

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN QUÍMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS DE
CERIO MODIFICADOS CON PRASEODIMIO PARA SER APLICADOS EN
PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**

Andrés Felipe Cruz Pacheco

Tunja, 2017

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN QUÍMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS DE
CERIO MODIFICADOS CON PRASEODIMIO PARA SER APLICADOS EN
PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**

**Trabajo de Investigación como requisito parcial para optar al grado de Magíster en
Química**

Andrés Felipe Cruz Pacheco

Director:

Jairo Alberto Gómez Cuaspud. Ph.D

Codirector:

Carlos Arturo Parra Vargas. Ph.D

Tunja, 2017

NOTA DE ACEPTACION

Según el acta de sustentación No. _____ del día 12 de septiembre de 2017, el señor **Andrés Felipe Cruz Pacheco** realizó la sustentación pública de su trabajo de investigación titulado **“Síntesis y caracterización de óxidos nanoestructurados de cerio modificados con praseodimio para ser aplicados en pilas de combustible de óxido sólido”**, la cual fue aprobada por la Escuela de Posgrados de la Facultad de Ciencias de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y teniendo en cuenta el Artículo 36 del Acuerdo 052 de 2012 los jurados designados acordaron asignar una nota final del trabajo de sustentación igual a _____, correspondiente a la escala cualitativa de _____ (Artículo 40 del Acuerdo 052 de 2012).

Para constancia de lo anterior, firman:

M.Sc Gabriel Patarroyo Moreno
Decano Facultad de Ciencias

Ph.D. Segundo Agustín Martínez Ovalle
Director de Posgrados Facultad de
Ciencias

Ph.D. Gloria Astrid Prieto Suárez
Coordinador Programa de Maestría
en Química

Ph.D. Aura Janeth Barón González
Jurado 1



Ph.D. Juan Bautista Carda Castelló
Jurado 2

Ph.D. Jairo Alberto Gómez Cuaspud
Director del Trabajo de Grado

Ph.D. Carlos Arturo Parra Vargas
Co-director del Trabajo de Grado

Andrés Felipe Cruz Pacheco
Autor

DEDICATORIA

A mi Familia a Tatiana y a todas aquellas personas que hicieron posible este trabajo.

“La humanidad tiene necesidad de hombres prácticos que saquen el máximo partido de su trabajo sin olvidar el bien general, salvaguardando sus propios intereses. Pero también tiene necesidad de soñadores, para quienes las prolongaciones desinteresadas de una empresa son tan cautivadoras que les resulta imposible mirar por sus propios beneficios materiales. Posiblemente, estos soñadores no merecen la riqueza. Pero una sociedad bien organizada debería siempre asegurar a sus investigadores los medios suficientes para cumplir su función y llevar una vida desembarazada de las preocupaciones materiales, libremente consagrada al servicio de la investigación científica”.

Marie Curie

AGRADECIMIENTOS

A mi Familia, a Tatiana y a mis amigos por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.

Al profesor Jairo Gómez por brindarme la confianza y colaboración en mi formación como investigador.

Al profesor Carlos Parra por su colaboración y por darme la oportunidad de ser parte del Grupo Física de Materiales.

A los integrantes del Grupo Física de Materiales y los compañeros de la Maestría en Química por los aportes que reforzaron este trabajo.

A la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - UPTC, por permitirme contribuir al progreso académico y científico de la Universidad.

Andrés Cruz

RESUMEN

Las propiedades del dióxido de cerio se deben en gran medida a la estructura cristalina tipo fluorita, la cual garantiza la movilidad de iones oxígeno y electrones tanto en la superficie como al interior del material. Además, la modificación de cationes cerio por praseodimio logra aumentar las vacancias de oxígeno debido a la interconversión de sus estados de oxidación, provocando en los sólidos, alta estabilidad estructural a altas temperaturas, acompañada de las mejoras en las propiedades de conductividad iónica y electrónica que lo hacen de gran interés para ser usado como componente en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). En este sentido se obtuvieron cinco óxidos de cerio modificados con praseodimio y praseodimio puro ($\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11}) por el método de combustión, utilizando ácido cítrico como agente quelante. Para determinar las mejores condiciones de síntesis en términos de la temperatura óptima para la consolidación de las fases cristalinas deseadas se realizaron análisis termogravimétricos y térmicos diferenciales (ATG-ATD) en un intervalo de temperatura entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Luego de los procesos de combustión y calcinación, los sólidos obtenidos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), para determinar las bandas de absorción asociadas con las especies citrato formadas y la posterior eliminación de las mismas luego del tratamiento térmico. Las características estructurales y morfológicas que resultaron en las diferentes modificaciones del óxido de cerio después del proceso de calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se analizaron, mediante difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (MET) y microscopia electrónica de barrido (MEB), evidenciándose la obtención de cristalitas nanométricas con morfología homogénea. El comportamiento magnético de los diferentes sistemas sintetizados se evaluó mediante las medidas de magnetización en función de la temperatura y el campo magnético aplicado, dejando entrever que todas las modificaciones del óxido de cerio con iones praseodimio y el óxido de praseodimio puro presentan un comportamiento paramagnético, en contraste con el CeO_2 , el cual exhibe un comportamiento diamagnético. De la misma manera, los análisis de susceptibilidad magnética permitieron dar una aproximación de los estados de oxidación en los que se encuentran los iones Ce y Pr en cada uno de los óxidos sintetizados, mediante el cálculo de los momentos magnéticos efectivos. Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), corroboraron los análisis magnéticos, en cuanto a la identificación de los estados de oxidación y las energías de enlace de los cationes cerio y praseodimio. Los análisis de área superficial usando isotermas de adsorción de nitrógeno, por el método BET, reveló que todos los sistemas sintetizados exhiben valores entre 70 y $135\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, con volúmenes de poro acordes a la clasificación de materiales mesoporosos. Las medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), demuestran que la sustitución proporcional de iones Ce por Pr, incrementa el almacenamiento de oxígeno debido a la generación de vacancias de oxígeno, provocadas por la presencia de iones Pr^{3+} . Para

determinar la estabilidad estructural de cada óxido sintetizado en ambientes reductores, se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada de hidrógeno (RTP-H₂), los cuales permitieron determinar que los materiales son parcialmente estables hasta 830 °C. Por último, la caracterización eléctrica mediante espectroscopia de impedancias (EI), permitió determinar los procesos de conducción eléctrica y iónica mediante el análisis de los circuitos equivalentes y los diagramas de Nyquist de todos los sólidos sintetizados y calcinados, logrando identificar el material más relevante en términos de conducción, estabilidad estructural, morfología y textura para ser un posible componente anódico en pilas de combustible de óxido sólido.

Palabras clave

Método de combustión; Nanomateriales; Óxido de cerio; Praseodimio; SOFC.

ABSTRACT

The properties of cerium dioxide are due to the fluorite crystal structure, which guarantees the mobility of oxygen ions and electrons on the surface and inside the material. In addition, the modification of cerium cations by praseodymium increase oxygen vacancies due to the interconversion of their oxidation states, causing in the solids, high structural stability at high temperatures, accompanied by improvements in the properties of ionic and electronic conductivity make it of great interest to be used as component in solid oxide fuel cells (SOFC). In this way, the $(\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) and Pr_6O_{11}) system were obtained by the combustion method using citric acid as a chelating agent. In order to determine the best synthesis conditions in terms of the optimum temperature for the consolidation of the desired crystalline phases, thermogravimetric and differential thermal analyzes (TGA-DTA) were performed in a temperature range between 25 °C and 1000 °C. After the combustion and calcination processes, the obtained solids were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), to determine the absorption bands associated with the citrate species formed and the subsequent removal of them after the heat treatment. The structural and morphological characteristics that resulted in the different modifications of cerium oxide after the calcination process at 800 °C were analyzed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), evidencing the obtaining of nanometric crystallites with homogeneous morphology. The magnetic behavior of the different synthesized systems was evaluated by the measurements of magnetization as a function of the temperature and the applied magnetic field, showing that all modifications of cerium oxide with praseodymium ions and pure praseodymium oxide have a paramagnetic behavior, in contrast with CeO_2 , which exhibits a diamagnetic behavior. In the same way, the magnetic susceptibility analyzes allowed to give an approximation of the oxidation states of the Ce and Pr ions in each of the synthesized oxides, by calculating the effective magnetic moments. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyzes corroborated the magnetic analyzes as to the identification of the valences and binding energies of the cerium and praseodymium cations. Surface area analysis using nitrogen adsorption isotherms by the BET method revealed that all the systems synthesized exhibit values between 70 and 135 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, with pore volumes consistent with the classification of mesoporous materials. The oxygen storage capacity (OSC) measurements show that the proportional substitution of Ce ions by Pr increases the oxygen storage due to the generation of oxygen vacancies, caused by the presence of Pr^{3+} ions. In order to determine the structural stability of each oxide synthesized in reducing environments, programmed hydrogen reduction (TPR- H_2) experiments were carried out, which allowed us to determine that the materials are partially stable up to 830 °C. Finally, the electrical characterization by impedance spectroscopy (IE) allowed the determination of the electrical and ionic conduction processes by analyzing the equivalent circuits and the Nyquist diagrams of all

the synthesized and calcined solids, identifying the most relevant material in terms of conduction, structural stability, morphology and texture to be a possible anodic component in solid oxide fuel cells.

Keywords

Cerium oxide; Combustion method; Nanomaterials; Praseodymium; SOFC.

INDICE DE CONTENIDO

Pág.

1	INTRODUCCIÓN	16
1.1	Planteamiento del problema	18
1.2	Objetivos	19
1.2.1	Objetivo general	19
1.2.2	Objetivos específicos	19
1.3	Marco teórico	20
1.3.1	Celdas de combustible	20
1.3.2	Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).....	22
1.3.3	Óxido de cerio.....	25
1.3.4	Óxido de praseodimio	28
1.3.5	Métodos de síntesis	28
1.3.6	Método de combustión.....	29
1.3.7	Propiedades magnéticas	31
1.3.8	Propiedades eléctricas de los sólidos	35
1.4	Estado del arte	39
1.4.1	Celdas de combustible	39
1.4.2	Materiales para electrolitos	42
1.4.3	Materiales para cátodos.....	43
1.4.4	Materiales para ánodos.....	44
1.4.5	Materiales de cerio modificados con praseodimio.....	46
1.4.6	Método de combustión.....	47
2	EXPERIMENTAL	49
2.1	Síntesis de los materiales.....	49
2.1.1	Estandarización de las disoluciones	49
2.1.2	Proceso de síntesis por el método de combustión.....	49
2.2	Caracterización de los materiales	50
2.2.1	Análisis térmico – ATG/ATD.....	50
2.2.2	Espectroscopía infrarroja - FTIR	50
2.2.3	Caracterización estructural.....	51
2.2.4	Microscopía electrónica de transmisión – MET	55
2.2.5	Microscopía electrónica de barrido – MEB	55

2.2.6	Caracterización magnética	56
2.2.7	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X - XPS	58
2.2.8	Análisis textural y de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)	60
2.2.9	Reducción a temperatura programada (RTP-H ₂)	60
2.2.10	Caracterización eléctrica	61
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
3.1	Caracterización de los sólidos sintetizados	64
3.2	Análisis térmico.....	64
3.3	Espectroscopía infrarroja.....	66
3.4	Caracterización estructural	68
3.5	Microscopia electrónica de transmisión – MET	74
3.6	Microscopia electrónica de barrido – MEB	77
3.7	Caracterización magnética	79
3.8	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X – XPS	82
3.9	Análisis textural y de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC).....	86
3.10	Reducción a temperatura programada (RTP-H ₂).....	88
3.11	Espectroscopía de impedancia de estado sólido – EI	91
4	CONCLUSIONES.....	96
5	SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	98
6	ANEXOS	99
7	CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA.....	102
7.1	Artículos publicados en revistas científicas	102
7.2	Participación en eventos.....	102
7.3	Premios.....	103
8	REFERENCIAS	104

INDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Esquema general del funcionamiento de una pila de combustible.....	21
Figura 2. Diseño esquemático de una pila de combustible tipo SOFC	23
Figura 3. Esquema tubular (a) y planar (b) de una pila tipo SOFC	24
Figura 4. Abundancia relativa de los elementos en la corteza continental superior de la Tierra en función del número atómico. Los elementos de tierras raras están en azul	25
Figura 5. Representación esquemática de la estructura cristalina tipo fluorita del óxido de cerio	26
Figura 6. Celda unitaria de CeO_2 y la variación de la celda unitaria durante el proceso de dopaje	27
Figura 7. Modelos magnéticos de un material diamagnético sin y con campo magnético externo.....	33
Figura 8. Modelos magnéticos de un material paramagnético sin y con campo magnético externo.....	34
Figura 9. Conductividad en un metal.....	36
Figura 10. Conductividad de los diferentes tipos de conductores eléctricos en función de la temperatura	37
Figura 11. Esquema de la batería de gas de William Grove	39
Figura 12. Celda de combustible de óxido sólido de E. Baur y H. Preis	40
Figura 13. Materiales para el electrolito, cátodo y ánodo en una celda SOFC	42
Figura 14. Elementos químicos que pueden ocupar alguna de las posiciones en la estructura perovskita ABO_3 . (Adaptado de Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells .	44
Figura 15. Secuencias de la síntesis por combustión: a) precursores iniciales en solución, b) llama durante la combustión y c) producto final	48
Figura 16. Esquema de difracción del haz de rayos X sobre un material cristalino cuando se obtiene señal difractada (izquierda) y cuando el ángulo incidente no la produce	51
Figura 17. Diagrama esquemático del tamaño de grano y el tamaño del cristalito de una muestra de polvo cristalino. Una partícula o grano de un polvo cristalino real generalmente lo constituyen muchos cristales, que pueden ser considerados como monocristales	54
Figura 18. Esquema básico de las diferentes señales generadas a raíz de la interacción del haz primario con la superficie de la muestra	56
Figura 19. Magnetómetro de muestra vibrante modelo VersaLab	57
Figura 20. Esquema de la fotoemisión de un electrón cuando es bombardeado por fotones de rayos X en un átomo de oxígeno	59
Figura 21. Esquema general del equipo de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X – XPS	59

Figura 22. Circuito eléctrico equivalente.....	62
Figura 23. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple	62
Figura 24. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD) del sistema $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$ después del proceso de combustión.....	64
Figura 25. Mecanismo de descomposición térmica del citrato polimérico a aconitato	65
Figura 26. Mecanismo de formación de óxidos de cerio modificados con praseodimio ...	66
Figura 27. Espectro infrarrojo de la muestra $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$ después del proceso de combustión y de calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$	67
Figura 28. (a) Refinamiento Rietveld de los compuestos CeO_2 y (b) Pr_6O_{11}	68
Figura 29. Patrón de difracción de rayos X de los sistemas $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11} calcinados a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$	69
Figura 30. Refinamiento Rietveld (*) y patrón de difracción de rayos X con celda unitaria obtenida con el programa ELMIX (‡) de: a) CeO_2 , b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$, c) $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$, d) $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$, e) $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$, f) Pr_6O_{11}	71
Figura 31. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de los óxidos: a) CeO_2 , b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$, c) $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$, d) $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$, e) $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$ y f) Pr_6O_{11} calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$	74
Figura 32. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión – MET de los sistemas $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11}	75
Figura 33. Distribución de los tamaños de partícula determinados de los datos de MET a 100 nm de los óxidos (a) CeO_2 , (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$, (c) $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$, (d) $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$, (e) $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$, (f) Pr_6O_{11} calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$	76
Figura 34. Tamaño de partícula determinado por DRX y MET para $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x=0.0 - 1.0$).	76
Figura 35. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los sistemas: (a) CeO_2 , (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$, (c) $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$, (d) $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$, (e) $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$, (f) Pr_6O_{11} a 10 nm	77
Figura 36. Imágenes de microscopía electrónica de barrido – MEB de los todos los sistemas calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$	78
Figura 37. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de todos los sistemas a 100 K (a) y 300 K (b).	79
Figura 38. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de todas las muestras a 500 Oe	80
Figura 39. Inverso de la susceptibilidad magnética para los sistemas $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($X = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11} a 500 Oe	80
Figura 40. Espectros de XPS de los orbitales Ce 3d y Pr 3d de los óxido $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$ (a,b) y $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$ (c,d).	83
Figura 41. Espectros de XPS de O 1s de los sistemas $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$ (a) y $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$ (b). ..	85

Figura 42. Capacidad de almacenamiento de oxígeno – OSC comparadas con las vacancias de oxígeno generadas por los diferentes estados de oxidación que presentan los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$).....	88
Figura 43. Perfiles de TPR– H_2 de los óxidos $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11}	89
Figura 44. Espectros de impedancia a temperatura ambiente de todas las muestras de cerio modificadas con praseodimio	91
Figura 45. Comparación de los espectros de impedancias de todas las muestras.	92
Figura 46. Circuito equivalente de todos los sistemas.	92
Figura A1. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD) de los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.2$ (a), 0.4 (b), 0.6 (c)) después del proceso de combustión.	99
Figura A2. Espectro infrarrojo de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.2$ (a), 0.6 (b), 0.8 (c)) después del proceso de combustión y de calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$	100

INDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Tipos de celda de combustible	22
Tabla 2. Principales comportamientos magnéticos de los materiales	32
Tabla 3. Valores de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico.....	63
Tabla 4. Parámetros estructurales y estadísticos derivados del refinamiento Rietveld de los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11}	72
Tabla 5. Parámetros magnéticos de los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11}	81
Tabla 6. Resumen de las energías de enlace obtenidas por deconvolución de los espectros XPS de los diferentes iones presentes en los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0.6$ y 0.4).	84
Tabla 7. Vacancias de oxígeno formadas en cada uno de los sólidos por las diferentes valencias de los iones Ce y Pr, obtenidas por los μ_{eff} y XPS.....	86
Tabla 8. Propiedades texturales y de almacenamiento de oxígeno de todos los óxidos modificados.....	87
Tabla 9. Valores de frecuencia, capacitancia, resistencia y conductividad, obtenidos del análisis de espectroscopia de impedancia a temperatura ambiente.....	93

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad los combustibles fósiles son la principal fuente de energía a nivel mundial, sin embargo, sus procesos de combustión y extracción, generan problemas ambientales asociados a los gases de efecto invernadero y la lluvia ácida, por tal motivo, en la actualidad, la búsqueda de nuevas formas para producir energía se enfoca en la necesidad de desarrollar sistemas alternativos con bajo impacto ambiental, alta disponibilidad y seguridad en su manejo, así como de poder utilizar recursos naturales renovables. Algunos ejemplos de estas tecnologías son la biomasa, las celdas fotovoltaicas, la energía eólica, la energía hidráulica y los sistemas geotérmicos, entre otras. Uno de los logros obtenidos hasta el momento han sido las pilas de combustible, las cuales pueden utilizarse en la generación de energía con alta eficiencia y bajo impacto ambiental, lo cual contribuye de forma efectiva en la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles, en el contexto de la reducción de gases de efecto invernadero y de los lineamientos de la actual química verde. Estas celdas son dispositivos que convierten directamente la energía química en energía eléctrica (corriente continua) por la oxidación electroquímica de un combustible, sin la limitación de la eficiencia de Carnot, que actúa en todas las máquinas con piezas móviles. Las ventajas que ofrecen estos dispositivos son numerosas, algunas de ellas son: la simplicidad en el sistema operativo, de alta eficiencia, bajo nivel de ruido, la versatilidad en el uso de combustibles, reacciones químicas sin combustión, la reducción de las emisiones de contaminantes, menor consumo combustible, entre otras.

Dependiendo del tipo de electrolito, pueden clasificarse en pilas de combustible de baja, media y alta temperatura de operación. en el grupo de los sistemas de alta temperatura de operación encontramos las denominadas pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), las cuales presentan una ventaja incomparable con respecto a las demás, y es la posibilidad de emplear materiales anódicos electrocatalizadores económicamente más ventajosos, basados en óxidos cerámicos, así como la posibilidad de utilizar una amplia gama de combustibles para la obtención de hidrógeno sin elevados niveles de procesamiento; sin embargo, sus posibilidades de fabricación a gran escala estriban en obtener materiales anódicos avanzados que permitan la promoción de reacciones para la generación de hidrógeno con altos niveles de conversión y selectividad, lo cual ha conducido en la actualidad a la investigación sobre nuevos óxidos, que sean capaces de mantener las características ya descritas y evitar los fenómenos de envenenamiento y caída de voltaje en las pilas SOFC por efectos de deposición de carbono.

Esta búsqueda ha establecido que los óxidos de cerio con estructura tipo fluorita presentan una alta conductividad eléctrica y iónica y alta reactividad catalítica, que los hace más efectivos en términos de eficiencia y estabilidad. A pesar de ello, algunos problemas

asociados con las bajas áreas superficiales y las pérdidas de masa por volatilización a tiempos prolongados de calcinación han confirmado que los métodos convencionales de síntesis de este tipo de sólidos necesitan ser ajustados para generar materiales que preserven y mejoren la mayor parte de sus propiedades morfológicas, catalíticas y de conductividad.

En este contexto, el presente trabajo aporta herramientas en la síntesis y caracterización de óxidos de cerio modificado con praseodimio a través de una ruta de química húmeda, que involucra la combustión de compuestos de coordinación tipo citrato, que bajo condiciones controladas de temperatura propician la obtención de materiales con propiedades fisicoquímicas optimizadas de gran interés en la construcción y el diseño de nuevos y mejorados componentes para pilas de combustible de óxido sólido.

1.1 Planteamiento del problema

En la actualidad la quema y extracción de combustibles fósiles, como el petróleo, gas natural y carbón, para generar energía, ha tenido un impacto sumamente negativo en el medio ambiente a escala global, debido a que se generan gases como el CO_2 , CO , CH_4 y NO_x , los cuales aumentan la temperatura en el planeta y desencadenan un desequilibrio climático global. Esta problemática ha traído desafíos económicos y ambientales para los países, provocando un gran interés en la investigación orientada a formas alternativas de producción de energía que presenten bajo impacto ambiental.

Una tecnología alternativa para la producción de energía eléctrica está representada por las celdas de combustible de óxido sólido las cuales fomentan el surgimiento de potenciales mercados y de aplicaciones relacionadas con la tecnología del vector hidrógeno. Estos dispositivos generan energía eléctrica a partir de una reacción electroquímica, en la que un combustible (hidrógeno) se oxida en forma directa, sin la intervención de procesos de combustión. Como resultado de la reacción, se liberan electrones que generan una corriente eléctrica con mínimos niveles de contaminación.

La principal desventaja de estos dispositivos radica en operar a altas temperaturas, lo que conlleva a la elevación de los costos de manufactura de sus componentes y a la rápida degradación de los mismos. Por este motivo, un gran desafío actualmente es desarrollar materiales por métodos de preparación económicos, simples y eficaces para componentes en pilas de combustible de óxido sólido, que operen a temperaturas intermedias entre 600 a 800 °C, sin pérdidas significativas en sus propiedades, especialmente de estructura cristalográfica, conductividad eléctrica, conductividad iónica y de la actividad catalítica para la oxidación de los combustibles.

Comúnmente los materiales utilizados en estos dispositivos son preparados por métodos de estado sólido, los cuales disminuyen la homogeneidad de los materiales y bajan la cinética de reacción asociada al proceso de síntesis, por tal motivo, la tendencia actual es utilizar rutas por vía húmeda que permitan obtener un mejor control de la composición y la estructura además de conseguir sólidos con tamaños de partícula del orden nanométrico, los cuales aumentan el área superficial y originan más sitios donde pueda ocurrir las reacciones entre el combustible que generalmente es hidrógeno y el oxígeno. Uno de los materiales que ha aumentado su investigación en los últimos años, es el óxido de cerio (IV) y en especial las modificaciones con elementos de las tierras raras como el praseodimio, debido a las propiedades de conductividad mixta y de estabilidad térmica que se pueden lograr gracias a la generación de vacancias de oxígeno producto de la relajación de los estados de oxidación 4+ y 3+ del cerio como del praseodimio.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar el efecto que tiene el método de síntesis de combustión, en la obtención de óxidos de cerio modificados con praseodimio con propiedades estructurales, magnéticas, eléctricas y texturales para aplicaciones en pilas de combustible de óxido sólido.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Diseñar y adecuar una ruta de síntesis por vía húmeda que favorezca la obtención de seis óxidos basados en el sistema $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).
- ✓ Caracterizar fisicoquímicamente los sólidos obtenidos luego del proceso de combustión mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis térmicos (ATG-ATD) para establecer las mejores condiciones de síntesis.
- ✓ Analizar las características estructurales y morfológicas de los sólidos sintetizados y calcinados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld, microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ✓ Evaluar la respuesta magnética y eléctrica de los sólidos calcinados basados en el sistema $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) mediante las medidas de magnetización en función de la temperatura y del campo magnético aplicado y mediante espectroscopia de impedancias (EI).

1.3 Marco teórico

1.3.1 Celdas de combustible

1.3.1.1 Características principales de las celdas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos capaces de convertir directamente la energía química en energía eléctrica, con alta eficiencia y baja emisión de contaminantes, mediante un proceso electroquímico en el que el hidrógeno es el principal elemento reaccionante [1]. Esta conversión directa de energía química en eléctrica supone una gran ventaja frente a los sistemas convencionales, en los que la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica, después en energía mecánica y finalmente en eléctrica.

E Química \Rightarrow E Térmica \Rightarrow E Mecánica \Rightarrow E Eléctrica

En cada transformación se va reduciendo la eficiencia, especialmente en la transformación de energía térmica a energía mecánica que viene limitada, entre otros, por el rendimiento del ciclo de Carnot [2].

En las pilas de combustible, la transformación de energía química a electricidad ocurre en un solo proceso, alcanzándose eficiencias potencialmente mayores.

E Química \Rightarrow E Eléctrica

Una celda de combustible consta de dos electrodos separados por un electrolito [3]. Éste puede ser un conductor protónico o iónico puro, que aísla eléctricamente a ambos electrodos. Por lo general, tanto los combustibles como el oxidante se encuentran en fase gaseosa. En el caso de un electrolito conductor de aniones O^{2-} , el cátodo cumple la función de adsorber, disociar y reducir a las moléculas de $O_{2(g)}$ y conducir los aniones O^{2-} hasta la interfaz con el electrolito, que los conduce hasta el ánodo. Allí se produce la reacción de oxidación del combustible, en la que se produce agua y se liberan electrones. Interconectando el ánodo con el cátodo, se cierra el circuito, generando una corriente electrónica que puede ser utilizada para alimentar dispositivos eléctricos [4].

Cuando el combustible empleado es H_2 , el único producto de la reacción es agua. Cuando se emplean hidrocarburos, se produce, además, CO_2 . El sentido de utilizar estos dispositivos como etapa intermedia en la transición energética antes mencionada, se fundamenta en el alto rendimiento que presentan, entre el 40 y el 60%, y que puede incluso mejorarse con sistemas híbridos, alcanzando rendimientos cercanos al 85%. Se debe tener en cuenta que

estos rendimientos son muy superiores al límite termodinámico de las máquinas térmicas y, desde el punto de vista teórico, las celdas de combustible podrían operar con una eficiencia mayor al 90%. Por tanto, esta mayor eficiencia plantea una reducción efectiva de las emisiones de CO₂, dado que se requiere menor cantidad de combustible para generar la misma potencia [5].

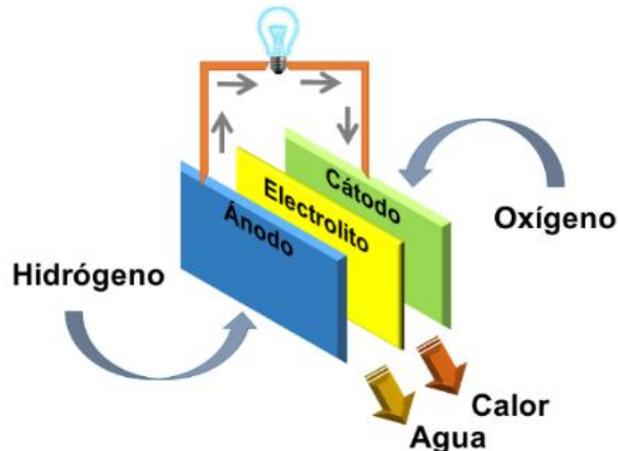


Figura 1. Esquema general del funcionamiento de una pila de combustible (Elaboración propia).

Una celda de combustible que opere a 900 °C en base a la oxidación de hidrógeno puede producir un potencial de 1 V en circuito abierto y entre unos 0.5 a 0.7 V bajo carga. Para alcanzar las potencias requeridas en las aplicaciones prácticas se recurre a la conexión en serie de varias celdas, configuración que recibe el nombre de stack [6].

1.3.1.2 Tipos de celdas de combustible

Existen varios tipos de pilas de combustible que suelen ser clasificadas fundamentalmente por el intervalo de temperatura de trabajo y por la naturaleza del electrolito. En este sentido dependiendo del tipo de electrolito, pueden clasificarse en pilas de combustible de baja, media y alta temperatura de operación como se muestra en la Tabla 1.

Las pilas de combustible de baja temperatura funcionan de forma directa con gases de hidrógeno y oxígeno; entre ellas encontramos, principalmente, las denominadas pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC), de metanol directo (DMFC) y de ácido fosfórico (PAFC). En el grupo de las pilas de combustible de temperatura intermedia podemos encontrar las de carbonato fundido (MCFC), todas caracterizadas por su baja tolerancia al monóxido de carbono y por utilizar cantidades relativamente grandes de metales nobles en sus componentes anódicos, lo que les permite promover las reacciones químicas de oxidación del combustible [7].

Tabla 1. Tipos de celda de combustible (Tomado de [8]).

	PEMFC/DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELECTROLITO	Membrana polimérica	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxido sólido
T (°C)	80 - 120	150 - 200	300-500	700 – 1000
COMBUSTIBLE	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ - CO	Hidrocarburos (CO), H ₂
CATALIZADOR	Pt	Pt	Ni-Al/NiO	Ni/YSZ
EFICIENCIA	40 – 50 %	40 – 70 %	45 – 70 %	50 – 80 %
APLICACIÓN	Transporte y aplicaciones móviles	Cogeneración y transporte	Cogeneración y centrales de potencia	Cogeneración y unidades auxiliares de poder

Por su parte, en el grupo de los sistemas de alta temperatura de operación encontramos las denominadas pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), las cuales presentan una ventaja incomparable con respecto a las demás, y es la posibilidad de emplear materiales anódicos electrocatalizadores económicamente más ventajosos, basados en óxidos cerámicos, así como la posibilidad de utilizar una amplia gama de combustibles para la obtención de hidrógeno sin elevados niveles de procesamiento [9].

Recientemente existen nuevos tipos de pilas de combustible, en las que se encuentran: Las pilas de combustible biológicas (MFC), las de energía azul, pilas de zinc, pilas de combustible reversible, pilas redox, y las pilas de combustible de borohidruro (BHFC) [10].

1.3.2 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)

Las SOFC se han convertido en uno de los tipos de pilas más investigados en los últimos tiempos, debido a las múltiples ventajas que presentan para la generación de energía a gran escala, con una alta eficiencia. En las SOFC (Figura 2), el electrolito es un óxido sólido que permite el intercambio de iones O²⁻ por los cationes que posee el material y el cual no permite la conducción de electrones, ya que produce pérdidas de eficiencia. La conductividad iónica depende del material empleado y de la temperatura de operación, siendo necesarias en la actualidad temperaturas del orden de 700-1000°C para que dicha conductividad sea la adecuada. La optimización de materiales que tengan alta conductividad iónica a temperaturas intermedias (500-700°C) es fundamental para conseguir que este tipo de Pilas tengan un coste y un tiempo de vida adecuados para ser utilizadas comercialmente.

Debido a la alta temperatura de operación, no necesitan de catalizadores costosos como el

platino o el rutenio, a la vez que permiten la conversión de hidrocarburos en H₂ y CO. Presentan una eficiencia de conversión directa de la energía del combustible en electricidad del orden de 50-60% y puede aumentar hasta un 70-80% cuando se utilizan sistemas de cogeneración que aprovechen el calor generado. No presentan problemas asociados con la corrosión y el mantenimiento, aumentando la resistencia a las impurezas del combustible. El hecho de utilizar materiales sólidos tiene la ventaja de que se pueden hacer diseños optimizados para diversos tipos de usos (algo que resulta imposible en las pilas que presentan componentes líquidos), e incluso es posible el establecimiento de pequeños sistemas de generación localizados, próximos al consumidor, que simplifican en gran medida los sistemas actuales de distribución de corriente mediante las líneas de alta tensión [11].

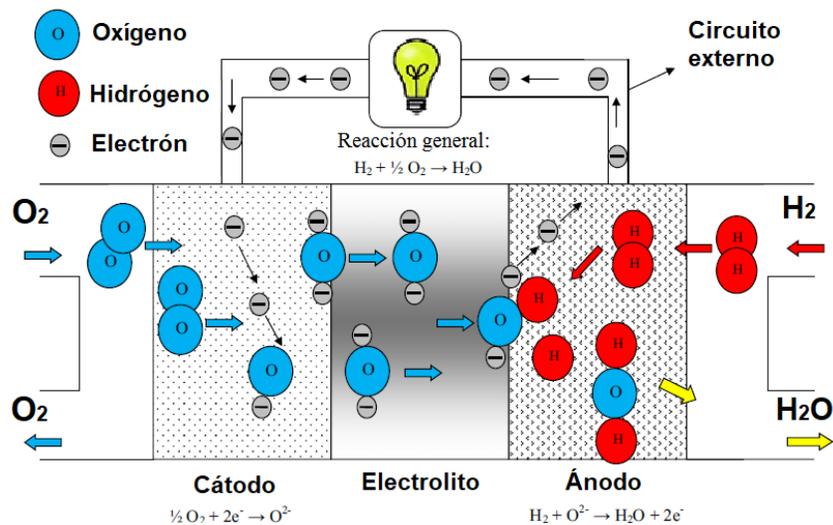
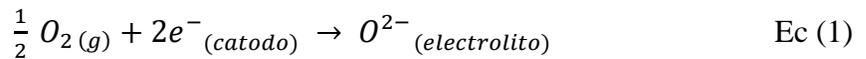


Figura 2. Diseño esquemático de una pila de combustible tipo SOFC (Tomado de [12]).

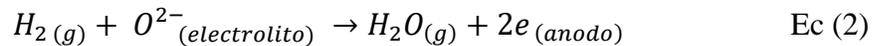
El cátodo o electrodo de aire debe estar en capacidad de ser electrónicamente conductor, poseer una excelente estabilidad química y dimensional entre componentes bajo atmósferas oxidantes y condiciones reductoras. En este electrodo tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno como se muestra en la ecuación 1 [13].



Dado que esta etapa se produce en el límite de contacto entre el gas, el cátodo y el electrolito, o también denominado límite trifásico (Triphasic Boundary), abreviadamente “TPB”, el cátodo debe poseer un adecuado nivel de porosidad que favorezca el acceso de aire u oxígeno a la interface de contacto sin altos niveles de tortuosidad [14].

El segundo componente denominado electrolito, es un cuerpo de alta densidad en orden a separar el aire y los compartimientos donde se encuentra el combustible, debe poseer alta estabilidad en atmósferas oxidantes y reductoras, tener alta conductividad iónica y una reducida conductividad electrónica que favorece una fácil migración de las especies formadas, en respuesta a la diferencia de potencial químico y en función de las presiones parciales de oxígeno que experimentan los electrodos [15].

A diferencia de lo que ocurre con el electrolito y el cátodo, los ánodos propician la oxidación del combustible según se muestra en la ecuación 2, deben poseer una estructura porosa para facilitar el acceso del combustible y permeabilidad a diferentes especies gaseosas, así como una alta conductividad tanto electrónica como iónica [16].



Entre el oxidante y el combustible se genera un gradiente de oxígeno, de manera que el potencial químico creado produce una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo. Para un conductor iónico puro, dicha diferencia de potencial en circuito abierto viene descrita por la ley de Nernst:

$$V_o = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{pO_2'}{pO_2''} \right] \quad \text{Ec (3)}$$

Donde pO_2' y pO_2'' son las presiones parciales de oxígeno del oxidante y el combustible, R es la constante universal de los gases ($R= 0.082056 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la temperatura en Kelvin, F la constante de Faraday ($F= 96484.56 \text{ C mol}^{-1}$), y n el número de electrones transferidos en la reacción (en nuestro caso $n=4$, porque se necesitan $4e^-$ para que se transfiera una molécula de O_2) [17].

Las celdas SOFC se han desarrollado en dos tipos de diseño principalmente; planar y tubular (Figura 3). La configuración tubular está compuesta de tubos conectados en serie o en paralelo [18]. El diseño planar está compuesto de placas rectangulares o circulares para facilitar el flujo de los reactivos, estos discos combinados en conjunto forman la celda. Los diseños planar y tubular se diferencian por las densidades de potencia que proporcionan [19].

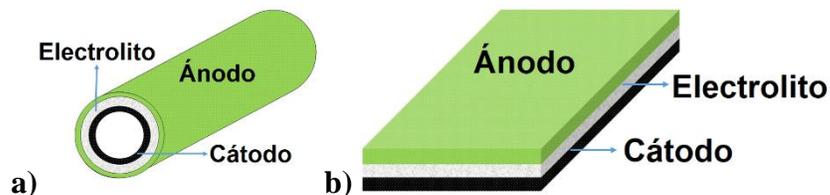


Figura 3. Esquema tubular (a) y planar (b) de una pila tipo SOFC (Tomado de [12]).

Al ser demasiado reactivos los elementos de las tierras raras con el oxígeno del ambiente, la forma más estable de encontrarlos es en forma de óxido. El dióxido de cerio es la forma más estable en la que se encuentra este elemento. Del mismo modo el cerio puede formar otros óxidos en ciertas condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno, como es el caso del óxido de cerio (III) Ce_2O_3 que se presenta a una temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ y a bajas presiones parciales de oxígeno y los óxidos sub estequiométricos CeO_{2-x} (siendo x la deficiencia de oxígeno) los cuales se hallan cuando se oxida el Ce_2O_3 aproximadamente a una presión de $\text{PO}_2 = 6 \times 10^{-2}\text{ atm}$ [24-25].

El óxido de cerio (IV) posee una estructura cristalina cubica del tipo fluorita, AB_2 , con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y red cúbica FCC, la cual es estable en un intervalo amplio de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión que es de $2477\text{ }^\circ\text{C}$ [26]. En esta estructura el catión Ce^{4+} está coordinado con ocho aniones de oxígeno formando un cubo y a su vez los aniones de oxígeno se coordinan con cuatro cationes de Ce (IV) formando un tetraedro. La representación gráfica de esta estructura puede observarse en la Figura 5, en donde se muestra la celda unitaria del sistema cristalino tipo fluorita asociada al CeO_2 [27].

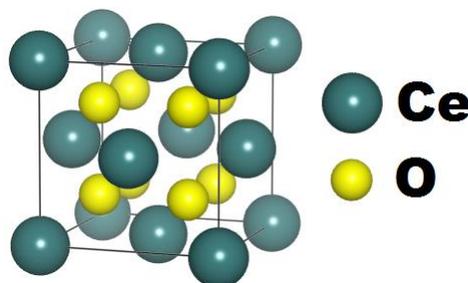


Figura 5. Representación esquemática de la estructura cristalina tipo fluorita del óxido de cerio (Elaboración propia obtenida con el software ELMIX).

La propiedad más significativa de este compuesto es la formación de vacancias de oxígeno, la cual se produce por la conversión de iones cerio de Ce^{4+} a Ce^{3+} . La formación de vacantes en el óxido de cerio se puede considerar un proceso dinámico ya que la cantidad de estas vacancias puede cambiar de forma espontánea o en respuesta a algún cambio físico como la temperatura, presión parcial de oxígeno o el dopaje con otros iones [28].

1.3.3.1 Modificación del óxido de cerio

El dióxido de cerio puede presentar defectos intrínsecos o extrínsecos. La formación de defectos intrínsecos puede ocurrir debido a los efectos de altas temperatura o de exposición en atmósferas reductoras. Los defectos extrínsecos, a su vez, generalmente son formados por impurezas o por la introducción de dopantes aliovalentes en la red cristalina [29].

Los defectos intrínsecos de tipo Schottky o Frenkel generados por agitación térmica, ocurren en concentraciones muy pequeñas y no provoca considerables cambios en la estequiometría del óxido de cerio. Sin embargo, un número de defectos intrínsecos pueden ser generados cuando el CeO_2 es expuesto a atmósferas reductoras. En estas condiciones el óxido de cerio tiende a perder átomos de oxígeno por el ambiente reductor en el que se encuentra, formando vacancias en la red cristalina e induciendo a la reducción del estado de oxidación Ce^{4+} a Ce^{3+} [30], para mantener la neutralidad eléctrica de la red cristalina. Esto se basa en un principio termodinámico, en el cual la generación de defectos dará como resultado el incremento de la entropía del sistema y por tanto la reducción de la energía libre de Gibbs que mejorará la estabilidad del material [31].

La modificación del óxido de cerio con metales divalentes o trivalentes ocasiona que la red cristalina presente impurezas, formando pequeños defectos extrínsecos. Cuando elementos con valencia ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) son insertados a la red del óxido de cerio, estos sustituyen a los cationes de Ce^{4+} e inducen a la formación de vacancias de oxígeno [32]. Este fenómeno puede verse en la Figura 6, en donde se presenta la variación de los cationes y las vacancias de oxígeno que se generan en el proceso.



Figura 6. Celda unitaria de CeO_2 y la variación de la celda unitaria durante el proceso de dopaje (Elaboración propia utilizando el software ELMIX).

De otro lado una disminución del tamaño de las nanopartículas de óxido de cerio se ha relacionado con un aumento de las constantes de celda lo cual se ve asociado con un aumento en el contenido de vacancias de oxígeno.

En este contexto la modificación del CeO_2 con elementos trivalentes de las tierras raras como son el Sm, Nd, Er y Pr es favorable, debido a las bajas energías de activación que se generan entre los dopantes y el gran número de vacancias de oxígeno que pueden originarse [33].

Uno de los elementos más interesantes para la mejora de las propiedades que presenta el óxido de cerio es el praseodimio (Figura 6). La variación del óxido de cerio con este elemento exhibe inusuales e interesantes propiedades en las que se incluye: una presión parcial de oxígeno dependiente de la conductividad iónica, un gran coeficiente de expansión térmica y un significativo componente de conductividad electrónica debido a la generación de vacancias de oxígeno [34].

Estas importantes propiedades que toma el óxido de cerio dopado con praseodimio lo hace un material muy atractivo para diversas aplicaciones tecnológicas en las que se encuentran: La catálisis, la fotocatalisis [35], los absorbentes de radiación UV, los biomateriales, los sensores de oxígeno, y para potenciales aplicaciones en el diseño de electrodos para pilas de combustible de óxido sólido [36-37].

1.3.4 Óxido de praseodimio

En la última década el estudio del óxido de praseodimio ha recibido una importante atención por las propiedades electrónicas, ópticas y químicas que presenta, originadas por los electrones del subnivel $4f$. El Pr se encuentra en una serie de óxidos que están ordenados en la fórmula general $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ donde $n=4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12$. Entre todos estos óxidos, la forma más estable de encontrar al praseodimio es en el Pr_6O_{11} ya que es el único que se encuentra a presión atmosférica y temperatura ambiente [38].

Los análisis de conductividad realizados al Pr_6O_{11} indican que es de tipo iónico, debido a las vacantes de oxígeno, pero cuando se le aumenta la temperatura el óxido tiende a perder oxígeno modificándose la razón $\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}^{+4}$ y aumentando la aportación electrónica a la conductividad, razón por la cual, la aplicación más importante del óxido de praseodimio en la ciencia de los materiales es la utilización como colorante de vidrios y esmaltes. El par $\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}^{+4}$ se utiliza como electrodo en pilas de combustible, como catalizador en la oxidación de metano y para la oxidación de CO [39].

1.3.5 Métodos de síntesis

En la síntesis de materiales cerámicos, conocer y determinar la influencia de las propiedades de los sólidos que se usaran como electrodos de SOFC se convierte en una tarea esencial, para que la eficiencia de los materiales sea la máxima. Algunos de los parámetros importantes que se deben controlar para que los materiales sean utilizados como electrodos son: el grado de pureza del material, el tamaño de partícula y la temperatura de sinterización, entre otros.

Los materiales cerámicos se pueden preparar mediante diversas técnicas de acuerdo con las propiedades requeridas para el producto final. Estas técnicas se pueden agrupar en tres categorías principales [40].

- 1) Reacciones en fase sólida: Consisten en el calentamiento de una mezcla sólida, a temperaturas elevadas, promoviendo la difusión de los átomos o iones entre sí o entre las partículas sólidas. Entre las técnicas de reacción en fase sólida, el método cerámico es el más utilizado [41].
- 2) Reacciones en fase líquida: Consisten en la obtención de un precursor sólido a partir de la mezcla homogénea de los reactivos a escala molecular, por la solubilización de los mismos en un disolvente adecuado. Ejemplos de reacciones en fase líquida son: sol-gel, coprecipitación, etc [42].
- 3) Reacciones en fase gaseosa: Consisten en la obtención de sólidos inorgánicos a partir de precursores en fase gaseosa que se incorporan en sustratos. Las principales técnicas que implican este tipo de reacción son CVD (deposición química en fase de vapor) y CVT (transporte químico en fase de vapor), ambos utilizados para obtener cristales individuales [43].

Sin embargo, algunos de estos métodos tienen la desventaja de requerir varias etapas de reacción, así como de utilizar equipos costosos y con una operación relativamente compleja. Por tal motivo, los adelantos en la síntesis de materiales han avanzado en desarrollar metodologías relativamente sencillas y económicas. Entre las técnicas de síntesis de materiales cerámicos que caen bajo estas características el método de combustión es uno de los más significativos.

1.3.6 Método de combustión

El método de combustión es una técnica excelente para la preparación de materiales micro o nanoestructurados debido a su bajo costo, alto rendimiento y facilidad en la obtención de óxidos de alta pureza estructural. Una vez que la mezcla de los reactivos se produce a nivel molecular y en solución, se obtiene como producto final un conglomerado de polvos con alta homogeneidad, ya que se volatilizan las impurezas durante el proceso de combustión.

El método de combustión se ha aplicado para obtener diversos materiales cerámicos, tales como aluminatos, ferritas, cromatos, circonatos, óxidos, entre otros, y es ampliamente utilizado para la fabricación de superconductores y electrocatalizadores [17].

El método de combustión está considerado como todas aquellas síntesis que se den gracias a la exotermicidad de la reacción, y que gracias a esta energía liberada se puede llevar a cabo dicha síntesis [44]. La síntesis por combustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos y vidrios que consiste en utilizar como fuente energética el calor liberado en la reacción a partir de los reactivos, dando lugar a un proceso autosostenido, en este proceso solamente se necesita un precalentamiento cuando se mezclan los reactivos, para formar un líquido viscoso que luego evolucionará a un precursor metalorgánico sólido que se trata térmicamente hasta la formación de los respectivos óxidos [45].

En algunos casos es preciso activar el proceso, ya que la entalpía de la reacción de síntesis no es suficiente para lograr que el proceso se autopropague. Se puede realizar de varias formas, una de las cuales es la adición de un combustible que pueda oxidarse con los reactivos de la síntesis [46]. La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el combustible, modificando con ello las características de los productos obtenidos. Los combustibles más utilizados son el tetraformato de triazina (TFTA, $C_4H_{16}N_6O_2$), hidrazidas como la hidrazida maleica ($C_4H_4N_2O_2$) y la carbohidrazida ($CO(N_2H_3)_2$), la sacarosa ($C_{14}O_{12}H_{20}$) y la urea (CON_2H_4). Todos estos compuestos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de energía que liberan durante la combustión, siendo estos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción, como por ejemplo la temperatura de la llama, como de la morfología y composición de los productos finales obtenidos [47].

Otro factor importante por considerar es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción. Se suelen utilizar nitratos hidratados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción y porque funden a bajas temperaturas, garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de descomposición del combustible [48]. Sin embargo, en aquellas ocasiones en las que no es posible encontrar un nitrato, es necesario recurrir a otro tipo de sal. En estos casos se añade a la mezcla de reacción nitrato de amonio (NH_4NO_3) como oxidante adicional, que no modifica la temperatura de reacción pero que incrementa la cantidad de gases liberados, dando lugar a estructuras mucho más esponjosas y con una mayor superficie específica para potenciales aplicaciones catalíticas [49].

Una de las modificaciones de este método es el método citrato, el cual, está basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos α -hidroxicarboxílicos que contienen uno o más grupos hidroxílicos y cationes metálicos. En este método solo se emplea ácido cítrico que actúa como ligante y a la vez como combustible en el momento de descomposición de las espumas resultantes, luego del proceso de gelificación y secado de las disoluciones precursoras [50].

Por este método se preparan los materiales con diferentes estequiometrias partiendo de disoluciones generalmente acuosas que contienen los cationes de interés con diferentes concentraciones junto con el ácido cítrico [51], con lo que se obtienen tamaños de partícula del orden nanométrico, pues se ha encontrado que este factor es crucial en el establecimiento de propiedades texturales, morfológicas y superficiales de interés en diferentes ámbitos para potenciales aplicaciones.

Las disoluciones resultantes se tratan térmicamente, a una temperatura aproximada de 100 °C, para conseguir la transformación de sol a gel y mejorar la estabilidad de la mezcla. Posteriormente, se realiza un proceso de secado hasta obtener una espuma y finalmente esta se somete a un tratamiento térmico a temperaturas que por lo general superan los 600 °C bajo flujo de oxígeno que ayuda a remover remanentes carbonosos de las etapas previas de reacción [52].

1.3.7 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los materiales son conocidas desde la antigüedad con el uso de los llamados imanes u óxidos de hierro, no obstante, los análisis de estas propiedades a nivel microscópico surgen con el estudio de las interacciones cuánticas que se generan en los átomos. De esta manera, se puede obtener información química y física de los materiales, especialmente de los momentos magnéticos los cuales dependen de la estructura electrónica de los átomos que conforman un sólido.

Cuando un sólido es sometido a un campo magnético, \mathbf{H} , los momentos magnéticos del material responden generando un campo neto llamado campo de inducción magnética, \mathbf{B} , o campo magnético dentro una sustancia. La relación entre \mathbf{B} y \mathbf{H} está dada por la permeabilidad, μ , de la siguiente manera:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0H + \mu_0M \quad \text{Ec (4)}$$

Donde μ_0 es la permeabilidad en el espacio libre ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ TmxA}^{-1}$); μ_0H es la inducción generada por el campo solo y μ_0M es la inducción adicional que aporta la muestra. La unidad SI de campo magnético es amperios por metro, A m^{-1} , y la unidad de \mathbf{B} y \mathbf{H} es el Tesla, T. \mathbf{M} es la magnetización de la muestra y es definido como la suma de todos los momentos magnéticos en un material, entre su volumen \mathbf{V} .

$$M = \frac{\sum_i^N m_i}{V} \quad \text{Ec (5)}$$

El comportamiento magnético de una sustancia es determinado por la susceptibilidad magnética χ , la cual mide que tan susceptible es la magnetización de un material cuando es expuesto a un campo magnético externo y se define de la siguiente manera:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Ec (6)}$$

De esta manera, la relación entre μ/μ_0 , la cual es igual a $1 + \chi$, se conoce como la permeabilidad relativa, μ_r y es expresada así:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad \text{Ec (7)}$$

Un material magnético posee anisotropía magnética si su energía interna depende de la dirección de su magnetización espontánea con respecto a los ejes cristalográficos.

De acuerdo a las definiciones anteriores, los materiales presentan diferentes comportamientos magnéticos de acuerdo a los valores de susceptibilidad, permeabilidad y a la respuesta que presentan cuando son expuestos a diferentes temperaturas y campos magnéticos externos [53]. En la Tabla 2 se resumen los principales comportamientos magnéticos de los materiales.

Tabla 2. Principales comportamientos magnéticos de los materiales (Adaptado de [53]).

Comportamiento	Signo χ	Dependencia del campo	Cambio de χ con el incremento de la temperatura	Origen
Diamagnético	-	Independiente	Ninguno	Carga de los electrones
Paramagnético	+	Independiente	Disminuye	Movimiento orbital y de espín de los electrones en átomos individuales
Ferromagnético	+	Dependiente	Disminuye	Interacción cooperativa entre los momentos magnéticos de átomos individuales
Antiferromagnético	+	Dependiente	Incrementa	

Se hace énfasis en este trabajo en los comportamientos diamagnéticos y paramagnéticos de los materiales.

1.3.7.1 Comportamiento diamagnético

Cuando todos los átomos de un material tienen un número cuántico orbital total nulo éste será diamagnético. Para lograr que un átomo tenga $J = 0$ basta que tenga configuración electrónica de capa cerrada (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) [54].

El diamagnetismo se asocia con el movimiento orbital de los electrones en los átomos. Este movimiento orbital genera un pequeño campo eléctrico y en presencia de un campo magnético externo, el movimiento orbital se modifica ligeramente para dar un momento magnético que se opone al campo aplicado el cual conlleva a un ligero efecto de repulsión como lo predice la ley de Lenz y se muestra en la Figura 7. Por tal razón el símbolo de la susceptibilidad magnética (χ) en sustancias diamagnéticas es negativo.

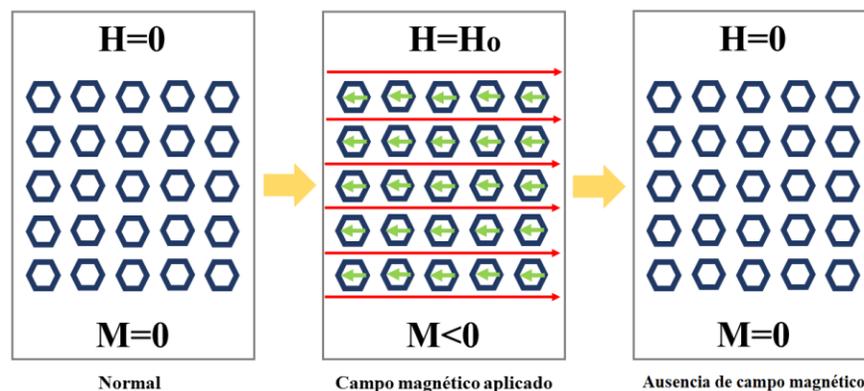


Figura 7. Modelos magnéticos de un material diamagnético sin y con campo magnético externo.

Este comportamiento es independiente de la temperatura y está presente en todos los átomos y moléculas (a excepción del H) ya que los electrones que forman el core del mismo tienen configuración de capa cerrada por lo tanto reaccionan en forma diamagnética frente a un campo externo.

Un tipo especial de diamagnetismo perfecto lo presentan los materiales superconductores debido a que estos materiales repelen el campo magnético completamente provocando que los valores de magnetización y susceptibilidad sean negativos.

1.3.7.2 Comportamiento paramagnético

En los materiales paramagnéticos los momentos magnéticos individuales de los átomos se orientan al azar en ausencia de un campo externo y están cambiando su orientación al impulso de la energía térmica de la red, de tal manera la magnetización del material es nula.

Al ser colocados en presencia de un campo magnético, la magnetización aparece como consecuencia de que los estados que alinean al momento magnético con el campo se hacen más estables y por tanto más poblados cuando la intensidad del campo aumenta (Figura 8). Estas características dan lugar a una permeabilidad relativa mayor que uno y una susceptibilidad magnética positiva. El efecto del paramagnetismo desaparece cuando se elimina el campo magnético aplicado, debido a que desaparece la diferencia de energía entre las dos orientaciones de espín.

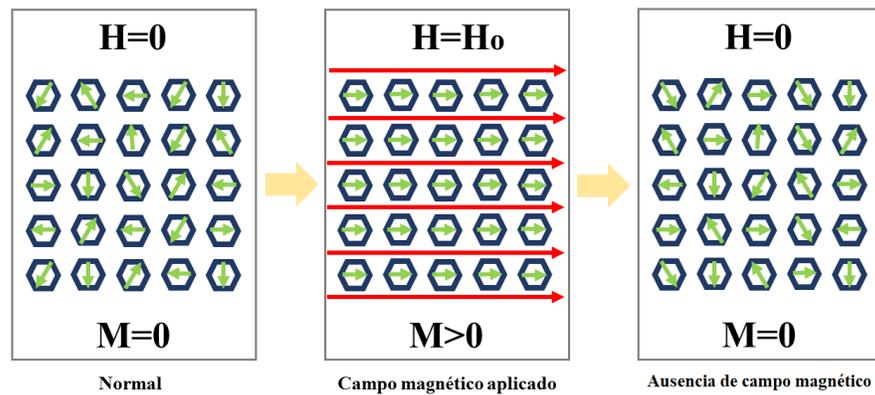


Figura 8. Modelos magnéticos de un material paramagnético sin y con campo magnético externo.

Por otro lado, al aumentar la temperatura de la muestra, la magnetización y la susceptibilidad disminuyen debido a la diferencia de población de estados, este comportamiento lo explica la ley de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Ec (8)}$$

Siendo C la constante de Curie que toma el valor:

$$C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \quad \text{Ec (9)}$$

Donde N = número total de átomos magnéticos en el material, p = número efectivo de magnetones de Bohr (μ_B) de la muestra y k_B la constante de Boltzmann. Cuando son expuestos los materiales a campos magnéticos más intensos, se logra que los espines se coloquen paralelos a H y la respuesta del material deja de ser lineal llegándose a la saturación, en un valor de magnetización máxima $M_{\text{saturación}}$ [54].

1.3.8 Propiedades eléctricas de los sólidos

Las propiedades eléctricas de los materiales sólidos se deben a los compuestos de que están hechos y las propiedades que toman cuando son sintetizados. Se pueden clasificar en materiales aislantes y conductores y a su vez, los segundos se dividen en conductores de electrones o de iones [53].

Cualquier material que ofrezca poca resistencia al flujo de electricidad se denomina conductor eléctrico. En el caso de los sólidos el transporte de electrones se realiza por diferentes mecanismos, y son propios de los metales, los semiconductores y los superconductores.

La conductividad eléctrica de un *metal* se debe al desplazamiento de cargas eléctricas a través del material y presentan las siguientes características.

- a) Los electrones que se encuentran en la capa de valencia son libres de moverse por toda la estructura y están completamente deslocalizados.
- b) Las colisiones entre los electrones de valencia y los fonones (vibraciones de la red) son responsables de la resistencia residual al flujo de corriente y de las pérdidas de calor asociadas.
- c) El enlace metálico y la conductividad se describen utilizando la teoría de bandas, la cual tiene en cuenta a los orbitales moleculares de cada uno de los átomos del sólido. Los metales son conductores eléctricos porque poseen bandas de orbitales moleculares parcialmente llenas. Los electrones de mayor energía se desplazan fácilmente en el sólido saltando a un orbital vacío de energía similar, bajo la acción por ejemplo de un campo eléctrico.
- d) La conductividad eléctrica ocurre en metales, aleaciones y en una variedad de sólidos inorgánicos, tales como ciertos óxidos y sulfuros. En este último, los átomos metálicos forman una subred con orbitales de valencia superpuestos. La conductividad metálica también ocurre en sistemas orgánicos conjugados tales como poliacetileno y polianilina.

En los conductores metálicos, el transporte de la corriente eléctrica tiene lugar debido al movimiento de los electrones del metal bajo la acción de una diferencia de potencial. Por tratarse de un solo tipo de transportador (electrones), puede considerarse al conductor electrónico como homogéneo y para él es válida la Ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec (10)}$$

Donde R es la resistencia del material (en Ohm, Ω), V es la diferencia de potencial aplicada (en voltios, V) e I es la intensidad de corriente que circula a través del conductor (en amperios, A).

Cuando se considera un conductor metálico de longitud L (en cm), área de sección transversal A (en cm^2), por el que pasa una corriente i perpendicular al área A su resistencia eléctrica, R , puede expresarse a través de la propiedad intrínseca del material conocida como resistencia específica o resistividad (ρ , en $ohm\ cm$):

$$\text{Resistividad } \rho\ (\Omega\ cm) = \text{Resistencia } R\ (\Omega) \frac{\text{Area } A\ (cm^2)}{\text{Espesor } L\ (cm)} \quad \text{Ec (11)}$$

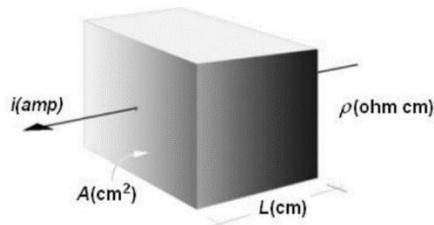


Figura 9. Conductividad en un metal.

Al valor recíproco de la resistividad se le denomina conductancia específica o conductividad (K , $ohm^{-1}\ cm^{-1}$ o siemens $S\ cm^{-1}$).

$$K = \frac{1}{R} \frac{L}{A} \quad \text{Ec (12)}$$

La conductividad en los cristales sólidos, por su parte, se debe a defectos en los cristales, por lo general el defecto Schottky y el defecto Frenkel. En el primero la ausencia de un ion, en algún sitio de la red cristalina, genera el movimiento y la aparición de la conductividad. En el segundo caso, la dislocación de algún ion desde su posición normal en la red cristalina, hacia algún sitio intersticial, genera el movimiento de iones. Este movimiento se puede dar o bien por la migración directa del ión (salto intersticial) o por el reemplazo de otro ion por el primero, dando por resultado la migración del segundo ión (mecanismo intersticial).

Los materiales *semiconductores* tienen las siguientes características:

- a) Se asocian con un grado limitado de conducción electrónica.
- b) Los semiconductores son materiales cuyas conductividades eléctricas están entre las de metales altamente conductores y aisladores con una conducción pobre.
- c) Es común en los compuestos de metales de transición (aparte de los metálicos), Si,

Ge y materiales relacionados y algunos sólidos orgánicos, p. Antraceno.

- d) Puede ser considerado como un proceso de salto de electrones, o puede ser descrito usando la teoría de bandas, dependiendo del material particular.
- e) El número de electrones involucrados depende de la temperatura y el nivel de impurezas, en contraste con los metales conductores.
- f) La capacidad de dopar semiconductores y modificar sus propiedades da lugar a muchas aplicaciones y es la base de la industria de la microelectrónica.

El fenómeno de *superconductividad* tiene las siguientes características:

- a) Los electrones de la capa de valencia se encuentran deslocalizados.
- b) Los electrones se mueven cooperativamente, tal vez como parejas sueltas.
- c) No se producen colisiones electrón-fonón, no hay pérdida de calor y no hay resistencia al flujo de corriente.
- d) Hasta 1986, la superconductividad se limitaba a temperaturas muy bajas, < 23 K, pero ahora se conocen "superconductores cerámicos de alta temperatura crítica a temperaturas de hasta 138 K (y 166 K bajo presiones muy altas).

Los materiales *dieléctricos*, o *aislantes*, se caracterizan por la ausencia completa de conductividad, tanto electrónica como iónica. Sus enlaces pueden ser fuertemente iónicos, como lo son el MgO y Al₂O₃, fuertemente covalente, como el diamante, o covalente fuertemente polar, como el SiO₂.

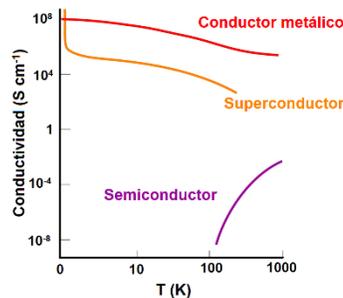


Figura 10. Conductividad de los diferentes tipos de conductores eléctricos en función de la temperatura (Adaptado de [55]).

El criterio para distinguir entre un material aislante con un semiconductor es el comportamiento de la conductividad frente a la temperatura. El movimiento de los electrones en un sólido conductor es facilitado por la disposición uniforme de sus átomos. La agitación térmica desplaza a los átomos de sus posiciones de equilibrio, dificultando la movilidad de sus electrones, y disminuyendo, por tanto, la conductividad. En un material semiconductor,

sin embargo, el aumento del número de electrones que son capaces de saltar a la banda vacía compensa largamente el efecto anterior y, como consecuencia, la conductividad aumenta con la temperatura, como se observa en la Figura 10.

Un superconductor es una sustancia que conduce la corriente eléctrica a baja temperatura sin resistencia (conductividad infinita). Sin embargo, las propiedades superconductoras se pierden por encima de una temperatura crítica que es característica de cada superconductor.

La *conductividad iónica* ocurre en los materiales de diversas formas como en los electrolitos sólidos, conductores superiónicos o conductores de iones rápidos: y presentan las siguientes características:

- a) Tienen una estructura rígida en la cual una serie de iones forman una subred móvil.
- b) Presentan conductividades tan altas, hasta de $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, similar a los de electrolitos líquidos fuertes.
- c) Los sólidos que conducen iones están en el intermedio entre los sólidos iónicos típicos, en los que todos los iones están fijados en sus sitios de red, y los electrolitos líquidos, en los cuales todos los iones son móviles.
- d) Los requerimientos estructurales para una alta conductividad iónica son:
 - i. Debe haber sitios vacíos disponibles para que los iones salten.
 - ii. La barrera de energía para que los iones se transporten entre los sitios vacíos, debe ser pequeña.
- e) Altos niveles de conducción iónica son raros, pero las cantidades modestas son comunes, especialmente en materiales no estequiométricos o dopados.
- f) Se clasifican en conductores catiónicos los cuales transportan iones del tipo Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , H^+ , H_3O^+ , o NH_4^+ y conductores aniónicos, cuya especie móvil corresponde a iones del tipo F^- o O^{2-} .

Los *conductores mixtos* (MIECs), son materiales que conducen tanto iones como portadores de carga eléctrica (electrones y/o agujeros). Normalmente, los MIEC son semiconductores iónicos, aunque la definición también se aplica a metales, vidrios y polímeros. Las especies iónicas que se transportan en los sólidos pueden ser aniones de oxígeno, protones o cationes metálicos. El uso del término MIEC se suele reservar a aquellos materiales en los que las conductividades iónicas y electrónicas (σ_e , σ_i) no difieren en más de 2 órdenes de magnitud. Con respecto a las aplicaciones en la fabricación de materiales para componentes en pilas de combustible de óxido sólido, se ha buscado desde hace varios años un equilibrio entre un adecuado nivel de conductividad mixta y una microestructura, que promueva la formación de considerables áreas en la triple frontera de fase (TPB).

1.4 Estado del arte

1.4.1 Celdas de combustible

El origen de las celdas de combustible sucede históricamente antes de la invención del motor de combustión interna, inventado por Nicolaus Otto en 1876 y del motor Diésel inventado por Rudolf Diesel en 1893. El descubrimiento del principio de funcionamiento de las celdas de combustibles data del año 1839 y fue atribuido a Sir William Grove [56-58]. El demostró que la combinación de hidrógeno y oxígeno formaban electricidad. Basándose en esta observación experimental, el diseño un dispositivo, el cual, al disociar agua en hidrógeno y oxígeno por electrólisis de ácido sulfúrico diluido, entre dos electrodos de platino y colocando estos dispositivos en serie se originaba una corriente eléctrica. A este descubrimiento se le dio el nombre de batería gaseosa, y posteriormente sería considerada como la primera pila de combustible (Figura 9) [59].

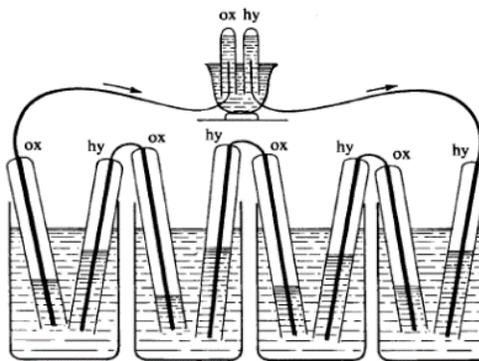


Figura 11. Esquema de la batería de gas de William Grove (Tomado de [60]).

Desde ese momento, varios tipos de pilas de combustible han sido desarrolladas. Estas se clasifican de acuerdo al tipo de electrolito que emplean y se dividen de la siguiente manera: Celda de combustible alcalina (AFC), celda de combustible de electrolito de membrana polimérica (PEMFC), celda de combustible de metanol directo (DMFC), Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celda de combustible de carbonato fundido (MCFC) y celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Las celdas de combustible de electrolito alcalino empezaron a ser estudiadas por Francis Thomas Bacon a comienzo de la década de 1930 [61]. El utilizó hidróxido de potasio (KOH) como electrolito, el cual era menos corrosivo que el ácido sulfúrico y electrodos de metales nobles, más económicos, con los cuales aumentaba la superficie en las reacciones, a diferencia de los materiales que utilizó Grove. El principal desarrollo de este tipo de celdas ocurrió en las décadas de 1950 y 1960, cuando la compañía Pratt & Whitney, patentó la celda

de Bacon, ganando un contrato con la National Aeronautics and Space Administration (NASA), para desarrollar un sistema de generación de energía para el proyecto Apolo [62]. A la vez, la General Electric, diseñaba celdas de combustible de electrolito de membrana polimérica para ser utilizada en la misión Gemini [63]. Con la construcción de esos dispositivos fue posible usar hidrógeno, el cual era un combustible ligero y energéticamente eficiente en operaciones espaciales, proporcionando agua y calor a los tripulantes [64]. En las décadas de 1970 y 1980, una gran cantidad de celdas fueron construidas, las más representativas fueron las que se utilizaron experimentalmente en vehículos particulares y en submarinos por la British Royal Navy [65]. En la actualidad, empresas como United Technologies Company (UTC), Horizon Fuel Cell y Ballard Power Systems, Inc, desarrollan celdas de combustible para aplicaciones estacionarias y de transporte, las cuales son más eficientes y baratas [66].

En los últimos años una de las pilas de combustible más importantes ha sido las de óxido sólido, esencialmente por el electrolito sólido que utilizan, y el desarrollo de nuevos materiales cerámicos, los cuales posibilitan la reducción de costos y de tamaño de las pilas, así como del aumento de la eficiencia y seguridad que facilita su aplicación.

Las pilas tipo SOFC empiezan a ser estudiadas después del descubrimiento del electrolito sólido por Gaugain en 1853 y luego de que en 1899 Nernst mostró un nuevo electrolito basado en el sistema Y_2O_3 dopado con ZrO_2 (15YSZ), el cual exhibían elevada conductividad a altas temperaturas y podría ser utilizado en lámparas como filamento incandescente [67-68]. Este óxido mixto posteriormente fue propuesto como un potencial candidato para ser usado como electrolito sólido por Schottky en 1935 [69]. Lo que se considera como la primera celda de combustible que trabajo con óxido sólido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ fue desarrollada por Baur y Preis en el año de 1937, alcanzando corrientes eléctricas muy bajas [70].

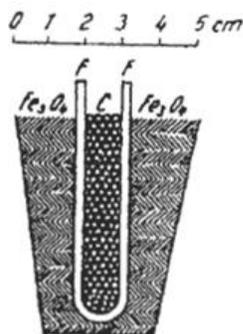


Figura 12. Celda de combustible de óxido sólido de E. Baur y H. Preis (Tomado de [70]).

Como se muestra en la Figura 12, la celda usaba un crisol tubular de óxido de zirconio dopado con MgO o Y_2O_3 como electrolito, Fe_3O_4 como cátodo y hierro o carbón como ánodo. En la

segunda mitad del siglo XX, la investigación en el desarrollo de materiales cerámicos como electrodos aumento en países como Irlanda, Japón, Canadá y Estados Unidos en donde se diseñaron pilas tipo SOFC individuales usando diseños planos y tubulares mejoraron su desempeño y solucionando problemas como la alta resistencia eléctrica interna y la fusión de los electrodos [11].

Desde el año 2000 hasta la fecha, la tecnología de las SOFC, va dirigida hacia la disminución de las temperaturas de operación y para lograr este objetivo, las investigaciones se centraron en desarrollar técnicas de producción de películas delgadas y de nanocompuestos, así como, establecer las mejores configuraciones para apilar y conectar las celdas [71-74].

Las celdas de combustible de óxido sólido se suelen clasificar como celdas de combustible de alta temperatura, ya que, desde sus inicios y debido a los sistemas empleados, operan entre 850 y 1000 °C [75-76]. No obstante, para ampliar el campo de aplicación y disminuir el costo de KWh generado, se han desarrollado pilas de combustible eficientes que trabajan a temperaturas intermedias entre 650 - 850 °C y a bajas temperaturas que operan en el rango de 400 a 650 °C, las cuales al disminuir la temperatura de operación reducirán la degradación de los componentes, aumentando la vida útil de la celda y facilitando el arranque [77-78].

Un gran desafío actualmente es desarrollar nuevos materiales con propiedades mejoradas de conducción y de actividad catalítica a temperaturas intermedias y bajas, por métodos de síntesis económicos y simples, tanto para electrolitos como para electrodos e interconectores.

En un modo simplificado, una pila de combustible está formada por un electrolito y dos electrodos porosos, un ánodo y un cátodo. El electrolito separa a los dos electrodos y genera un flujo de iones equivalente a un flujo de electrones. El ánodo y el cátodo están conectados eléctricamente a un circuito externo, que transporta electrones al ser sometidos a un combustible que generalmente es hidrógeno. Los criterios generales para seleccionar los componentes de la celda son los siguientes:

- i. Alta conductividad eléctrica e iónica.
- ii. Coeficientes de expansión térmica similares.
- iii. Mínima reactividad e interdifusión entre los componentes para evitar la degradación.
- iv. Adecuada estabilidad química y estructural a alta temperatura de operación.

Estos requisitos abren la oportunidad de investigar en diversos materiales para ser aplicados en pilas tipo SOFC. Una lista de diversos materiales utilizados en SOFC, se presenta en la Figura 13.

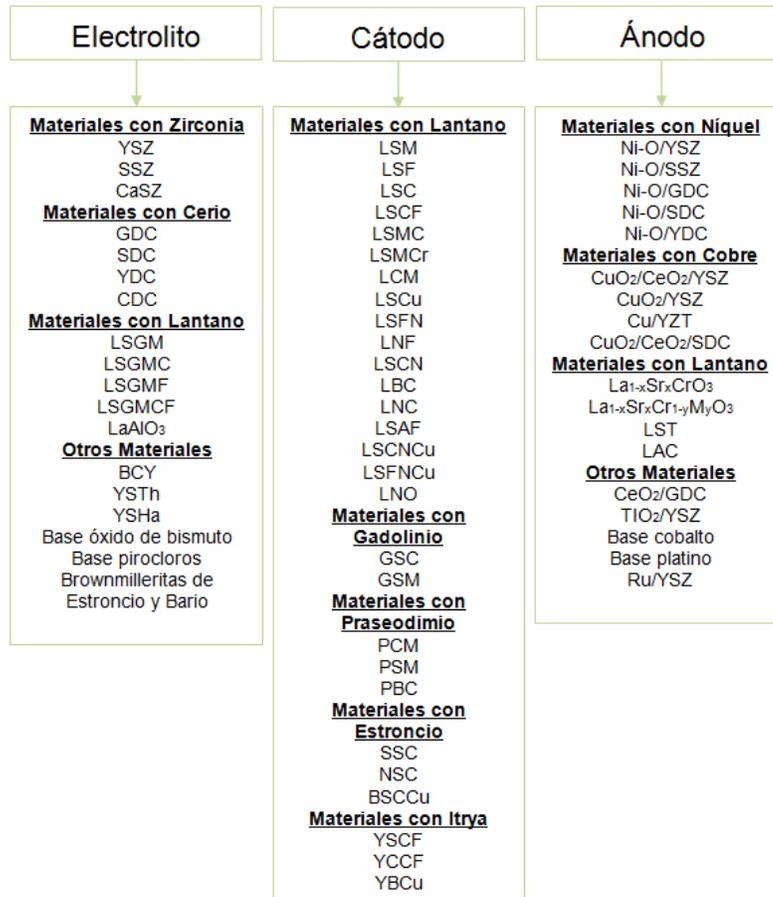


Figura 13. Materiales para el electrolito, cátodo y ánodo en una celda SOFC (Tomado de [1], [79]).

1.4.2 Materiales para electrolitos

Entre los materiales considerados en la Figura 9, los tres sistemas principales son: la zirconia estabilizada con itria (YSZ - ZrO₂ estabilizada con Y₂O₃), que posee buena conductividad iónica y exhibe estabilidad en atmosferas reductoras y oxidantes [80], [81]. Los galatos de lantano dopados con estroncio y magnesio, particularmente el sistema La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM), el cual posee una conductividad iónica en algunas ordenes de magnitud mayor que la YSZ [82]. Y los dióxidos de cerio dopado con gadolinio y samario (GDC y GDS) [83], [84]. La temperatura mínima a la cual se pueden operar estos sistemas depende de la conducción iónica y el espesor del electrolito. De esta manera se estima que para una película de 10 μm y una conductividad de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ la temperatura mínima de operación para YSZ es 700 °C, mientras que para LSGM y GDC es 550 °C [85].

Aunque ninguno de los materiales que se han desarrollado actualmente tienen una conductividad iónica suficientemente alta, para constituir un importante avance para las pilas

de combustible de óxido sólido. Se han adelantado estudios en nuevos sistemas cerámicos que poseen alta conductividad iónica, debido al aumento de las vacancias de oxígeno logradas mediante el dopaje con cationes aliovalentes. Uno de estos nuevos materiales es el silicato de lantano $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$ que posee una estructura tipo apatita, y al doparlo con Al y Mg produce una densidad de corriente máxima de 0.166 W cm^{-2} a 600 °C [86]. El $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ posee buena conductividad, pero es incompatible con los electrodos y tiene problemas en los ciclos redox [87]. El material reportado por Li et.al [88], $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Ti}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{2.965}$ tiene una conductividad iónica similar a la del dióxido de cerio dopado con gadolinio (GDC) al igual que el sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{SiO}_{3-0.5x}$ reportado por Wei et.al [89], [90]. La estructura cubica del óxido de bismuto se ha podido estabilizar dopándola con Dy y W, obteniendo el sistema $\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{1.56}$, el cual mantiene una conductividad iónica de 0.098 S cm^{-1} sin una apreciable degradación a 500 °C por 500 h [91]. Por último, los sistemas BiMeVOx tienen una conductividad y estabilidad semejante a los óxidos de bismuto, un ejemplo de esto es el material $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ que tiene una conductividad iónica de 0.1 S cm^{-1} a 600 °C [92].

1.4.3 Materiales para cátodos

El material catódico debe ser poroso para permitir la difusión de oxígeno y debe poseer elevada actividad catalítica, ya que es el responsable de la reducción de oxígeno en iones O^{2-} . Actualmente, existe una gran variedad de materiales para utilizarse como cátodos en celdas de combustible tipo SOFC. Por lo general se utilizan materiales con estructura tipo perovskita ABO_3 , ya que esta estructura permite albergar una gran diversidad de elementos de la Tabla periódica como se observa en la Figura 14.

Entre los materiales más estudiados se encuentran las manganitas de lantano dopadas con estroncio LSM de composición $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.25, 0.5$). La cual al ser dopada con un catión divalente como el estroncio, hace que los átomos de manganeso aumenten la valencia de +3 a +4, aumentando la conductividad electrónica en condiciones oxidantes y permite que los coeficientes de expansión térmica sean semejantes a los demás componentes de la pila [93-94]. Se ha observado una disminución en la conductividad eléctrica, si las concentraciones de estroncio son demasiado bajas. Además, el LSM se ha mezclado con YSZ para aumentar la triple frontera de fase y los sitios de reacción, y así, reducir significativamente la polarización del electrodo. El LSM también se ha mezclado con paladio para incrementar los porcentajes de reducción de oxígeno [1,95-96]. La necesidad de disminuir la temperatura de operación de la celda tipo SOFC, ha implicado buscar otros cátodos más electrocatalíticos que el LSM.

ABO_3

○ Posición A
⬡ Posición B

1A	H	IIA											III B	IV B	V B	VI B	VII B	0	He																											
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
3	Na	Mg	III A	IV A	V A	VI A	VIII			IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar																													
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
7	Fr	Ra	Ac	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

Figura 14. Elementos químicos que pueden ocupar alguna de las posiciones en la estructura perovskita ABO_3 . (Adaptado de Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells [97]).

Algunos compuestos, como la cobaltita de lantano dopada con estroncio (LSC) y la ferrita de lantano dopada con estroncio (LSF) presentan mejor compatibilidad con los electrolitos de cerio dopados con gadolinio o samario, lo cual ayuda a disminuir la temperatura de operación y aumenta la conducción iónica y electrónica [98-99].

Existen algunos otros materiales como los basados en praseodimio (Pr), en lugar del lantano, los cuales han mostrado una disminución en el sobrepotencial del cátodo, así como elevada actividad catalítica. Específicamente el (PCM) $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ ($x=0.7$), ha mostrado elevada conductividad eléctrica, baja reactividad y una expansión térmica similar al electrolito de YSZ [100-101].

1.4.4 Materiales para ánodos

Los sistemas anódicos más ampliamente usados en pilas de combustible de óxido sólido son los materiales compuestos por un óxido cerámico y un metal, los cuales son llamados cermet, en donde usualmente el material cerámico es el mismo empleado como electrolito y el metal debe poseer alta actividad electrocatalítica y estabilidad en atmósferas reductoras. Por lo general, se emplea Ni en lugar de cobalto, platino y otros metales nobles debido a su bajo costo y a la gran capacidad que posee para activar el hidrógeno [102].

Uno de los materiales más ampliamente usados es el Ni-YSZ, ya que, el Ni y la YSZ son esencialmente inmiscibles entre sí y no reaccionan en un amplio rango de temperaturas. La conductividad eléctrica de este compuesto depende fuertemente de la concentración de Ni, la cual debe ser mayor a 30% en volumen [103]. Sin embargo, cuando el combustible que se suministra a la celda está basado en hidrocarburos o derivados (como el gas de síntesis proveniente de un reformador externo o alcoholes provenientes de la producción renovable) el níquel metálico puede resultar envenenado o desactivado, tanto por las trazas de azufre presentes en el combustible como por su gran afinidad para la formación de depósitos de carbono [104]. Otro problema con el níquel es el daño estructural debido a la repetición del ciclo térmico calentamiento-enfriamiento [105]. Otro tipo de material utilizado como ánodo cuando se usa la YSZ como electrolito, ha consistido en cermetes del tipo Co/ZrO₂, que presentan una alta tolerancia a los sulfuros. Sin embargo, debido al alto costo del cobalto no suele ser de uso común. También se han investigado los cermetes Ru/ZrO₂, que presentan una mayor resistencia a la sinterización y mayor actividad electrocatalítica [106-107].

Por estos motivos, para aplicaciones con combustibles distintos al hidrógeno, se intenta reemplazar la mezcla Ni/YSZ con cermet o óxidos mixtos que presenten una buena conductividad electrónica y una alta actividad electrocatalítica, que puedan favorecer que la reacción tenga lugar a lo largo de toda la superficie de los mismos, aumentando la eficiencia. En este sentido, los materiales basados en CeO₂, muestran conductividad iónica y electrónica aceptable en atmósferas reductoras, debido a la reducción de Ce⁺⁴ a Ce⁺³ [108-109].

Se ha reportado que los conductores iónicos basados en cerio tienen elevada resistencia a la deposición de carbón, lo cual permite el suministro directo de hidrocarburo seco al ánodo. Sin embargo, el método más efectivo es la adición de algunos metales nobles como Ni, Co, Cu, Pt, Rh, Pd y Ru, los cuales son benéficos para las reacciones de reformado de los hidrocarburos, sobre todo para eliminar los enlaces C-H más fácilmente [110-113].

Algunos autores han estudiado electrolitos en películas delgadas basadas en óxido de cerio para SOFC, con un ánodo de Ru-Ni-GDC (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}), operado directamente con hidrocarburos, incluyendo metano, etano y propano, a 600 °C. Se encontró que el Ru como catalizador en el ánodo promueve las reacciones de reformado de los hidrocarburos que no reaccionaron por la producción de vapor y CO₂, lo cual evita interferencia del vapor y CO₂ en la difusión del gas de los combustibles. La densidad de potencia fue de 750 mW cm⁻² con metano húmedo, el cual se comparó con la densidad de potencia de hidrógeno (2.9% vol.H₂O) con un valor de 769 mW cm⁻² [114].

Además, se han realizado estudios de cerio dopado con Gadolinio Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (CGO) sin ningún metal, como ánodo a 900 °C en 5% de CH₄. El resultado reveló que este material es

resistente a la deposición de carbón, además, la velocidad de reacción se controló por adsorción lenta del metano [115]. También se ha investigado la actividad catalítica de nano partículas de $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ en la electro-oxidación del hidrógeno, utilizando YSZ como electrolito y nano-LSFS como cátodo, produciéndose densidades de corriente de 1.24 W cm^{-2} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Este material se orienta como una nueva clase de ánodo libre de Ni [116].

1.4.5 Materiales de cerio modificados con praseodimio

Las marcadas propiedades del dióxido de cerio se deben en gran medida a la estructura cristalina tipo fluorita, relativamente abierta, la cual garantiza la alta movilidad de iones oxígeno. Además de eso el dióxido de cerio tolera el dopaje con elementos trivalentes logrando aumentar sus vacancias de oxígeno [117]. La creación de defectos estructurales debido al dopaje puede promover el aumento de la energía potencial elástica y electrostática en la red cristalina [118]. En este sentido, la modificación de cationes de cerio por praseodimio en la estructura fluorita es efectiva ya que los dos elementos tienen radios iónicos similares y poseen dos estados de oxidación estables +3 y +4 [119]. Esta modificación aporta una significativa cantidad de vacancias de oxígeno que dan como resultado una muy buena conductividad eléctrica y iónica además de las excelentes propiedades electrocatalíticas reportadas por Jeyanthi et.al [120] que lo hace un prometedor componente anódico en las pilas de combustible de óxido sólido [121].

Balaguer. et.al [122], dopa al dióxido de cerio con un 10% de praseodimio y adicionándole una pequeña cantidad de cobalto, obteniendo el sistema $\text{Co} - \text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, el cual exhibe características de conductor mixto, y al ser sinterizado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, este material presenta una conductividad electrónica de 0.06 S cm^{-1} , debida al aumento en el tamaño del límite del grano. Estas características hacen a este material como un posible ánodo en pilas tipo SOFC a altas temperaturas. Del mismo modo, Tuller y colaboradores [34], adiciona cantidades estequiométricas de praseodimio a la estructura fluorita del dióxido de cerio, modificándola en un 10 y 20, demostrando características interesantes, relacionadas con la capacidad del ion Pr de reducirse en condiciones oxidantes y ser un conductor electrónico favorable para pilas de combustible de óxido sólido a elevadas presiones parciales de oxígeno.

Para que los sólidos de cerio modificados con praseodimio presenten una mayor área superficial para realizar los procesos de oxidación de los combustibles, se han investigado que las partículas que se vayan a utilizar en los ánodos sean de tamaño del orden nanométrico. En este sentido, una de las investigaciones más recientes que obtiene nanocristales de cerio modificados con praseodimio en diversas proporciones es la que ejecutó Paunović et.al [123], el cual al aumentar la concentración de praseodimio en el sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), este evoluciona desde un comportamiento ferromagnético

hasta un comportamiento antiferromagnético debido a las vacancias que origina el ion Pr en la estructura. Otra forma de obtener nanocristales de cerio – praseodimio es realizando deposición sobre una película de Si. Aquí se depositan los óxidos mixtos de composición $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.6), en un sustrato de silicio por el método de co-evaporación de electrones, obteniendo materiales con tamaños de 15 nm en promedio [124].

Entre los variados métodos de síntesis para obtener óxidos nanoestructurados de cerio se destacan el hidrotérmico en el cual se obtienen nanopartículas de cerio a partir de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, en presencia de etilendiamina e hidracina [125], del mismo modo se obtienen nano láminas de CeO_2 con forma hexagonal de 50 nm de espesor y 400 nm de largo, las cuales exhiben un comportamiento ferromagnético cuando se les aplica un campo magnético de 210 Oe [126]. El material $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ se ha sintetizado por primera vez, mediante el uso de una ruta de síntesis con polioles obteniendo nanopartículas de 2.3 nm [127].

Con respecto al reformado de metano como combustible, se ha estudiado los sólidos de cerio dopados con praseodimio con una pequeña cantidad de Ni y sin este metal noble. Cuando se tiene 5% de Ni soportado en $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ se obtiene una conversión del 70% de metano a H_2 , con una alta resistencia a la deposición de carbono a una temperatura de 750 °C [128]. En tanto que, en el sistema $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ sin contenido de Ni, la conversión de CH_4 a H_2 fue del 50% con un bajo contenido de depósitos de carbono a una temperatura de 850 °C [129].

1.4.6 Método de combustión

El método citrato o de combustión ha sido estudiado por varios autores desde ya hace cuatro décadas, y en especial esta variación utilizando ácido cítrico proporciona calidad y alto desempeño a los materiales. Es un método muy efectivo a la hora de controlar variables como: la composición, la estructura y la morfología de los materiales, además de eso, otorga una alta pureza a los materiales sintetizados [130], [131]. Autores como Pilar D.N. y colaboradores [132], utilizan el método citrato para obtener nanopartículas de $SrZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ con excelentes propiedades ópticas y estructurales. Del mismo modo Gerena O.A. et.al [133], utilizan esta ruta de síntesis, porque permite calcinar las espumas precursoras a temperaturas inferiores a las requeridas por otros métodos de síntesis, reduciendo los tiempos de procesamiento, y eliminando etapas intermedias de molienda y compresión de los materiales de síntesis.

La Figura 15 muestra la secuencia típica de formación de los diferentes sólidos por el método de combustión.

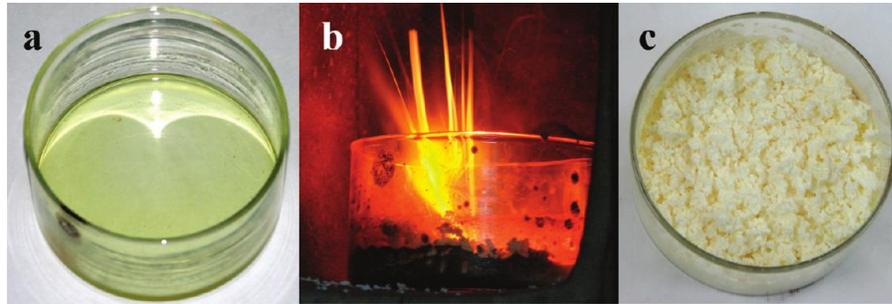


Figura 15. Secuencias de la síntesis por combustión: a) precursores iniciales en solución, b) llama durante la combustión y c) producto final (Tomado de [134]).

Deganello y colaboradores [135], sintetizaron tres compuestos con estructura tipo perovskita, por el método Citrato–nitrato auto-combustión. Los sistemas obtenidos fueron $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-x}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ y $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$. Se evidenció que la relación entre el citrato y el nitrato tiene una clara influencia en las propiedades estructurales y morfológicas de los óxidos sintetizados. Para obtener polvos con tamaños de partícula del orden nanométrico y para evitar la segregación de los iones dopantes es preferible mantener bajas relaciones entre el combustible y el agente oxidante. Con esta misma metodología se dopó con gadolinio el dióxido de cerio en proporciones desde 0 hasta 30%. Se obtuvieron nanopartículas con tamaño de cristalito de 22 a 36 nm y la fase cristalina cubica se consolidó a 350 °C. El material que presentó mejores características eléctricas fue el que presentaba un 25 % de Gd con una conductividad de 0.0127 S cm^{-1} [136].

Por su simplicidad, efectividad y costo Jeyanthi. et.al [137], usaron el método de combustión, para sintetizar dióxido de cerio con modificaciones del 10% de La, Sc y Yb, estos materiales los calcinaron a 700 °C y obtuvieron tamaños de partícula en el rango de 20 a 50 nm con valores de micro-dureza de 4700 a 7200 MPa. De la misma manera, los mismos autores sintetizaron nano partículas de CeO_2 dopado con Er, Nd, Pr y con estructura fluorita. Las capacitancias específicas de estos materiales oscilaron alrededor de 375 F cm^{-1} [28].

2 EXPERIMENTAL

En esta sección del trabajo, se describe el método de síntesis de combustión empleado para la síntesis de los sistemas propuestos $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$), junto a las técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Estandarización de las disoluciones

Para la síntesis de los óxidos tipo fluorita de cerio modificados con praseodimio, se utilizaron los correspondientes $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%), $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%) ajustados a una concentración de 1.0 M y ácido cítrico monohidratado (99.9%). Las concentraciones de las disoluciones se determinaron mediante técnicas gravimétricas precipitando los respectivos nitratos formados en forma de óxidos hidratados, siguiendo los protocolos establecidos por Cruz y Gómez [138].

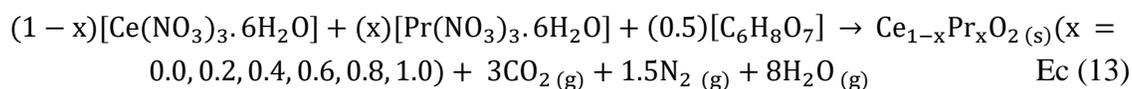
Se tomaron alícuotas de 2.00 mL de cada disolución, las cuales se acidificaron con ácido nítrico concentrado para favorecer la presencia mayoritaria de los cationes en estado de oxidación 3+, y se procedió a adicionar bajo calentamiento continuo a baño maría 2.0 mL de una disolución de amoníaco, formando un precipitado ligeramente denso que se lavó en repetidas ocasiones con nitrato de amonio, para estabilizar el hidróxido formado; posteriormente, el sólido se filtró a través de un papel cuantitativo libre de cenizas con un espesor de 0.195 mm y un diámetro de poro de 20 a 25 m, el cual, una vez terminada la etapa de filtración se secó y se calcinó a 700 °C en un crisol de platino por un periodo de 2 horas hasta peso constante. Cada catión se evaluó por separado realizando un total de cinco determinaciones por cada uno.

2.1.2 Proceso de síntesis por el método de combustión

La síntesis por combustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos, que consiste en utilizar como fuente energética el calor liberado en la reacción a partir de los respectivos nitratos de cerio y praseodimio con ácido cítrico, dando lugar a un proceso autosostenido. En este proceso solamente se necesita un precalentamiento cuando se mezclan los reactivos, para formar un líquido viscoso que luego evolucionará a un precursor metalorgánico sólido que se trata térmicamente hasta la formación de los respectivos óxidos.

En una primera etapa se colocaron los nitratos de cerio y praseodimio previamente valorados en un reactor de vidrio equipado con agitación magnética (150 rpm), control de temperatura

y reflujo. De esta forma, el sistema propuesto permaneció en calentamiento simultáneo durante 2 horas a 80 °C, al cabo de las cuales se adicionó ácido cítrico en una proporción mol:mol 1:0.5, con relación al contenido total de cationes metálicos, con el fin de facilitar la formación de los respectivos compuestos de coordinación dando continuidad al reflujo durante 30 minutos más para asegurar la formación de los respectivos compuestos de coordinación tipo citrato. La disolución formada se trató térmicamente desde 100 °C hasta 250 °C, aumentando progresivamente la temperatura (20 °C hora⁻¹) hasta la evaporación del solvente y la consolidación de un gel denso en un total de doce horas. Finalmente, el gel se calentó a 300 °C hasta el inicio de un proceso de autocombustión, que generó un conglomerado de sólidos carbonosos de apariencia heterogénea. La evolución química del proceso de combustión se presenta en la ecuación 13.



El material formado, o precursor, se trató a 500 °C bajo condiciones de flujo de oxígeno (10 mL min⁻¹) durante dos horas, con el fin de eliminar residuos remanentes del proceso de combustión y otras dos horas a 800 °C para consolidar la fase cristalina buscada.

2.2 Caracterización de los materiales

2.2.1 Análisis térmico – ATG/ATD

El análisis térmico abarca un conjunto de técnicas de caracterización que evalúa el comportamiento térmico de una muestra sometida a una variación de temperatura en función del tiempo, bajo una atmósfera específica. Los análisis térmicos que se emplearon en la caracterización de los materiales después del proceso de combustión fueron, el análisis termogravimétrico ATG (variación de masa en función de la temperatura) y el análisis térmico diferencial ATD (absorción o desprendimiento de calor en función de la temperatura). Estos análisis (ATG/ATD), permitieron estudiar los distintos procesos que ocurren en la síntesis de los óxidos y permitió evaluar las temperaturas óptimas para la consolidación de las fases cristalinas buscadas. De esta forma los análisis se realizaron en un equipo simultáneo TG-STDA Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, bajo condiciones de flujo de aire a 50 mL min⁻¹, en crisoles de platino, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹, en el intervalo de 25 hasta 1000 °C.

2.2.2 Espectroscopía infrarroja - FTIR

Los precursores metalorgánicos y los óxidos obtenidos después del proceso de calcinación a

800 °C fueron analizados con FTIR. Esta técnica permite llevar un control y establecer las mejores condiciones en el proceso de síntesis, mediante la identificación de grupos funcionales característicos de las especies tipo citrato que se forman y están presentes después del proceso de autocombustión y luego del proceso de calcinación. Para este propósito se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR Shimadzu Prestige-21 empleando el método de ATR (reflectancia total atenuada). Las muestras se prepararon, molturando 10.0 mg de sólido precursor con KBr marca Merck al 99,99% de pureza, conformando una mezcla sólida homogénea al 1% (w/w), la cual se colocó en un pastillador de acero y se comprimió a 1 MPa de presión por 30 segundos para obtener una delgada pastilla traslúcida que permitió la medición [84].

2.2.3 Caracterización estructural

2.2.3.1 Difracción de Rayos X - DRX

Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales ($\sim 1\text{\AA}$), es por eso que se emplean rayos X, neutrones y electrones. En este trabajo la estructura cristalina de los sólidos calcinados se analizó por difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro PANalytical X'pert PRO-MPD, equipado con un detector de acelerador Ultra fast X'Celerator en disposición Bragg-Brentano, usando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54186\text{\AA}$) entre 20 y 90° , con pasos de 0.02° . Las medidas se desarrollaron con un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA , en todos los casos.

Las mediciones DRX se basan en el principio físico de que un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda λ entra en contacto con el material cristalino en un ángulo específico. La difracción se produce sólo cuando la distancia recorrida por los rayos reflejados desde planos sucesivos difiere por un número completo de longitudes de onda.

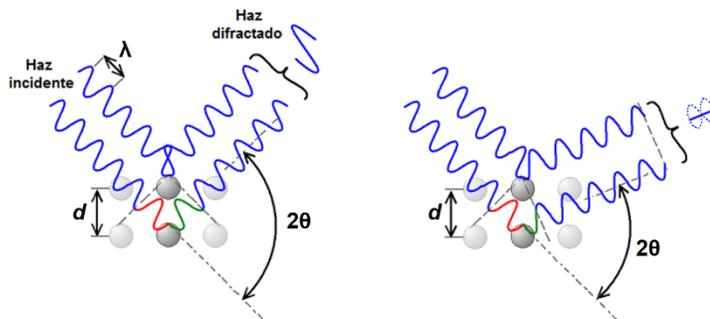


Figura 16. Esquema de difracción del haz de rayos X sobre un material cristalino cuando se obtiene señal difractada (izquierda) y cuando el ángulo incidente no la produce (derecha) (Adaptado de [139]).

Como se muestra en la Figura 16, el ángulo difractado de la familia de planos cristalográficos (h k l) tiene un valor de 2θ , que se emplea para determinar la distancia entre capas de átomos en una muestra usando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{Ec (14)}$$

Donde, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es el espaciado de los planos atómicos hkl, θ es el ángulo de difracción con respecto al plano y en donde se tiene una interferencia de tipo constructivo y n es un número entero que representa el orden de reflexión.

Mediante difracción de rayos X de polvos policristalinos también es posible determinar otros parámetros a parte del grado de cristalinidad, las fases que lo componen, los parámetros de red, sus simetrías y el tamaño medio de partícula del material.

2.2.3.2 Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento Rietveld es una técnica desarrollada por Hugo Rietveld en 1969, para la caracterización de materiales cristalinos. El método consiste en extraer la máxima información fiable al ajustar un modelo teórico de difracción con un espectro de difracción experimental. El método busca reducir, en lo mínimo, el error que hay entre los picos de difracción del modelo teórico y el observado en un proceso iterativo utilizando el método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste. La función que se minimiza se denomina residuo (S_y) y está dada por:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|^2 \quad \text{Ec (15)}$$

Donde $y_i(\text{obs})$ y $y_i(\text{cal})$ son la intensidades observadas y calculadas, respectivamente, en el paso i-ésimo y w_i es el peso asignado a cada una de las intensidades $w_i = 1/y_i$, mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón [140].

Para una muestra en polvo la intensidad del pico teórico $y_i(\text{cal})$ está dada por las contribuciones de todas las reflexiones k que contribuyen con la intensidad en ese punto específico del difractograma, más la contribución del fondo del difractograma o background. Las intensidades se calculan de la siguiente manera:

$$y_i(\text{cal}) = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{ib} \quad \text{Ec (16)}$$

En esta ecuación s es el factor de escala de la fase estudiada; k representa los índices de

Miller, $h k l$, para una reflexión de Bragg dada; L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; \emptyset es la función del perfil de reflexión; P_k es la función de la orientación preferente; A es el factor de absorción, el cual depende de la geometría del difractómetro principalmente, $(2\theta_i - 2\theta_k)P_k$ es el ángulo de Bragg para la k -ésima reflexión; y_{ib} es la intensidad de fondo para el paso i -ésimo, y F_k es el factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg.

Para realizar el proceso de refinamiento Rietveld de todas las muestras, se utilizó el software GSAS (General Structure Analysis System), el cual permite utilizar diferentes funciones para ajustar la función de la forma del perfil, entre las que se encuentran: La Gaussiana, la Lorentziana y la Pearson. En el caso de los refinamientos realizados en este trabajo se utilizó la función Pseudo-Voigt, la cual es una combinación lineal de las funciones Gaussiana y Lorentziana.

Los valores de residuo χ^2 y R_{WP} son los indicadores más útiles para la evaluación del refinamiento, adicionalmente uno de los criterios para juzgar la calidad del refinamiento es un correcto ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado.

Estos parámetros de desacuerdo o indicadores de la calidad del ajuste están dados por:

- a. Residuo del patrón pesado (R_{WP}): Muestra el progreso del refinamiento ya que el numerador contiene la función residuo, que es precisamente la que se está tratando de minimizar. El residuo se puede calcular de la siguiente manera:

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)})^2}{\sum w_i (Y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec (17)}$$

- b. Valor esperado (R_{exp}): Refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón (conteos estadísticos), se calcula con ayuda de:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i Y_{i(obs)}^2}} \quad \text{Ec (18)}$$

- c. Ajuste de “bondad” (χ^2): Es el cociente entre el residuo del patrón pesado y el valor esperado.

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad \text{Ec (19)}$$

- d. R_p : Evalúa todos y cada uno de los puntos del difractograma aunque el esquema de cómputo es diferente a R_{WP} . Se calcula mediante:

$$R_p = \frac{\sum |Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)}|}{Y_{i(obs)}} \quad \text{Ec (20)}$$

2.2.3.3 Determinación de tamaño de los dominios cristalinos

El patrón de difracción de DRX, también se emplea para estimar el tamaño de partícula de los cristalitos en una muestra en polvo. Cabe destacar la diferencia entre el tamaño de grano de una muestra en polvo cristalino y el tamaño de cristalitos. El término "tamaño de partícula" o "tamaño de grano", se usa cuando el tamaño de los cristales individuales es menor de aproximadamente 100 nm, porque una partícula de una muestra real de polvo cristalino consiste generalmente en muchas unidades finas llamadas "cristalitos", que pueden considerarse como monocristales, como se muestra en la Figura 17.

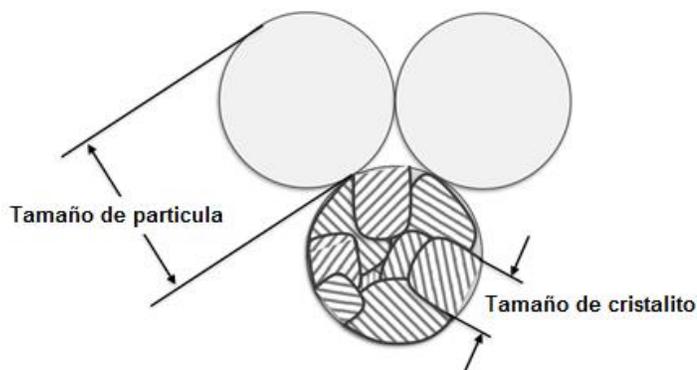


Figura 17. Diagrama esquemático del tamaño de grano y el tamaño del cristalito de una muestra de polvo cristalino. Una partícula o grano de un polvo cristalino real generalmente lo constituyen muchos cristales, que pueden ser considerados como monocristales (Adaptado de [141]).

Aunque en algunos casos, el tamaño de los cristalitos puede ser el mismo que el del tamaño del grano, son esencialmente diferentes. El tamaño de los cristalitos se relaciona con el ancho del pico del patrón de difracción.

El tamaño promedio de los dominios cristalitos (τ), se calculó utilizando la señal de difracción de mayor intensidad en el difractograma, empleando la ecuación de Debye-Scherrer [138], la cual establece que el tamaño de la partícula es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, como se presenta a continuación:

$$\tau = \frac{K \lambda}{B_{(hkl)} \cos \theta} \quad \text{Ec (21)}$$

Donde; K es la constante que depende de la forma de las partículas del sólido (0.89 para cristalitas esféricas), λ es la longitud de onda (1.54186 Å), B es el ancho medio del pico de mayor intensidad del difractograma considerado para el cálculo y θ es el ángulo de difracción de Bragg de la principal reflexión.

2.2.4 Microscopia electrónica de transmisión – MET

El uso de esta técnica es fundamental en este trabajo ya que se caracterizan partículas o agregados de partículas de tamaño nanométrico. Para el estudio por MET las muestras, se molturaron y se tamizaron a malla 200 U.S. estándar hasta la obtención de polvos finos. Estos se dispersaron en un tubo de ensayo con 5.0 mL de acetona; cada tubo se colocó en ultrasonido por un periodo de 30 minutos, al cabo de los cuales se tomó una alícuota de 1.0 mL de la parte superior de cada tubo y se diluyó nuevamente hasta 5.0 mL con acetona, dejando nuevamente en ultrasonido por un periodo de 5 min más; finalmente a cada rejilla de cobre se le adiciono una gota de cada tubo y se dejó secar a 45 °C por una hora.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo JEOL 2100, dotado con un cañón termoiónico de LaB₆, operado con un voltaje de aceleración de 200 kV, y dotado con un sistema CCD de adquisición de imágenes de alta resolución, perteneciente a los servicios centrales de instrumentación científica de la Universidad Jaime I en España.

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia un cristal delgado de la muestra con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía es del orden de cientos de keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a las interacciones mostradas en la Figura 18. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para dar lugar a diagramas de difracción; la focalización con lentes electromagnéticas de estos haces difractados permite formar imágenes directas del material. De ese modo se puede obtener información acerca de la estructura cristalina (a corto alcance, ya que la longitud de coherencia de los electrones es un par de órdenes de magnitud menor la de los rayos-X o neutrones) así como de efectos microestructurales.

2.2.5 Microscopia electrónica de barrido – MEB

En un microscopio electrónico de barrido, un haz incidente de electrones se desplaza a lo largo y ancho de la superficie de una muestra efectuando un barrido. Cuando los electrones

chocan con la muestra se genera una variedad de fenómenos, como se evidencia en la Figura 18. Mediante el uso de detectores se generan señales que permiten obtener una imagen de la superficie o bien la composición elemental de la muestra. Las tres señales que proporcionan la mayor cantidad de información en MEB son las provenientes de los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los rayos X.

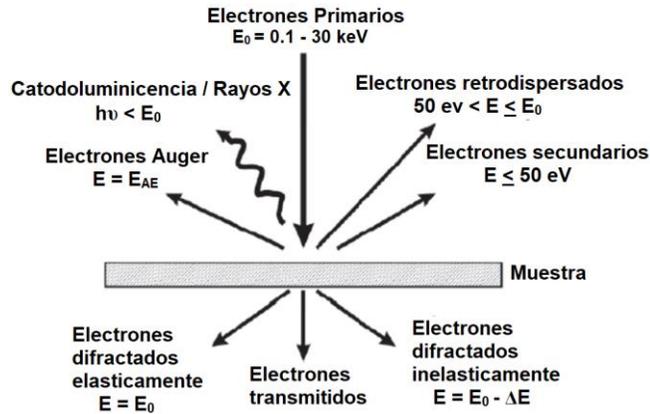


Figura 18. Esquema básico de las diferentes señales generadas a raíz de la interacción del haz primario con la superficie de la muestra (Tomado de [142]).

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, la señal de los electrones retrodispersados proporcionan una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, la señal de los rayos X suministra espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos de la muestra.

La morfología superficial y la microestructura de la muestra fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JSM-6490 JEOL, con una tensión de aceleración de 15 KV, usando dispersión de electrones secundarios bajo alto vacío.

2.2.6 Caracterización magnética

Los magnetómetros son los instrumentos de medición más utilizados para determinar las propiedades magnetoquímicas básicas de los materiales, las cuales, son medidas en términos de la magnetización en función del campo magnético aplicado, la temperatura y el tiempo. Los dos magnetómetros más utilizados son: el SQUID y el VSM.

En este trabajo se utiliza un Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer), (Figura 19), modelo VersaLab, perteneciente al

Grupo de Física de Materiales - (GFM) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - UPTC.



Figura 19. Magnetómetro de muestra vibrante modelo VersaLab (Tomado de [143]).

Este equipo se basa en el cambio de flujo magnético en una bobina cuando una muestra magnetizada vibra cerca de ella. El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento induce una fuerza electromotriz (*fem*) alterna en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. La *fem* alterna se aumenta, usualmente con un amplificador de bloqueo que es sensible sólo a las señales de la frecuencia de vibración. El aparato se calibra con una muestra de momento magnético conocido, que debe ser del mismo tamaño y forma que la muestra a medir, y con una permeabilidad similar.

El magnetómetro está compuesto por dos partes: una correspondiente al sistema criogénico y otra correspondiente al sistema de control. La parte criogénica está formada por un criostato superaislado que abriga los componentes magnéticos reciclando el Helio para lograr temperaturas en el rango de 50 a 400 K. El sistema de control es constituido por el computador, el cual maneja de manera totalmente automática el equipo entero a través de una interface, utilizando el sistema popular PPMSr (Physical Property Measurement System) desarrollado por Quantum Design.

La magnetización de una muestra se obtiene mediante la medición del momento magnético de la muestra, ya sea en función del campo aplicado o en función de la temperatura, y luego dividiendo el valor del momento entre el volumen o la masa de la muestra utilizada. La muestra se magnetiza por medio de un campo magnético constante y luego se mide el momento magnético. La medida de momento magnético en función del campo aplicado se puede realizar partiendo de un campo cero, subiendo hasta el valor máximo, disminuyendo este campo hasta invertirlo y luego volver a cero, de esta forma se busca obtener la curva de

histéresis del material. La medida de momento magnético en función de la temperatura se puede realizar por medio de varios procedimientos conocidos como Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC). En la técnica ZFC, la muestra se enfría hasta bajas temperaturas en ausencia de campo magnético, luego se aplica un campo y se va aumentando la temperatura mientras se realiza la medida. En el procedimiento FC el sistema se enfría en presencia de un campo y se puede realizar la medida tanto durante el enfriamiento (FCC: Field Cooled Cooling), como durante un posterior calentamiento (FCW: Field Cooled Warming).

2.2.6.1 Análisis de las propiedades magnéticas

Por medio del equipo descrito anteriormente, se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado a diferentes temperaturas (100 y 300 K), subiendo hasta un campo de 30000 Oe. También se realizaron medidas de susceptibilidad magnética para un campo aplicado de 500 Oe, en el rango de temperatura de 50 a 300 K siguiendo los procedimientos de enfriamiento en ausencia de campo magnético, ZFC (Zero Field Cooling).

2.2.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X - XPS

Los experimentos de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), fueron realizados en un equipo A. Centeno XPS/ISS/UPS provisto con un analizador de energía PHOIBOS. Para las mediciones se empleó una fuente de rayos X monocromática de Al K α ($h\nu= 1487$ eV) accionada a 200 W. Para el análisis, las muestras fueron montadas sobre una cinta conductora de carbono en un soporte metálico e introducidas a la cámara de pretratamiento, donde se desgasifican antes de introducirla a la cámara de análisis. Ya en la cámara de análisis la muestra se mantiene a una presión de 1×10^{-7} Pa, la cual no varía durante el análisis. Los espectros se adquirieron a una energía típica de condiciones de alta resolución de 60 eV. Todos los espectros fueron corregidos utilizando la señal de C 1s (BE = 284.9 eV).

La técnica de XPS (del inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy) es un método caracterización de superficies ampliamente utilizado. Consiste en la incidencia de un fotón de rayos X monoenergético, sobre los átomos situados más superficialmente de la muestra, provocando por efecto fotoeléctrico, el análisis de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, los cuales fueron arrancados de los niveles atómicos más internos como se evidencia en la Figura 20. Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico descrito por Albert Einstein, por el que recibió el premio Nobel de Física en 1921 y llevada a la experimentación por Kai Siegbahn, razón por la cual recibió el premio nobel de física en el año de 1985. En la Figura 21, se representa el esquema general de un equipo de XPS.

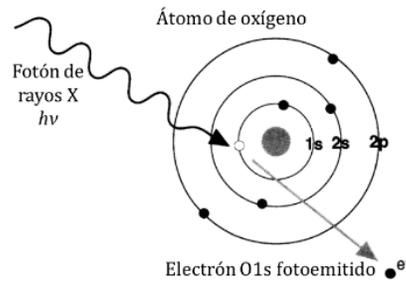


Figura 20. Esquema de la fotoemisión de un electrón cuando es bombardeado por fotones de rayos X en un átomo de oxígeno (Tomado de [139]).

La energía de enlace característica de cada elemento (binding energy – BE – en inglés) del electrón fotoemitido se obtiene de acuerdo con la siguiente expresión:

$$BE = h\nu - E_K - \Phi \quad \text{Ec (22)}$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente (normalmente Mg $K\alpha = 1253.6$ eV o Al $K\alpha = 1486.6$ eV), E_K es la energía cinética que poseen los electrones y Φ , la función de trabajo del espectrómetro. De esta manera se obtiene, un espectro, que es la representación de la intensidad de los electrones emitidos en cuentas frente a la energía cinética o de enlace.

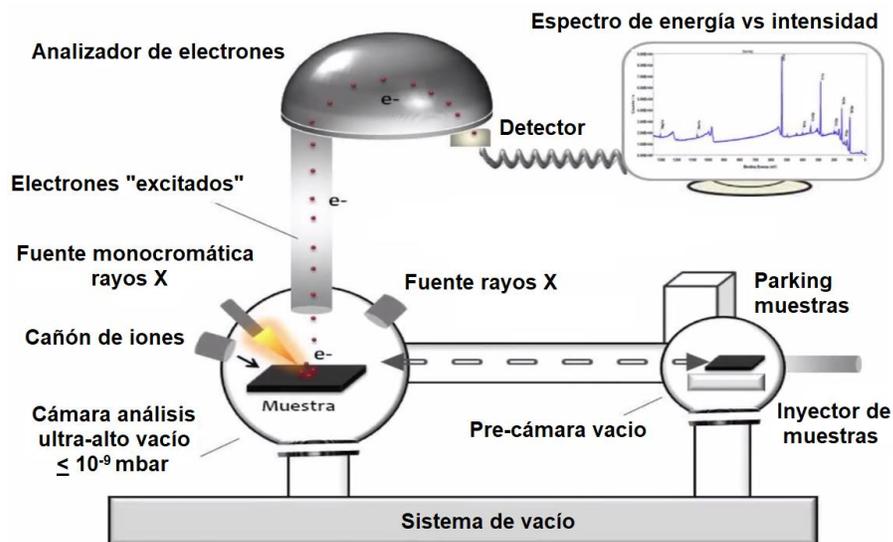


Figura 21. Esquema general del equipo de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X – XPS (Adaptado de [144]).

Aunque la radiación penetra en la materia del orden de 1-10 μm de espesor, como el recorrido

libre medio de los electrones arrancados está en el intervalo de 0.5-4 nm, los electrones que salen de la muestra proceden de una profundidad mucho menor. Esta técnica proporciona información química de las primeras 5-10 capas superficiales del sólido.

2.2.8 Análisis textural y de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

El análisis de área superficial se calculó utilizando el método de múltiples puntos Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un intervalo de presión relativa de $p/p_0 = 0.1-0.3$, mediante isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C , usando un equipo ASAP-2020 (Micromeritics). Todas las muestras se desgasificaron bajo condiciones de vacío a 300°C durante 12 h para eliminar la humedad. De este mismo modo, fue determinada la de distribución de tamaño de poro y volumen de poro.

La capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) (por las siglas en inglés *oxygen storage capacity*) en todas las muestras se midió usando un reactor de flujo adaptado para muestras en polvo, las cuales se colocaron en un tubo de cuarzo y se trataron térmicamente a 600°C con un flujo de 30 mL min^{-1} de H_2 durante 1 hora. La limpieza de los sólidos se realizó utilizando un flujo de 20 mL min^{-1} de Ar durante 30 minutos. Los ensayos de OSC se realizaron mediante la introducción de tres pulsos de $20\ \mu\text{l}$ de O_2 cada uno, la cantidad de oxígeno consumido durante la etapa de reoxidación da la cantidad de oxígeno almacenado en cada muestra y se presenta como $\mu\text{mol de (O) por gramo de CeO}_2$ ($\mu\text{mol (O) g}^{-1}$).

2.2.9 Reducción a temperatura programada (RTP-H₂)

La técnica de reducción a temperatura programada (RTP) consiste en reducir un sólido por medio de un gas que se va calentando de acuerdo a un programa de temperatura. El consumo de hidrógeno por parte del sólido indica la cantidad de oxígeno eliminado y en definitiva el grado de reducción alcanzado.

La reducción se realiza haciendo pasar un flujo de H_2 sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas. En el presente trabajo el instrumento utilizado para llevar a cabo estos experimentos fue un equipo Chembet 300 (Quantachrome) dotado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para este fin, se colocaron 50 mg de cada muestra en un tubo de cuarzo en “U” y se desgasificaron a 400°C durante 1 hora con un flujo de argón, manteniendo constante esta temperatura durante 30 min. Luego, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se estabilizaron en un flujo de argón e hidrógeno (99,998% de pureza, 90/10 relación volumétrica). La temperatura y las señales del detector de conductividad térmica fueron continuamente registradas durante el calentamiento a 5°C min^{-1} , desde 25 hasta 1000°C , para obtener los correspondientes perfiles de reducción.

2.2.10 Caracterización eléctrica

2.2.10.1 Espectroscopía de impedancias – EI

En la selección de los materiales que hacen parte de una pila de combustible de óxido sólido, es indispensable conocer sus propiedades de conducción eléctrica (entendida como conducción genérica de electrones y/o iones), la cual varía, de acuerdo con el entorno químico en el que se trabaje, así como, de la estructura cristalina que toman los materiales a diferentes temperaturas. Por esta razón en este trabajo, se realizan análisis de espectroscopía de impedancia a temperatura ambiente, para tener un referente de las propiedades eléctricas de cada uno de los sólidos sintetizados, y de esta manera predecir su posible uso como componente en pilas tipo SOFC a altas temperaturas.

La espectroscopia de impedancia es una técnica no destructiva, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, y permite la caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales, aunque sean poco conductores. La técnica se basa en aplicar una señal eléctrica (de potencial o intensidad de corriente alterna conocido) de tipo sinusoidal, con un pulso variable en el tiempo (t) (frecuencia variable) a un material y observar la respuesta del mismo (la intensidad de corriente o el potencial resultantes) para determinar el comportamiento eléctrico del sistema y estudiar la relación que hay entre la señal de entrada y la de salida (impedancia). Por definición, la impedancia se obtiene como el cociente entre el voltaje (V) y la corriente (I), semejante a la ley de ohm, pero para corrientes alternas:

$$Z = \frac{V}{I} \quad \text{Ec (23)}$$

Si existe una diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, es decir, la impedancia posee magnitud y fase, entonces, esta es una cantidad vectorial que comúnmente se representa en el plano complejo y, cuya magnitud y dirección, pueden ser expresadas por las componentes Z' (real) y Z'' (imaginario) [145]:

$$Z = Z'(\text{resistivo}) + jZ''(\text{reactivo}) \quad \text{Ec (24)}$$

Donde $j = \sqrt{-1}$.

El tratamiento de los datos obtenidos se puede realizar de dos formas, bien obteniendo la ecuación de la función de transferencia a partir de la información de los procesos involucrados o bien mediante la obtención de un circuito equivalente que reduzca el espectro de impedancia obtenido durante el experimento. En este trabajo los valores de impedancia se analizaron con ayuda de modelos basados en circuitos equivalentes, que permitieron

separar la respuesta en diferentes partes relacionadas con los diferentes procesos. Estos circuitos, están formados por elementos eléctricos como condensadores (C), resistencias (R) e inductancias (L), que reproducen el comportamiento de los procesos reales que ocurren en los materiales, y dan información sobre las propiedades intrínsecas de los materiales, tales como la conductividad específica, la constante dieléctrica, el coeficiente de difusión química, o la transferencia de carga que ocurre durante un proceso farádico. El circuito equivalente más sencillo es mostrado en la Figura 22, en él es posible ajustar los datos experimentales, cuando solo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, Z, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p [146].

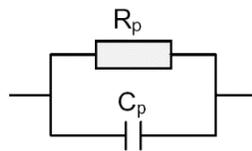


Figura 22. Circuito eléctrico equivalente.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS. Mediante los diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log Z$) y el desfase (Φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia. Y diagramas de Nyquist (Figura 23), donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

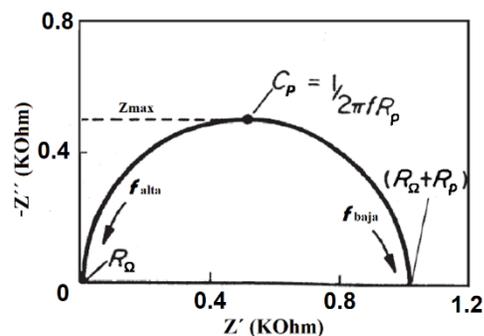


Figura 23. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple (Adaptado de [145]).

Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EI. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p) y del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_p). Para identificar los diferentes procesos a partir de los datos de EI, se tienen en cuenta los valores de capacitancia, obtenidos del circuito y son propios de cada proceso [147]. En la Tabla 3 se resumen los valores típicos de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico [148]:

Tabla 3. Valores de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico

Proceso	Capacidad ($F\text{ cm}^{-1}$)
Interior de grano	10^{-12}
Frontera de grano	$10^{-11} - 10^{-8}$
Interior de grano en ferroeléctricos	$10^{-10} - 10^{-9}$
Capa superficial	$10^{-9} - 10^{-7}$
Interfase muestra-electrodo	$10^{-7} - 10^{-5}$
Reacciones electroquímicas	10^{-4}

Los análisis de impedancia fueron realizados en un equipo potenciostato – galvanostato AUTOLAB, usando una celda modificada en atmosferas de composición controlada de aire con electrodos de cobre, haciendo un barrido de frecuencias entre 0.1 y 100 KHz. Las muestras se prensaron a 2 Ton, en un pastillador Perkin-Elmer®, durante 30 segundos. Las pastillas obtenidas se pulieron con ayuda de papel abrasivo SiC 1500, con el fin de proporcionar una superficie adecuada de contacto asegurando un diámetro de la pastilla de 8.0 mm y un espesor de 2.9 mm. Todas las medidas fueron hechas estabilizando cada una de ellas durante al menos 20 minutos. Los datos derivados de este análisis, se corrigieron por la geometría global de las pastillas y de la celda de referencia conforme lo reportado por Beltrán et al [149].

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los sólidos sintetizados

A lo largo de esta sección se presentan las técnicas de caracterización que se utilizaron para el seguimiento de la etapa de síntesis de 6 óxidos de cerio modificados con praseodimio, obtenidos por una ruta de química húmeda alternativa, la cual involucra la combustión de complejos de coordinación formados entre los cationes metálicos de cerio y praseodimio con un ligando polidentado como es el ácido cítrico, que proporciona homogeneidad a nivel molecular evitando la precipitación hidrolítica de las especies metálicas.

Asimismo, se presentan los análisis realizados a los óxidos constituidos luego del proceso de calcinación, para determinar las características estructurales, morfológicas, texturales, magnéticas y eléctricas de cada uno de los sólidos planteados, para determinar su potencial uso en pilas de combustible de óxido sólido.

3.2 Análisis térmico

La Figura 24 muestra el análisis de termogravimétrico ATG y el análisis térmico diferencial ATD del sólido $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_2$ obtenido luego del proceso de combustión. Los análisis térmicos de todas las muestras se presentan en la sección de anexos, ya que son similares al presentado a continuación. Se les realizó este tipo de análisis a los sólidos obtenidos luego del proceso de combustión, ya que, aporta información de los procesos que ocurren durante la síntesis, debido a que estas muestras presentan material aun sin reaccionar como lo evidencia más adelante la caracterización por espectroscopia infrarroja.

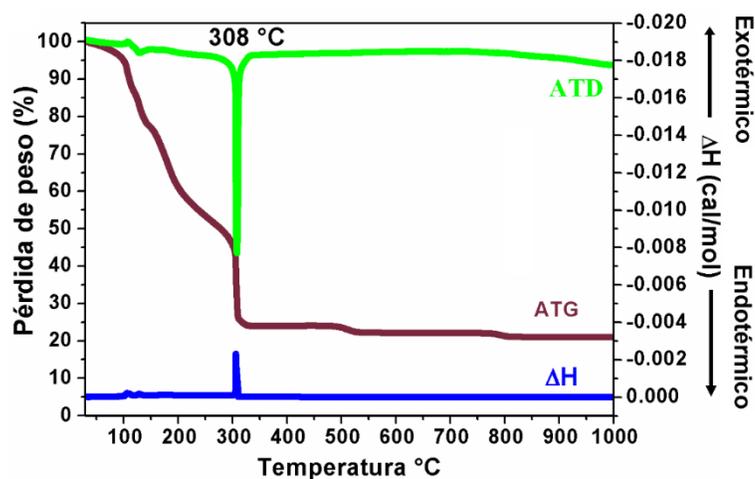


Figura 24. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD) del sistema $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_2$ después del proceso de combustión.

Se observa que en la primera etapa entre 50 y 60 °C se produce la desprotonación de grupos OH, seguido de un descenso en el peso de la muestra asociado a la evaporación de agua retenida por adsorción física, la cual ocurre en un intervalo de temperatura entre 70 y 150 °C.

La deshidratación continúa hasta una etapa en la que la eliminación de agua intramolecular se da a temperaturas cercanas a los 200 °C; adicionalmente en el caso del precursor citrato comienza la formación de dobles enlaces C=C, los cuales se atribuyen a la conversión parcial de citrato a aconitato, como se muestra en la Figura 25. Así mismo, la formación de especies amoniacales comienza a mostrarse entre 205 y 250 °C, junto con la eliminación de especies radicales tipo R-O hasta una temperatura de 280 °C [150].

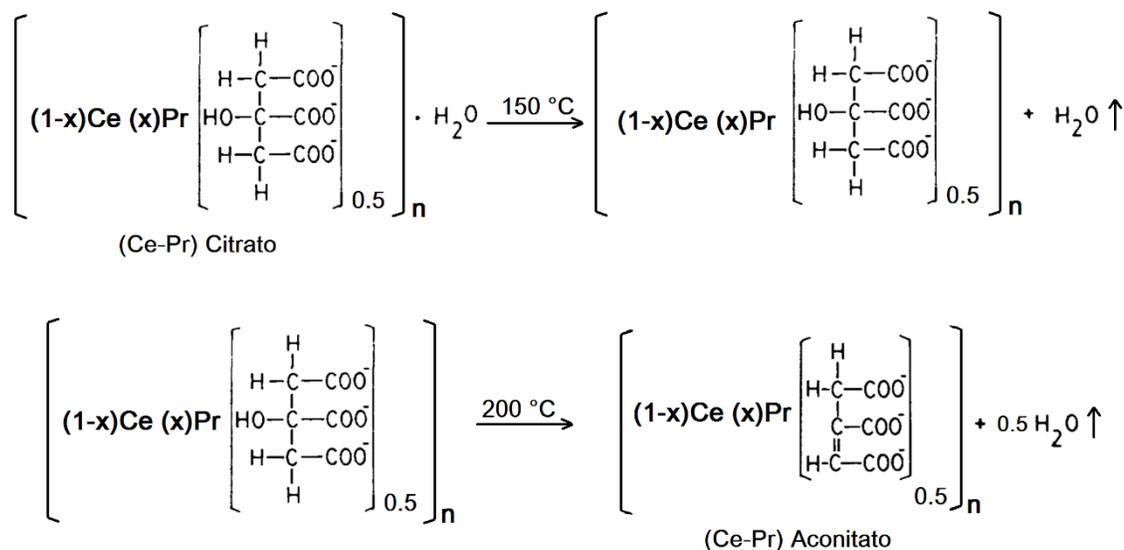


Figura 25. Mecanismo de descomposición térmica del citrato polimérico a aconitato (Adaptado de [151]).

Los sistemas evolucionan hasta alcanzar un evento exotérmico máximo entre 285 y 355 °C, en concordancia con lo reportado por Mustafa y colaboradores [152]. En este punto, la señal más intensa en la curva de ATD, revela que cada sistema alcanza un nivel máximo de exotermicidad, el cual está relacionado con la combustión de la materia orgánica y pérdidas de peso superiores al 70 % como se evidencia en la Figura 26. Esta etapa contribuye a la consolidación de los núcleos cristalinos de los óxidos, inhibiendo el crecimiento cristalino de los mismos, debido a la rapidez del proceso de combustión.

La etapa final muestra que la consolidación de las fases cristalinas se alcanzan efectivamente por encima de los 500 °C [153]. No obstante, especies relacionadas con carbonatos, oxocarbonatos y otros óxidos intermedios, pueden existir por encima de los 500 °C hasta

temperaturas que alcanzan los 700 °C, por este motivo la temperatura ideal de tratamiento térmico es de 800 °C, a la cual la presencia de carbonatos de cerio y praseodimio se elimina por completo evitando la sobre densificación del material y la pérdida de las propiedades texturales, morfológicas, estructurales, magnéticas y eléctricas que son de gran importancia en los componentes de pilas de combustible de óxido sólido, tal como lo indica Gorte *et.al* [154].

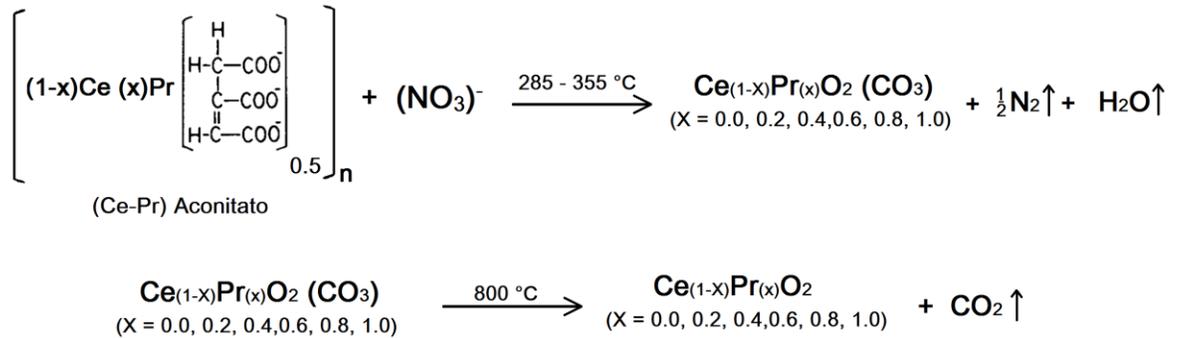


Figura 26. Mecanismo de formación de óxidos de cerio modificados con praseodimio (Adaptado de [151]).

3.3 Espectroscopía infrarroja

Los experimentos por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), fueron realizados con el objetivo de monitorear los compuestos resultantes luego del proceso de combustión y de la etapa de calcinación propuesta a 800 °C. En la Figura 27 es presentado el espectro de FTIR de la muestra $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$ con sus principales bandas de absorción, el cual se toma como referencia, ya que no presentan diferencias significativas con los demás sistemas sintetizados. Los espectros de infrarrojo de todas las muestras de cerio modificadas con praseodimio se presentan en la sección de anexos. Para el análisis de las principales bandas de absorción en la región del infrarrojo de las muestras sintetizadas, se tomó como referencia los resultados obtenidos por Gajbhiye *et al* y Gómez *et al* [150-151].

El espectro del sólido obtenido después del proceso de combustión, muestra las bandas de absorción características asociadas al complejo citrato polimérico, el cual confirma la formación de compuestos de coordinación entre los metales Ce y Pr con especies citrato como lo reporta previamente Wahba *et.al* [155].

La intensa banda de absorción situada a 3431 cm^{-1} es atribuida al modo de vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (OH), en la misma región a 3241 cm^{-1} , es evidente una banda de tensión asociada con el modo vibración del enlace O-H, así mismo se evidencia

una banda a 1650 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración de flexión del enlace H-O-H. Estas tres señales corresponden a moléculas de agua absorbidas en la muestra, después del proceso de combustión a 325 °C . La banda localizada a 2360 cm^{-1} , corresponde al modo de vibración de estiramiento asociado con la presencia de CO_2 ocluido en los poros del material durante la síntesis.

Las bandas a 1423 y 1312 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), los cuales son debidos a las especies citrato remanentes que están coordinadas con los iones Ce y Pr [156]. La banda de absorción observada a 1040 cm^{-1} es atribuida al modo normal de vibración de estiramiento del enlace (C-O) referente a alcóxidos metálicos formados.

La señal a 815 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones superficiales $\nu(\text{CeO})$. La banda característica a 550 cm^{-1} es asignada a las vibraciones de estiramiento simétrico de los enlaces Ce-O-Ce, Ce-O-Pr y Pr-O-Pr, los cuales indican que los sistemas $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) son consolidados luego de la reacción de combustión [157].

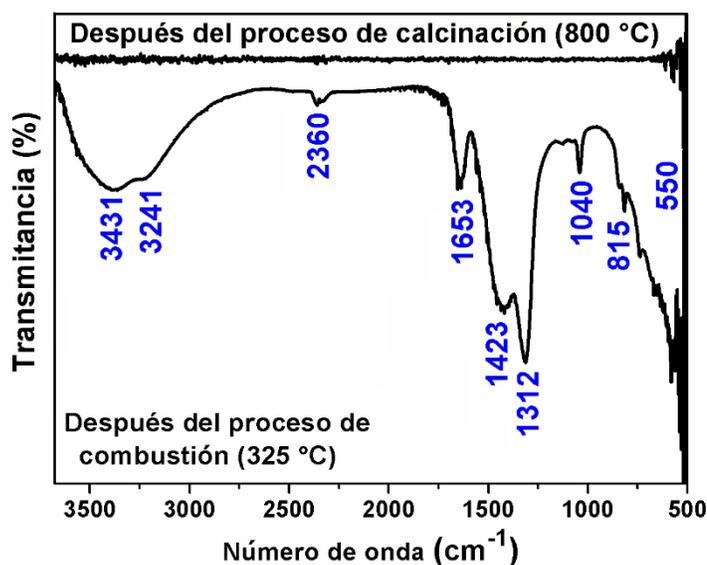


Figura 27. Espectro infrarrojo de la muestra $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$ después del proceso de combustión y de calcinación a 800 °C .

El espectro infrarrojo después del proceso de calcinación a 800 °C , no evidencia señales relevantes entre 3750 y 750 cm^{-1} , confirmando la volatilización de todo el material orgánico durante la calcinación. La banda a 550 cm^{-1} sobresale en este espectro mostrando la formación de óxidos puros de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) en concordancia con trabajos anteriores [120].

3.4 Caracterización estructural

Se realizan análisis de difracción de rayos X a los sólidos obtenidos luego de la etapa de calcinación a 500 °C, para determinar la consolidación de las fases estructurales de cada uno de los materiales y saber si existen impurezas luego del tratamiento térmico.

Los parámetros estructurales del dióxido de cerio puro y del sistema propuesto $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X= 1.0$), son analizados por refinamiento Rietveld, utilizando el programa GSAS y se presentan en la Figura 28 (a) y (b), respectivamente. En este análisis la línea roja corresponde con el modelo previsto por el programa GSAS; el símbolo (X) representa el patrón de difracción experimental, la línea verde es el ruido del difractograma y la línea azul es la diferencia entre el patrón experimental y el patrón teórico.

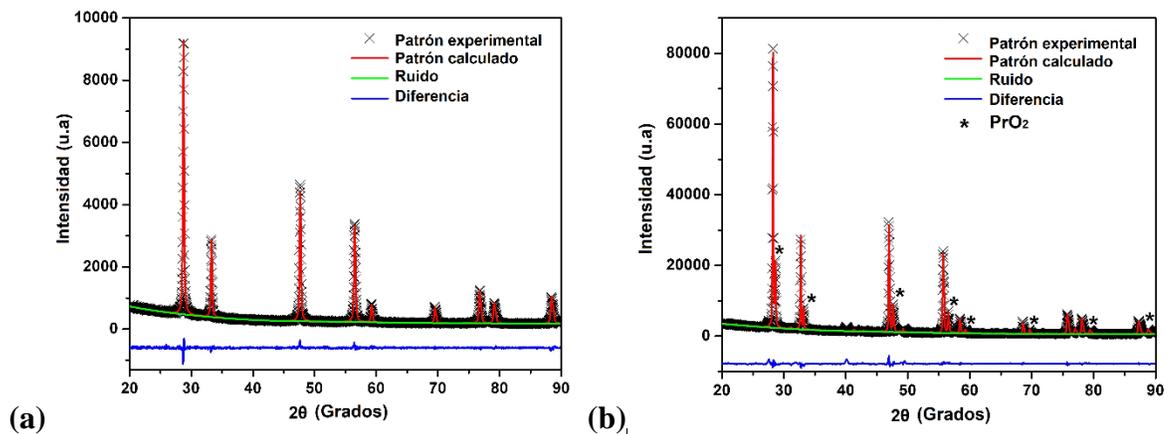


Figura 28. (a) Refinamiento Rietveld de los compuestos CeO_2 y (b) Pr_6O_{11} .

El resultado del refinamiento Rietveld del CeO_2 , evidencia que este compuesto presenta una única fase, con una estructura cubica tipo fluorita, grupo espacial $Fm-3m$ (225) y con parámetros de red $a = b = c = 0.5426$ nm. En el caso del sistema $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X= 1.0$) se observa que el refinamiento Rietveld arroja dos fases cristalinas. Una fase pura de Pr_6O_{11} , la cual está en una proporción del 80 % y presenta una estructura monoclinica con grupo espacial $P12_1/c 1$ (14), parámetros de red $a = 0.6701$, $b = 0.1160$ y $c = 0.1282$ con ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 99.97^\circ$; y un 20 % de una fase impura de PrO_2 , la cual presenta un sistema cristalino cubico con grupo espacial $Fm-3m$ (225), con parámetros de red de 0.5396 nm. Este resultados para el óxido de praseodimio puro se debe a que, a temperatura ambiente y a presión atmosférica el óxido Pr_6O_{11} es más estable que el óxido PrO_2 , como lo demuestra Bahaa y colaboradores [38].

Los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) se analizaron mediante el programa X'Pert High Score, realizando una comparación isomórfica entre las 7 señales de mayor intensidad de las muestras obtenidas y la estructura de referencia del CeO_2 (PDF 34-0394). Se observó que todos los sistemas tienen un alto grado de correlación con el compuesto de referencia, obtenido de las bases de datos cristalográficas, y con el óxido de cerio experimental. Esto permite suponer que las modificaciones presentan una estructura cúbica semejante a la del CeO_2 . Los difractogramas experimentales obtenidos se presentan en la Figura 29.

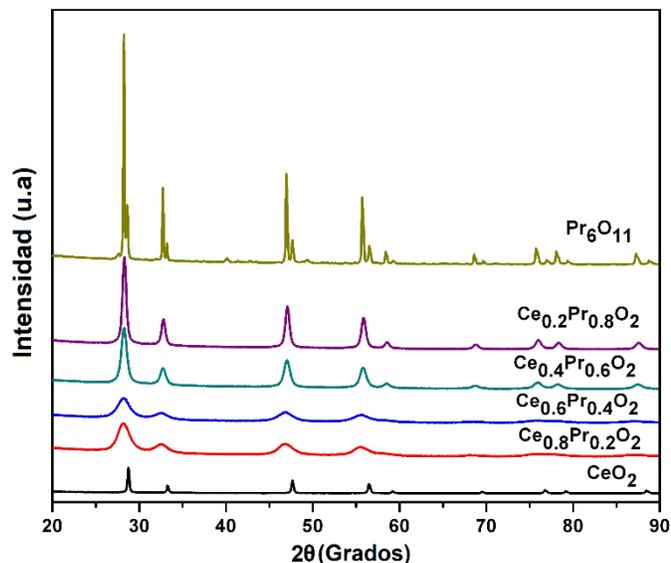
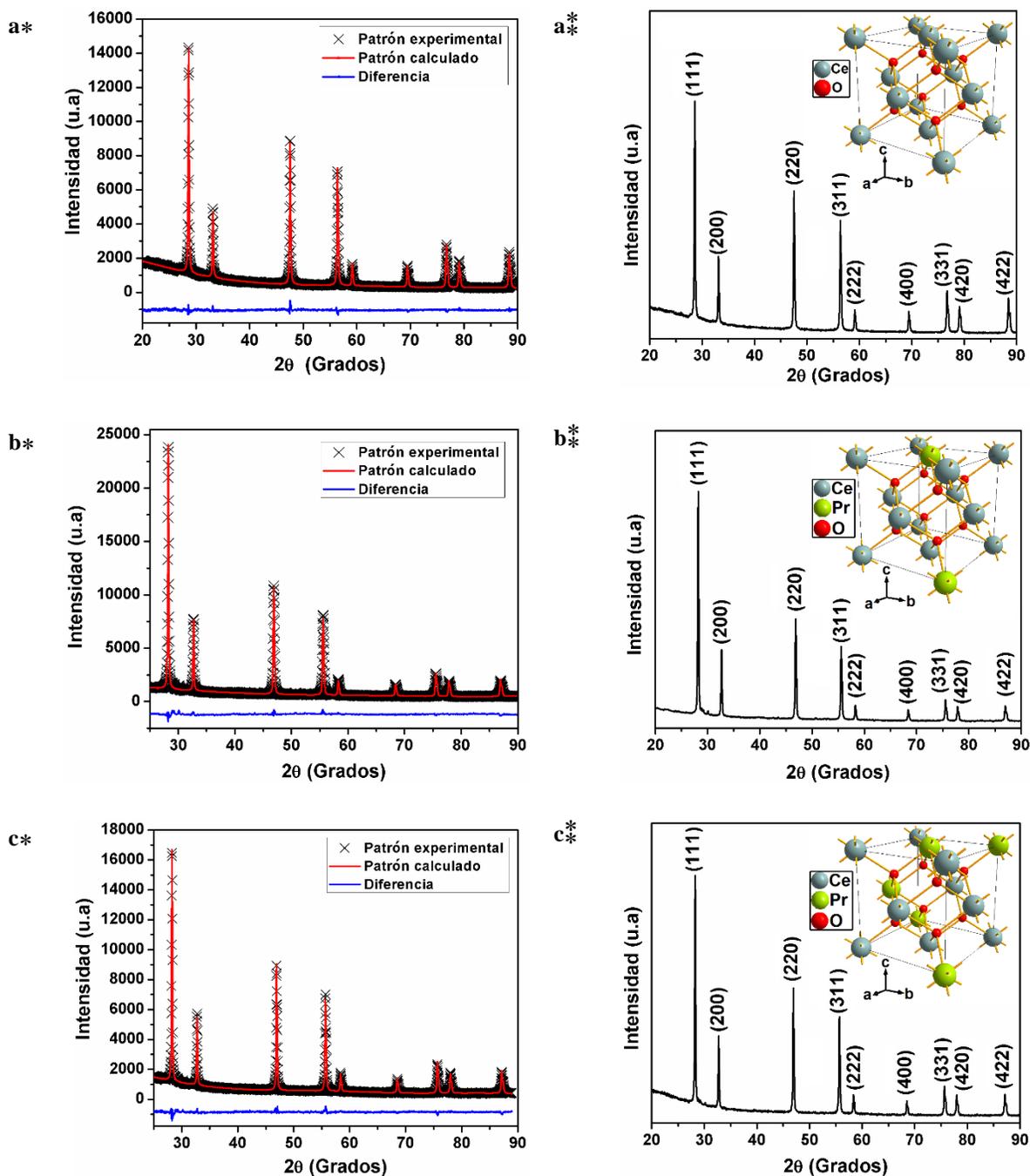


Figura 29. Patrón de difracción de rayos X de los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11} calcinados a una temperatura de 500 °C.

A estas muestras no se les consiguió realizar refinamiento Rietveld, ya que las señales de difracción eran demasiado anchas, y ninguna de las funciones de la forma del perfil que maneja el programa GSAS se ajustó a estos difractogramas. Este hecho ocurre, ya que la etapa de calcinación a 500 °C no es suficiente para eliminar los carbonatos presentes, ocasionando una densificación en los materiales, como se indicó en los análisis térmicos. El ensanchamiento de picos también puede ocurrir, por los gradientes de estrés y la heterogeneidad química a nivel nanoscópico de la estructura del óxido de cerio cuando son incorporados proporcionalmente cationes de Pr [119]. Este fenómeno ocurre, por la diferencia de radios iónicos; El radio iónico del catión Pr^{3+} (1.126 Å) es más grande que el del Ce^{3+} (1.034 Å) y a su vez el ion Pr^{4+} (0.96 Å) presenta un radio iónico similar al Ce^{4+} (0.97 Å) [158]. Esta diferencia, que, aunque no es significativa, puede originar un cambio en la longitud del enlace Ce-O-Pr, debido a la mezcla de estados de oxidación que se generan en el proceso de combustión, ocasionando que el tamaño de los cristalitas disminuya (entre 7 y 11 nm).

Para asegurar la cristalinidad y eliminar las fases secundarias presentes en el Pr_6O_{11} y los iones carbonatos $(\text{CO}_3)^{2-}$ presentes en todos los sistemas, se realizó una calcinación a 800°C por 2 horas. Las características estructurales de todos los sistemas calcinados se determinan mediante refinamiento estructural, utilizando el programa PowderCell 2.3 para construir los difractogramas teóricos y el programa GSAS para realizar los cálculos teóricos mediante el método de refinamiento Rietveld (Figura 30).



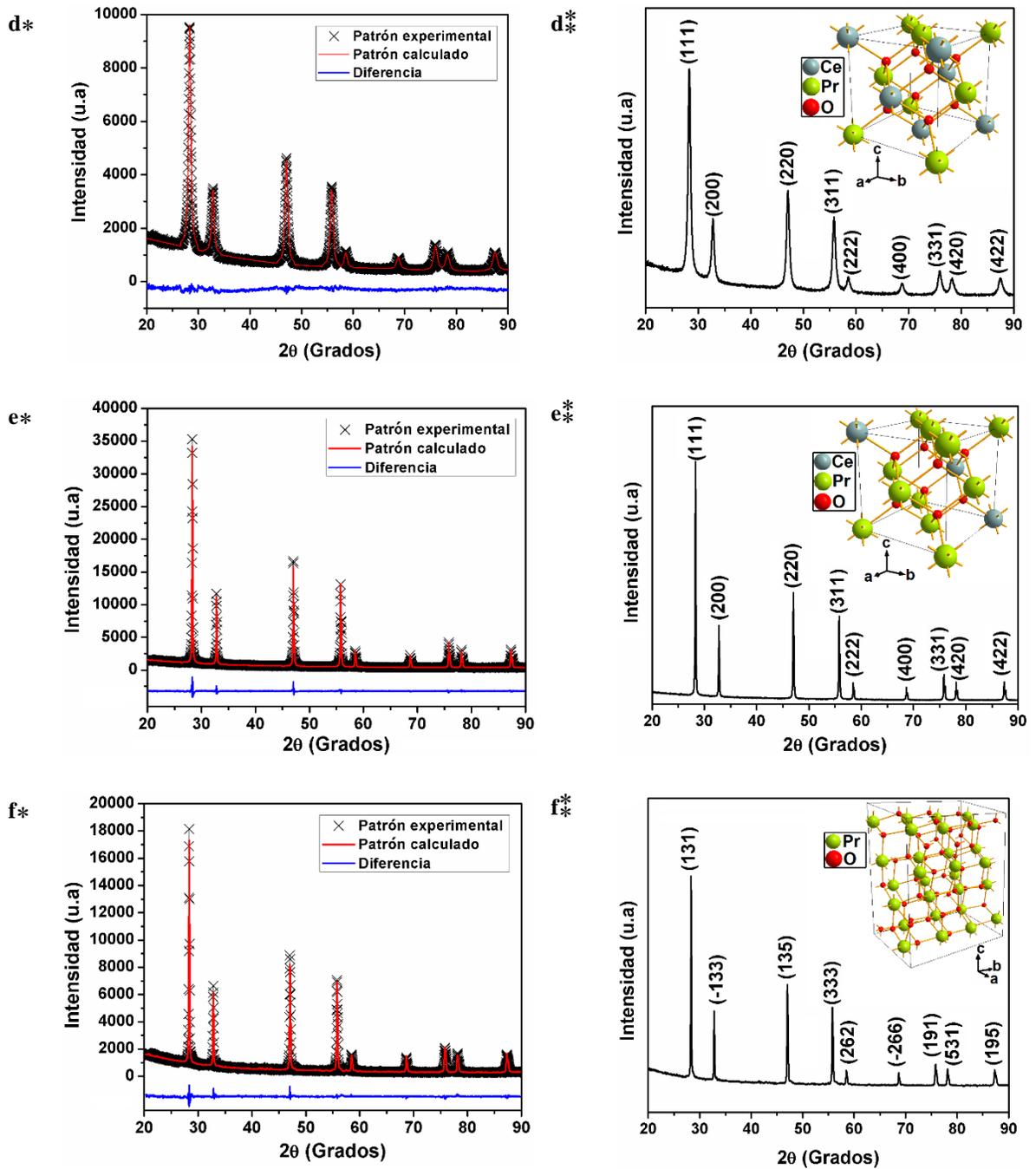


Figura 30. Refinamiento Rietveld (*) y patrón de difracción de rayos X con celda unitaria obtenida con el programa ELMIX (**) de: **a)** CeO_2 , **b)** $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$, **c)** $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$, **d)** $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$, **e)** $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$, **f)** Pr_6O_{11} .

Los parámetros cristalográficos obtenidos de los refinamientos de todos los óxidos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros estructurales y estadísticos derivados del refinamiento Rietveld de los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11} .

Óxido	Sistema cristalino	Grupo espacial	Volumen de Celda (nm ³)	Parámetros de red (nm)	Tamaño del cristal (nm)	χ^2	R_{wp} (%)	R_p (%)
CeO₂	Cúbico	<i>Fm</i> 3 <i>m</i> (225)	15.9044	0.5418	48	1.59	3.80	3.54
Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂	Cúbico	<i>Fm</i> 3 <i>m</i> (225)	16.5520	0.5490	14	2.78	3.80	3.49
Ce_{0.6}Pr_{0.4}O₂	Cúbico	<i>Fm</i> 3 <i>m</i> (225)	16.3518	0.5468	18	1.72	4.55	3.66
Ce_{0.4}Pr_{0.6}O₂	Cúbico	<i>Fm</i> 3 <i>m</i> (225)	16.2685	0.5459	10	2.72	5.31	4.09
Ce_{0.2}Pr_{0.8}O₂	Cúbico	<i>Fm</i> 3 <i>m</i> (225)	16.3521	0.5468	21	2.09	4.77	3.60
Pr₆O₁₁	Monoclínico	<i>P</i> 21/ <i>c</i> (14)	98.1640	$a = 0.6689$ $b = 1.1604$ $c = 1.2839$	66	1.89	5.17	3.91
Posiciones atómicas del Pr₆O₁₁								
Átomo	x	y	z	Factor de ocupación				
Pr (1)	0.86205	-0.00448	0.11945	1.0000				
Pr (2)	0.39818	0.16666	0.12845	1.0000				
Pr (3)	0.88062	0.35032	0.11938	1.0000				
Pr (4)	0.87943	0.67045	0.11266	1.0000				
Pr (5)	0.37908	0.50573	0.13498	1.0000				
Pr (6)	0.34632	0.82904	0.12244	1.0000				
O (1)	0.17440	0.01580	0.07620	1.0000				
O (2)	0.74920	0.16130	0.07750	1.0000				
O (3)	0.82650	0.68200	0.91240	1.0000				
O (4)	0.69200	0.51400	0.05400	1.0000				
O (5)	0.17690	0.66480	0.05790	1.0000				
O (6)	0.66350	0.82470	0.04730	1.0000				
O (7)	0.56960	0.00050	0.17620	1.0000				
O (8)	0.58210	0.33890	0.18140	1.0000				
O (9)	0.03660	0.52280	0.20590	1.0000				
O (10)	0.59120	0.67190	0.20400	1.0000				
O (11)	0.02440	0.82000	0.19250	1.0000				

Los patrones teóricos con el que se realiza el refinamiento del CeO₂ y el Pr₆O₁₁, se obtienen de los trabajos publicados por Artini *et al* y por Zhang *et al*, respectivamente [159], [160]. En el caso de todas las modificaciones ($X= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), el refinamiento Rietveld fue logrado, ajustando los parámetros de red de la estructura de referencia Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂ publicada por McBride [161].

Los resultados del análisis de refinamiento por el método Rietveld, permiten identificar que el óxido de cerio puro y todas las modificaciones presentan una única fase estructural cubica tipo fluorita, con un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225). En el caso del Pr_6O_{11} , el análisis Rietveld evidencia que después de la calcinación a 800 °C, el óxido presenta una única fase con estructura monoclinica y grupo espacial $P12_1/c 1$ (14). Los datos de las posiciones de los átomos de Pr y O del Pr_6O_{11} se presentan en la Tabla 3. Se observa que los carbonatos que se encontraban presentes luego del proceso de calcinación a 500 °C se evaporan en forma de CO_2 cuando se calcina a 800 °C, confirmando el análisis de FTIR. Este tratamiento térmico, contribuye con la cristalinidad de los óxidos propuestos.

La Figura 30* muestra los patrones de difracción experimentales de cada óxido, con la orientación preferencial para cada señal. Del mismo modo se evidencia la celda unidad, con la distribución de cada uno de sus átomos, obtenida con el programa ELMIX.

En concordancia con los resultados descritos por Chiba et al [162], las diferentes modificaciones de CeO_2 con Pr, no exhiben fases segregadas, lo cual fue confirmado por medio del análisis de refinamiento Rietveld, que muestra que los cationes Pr se incorporan de forma ordenada en la estructura cubica del óxido de cerio promoviendo la obtención de soluciones solidas termodinámicamente. Los valores de volumen de celda y parámetros de red de los sistemas ($X= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), incrementan levemente en comparación con el CeO_2 , debido a la incorporación de Pr, el cual al tener un radio iónico mayor causa la expansión de la red.

El tamaño promedio de los dominios cristalinos de todas las muestras se determinó usando la ecuación de Debye – Scherrer, la cual tiene en cuenta la señal de mayor intensidad en cada uno de los difractogramas mostrados en la Figura 30. Los resultados se presentan en la Tabla 3 y se comprueba que todas las muestras están compuestas por cristalitos nanométricos. El tamaño de los cristalitos es independiente en cada muestra y pudo ser afectado por la temperatura que se alcanzó en el proceso de combustión. Con los valores experimentales 2θ de la señal de mayor intensidad de cada difractograma y utilizando la ley Bragg descrita en la ecuación 14 ($n\lambda=2d_{hkl}\text{sen}\theta$), fueron calculadas las distancias interplanares d experimentales. El espaciado entre los planos del CeO_2 fue de 0.30 nm para el plano (1 1 1), para todos los óxidos de cerio modificados con praseodimio fue de 0.31 nm para el plano (1 1 1) y en el caso del Pr_6O_{11} fue de 0.31 nm para el plano preferencial (1 3 1).

La comparación de todos los difractogramas mostrados en la Figura 31, permite observar la intensidad de las señales en los sistemas modificados es mayor que en los óxidos de cerio y praseodimio puros. Permitiendo establecer la alta homogeneidad de estos compuestos cuando son sintetizados por el método de combustión y calcinados a una temperatura de 800

°C. El ensanchamiento y baja intensidad que presenta el difractograma del material $Ce_{0.4}Pr_{0.6}O_2$, está relacionado con la obtención de cristalitas con tamaños más pequeños (10 nm) en comparación con las demás muestras, debido a la eliminación de una gran cantidad de especies carbonato en el tratamiento térmico a 800 °C.

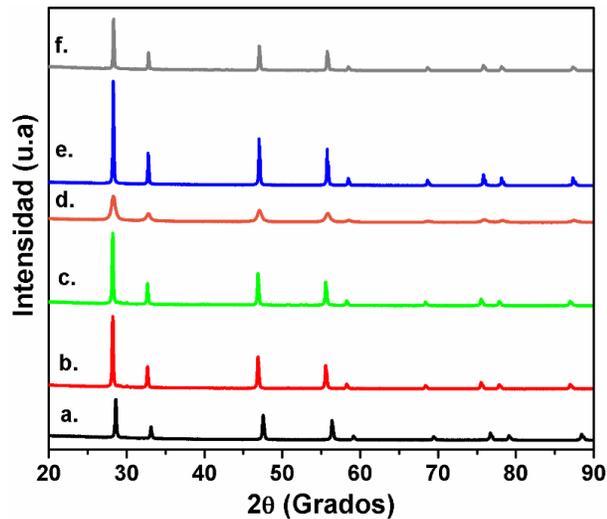


Figura 31. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de los óxidos: a) CeO_2 , b) $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$, c) $Ce_{0.6}Pr_{0.4}O_2$, d) $Ce_{0.4}Pr_{0.6}O_2$, e) $Ce_{0.2}Pr_{0.8}O_2$ y f) Pr_6O_{11} calcinados a 800 °C.

3.5 Microscopía electrónica de transmisión – MET

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), permite identificar los tamaños y la distribución de las partículas, así como la cristalinidad y las distancias interplanares de los óxidos de cerio con praseodimio.

En la Figura 32, se muestran las imágenes de MET a 100 nm. Las micrografías confirman la obtención de materiales con una distribución de conglomerados heterogéneos; la morfología y la apariencia superficial de las partículas muestran que los sólidos están conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos en forma heterogénea. La textura y el relieve que se generan en los sólidos guardan una estrecha relación con la salida de sustancias volátiles que se producen en virtud de la degradación de los componentes orgánicos durante el proceso de combustión y su posterior tratamiento térmico.

Adicionalmente, es notable que los materiales tienen una morfología compacta que se reflejó en la intensidad de la reflexión (1 1 1) para los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y (1 3 1) para el Pr_6O_{11} . La textura y el relieve son característicos del método de síntesis utilizado, lo que evidencia que esta técnica confiere a los sólidos características relevantes en términos de superficie, área, tamaño y forma cristalina.

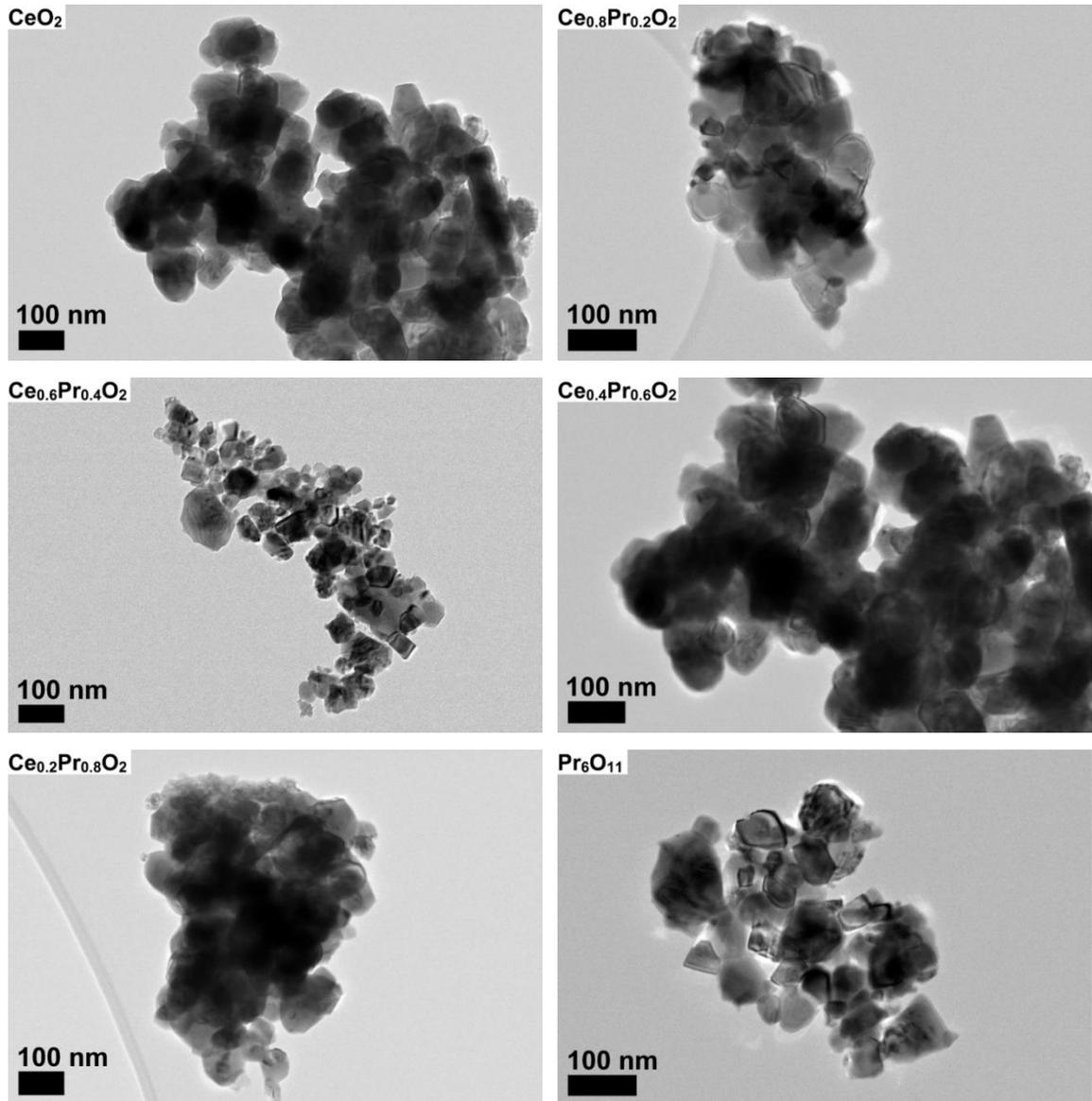


Figura 32. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión – MET de los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11} .

Un análisis detallado de los datos derivados de microscopía electrónica de transmisión confirma que los tratamientos térmicos desarrollados a los óxidos sintetizados son efectivos en la eliminación del material carbonoso remanente de los procesos de combustión, con lo cual se valida el método propuesto y permite sustentar un alto valor de pureza estructural y de control de la composición establecida para este material.

La Figura 33 muestra los histogramas de distribución de los tamaños de partícula de todos los óxidos. Los datos fueron recolectados realizando un conteo estadístico aleatorio sobre una población de 50 partículas derivadas del análisis de MET a 100 nm.

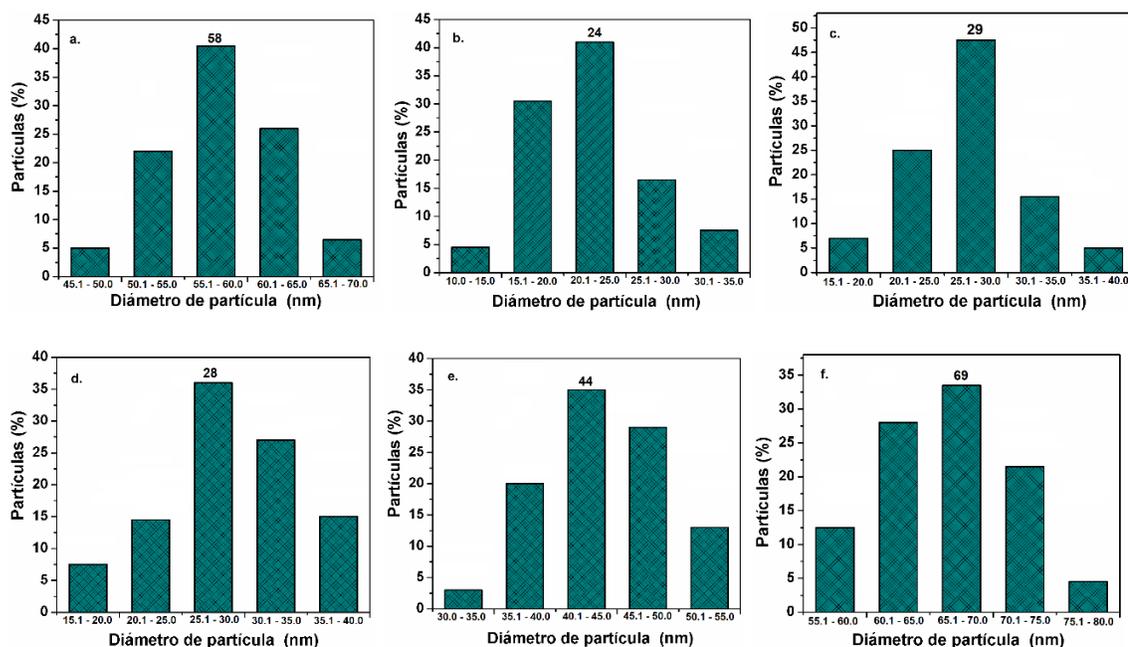


Figura 33. Distribución de los tamaños de partícula determinados de los datos de MET a 100 nm de los óxidos (a) CeO_2 , (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$, (c) $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$, (d) $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$, (e) $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$, (f) Pr_6O_{11} calcinados a 800°C .

Los resultados del análisis estadístico confirman la obtención de cristalitas nanométricos de morfología regular, los cuales presentan diámetros de partícula entre 20 y 70 nm, en concordancia con los resultados obtenidos por difracción de rayos usando la ecuación de Debye – Scherrer. La comparación de estos resultados se evidencia en la Figura 34.

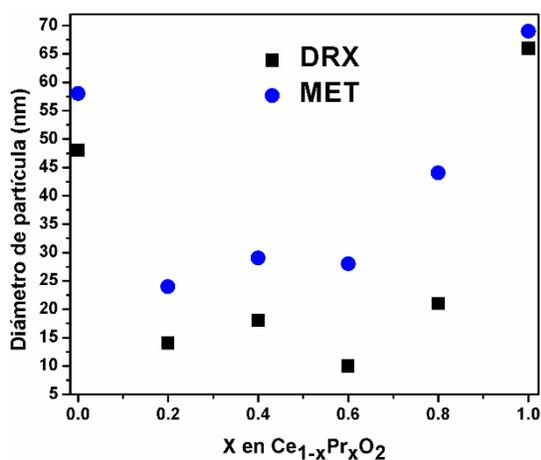


Figura 34. Tamaño de partícula determinado por DRX y MET para $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x=0.0 - 1.0$).

El tratamiento térmico a 800 °C para eliminar los remanentes carbonosos causa el crecimiento de los tamaños de partícula en comparación a los obtenidos a luego del proceso de calcinación a 500 °C, que estaban entre 7 y 11 nm. Los resultados obtenidos por DRX y MET son similares a los reportados por Mendiuk et al. [163] y Jeyanthi et al. [120], en los cuales producen materiales con composiciones similares a las reportadas en este trabajo con tamaños de partícula del orden nanométrico.

Las distancias interplanares fueron calculadas de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión a 10 nm mostradas en la Figura 35, con ayuda del programa ELMIX. Se observa que los átomos están orientados a lo largo del plano (1 1 1), en concordancia con la estructura fluorita, con espaciados interplanares de 0.29 nm para el CeO₂ y 0.31 nm para todos los óxidos modificados con praseodimio. Para el óxido de praseodimio puro, la distancia interplanar fue de 0.31 nm para el plano (1 3 1). Estos datos corroboran los datos obtenidos en el análisis de DRX mediante la ecuación de Bragg, y permite establecer que efectivamente las estructuras señaladas en el refinamiento Rietveld son las obtenidas después del proceso de calcinación a 800 °C. Del mismo modo, fueron calculados los límites de grano, los cuales están en el rango de 0.8 a 0.9 nm para todos los óxidos sintetizados.

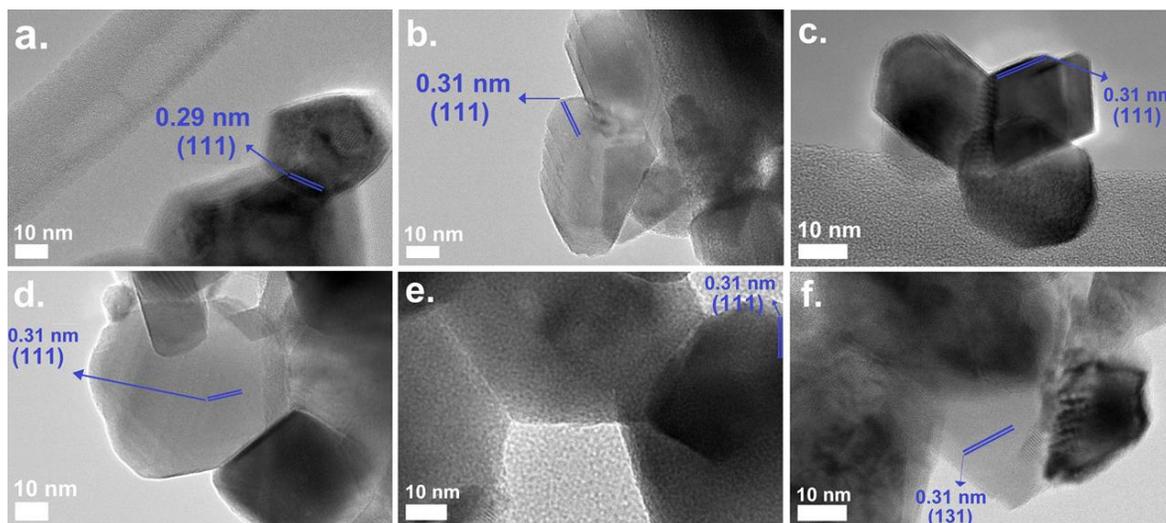


Figura 35. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los sistemas: (a) CeO₂, (b) Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂, (c) Ce_{0.6}Pr_{0.4}O₂, (d) Ce_{0.4}Pr_{0.6}O₂, (e) Ce_{0.2}Pr_{0.8}O₂, (f) Pr₆O₁₁ a 10 nm.

3.6 Microscopía electrónica de barrido – MEB

La Figura 36 muestra las micrografías electrónicas de barrido (MEB) sin recubrimiento de las muestras de cerio con praseodimio, sintetizadas por el método de combustión y calcinadas a 800 °C durante dos horas, en la cuales se percibe la obtención de conglomerados heterogéneos muy densos. Las características superficiales y texturales observadas en este

análisis son propias del método de síntesis utilizado.

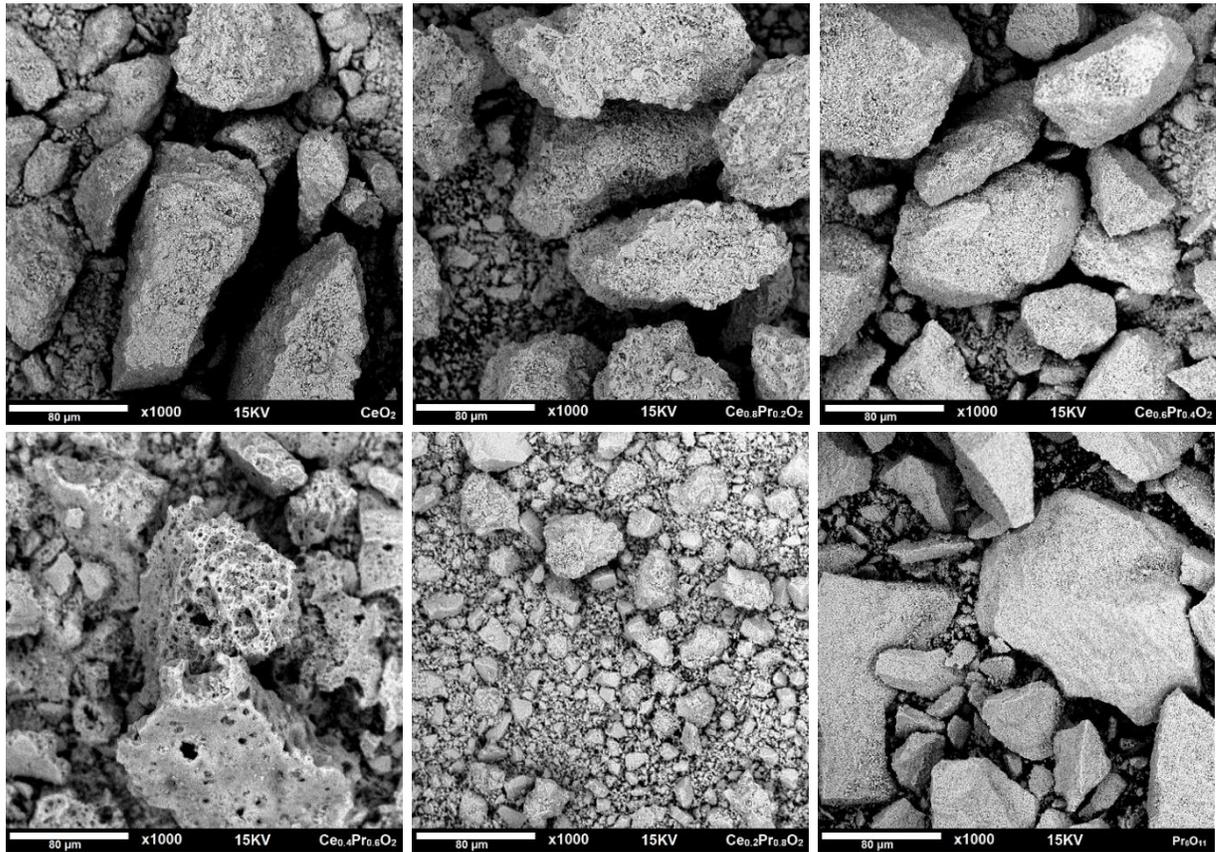


Figura 36. Imágenes de microscopía electrónica de barrido – MEB de los todos los sistemas calcinados a 800 °C.

Es claro que la morfología y la apariencia superficial de los sólidos corresponde a aglomerados irregulares distribuidos en forma heterogénea, los cuales están constituidos por partículas de diferentes tamaños. Del mismo modo, las micrografías revelan que la formación de estos agregados se debe, a la salida de gases por la eliminación de sustancias orgánicas producto de los tratamientos térmicos a los que fueron sometidos los sólidos. Del mismo modo, es notable que los materiales presentan pequeños espacios, los cuales están distribuidos por toda la superficie y pueden corresponder a poros en las partículas de las que están conformados estos aglomerados. Estos poros, están relacionados con los resultados derivados de las isotermas de adsorción.

En la micrografía del óxido $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$ es notable que el material sufrió un grado de sinterización en la etapa de calcinación a 800 °C, el cual se vio reflejado del mismo modo en el análisis de difracción de rayos X, en donde se vio un ligero ensanchamiento de la señal correspondiente a la reflexión (1 1 1).

3.7 Caracterización magnética

La Figura 37 presenta la curva de magnetización de cada una de las muestras sintetizadas por el método de combustión en función del campo magnético aplicado (MvH) a dos temperaturas diferentes (100 K y 300 K). Todas las muestras presentan un comportamiento paramagnético perfecto ya que la magnetización es reversible cuando se invierte el campo magnético, la curva es lineal y el intercepto de la línea es cero. El óxido de cerio puro presenta un comportamiento diamagnético.

El valor de la magnetización es menor en los óxidos cuando se realiza el análisis de MvH a 300 K en comparación con las curvas MvH a 100 K, debido a que al aumentar la temperatura aumenta la magnitud de las vibraciones térmicas de los átomos en los sólidos, provocando que los momentos magnéticos atómicos se desalineen.

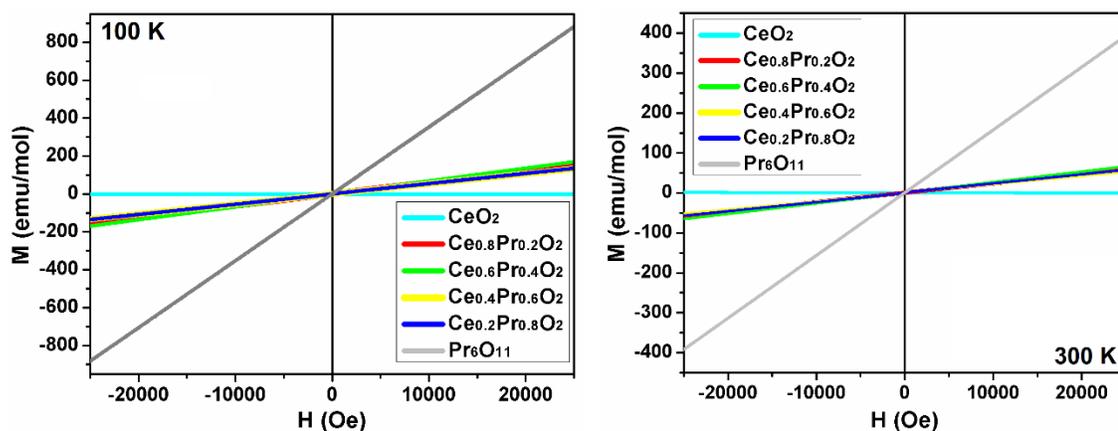


Figura 37. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de todos los sistemas a 100 K (a) y 300 K (b).

A partir del análisis de la Figura 38, La cual muestra la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a 500 Oe, es claro evidenciar que el catión Ce⁴⁺ no tiene momento magnético neto debido a la configuración electrónica 4f⁰, causando un comportamiento diamagnético en el CeO₂. Sin embargo, la introducción de cationes Pr, provoca un aumento en la respuesta magnética de los óxidos modificados. Este efecto, está relacionado con los electrones de los iones Pr³⁺ (4f⁴) y Pr⁴⁺ (4f²), los cuales están desapareados y poseen un momento magnético neto. La susceptibilidad magnética de todas las modificaciones del óxido de cerio es menor que la del Pr₆O₁₁ porque las valencias (+3 y +4) del cerio y el praseodimio coexisten, creando enlaces Ce⁴⁺ - O - Pr³⁺, Ce⁴⁺ - O - Pr⁴⁺, Ce³⁺ - O - Pr⁴⁺ y Ce³⁺ - O - Pr³⁺, que provocan una disminución de la respuesta magnética de los sólidos, debido a la presencia de los iones Ce³⁺ y Ce⁴⁺ como lo indica Gang Niu *et.al* [164].

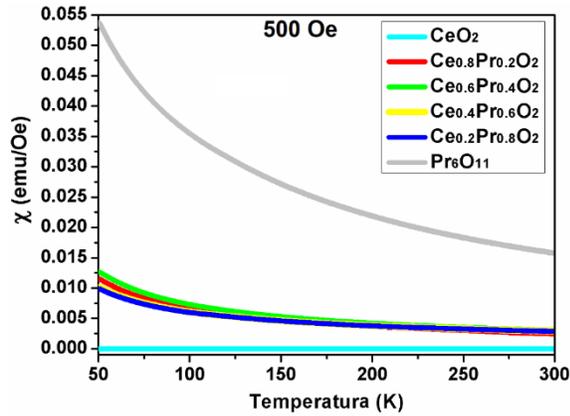


Figura 38. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de todas las muestras a 500 Oe.

Momento magnético efectivo experimental

Para el cálculo de los momentos magnéticos efectivos experimentales (μ_{eff}^{exp}) de los óxidos $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11} , se grafica el inverso de la susceptibilidad magnética ($1/\chi$) en el rango de 270 a 300 K a 500 Oe como se muestra en la Figura 39.

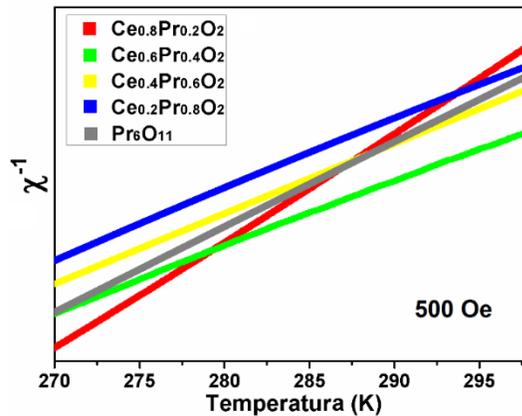


Figura 39. Inverso de la susceptibilidad magnética para los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11} a 500 Oe.

Se observa que las muestras siguen la tendencia del paramagnetismo de Curie–Weiss $1/\chi = (T - \theta_p)/C$. Se realiza un ajuste lineal y se determina la constante de Curie–Weiss (C) en cada caso, la cual se evidencia en la Tabla 5 [165]. Retomando la ecuación 9 para determinar la constante de Curie tenemos que:

$$C = \frac{N \mu_{eff}^{exp2}}{3k} \mu_B^2$$

Donde N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} átomos mol^{-1}), μ_B es el magnetón de Bohr

(0.927×10^{-20} erg mol⁻¹) y k es la constante de Boltzmann (1.38016×10^{-16} erg K⁻¹). Ordenando la ecuación tenemos que:

$$\mu_{eff}^{exp} = 2.828 C^{1/2} \quad \text{Ec (25)}$$

Momento magnético efectivo teórico

Asumiendo que los momentos angulares orbitales de los iones Ce⁴⁺, Ce³⁺, Pr⁴⁺ y Pr³⁺ no contribuyen, el cálculo de los momentos magnéticos efectivos teóricos μ_{eff}^{teo} , se puede escribir como:

$$\mu_{eff}^{teo} = g\sqrt{S(S+1)} \quad \text{Ec (26)}$$

Donde (g) es el factor giromagnético y (S) es el espín de cada catión. Teniendo en cuenta los valores teóricos de los momentos magnéticos de cada catión $\mu_{eff}(\text{Ce}^{4+}) = 0$, $\mu_{eff}(\text{Ce}^{3+}) \sim 2.54$, $\mu_{eff}(\text{Pr}^{4+}) \sim 2.54$ y $\mu_{eff}(\text{Pr}^{3+}) \sim 3.58$ se puede hallar los momentos magnéticos efectivos teóricos de cada muestra de la siguiente manera [165]:

$$\mu_{eff}^{teo} = \sqrt{(1-x)\mu_{eff}^2(\text{Ce}^{4+o3+}) + (x)\mu_{eff}^2(\text{Pr}^{4+o3+})} \quad \text{Ec (27)}$$

En la Tabla 5 se presentan los valores de la constante de Curie y los momentos magnéticos teóricos y experimentales. En todos los casos los $\mu_{eff\ exp}$ son similares a los $\mu_{eff\ teo}$, lo cual permite hacer una aproximación de los estados de oxidación de los cationes cerio y praseodimio presentes en cada sistema.

Tabla 5. Parámetros magnéticos de los sistemas Ce_{1-x}Pr_xO₂ (X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) y Pr₆O₁₁.

Sistema	Constante de Curie-Weiss (emu K ⁻¹ mol ⁻¹)	μ_{eff} experimental (μ_B)	μ_{eff} teórico (μ_B)	Estado de oxidación Ce	Estado de oxidación Pr
CeO ₂	0	0	0	4+	-
Ce _{0.8} Pr _{0.2} O ₂	0.85	2.58	2.54	4+	4+
Ce _{0.6} Pr _{0.4} O ₂	1.10	2.95	2.99	4+	3+ - 4+
Ce _{0.4} Pr _{0.6} O ₂	1.19	3.00	2.77	4+	3+
Ce _{0.2} Pr _{0.8} O ₂	1.28	3.19	3.20	4+	3+
Pr ₆ O ₁₁	5.00	6.30	6.22	-	4+

Como se mencionó anteriormente el CeO₂ al no poseer electrones desapareados que permitan interactuar con el campo magnético aplicado, no exhibe respuesta magnética. En el caso de todas las modificaciones del óxido de cerio con praseodimio, se evidencia que existen diversos estados de oxidación en cada muestra. En el caso de $x = 0.2$ el valor del momento magnético efectivo experimental se atribuye a los iones Ce⁴⁺ y Pr⁴⁺. Para $x = 0.4$ el valor de $\mu_{\text{eff exp}}$ está relacionado con los iones Ce⁴⁺, Pr³⁺ y Pr⁴⁺, y para $x = 0.6$ y 0.8 los iones presentes son Ce⁴⁺ y Pr³⁺.

Estos resultados demuestran que, al formarse los diferentes sólidos en el proceso de combustión, los átomos de Ce y Pr se acomodan en la red, con los estados de oxidación más estables para cada sistema. Del mismo modo, la incorporación de praseodimio y de iones Ce³⁺ les otorga a los sólidos un incremento de la respuesta magnética, la cual permite realizar análisis de momento magnético efectivo y de esta manera tener un acercamiento a las valencias de cada sistema, las cuales son fundamentales para explicar las propiedades de capacidad de almacenamiento de oxígeno, reducción a temperatura programada de H₂ y de conductividad eléctrica.

Ya que el momento magnético efectivo tiene relación directa con el número de átomos presentes, para el cálculo del momento magnético efectivo teórico del Pr₆O₁₁, se tienen en cuenta los seis átomos de Pr, como se describe a continuación:

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{teo}} \text{Pr}_6\text{O}_{11} = \sqrt{((6)2.54^2)}$$

De esta manera se comprueba que el óxido de praseodimio puro presenta un estado de oxidación 4+, el cual está en concordancia con el valor experimental de μ_{eff} obtenido del inverso de la susceptibilidad magnética.

3.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X – XPS

La composición superficial de las muestras Ce_{0.6}Pr_{0.4}O₂ y Ce_{0.4}Pr_{0.6}O₂ fueron estudiadas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), en la región de energía de enlace entre 526 y 970 eV. Los espectros reflejan los niveles más internos Ce 3*d*, Pr 3*d* y O 1*s* de los átomos que componen cada sólido y son presentados en las Figuras 40 y 41 respectivamente. En el análisis de las dos muestras los espectros fueron corregidos con la señal propia de la energía de enlace de C 1*s*, que se presentó a 284.1 eV, correspondiente a la presencia de especies carbonatos en la superficie producto de la exposición de las muestras al CO₂ atmosférico.

Por la dificultad para tener acceso al equipo de XPS, solo fue posible efectuar el análisis a

los óxidos que presentaban una proporción semejante de cerio y praseodimio. Se tuvo en cuenta el análisis de magnetometría el cual evidencio que los materiales con $x = 0.4$ y 0.6 son los que más difieren en cuanto al resultados de momento magnético efectivo. Por tal motivo, se realizó el análisis de XPS a las muestras dichas anteriormente, para tener certeza de los iones que se encuentran en la superficie cuando son obtenidos por el método de combustión y de esta manera explicar las características texturales y de capacidad de almacenamiento de oxígeno, así como, los análisis eléctricos efectuados.

Se realizó un análisis detallado de los orbitales 3d del Ce y Pr, los cuales permiten determinar las especies presentes en cada muestra.

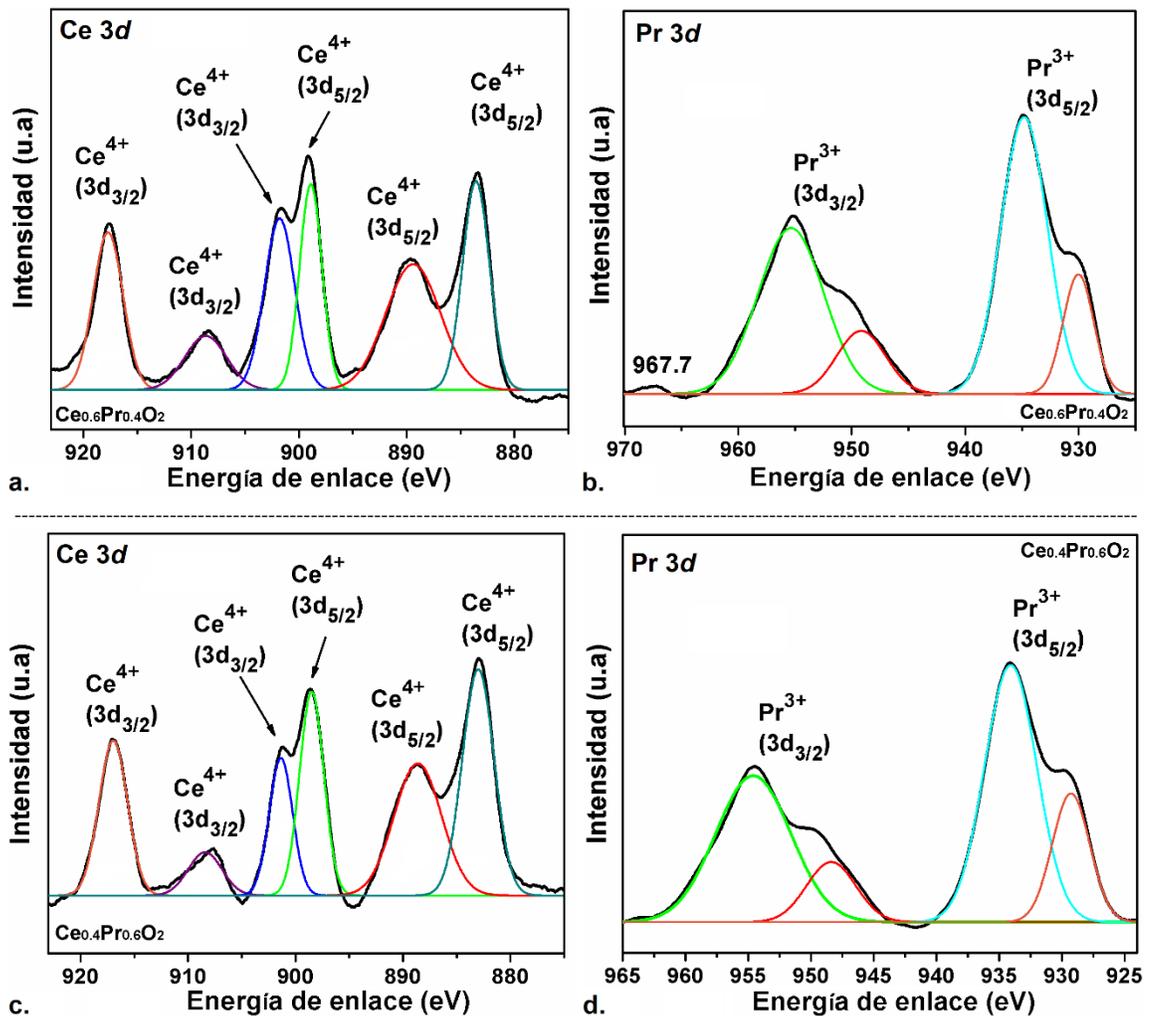


Figura 40. Espectros de XPS de los orbitales Ce 3d y Pr 3d de los óxido $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$ (a,b) y $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$ (c,d).

En la Figuras (a) y (c), se evidencia claramente las diferentes posiciones de los picos correspondientes a las energías de enlace (binding energy – BE – en inglés) de los diferentes acoplamientos espín – orbital (Ce $3d_{3/2}$) y (Ce $3d_{5/2}$), comparados con los obtenidos por Zoellner et al y Hao et al [166], [167]. La deconvolución permite revelar la presencia de una componente espectral del cerio ($3d_{3/2}$) a 917.5 eV, la cual, es característica del estado de oxidación Ce^{4+} , y es asociada con al pico ($3d_{5/2}$) a 899.0 eV, formando un doblete que evidencia una configuración electrónica $4f^0$. De manera análoga, el ajuste característico de los dobletes (Ce $3d_{5/2-3/2}$) a 883.3 y 901.6 y (Ce $3d_{5/2-3/2}$) a 889.5 y 908.4 del Ce IV, ratifican que las muestras están compuestas en su superficie por iones Ce^{4+} .

En los espectros del orbital Pr $3d$ de las dos muestras analizadas, mostrados en las Figuras (b) y (d), se muestran dos picos prominentes característicos de la valencia Pr^{3+} , correspondientes al acoplamiento espín – orbital, descritos por los estados (Pr $3d_{3/2}$) y (Pr $3d_{5/2}$) con energías iguales a 955.0/951.0 eV y 934.8/930.4 eV, respectivamente, provocando una configuración electrónica $4f^2$. En el caso del $Ce_{0.6}Pr_{0.4}O_2$, se observa un señal en 967.7 eV, característica de la presencia del ion Pr^{4+} , los cuales son descritos para el Pr_2O_3 y/o Pr_6O_{11} [168]. Asimismo, según Paunovic et al [123], la BE en 946 eV, también está relacionada con la especie Pr^{4+} . De acuerdo a este análisis, se predice que los óxidos están constituidos mayoritariamente por especies Pr^{3+} , con pequeñas cantidades de iones Pr^{4+} .

Comparando los espectros del cerio y praseodimio $3d$ para las dos muestras, se evidencia un ligero corrimiento 1 eV, el cual es atribuido a algún error en la toma análisis y no, a una posible presencia de otros iones. Asimismo, el ion Ce^{4+} , es constante al aumentar la cantidad de praseodimio. En la Tabla 6, se resumen las valencias de cada una de las energías de enlace de los iones Ce y Pr para el orbital $3d$.

Tabla 6. Resumen de las energías de enlace obtenidas por deconvolución de los espectros XPS de los diferentes iones presentes en los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0.6$ y 0.4).

Ce_{0.6}Pr_{0.4}O₂				Ce_{0.4}Pr_{0.6}O₂			
Estado de valencia Ce	Energía de enlace (eV)	Estado de valencia Pr	Energía de enlace (eV)	Estado de valencia Ce	Energía de enlace (eV)	Estado de valencia Pr	Energía de enlace (eV)
4+	883.3	3+	930.4	4+	882.9	3+	929.5
4+	889.5	3+	934.8	4+	8885	3+	934.0
4+	899.0	3+	951.0	4+	898.6	3+	949.9
4+	901.6	3+	955.0	4+	901.2	3+	954.4
4+	908.4	4+	967.7	4+	907.7	-	-
4+	917.5	-	-	4+	916.9	-	-

De esta manera, se corroboraron los análisis de magnetometría, los cuales predicen los estados de oxidación a partir del cálculo de los momentos magnéticos efectivos de cada muestra. Para las dos muestras $Ce_{0.6}Pr_{0.4}O_2$ y $Ce_{0.4}Pr_{0.6}O_2$, se confirma, que el estado de oxidación en que se encuentra el cerio es +4, y que los iones praseodimio en el sólido $x=0.4$, coexisten de la forma Pr^{3+} y Pr^{4+} , contribuyendo de igual manera, a la respuesta magnética de este material. En el caso del sólido $x = 0.6$, el catión Pr^{3+} está presente en mayor proporción, como se mencionó en el análisis anteriormente.

Los espectros XPS de los niveles de energía internos O1s del oxígeno presente en los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.4, 0.6$) son presentados en la Figura 41. En los dos espectros se resuelven dos picos con relativa diferencia de energía. La señal de baja energía a 529.3 eV es atribuida a los enlaces Ce-O y Pr-O, presentes en la red cristalina [127]. El pico al que se le atribuye una energía de enlace de 532.3 eV es asignado al oxígeno que se encuentra en forma de OH, debido al agua absorbida de la atmósfera ya que las muestras son higroscópicas.

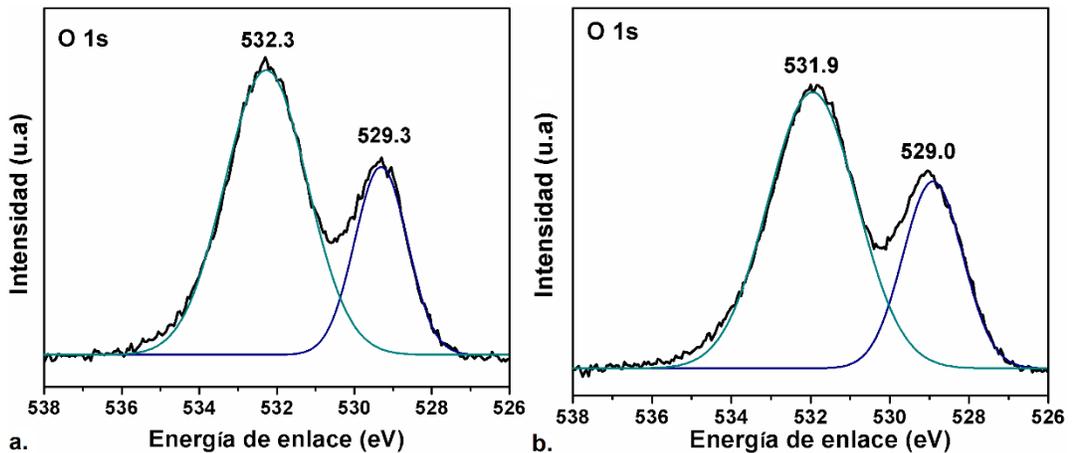
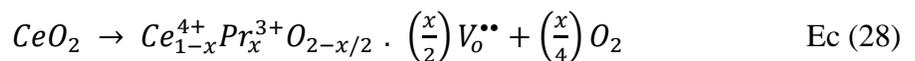


Figura 41. Espectros de XPS de O 1s de los sistemas $Ce_{0.6}Pr_{0.4}O_2$ (a) y $Ce_{0.4}Pr_{0.6}O_2$ (b).

Con respecto al análisis por XPS, se puede inferir que en las muestras se generan vacancias de oxígeno, por el hecho de que el catión Ce^{4+} es reemplazado por iones con un estado de valencia inferior, tal como es el caso del Pr^{3+} [166]. La ecuación que representa este fenómeno se presenta a continuación:



Donde $V_o^{\bullet\bullet}$ representa las vacancias de oxígeno.

Con la relación anterior se puede obtener la cantidad de vacancias de oxígeno generadas en cada material, las cuales son reportadas en la Tabla 7.

Tabla 7. Vacancias de oxígeno formadas en cada uno de los sólidos por las diferentes valencias de los iones Ce y Pr, obtenidas por los μ_{eff} y XPS.

Sistema	Estado de oxidación		Vacancia de oxígeno
	Ce	Pr	
Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂	4+	4+	0
Ce_{0.6}Pr_{0.4}O₂	4+	3+	0.2
Ce_{0.4}Pr_{0.6}O₂	4+	3+	0.3
Ce_{0.2}Pr_{0.8}O₂	4+	3+	0.4

3.9 Análisis textural y de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

La Tabla 8 presenta las áreas superficiales de los diferentes óxidos calcinados a 800 °C, usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), asimismo se presentan los valores de volumen de poro y distribución de tamaño de poro.

Los valores de área superficial (S_{BET}) de los diferentes óxidos sintetizados, confirma la obtención de materiales con áreas relativamente altas en comparación con otros métodos de síntesis como es el caso del método sol gel, en el cual se obtienen áreas superficiales alrededor de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [129] y el método por co-precipitación en donde las áreas superficiales de los óxidos de cerio modificados con praseodimio son menores a $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [169].

Todas las muestras presentan volumen de poro entre 0.7 y $1.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y una distribución de tamaño de poro en el rango de 15 a 20 nm , indicando que los óxidos pueden categorizarse como lo indica la IUPAC [170], como materiales mesoporosos.

Las interesantes propiedades texturales de estos materiales son independientes de cada óxido y dependen del porcentaje de Ce y Pr, además de la relación entre los nitratos metálicos y el ácido cítrico (1:05) que se utilizó en la síntesis, la cual se ha demostrado en estudios anteriores [171], que favorece el instantáneo proceso de combustión; además de, liberar una gran cantidad de gases, lo cual limita la aparición de aglomerados e incrementa las áreas superficiales de los materiales, y promueve la formación de nanocristales y materiales porosos [172].

En el caso de los óxidos $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$, los pequeños tamaños de cristalitas demostrados por DRX y TEM, deberían dar altos valores de área superficial, pero se evidencia que son las muestras con los valores más pequeños. Este hecho puede deberse, a

que las partículas tan finas que se forman después de los tratamientos térmicos tienden a formar pequeños conglomerados, disminuyendo las áreas superficiales de estos materiales. De la misma manera, esta particularidad también afecta al volumen de poro y el tamaño del poro.

Tabla 8. Propiedades texturales y de almacenamiento de oxígeno de todos los óxidos modificados.

Sistema	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen del poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño del poro (nm)	OSC (μmol(O) g ⁻¹) CeO ₂
CeO ₂	109.1741	0.8831	18.5	146
Ce _{0.8} Pr _{0.2} O ₂	98.6655	0.7787	15.5	42
Ce _{0.6} Pr _{0.4} O ₂	79.5543	0.7611	16.6	111
Ce _{0.4} Pr _{0.6} O ₂	132.0962	0.9967	19.8	197
Ce _{0.2} Pr _{0.8} O ₂	105.3122	0.8000	17.7	316
Pr ₆ O ₁₁	97.0966	0.8766	16.5	-

En la Tabla 8, se presentan los valores promedio de la capacidad de almacenamiento de oxígeno - OSC (por las siglas en inglés *oxygen storage capacity*), medidas en función del porcentaje de CeO₂ para todas las muestras a 600 °C. Para el CeO₂ puro la capacidad de almacenamiento de oxígeno es de 146 (μmol (O) g⁻¹), similar a la reportada en la literatura [20]. Para los sistemas Ce_{1-x}Pr_xO₂ (x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8), es claro que al aumentar la proporción de praseodimio, incrementa la capacidad de almacenamiento de oxígeno. Este fenómeno se produce por la generación de vacancias de oxígeno en los materiales, como se indicó en los análisis de magnetometría y XPS. Los valores obtenidos mediante las pruebas de capacidad de almacenamiento de oxígeno son consistentes con la cantidad de vacancias aniónicas generadas por la mezcla de estados de oxidación de los iones Ce y Pr. Esta relación se muestra en la Figura 42y permite entrever que al aumentar la cantidad de iones Pr³⁺ y Pr⁴⁺ en la estructura cubica del óxido de cerio aumenta la cantidad de vacancias de oxígeno en los materiales, debido a, que la exotermicidad de la reacción de combustión, crea estructuras homogéneas con varios defectos estructurales intrínsecos, originados por la diferencia de radios iónicos entre el Ce⁴⁺ (0.97 Å) y los iones Pr³⁺ (1.126 Å) y Pr⁴⁺ (0.96 Å).

De la misma manera, el área superficial juega un papel importante en el almacenamiento de oxígeno. Los sólidos con (x = 0.6 y 0.8) son los que presentan mayor almacenamiento de oxígeno, debido a que al haber mayor cantidad de iones de praseodimio, se forman distorsiones en la simetría de estos materiales, causando un cambio en los enlaces Ce-O y Pr-O, y por ende un aumento en los parámetros de red que a su vez amplía las áreas superficiales y los volúmenes de poro. Al tener mayor área superficial provoca el aumento de los sitios por donde puede ingresar oxígeno al material, favoreciendo la OSC.

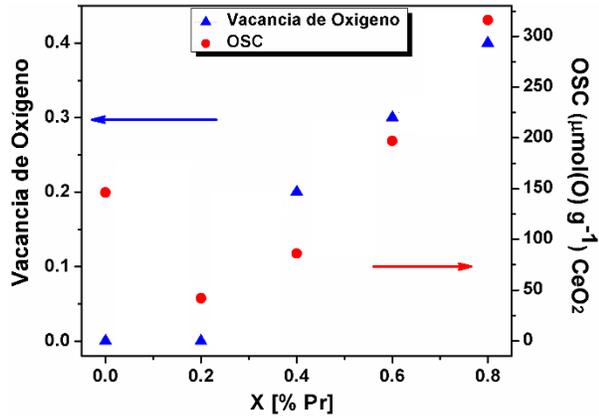


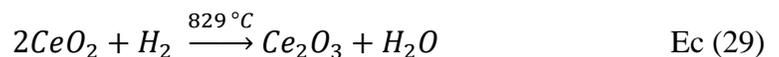
Figura 42. Capacidad de almacenamiento de oxígeno – OSC comparadas con las vacancias de oxígeno generadas por los diferentes estados de oxidación que presentan los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)

De acuerdo con los resultados obtenidos por los análisis de OSC, y teniendo en cuenta las características que debe presentar un componente anódico en una pila de combustible de óxido sólido, se puede inferir que al poseer mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno en el material se puede producir una reacción más rápida con el H_2 que ingresa, induciendo una movilidad de iones O^{2-} y electrones que aumentan la eficiencia de la pila en cuanto a la generación de energía eléctrica.

3.10 Reducción a temperatura programada (RTP- H_2).

Los perfiles de reducción a temperatura programada de H_2 para todos los óxidos sintetizados por el método de combustión son presentados en la Figura 43. Para efectos de interpretación conviene tener en cuenta el tipo de óxidos presentes en los sólidos, tal como si existieran en una simple mezcla mecánica; así, esta sobre simplificación conduce a que los sistemas tipo fluorita $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pueden tratarse como un sistema que contiene una mezcla estequiométrica de CeO_2 y Pr_6O_{11} .

De esta manera, el perfil RTP- H_2 del CeO_2 puro se observa en la Figura 43a. En él se observan dos señales a $505\text{ }^\circ\text{C}$ y a $829\text{ }^\circ\text{C}$, los cuales están relacionados con una reducción escalonada de las especies $4+$ presentes en el material. La primera señal a $505\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la reducción de los iones Ce^{4+} presentes en la superficie del sólido. Y la segunda señal, en $829\text{ }^\circ\text{C}$, es atribuida a la reducción completa del dióxido de cerio con H_2 de los iones Ce^{4+} a Ce^{3+} , por la eliminación de aniones O^{2-} en la estructura [173]. La ecuación que resume este proceso se presenta a continuación:



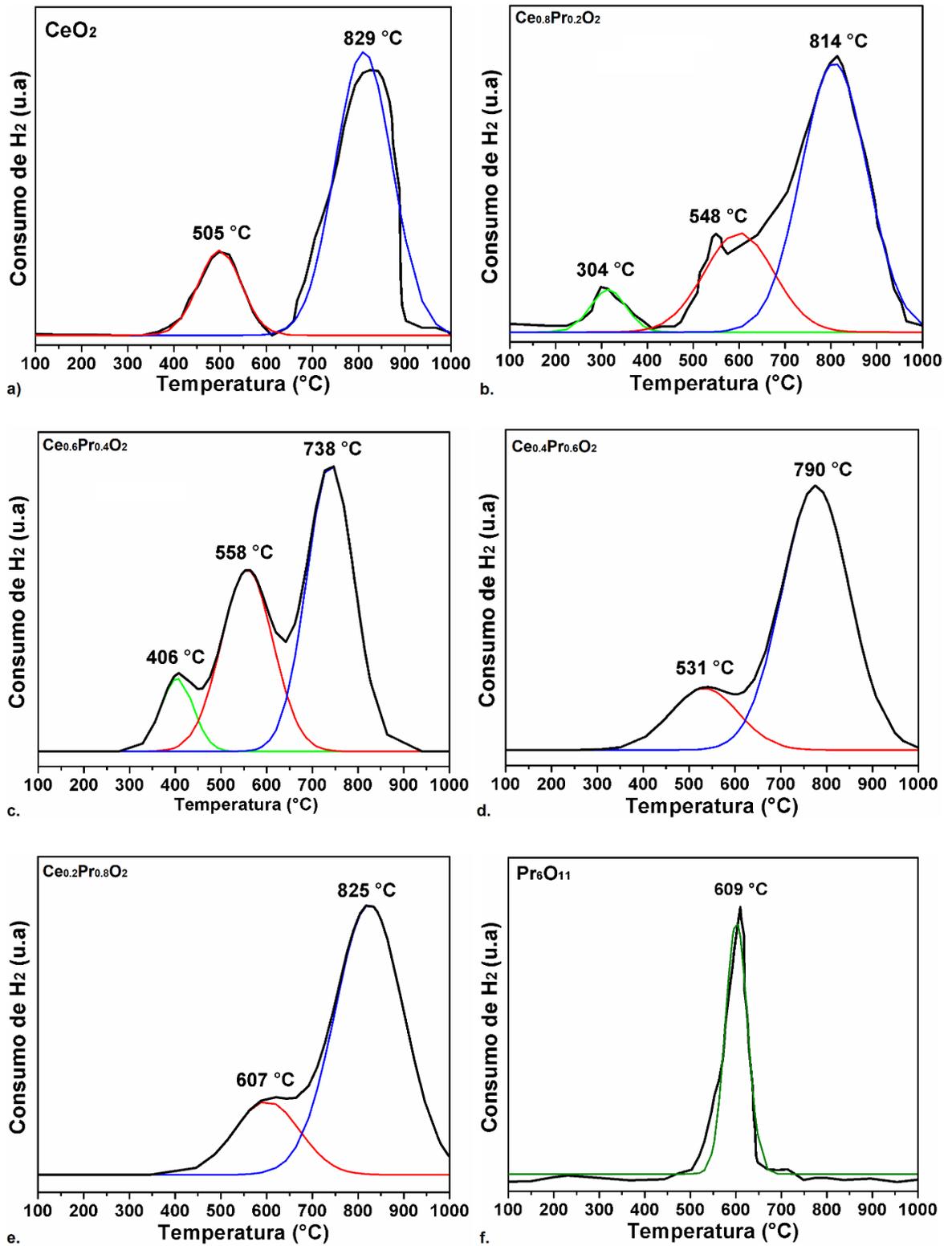
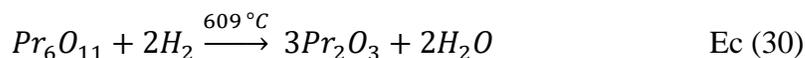


Figura 43. Perfiles de TPR-H₂ de los óxidos Ce_{1-x}Pr_xO₂ (X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) y Pr₆O₁₁.

El análisis de RTP-H₂ del Pr₆O₁₁ puro se muestra en la Figura 43f, y permite determinar que existe una única señal a 609 °C, el cual es atribuido a la reducción completa del óxido Pr₆O₁₁ a Pr₂O₃ después de aumentar progresivamente la temperatura en atmosfera de hidrógeno. En este sentido y teniendo en cuenta los análisis magnéticos, se puede decir que los iones Pr⁴⁺ son reducidos a Pr³⁺. El proceso global de este experimento se observa en la siguiente ecuación química:



En los perfiles de reducción a temperatura programada de las diferentes modificaciones del óxido de cerio modificado con praseodimio, se evidencian las respectivas reducciones de los iones Ce y Pr. En los sistemas Ce_{1-x}Pr_xO₂ (x= 0.2 y 0.4) se observa una señal entre 300 y 410 °C, la cual corresponde a la eliminación de oxígeno que se encuentra en la superficie de los sólidos. La presencia de oxígeno superficial en estos materiales, se debe, a la escasa cantidad de vacancias de oxígeno al interior de la estructura fluorita de estos materiales (como se indicó en los análisis magnéticos y de XPS), generando una movilidad de aniones O²⁻ en la superficie, los cuales a temperatura bajas reaccionan rápidamente con el H₂ presente en el medio [174].

En los sistemas Ce_{1-x}Pr_xO₂ (x= 0.2, 0.4 y 0.6) se evidencia una señal entre 530 °C hasta 560 °C, atribuida a la reducción de iones Ce⁴⁺, los cuales se encuentran en mayor cantidad en la superficie en comparación con los cationes Pr³⁺. No obstante, para el sistema con x = 0.8, la señal mostrada a 607 °C, la cual es similar al perfil RTP-H₂ del Pr₆O₁₁ puro, indica que, en la superficie del material existen iones Pr⁴⁺, los cuales pueden deberse a la conversión de estados de oxidación del Pr³⁺ a Pr⁴⁺, por la gran cantidad de vacancias de oxígeno presentes en el material. Este fenómeno probaría, las posibles propiedades de oxidación - reducción, que se presentan en este óxido. Por último, la señal que se evidencia, por encima de 730 °C, es asignada a la reducción completa de los cationes Ce⁴⁺ y Pr⁴⁺ que se encuentran al interior de todos los óxidos de cerio modificados con praseodimio en las diferentes concentraciones. Los óxidos Ce_{0.6}Pr_{0.4}O₂ y Ce_{0.4}Pr_{0.6}O₂, presentan menor temperatura de reducción en comparación con los demás sistemas, ya que como se evidencio en los análisis de XPS, los materiales poseen en su estructura pequeñas cantidades de iones Pr⁴⁺, los cuales se reducen al interior de los materiales a temperaturas inferiores que los iones Ce⁴⁺.

Teniendo en cuenta este análisis, se puede inferir que el material que exhibe mayor estabilidad estructural es el que presenta una mayor cantidad de iones cerio sustituidos por praseodimio, ya que en condiciones reductoras el interior del material permanece estable a temperaturas superiores a los 800 °C.

3.11 Espectroscopía de impedancia de estado sólido – EI

Las propiedades de conducción (entiéndase conducción de iones y/o electrones), son estudiadas mediante análisis de espectroscopia de impedancia, para conocer que procesos ocurren a temperatura ambiente, y de esta manera predecir el comportamiento de cada material a altas temperaturas.

En la Figura 44, se presentan los diagramas de Nyquist a temperatura ambiente de las pastillas conformadas uniaxialmente a 5.0 MPa de presión, de todos los óxidos de cerio modificados con praseodimio calcinados a 800 °C en un rango de frecuencias de 0.1 Hz y 100 KHz y con una amplitud de voltaje de 100 mV. De estos diagramas se pueden establecer si las contribuciones de cargas son aportadas por el grano, el límite de grano o la polarización de los electrodos.

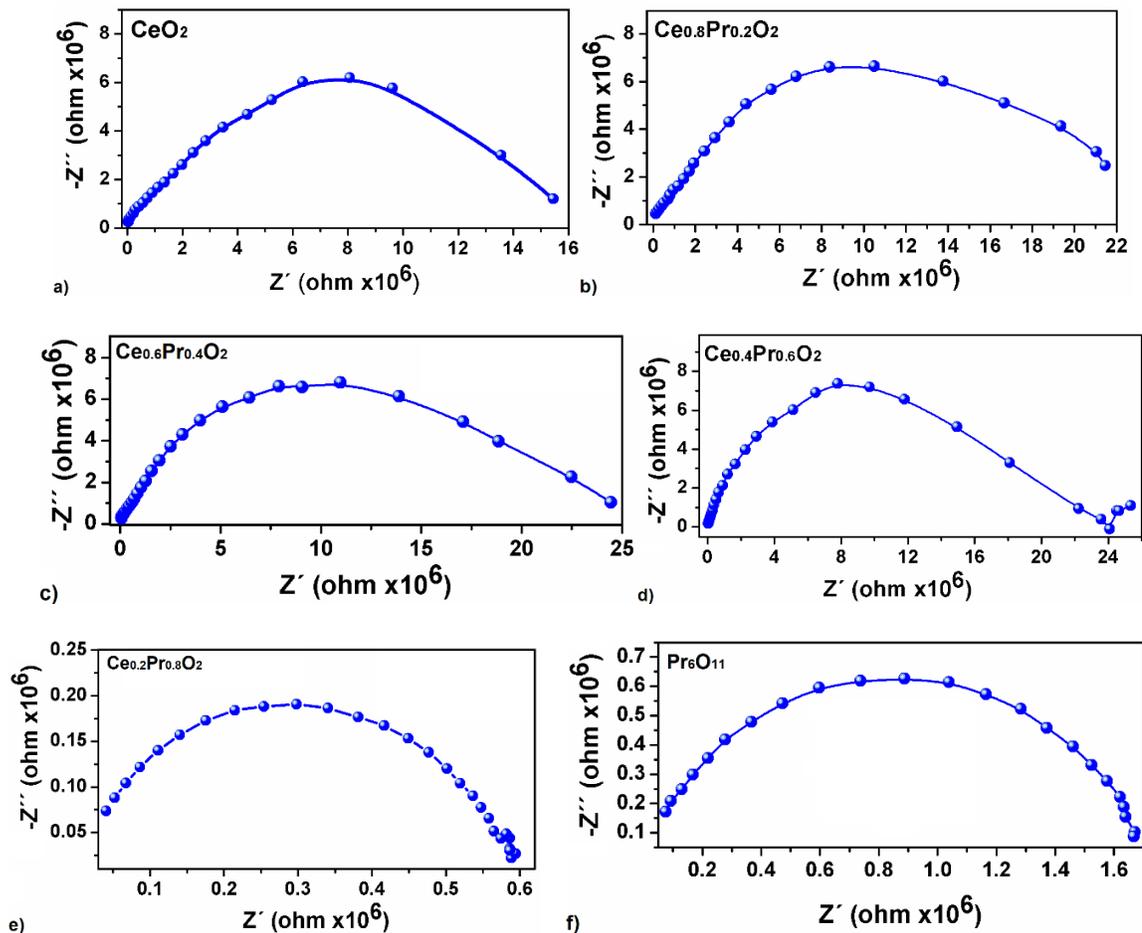


Figura 44. Espectros de impedancia a temperatura ambiente de todas las muestras de cerio modificadas con praseodimio

Todos los espectros se evidencian que están conformados por un arco de impedancia, el cual es independiente para cada sólido, y están caracterizados por diferentes frecuencias de relajación. En la Figura 45 se observa la comparación de todos los espectros. La parte de impedancia real Z' , está relacionada con el valor de la resistencia eléctrica, la cual corresponde con la intersección del semicírculo con el eje de las abscisas en el diagrama de Nyquist, y Z'' representa la parte imaginaria, que para estos sistemas se debe a la capacitancia

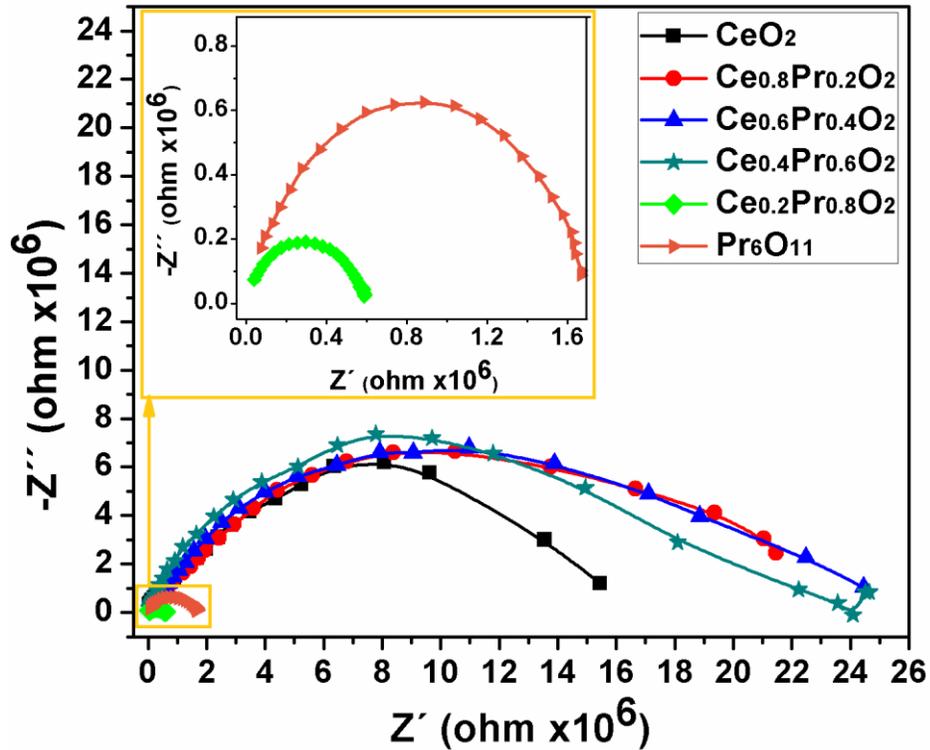


Figura 45. Comparación de los espectros de impedancias de todas las muestras.

Para obtener los valores de resistencia total, capacidad y conductividad total, así como para poder identificar cada uno de los diferentes procesos, los espectros fueron ajustados a un circuito equivalente, que es el mismo para todas las muestras y es mostrado en la Figura 46.

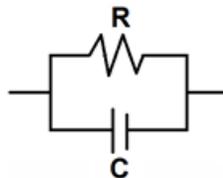


Figura 46. Circuito equivalente de todos los sistemas.

Este circuito equivalente está conformado por un circuito RC en paralelo, En donde R es la resistencia a la transferencia de carga y puede estar representada por la resistencia del volumen del grano y de los límites de grano, los cuales puede estar solapados en los diagramas de Nyquist, y C es la capacitancia la cual se debe a la acumulación de portadores de carga en los materiales. El valor de correlación es mostrado en la Tabla 9, y permite inferir que los comportamientos establecidos en el circuito equivalente para el capacitor son muy cercanos al ideal en todos los casos, ya que el valor se acerca a 1. De esta manera, la resistencia a la transferencia de carga es obtenida por el intercepto en el eje Z', y los valores son presentados en la Tabla 9. Mientras que el valor de la capacitancia es obtenido aplicando la ecuación 31, teniendo en cuenta la frecuencia en el valor máximo de cada semicírculo y la resistencia total.

$$C = \frac{1}{2\pi fR} \quad \text{Ec (31)}$$

De este modo, y de acuerdo a los valores establecidos por West y colaboradores [148] (valores teóricos mostrados en la Tabla 3 para la capacitancia ($\times 10^{-11}$ faradios), se puede decir que la resistencia corresponde a las fronteras del grano para todas las muestras. En el sistema $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$ se presenta una pequeña respuesta a bajas frecuencias (puntos más alejados del origen), atribuida al proceso de transferencia de carga entre el material y los electrodos de Cu. La conductividad total (σ_t) de todos los sistemas es calculada teniendo en cuenta la geometría de las pastillas analizadas usando la siguiente ecuación:

$$\sigma_t = \frac{L}{R_t * a} \quad \text{Ec (32)}$$

Donde “Rt” es la resistencia total, “L” es el espesor y “a” es el área de la pastilla que se conformó para el análisis. Los resultados de conductividad total se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de frecuencia, capacitancia, resistencia y conductividad, obtenidos del análisis de espectroscopia de impedancia a temperatura ambiente.

Sistema	Frecuencia (Hz)	Capacitancia (Faradios) $\times 10^{-11}$	Correlación	Resistencia (Ω) $\times 10^6$	Conductividad ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
CeO_2	355.65	2.90	0.996	15.40	3.76×10^{-8}
$\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$	471.49	1.61	0.994	20.92	2.77×10^{-8}
$\text{Ce}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{O}_2$	268.27	2.67	0.995	22.20	2.61×10^{-8}
$\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$	471.49	1.48	0.996	22.80	2.54×10^{-8}
$\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$	7906	3.47	0.995	0.58	1.00×10^{-6}
Pr_6O_{11}	5963	1.60	0.997	1.66	3.62×10^{-7}

Como se evidencia en los espectros de impedancias, el CeO_2 puro presenta mayor resistencia que el Pr_6O_{11} . Este fenómeno se debe a que el óxido de cerio está constituido por iones Ce^{4+} , los cuales no presentan electrones desapareados que permiten el transporte eléctrico como se indicó en los análisis de magnetometría, hecho por el cual la conducción eléctrica se ve afectada y para este sólido el potencial químico interno tiende a contrarrestar el potencial externo aplicado. En comparación con los iones Pr^{3+} y Pr^{4+} presentes en el óxido de praseodimio puro, los cuales generan una resistencia menor al poseer electrones libres en su capa de valencia.

Los resultados derivados de los espectros tipo Nyquist y del circuito equivalente, demuestran que la resistencia al transporte de carga es influenciada por los límites de grano que para estos sistemas y de acuerdo a las imágenes de MET están en el rango entre 0.8 y 0.9 nm. Este fenómeno se debe a los pequeños tamaños de los cristalitas, los cuales favorecen que el transporte de carga se efectúe a nivel superficial a temperatura ambiente, necesiándose una energía de activación mayor para que la conducción se realice tanto al interior de los granos como en las fronteras. En relación al efecto de los tamaños de los cristalitas en cuanto a los altos valores de resistencia en la frontera de los granos en estos materiales, se suma la presencia de oxígeno superficial en los óxidos $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($X = 0.2, 0.4$), la cual fue verificada en los perfiles de RTP- H_2 , y permite establecer que la diferencia de conductividad entre estos dos materiales y los electrodos y la no conducción de iones O^{2-} por parte del Cu, hacen que se produzca una acumulación de iones O^{2-} en el electrodo positivo y de vacantes $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ en el electrodo negativo, interrumpiendo el movimiento de los portadores de carga, y produciéndose la polarización de los electrodos. Además, al no poseer gran cantidad de electrones desapareados, como en pasa para el CeO_2 puro, provoca que la movilidad de electrones se vea restringida, y de esta manera la resistencia aumenta. Por esta razón algunos autores consideran que al aumentar el contenido de iones 3+ en la estructura del CeO_2 se produzca el efecto de transporte eléctrico y disminuya la resistencia [175]. Esta explicación concuerda con los valores obtenidos para los sistemas con $x = 0.6$ y 0.8 , en donde se evidencia una disminución notoria de la resistencia.

Aunque los niveles de conductividad son relativamente bajos, se puede distinguir cual es material que presenta un mayor grado de conducción de carga. En este sentido el sistema $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$ es el que presenta mayor transporte de carga, el cual es consistente con los resultados obtenidos por los análisis magnéticos y OSC, los cuales indican que este sólido es el que más cantidad de vacancias presenta, generando un incremento en la capacidad de almacenamiento de oxígeno y a su vez el que presenta mayor número de electrones en la estructura del material, a causa de la alta cantidad de iones Pr^{3+} , insertadas en el sistema en comparación con los iones Ce^{4+} . Esta característica provoca una alta movilidad de portadores ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$), los cuales a su vez inducen un transporte eléctrico en los límites del grano mediante

un mecanismo de “salto”, provocando un equilibrio entre la conducción de electrones y de iones. De la misma forma, el valor de la capacitancia para este material es el más alto, lo cual puede inferir que en el material se acumulen altos niveles de carga y por ende la movilidad aumente a elevadas temperaturas, ya que la resistencia del material es relacionada con la frecuencia de relajación del proceso al cual obtenemos del máximo de la semicircunferencia del diagrama de impedancia, y esta relación se mantiene a diferentes rangos de temperatura. Por otro lado, como se indicó en los análisis texturales, este compuesto al tener alta área superficial ($105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), permite la movilidad de electrones en la superficie más fácilmente.

Estos materiales exhiben un comportamiento semiconductor, debido a que la resistencia eléctrica a temperatura ambiente de los límites de grano y de los granos presenta un valor muy elevado. Por lo que, los procesos de conducción necesitan ser activados con la temperatura, lo que implicaría que se producirá un aumento en la movilidad de los portadores de carga a medida que se suministre energía térmica, para de este modo los electrones presentes en la estructura puedan superar la banda de conducción, como lo indica Ruiz de Larramendi et. al. y Li et. Al. [127], [136]. Teniendo en cuenta las energías de activación del CeO_2 (0.88 eV) y Pr_6O_{11} (0.504 eV), reportadas en la literatura [176], se puede indicar que la energías de activación necesarias para que se produzcan de forma efectiva los procesos de conducción en todos los sólidos están dentro del rango mostrados para el óxido de cerio y praseodimio puros.

4 CONCLUSIONES

El método de combustión, utilizando ácido cítrico como agente quelante es un método de síntesis rápido, económico y eficaz para la obtención de óxidos policatiónicos basados en los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) y Pr_6O_{11} , con tamaños de cristalitas nanométricos y con elevadas áreas superficiales.

Los análisis termogravimétricos y de espectroscopia de infrarroja, permitieron establecer los procesos que ocurren en la polimerización de los citratos metálicos y el posterior evento exotérmico, relacionado con la combustión del material orgánico presente, en donde son consolidados en una primera etapa los 6 óxidos con la estructura fluorita deseada. De la misma manera, se confirmó la temperatura a la cual las fases cristalinas son consolidadas por completo sin la presencia de fases segregadas.

La caracterización por difracción de rayos X, permitió establecer que en el tratamiento térmico a 500 °C, aún quedan remanentes de especies carbonato, las cuales provocan una heterogeneidad en los materiales, que hace que las señales de difracción sean demasiado anchas para el análisis por refinamiento Rietveld, además de que para el caso del Pr_6O_{11} , se genera fases secundarias. Por tal motivo, la temperatura óptima, de acuerdo a los análisis térmicos, para la obtención de estructuras cristalinas puras es de 800 °C por dos horas.

La técnica de refinamiento por el método Rietveld, mediante cálculos teóricos permite establecer que los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), presentan una estructura cristalina cubica tipo fluorita, con grupo espacial $Fm-3m$ (225), y el óxido de Pr_6O_{11} exhibe un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $P12_1/c 1$ (14), en todos los casos se evidencia que no existen fases segregadas, y que al aumentar la proporción de praseodimio, los parámetros de red son más grandes debido a la diferencia de radios iónicos.

El análisis por microscopia electrónica de transmisión mediante histogramas de frecuencia permite identificar que los sólidos sintetizados están conformados por partículas con tamaños nanométricos entre 20 y 70 nm, los cuales corroboraron los tamaños de cristallito obtenidos por la fórmula de Debye – Scherrer. Las imágenes por microscopia electrónica de barrido permitieron identificar que los sólidos presentan microestructura homogénea, y en el caso del sistema $Ce_{0.4}Pr_{0.6}O_2$ se evidencio que el material sufrió un leve proceso de sinterización.

La evaluación magnética mediante las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado y la curva de susceptibilidad magnética permitieron establecer que todas las modificaciones del óxido de cerio con praseodimio y de praseodimio puro presentan un comportamiento paramagnético, mientras que el óxido de cerio puro presenta un

comportamiento diamagnético, por no poseer electrones desapareados en su capa de valencia.

El cálculo del momento magnético efectivo, y los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, permitieron establecer los estados de oxidación que presentan los cationes Ce y Pr en cada una de las muestras, estableciendo que en todas las modificaciones los iones Ce se encuentran en un estado de oxidación 4+ y los iones Pr con un estado de oxidación 3+. Se evidenció que al aumentar la cantidad de iones Pr^{3+} en la estructura la cantidad de vacancias de oxígeno aumenta.

Los análisis texturales, se lograron gracias a las isothermas de adsorción, las cuales permitieron evidenciar que los sólidos sintetizados por el método de combustión presentan altas áreas superficiales ($70 - 135 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), con tamaños de poro considerados por la IUPAC como materiales mesoporosos (entre 2 y 50 nm). Así mismo se logró la determinación del almacenamiento de oxígeno mediante pruebas de capacidad de almacenamiento de oxígeno a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, las cuales confirmaron que al aumentar la proporción de iones Pr^{3+} en la estructura fluorita, hay mayor almacenamiento de oxígeno.

Los perfiles a reducción a temperatura programada en atmósferas reductoras establecieron que en la superficie de los sistemas $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) se encuentran iones Ce^{4+} , los cuales son reducidos más rápidamente que los que se encuentran al interior de los granos. En general todos los sistemas sintetizados son reducidos por completo en temperaturas entre 730 y $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por último, la caracterización mediante espectroscopia de impedancia permitió corroborar que los procesos de conducción ocurren en las fronteras del grano, y que al aumentar la cantidad de iones 3+, la resistencia disminuye. Si bien los análisis de espectroscopía de impedancias a alta temperatura para los sólidos sintetizados, no se pudieron realizar bajo las condiciones establecidas para el funcionamiento de un dispositivo de óxido sólido, los resultados a temperatura ambiente permitieron identificar mediante el cálculo de la capacitancia, el material más adecuado para ser utilizado como componente anódico en pilas tipo SOFC.

De acuerdo a los resultados de todos los sólidos sintetizados y caracterizados, se puede concluir que el sistema $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$ es el más adecuado para ser utilizado como ánodo en pilas de combustible de óxido sólido a temperatura intermedia, ya que es el material que presenta un mayor conducción iónica y electrónica debido a la gran cantidad de vacancias de oxígeno que se generan por la alta concentración de iones Pr^{3+} , además de tener alta área superficial al igual que tamaño de poro y ser estable estructuralmente en temperaturas entre 600 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$, que lo hacen un material óptimo para este tipo de tecnologías

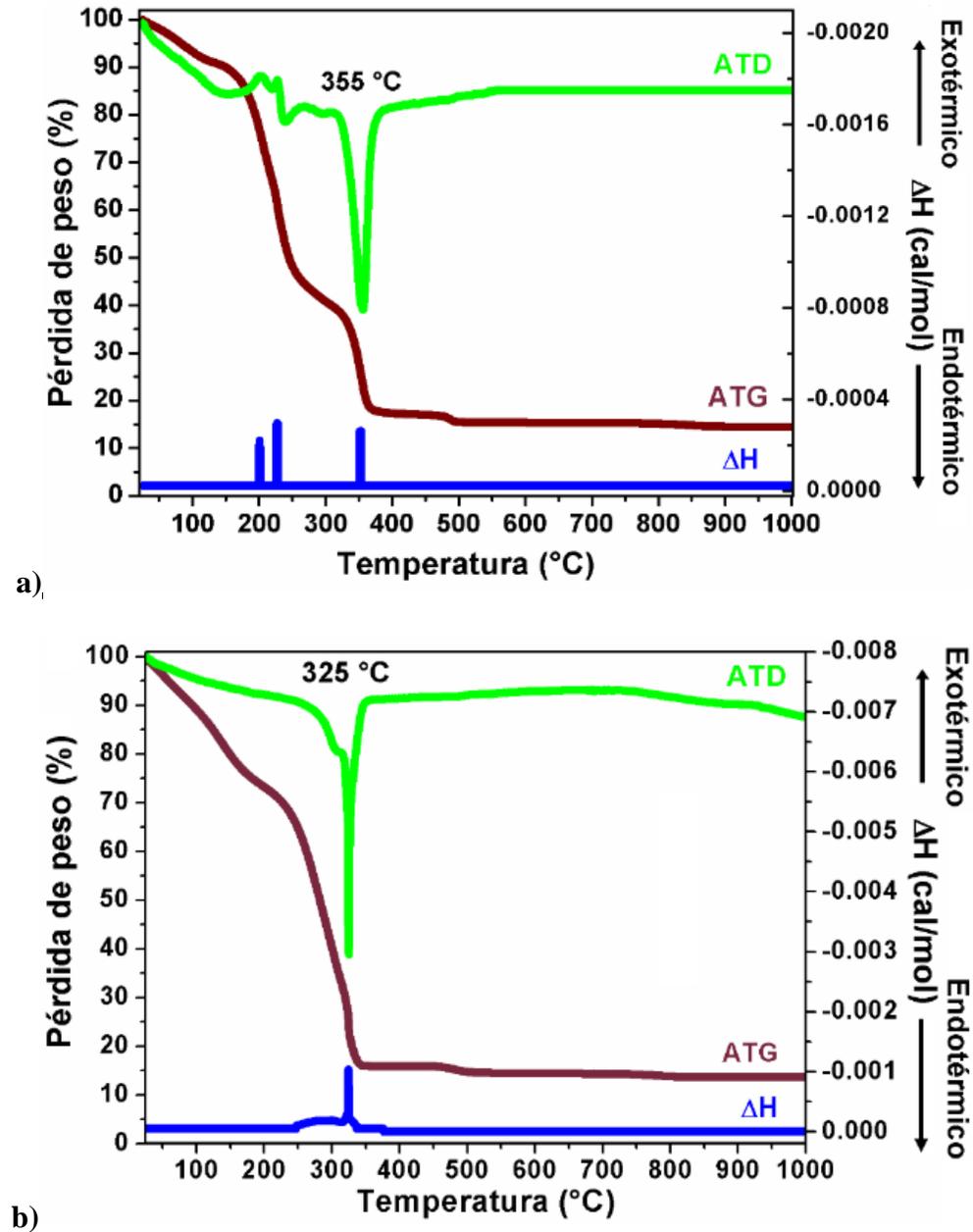
5 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

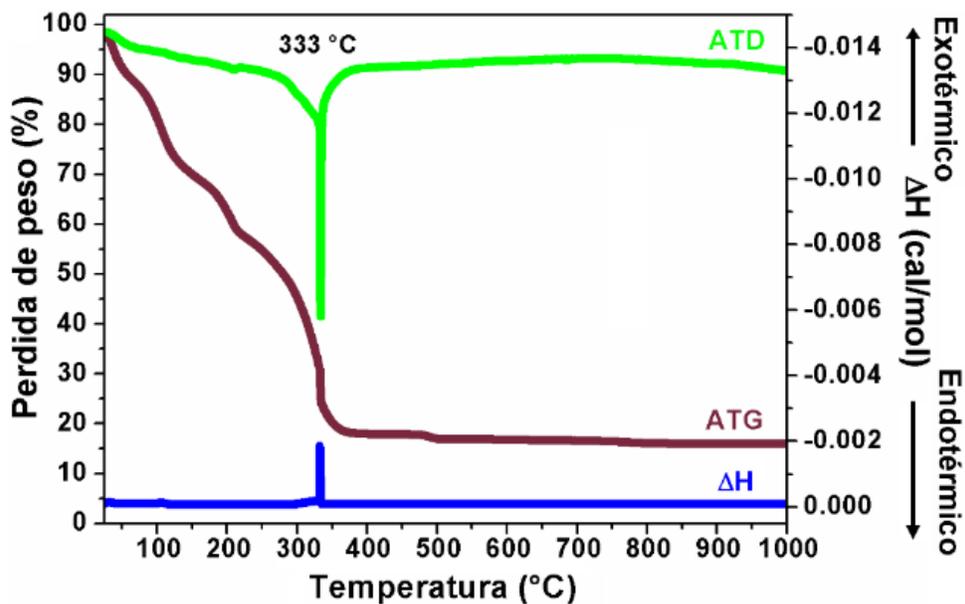
- Obtener óxidos de cerio modificados con praseodimio en proporciones entre 0.8 y 1.0, ya que se ha evidenciado que en este rango los materiales pueden presentar características estructurales, texturales y eléctricas relevantes para ser aplicados en pilas de combustible de óxido sólido.
- Realizar pruebas catalíticas, para determinar la capacidad que posee el material en la obtención *in situ* de hidrogeno en procesos de reformado de hidrocarburos.
- Evaluar los materiales en otro tipo de aplicaciones, ya puede ser en fotocatalisis en donde se ha demostrado que la banda prohibida de este material es ideal para la degradación de contaminantes o como sensor de oxígeno, por la alta capacidad de almacenamiento de oxígeno.
- Realizar análisis de espectroscopia de impedancia en temperaturas superiores a 600 °C, para determinar los comportamientos eléctricos reales de los materiales en las temperaturas de trabajo de las pilas de combustible de óxido sólido.
- Realizar el montaje de una pila de combustible de óxido sólido a escala de laboratorio, utilizando el material $\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{O}_2$ como componente anódico, LaSrMnO_3 como componente catódico y YSZ como electrolito y determinar la cantidad de energía eléctrica generada en la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno.

6 ANEXOS

Anexo 1. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

Figura A1. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD) de los sistemas $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.2$ (a), 0.4 (b), 0.6 (c)) después del proceso de combustión.

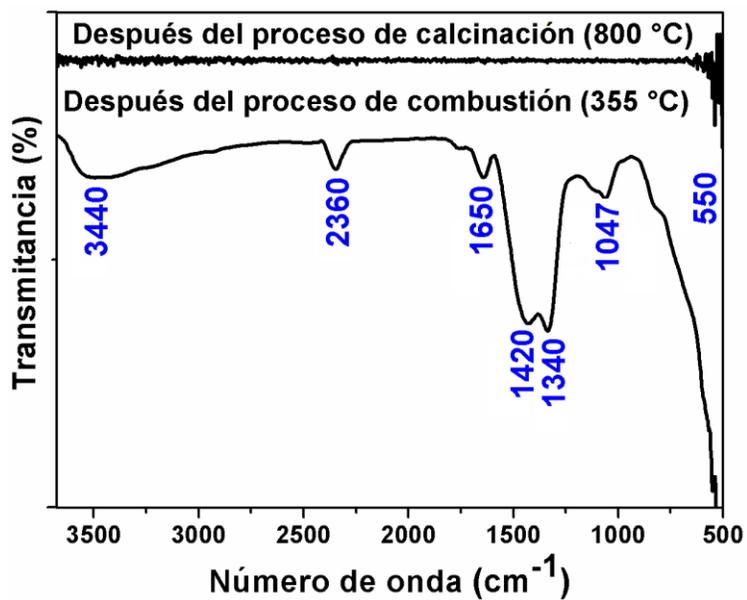




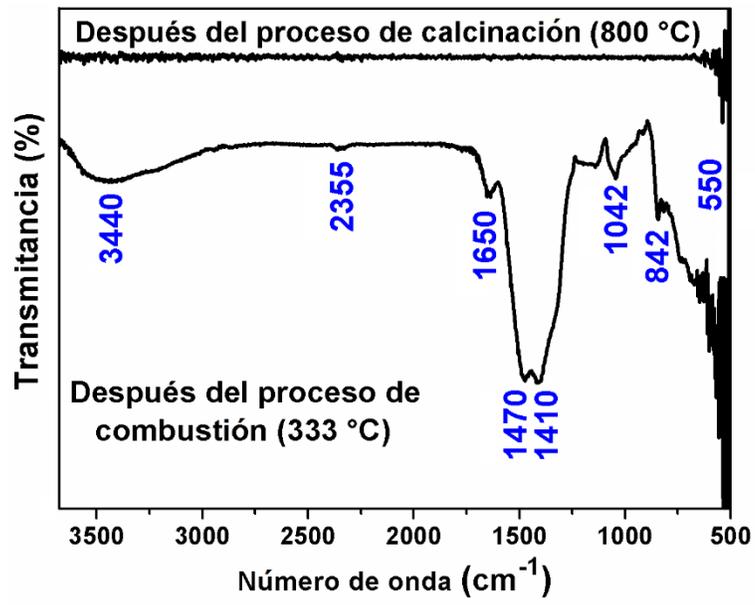
c)

Anexo 2. Espectroscopia infrarroja

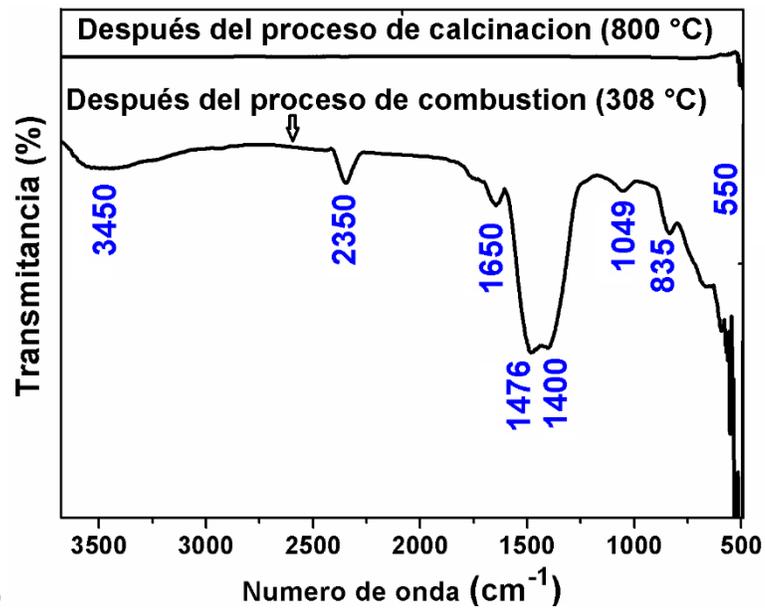
Figura A2. Espectro infrarrojo de las muestras $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($X = 0.2$ (a), 0.6 (b), 0.8 (c)) después del proceso de combustión y de calcinación a 800 °C .



a)



b)



c)

7 CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA

7.1 Artículos publicados en revistas científicas

- ❖ A. F. Cruz Pacheco y J. A. Gómez Cuaspud, “Synthesis and Characterization of the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ System,” *Ciencia en Desarrollo.*, vol. 6, no. 2, pp. 133–139, 2015.
- ❖ A. F. Cruz Pacheco, J. A. Gómez Cuaspud y E. Vera López, “Synthesis of praseodymium doped cerium oxides by the polymerization-combustion method for application as anodic component in SOFC devices,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 687, no. 1, p. 12046, 2016.
- ❖ A. F. Cruz Pacheco, J. A. Gómez Cuaspud y C. A. Parra Vargas, “Synthesis, characterization and magnetic evaluation of praseodymium modified cerium oxide,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 786, no. 1, p. 12023, 2017.
- ❖ A. F. Cruz Pacheco, J. A. Gómez Cuaspud, C. A. Parra Vargas y J. B. Carda Castello, “Combustion synthesis, structural and magnetic characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ system”, *J Mater Sci: Mater Electron.*, vol. 28, no. 21, pp. 16358–16365, 2017.
- ❖ A. F. Cruz Pacheco, “Uso del óxido de cerio dopado con praseodimio en SOFC,” *Investigación Joven.*, vol. 4, no 1, pp. 18-22, 2017.

7.2 Participación en eventos

- ❖ 3rd International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (IMRMPT) & 1st Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, “*Síntesis de óxidos de cerio tipo fluorita dopados con praseodimio por el método de polimerización-combustión para aplicación como materiales anódicos en pilas tipo SOFC*”, 4 - 9 de mayo de 2015, Bucaramanga – Colombia.
- ❖ IX Simposio Colombiano de Catálisis SiCCat y II Escuela Internacional de Catálisis II EICat, “*Síntesis de óxidos de cerio dopados con praseodimio por el método de polimerización-combustión para aplicaciones anódicas en pilas de combustible de óxido sólido*”, 9 – 11 de septiembre de 2015, Cali – Colombia.
- ❖ X Encuentro facultad de ciencias y II encuentro nacional de ciencias UPTC, “*Producción y Caracterización del sistema $\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{O}_2$* ”, 6 – 8 de octubre de 2015, Tunja – Colombia.
- ❖ VIII Congreso Internacional de Materiales, “*Síntesis de óxidos de cerio dopados con praseodimio por el método de polimerización-combustión*”, 28 – 30 de octubre de 2015, Paipa – Colombia.

- ❖ I Simposio Regional de Electroquímica Aplicada: Materiales y Corrosión, “Síntesis y caracterización del sistema $Ce_{0.6}Pr_{0.4}O_2$ para aplicaciones en pilas de combustible de óxido sólido”, 4 y 5 de abril de 2016, Cali – Colombia.
- ❖ II Congreso Colombiano de Electroquímica y 2 Simposio en Nanociencia y Nanotecnología, “*Síntesis, caracterización y evaluación de óxidos de cerio modificados con praseodimio*”, 4 – 7 de octubre de 2016, Bucaramanga – Colombia.
- ❖ Sexta Escuela Nanoandes, “*Síntesis, caracterización y evaluación magnética de óxidos nanoestructurados de cerio modificados con praseodimio por el método de combustión*”, 7 – 12 de noviembre de 2016, Cali – Colombia.
- ❖ 4th International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology - 4IMRMPT, “*Caracterización estructural y eléctrica del sistema $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$* ”, 23 – 26 de mayo de 2017, Santa Marta – Colombia.
- ❖ III Simposio de Nanociencias y Nanomateriales, “*Análisis estructural, eléctrico y magnético del sistema $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$* ”, 13 – 16 de junio de 2017, Ensenada – México.
- ❖ X Simposio Colombiano de Catálisis, “*Síntesis, caracterización y evaluación eléctrica de óxidos de cerio modificados con praseodimio como componentes en pilas de combustible de óxido sólido*”, 29 – 29 de septiembre de 2017, Tunja – Colombia.
- ❖ 2do Simposio Colombiano de Ciencia de Superficies, “*Análisis estructural, superficial y eléctrico del sistema $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ obtenido por el método de combustión*”, 21 – 24 de noviembre de 2017, Medellín – Colombia.

7.3 Premios

- ❖ Premio al mejor poster atribuido al trabajo titulado: “*Structural and morphological evaluation of the $CaTi_{1-x}M_xO_3$ system ($M=Dy, Ho, Gd, Ni$) ($x=0.5$)*”, Presentado en el Fourth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology - 4th IMRMPT, Santa Marta – Colombia, 2017.

8 REFERENCIAS

- [1] J. Alvarado-Flores and L. Ávalos-Rodríguez, “Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC),” *Rev. Mex. Física*, vol. 59, no. 1, pp. 66–87, 2013.
- [2] J. Qian, J. Hou, Z. Tao, and W. Liu, “Fabrication of (Sm, Ce)O_{2-δ} interlayer for yttria-stabilized zirconia-based intermediate temperature solid oxide fuel cells,” *J. Alloys Compd.*, vol. 631, pp. 255–260, 2015.
- [3] Y. Ma, N. Fenineche, and O. Elkedim, “Ab initio study of La_{10-x}Sr_x(Si,Ge)₆O_{27-0.5x} apatite for SOFC electrolyte,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 109, pp. 25–33, 2015.
- [4] Y. Li, J. Yang, and J. Song, “Structure models and nano energy system design for proton exchange membrane fuel cells in electric energy vehicles,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 160–172, 2017.
- [5] W.-R. Chang, J.-J. Hwang, and W. Wu, “Environmental impact and sustainability study on biofuels for transportation applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 277–288, 2017.
- [6] L. van Biert, M. Godjevac, K. Visser, and P. V. Aravind, “A review of fuel cell systems for maritime applications,” *J. Power Sources*, vol. 327, pp. 345–364, 2016.
- [7] C. P. Lawrence, R. ElShatshat, M. M. A. Salama, and R. A. Fraser, “An efficient auxiliary system controller for Fuel Cell Electric Vehicle (FCEV),” *Energy*, vol. 116, pp. 417–428, 2016.
- [8] V. B. V. Belenguer, “Electrodos avanzados para pilas de combustible de óxido sólido,” Universidad Politécnica de València, 2011.
- [9] M. Yari, A. S. Mehr, S. M. S. Mahmoudi, and M. Santarelli, “A comparative study of two SOFC based cogeneration systems fed by municipal solid waste by means of either the gasifier or digester,” *Energy*, vol. 114, pp. 586–602, 2016.
- [10] Y. Wang, D. Y. C. Leung, J. Xuan, and H. Wang, “A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 65, pp. 961–977, 2016.
- [11] L. Blum, W. A. Meulenbergh, H. Nabielek, and R. Steinberger-Wilckens, “Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, no. 6, pp. 482–492, Nov. 2005.
- [12] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat, and Y. Kaplan, “A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 1101–1121, 2016.
- [13] V. Vibhu, A. Rougier, C. Nicollet, A. Flura, J.-C. Grenier, and J.-M. Bassat, “La_{2-x}Pr_xNiO_{4+δ} as suitable cathodes for metal supported SOFCs,” *Solid State Ionics*, vol. 278, pp. 32–37, 2015.
- [14] C.-L. Chang, C.-S. Hsu, J.-B. Huang, P.-H. Hsu, and B.-H. Hwang, “Preparation and characterization of SOFC cathodes made of SSC nanofibers,” *J. Alloys Compd.*, vol. 620, pp. 233–239, 2015.
- [15] N. Jaiswal, B. Gupta, D. Kumar, and O. Parkash, “Effect of addition of erbium stabilized bismuth oxide on the conductivity of lanthanum doped ceria solid electrolyte for IT-SOFCs,” *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 174–182, 2015.
- [16] I. L. Samperio-Gómez, A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, and C. A. Cortés-

- Escobedo, "Reducción química de NiO-8YSZ para la obtención de Cermets Ni-8YSZ útiles como ánodos en celdas de combustible de óxido sólido," *Superf. y vacío*, vol. 26, no. 2, pp. 50–53, 2013.
- [17] A. L. A. da Silva, "Síntese e caracterização de cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e bário para aplicação em células a combustível de óxido sólido," Universidad Federal de Rio de Janeiro, 2011.
- [18] F. Tietz, "Materials Selection for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Forum*, vol. 426–432, pp. 4465–4470, 2003.
- [19] S.-H. Pi *et al.*, "Performance and Durability of Anode-Supported Flat-Tubular Solid Oxide Fuel Cells with Ag-Infiltrated Cathodes," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 10, pp. 7668–7673, Oct. 2014.
- [20] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 10, pp. 5987–6041, May 2016.
- [21] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodriguez, "Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 4063–4104, Sep. 2004.
- [22] M. Ghose, S. Banerjee, S. Patra, and K. K. Mukherjee, "Synthesis, structure and artificial protease activities of two cerium (III) complexes," *J. Lumin.*, vol. 180, pp. 224–233, 2016.
- [23] A. Fujimori, "Mixed-valent ground state of CeO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 2281–2283, Aug. 1983.
- [24] Y. Wu *et al.*, "Microstructure and ferromagnetism of Co-doped CeO₂ nano-octahedrons," *Mater. Lett.*, vol. 183, pp. 161–164, 2016.
- [25] G. Accardo, C. Ferone, R. Cioffi, D. Frattini, L. Spiridigliozzi, and G. Dell'Agli, "Electrical and microstructural characterization of ceramic gadolinium-doped ceria electrolytes for ITSOFCs by sol-gel route.," *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 35–41, Apr. 2016.
- [26] N. Pannier, A. Guglielmetti, L. Van Brutzel, and A. Chartier, "Molecular dynamics study of Frenkel pair recombinations in fluorite type compounds," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, no. 18, pp. 3118–3121, 2009.
- [27] C. Sun, H. Li, and L. Chen, "Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 8475, 2012.
- [28] C. E. Jeyanthi, R. Siddheswaran, R. Medlín, M. K. Chinnu, R. Jayavel, and K. Rajarajan, "Electrochemical and structural analysis of the RE³⁺: CeO₂ nanopowders from combustion synthesis," *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 118–125, 2014.
- [29] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 63–94, 2000.
- [30] L. Ding and S. Hu, "Effect of nano-CeO₂ on microstructure and wear resistance of Co-based coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 276, pp. 565–572, 2015.
- [31] H. E. Liying, S. U. Yumin, J. Lanhong, and S. H. I. Shikao, "Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review," *J. Rare Earths*, vol. 33, no. 8, pp. 791–799, 2015.

- [32] J. L. Sun *et al.*, “Synthesis and electrical properties of screen-printed doped ceria interlayer for IT-SOFC applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 628, pp. 450–457, 2015.
- [33] S. Anirban, T. Paul, P. T. Das, T. K. Nath, and A. Dutta, “Microstructure and electrical relaxation studies of chemically derived Gd–Nd co-doped nanocrystalline ceria electrolytes,” *Solid State Ionics*, vol. 270, pp. 73–83, 2015.
- [34] H. L. Tuller, S. R. Bishop, D. Chen, Y. Kuru, J. Kim, and T. S. Stefanik, “Praseodymium doped ceria : Model mixed ionic electronic conductor with coupled electrical , optical , mechanical and chemical properties,” *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 194–197, 2012.
- [35] L. G. Rovira *et al.*, “Synthesis of ceria-praseodimia nanotubes with high catalytic activity for CO oxidation,” *Catal. Today*, vol. 180, no. 1, pp. 167–173, 2012.
- [36] M. B. Kolli *et al.*, “Cerium oxide nanoparticles attenuate monocrotaline induced right ventricular hypertrophy following pulmonary arterial hypertension,” *Biomaterials*, vol. 35, no. 37, pp. 9951–9962, Dec. 2014.
- [37] H. Taguchi, R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, K. Watanabe, and K. Hayashi, “LNF SOFC cathodes with active layer using Pr₆O₁₁ or Pr-doped CeO₂,” *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 768–775, Nov. 2013.
- [38] B. M. Abu-zied, Y. A. Mohamed, and A. M. Asiri, “Fabrication, characterization, and electrical conductivity properties of Pr₆O₁₁ nanoparticles,” *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 7, pp. 701–708, 2013.
- [39] B. Stojadinović *et al.*, “Comparative study of structural and electrical properties of Pr and Ce doped BiFeO₃ ceramics synthesized by auto-combustion method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 866–872, Feb. 2016.
- [40] M. A. . Monteiro, “Investigação Fotoluminescente de sistemas contendo Alumina dopada com Íons de Terras Raras: Preparados pelos métodos Cerâmico, Combustão e Pechini,” Universidade de São Paulo (USP), 2005.
- [41] G. I. Supelano, C. A. Parra Vargas, A. J. Barón-González, A. Sarmiento Santos, and C. Frontera, “Structural study of CaMn_{1-x}Mo_xO₃ (0.08 ≤ x ≤ 0.12) system by neutron powder diffraction,” *J. Alloys Compd.*, vol. 676, pp. 575–581, 2016.
- [42] F. V. Vityazev *et al.*, “Pectin-silica gels as matrices for controlled drug release in gastrointestinal tract,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 9–20, 2017.
- [43] M. Noked, E. Avraham, Y. Bohadana, A. Soffer, and D. Aurbach, “Development of Anion Stereoselective, Activated Carbon Molecular Sieve Electrodes Prepared by Chemical Vapor Deposition,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 17, pp. 7316–7321, Apr. 2009.
- [44] E. C. Martín, “Síntesis y caracterización de materiales cerámicos y/o metálicos y desarrollo de ensamblajes de electrodo-membrana, para aplicaciones electroquímicas y electrocatalíticas,” Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
- [45] F. Deganello, G. Marci, and G. Deganello, “Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 3, pp. 439–450, 2009.
- [46] B. Chen, G. Rao, S. Wang, Y. Lan, L. Pan, and X. Zhang, “Facile synthesis and characterization of Mn₃O₄ nanoparticles by auto-combustion method,” *Mater. Lett.*, vol. 154, pp. 160–162, Sep. 2015.
- [47] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, “Catalizadores de manganeso sintetizados

- por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol,” *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, vol. 39, pp. 26–35, 2015.
- [48] K. Y. Rajpure, “Exploring structural and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide synthesized by autocombustion method,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 77, pp. 181–195, 2015.
- [49] M. Quintero, “Síntesis y caracterización de ferritas mixtas de cobalto y zinc, del tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0, 0.3, 0.5$) y estudio en la utilización de catalisadores,” Universidad de los Andes, 2008.
- [50] M. Jahanbakhshi, “Mesoporous carbon foam, synthesized via modified Pechini method, in a new dispersant of Salep as a novel substrate for electroanalytical determination of epinephrine in the presence of uric acid,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, pp. 544–551, 2017.
- [51] J. H. Lunsford, “Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century,” *Catal. Today*, vol. 63, no. 2, pp. 165–174, 2000.
- [52] L. C. Moreno, “Preparación y caracterización de perovskitas de cobalto y manganeso por los métodos citrato y atomización pirolítica (Spray Pyrolysis),” Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [53] A. R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, Segunda ed. Reino Unido, 2014.
- [54] L. Suescun, “Caracterización estructural y magnética de compuestos $REBaCuCoO_5$ de tipo perovskita 112 (RE: Tierra rara o Ytrio),” Universidad de la República, 2003.
- [55] E. de J. Alcañiz, “Los elementos,” Universidad de Alcala, 2013.
- [56] D. A. Rothamer and T. J. Donohue, “Chemistry and combustion of fit-for-purpose biofuels,” *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 17, no. 3, pp. 522–528, 2013.
- [57] T. Shrinivasa, “Rudolf Diesel — The rational inventor of a heat engine,” *Resonance*, vol. 17, no. 4, pp. 319–320, Apr. 2012.
- [58] J. M. Jaksic, F. Nan, G. D. Papakonstantinou, G. A. Botton, and M. M. Jaksic, “Theory, Substantiation, and Properties of Novel Reversible Electrocatalysts for Oxygen Electrode Reactions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 21, pp. 11267–11285, May 2015.
- [59] A. J. Appleby, “From Sir William Grove to today: fuel cells and the future,” *J. Power Sources*, vol. 29, no. 1–2, pp. 3–11, Jan. 1990.
- [60] W. R. Grove, “On a Gaseous Voltaic Battery,” *Philos. Mag.*, vol. 92, no. 31, pp. 3753–3756, Nov. 2012.
- [61] A. E. Yilmaz and M. M. Ispirli, “An Investigation on the Parameters that Affect the Performance of Hydrogen Fuel Cell,” *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 195, pp. 2363–2369, Jul. 2015.
- [62] C. M. Reid *et al.*, “History of Electrochemical and Energy Storage Technology Development at NASA Glenn Research Center,” *J. Aerosp. Eng.*, vol. 26, no. 2, pp. 361–371, Apr. 2013.
- [63] “Ohio transit agency launches fuel cell bus project with NASA,” *Fuel Cells Bull.*, vol. 2013, no. 1, p. 2, 2013.
- [64] D. Cameron, “World developments of fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 9, pp. 669–675, 1990.
- [65] A. Alaswad, A. Baroutaji, H. Achour, J. Carton, A. Al Makky, and A. G. Olabi,

- “Developments in fuel cell technologies in the transport sector,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 37, pp. 16499–16508, 2016.
- [66] J. Nease, N. Monteiro, and T. A. Adams, “Application of a two-level rolling horizon optimization scheme to a solid-oxide fuel cell and compressed air energy storage plant for the optimal supply of zero-emissions peaking power,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 94, pp. 235–249, 2016.
- [67] H.-H. Möbius, “On the history of solid electrolyte fuel cells,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 1, no. 1, pp. 2–16, Jul. 1997.
- [68] S. de Souza, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, “Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature,” *Solid State Ionics*, vol. 98, no. 1, pp. 57–61, 1997.
- [69] G. M. Haarberg, K. S. Osen, J. Thonstad, R. J. Heus, and J. J. Egan, “Measurement of electronic conduction in cryolite alumina melts and estimation of its effect on current efficiency,” *Metall. Trans. B*, vol. 24, no. 5, pp. 729–735, Oct. 1993.
- [70] E. Baur and H. Preis, “Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern,” *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 43, no. 9, pp. 727–732, 1937.
- [71] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa, “Ionic conductivity in oxide heterostructures: the role of interfaces,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 5, p. 54503, Oct. 2010.
- [72] B. Zhu, “Next generation fuel cell R&D,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 30, no. 11, pp. 895–903, Sep. 2006.
- [73] X. X. Guo, I. Matei, J.-S. Lee, and J. Maier, “Ion conduction across nanosized $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ multilayer heterostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 103102, 2007.
- [74] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 141–337, 2015.
- [75] J. S. A. Carneiro, R. A. Brocca, M. L. R. S. Lucena, and E. Nikolla, “Optimizing cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (SOFCs): Oxygen reduction on nanostructured lanthanum nickelate oxides,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 200, pp. 106–113, 2017.
- [76] Y. Ji, H. Wang, and H. Zhang, “ $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}-\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 85, pp. 30–34, 2017.
- [77] C.-C. Yu *et al.*, “Inkjet-Printed Porous Silver Thin Film as a Cathode for a Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10343–10349, Apr. 2016.
- [78] Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller, J. G. Railsback, and S. A. Barnett, “A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 1602–1644, 2016.
- [79] K. C. Wincewicz and J. S. Cooper, “Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives,” *J. Power Sources*, vol. 140, no. 2, pp. 280–296, 2005.
- [80] M. Kogler, E.-M. Köck, B. Klötzer, L. Perfler, and S. Penner, “Surface Reactivity of YSZ, Y_2O_3 , and ZrO_2 toward CO , CO_2 , and CH_4 : A Comparative Discussion,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 7, pp. 3882–3898, Feb. 2016.
- [81] W. Shen and J. L. Hertz, “Ionic conductivity of YSZ/CZO multilayers with variable lattice mismatch,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 5, pp. 2378–2386, 2015.

- [82] Y. Endo, A. Dempoh, T. Terai, and A. Suzuki, "Grain Size Effect on Conductivity of LSGM Thin Film Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell," *ECS Trans.*, vol. 68, no. 1, pp. 441–447, Jul. 2015.
- [83] M. Irshad *et al.*, "High performance of SDC and GDC core shell type composite electrolytes using methane as a fuel for low temperature SOFC," *AIP Adv.*, vol. 6, no. 2, p. 25202, Feb. 2016.
- [84] Z. Tao *et al.*, "The co-doping effect of Sm and In on ceria for electrolyte application in IT-SOFC," *J. Alloys Compd.*, vol. 663, pp. 750–754, 2016.
- [85] A. J. Jacobson, "Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 660–674, Feb. 2010.
- [86] H. Mieda, A. Mineshige, A. Saito, T. Yazawa, H. Yoshioka, and R. Mori, "Influence of nano-sized LSCF cathode and its firing temperature on electrochemical performance in oxygen-excess-type solid electrolyte (OESE)-based fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 422–426, 2014.
- [87] L. Malavasi, C. A. J. Fisher, and M. S. Islam, "Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 11, p. 4370, 2010.
- [88] M. Li *et al.*, "A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$," *Nat Mater*, vol. 13, no. 1, pp. 31–35, Jan. 2014.
- [89] T. Wei, P. Singh, Y. Gong, J. B. Goodenough, Y. Huang, and K. Huang, " $\text{Sr}_{3-3x}\text{Na}_{3x}\text{Si}_3\text{O}_{9-1.5x}$ ($x = 0.45$) as a superior solid oxide-ion electrolyte for intermediate temperature-solid oxide fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 5, p. 1680, 2014.
- [90] P. Singh and J. B. Goodenough, "Monoclinic $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{SiO}_{3-0.5x}$: New Superior Oxide Ion Electrolytes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 27, pp. 10149–10154, Jul. 2013.
- [91] D. W. Jung, J. C. Nino, K. L. Duncan, S. R. Bishop, and E. D. Wachsman, "Enhanced long-term stability of bismuth oxide-based electrolytes for operation at 500 °C," *Ionics (Kiel)*, vol. 16, no. 2, pp. 97–103, Mar. 2010.
- [92] R. K. Nimat, R. S. Joshi, and S. H. Pawar, "Temperature dependent conductivity and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ solid electrolyte thin films," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 137, no. 1, pp. 93–98, 2007.
- [93] Y. Shirai *et al.*, "Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature," *Solid State Ionics*, vol. 256, pp. 83–88, 2014.
- [94] R. Moriche, D. Marrero-López, F. J. Gotor, and M. J. Sayagués, "Chemical and electrical properties of LSM cathodes prepared by mechanosynthesis," *J. Power Sources*, vol. 252, pp. 43–50, 2014.
- [95] L. Jia *et al.*, "Oxygen adsorption properties on a palladium promoted $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ solid oxide fuel cell cathode," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 10, pp. 7761–7765, 2015.
- [96] Y. Chen, K. Gerdes, and X. Song, "Nanoionics and Nanocatalysts: Conformal Mesoporous Surface Scaffold for Cathode of Solid Oxide Fuel Cells," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 32997, Sep. 2016.
- [97] T. Ishihara, Ed., *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [98] J. T. Mefford *et al.*, "Water electrolysis on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite

- electrocatalysts,” *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 11053, Mar. 2016.
- [99] S. Y. Smolin, M. D. Scafetta, A. K. Choquette, M. Y. Sfeir, J. B. Baxter, and S. J. May, “Static and Dynamic Optical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$: The Effects of A-Site and Oxygen Stoichiometry,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 97–105, Jan. 2016.
- [100] J. Alvarado-Flores, J. Espino-Valencia, and L. Ávalos-Rodríguez, “Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofc’s,” *Rev. Mex. física*, vol. 61, no. 1, pp. 32–57, 2015.
- [101] G. C. Kostogloudis, A. Ahmad-Khanlou, A. Naoumidis, and D. Stöver, “Chemical compatibility of alternative perovskite oxide SOFC cathodes with doped lanthanum gallate solid electrolyte,” *Solid State Ionics*, vol. 134, no. 1, pp. 127–138, 2000.
- [102] R. M. Ormerod, “Solid oxide fuel cells,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 17–28, Dec. 2003.
- [103] X. Xi, A. Kondo, and M. Naito, “Preparation and characterization of Ni-YSZ composite electrode for solid oxide fuel cells by different co-precipitation routes,” *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 1047–1052, 2016.
- [104] X.-M. Ge, S.-H. Chan, Q.-L. Liu, and Q. Sun, “Solid Oxide Fuel Cell Anode Materials for Direct Hydrocarbon Utilization,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 1156–1181, Oct. 2012.02bgfc
- [105] S. Somacescu, L. Navarrete, M. Florea, J. M. Calderon-Moreno, and J. M. Serra, “Self-assembled (Ni/Cu, Ti)-YSZ with potential applications for IT-SOFCs: Catalytic and electrochemical assessment,” *J. Alloys Compd.*, vol. 690, pp. 873–883, 2017.
- [106] T. Ramos, S. Veltzé, B. R. Sudireddy, P. S. Jørgensen, L. Theil Kuhn, and P. Holtappels, “Effect of Ru/CGO versus Ni/CGO Co-Infiltration on the Performance and Stability of STN-Based SOFCs,” *Fuel Cells*, vol. 14, no. 6, pp. 1062–1065, Dec. 2014.
- [107] E.-M. Köck, M. Kogler, T. Götsch, B. Klötzer, and S. Penner, “Structural and chemical degradation mechanisms of pure YSZ and its components ZrO_2 and Y_2O_3 in carbon-rich fuel gases,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 21, pp. 14333–14349, 2016.
- [108] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, “Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 16, p. 166601, Sep. 2002.
- [109] C. Sun *et al.*, “Mesoscale Organization of Nearly Monodisperse Flowerlike Ceria Microspheres,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 27, pp. 13445–13452, Jul. 2006.
- [110] K. Mudiyansele, I. Al-Shankiti, A. Foulis, J. Llorca, and H. Idriss, “Reactions of ethanol over CeO_2 and Ru/ CeO_2 catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 198–205, 2016.
- [111] E. Varga *et al.*, “The Effect of Rh on the Interaction of Co with Al_2O_3 and CeO_2 Supports,” *Catal. Letters*, vol. 146, no. 9, pp. 1800–1807, Sep. 2016.
- [112] A. Vita, C. Italiano, C. Fabiano, L. Pino, M. Laganà, and V. Recupero, “Hydrogen-rich gas production by steam reforming of n-dodecane: Part I: Catalytic activity of Pt/ CeO_2 catalysts in optimized bed configuration,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, pp. 350–360, 2016.
- [113] V. Sariboğa and M. A. Faruk Öksüzömer, “Cu- CeO_2 anodes for solid oxide fuel cells: Determination of infiltration characteristics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 323–

331, 2016.

- [114] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, and M. Sano, "Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 17, pp. 2531–2537, 2003.
- [115] J.-H. Koo and K.-T. Lee, "The effect of firing conditions on electrical conductivity and electrochemical properties of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite anodes for solid oxide fuel cells," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2209–2213, 2016.
- [116] X. Ji *et al.*, "Enhanced activities of nano- $\text{CeO}_{2-\delta}$ @430L composites by zirconium doping for hydrogen electro-oxidation in solid oxide fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 26, pp. 11331–11339, 2016.
- [117] T. Masui, R. Nagai, and N. Imanaka, "Effect of the introduction of oxide ion vacancies into cubic fluorite-type rare earth oxides on the NO decomposition catalysis," *J. Solid State Chem.*, vol. 220, pp. 181–184, 2014.
- [118] V. Ramasamy and G. Vijayalakshmi, "Effect of Zn doping on structural, optical and thermal properties of CeO_2 nanoparticles," *Superlattices Microstruct.*, vol. 85, pp. 510–521, 2015.
- [119] E. Y. Gerasimov, L. A. Isupova, and S. V. Tsybulya, "Microstructural features of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ solid solutions prepared via Pechini route," *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 291–295, Oct. 2015.
- [120] C. Esther Jeyanthi, R. Siddheswaran, P. Kumar, M. Karl Chinnu, K. Rajarajan, and R. Jayavel, "Investigation on synthesis, structure, morphology, spectroscopic and electrochemical studies of praseodymium-doped ceria nanoparticles by combustion method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 151, pp. 22–28, 2015.
- [121] A. Kaddouri and B. Béguin, "Methane steam reforming in the absence and presence of H_2S over $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ SOFCs anode materials," *Catal. Commun.*, vol. 46, pp. 22–27, 2014.
- [122] M. Balaguer, C. Solís, S. Roitsch, and J. M. Serra, "Engineering microstructure and redox properties in the mixed conductor $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ + Co 2 mol%," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 11, pp. 4305–4312, 2014.
- [123] N. Paunović *et al.*, "Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO_2 nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 4, no. 17, p. 5469, 2012.
- [124] G. Niu, M. A. Schubert, F. d'Acapito, M. H. Zoellner, T. Schroeder, and F. Boscherini, "On the local electronic and atomic structure of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ epitaxial films on Si," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 12, p. 123515, Sep. 2014.
- [125] F. Meng *et al.*, "Hydrothermal synthesis of hexagonal CeO_2 nanosheets and their room temperature ferromagnetism," *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 1013–1021, 2015.
- [126] M. Panahi-Kalamuei, S. Alizadeh, M. Mousavi-Kamazani, and M. Salavati-Niasari, "Synthesis and characterization of CeO_2 nanoparticles via hydrothermal route," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 1301–1305, 2015.
- [127] I. Ruiz de Larramendi *et al.*, "Pr-doped ceria nanoparticles as intermediate temperature ionic conductors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 10981–10990, 2011.
- [128] M. A. Vasiliades, M. M. Makri, P. Djinović, B. Erjavec, A. Pintar, and A. M. Efstathiou, "Dry reforming of methane over 5wt% Ni/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ catalysts: Performance and characterisation of active and inactive carbon by transient isotopic

- techniques,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 168–183, 2016.
- [129] A. Kaddouri, S. Bassil, B. Béguin, and P. Gélin, “On the sol–gel synthesis and catalytic activity of $Ce_{1-x}A_xO_{2-\delta}$ ($A = Pr, Sm, Gd$) SOFCs anode materials for reforming of methane,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 175–181, Jul. 2013.
- [130] O. C. Vergara-Estupiñán and J. A. Gómez-Cuaspud, “Synthesis and Characterization of the $La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$,” *Cienc. en Desarro.*, vol. 6, no. 1, pp. 119–125, 2015.
- [131] J. A. Gómez-Cuaspud and M. Schmal, “Nanostructured metal oxides obtained by means polymerization-combustion at low temperature for CO selective oxidation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 18, pp. 7458–7468, 2013.
- [132] P. Delgado-Niño, S. A. López-Rivera, L. Mestres-Vila, M. L. Martínez-Sarrión, and J. S. Valencia-Ríos, “Optical and structural characterization of $SrZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$,” *J. Lumin.*, vol. 132, no. 10, pp. 2546–2552, 2012.
- [133] O. A. Gerena, J. B. Carda, H. Beltrán, E. Cordoncillo Cordoncillo, and J. S. Valencia, “Síntesis, caracterización y evaluación eléctrica de circonatos de bario dopados con lantánidos trivalentes,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 53, no. 2, pp. 60–68, 2014.
- [134] M. S. Hegde, G. Madras, and K. C. Patil, “Noble Metal Ionic Catalysts,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 6, pp. 704–712, Jun. 2009.
- [135] F. Deganello, G. Marci, and G. Deganello, “Citrate–nitrate autocombustion synthesis of perovskite type nanopowders: A systematic approach,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 3, pp. 439–450, Feb. 2009.
- [136] X. Li, Z. Feng, J. Lu, F. Wang, M. Xue, and G. Shao, “Synthesis and electrical properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ ($x=0.05-0.3$) solid solutions prepared by a citrate–nitrate combustion method,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 4, pp. 3203–3207, 2012.
- [137] C. E. Jeyanthi, R. Siddheswaran, P. Kumar, V. S. Shankar, and K. Rajarajan, “Structural and spectroscopic studies of rare earths doped ceria,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8599–8605, 2014.
- [138] A. F. Cruz Pacheco, J. A. Gómez Cuaspud, and C. A. Para Vargas, “Synthesis, characterization and magnetic evaluation of praseodymium modified cerium oxide,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 786, no. 1, p. 12023, Jan. 2017.
- [139] V. B. Vert-Belenguer, “Electrodos avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs),” Universitat Politècnica De València, 2011.
- [140] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, no. 1, pp. 55–69, 1993.
- [141] M. Balaguer-Ramírez, “New solid state oxygen and hydrogen conducting materials. Towards their applications as high temperature electrochemical devices and gas separation membranes,” Universitat Politècnica de València, 2013.
- [142] C. E. Alarcón Suesca, “Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr_2TiMoO_6 utilizando el método de reacción de estado sólido,” Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [143] Q. Design, “Versalab 3 tesla, cryogen free physical property measurement system,” 2017. [Online]. Available: <https://www.qdusa.com/products/versalab.html>.
- [144] D. L. C. Wencel, “X-ray Photoelectron Spectroscopy,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.

- [145] J. A. Cuervo-Farfán, “Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃,” Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [146] J. L. Vázquez-Gutiérrez, “Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo,” Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [147] M. López-Blanco, “Síntesis, caracterización estructural y eléctrica de materiales tipo columbita y tri-rutilos ANb_{2-x}Ta_xO₆ (A=Ni y Mn) y de algunos derivados sustituidos-Ti,” Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [148] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Electroceraamics: Characterization by Impedance Spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, 1990.
- [149] H. Beltrán, B. Gómez, N. Masó, E. Cordoncillo, P. Escribano, and A. R. West, “Electrical properties of ferroelectric BaTi₂O₅ and dielectric Ba₆Ti₁₇O₄₀ ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 8, p. 84104, Apr. 2005.
- [150] J. A. Gómez-Cuaspud, J. S. Valencia-Ríos, and J. B. Carda-Castelló, “Preparation and characterization of perovskite oxides by polymerization-combustion,” *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 4, pp. 445–449, Dec. 2010.
- [151] N. S. Gajbhiye, U. Bhattacharya, and V. S. Darshane, “Thermal decomposition of zinc-iron citrate precursor,” *Thermochim. Acta*, vol. 264, pp. 219–230, 1995.
- [152] G. Mustafa *et al.*, “Temperature dependent structural and magnetic properties of Cerium substituted Co – Cr ferrite prepared by auto-combustion method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 378, pp. 409–416, 2015.
- [153] Ž. Petrović *et al.*, “Formation of RuO₂ nanoparticles by thermal decomposition of Ru(NO)(NO₃)₃,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 7811–7815, Jul. 2015.
- [154] R. J. Gorte and J. M. Vohs, “Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons,” *J. Catal.*, vol. 216, no. 1, pp. 477–486, 2003.
- [155] A. M. Wahba, N. Aboufotouh-Ali, and M. M. Eltabey, “Effect of Al-ion substitution on structural and magnetic properties of Co–Ni ferrites nanoparticles prepared via citrate precursor method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 146, no. 3, pp. 224–229, Aug. 2014.
- [156] S. Johnson Jeyakumar, T. Dhanushkodi, I. Kartharinal Punithavathy, and M. Jothibas, “A facile route to synthesis of hexagonal shaped CeO₂ nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 4, pp. 3740–3745, 2017.
- [157] C. Binet, A. Badri, and J.-C. Lavalley, “A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 25, pp. 6392–6398, Jun. 1994.
- [158] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
- [159] C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, M. T. Buscaglia, J. R. Plaisier, and G. A. Costa, “Structural Features of Sm- and Gd-Doped Ceria Studied by Synchrotron X-ray Diffraction and μ -Raman Spectroscopy,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 8, pp. 4126–4137, Apr. 2015.
- [160] J. Zhang, R. B. Von Dreele, and L. Eyring, “Structures in the Oxygen-Deficient Fluorite-Related RnO_{2n-2} Homologous Series: Pr₁₂O₂₂,” *J. Solid State Chem.*, vol. 122, no. 1, pp. 53–58, 1996.

- [161] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, and W. H. Weber, "Raman and x-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where $RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd,$ and Tb ," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 4, pp. 2435–2441, Aug. 1994.
- [162] R. Chiba, H. Taguchi, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, and H. Arai, "High temperature properties of $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ as an active layer material for SOFC cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 197, no. 1, pp. 42–48, Aug. 2011.
- [163] O. Mendiuk, M. Nawrocki, and L. Kepinski, "The synthesis of $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}$ ($Ln=Pr, Sm, Gd, Tb$) nanocubes by hydrothermal methods," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 1998–2012, Jan. 2016.
- [164] G. Niu *et al.*, "Oxygen Vacancy Induced Room Temperature Ferromagnetism in Pr-Doped CeO_2 Thin Films on Silicon," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 17496–17505, Oct. 2014.
- [165] M. Oumezzine *et al.*, "Correlation between structural, magnetic and electrical transport properties of barium vacancies in the $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$ ($x=0, 0.05,$ and 0.1) manganite," *J. Alloys Compd.*, vol. 582, pp. 640–646, 2014.
- [166] S. Hao, J. Hou, P. Aprea, and F. Pepe, "Mesoporous CePrO solid solution with efficient photocatalytic activity under weak daylight irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160, pp. 566–573, 2014.
- [167] M. H. Zoellner *et al.*, "Stoichiometry–structure correlation of epitaxial $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ ($x=0-1$) thin films on Si(111)," *J. Cryst. Growth*, vol. 355, no. 1, pp. 159–165, 2012.
- [168] S. Lütkehoff and M. Neumann, "3d and 4d x-ray-photoelectron spectra of Pr under gradual oxidation," *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 19, pp. 13808–13811, Nov. 1995.
- [169] N. Guillén-Hurtado, A. García-García, and A. Bueno-López, "Active oxygen by Ce–Pr mixed oxide nanoparticles outperform diesel soot combustion Pt catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 174, pp. 60–66, 2015.
- [170] D. H. Everett, "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry," *Pure Appl. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 577–638, Jan. 1972.
- [171] J. A. Gómez-Cuaspud, "Synthesis and characterization of cerium fluorites based on $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ system ($Ln: Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}$ and Ho^{3+})," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 2890–2895, Jun. 2015.
- [172] N. F. P. Ribeiro, R. C. R. Neto, M. M. V. M. Souza, and M. Schmal, "Synthesis of $NiAl_2O_4$ with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 21, pp. 11725–11732, 2010.
- [173] H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, W. Shen, and J. Wang, "Pd/ CeO_2 – TiO_2 catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H_2 and CO as reducing agents," *J. Catal.*, vol. 225, no. 2, pp. 267–277, 2004.
- [174] Q. Jin, Y. Shen, and S. Zhu, "Praseodymium Oxide Modified CeO_2/Al_2O_3 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 ," *Chinese J. Chem.*, vol. 34, no. 12, pp. 1283–1290, 2016.
- [175] B. C. H. Steele, "Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at $500^\circ C$," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 95–110, 2000.
- [176] M. Shamshi Hassan, M. Shaheer Akhtar, K.-B. Shim, and O.-B. Yang, "Morphological and Electrochemical Properties of Crystalline Praseodymium Oxide Nanorods," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 735, 2010.