



UNIVERSIDAD
DE ATACAMA

FACULTAD TECNOLÓGICA
ÁREA GEOMINERÍA
SEDE VALLENAR

**SÍNTESIS DE NANOMATERIALES DE CERIO (Ce) DOPADO CON
GADOLINIO (Gd) PARA APLICACIONES EN CELDAS SIMÉTRICAS DE
COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC)**

Trabajo presentado en conformidad a los requisitos para obtener el título de Técnico
Universitario en Metalurgia.

Profesores guía: Dr. Udayabhaskar Rednam
Dr. Arun Thirumurugan
Mg. Carolina Venegas Abarzúa

Mayline Alejandra Pino Romero
Marcelo Alejandro Zepeda Chepillo
Vallenar, Chile 2022

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada le doy gracias a Dios por permitirme culminar mis estudios, a mi familia que han sido pilar fundamental en esta etapa, a mis padres que siempre me han brindado su apoyo incondicional y estuvieron ahí día y noche, siempre han sido mi mejor guía de vida.

A mi profesora guía, señorita Carolina Venegas Abarzúa, sin usted y sus virtudes tanto personales como profesionales no lo hubiéramos logrado. Muchas gracias por sus palabras de aliento, consejos y sobre todo por su dedicación como profesora.

A cada uno de los profesores que compartieron sus conocimientos que son invaluable, gracias por su alegría, paciencia y dedicación en cada clase.

Gracias a mis compañeros de curso y amigos, hoy termina un ciclo pero siempre recordaré todas las horas de clases, trabajos, risas y sin duda el apoyo en los momentos difíciles.

ÍNDICE

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
CAPÍTULO I: MARCO INTRODUCTORIO	11
1.1 INTRODUCCIÓN	11
1.2 OBJETIVO GENERAL.	12
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	12
1.4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	12
1.5 HIPÓTESIS.	13
1.6 ANTECEDENTES.....	13
1.7 JUSTIFICACIÓN.....	14
1.8 ALCANCES.....	14
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	14
2.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE CERIO (CeO ₂)	14
2.1.1 MORFOLOGÍA DE CeO ₂	15
2.1.2 ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE CeO ₂	15
2.2 PROPIEDADES ÓPTICAS	16
2.2.1 BANDA PROHIBIDA	17
2.2.2 BANDA DE VALENCIA	17
2.2.3 BANDA DE CONDUCCIÓN	18
2.2.4 BANDA DE ABSORCIÓN.....	18
2.3 PROPIEDADES DIELECTRICAS.....	19
2.4 NANOTECNOLOGÍA.....	19
2.5 NANOMATERIALES	20
2.5.1 SISTEMAS DE NANOMATERIALES 0D	21
2.5.2 SISTEMAS DE NANOMATERIALES 1D	22
2.5.3 SISTEMAS DE NANOMATERIALES 2D	22
2.5.4 SISTEMAS DE NANOMATERIALES 3D	23
2.6 NANOCOMPUESTOS.....	23

2.7 NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE CERIO (CeO ₂)	24
2.8 NANOTUBOS	25
2.9 NANOVARILLAS.....	26
2.10 NANOESFERAS	27
2.11 NANOFLOR	27
2.12 SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE CERIO (CeO ₂).....	28
2.12.1 MICELAS INVERSAS	28
2.12.2 COPRECIPITACIÓN	29
2.12.3 SÍNTESIS HIDROTHERMAL.....	29
2.12.4 SÍNTESIS SOLVOTERMAL	30
2.12.5 PROCESO SOL-GEL	31
2.12.6 PIRÓLISIS	32
2.12.7 MÉTODO ELECTROQUÍMICO	33
2.12.8 MÉTODO SONO-QUÍMICO	34
2.12.9 QUÍMICA HÚMEDA	35
2.13 CELDAS SIMÉTRICAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO	35
2.14 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X.....	36
2.15 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	37
2.16 ESPECTROFOTOMETRÍA UV – VIS.....	38
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....	40
3.1 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS	40
3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRA	41
3.3 PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS	42
3.3.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG0.....	42
3.3.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG1	43
3.3.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG2.....	45
3.3.4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG3.....	45
3.3.5 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG4.....	46
3.3.6 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG5.....	47
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	48

CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	49
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.	56
BIBLIOGRAFÍA.....	57

ÍNDICE FIGURAS

FIGURA 2.1: ESTRUCTURA CRISTALINA DE ÓXIDO DE CERIO (IV), LAS ESFERAS ROJAS REPRESENTAN LOS IONES O^{2-} Y LAS ESFERAS BLANCAS LOS IONES DE Ce^{4+}	16
FIGURA 2.2: ESPECTRO DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA.	17
FIGURA 2.3: REPRESENTACIÓN DE LAS BANDAS DE UN MATERIAL.	17
FIGURA 2.4: ELEMENTOS METÁLICOS EN LAS BANDAS DE ENERGÍAS.	18
FIGURA 2.5: ESQUEMA DE ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO, DONDE SE MUESTRA TIPO DE RADIACIÓN SEGÚN SU LONGITUD DE ONDA, ESCALA APROX. DE LA LONGITUD DE ONDA, FRECUENCIA (Hz), Y TEMPERATURA DE LOS OBJETOS EN LOS QUE INCIDE LA RADIACIÓN.	19
FIGURA 2.6: ESCALA COMPARATIVA DE TAMAÑOS DE DIVERSAS ESTRUCTURAS.	21
FIGURA 2.7: ESTRUCTURA Y NANOMATERIALES 0D.	21
FIGURA 2.8: ESTRUCTURA Y NANOMATERIALES 1D.	22
FIGURA 2.9: ESTRUCTURA Y NANOMATERIALES 2D.	23
FIGURA 2.10: ESTRUCTURA Y NANOMATERIALES 3D.	23
FIGURA 2.11: NANOESTRUCTURAS DE CeO_2 . IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB), (A-D) NANO ERIZO, (E) NANOCUBOS, (F) NANOESFERAS, (G) NANOALAMBRES, (H) NANOHOJUELA, (I) NANOPARTÍCULAS.	24
FIGURA 2.12: ESTRUCTURAS DE NANOTUBOS MONOCAPA Y NANOTUBOS MULTICAPA.	26
FIGURA 2.13: ESQUEMA DE CRECIMIENTO DE NANOVARILLAS DE CeO_2 A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 EN ÁCIDOS.	26
FIGURA 2.14: NANOESFERAS.	27
FIGURA 2.15: ESQUEMA DE NANOVARILLAS DE CeO_2 SE TRANSFORMAN EN NANOFLORES DE CeO_2 MEDIANTE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA.	28
FIGURA 2.16: ESQUEMA PARA LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS POR SÍNTESIS HIDROTERMAL.	29
FIGURA 2.16: ESQUEMA DEL MÉTODO SÍNTESIS SOL - GEL PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS.	31
FIGURA 2.18: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA Y LA DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DEL COBRE.	34

FIGURA 2.19: ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL MÉTODO DE DEPOSICIÓN EN FASE LÍQUIDA.	35
FIGURA 2.20: CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.	36
FIGURA 2.21: ESQUEMA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	37
FIGURA 2.22: MICROSCOPÍO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	38
FIGURA 2.23: ESPECTROFOTÓMETRO UV – VIS.	39
FIGURA 3.1: MUESTRAS.	41
FIGURA 3.2: HORNO MICROONDAS.	41
FIGURA 3.3: NITRATO DE CERIO III 1.085 G.	43
FIGURA 3.4: AGITADOR ORBITAL.	43
FIGURA 3.5: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 DOPADO CON GD 44	44
FIGURA 3.6: PARTÍCULAS SÓLIDAS DE CeO_2 DOPADAS CON GD.	44
FIGURA 4.1: IMÁGENES DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO DE (A) PURO CeO_2 , CeO_2 DOPADO CON GD (B) 2.5 %, (C) 5 %, (D) 7.5 %, (E) 10 %, AND (F) 15 % DE GADOLINIO.....	49
FIGURA 4.2: DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE (A) PURO CeO_2 , CeO_2 DOPADO CON GD (B) 2.5 %, (C) 5 %, (D) 7.5 %, (E) 10 %, AND (F) 15 % DE GADOLINIO.....	50
FIGURA 4.3: ANÁLISIS DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDX) ESPECTRO DE (A) PURO CeO_2 , GD DOPADO CON CeO_2 (B) 2.5 %, (C) 5 %, (D) 7.5 %, (E) 10 %, AND (F) 15 % DE GADOLINIO.....	51
FIGURA 4.4: MAPEO DE DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL PARA CeO_2 DOPADO CON GD AL 2,5 %.	53
FIGURA 4.5: MAPEO DE DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL PARA CeO_2 DOPADO CON GD AL 5 %.	53
FIGURA 4.6: MAPEO DE DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL PARA CeO_2 DOPADO CON GD AL 7.5 %.	54
FIGURA 4.7: MAPEO DE DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL PARA CeO_2 DOPADO CON GD AL 10 %.	54
FIGURA 4.8: MAPEO DE DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL PARA CeO_2 DOPADO CON GD AL 15 %.	55

INDICE DE TABLAS

TABLA 2.1: APLICACIONES TÍPICAS DE CeO_2	25
TABLA 2.2: VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MÉTODO SOL-GEL	32
TABLA 2.3: CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE PIROLISIS	33
TABLA 4.1: PORCENTAJE DE DOPADO EXPERIMENTALMENTE Y PESO DE DOPAJE OBSERVADO.	52

RESUMEN

Actualmente, la industria energética está en busca de nuevos métodos innovadores con fuentes de energía renovables que sean lo menos invasivas con el planeta. Es por ello que esta investigación se basa en la síntesis de nanomateriales de cerio dopados con gadolinio para posibles aplicaciones en celdas simétricas de óxidos sólido, estas celdas han recibido gran interés como fuentes de energía, ya que, funcionan de forma limpia, son eficaces y respetuosas con el medio ambiente.

Para llevar a cabo esta investigación realizamos 5 muestras (denominadas; CG0, CG1, CG2, CG3, CG4 y CG5) que contenían 1,085 g de nitrato de cerio II y el dopaje con nitrato de gadolinio II. El dopaje consistió en ir aumentando gradualmente la concentración de gadolinio (0 mM, 2.5 mM, 5 Mm, 7.5 Mm, 10 Mm y 15 Mm) en cada muestra, optimizando la temperatura.

Estas muestras fueron estudiadas en la Universidad de Chile. Donde dichos estudios arrojaron que las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2) fueron preparadas con éxito mediante el proceso de síntesis asistida por horno microondas. La morfología superficial de las partículas fue analizada por microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). En donde se estima que el rango del tamaño de las partículas de CeO_2 puro se encuentra entre 25 a 45 nm y a medida que aumentamos el dopaje con gadolinio el tamaño de las partículas es menor.

ABSTRACT

Currently, the energy industry is looking for new innovative methods with renewable energy sources that are the least invasive with the planet. That is why this research is based on the synthesis of gadolinium-doped cerium nanomaterials for possible applications in solid oxide symmetric cells. These cells have received great interest as energy sources, since they work cleanly, are efficient and respectful with the environment.

To carry out this investigation we carried out 5 samples (named; CG0, CG1, CG2, CG3, CG4 and CG5) containing 1.085 g of cerium II nitrate and doping with gadolinium II nitrate. Doping consisted of gradually increasing the gadolinium concentration (0 mM, 2.5 mM, 5 mM, 7.5 mM, 10 mM and 15 mM) in each sample, optimizing the temperature. These samples were studied at the University of Chile. Where these studies showed that cerium oxide (CeO_2) nanoparticles were successfully prepared through the microwave oven-assisted synthesis process. The surface morphology of the particles was analyzed by field emission scanning electron microscope (FESEM). Where it is estimated that the size range of the pure CeO_2 particles is between 25 to 45 nm and as we increase the doping with gadolinium the size of the particles is smaller.

CAPÍTULO I: MARCO INTRODUCTORIO

1.1 INTRODUCCIÓN

El cerio (Ce) es uno de los elementos de tierras raras más abundantes de la serie de los lantánidos de la corteza terrestre y está presente alrededor de 66 ppm como metal libre y/o formas de óxidos. Exhibe dos valencias Ce^{4+} y Ce^{3+} , en el caso de las nanoestructuras de cerio, la presencia de Ce^{3+} en la superficie de las nanoestructuras influye mucho en las propiedades ópticas relacionadas con las transiciones de banda a banda y en la actividad catalítica.

El uso de materiales basados en CeO_2 como: catalizadores, promotores estructurales y electrónicos de reacciones catalíticas heterogéneas, sólidos conductores de iones de óxido en celdas electroquímicas, fósforo/luminiscencia y absorbentes ultravioleta; se ha estudiado ampliamente durante muchos años. La red de CeO_2 se puede dopar con iones de metales de transición, de almacenamiento y liberación de oxígeno. Se cree que los modificadores más efectivos de la características estructurales y química de la serie son los cationes metálicos con un radio iónico y electronegatividad cercano a los de cerio. Se forma una solución sólida si los radios iónicos son idénticos, según una condición adicional. Como resultado, los elementos de las tierras raras son una sabia elección. De hecho los óxidos de elementos de tierras raras se han utilizado con frecuencia como promotores estructurales o electrónicos para aumentar la actividad selectiva y estabilidad térmica de los catalizadores debido a su paramagnetismo y otras características. Se visualiza un aumento en el número de vacantes de oxígeno en la estructura del cerio al dopar con cationes lantánidos (como Gd^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , $Eu^{3+/2+}$ y $Pr^{4+/3+}$). Esta propiedad aumenta la migración de iones de oxígeno a través del óxido de la red y le da a la sustancias una alta conductividad. La alta solubilidad de los cationes de tierras raras en las estructuras de cerio, teniendo en cuenta las características del estado sólido, puede permitir una concentración elevada de vacantes de oxígenos sin ninguna segregación de fase. El óxido de Cerio (CeO_2) y el cerio dopado es un material electrolítico propuesto para celdas de combustibles de óxidos sólido de temperaturas intermedia (IT-SOFC) que puede funcionar entre 500 y 800 °C.

1.2 OBJETIVO GENERAL.

Desarrollar nanomateriales de cerio dopados con gadolinio y estudiar sus características físicas.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- ❖ Sintetizar nanomateriales de cerio a través de un proceso de síntesis asistido por un horno microondas.
- ❖ Optimización de la concentración de dopaje de gadolinio con cerio.
- ❖ Analizar las características morfológicas de los nanomateriales desarrollados mediante microscopio electrónico de barrido.

1.4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Las pilas de combustible de óxido (SOFC) han recibido un gran interés como fuentes de energía eficaces y respetuosas con el medio ambiente. La capacidad de funcionar con hidrógeno, reformado de hidrocarburo y en algunos casos, combustible de hidrocarburo proporciona directamente a las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) la ventaja de la flexibilidad del combustible. Para proporcionar suficiente conductividad iónica, el zirconio estabilizado con Ytrio estándar (YSZ) en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) requiere una temperatura de operación entre 800 y 1000 °C. Las temperaturas de funcionamiento más altas pueden provocar interacciones no deseadas entre las superficies del ánodo, el electrolito y el cátodo de la celda, la degradación mecánica y térmica, un desequilibrio en la tasa de expansión térmica y el agotamiento de materiales costosos. Por lo tanto, las reducciones de la temperatura de operación permiten el uso de materiales de construcción menos costosos y un sellado más confiable. Entonces a temperaturas intermedias (500°C - 800°C), en lugar de los electrolitos de zirconio estabilizados con Ytrio (YSZ) se deben usar diferentes electrolitos sólidos con mejor conductividad.

Por lo tanto, aquí el desarrollo de nanomateriales de cerio para celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) con características físicas adecuadas es un tema importante, ya que la síntesis y el tratamiento post térmico cambian las características físicas de los materiales electrolíticos. Es importante optimizar los parámetros de reacción, el nivel de dopaje de los iones de metales extraños y el tratamiento térmico posterior.

1.5 HIPÓTESIS.

Es posible que mediante el desarrollo de cerio dopado con gadolinio se formen nanomateriales para aplicaciones en celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) a través de la síntesis y evaluación de las características físicas de los nanomateriales.

1.6 ANTECEDENTES.

El cerio dopado (CeO_2) ha sido ampliamente investigado como material electrolítico potencial para celdas de combustible de óxido sólido de temperaturas intermedias. Sin embargo, dado que el CeO_2 a alta temperatura inicia la conductividad electrónica debido a la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} , no se recomienda el CeO_2 dopado para celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) de alta temperatura. El tipo de estructura de Cerio es la misma de la fluorita con grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ y es un conductor de oxígeno ($\sigma \sim 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 600°C), donde las vacantes de oxígeno ($\text{Vo}\dots$) son el defecto prominente, pero su conductividad iónica se puede mejorar significativamente mediante el dopaje con óxidos trivalentes, lo que hace que el número de las vacantes de oxígeno aumenten significativamente debido a la compensación de cargos.

Los dopantes de gadolinio (Gd) y samario (Sm) (GDC Y SDC respectivamente) se consideran los electrolitos más deseables para las IT-SOFC porque sus radios iónicos son cercanos a los de Ce^{4+} . Esto hace que se formen más vacantes de oxígeno en la red de cerio, lo que provoca distorsión en las redes del huésped y evita la inestabilidad de fase. En comparación con el cerio dopado, las vacantes de oxígeno adicionales normalmente producen una conductividad iónica más alta. El uso de otros elementos como; metales de

tierras raras (Nd, Pr, Er), metales de transición (Co, Fe, Cu) y metales alcalinos (Li, Ca, Ba), como auxiliares de sintetización para gadolinio dopado con óxido de cerio (GDC) que aumenta la conductividad y reducen la sintetización (1600 °C), ha sido sugerida recientemente por investigadores. Sin el uso de auxiliares de sintetización el gadolinio dopado con óxido de cerio (GDC) todavía se considera uno de los electrolitos más prometedores en esta situación.

1.7 JUSTIFICACIÓN.

La morfología, cristalinidad y la microdeformación son factores determinantes para una mejor actividad fotocatalítica de las estructuras de cerio. Desde este punto de vista, la síntesis de nanoestructuras de cerio con morfología bien definida a bajo costo y en menor tiempo de reacción nos ha atraído a conseguir el material deseado con aplicaciones específicas. La aplicación de hornos de microondas comerciales para la síntesis de nanoestructuras tiene ventajas como la formación ultrarrápida de las nanoestructuras, ahorro de energía y tiempo, control económico y versátil sobre la morfología por la variación de la potencia y tiempo de irradiación son las principales condiciones experimentales importantes cuya variación puede resultar en diferentes nanoestructuras morfológicas. (R. Udayabhaskara, 2019)

1.8 ALCANCES.

Esta investigación impulsará el desarrollo de nuevos avances tecnológicos para ser aplicado en celdas simétricas de combustibles de óxidos sólidos.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.

2.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE CERIO (CeO₂)

El óxido de cerio (CeO₂) es un óxido metálico de tierras raras, semiconductor tipo n que tiene una densidad de 7.21 g/cm³ y un band gap de 3.2 a 3.6 eV.

Su versatilidad de aplicaciones es atribuida al alto rendimiento del par redox Ce^{3+}/Ce^{4+} que al ser reversible, puede ceder o aceptar átomos de oxígeno dependiendo de la demanda superficial del mismo, es decir, en condiciones reductoras es capaz de liberar oxígeno de la red mientras que en condiciones oxidantes almacena oxígeno del medio. Esta propiedad es conocida como capacidad de almacenamiento de oxígeno (oxygen storage capacity (OSC)). (Díaz F. , 2018)

2.1.1 MORFOLOGÍA DE CeO_2

En general se conoce que reduciendo el tamaño del cristal se aumenta el área superficial y se cambia la morfología originando sitios borde o de esquinas que resultan potencialmente más reactivos. Se ha reportado que en nanocristales de $CeO_2 < 10$ nm se observa un incremento notable de sus propiedades redox. (Gómez, González, Arenas, & Díaz, 2006)

2.1.2 ORIENTACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE CeO_2 .

El óxido de cerio (CeO_2) cristaliza en una red cúbica tipo fluorite entre temperatura ambiente y punto de fusión (2600 °C aprox.) como se puede observar en la figura 2.1. Incluso la estructura fluorita se encuentra un poco abierta, la conductividad iónica en cerio puro es relativamente baja. Para incrementar la conductividad, los cationes del Ce^{4+} tienen que ser sustituidos con cationes aliovalentes para incrementar el número de vacantes de oxígeno. (Mendoza, 2016)

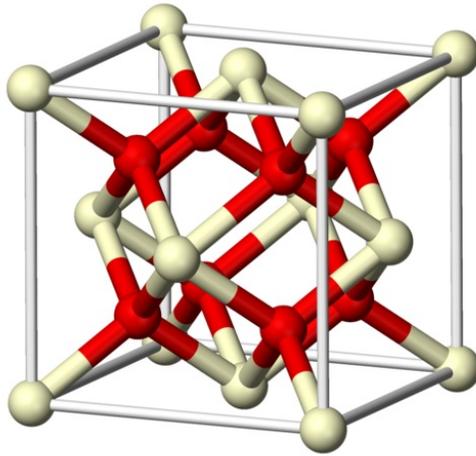


Figura 2.1: Estructura cristalina de óxido de cerio (IV), las esferas rojas representan los iones O^{2-} y las esferas blancas los iones de Ce^{4+} .

2.2 PROPIEDADES ÓPTICAS

Se relacionan con la interrelación entre un material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas de energía, conocidas como fotones. Estas radiaciones pueden tener características que entren en el espectro de luz visible, o ser invisibles para el ojo humano, como es el caso de la región por debajo de 400 nm que inicia con la región ultravioleta o por sobre los 700 nm donde inicia la región del infrarrojo. (Barrera, 2010)

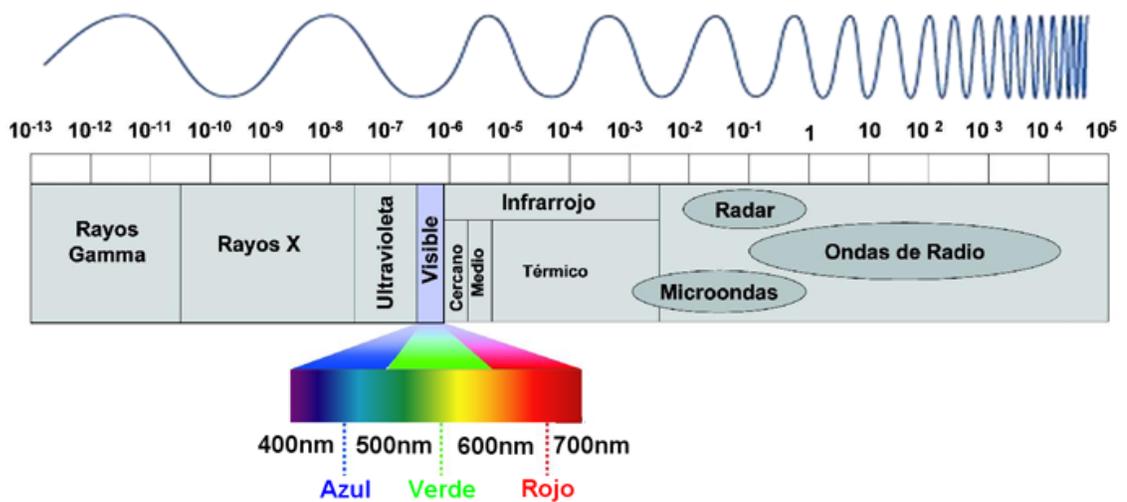


Figura 2.2: Espectro de radiación electromagnética.

2.2.1 BANDA PROHIBIDA

Se denomina banda prohibida a un intervalo de energía donde no se presentan portadores de carga disponibles, es una zona que separa la banda de conducción de la de valencia, y su magnitud o tamaño depende del tipo de material que sea. Esta banda representa la energía que necesita un electro para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. (Díaz S. , s.f.)

El CeO_2 tiene una banda prohibida que se puede observar en la figura 2.3, oscila entre 2.9 y 3.2 e.V, este valor depende del tamaño y la morfología de las partículas. (López, 2016)



Figura 2.3: Representación de las bandas de un material.

2.2.2 BANDA DE VALENCIA

Una banda de valencia es el nivel más alto de los intervalos de energías electrónicas que se encuentra ocupado por electrones en el cero absoluto.

La baja conductividad eléctrica de semiconductores y aislantes se debe a las propiedades de la banda de valencia. Se da la circunstancia de que el número de electrones es exactamente el mismo que el número de estados disponibles en la banda de valencia. En la banda prohibida, evidentemente, no hay estados electrónicos disponibles. Esto significa que cuando se aplica un campo eléctrico los electrones no pueden incrementar su energía

(es decir, no pueden ser acelerados) al no haber estados disponibles donde puedan moverse más rápidamente de lo que ya lo hacen. (Díaz S. , s.f.)

2.2.3 BANDA DE CONDUCCIÓN

En semiconductores y aislantes, la banda de conducción es el intervalo de energías electrónicas que, estando por encima de la banda de valencias, permite a los electrones sufrir aleaciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas. Los electrones de un semiconductor pueden alcanzar esta banda cuando reciben suficiente energía, generalmente debido a la excitación térmica. (Díaz S. , s.f.)

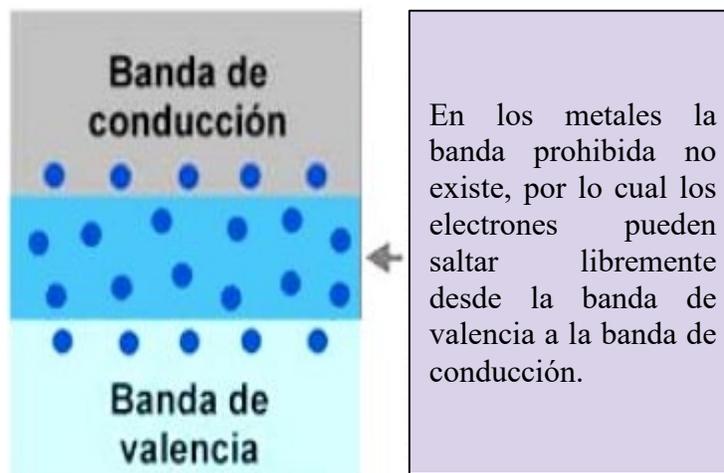


Figura 2.4: Elementos metálicos en las bandas de energías.

2.2.4 BANDA DE ABSORCIÓN

Es un rango de longitudes de onda en el espectro electromagnético que pueden excitar una transición particular en una sustancia. Dado que las transiciones energéticas pueden tener lugar en ambas direcciones, muchas bandas de absorción también pueden actuar como banda de emisión. (Chemeurope, s.f.)

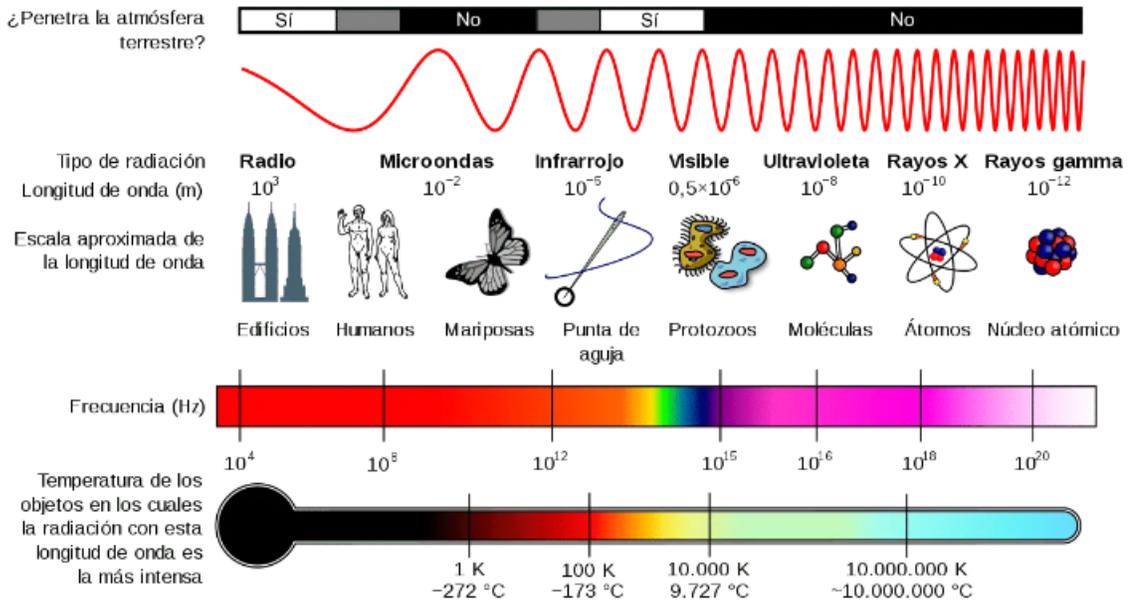


Figura 2.5: Esquema de espectro electromagnético, donde se muestra tipo de radiación según su longitud de onda, escala aprox. de la longitud de onda, frecuencia (Hz), y temperatura de los objetos en los que incide la radiación.

2.3 PROPIEDADES DIELECTRICAS

Las propiedades dieléctricas son parámetros que determinan el acoplamiento y la distribución de la energía electromagnética durante la exposición de un material a ondas de microondas o radiofrecuencia. Se han utilizado como métodos no destructivos para determinar la humedad y la densidad de granos y alimentos granulados.

2.4 NANOTECNOLOGÍA

La palabra nanotecnología es usada para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de la nanoescala, esta dimensión logra que moléculas y átomos puedan ser trabajados y manipulados. Para comprender el potencial de esta tecnología, es clave tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas cambian a escala nanométrica. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, presentan un comportamiento diferente en sistemas nanométricos en comparación a los

mismos materiales a mayor escala. Los nanomateriales pueden ser definidos como aquellos materiales con un tamaño menor a 100 nanómetros en una de sus dimensiones. Existen diversos métodos de síntesis que se pueden aplicar para obtener nanoestructuras y estos suelen estar agrupados en dos categorías muy generales: “bottom-up” y “top-down”. En la primera categoría se parte de los átomos y/o moléculas adecuadas, para que mediante procesos químicos se de lugar a la formación de nanoestructuras específicas; en la segunda categoría se parte del material bulk (bulto), el cual mediante procesos de alta energía se reducen sus dimensiones hasta alcanzar la escala nanométrica. (Andrés Frez Barraza, 2021)

2.5 NANOMATERIALES

Los nanomateriales son materiales que contienen partículas con una o más dimensiones a nanoescala, es decir, desde aproximadamente un nanómetro a 100 nanómetros, en la figura 2.6 se puede observar una escala comparativa de tamaños de distintas estructuras.

Los nanomateriales se pueden presentar de forma natural, por ejemplo las cenizas generadas por un volcán, o como subproducto no intencionado de un proceso industrial, por ejemplo los humos de soldadura o los productos de combustión, denominándose en estos casos nanomateriales incidentales o accidentales, tradicionalmente conocidos como partículas ultrafinas. (INSHT, 2015)

Los nanomateriales presentan áreas específicas y energías superficiales muy grandes, lo que incrementa su reactividad y fomenta la aparición de propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que no se encuentran en sus contrapartes microscópicas.

La fabricación de nanomateriales ha tenido gran auge en las últimas décadas debido a las potenciales aplicaciones de estos materiales en diversos sectores como la catálisis, el transporte de fluidos, control de contaminantes y generación de energía. (Díaz F. , 2018)

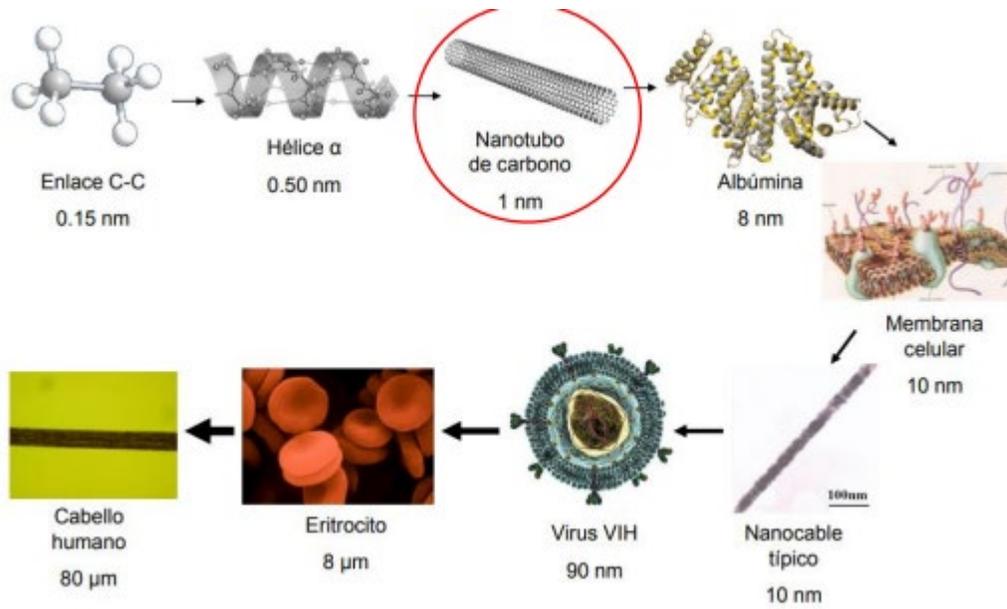


Figura 2.6: Escala comparativa de tamaños de diversas estructuras.

2.5.1 SISTEMAS DE NANOMATERIALES 0D

Una estructura 0D es el bloque de construcción más simple que se puede utilizar para el diseño de los nanomateriales. En este caso las tres dimensiones están en régimen nanométrico y tienen un diámetro inferior a 100 nm. A este grupo corresponden las nanopartículas, nanocristales, y nanoclusters. La siguiente figura muestra ejemplos de estructuras 0D (Díaz F. , 2018)

<p>Cero-dimensional (0D)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Fullerenos - Partículas coloidales - Puntos cuánticos (Qdots) - Nanoclusters - Nanopartículas de Au y Ag
---	--

Figura 2.7: Estructura y nanomateriales 0D.

2.5.2 SISTEMAS DE NANOMATERIALES 1D

También conocidas como estructuras cuasi unidimensionales, tienen una longitud variable conservando dos dimensiones (altura y anchura) como se muestra en la figura 2.8, pero en régimen de nanómetros, están confinados en una dimensión en capas o estructuras laminadas, entre los ejemplos más conocidos se encuentran los nanoalambres, nanobarras y nanotubos. (Díaz F. , 2018)

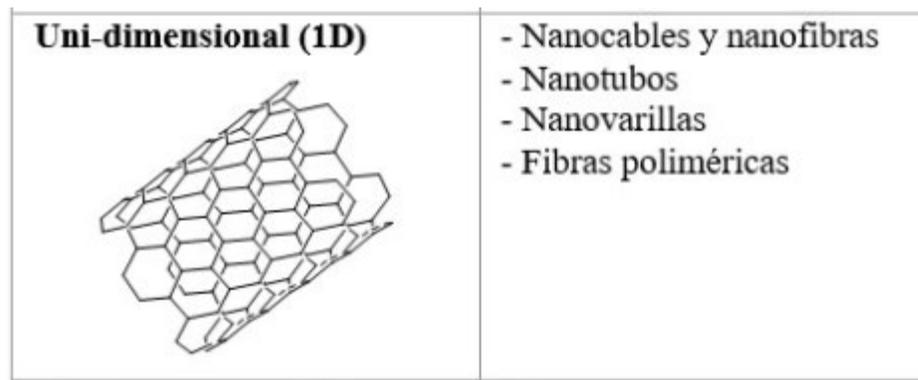


Figura 2.8: Estructura y nanomateriales 1D.

2.5.3 SISTEMAS DE NANOMATERIALES 2D

Se define como aquel que puede ser aislado independientemente de la superficie y que consta de láminas de espesor monoatómico suspendidas. En esta definición se pueden incluir también aquellos materiales con varios átomos de espesor (menos de 10 nanómetros (nm)), como por ejemplo dentro de los más destacables se encuentra el grafeno. (Díaz F. , 2018)

<p>Bi-dimensional (2D)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Monocapas - Nanorecubrimiento - Películas poliméricas (nano) - Superficies espesor <100nm - Películas multicapa
---	--

Figura 2.9: Estructura y nanomateriales 2D.

2.5.4 SISTEMAS DE NANOMATERIALES 3D

Poseen un tamaño global en el rango no nanométrico, pero que muestran características nanométricas que resultan de la disposición periódica y ensamblaje de bloques de construcción de tamaño nanométrico. Estas estructuras están compuestas típicamente de cristalitos equiaxiales. (Díaz F. , 2018)

<p>Tri-dimensional (3D)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> -Materiales nanoestructurales - Policristales - Nanobolas - Nanobobinas - Nanoflores
--	--

Figura 2.10: Estructura y nanomateriales 3D.

2.6 NANOCOMPUESTOS

Un nanocompuesto es un material artificial diseñado para mejorar el rendimiento en una variedad de aplicaciones únicas; estructurales, funcionales o cosméticas. Como ocurre con otros compuestos, el nanocompuesto incluye un medio base o matriz, compuesto de plástico, metal o cerámica combinado con nanopartículas en suspensión. (Spiegato, 2022)

2.7 NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE CERIO (CeO₂)

Con la tendencia creciente hacia la fabricación de nanomateriales cada vez más investigaciones se han centrado en las nanoestructuras de CeO₂ en formas de cubos, esferas, cristales, varillas, cables, discos, placas, tubos, pirámides, torres, flores y estructuras huecas, porosas, jerárquicas y monolíticas. En la siguiente figura se muestran algunas de las nanoestructuras de CeO₂ observadas bajo un microscopio electrónico de barrido.

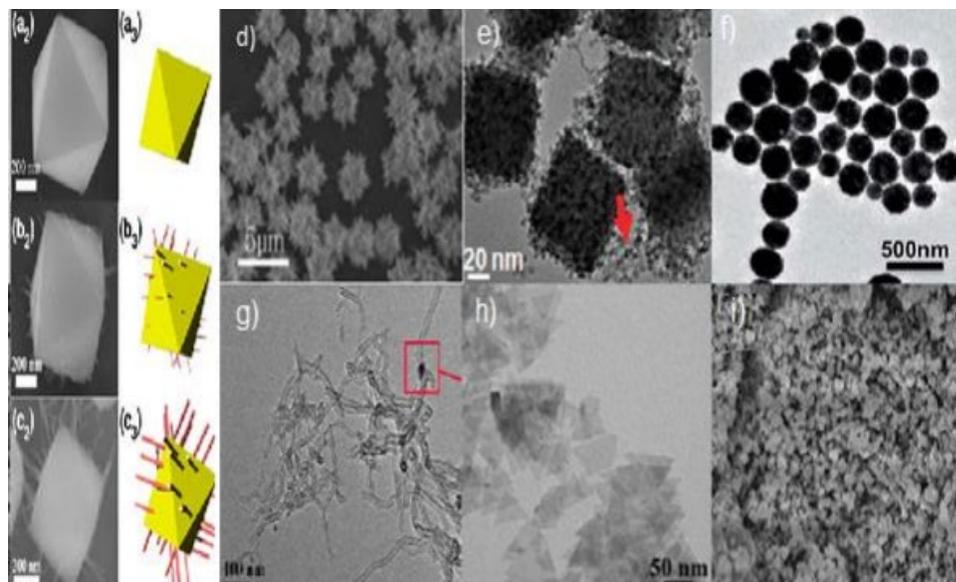


Figura 2.11: Nanoestructuras de CeO₂. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), (a-d) nano erizo, (e) nanocubos, (f) nanoesferas, (g) nanoalambres, (h) nanojoya, (i) nanopartículas.

El progreso significativo en la fabricación de materiales nanoestructurados a base de cerio, se debe a las propiedades que posee a su vez potencializan sus aplicaciones tales como; blanqueador ultravioleta, sistemas de control de emisión de contaminantes en vehículos, celdas de combustible de óxidos sólidos, catalizadores, cosméticos con protección solar, compuertas de celdas solares para dispositivos semiconductores de óxido-metal, materiales de pulido, entre otros. (Díaz F. , 2018)

Tabla 2.1: Aplicaciones típicas de CeO₂.

Nanoestructuras	Aplicaciones
Partículas	<ul style="list-style-type: none">- Catálisis- Fotocatálisis- Electrocatálisis- Magnéticas- Ópticas- Antibacterial
Cubos	<ul style="list-style-type: none">- Catálisis- Fotocatálisis- Ópticas
Esferas	<ul style="list-style-type: none">- Catálisis- Fotocatálisis- Magnéticas
Hojas	<ul style="list-style-type: none">- Catálisis- Antibacterial
Tubos	<ul style="list-style-type: none">- Catálisis- Fotocatálisis- Ópticas- Magnéticas

2.8 NANOTUBOS

Los nanotubos se componen de una o varias láminas del material, enrolladas sobre sí mismas, como muestra la fig. 2.12. Algunos nanotubos están cerrados por media esfera de fullerenes, y otros no están cerrados. Existen nanotubos monocapa (un solo tubo) y multicapa (varios tubos metidos uno dentro de otro).

Los nanotubos tienen un diámetro de unos nanómetros y, sin embargo, su longitud puede ser de hasta milímetro, por lo que dispone de una relación longitud: anchura tremendamente alta y hasta ahora sin precedentes. (Euroresidentes, 2018)

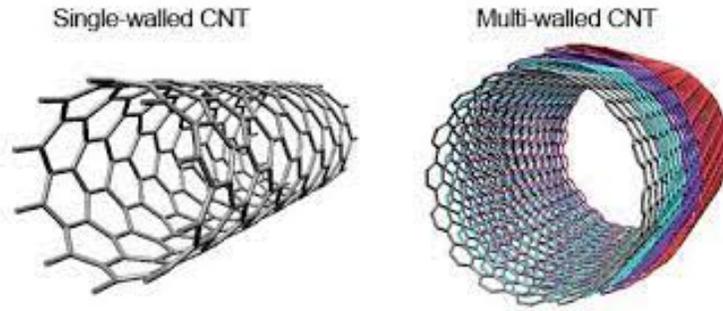


Figura 2.12: Estructuras de nanotubos monocapa y nanotubos multicapa.

2.9 NANOVARILLAS

Estas estructuras tienen tamaños típicamente menores que la longitud de las ondas electromagnéticas que constituyen la luz. Además, su longitud es mucho mayor que su anchura y están fabricadas con metales nobles como la plata o el oro. En la mayoría de los casos, las nanovarillas se diseñan de forma tal que la longitud de onda de interés actúe en su modo fundamental (el de más baja energía), también llamado de media onda o dipolar. Las nanovarillas tienen aplicaciones en técnicas de imagen en sistemas biológicos, siendo utilizadas como sondas locales. También constituyen un análogo a altas frecuencias de las antenas clásicas que operan en frecuencia de radio, presentes como componentes en aparatos de telefonía móvil y ordenadores, por ejemplo. (R. Paniagua Domínguez, 2014)

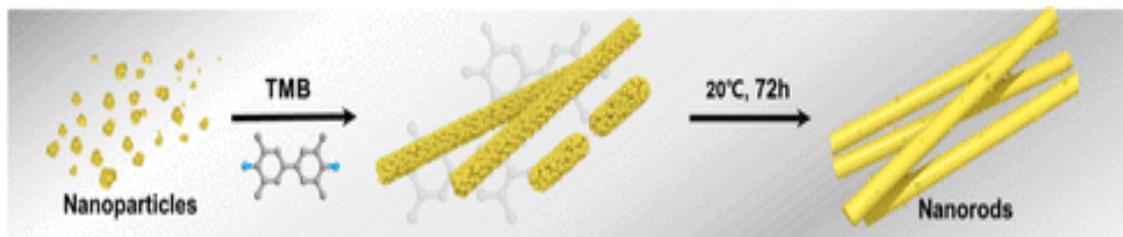


Figura 2.13: Esquema de crecimiento de nanovarillas de CeO_2 a partir de nanopartículas de CeO_2 en ácidos.

2.10 NANOESFERAS

Las nanoesferas son las partículas esféricas en los rangos de matriz polimérica de aproximadamente 10 a 200 nm de diámetro. Estos vehículos nanoescalares amorfos o cristalinos se pueden clasificar en nanoesferas biodegradables o no biodegradables. (Gioffre, 2020)

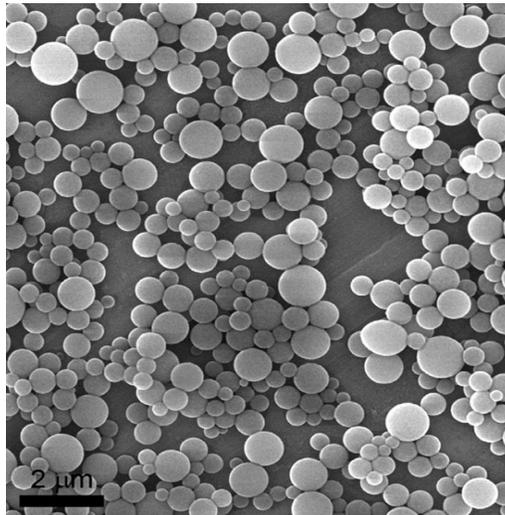


Figura 2.14: Nanoesferas.

2.11 NANOFLOR

Estas estructuras nanométricas poseen una alta capacidad de conducción debido a su diseño y características, por lo que promete convertirse en uno de los principales elementos para la próxima generación de dispositivos de almacenamiento de energía solar en sistemas fotovoltaicos. (Notimex, 2012)

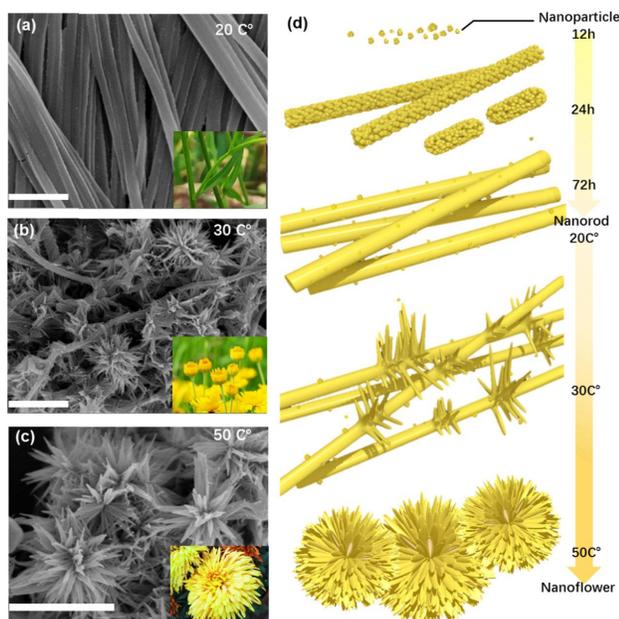


Figura 2.15: Esquema de nanovarillas de CeO₂ se transforman en nanoflores de CeO₂ mediante la variación de la temperatura.

2.12 SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE CERIO (CeO₂)

En la actualidad existen diferentes técnicas para preparar nanoestructuras de óxido de cerio con diferentes formas y tamaños. Los métodos de síntesis más utilizados se basan en el principio “wet-chemistry”, ya que permiten obtener nanoestructuras de óxidos de cerio estables en medios orgánicos y acuosos, controlando la morfología y tamaño.

Entre las técnicas más usadas se encuentran la síntesis hidrotérmal/solvotérmal, descomposición química en fase vapor (CVD), pirólisis, sol-gel, síntesis capa por capa, deposición en fase líquida (LPD), calentamiento asistido por microondas y descomposición electroquímica. (Díaz F. , 2018)

2.12.1 MICELAS INVERSAS

Las micelas inversas son agregados que se obtienen cuando se disuelve un surfactante en un solvente orgánico de baja polaridad. Estos sistemas organizados son capaces de disolver una cantidad apreciable de agua en su interior y por ello poseen numerosas aplicaciones.

2.12.2 COPRECIPITACIÓN

La coprecipitación es la precipitación de un sólido que arrastra consigo especies que normalmente son solubles y son llevados dentro del sólido o en su superficie mientras este se precipita. La precipitación es una técnica en la que se utiliza un agente precipitante, el cual se debe agregar lentamente en toda la disolución en donde se encuentra el analito, con el fin de producir un precipitado (sólido insoluble) denso y de fácil filtrado. (Valero, 2022)

2.12.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL

El proceso de síntesis hidrotérmal se refiere a la ocurrencia de reacciones heterogéneas en un medio acuoso, esto por arriba de 100 °C y 1 bar de presión. Esta última condición puede variar dependiendo del solvente que se utilice. Este método consiste en colocar un líquido (generalmente agua) en una autoclave y calentarlo por encima de su punto de ebullición, lo cual genera una presión superior a la atmosférica. De esta manera se logra disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. (Díaz F. , 2018)

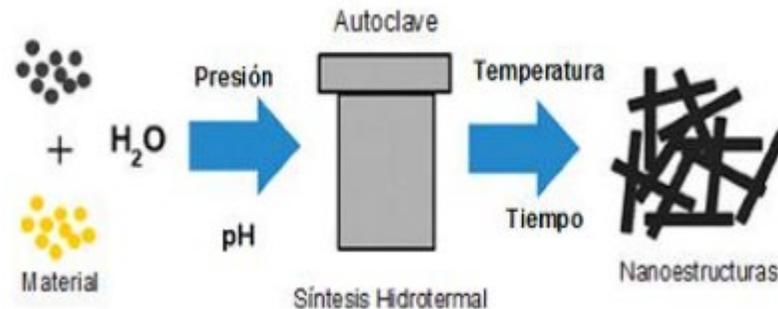


Figura 2.16: Esquema para la obtención de nanoestructuras por síntesis hidrotérmal.

Las ventajas del método hidrotérmal es la capacidad de crear fases cristalinas que no son estables en el punto de fusión. El método es particularmente adecuado para el crecimiento de cristales grandes, manteniendo un adecuado control sobre su composición. Las desventajas del método son la necesidad de usar autoclaves que son costosas y no poder observar el crecimiento del cristal. (Díaz F. , 2018)

2.12.4 SÍNTESIS SOLVOTERMAL

El método solvo-térmico es conocido por ser un proceso simple en condiciones medias de operación y con un buen rendimiento en la producción de materiales. Este procedimiento es llevado a cabo en solución acuosa sin plantillas de auto embalaje pudiendo obtener nanomateriales de diferentes tamaños variando las concentraciones. La síntesis solvo-térmica es un método en el cual las reacciones ocurren en un medio acuoso u orgánico a bajas temperaturas (250 °C como promedio) y presiones generadas por el mismo medio, este método tiene la ventaja de solucionar algunos problemas que encontramos en otras síntesis como en la sol-gel. El desarrollo solvo-térmico ofrece nanocristales monodispersos con un tamaño de grano pequeño y una superficie específica alta, maximizando el rendimiento en muchas aplicaciones.

Este rendimiento va a depender de las siguientes consideraciones:

- a. De inyectar primero una solución precursora directamente en un reactor de bomba precalentado, que no solo garantiza una rápida nucleación (por lo tanto, partículas más pequeñas) sino que también minimiza la cantidad de tiempo y equipo necesarios para cada reacción.
- b. Para promover aún más los tamaños de grano fino a grandes áreas de superficie, la reacción se realiza a temperaturas relativamente bajas (140 °C - 300 °C) utilizando tiempos de reacción cortos con el fin de minimizar el crecimiento del grano a través de la maduración de Ostwald.
- c. A más de estos parámetros se adoptan condiciones casi neutras para fomentar la formación exclusiva en el medio de reacción creando así un ambiente ácido.

2.12.5 PROCESO SOL-GEL

El método sol -gel es un proceso químico en fase húmeda que es muy utilizado en la fabricación de nanomateriales. El principio se basa en una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros, que a través de reacciones de hidrólisis y policondensación forman una dispersión parcial coloidal y luego de una polimerización letal forma un gel.

La deshidratación parcial de dicho gel forma un residuo sólido elástico al que se le denomina xerogel, a través de un tratamiento térmico en flujo de gas se obtiene el material nanoestructurado final. (Díaz F. , 2018)

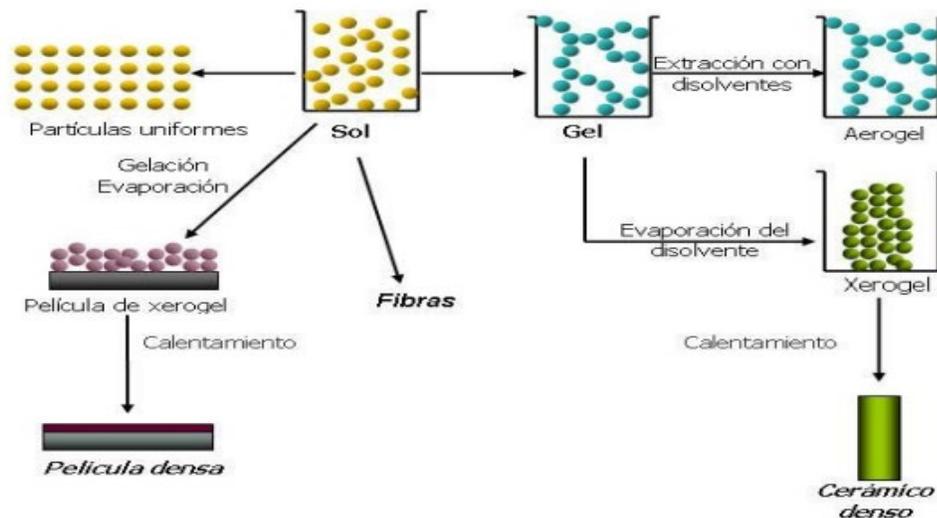


Figura 2.16: Esquema del método síntesis sol - gel para la obtención de materiales nanoestructurados.

Este proceso permite fabricar materiales amorfos y policristalinos, sus principales aplicaciones son; la fabricación de componentes ópticos, preformas de fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, supercondensadores, guías de onda, nanopartículas y celdas solares, entre otros. (Díaz F. , 2018)

Tabla 1.2: Ventajas y desventajas del método sol-gel.

Ventajas	Desventajas
Mayor homogeneidad y pureza de los productos. Bajas temperaturas de preparación. Formación de fases cristalinas a partir de los nuevos materiales amorfos. Mejores productos cristalinos a partir de las propiedades especiales de los geles Posibilidad de dopado controlado homogéneo	Costo elevado de los precursores. Procesos largos de síntesis.

2.12.6 PIRÓLISIS

La pirólisis es una descomposición térmica que ocurre en ausencia de oxígeno. La pirólisis siempre es el primer paso en los procesos de combustión y gasificación, seguido de una oxidación total o parcial de los productos primarios.

Este proceso tiene tres etapas; la dosificación y alimentación de la materia prima, la transformación de la masa orgánica y finalmente la obtención y separación de los productos (coque, bio-aceite y gas). (Klug, 2012)

Tabla 2.3: Clasificación de los procesos de pirólisis

Tipo de pirólisis	Rango de Temperatura (°C)	Tiempo de residencia
Pirólisis rápida	500	1 seg
Pirólisis intermedia	500	10-20 seg
Pirólisis lenta (carbonización)	400	Tiempo prolongado

2.12.7 MÉTODO ELECTROQUÍMICO

La deposición electroquímica es un proceso por lo cual las partículas dispersas en un baño de electrolitos que contiene el ion metálico deseado o complejo químico son depositadas sobre la superficie de un sustrato conductor por un proceso de electrólisis. Para llevar a cabo el proceso es necesario el uso de una celda electrolítica, que consta de dos conductores eléctricos también llamados electrodos, uno de ellos con cargas positiva y otra negativa, conectados a una fuente separados y sumergidos en el baño electrolítico. En la celda electrolítica una sustancia del electrolito o la superficie del electrodo se transforman químicamente y forman un recubrimiento adherente sobre la superficie del electrodo. (Díaz F. , 2018)

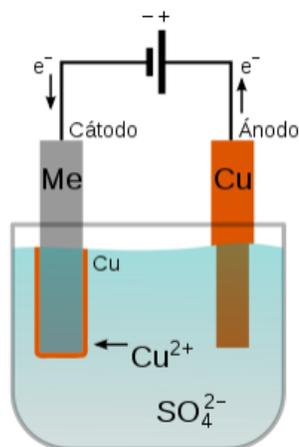


Figura 2.18: Esquema representativo de una celda electrolítica y la deposición electroquímica del cobre.

2.12.8 MÉTODO SONO-QUÍMICO

La sonoquímica utiliza el ultrasonido para crear reacciones químicas producidas por la propagación de este en el medio, es decir, activa o desarrolla las reacciones químicas a través de energía acústica, debido a que se puede generar la ruptura de enlaces y se genera el cambio de algunas propiedades que el compuesto original no poseía. Se utiliza una fuente de energía de ultrasonido, la cual crea ondas que actúan sobre determinado líquido, generando miles de pequeñas burbujas.

El uso del ultrasonido en química (sonoquímica) proporciona una metodología con un amplio potencial; los efectos del ultrasonido sobre las reacciones químicas son debido a la cavitación, un proceso físico de creación, crecimiento e implosión de cavidades gaseosas en el líquido irradiado. La cavitación induce temperaturas altas y presiones locales muy altas, estas condiciones favorecen las reacciones químicas. La sonoquímica ha sido resultado de buscar el perfeccionamiento de métodos tradicionales, tales mejoras son los tiempos de reacción y el rendimiento de los productos; de la misma manera se disminuyen las cantidades de disolventes peligrosos y el consumo.

Con la sonoquímica se ha logrado sintetizar partículas de tamaño mucho menor y una mayor área superficial, comparado con otros métodos. (Terán, 2015)

2.12.9 QUÍMICA HÚMEDA

La química húmeda o también conocida como deposición en baño químico, es un método que consiste en el depósito de un óxido hidratado o de un hidróxido sobre la superficie de un soporte.

El soporte se encuentra inmerso en una solución acuosa que contiene una especie precursora, la cual se hidroliza lentamente hasta producir una solución sobresaturada del óxido deseado que luego se precipita en la superficie del soporte.

Posteriormente a la etapa de precipitación, la mezcla se filtra y se somete a tratamiento térmico en atmósfera de aire, este tratamiento va a depender de la especie química depositada y el estado de oxidación deseado del material final. (Díaz F. , 2018)

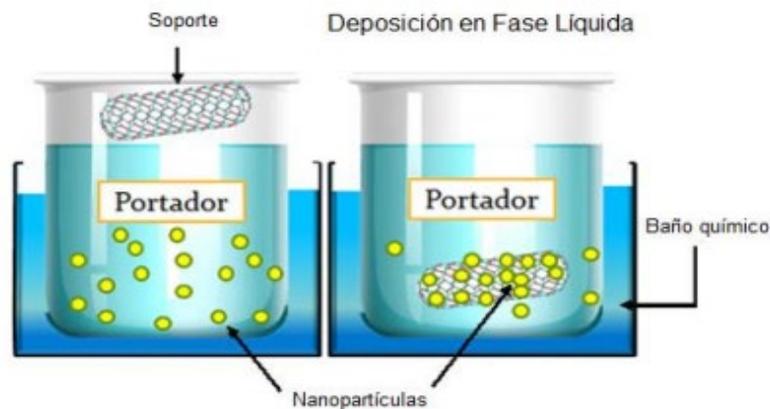


Figura 2.19: Esquema representativo del método de deposición en fase líquida.

2.13 CELDAS SIMÉTRICAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Las celdas de óxido sólido (SOFC) están compuestas por un electrodo conocido como cátodo donde se lleva a cabo la reducción de oxígeno, un electrolito iónico y un electrolito de gas como ánodo. En el cátodo o en el ánodo, el gas es transportado al electrolito donde es absorbido, disociado y ionizado. La fuerza motriz para la difusión iónica a través del electrolito es el diferencial de presión parcial del oxígeno entre las atmósferas catódicas y anódicas. Los gases absorbidos en el electrolito reaccionan con los iones conductores y se generan gases debido a esta reacción.

Estas celdas pueden operar con un mínimo de impurezas ya que su temperatura de operación es muy elevada, alrededor de los 700 °C - 1000 °C.

En la Fig. (20) se muestra un esquema de una celda de combustible de óxido sólido, donde es posible observar que la celda consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo que deben de ser poroso, los cuales se encuentran separados por un electrolito cerámico denso, que es un conductor iónico a las temperaturas de trabajo. La función del electrolito es la de transportar los iones entre los dos electrodos y debe ser denso e impermeable para impedir el paso de gas. (Muñiz, 2016)

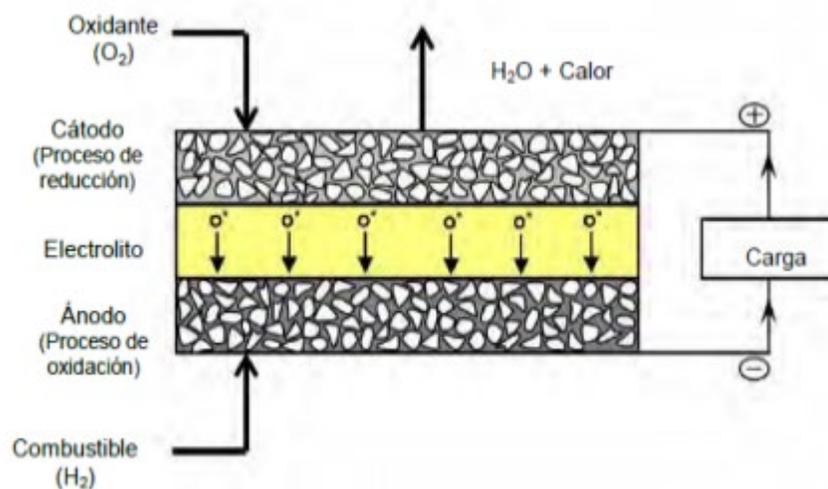


Figura 2.20: Celda de combustible de óxido sólido.

2.14 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica de análisis en el laboratorio que entrega la información al hacer incidir rayos X monocromáticos a través de una muestra cristalina, los aspectos que la difracción de rayos X, como la longitud de onda incidente y el ángulo de dispersión, corresponden a la ley de Bragg, dicha técnica es muy utilizada en el estudio de estructuras cristalinas, ya que, es bastante confiable y precisa en sus resultados. El único límite que presenta, es que está delimitada únicamente a muestras cristalinas, por lo que no puede ser aplicada a otro tipo de soluciones biológicas, gases o sistemas amorfos. (Andrés Frez Barraza, 2021)

En el siguiente esquema podemos observar como un haz de rayos X de una determinada longitud de onda atraviesa una sustancia cristalina y se produce la difracción de haces. La información estructural sobre el cristal viene dada en el patrón de difracción que se registra.

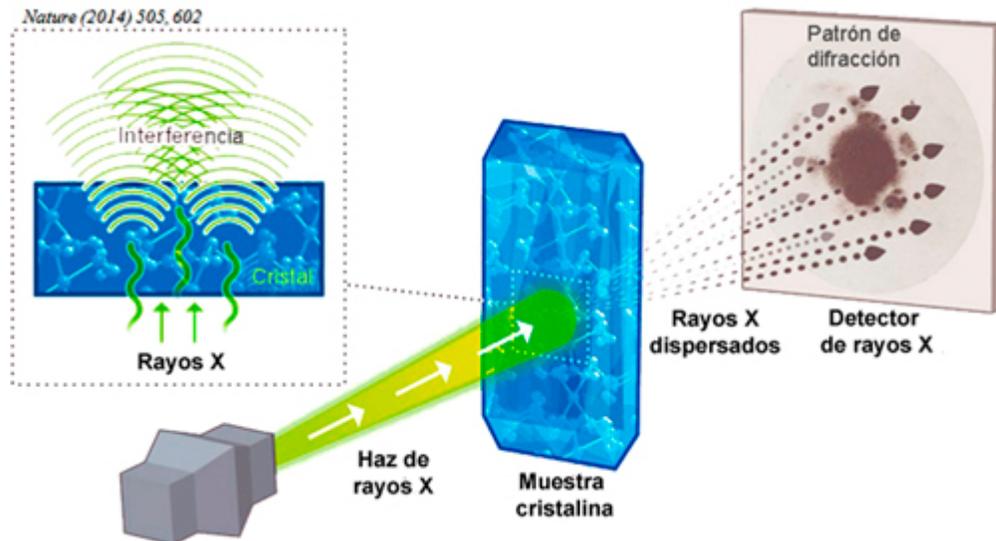


Figura 2.21: Esquema de difracción de rayos X.

2.15 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido consiste en barrer el haz de electrones sobre un área del tamaño que deseamos, mientras tanto en un monitor se visualiza la información seleccionada y así se provee información morfológica como topográfico referente a la superficie de los sólidos que son generalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies. Un análisis por microscopía electrónica es frecuentemente la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido, las ventajas de este análisis es que proporciona imágenes a alta resolución, se puede estudiar una gran profundidad del campo y tiene una sencilla preparación de las muestras.



Figura 2.22: Microscopio electrónico de barrido.

2.16 ESPECTROFOTOMETRÍA UV – VIS

La espectrofotometría de absorción molecular ultraviolet o también llamado espectrofotometría UV – VIS es muy utilizado en el campo de la química analítica ya que permite determinar la concentración de un compuesto en solución utilizando la radiación electromagnética (luz) de las regiones visibles, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Desde el punto de vista operativo, lo primero que tenemos que hacer es seleccionar la fuente de luz y longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Hay espectrofotómetros de un solo haz (es decir, una sola celdilla para alojar la cubeta con la muestra); y de doble haz (con dos celdillas para dos cubetas).



Figura 2.23: Espectrofotómetro UV – VIS.

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.

3.1 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

Reactivos utilizados:

- Nitrato de cerio III hexahidratado, 99,5%.
- Nitrato de gadolinio III hexahidratado.
- Sodio hidróxido (Pellets)

Materiales utilizados:

- Papel mantequilla.
- Vasos de precipitado.
- Embudo.
- Papel filtro.
- Soporte universal.
- Espátulas.
- Cápsula Petri vidrio.
- Piseta.
- Cubeta de porcelana.
- Termómetro digital.
- Test Ph.

Equipos utilizados:

- Balanza analítica.
- Agitador orbital.
- Horno microondas.
- Horno.
- Difractómetro de rayos X.
- Microscopio electrónico de barrido.
- Espectrofotómetro UV- VIS.

3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRA

Para llevar a cabo esta investigación se realizaron 5 muestras con 1,085 g de nitrato de cerio III dopado con nitrato de gadolinio III, variando la cantidad de este último. Las muestras se denominaron CG0, CG1, CG2, CG3, CG4 y CG5.



Figura 3.1: Muestras.

Para realizar la síntesis de estos reactivos se utilizó un horno microondas marca Nex, modelo MWO-DG2000, frecuencia 2450 MHz, con una potencia de entrada de 1150 W y una potencia de salida de 700 W.



Figura 3.2: Horno microondas.

3.3 PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS

3.3.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG0

Para realizar esta muestra se peso 1,085 g de nitrato de cerio III con una concentración de 50 mM, luego se tranvaso a un vaso de precipitado de 250 ml y se disolvieron en 50 ml de agua destilada.

Se puso el vaso de precipitado en el agitador orbital durante 10 a 15 minutos con 152 rev/min hasta que la mezcla fuera homogénea, se le agregaron 5 pellets de sodio hidroxilo para obtener pH 14.

Luego de confirmar que la mezcla tuviera pH 14, se llevó el vaso de precipitado con la solución al horno microondas durante 30 seg con intervalos de pausa de 2 minutos, se realizó esta secuencia durante 4 minutos (sin contar los intervalos de pausa).

Posteriormente se realizó el lavado de la solución de 8 a 10 veces para eliminar sales y residuos, en este punto necesitamos obtener un pH 7.

Filtramos la solución con un embudo y papel filtro. Una vez ya filtrada la solución llevamos al horno el material sólido para ser secado durante 2 horas a 90 °C. Pasadas las 2 horas traspasamos las partículas sólidas a una cubeta de porcelana para continuar el secado durante 2 horas más, pero a 200 °C.

Una vez ya secado el material tomamos la muestra, la rotulamos con su nombre correspondiente y la sellamos bien.

3.3.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG1

Para realizar esta muestra se peso 1,085 g de nitrato de cerio III con una concentración de 50 mM, también se pesaron 56,42 mg de nitrato de gadolinio III con una concentración de 2,5 mM, ambos reactivos se juntaron en un vaso de precipitado de 250 ml y se disolvieron en 50 ml de agua destilada.



Figura 3.3: Nitrato de cerio III 1.085 g.

Se puso el vaso de precipitado en el agitador orbital durante 10 a 15 minutos con 152 rev/min hasta que la mezcla fuera homogénea, se le agregaron 5 pellets de sodio hidroxilo para obtener pH 14.



Figura 3.4: Agitador orbital.

Luego de confirmar que la mezcla tuviera pH 14, se llevó el vaso de precipitado con la solución al horno microondas durante 30 seg con intervalos de pausa de 2 minutos, se realizó esta secuencia durante 4 minutos (sin contar los intervalos de pausa).

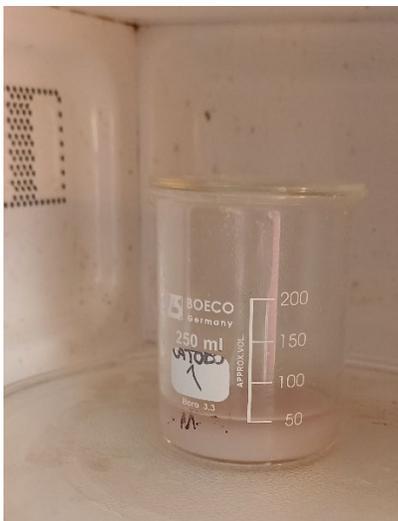


Figura 3.5: Síntesis de nanopartículas de CeO_2 dopado con Gd

Posteriormente se realizó el lavado de la solución de 8 a 10 veces para eliminar sales y residuos, en este punto necesitamos obtener un pH 7.

Filtramos la solución con un embudo y papel filtro. Una vez ya filtrada la solución llevamos al horno el material sólido para ser secado durante 2 horas a $90\text{ }^\circ\text{C}$. Pasadas las 2 horas traspasamos las partículas sólidas a una cubeta de porcelana para continuar el secado durante 2 horas más, pero a $200\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 3.6: Partículas sólidas de CeO_2 dopadas con Gd.

Una vez ya secado el material tomamos la muestra, la rotulamos con su nombre correspondiente y la sellamos bien.

3.3.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG2

Para realizar esta muestra se peso 1,085 g de nitrato de cerio III con una concentración de 50 mM, también se pesaron 112,84 mg de nitrato de gadolinio III con una concentración de 5 mM, ambos reactivos se juntaron en un vaso de precipitado de 250 ml y se disolvieron en 50 ml de agua destilada.

Se puso el vaso de precipitado en el agitador orbital durante 10 a 15 minutos con 152 rev/min hasta que la mezcla fuera homogénea, se le agregaron 5 pellets de sodio hidroxilo para obtener pH 14.

Luego de confirmar que la mezcla tuviera pH 14, se llevó el vaso de precipitado con la solución al horno microondas durante 30 seg con intervalos de pausa de 2 minutos, se realizó esta secuencia durante 4 minutos (sin contar los intervalos de pausa).

Posteriormente se realizó el lavado de la solución de 8 a 10 veces para eliminar sales y residuos, en este punto necesitamos obtener un pH 7.

Filtramos la solución con un embudo y papel filtro. Una vez ya filtrada la solución llevamos al horno el material sólido para ser secado durante 2 horas a 90 °C. Pasadas las 2 horas traspasamos las partículas sólidas a una cubeta de porcelana para continuar el secado durante 2 horas más, pero a 200 °C.

Una vez ya secado el material tomamos la muestra, la rotulamos con su nombre correspondiente y la sellamos bien.

3.3.4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG3

Para realizar esta muestra se peso 1,085 g de nitrato de cerio III con una concentración de 50 mM, también se pesaron 169,26 mg de nitrato de gadolinio III con una concentración de 7,5 mM, ambos reactivos se juntaron en un vaso de precipitado de 250 ml y se disolvieron en 50 ml de agua destilada.

Se puso el vaso de precipitado en el agitador orbital durante 10 a 15 minutos con 152 rev/min hasta que la mezcla fuera homogénea, se le agregaron 5 pellets de sodio hidroxilo para obtener pH 14.

Luego de confirmar que la mezcla tuviera pH 14, se llevó el vaso de precipitado con la solución al horno microondas durante 30 seg con intervalos de pausa de 2 minutos, se realizó esta secuencia durante 4 minutos (sin contar los intervalos de pausa).

Posteriormente se realizó el lavado de la solución de 8 a 10 veces para eliminar sales y residuos, en este punto necesitamos obtener un pH 7.

Filtramos la solución con un embudo y papel filtro. Una vez ya filtrada la solución llevamos al horno el material sólido para ser secado durante 2 horas a 90 °C. Pasadas las 2 horas trasparamos las partículas sólidas a una cubeta de porcelana para continuar el secado durante 2 horas más, pero a 200 °C.

Una vez ya secado el material tomamos la muestra, la rotulamos con su nombre correspondiente y la sellamos bien.

3.3.5 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG4

Para realizar esta muestra se peso 1,085 g de nitrato de cerio III con una concentración de 50 mM, también se pesaron 225,68 mg de nitrato de gadolinio III con una concentración de 10 mM, ambos reactivos se juntaron en un vaso de precipitado de 250 ml y se disolvieron en 50 ml de agua destilada.

Se puso el vaso de precipitado en el agitador orbital durante 10 a 15 minutos con 152 rev/min hasta que la mezcla fuera homogénea, se le agregaron 5 pellets de sodio hidroxilo para obtener pH 14.

Luego de confirmar que la mezcla tuviera pH 14, se llevó el vaso de precipitado con la solución al horno microondas durante 30 seg con intervalos de pausa de 2 minutos, se realizó esta secuencia durante 4 minutos (sin contar los intervalos de pausa).

Posteriormente se realizó el lavado de la solución de 8 a 10 veces para eliminar sales y residuos, en este punto necesitamos obtener un pH 7.

Filtramos la solución con un embudo y papel filtro. Una vez ya filtrada la solución llevamos al horno el material sólido para ser secado durante 2 horas a 90 °C. Pasadas las

2 horas traspasamos las partículas sólidas a una cubeta de porcelana para continuar el secado durante 2 horas más, pero a 200 °C.

Una vez ya secado el material tomamos la muestra, la rotulamos con su nombre correspondiente y la sellamos bien.

3.3.6 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA CG5

Para realizar esta muestra se peso 1,085 g de nitrato de cerio III con una concentración de 50 mM, también se pesaron 338,52 mg de nitrato de gadolinio III con una concentración de 15 mM, ambos reactivos se juntaron en un vaso de precipitado de 250 ml y se disolvieron en 50 ml de agua destilada.

Se puso el vaso de precipitado en el agitador orbital durante 10 a 15 minutos con 152 rev/min hasta que la mezcla fuera homogénea, se le agregaron 5 pellets de sodio hidroxilo para obtener pH 14.

Luego de confirmar que la mezcla tuviera pH 14, se llevó el vaso de precipitado con la solución al horno microondas durante 30 seg con intervalos de pausa de 2 minutos, se realizó esta secuencia durante 4 minutos (sin contar los intervalos de pausa).

Posteriormente se realizó el lavado de la solución de 8 a 10 veces para eliminar sales y residuos, en este punto necesitamos obtener un pH 7.

Filtramos la solución con un embudo y papel filtro. Una vez ya filtrada la solución llevamos al horno el material sólido para ser secado durante 2 horas a 90 °C. Pasadas las 2 horas traspasamos las partículas sólidas a una cubeta de porcelana para continuar el secado durante 2 horas más, pero a 200 °C.

Una vez ya secado el material tomamos la muestra, la rotulamos con su nombre correspondiente y la sellamos bien.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras preparadas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) (Carl Zeiss) a 5 kV para el análisis morfológico y elemental (EDX). Las partículas se colocaron en una cinta de carbón y luego se recubrieron con oro para obtener una mejor conductividad durante las mediciones.

CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Las muestras preparadas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo para el análisis morfológico. La Figura 30 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de (a) puro CeO_2 , CeO_2 dopado con Gd (b) 2.5 %, (c) 5 %, (d) 7.5 %, (e) 10 %, y (f) 15 % de gadolinio. Los nanomateriales puros y dopados con Gd mostraron la morfología esférica interconectada. Los tamaños de partículas se estimaron a partir del software ImageJ y derivaron la distribución del tamaño de partículas para todas las muestras. Se muestra la distribución del tamaño de partículas de (a) puro CeO_2 , CeO_2 dopado con Gd (b) 2,5 %, (c) 5 %, (d) 7,5 %, (e) 10 % y (f) 15 % de gadolinio en la figura 31.

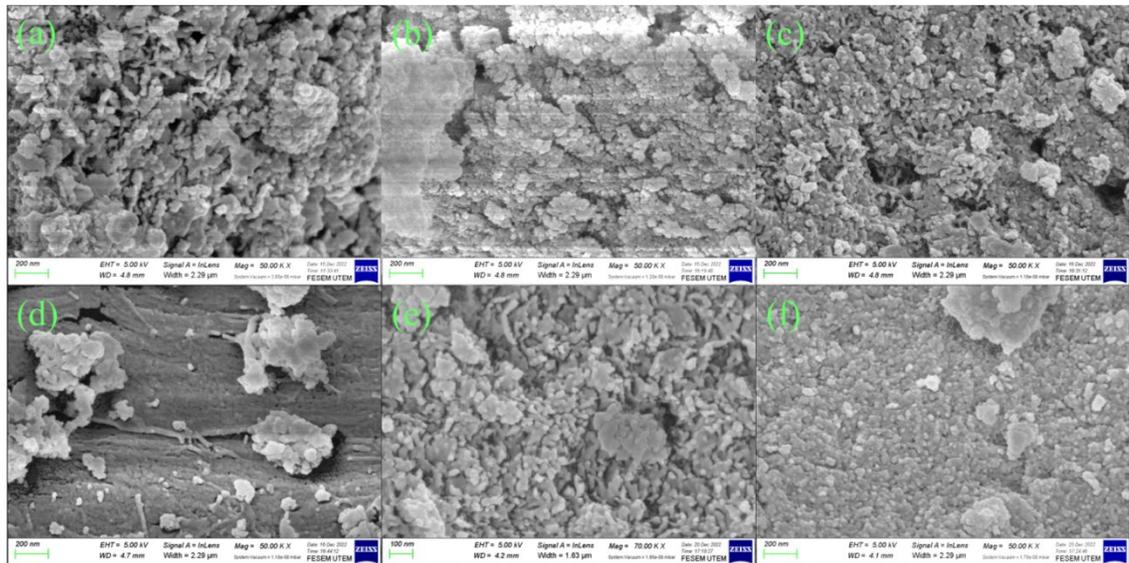


Figura 4.1: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de (a) puro CeO_2 , CeO_2 dopado con Gd (b) 2.5 %, (c) 5 %, (d) 7.5 %, (e) 10 %, and (f) 15 % de gadolinio.

Las nanopartículas de CeO_2 puro mostraron una distribución de tamaños que oscilan entre 25 y 45 nm. Las distribuciones de tamaño de partículas se desplazaron hacia una dirección más baja cuando el Gd está dopado. El 2,5% y 5 % de CeO_2 dopado con Gd mostró una distribución de tamaño de partículas que oscilaba entre 15 y 35 nm. El 7,5 % de CeO_2 dopado con Gd mostró una amplia gama de distribución de tamaño con un tamaño que oscilaba entre 15 y 45 nm.

Sin embargo, la fracción más grande de partículas se observó en el rango de tamaño de 15 a 20 nm. Las muestras de CeO₂ dopadas con Gd al 10 % mostraron partículas de tamaño casi único con un tamaño de partícula promedio de alrededor de 20 nm y algunas de las partículas se observaron con un tamaño promedio de 25 nm. Las muestras de CeO₂ dopadas con 15 % de Gd mostraron una distribución de tamaño de partículas que oscilan entre 15 y 30 nm. En general, los tamaños de partículas o el rango de tamaño se redujeron con el aumento del % de dopaje de Gd y un aumento adicional en el Gd por encima del 10 %, lo que resultó en un aumento en el tamaño de partícula.

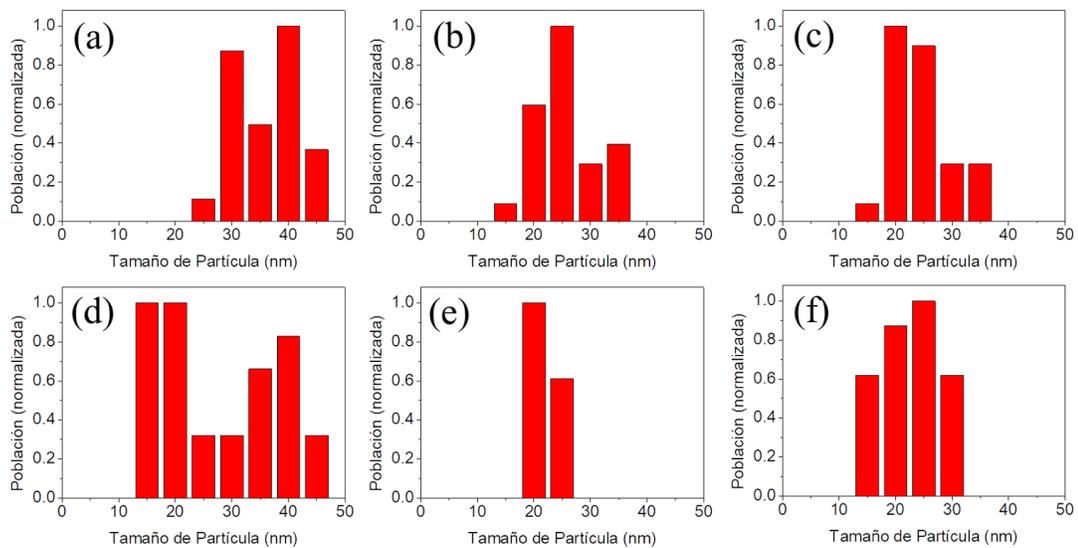


Figura 4.2: Distribución del tamaño de partícula de (a) puro CeO₂, CeO₂ dopado con Gd (b) 2.5 %, (c) 5 %, (d) 7.5 %, (e) 10 %, and (f) 15 % de gadolinio.

Los análisis elementales se realizaron con el accesorio EDX en la FESEM. Se evidenció la presencia de Cerio y oxígeno para CeO_2 puro. La fracción creciente de gadolinio se evidencia a partir de muestras de CeO_2 dopadas con gadolinio, como se observa en la figura 32. El % de gadolinio dopado experimentalmente y el % de gadolinio observado del análisis EDA se muestran en la Tabla 4.

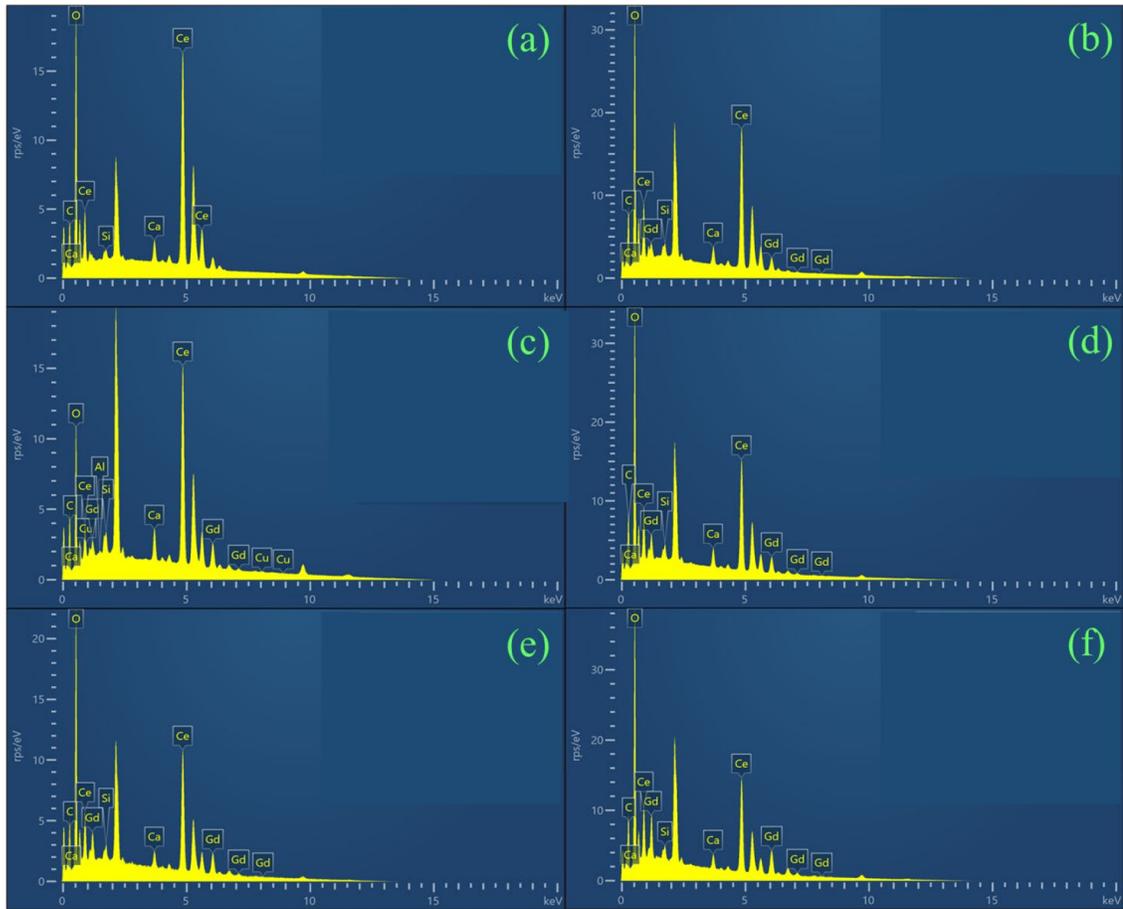


Figura 4.3: Análisis de dispersión de energía (EDX) espectro de (a) puro CeO_2 , Gd dopado con CeO_2 (b) 2.5 %, (c) 5 %, (d) 7.5 %, (e) 10 %, and (f) 15 % de gadolinio.

Tabla 4.1: Porcentaje de dopado experimentalmente y peso de dopaje observado.

número de serie	% dopado experimentalmente	% en peso de dopaje observado
1	0	0
2	2.5	3.9
3	5	8.3
4	7.5	8.3
5	10	10.8
6	15	16.1

La distribución uniforme de Gadolinio junto con el cerio y el oxígeno se evidencia para todas las nanopartículas dopadas con Gadolinio como se muestra en las figuras 33 a 37.

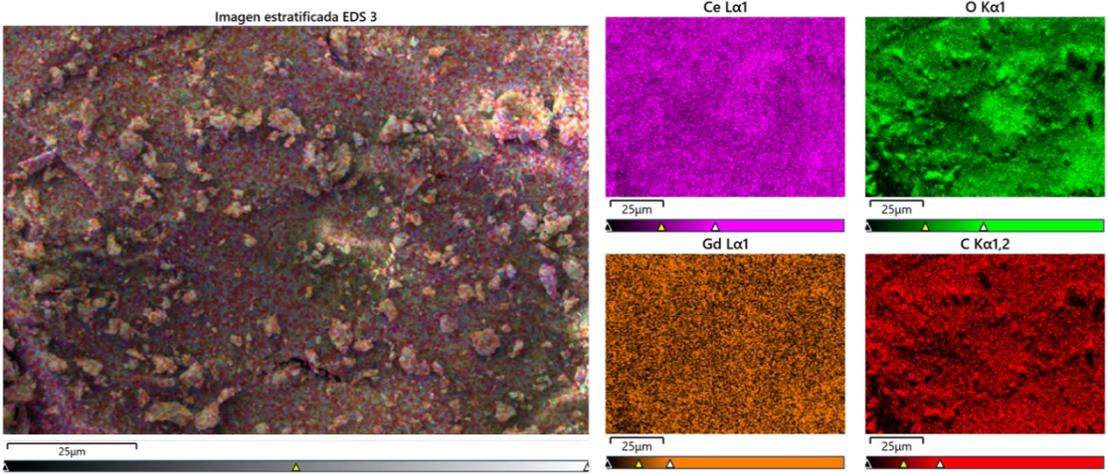


Figura 4.4: Mapeo de distribución elemental para CeO₂ dopado con Gd al 2,5 %.

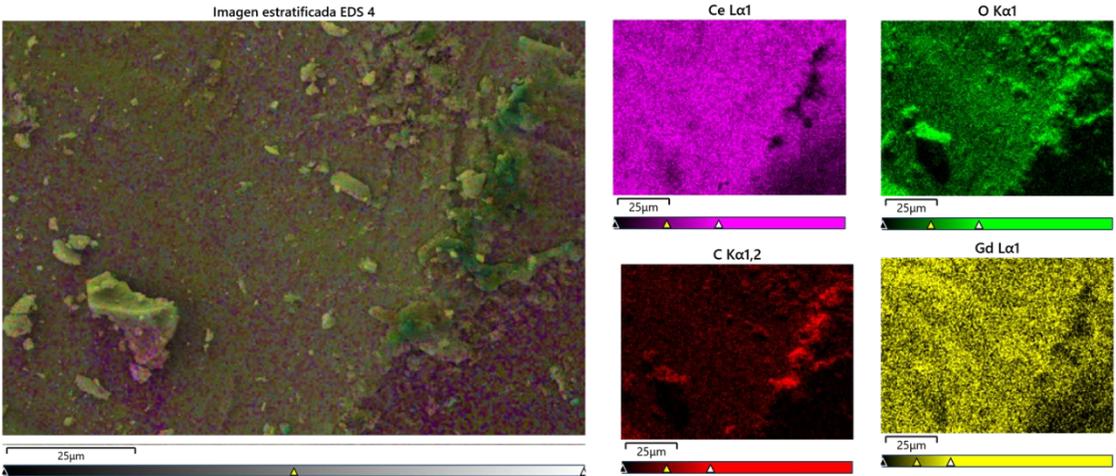


Figura 4.5: Mapeo de distribución elemental para CeO₂ dopado con Gd al 5 %.

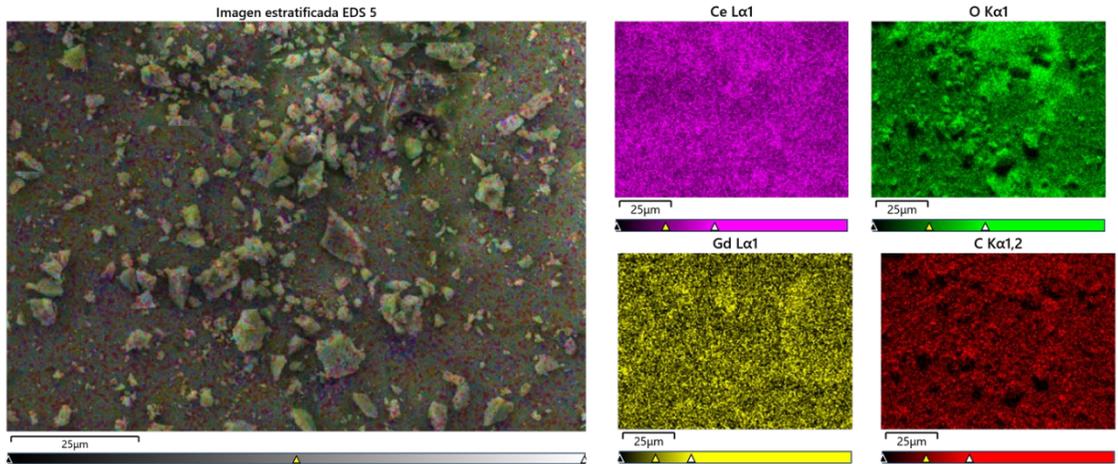


Figura 4.6: Mapeo de distribución elemental para CeO₂ dopado con Gd al 7.5 %.

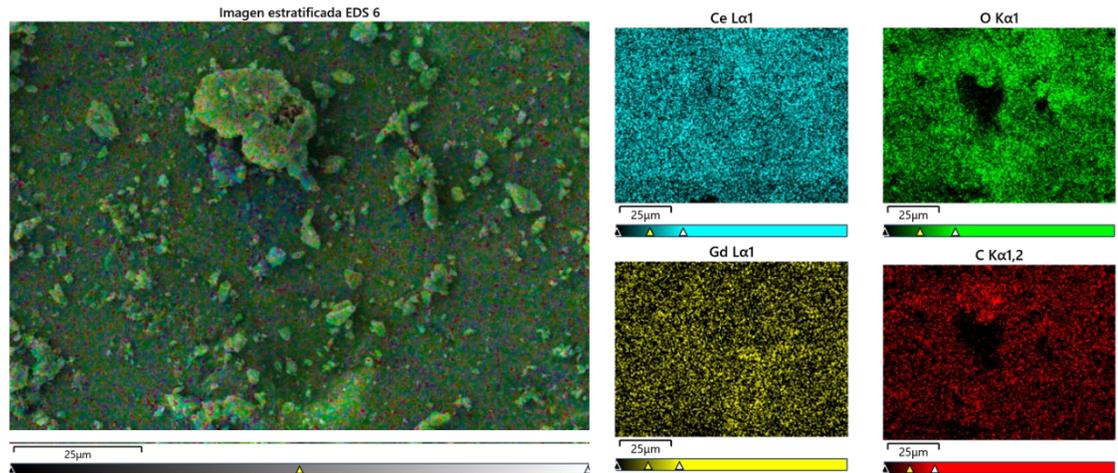


Figura 4.7: Mapeo de distribución elemental para CeO₂ dopado con Gd al 10 %.

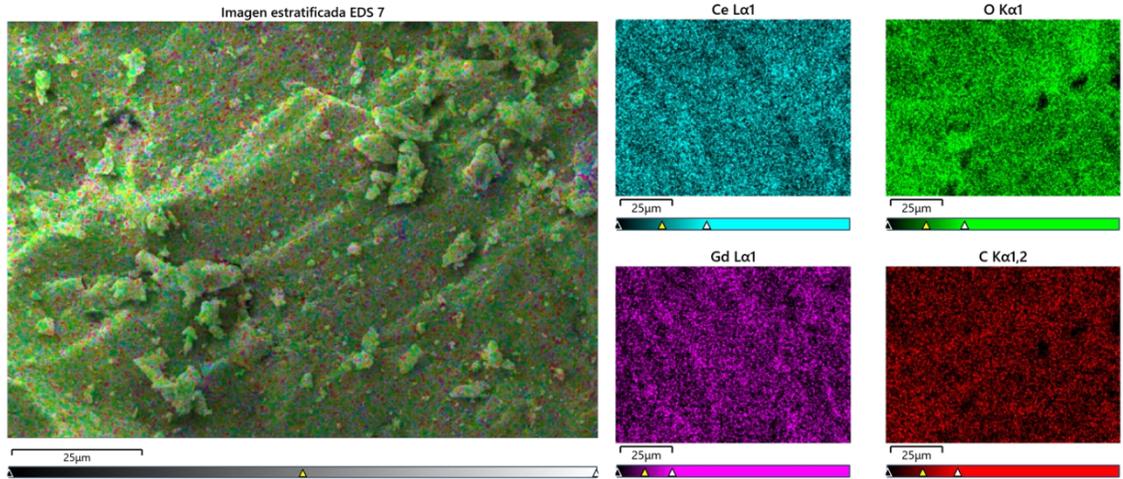


Figura 4.8: Mapeo de distribución elemental para CeO₂ dopado con Gd al 15 %.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.

Las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2) se prepararon con éxito con el proceso de síntesis asistida por microondas. La morfología superficial de las partículas fue analizada por microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). El rango de tamaño de las partículas para el CeO_2 puro se estima en 25 a 45 nm y la distribución del tamaño se está desplazando hacia un tamaño más bajo a medida que aumenta la fracción de dopaje con gadolinio. La fracción creciente de Gadolinio por encima del 10 % resultando en el aumento del tamaño de partícula y su distribución. Los análisis elementales de las muestras preparadas se realizaron con el accesorio detector energía de rayo X (EDX) en FESEM. La presencia de gadolinio se evidencia a partir de los espectros EDX para todas las muestras de CeO_2 dopadas con gadolinio. La tendencia creciente de la fracción de gadolinio con un porcentaje de dopaje creciente se confirma a partir del análisis elemental. La distribución uniforme de gadolinio en el CeO_2 se confirma a partir del mapeo elemental. El CeO_2 dopado con Gd desarrollado puede utilizarse para celdas de combustible de óxido sólido después de una evaluación adicional de sus características fisicoquímicas.

BIBLIOGRAFÍA

- Spiegato*. (2022). Obtenido de <https://spiegato.com/es/que-es-un-nanocompuesto>
- (2022). Obtenido de <https://material-properties.org/es/cerio-propiedades-precio-aplicaciones-produccion/>
- Andrés Frez Barraza, Y. N. (2021). *nanomateriales basados en óxido de hierro proveniente de ripios de cobre con potencial uso en catálisis*. vallerar.
- Barrera, R. (2010). *Optica*. Obtenido de *Optica*: <https://www.fisica.unam.mx/personales/rbarrera/pdf/pub/pre/propiedades-opticas.pdf>
- Chemeurope*. (s.f.). Obtenido de : https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Absorption_band.html
- Díaz, F. (Agosto de 2018). *INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL*. Obtenido de https://mail-attachment.googleusercontent.com/attachment/u/2/?ui=2&ik=a1dfb44516&attid=0.1&permmsgid=msg-f:1749588145430144646&th=1847c92607992686&view=att&disp=inline&realattid=f_laim5n030&sadbat=ANGjdJ8O70pLr7LxmSRkNFU18YLB-YQnTi5vT6miEXuTk9AFzmiDEr6Du
- díaz, S. p. (2022). *SlidePlayer*. Obtenido de <https://slideplayer.es/slide/1126943/>
- Díaz, S. (s.f.). *SlidePlayer*. Obtenido de SlidePlayer: <https://slideplayer.es/slide/1126943/>
- Euroresidentes*. (2018). Obtenido de <https://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/nanotubos.htm>
- Gioffre, P. (24 de Abril de 2020). *cosmetic latam*. Obtenido de <https://www.cosmeticaltam.com/index.php/2020/04/24/productos-cosmeticos-con-nanotecnologia#:~:text=Las%20nanoesferas%20son%20las%20part%C3%ADculas,nanoesferas%20biodegradables%20y%20no%20biodegradables>.
- Gómez, A., González, F., Arenas, J., & Díaz, G. (3 de Diciembre de 2006). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/620/62050311.pdf>

- <https://diccionario.raing.es/es/lema/nanoesfera>. (s.f.).
- INSHT. (Abril de 2015). *Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo*. Obtenido de <https://www.insst.es/documents/94886/96076/sst+nanomateriales/bd21b71f-d5ec-4ee8-8129-a4fa58480968>
- Klug, M. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa . *Revista de Química PUCP*.
- López, Y. (Diciembre de 2016). *INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA*. Obtenido de https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/49/062/49062881.pdf
- Mendoza, D. (junio de 2016). *universidad autónoma de nuevo león*. Obtenido de <http://eprints.uanl.mx/12414/1/Tesis.pdf>
- Muñiz, D. A. (Junio de 2016). *Universidad autónoma de nuevo león*. Obtenido de <http://eprints.uanl.mx/12414/1/Tesis.pdf>
- Notimex. (12 de Octubre de 2012). Crean nanoflores para almacenar energía. *Electricidad. (la revista energetica de chile)*. Obtenido de <https://www.revistaei.cl/2012/10/12/crean-nanoflores-para-almacenar-energia/>
- R. Paniagua Domínguez, J. S. (23 de Mayo de 2014). *SCINC*. Obtenido de [:https://www.agenciasinc.es/Noticias/Nanoantenas-opticas-nanovarillas-que-producen-interferencias](https://www.agenciasinc.es/Noticias/Nanoantenas-opticas-nanovarillas-que-producen-interferencias)
- Salinas, I. P. (Enero de 2014). *UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO*. Obtenido de <http://132.248.9.195/ptd2014/enero/0707992/0707992.pdf>
- Terán, D. E. (1 de Octubre de 2015). *Docsity*. Obtenido de <https://www.docsity.com/es/obtencion-de-nanoparticulas-por-metodo-sonoquimico/2140022/>
- Valero, M. Q. (Marzo de 2022). *Enciclopedia*. Obtenido de <https://enciclopedia.net/coprecipitacion-posprecipitacion/>