugosidad que presentaron las películas depositadas por el método de "Screen Printing", si se compara con otro método de conformado de películas, por lo que

se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para ampliar la información sobre la microestructura que presentaba la superficie de las películas.

3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el microscopio electrónico de transmisión (MET) que examina una gran parte de la muestra. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones y cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopia es muy útil porque, al contrario que los TEM o la microscopia óptica, permite obtener imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto [10]. La MEB se emplea para observar la microestructura de las películas de Óxido de Cerio conformadas en este trabajo. Para ello se usó un microscopio electrónico marca JEOL Modelo JSM 6490LV del Grupo de Materiales Compuestos de la Universidad del Valle.

En la figura 3.12 se muestran varias micrografías de una película de Óxido de Cerio conformada con polvos comerciales y que fue sinterizada a 1400°C, durante 3 horas. En ellas se puede apreciar la textura y la microestructura de la superficie de las películas, donde se observan algunas fisuras que pudieron formarse durante la sinterización de la película (figura 3.12(a)). En las figuras 3.12 (b) y 3.12(c) se puede ver que la distribución y el tamaño de los granos no es uniforme, oscilaron entre 554.62 nm y 1.78 µm (figura 3.12(c)), tal que ellos presentaron bordes suaves, muy bien definidos, y forma ovalada; el espesor de las películas, con 15 capas aplicadas con el aerógrafo, fue de aproximadamente 32.7 µm.

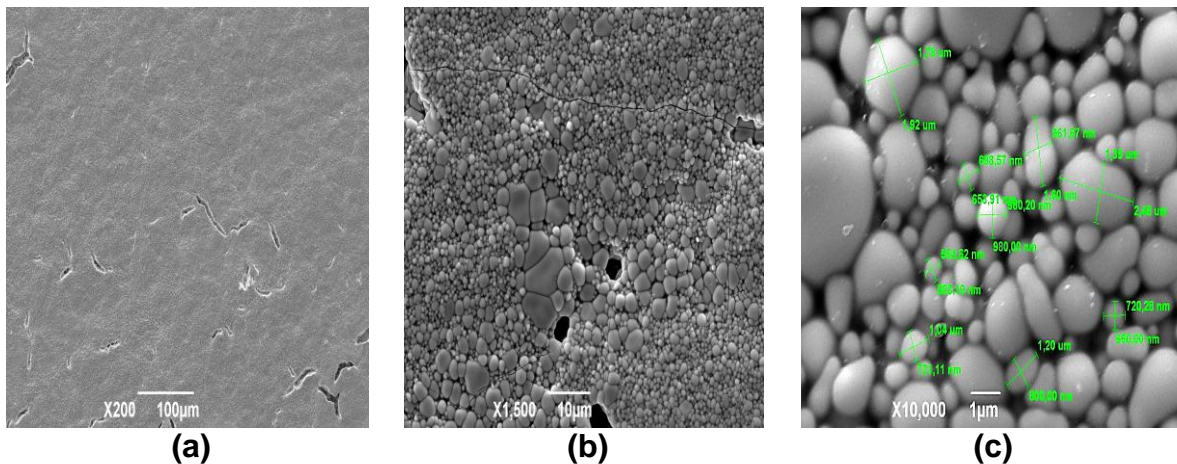


Figura 3.12. Micrografías obtenidas mediante MEB de una película de CeO_2 comercial sinterizada a 1400°C, con aumentos de: (a) x200, (b) x1500 y (c) x10000

También se utilizó microscopía electrónica de barrido para examinar las películas de CeO_2 conformadas con los polvos sintetizados en este trabajo, las cuales fueron sinterizadas a 1350°C , durante 3 horas. La figura 3.13 muestra las imágenes correspondientes a diferentes aumentos. En la figura 3.13 (a) se observa la presencia de pequeños aglomerados que se debieron formar durante las etapas de secado y sinterización. Las micrografías de las figuras 3.13(b) y 3.13(c) presentan con más detalle la forma de estos aglomerados, destacándose los cuellos que se forman entre los granos y la evidencia de que la sinterización ocurrió en presencia de fase líquida (figura 3.14); el tamaño de los granos se encuentra entre los 937 nm y $1.58\ \mu\text{m}$, aproximadamente (figura 3.14). Este resultado morfológico se puede justificar considerando el tamaño nanométrico de los polvos sintetizados, que ocasionaría un fundido superficial.

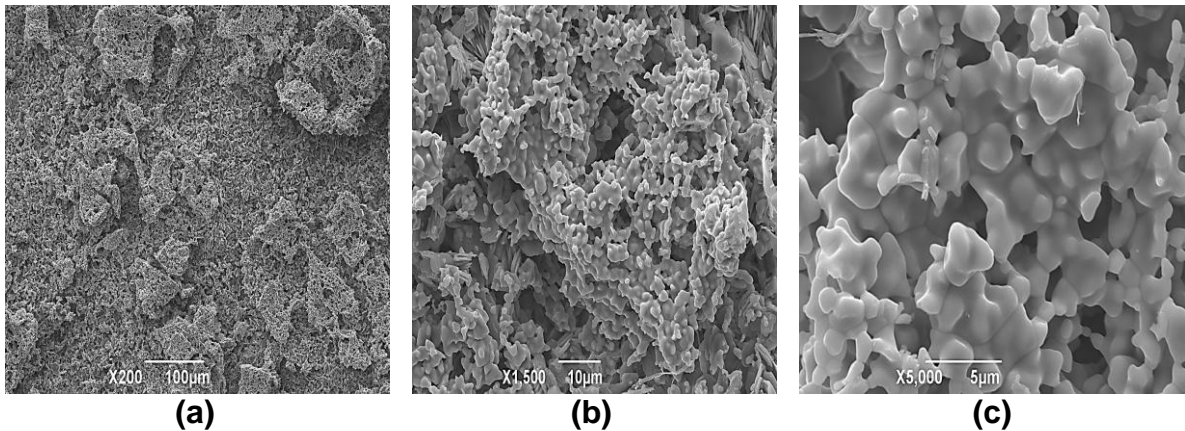


Figura 3.13. Micrografías de un película conformada con polvos de CeO_2 sintetizados por el método de Pechini, usando aumentos de:(a) x200, (b) x1500 y (c) x5000.

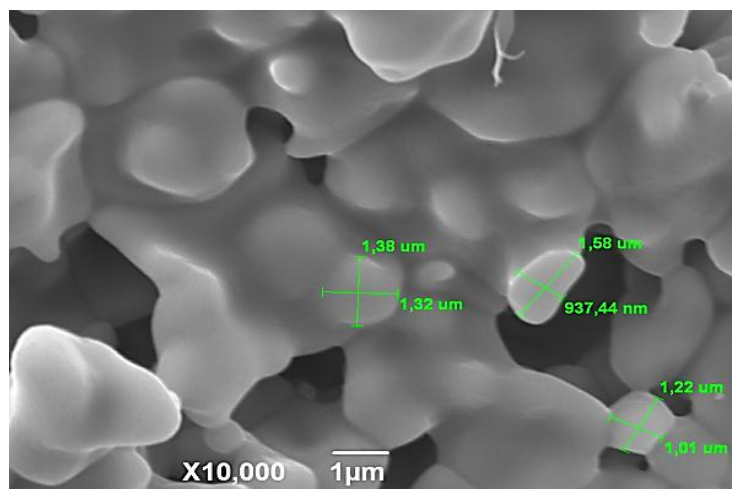


Figura 3.14. Valores de los diámetros de los granos presentes en un película conformada con los polvos de CeO_2 sintetizados por el método de Pechini.

La figura 3.15 muestra una imagen de una película de Óxido de Cerio dopada con Calcio. En esta figura se observan dos zonas claramente diferenciadas: una de aglomerados (Zona A) y otra más homogénea (Zona B). Para conocer en detalle la morfología de estas zonas, se hizo un acercamiento de x1500, el cual se presenta en la figura 3.16.

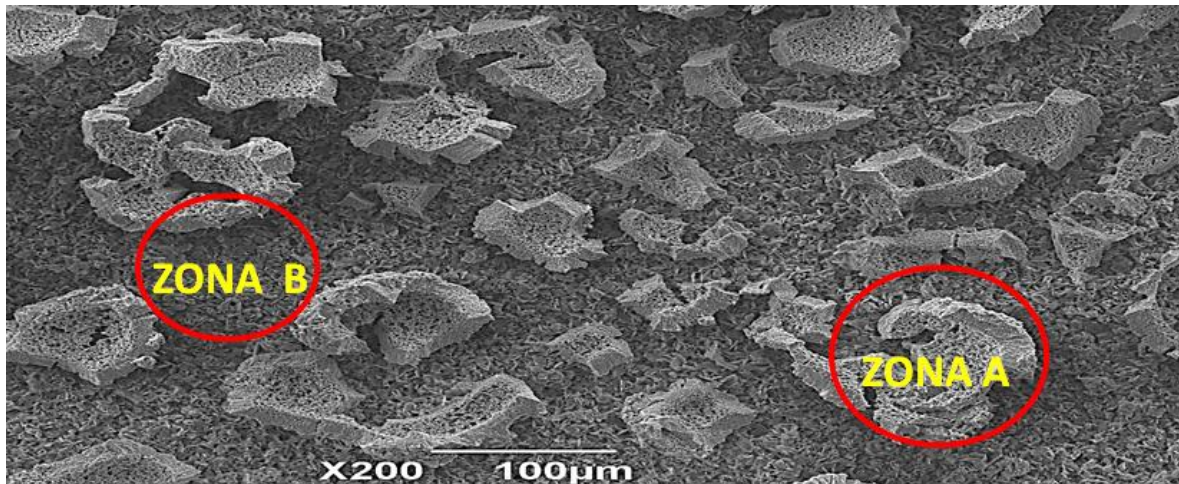


Figura 3.15. Micrografía de una película conformada con polvos de CeO_2 dopado con Calcio, sintetizados por Pechini, y sinterizada a 1280°C por 3 horas.

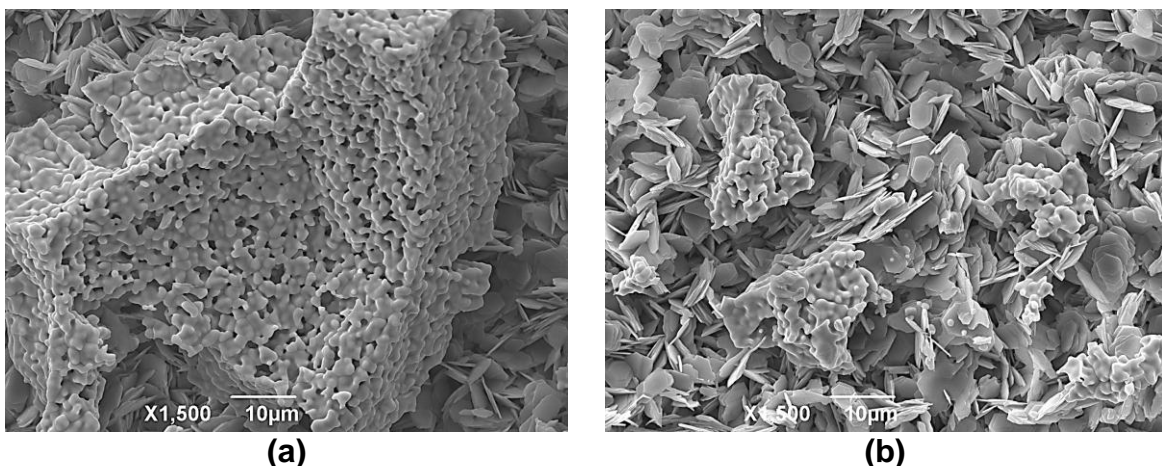
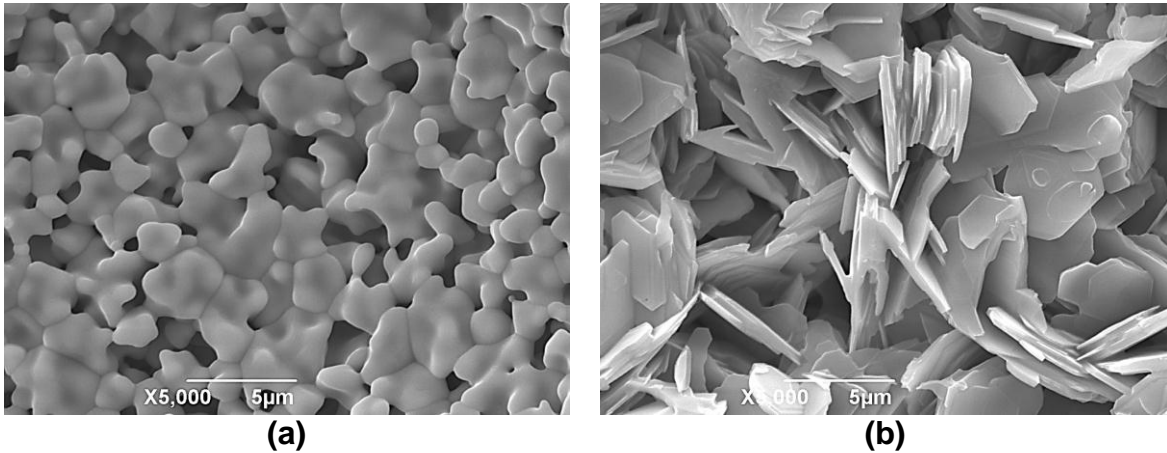


Figura 3.16. Micrografías de las zonas: (a) A y (b) B, que se observan en la superficie de una película de CeO_2 dopada con Calcio.

Las micrografías obtenidas por MEB (figura 3.16) muestran la gran diferencia morfológica que presentaban las zonas A y B: la primera un aglomerado de partículas y la segunda una textura laminar. Para ver los detalles finos de la microestructura, se realizó un aumento de x5000, para ambas zonas, y las imágenes obtenidas se muestran en la figura 3.17.



**Figura 3.17. Micrografías de las dos zonas de la película de CeO_2 dopada con Ca, sinterizada a 1280°C durante 3 horas, usando un aumento de x 5000:
(a) Zona A y (b) Zona B.**

La textura de la Zona A (figura 3.17(a)) es muy similar a la observada en la película de Ceria conformada con los polvos sintetizados por Pechini (figura 3.14) o sea que debió de ocurrir en presencia de fase líquida, a pesar de que se sinterizó a una temperatura menor que la reportada en la literatura para los Óxidos de Cerio puro y dopado con Calcio [4,5]. Por otro lado, la forma de los granos que conforman la zona B (figura 3.17(b)) es de pequeñas láminas.

Ya que el microscopio electrónico de barrido estaba equipado con un espectrómetro dispersivo de energía (EDS), que permite realizar el análisis químico de zonas bien definidas, se utilizó para conocer la composición química de las zonas indicadas en la figura 3.15.

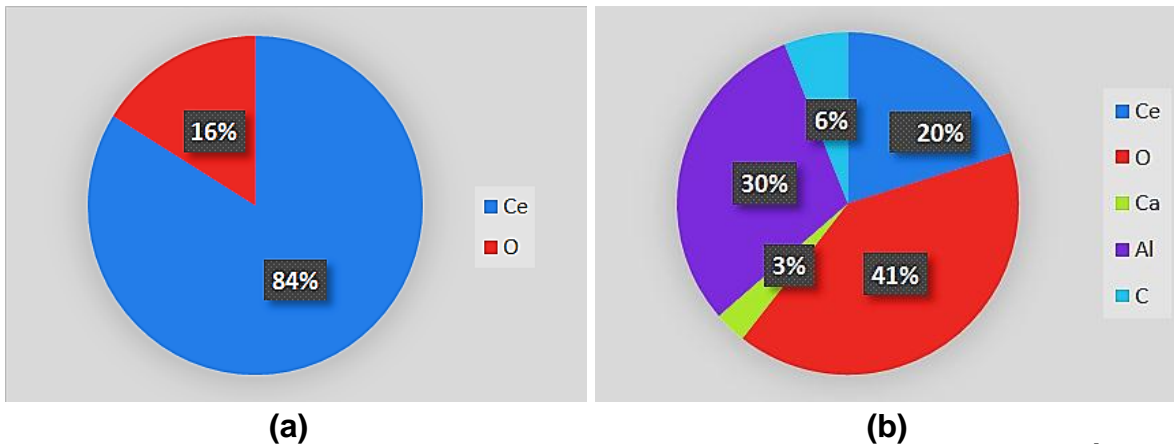


Figura 3.18. Análisis elemental químico realizado con EDS, de la película de Óxido de Cerio dopado con Calcio, de las zonas (a) A y (b) B.

Para dar explicación a la textura tipo mosaico que se observó en superficie de la película de CeO_2 dopada con Calcio (figuras 3.4 y 3.15), es necesario considerar

los óxidos que se pueden formar entre el Cerio y el Oxígeno y los tipos de estructuras que ellos presentan. El Dióxido de Cerio (IV) presenta una estructura tipo fluorita que por eliminación de iones O^{2-} genera fases no estequiométricas CeO_{2-x} ($0 < x < 0.5$), en los que esencialmente se conserva la red catiónica; en presencia de Oxígeno, estas fase se reoxidan con facilidad conformándose el CeO_2 . Los tratamientos a muy alta temperatura, sin embargo, conducen a la Ceria a reducirse y formar un sesquióxido hexagonal, Ce_2O_3 tipo A, que contiene una mezcla de iones $Ce(IV)$ y $Ce(III)$ [11,12]. Considerando los valores de las proporciones de los diferentes elementos, indicados en la figura 3.18, se puede deducir que en la Zona A debe existir Ce_2O_3 tipo A (estructura hexagonal), producto del proceso de reducción del material de la película cuando se somete a altas temperaturas, y en la zona B debe predominar el CeO_2 tipo fluorita, disposición que lleva a concluir que durante el tratamiento térmico, a que fue sometida la película durante su sinterización, se presentó una segregación de fases debido a la diferencia en estructura cristalina que presentan las zonas A y B. Contribuye muy fuertemente a esta segregación la forma de los granos, figura 3.17, que indudablemente son una consecuencia de la diferente composición química, y porcentaje de los elementos, que ellos presentan.

Como lo indican los porcentajes de elementos en la zona A (figura 3.18(a)), allí solo había Cerio y Oxígeno y no existían trazas de Calcio; hay más contenido de cerio que de Oxígeno lo que indica que el sistema estaba reducido. Además, como lo muestra la figura 3.19, aunque los bordes de los granos no están bien definidos, consecuencia de una sinterización en presencia de fase líquida, es posible estimar que los diámetros de los granos se encuentran entre 822 nm y $\sim 2 \mu m$.

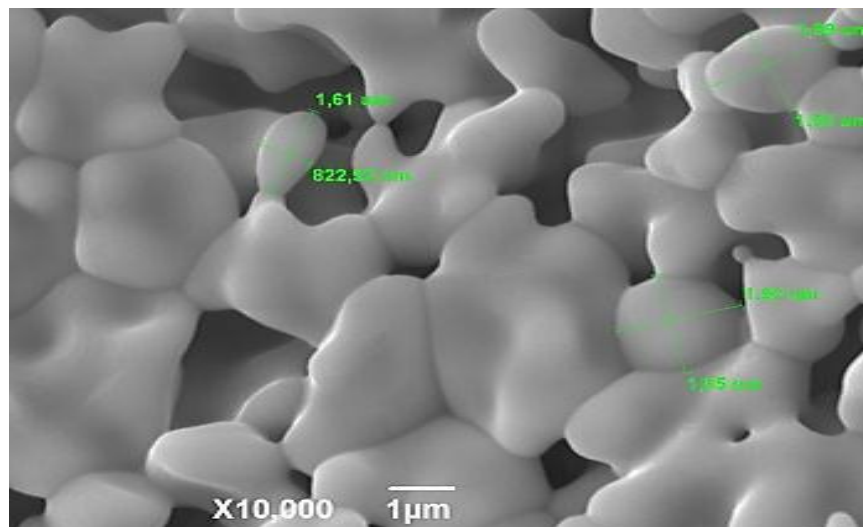


Figura 3.19. Micrografía de la zona A de la película de CeO_2 , dopada con Calcio, donde se indican los valores de los diámetros de algunos granos

En la Zona B se observan granos laminares con forma geométrica irregular y de diferentes tamaños, figuras 3.17(b), donde existe Dióxido de Cerio dopado con Calcio y otros elementos ajenos a los componentes de la película (figura 3.18(b)). La presencia de Aluminio, indica que se presentó una difusión de Aluminio desde el sustrato de alúmina hacia la película. Por otro lado, la presencia de Carbono y el alto porcentaje de Oxígeno, lleva a concluir que la muestra adsorbió CO_2 atmosférico, lo cual la constituye en un buen candidato para sensor éste gas.

En la figura 3.20 se muestran las imágenes obtenidas con MEB de la película de CeO_2 dopada con Itrio. Se reitera lo observado en la figura 3.3, la superficie de la película no es homogénea y presenta grandes fisuras debido a tensiones internas, al interior de la película, que se debieron producir durante los procesos de secado y sinterización; las diferentes velocidades de contracción, en las diferentes zonas de la película, así como diferentes valores de la contracción térmica de la película y del sustrato, favorecieron la formación de esta fisuras.

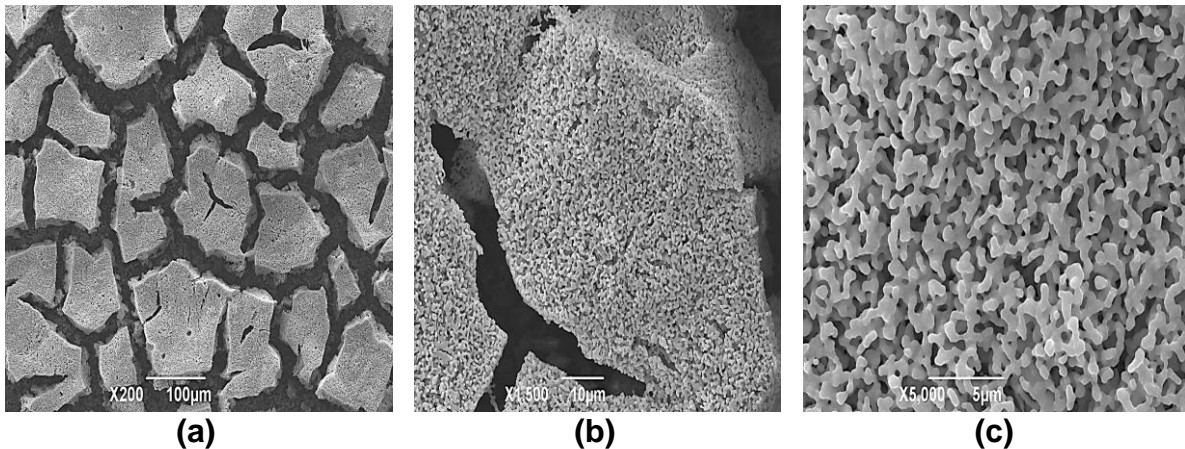


Figura 3.20. Micrografías de una película conformada con polvos de CeO_2 dopado con Itrio, sintetizados por Pechini, y sinterizada a 1240°C por 3 horas, tomadas a diferentes aumentos: (a) x200,(b) x1500 y (c) x5000.

A pesar de la presencia de las grandes fisuras, al observar cuidadosamente uno de los trozos de película, figura 3.20(c), la microestructura porosa es muy uniforme, muy adecuada para la conformación de membranas y la obtención de sensores de gases. Como se ilustra en la figura 3.21, esta microestructura estaba constituida por granos con un tamaño entre 354 nm y 620 nm. Para trabajos futuros, utilizando este sistema, se debe optimizar la conformación de las tintas, adicionando un compuesto orgánico que sirva de aglutinante, así como los programas de calentamiento (velocidad de calentamiento y enfriamiento) para favorecer la relajación de las tensiones internas en la película, y armonizar las diferencias en las velocidades de contracción del sustrato y la película.

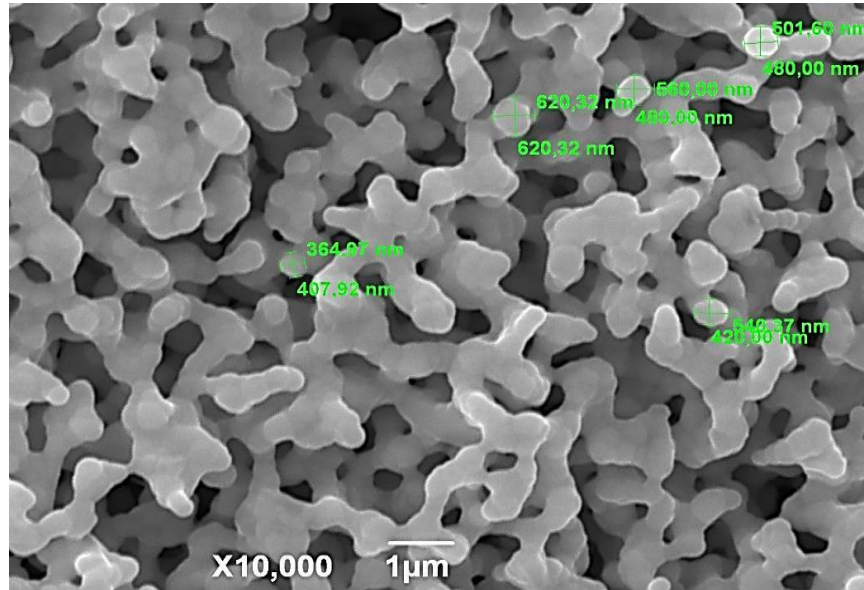


Figura 3.21. Micrografía de una película, conformada con polvos sintetizados por Pechini de CeO_2 dopado con Itrio, sinterizada a 1240°C por 3 horas, donde se indica el diámetro de algunos de los granos.

El espectro EDS correspondiente a una película conformada con polvos de CeO_2 dopados con Itrio se presenta en la figura 3.22. El resultado del análisis químico indica que en la zona estudiada existen los tres elementos que se esperaban: Cerio, Itrio y Oxígeno y no hay presencia de impurezas, como sí sucedió en la película de CeO_2 dopada con Calcio (figura 3.18).

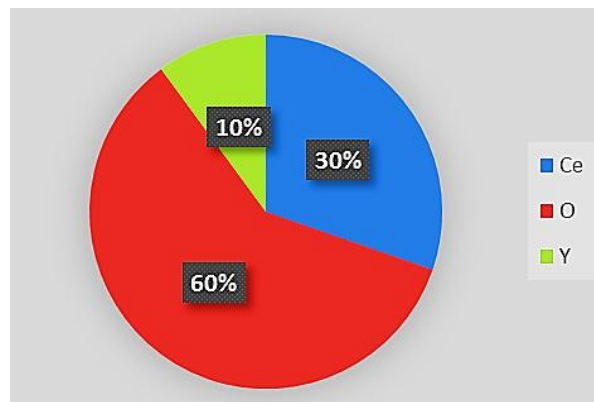


Figura 3.22. Análisis elemental químico obtenido con EDS de la película de Óxido de Cerio dopado con Itrio.

Dados los porcentajes de los elementos presentes en la película de CeO_2 dopada con Itrio, indicados en la figura 3.22, la mayor cantidad de Oxígeno con relación al contenido de Cerio es un indicio de la existencia de CeO_2 .

3.2. Caracterización eléctrica.

3.2.1 Comportamiento eléctrico del CeO₂

En la fase fluorita, el Óxido de Cerio presenta varios defectos en función de la presión parcial de Oxígeno. Los principales defectos de interés son las vacancias de Oxígeno y pequeños polarones, debido a que estos dos se encuentran en el rango "útil" del Óxido de Cerio [5]. En el caso de defectos de Oxígeno, el aumento de la tasa de difusión de Oxígeno en la red provoca un aumento de la actividad catalítica, así como un aumento de la conductividad iónica, lo que hace interesante al Dióxido de Cerio como un electrolito en las celdas de combustible de óxido sólido y como sensor de gas [13].

Como se mencionó en el Capítulo I, la conductividad electrónica del CeO₂ esta atribuida a la formación de pequeños polarones que proporcionarían una movilidad de electrones térmicamente activada, que se puede expresar como:

$$\sigma = ne\mu_o \quad (3.1)$$

Donde n , e y μ_o son la concentración, la carga y la movilidad de los electrones, respectivamente. Además, se asume que los electrones de conducción se generan a través de la siguiente reacción:



A la cual se le asocia una constante de equilibrio $K_R(T)$ dada por:

$$K_R(T) = P_{O_2}^{\frac{1}{2}} [V_o] n^2 \quad (3.3)$$

donde P_o y $[V_o]$ representan la presión parcial de Oxígeno y la concentración de vacantes de Oxígeno, respectivamente. La relación de electroneutralidad exige que:

$$2[V_o] = [A'] + n \quad (3.4)$$

donde A' es el concentración de impurezas del aceptor. Para la región extrínseca, la relación de electroneutralidad puede simplificarse:

$$[A'] = 2[V_o] \quad (3.5)$$

Usando las ecuaciones (3.1), (3.3) y (3.5), la conductividad electrónica puede escribirse, en términos de la P_{O_2} , de la siguiente forma:

$$\sigma_e = A(T)P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (3.6)$$

donde $A(T)$ es una constante que depende de la temperatura. En la región intrínseca, la relación de electroneutralidad puede escribirse:

$$2 [V_O] = n \quad (3.7)$$

y la conductividad electrónica como:

$$\sigma_e = B(T)P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (3.8)$$

en la que $B(T)$ es la constante dependiente de la temperatura [14].

El CeO_2 puro, con tamaño de cristalito de 9.3 nm, presenta un valor del “gap” de energía de 3.16 eV, aproximadamente [15], por lo cual a temperatura ambiente se comporta como un buen aislante, pero al ser sometido a cambios de temperatura y al doparse con diferentes elementos, este óxido presenta propiedades que lo hace muy útil para la fabricación de conductores iónicos, capacitores, semiconductores, cátodos y sensores de gas [16]. En la actualidad, en muchas áreas, se están utilizando electrolitos de estado sólido como sensores, siendo los más populares los sensores potenciométricos; sin embargo, estos sensores dan una respuesta logarítmica frente a cambios de concentración de Oxígeno, registros que para una serie de aplicaciones no tiene la sensibilidad adecuada. También están los sensores amperométricos, los cuales presentan una señal lineal de salida, dependiente de la concentración de Oxígeno, y no necesita gas de referencia, pero su rendimiento está fuertemente relacionado con los métodos de preparación. Otra alternativa es el sensor de gas tipo semiconductor. La investigación original sobre sensores semiconductores se ha realizado, principalmente, considerando el SnO_2 ya que su mecanismo sensible de gas está asociado a su superficie y la resistencia eléctrica del límite de grano; sin embargo, éste sufre de contaminación superficial debido al relativo bajo rango de temperatura de trabajo (100 - 400 °C). En la actualidad se realizan varios estudios para encontrar otros semiconductores de óxidos metálicos que presenten funcionalidad sensora de gases, tal es el caso de los Óxidos de Titanio, el Estroncio y Cerio, entre otros [14].

3.2.2 Óxido de Cerio y efecto de la atmósfera circundante.

Recientemente, los sensores de gas de Oxígeno, de naturaleza resistiva, han sido foco de mucha atención, ya que son muy versátiles, con una estructura simple en comparación con los sensores de gas de Oxígeno convencionales, los cuales presentan una estructura muy complicada por lo que es difícil reducir el tamaño

del sensor. Con el fin de dar solución a este problema, se está investigando la detección del gas oxígeno por TiO_2 , SrTiO_3 , Ga_2O_3 y CeO_2 . El tiempo de respuesta, para los sensores de gas de Oxígeno resistivos, es de 50 ms, tiempo que no es lo suficientemente corto si se considera el tiempo de respuesta referente, que debe ser de 10 ms o menos para controlar la relación aire-combustible en cada cilindro de un motor de auto; por lo tanto, el tiempo de respuesta del sensor tiene que ser reducido aún más. La literatura reporta que los sensores de gas de Oxígeno resistivos, basados en películas gruesas de Óxido de Cerio, han disminuido el tiempo de respuesta mediante la reducción del tamaño de partícula [17]. Esta misma ventaja también se encuentra en sensores de CO con base en Ceria. También se ha reportado que la velocidad de respuesta de los sensores de CO fabricados a partir de películas gruesas de Óxido de Cerio porosos, que se conformaron con nanopartículas, es extremadamente alta debido a su estabilidad química y al alto coeficiente de difusión de las vacantes de Oxígeno [18].

3.2.3 Impedancia compleja.

La espectroscopía de impedancias compleja (EIC) es una técnica que permite caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales, permitiendo determinar de manera separada el aporte de las zonas granulares e intergranulares del material. Estas mediciones se pueden representar utilizando un circuito equivalente RC para simular el comportamiento eléctrico del sistema. En los diagramas de impedancia compleja Z^* , generalmente, se obtienen semicírculos de los cuales se extraen los valores de R y C para cada semicírculo; dichos valores son resultado de las características microestructurales del material. En los espectros de impedancia y módulos se destaca la formación de ciertos picos de Debye, a ciertas frecuencias, y se interpretan como procesos de relajación. [19]

- **Efecto de la naturaleza de la atmósfera circundante y del valor de voltaje “bias” aplicado sobre la respuesta eléctrica de la película de CeO_2 .**

Una vez obtenidas las películas conformadas con el CeO_2 sintetizado, se procedió a medir el comportamiento eléctrico de ellas en función del tiempo de exposición a tres atmósferas: aire, vacío y CO, a una temperatura de 300°C , variando el voltaje “bias” entre 0-40 voltios. Las medidas fueron realizadas en la División Cerámicos del Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de materiales – INTEMA / Mar del Plata- Argentina.

La figura 3.23 muestra los espectros de impedancia compleja correspondientes a la película de CeO_2 , sometida a diferentes voltajes “bias” o voltaje de polarización,

en una atmósfera de aire. En la figura 3.23. se observa la formación de semicírculos, para los diferentes valores de voltaje, los cuales presentan un comportamiento similar para los diferentes valores de voltaje aplicado; dada la alta dispersión de valores a bajas frecuencias, no se pueden obtener los arcos completos y por esto no es posible determinar los elementos del circuito equivalente y sus valores.

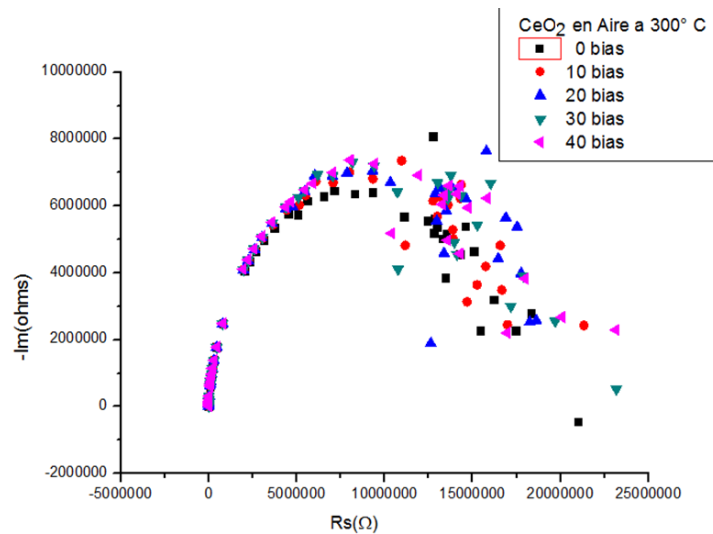


Figura 3.23. Espectros de impedanciacompleja correspondientes a una película conformada con el Óxido de Cerio sintetizado, la cual fue sometida a la acción de diferentes voltajes bias, en una atmosfera de aire, a 300 °C.

La figura 3.24 corresponde al espectro de impedancia compleja de la película de CeO₂ en una atmósfera de CO; en este caso sólo se obtuvieron los arcos para los valores de voltaje “bias” entre 0 y 20 V. Para esta condición no se presenta la alta dispersión de valores a bajas frecuencias, por lo contrario se obtuvo un respuesta constante en este intervalo de frecuencias. Adicionalmente, aunque no se obtuvieron los arcos completos, se observa que al aumentar el valor del voltaje “bias” aplicado las curvas se desplazan hacia bajos valores de resistencia eléctrica, esto indica que al aumentar el voltaje “bias”, en presencia de CO y a una temperatura de trabajo de 300°C, la conductividad eléctrica de la película aumenta.

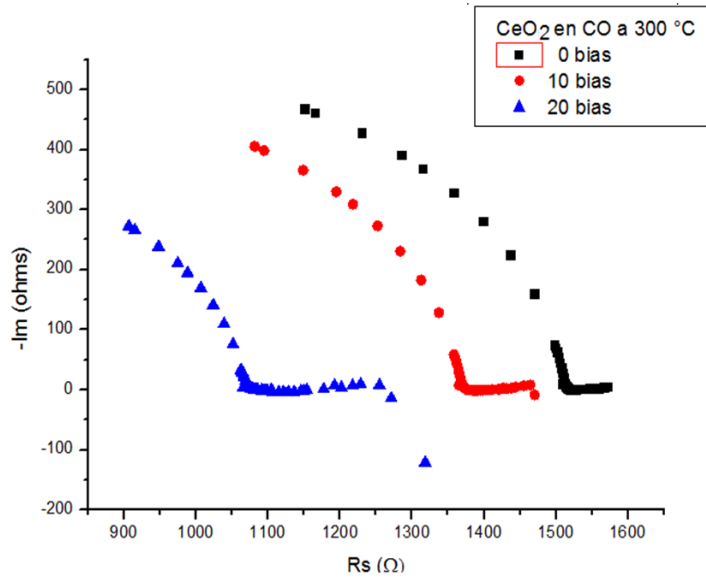


Figura 3.24. Espectros de impedancia compleja correspondientes a una película conformada con Óxido de Cerio sintetizado y que fue sometida a diferentes voltajes “bias”, en una atmosfera de CO, a 300 °C.

Para el caso de una película de Óxido de Cerio en vacío, se puede ver que los arcos son más definidos, con poca dispersión de los valores a bajas frecuencias, y con muy ligeras variaciones al modificar el voltaje “bias” aplicado.

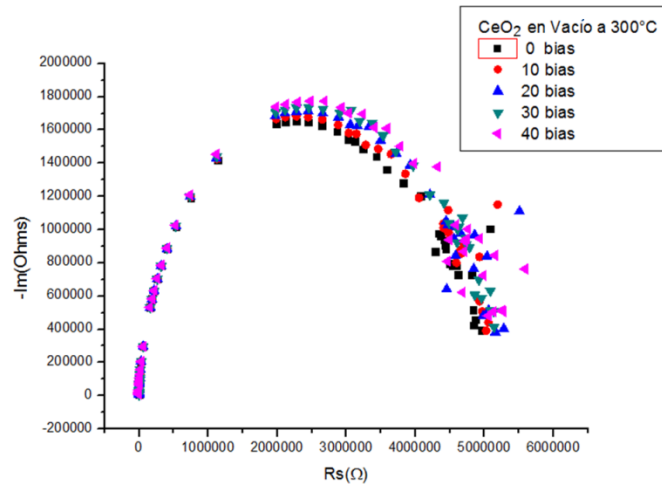


Figura 3.25. Espectros de impedancia compleja correspondientes a una película conformada con Óxido de Cerio sintetizado, sometido a diferentes voltajes “bias”, en vacío, a una temperatura de 300 °C.

La respuesta eléctrica de las películas en presencia de aire (figura 3.23) y en vacío (figura 3.25), se vio afectada muy levemente al variar el voltaje “bias” aplicado. Lo que sí se modificó apreciablemente fue el valor de su resistencia eléctrica, incrementándose en un orden de magnitud al colocarla en presencia de aire; el oxígeno presente en el aire debió aniquilar vacancias de oxígeno existentes en la

superficie de la película, reduciendo la concentración de electrones en la banda de conducción y por lo tanto la conductividad eléctrica (aumentó de la resistencia eléctrica). Para el caso en que la película se coloca en presencia de CO (figura 3.24), su resistencia se reduce apreciablemente: tres órdenes de magnitud con relación a los resultados de la película en vacío (figura 3.25) y en cuatro comparando con los valores de resistencia de la película expuesta al aire (figura 3.23), y adicionalmente el voltaje “bias”, que se le aplicó, afectó apreciablemente su respuesta eléctrica. Este comportamiento de la película en presencia de CO se puede justificar considerando la generación de vacancias de Oxígeno en su superficie, lo que aumentaría la concentración de electrones en la banda de conducción y por lo tanto su conductividad eléctrica (reducción de la resistencia eléctrica).

Los resultados de comportamiento eléctrico de la película en presencia de diferentes atmósferas, registrados en las figuras 3.23 a 3.25, indican que este dispositivo es muy sensible a la naturaleza de la atmósfera circundante, ya que los valores de resistencia del mismo se modificaron de manera apreciable, varios órdenes de magnitud, al pasar de estar expuesta al aire (figura 3.23), a CO (figura 3.24) o a trabajar en vacío (figura 3.25); esto es un buen indicio de que la película presenta una adecuada funcionalidad ante el sensado de gases.

- **Curvas de Resistencia y Capacitancia en paralelo como función de la frecuencia.**

Las figuras 3.26 (a) y 3.26 (b) muestran las curvas de logaritmo de la resistencia en función de la frecuencia para la película de CeO_2 en presencia de una atmósfera de aire y en vacío, respectivamente, a una temperatura de 300°C . En ellas se observa que la resistencia disminuye de manera apreciable al aumentar la frecuencia, pero no es afectada por el cambio en los valores del voltaje “bias” aplicado. Cuando la película de CeO_2 se expuso a una atmósfera de CO (figura 3.26(c)), se observa que el valor de la resistencia se mantuvo constante hasta 100000Hz aproximadamente y superado este valor, la resistencia se redujo; en este caso, el voltaje aplicado ocasionó cambios en el valor de la resistencia reduciéndola con su aumento. Estos resultados eran de esperar si se consideran los indicados en las figuras 3.23 a 3.25.

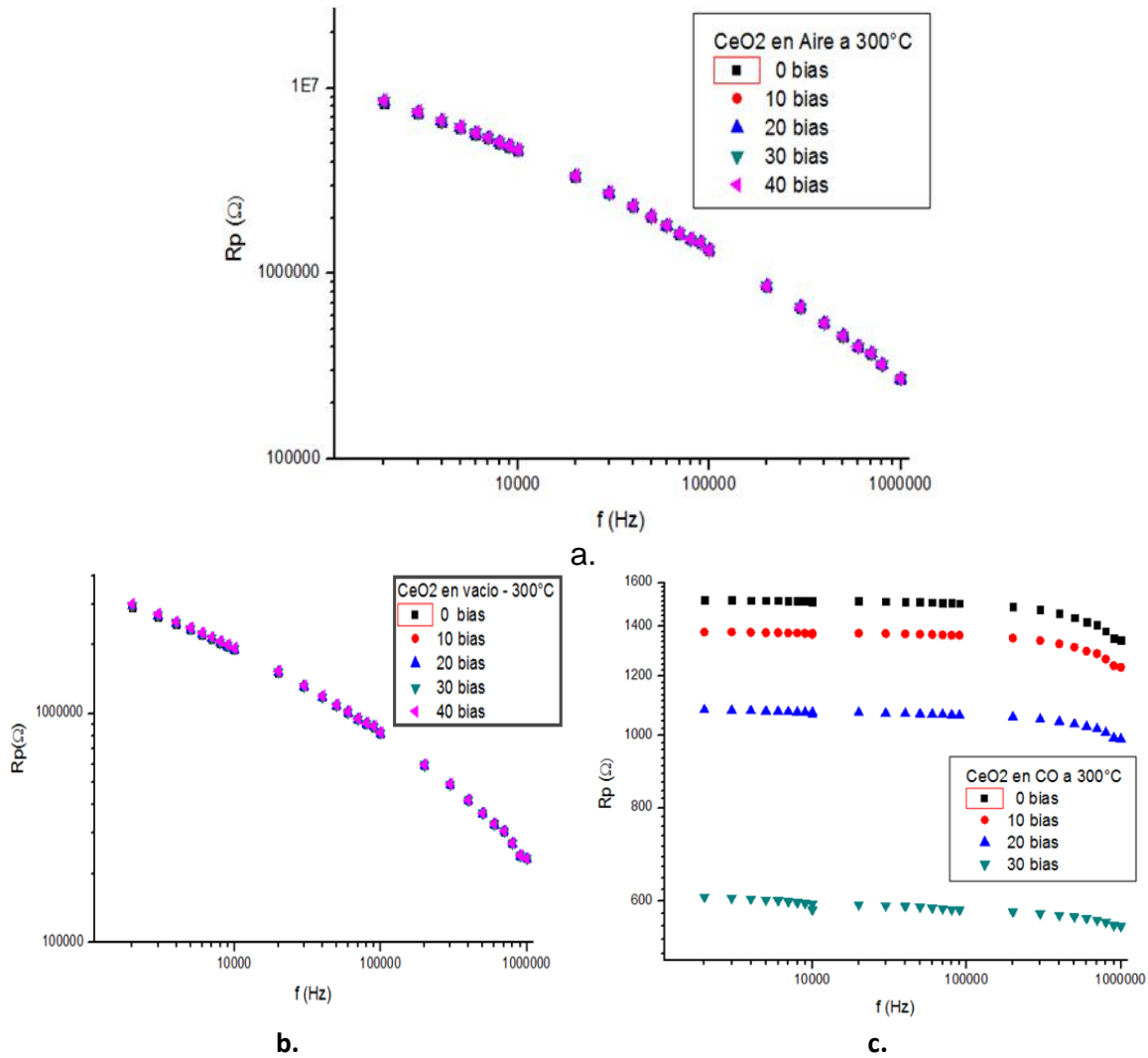


Figura 3.26. Curvas de R_p en función de la frecuencia para una película de Óxido de Cerio, obtenidas a una temperatura de 300°C y en presencia de diferentes atmosferas: (a) aire, (b) vacío y (c) CO.

En cuanto a las curvas de capacitancia en función de la frecuencia, las figura 3.27 (a) y 3.27 (b) muestran las respuestas de la película de CeO_2 sometida a una atmosfera de aire y en vacío, respectivamente, a una temperatura de 300°C. En ellas se observa un decaimiento exponencial similar, independiente del voltaje “bias” aplicado (0 -40 V). Para el caso de la película de CeO_2 en presencia de CO, figura 3.27(c), sólo se registró su comportamiento para valores de voltaje “bias” de 0 y 10 V; para el caso en que no se aplica voltaje “bias”, se observa un comportamiento similar al obtenido con aire y vacío (figura 3.26(a) y 3.26(b)), pero para el voltaje “bias” de 10 V la curva presenta un comportamiento especial para valores bajos de frecuencia, comportamiento que se puede justificar considerando la presencia de defectos, “trampas” poco profundas (“shallow”) y profundas (“deeptramps”), en el material [20].

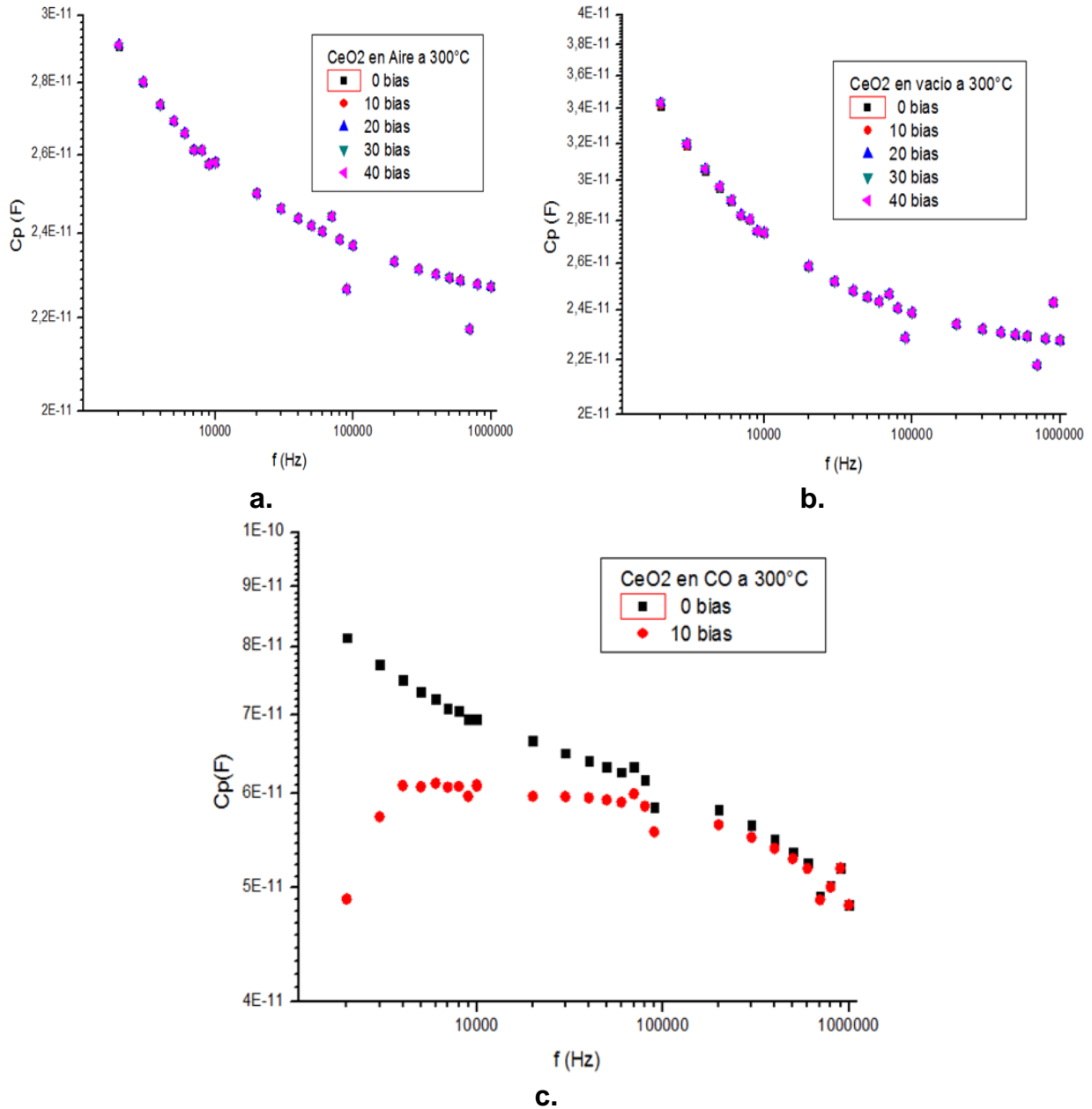


Figura 3.27. Curvas de C_p en función de la frecuencia para una película de óxido de cerio, obtenidas a una temperatura de $300^\circ C$ y en presencia de diferentes atmósferas: (a) aire, (b) vacío y (c) CO.

La tabla 2 indica los valores aproximados de resistencia inicial y final, obtenidos de las figuras 3.23, 3.24 y 3.25 para la película de CeO_2 sometida a las tres atmósferas. La variación de estos valores, correspondientes a cada tipo de atmósfera, nos da información de la sensibilidad del sensor; observando que es evidente que estas películas son muy sensibles a la presencia de CO (la resistencia cambia tres órdenes de magnitud).

Las medidas se realizaron a la temperatura de 300°C debido a que esta temperatura se encuentra en el rango de temperaturas, reportada por la literatura [19], en la que el CeO₂ funciona como sensor de Oxígeno.

Tabla 2: Valores de resistencia de la película de CeO₂ antes y después de ser expuesta a las diferentes atmosferas

Atmosfera	Resistencia inicial	Resistencia Final
Aire - vacío	3 MOhm	18 MOmh
CO	3 MOhm	1 KOhm

3.3. Conclusiones

Los resultados de este trabajo indican que es posible fabricar películas de Óxido de Cerio utilizando el método de “screenprinting”, con una buena adherencia al sustrato, alta rugosidad, y granos irregulares con tamaños entre 554 nm y 1.7 μm , para el caso de las películas elaboradas con CeO_2 comercial y sintetizado por Pechini, y entre 822 nm y 354 nm para las películas dopadas con Calcio e Itrio. La homogeneidad de las películas conformadas con CeO_2 sintetizado, así como para las dopadas con Ca e Y, es muy cuestionable y presenta estructuras tipo mosaico.

En la película de Ceria dopada con Calcio, se observó la formación de dos zonas, con una clara evidencia de que la sinterización de la misma ocurrió con presencia de fase líquida. Es evidente una separación de fases, encontrándose que una de ellas es rica en Ce_2O_3 tipo A, fase que se pudo formar como resultado de un proceso de reducción dado el alto valor de la temperatura de sinterización a la que fue sometida la película. En la otra fase se detectó presencia de Carbono y los altos porcentajes de Oxígeno, lo que indica la posible existencia de CO_x en algunos lugares de la superficie de la película, resultado que evidencia la alta sensibilidad de esta película de Ceria a la presencia de CO_x en la atmósfera circundante; esta conclusión fue reiterada por los resultados obtenidos al registrar los cambios de resistencia eléctrica de la película en presencia de CO a una temperatura de 300°C. Por otro lado, en las películas de CeO_2 dopadas con Itrio, se observaron grandes fisuras ocasionadas, posiblemente, por tensiones internas que se pudieron producir durante los procesos de secado y sinterización; estas películas no presentaron separación de fases y se observó una adecuada distribución de Cerio, Itrio y Oxígeno en su estructura.

Los problemas de uniformidad en las películas se podrían resolver adicionando a la composición inicial de la tinta un aglutinante, por ejemplo el Tetra-etil-ortosilicato (TEOS sigla en inglés), controlar la cantidad de tinta que se proyecta sobre el sustrato, así como la velocidad de deposición. Además es necesario estructurar un programa adecuado de calentamiento para sinterizar las películas, esto con el fin de armonizar las diferencias entre los coeficientes de contracción de la película y el sustrato, así como para eliminar de manera lenta y controlada los solventes y compuestos orgánicos (PAA) utilizados en la conformación de la tinta. El realizar un secado lento de la película, antes de la sinterización, sería también una acción adecuada para reducir la presencia de fisuras en la película.

El cambio en los valores de resistencia eléctrica, en las películas de Ceria, fue mucho más evidente al colocarlas en presencia de CO a una temperatura de 300°C, donde disminuyó apreciablemente el valor de este parámetro. Este resultado reiteró la alta sensibilidad que mostraron estas películas a la presencia

de CO_x . Por otro lado, ellas presentaron un mayor valor de resistencia cuando estaban en presencia de aire que en vacío. Con relación al efecto del voltaje “bias” aplicado a la película, éste no afectó la respuesta eléctrica de las mismas, en presencia de aire o en vacío, pero sí redujo apreciablemente su resistencia eléctrica cuando se colocó en presencia de CO ; en esta última condición, la capacidad en paralelo de la película se vio altamente afectada a bajas frecuencias, comportamiento que se puede justificar considerando la presencia de defectos, tipo “shallow” (poco profundos) y “deep” (profundos), en ella.

3.4. Referencias.

- [1] SEGURA, I., MORAGUES, A., ANAYA, J., "Caracterización microestructural de materiales base cemento mediante ensayos destructivos" parte 1. Universidad Complutense de Madrid.
- [2] SAJITH, V., SOBHAN, C. B., PETERSON, G. P., "Investigaciones experimentales sobre los efectos de los aditivos de combustible de nanopartículas de Óxido de Cerio en biodiesel". Vol. 2010, CSIC, 6 páginas, (2010).
- [3] OU, R. D., MORI, T., YE, F., TAKAHASHI, M., ZOU, J., DRENNAN, J., "Microstructures and electrolytic properties of Yttrium-doped Ceria electrolytes: Dopant concentration and grain size dependences". Vol.54. Acta Materialia, Japón, pp. 3737, (2006).
- [4] ARAI, H., KUNISAKI, T., SHIMIZU, Y., SEIYAMA, T., "Electrical properties of Calcia-doped Ceria with oxygen ion conduction". Vol. 20. Solid State Ionics, Japón, pp. 241, (1986).
- [5] FERGUS, W. J., HUI, R., LI, X., WILKINSON, D., ZHANG, J., "SOLID OXIDE FUEL CELLS - Materials properties and performance", CRC Press, New York, pp. 1-283, (2009).
- [6] SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., HOLLER, F. J., "Principios de análisis instrumental", Quinta edición, McGraw Hill, Madrid, pp. 291-317, (2001).
- [7] JOLIVET, J. P.; "Metal oxide chemistry & synthesis: from solution to oxide", Jhon Wiley and Sons, ltd. Francia, (2000).
- [8] SAHAGUN, J.; "Métodos de microscopia electrónica de barrido en biología" Universidad de Cantabria. España, pp. 43-52, (1997).
- [9] HINOJOSA, M., REYES, M., "La rugosidad de las superficies: Topometría", Vol IV, No 11, Ingenierías, pp. 27-33, (2001).
- [10] RAHMAN M. N. "Ceramic Processing and Sintering", Marcel Dekker, Inc. 1999
- [11] BERNAL, S., BLANCO, G., GATICA, J.M., PÉREZ-OMIL, J. A., PINTADO, J.M., "Influencia de la temperatura de reducción sobre el comportamiento redox del óxido de cerio". Vol. 36, [2-3]. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. España, pp. 353-357, (1997)
- [12] PERRICHON, V., LAACHIR, A., BERGERET, G., FRÉTY, R., TOURNAYAN, L., TOURET, O., "Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their

reoxidation by oxygen". Vol. 90. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. Francia, pp. 773-781, (1994).

[13] TULLER, H., NOWICK, A., "Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals". Vol. 38-8. Journal of Physics and Chemistry of Solids. New York, pp 859-867, (1977).

[14] JASINSKI, P., SUZUKI, T., ANDERSON, U., "Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor". Vol. 95, [1-3], Sensors and Actuators B: Chemical, Missouri, pp 73-77, (2003).

[15] TRUFFAULT, L., MINH-TRI, T., DEVERS, T., KONSTANTINOV, K., "Application of nanostructured Ca doped CeO₂ for ultraviolet filtration". Vol. 45 [5], Materials Research Bulletin, Francia, pp 527-535, (2010).

[16] ARENAS, F., MARTÍNEZ, S., "El elemento Cerio en la nanotecnología". Vol. 28. CIENCIACIERTA, México, Año 7 Octubre-Diciembre, (2011).

[17] NORIYA, I., WOOSUCK, S., NORIMITSU, M., SHUZO, K., "Resistive oxygen gas sensors based on CeO₂ fine powder prepared using mist pyrolysis". Vol. 87 [1] Sensors and Actuators B: Chemical, Japón, pp 95-98, (2002).

[18] DURRANI, S., AL-KUHAILI, M., BAKHTIARI, I., "Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films". Vol. 134. Sensors and Actuators B, Arabia Saudita, pp 934-939, (2008).

[19] DOMINGUEZ, R., GUEVARA, J., AGUILAR M. "Caracterización eléctrica de películas de óxido de hafnio por espectroscopia de impedancias" CONACYT-III Simposio de Tecnología Avanzada, México, pp. 21-30, (2013).

[20] AGUILAR, C., "Uso del método coloidal (slip casting) para conformación de materiales con base en SnOx y SnO₂-CoO, para su utilización como sensores de gases" Tesis de Maestría en Ingeniería Física, Universidad Del Cauca, (2012).

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

Dentro de los posibles trabajos futuros, derivados de este proyecto, se pueden destacar los siguientes:

- Realizar un análisis más detallado sobre los procesos fisicoquímicos que ocurren en las diferentes etapas del método Pechini, utilizando, por ejemplo, espectroscopia infrarroja y Raman.
- Estructurar un programa adecuado de calentamiento para secar y sinterizar las películas.
- Definir otros compuestos orgánicos a utilizar como aglutinantes en la tinta para la conformación de las películas gruesas y controlar la cantidad de tinta que se proyecta sobre el sustrato, así como determinar un programa adecuado de calentamiento para secar y sinterizar las películas, con el fin de garantizar una buena adherencia de la película al sustrato y poder extender el rango de temperatura de trabajo para la realización de las medidas eléctricas.
- Estudiar la aplicación del método de Screen Printing desarrollado en éste trabajo, para la obtención de películas de otros óxidos.
- Estudiar en detalle el comportamiento del sistema y la incorporación de los aditivos, para una posible aplicación como sensor de gas de CO.