



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS A BASE DE
CERIA, OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO, COMO
ELECTROLITOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ING. EN MAT. RUBÉN MARTÍNEZ BAUTISTA

TUTOR:
DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. JORGE BALMASEDA ERA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. CARLOS RAUL MAGAÑA ZAVALA
INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO, D. F., ENERO 2013.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi papá, el Sr. Pedro Martínez Ramírez, por confiar en mí y apoyarme a lo largo de mis estudios, sobre todo en el aspecto económico y moral. Le reconozco todo ese esfuerzo que ha hecho por mí y por toda mi familia a pesar de estar fuera del país.

Agradezco a mi mamá, la señora Hilaria Bautista Flores, por todo de apoyo económico y moral que me ha dado para realizar mis estudios. Gracias mamá, por aguantarme tanto tiempo fuera de mi casa.

A mi hija Avril, por ser alguien muy especial para mí, que ha traído cambios importantes en mi vida, mucha felicidad y amor en mi hogar.

A mi esposa Marlene Zita, por apoyarme en todos los momentos y también por formar parte de mi vida sentimental y profesional.

A mis hermanos Eusebio, Pedro y Rosendo Pascasio, por todo su apoyo.

A mis hermanas Vervalina, Carolina e Irma, por todo el apoyo que me han otorgado.

A todos mis amigos y compañeros que me han apoyado y con quienes he podido realizar interesantes discusiones sobre diferentes temas científicos.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por permitirme usar sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada en el período: 09/08/2010 al 31/07/2012 (número de becario 245587 / 366093).

A la DGAPA-UNAM, a través del proyecto PAPIIT IN119010, por el apoyo financiero que me permitió la realización de la parte experimental de esta tesis.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM), por ayudarme en mi formación académica.

A mi asesor de tesis, el Dr. José Álvaro Chávez, investigador titular del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su gran apoyo en este trabajo de investigación, por haber compartido sus conocimientos conmigo, por sus valiosas sugerencias y comentarios durante

el desarrollo de esta tesis y por apoyarme a enfrentar mis temores a nivel personal. Gracias doctor Chávez por ser una extraordinaria persona.

Al doctor Manuel García Hipólito, por su apoyo y asesoría para la instalación del sistema de rocío pirolítico.

Al Dr. Jorge Balmaseda Era, por sus sugerencias durante la realización de esta investigación y, también, por formar parte de mi comité tutorial.

Al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala, por su apoyo y asesoría para la instalación de sistema de rocío pirolítico y por formar parte de mi comité tutorial.

Al Dr. Arturo Maldonado Álvarez, investigador de CINVESTAV-IPN, por su asesoría en el sistema de rocío pirolítico.

A los técnicos académicos del IIM M. en C. Adriana Tejeda, Carlos Flores y Dr. Omar Novelo, por su asistencia técnica.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO 1 CRISIS ENERGÉTICA	6
1. 1 Introducción.....	6
1. 2 Problemas asociados con el uso del petróleo.....	6
1. 3 Empleo de nuevas fuentes de energía.....	8
1. 4 Hidrógeno (H ₂) y celdas de combustible.....	11
REFERENCIAS	14
CAPÍTULO 2 CELDAS DE COMBUSTIBLE	15
2. 1 Definición.....	15
2. 2 Tipos de celdas de combustible.....	15
2. 3 Principio de operación de una CCOS.....	21
2. 4 Tipos de CCOS.....	24
2. 5 Técnicas de caracterización.....	26
REFERENCIAS	27
CAPÍTULO 3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	28
3.1 Descripción del método de rocío pirolítico.....	28
3.1.1 Introducción.....	28

3.1.2 Formación de películas delgadas por rocío pirolítico.....	29
3. 2 Caracterización estructural.....	29
3. 2. 1 Difracción de rayos X (DRX).....	29
3. 3 Caracterización morfológica.....	35
3. 3. 1 Microscopia electrónica de barrido (<i>SEM</i>).....	35
3. 3. 2 Microscopia de fuerza atómica.....	39
REFERENCIAS	42
CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	43
4. 1 Construcción y diseño del equipo de rocío pirolítico.....	43
4. 1. 1 Descripción del sistema de rocío pirolítico.....	45
4. 1. 2 Instalación eléctrica.....	46
4. 2 Síntesis.....	48
CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
5. 1 Difracción de rayos X.....	50
5. 2 Microscopia electrónica de barrido.....	56
5.3 Microscopia de fuerza atómica.....	62
REFERENCIAS	69
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA	72

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas de ceria dopadas con samario, $Ce_xSm_{1-x}O_{2-\delta}$ con $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30 mol. La obtención de las películas delgadas se llevó a cabo por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio de $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$, depositadas a una temperatura de 500°C , con tiempos de barrido de 5 o 10 minutos y un flujo de aire de 10 L/min . Debido a que no se contaba con el sistema apropiado para llevar a cabo la síntesis de los compuestos mencionados se presentan, también, los detalles sobre el diseño y construcción del sistema de rocío pirolítico. Los precursores utilizados fueron acetilacetato de cerio hidratado y acetilacetato de samario hidratado disueltos en dimetilformamida, a una concentración de 0.030 mol/L . Para la caracterización estructural y morfológica de las películas delgadas obtenidas se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. Mediante la técnica de difracción de rayos X se logró determinar una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, para todos los compuestos. Los desplazamientos en las posiciones de los picos en los difractogramas de rayos X condujeron a la determinación de los cambios en los parámetros de red, para los diferentes compuestos que conforman la solución sólida mencionada. Con las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido se observó una superficie homogénea de las películas delgadas de ceria, mostrando tamaños de partícula de unos 62 hasta 100 nm . Con esta técnica, utilizando cortes transversales de las muestras, se midieron grosores de las películas que van de 100 a 1200 nm . Mediante microscopía de fuerza atómica se obtuvo

una rugosidad superficial desde 8 hasta 100 nm. Finalmente, es posible señalar que el diseño y construcción del sistema de rocío pirolítico fue satisfactorio ya que con éste es posible obtener películas delgadas, homogéneas y densas que pueden ser utilizadas no sólo para la elaboración de electrolitos sólidos y electrodos en celdas de combustible de óxidos sólidos, sino también para películas delgadas con una gran variedad de aplicaciones potenciales.

INTRODUCCIÓN

Debido al creciente uso, a nivel mundial, de combustibles fósiles como fuente principal de energía, surge un incremento de problemas asociados con la contaminación ambiental provocados por procesos intermedios como la combustión, que provoca la emisión de una gran cantidad de dióxido de carbono hacia a la atmósfera. Por lo tanto, surge la necesidad de la búsqueda de fuentes alternativas limpias y eficientes para la generación de energía. Entre las fuentes de energía renovables, donde el hidrógeno es utilizado como vector energético, las celdas de combustible son dispositivos interesantes tanto científica como industrialmente, como fuentes altamente eficientes para la generación de energía.

Las celdas de combustible son dispositivos que producen electricidad directamente de la energía química de un combustible gaseoso por la reacción electroquímica de éste y un oxidante. Ya que el principio de conversión de energía de las celdas de combustible no involucra una combustión, esto permite que sean más eficientes que los sistemas de energía térmicos tradicionales y, además, no generan productos contaminantes. Así, con la tecnología de celdas de combustible sería posible reducir, de manera significativa, el uso del petróleo y, como consecuencia, el aumento del deterioro ambiental.

En este trabajo de tesis se hace un análisis de películas delgadas de óxido de cerio dopadas con óxido de samario, a diferentes concentraciones, para ser utilizadas como electrolitos sólidos en celdas de combustible. Se llevó a cabo la caracterización estructural y morfológica que permita determinar si estos materiales son apropiados para cubrir el objetivo de este trabajo de investigación. Asimismo, para la síntesis de las películas delgadas se utilizó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico con el propósito de obtener

compuestos nanoestructurados que conlleven a la reducción de la temperatura de funcionamiento de las celdas de combustible. También, es necesario mencionar que una parte importante de este trabajo fue la implementación de este método de síntesis en el laboratorio NUMACEN, ya que en él se diseñó y construyó completamente el sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es la síntesis y caracterización de películas delgadas a base de ceria, para ser utilizadas como electrolitos en una celda de combustible de óxidos sólidos (CCOS).

OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseño e instalación del equipo de rocío pirolítico para llevar a cabo el depósito de películas delgadas, a base de ceria, como electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxidos sólidos.
- Determinar las condiciones óptimas para el depósito de películas delgadas a base de ceria.
- Obtener una solución sólida de Ce/Sm por el método de rocío pirolítico.
- Caracterizar estructuralmente, por difracción de rayos X, los compuestos obtenidos.
- Caracterizar morfológicamente, mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, los compuestos obtenidos.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas a base de ceria dopadas con samario. En el capítulo 1, se muestra un panorama mundial general acerca del uso de combustibles fósiles, los problemas ambientales que esto provoca, así como el agotamiento paulatino de estos combustibles.

En el capítulo 2, se mencionan las características generales de las celdas de combustible así como los antecedentes, las características generales y el principio de funcionamiento de las celdas de combustibles de óxidos sólidos.

El capítulo 3 consiste en la descripción de las técnicas experimentales que se utilizaron en este trabajo de tesis.

En el capítulo 4 se detalla el diseño y construcción de sistema de rocío pirolítico ultrasónico que se implementó en el laboratorio NUMACEN. Asimismo, se presenta la discusión y los resultados obtenidos.

Finalmente, el capítulo 5 incluye las conclusiones de este trabajo de investigación.

CAPÍTULO 1

CRISIS ENERGÉTICA

1. 1 Introducción.

Desde su inicio, el ser humano, ha utilizado los recursos naturales para satisfacer sus necesidades. Entre ellos, ha requerido de una gran cantidad de recursos energéticos para su desarrollo, algunos no renovables como es el caso de combustibles fósiles. En la actualidad, el mundo enfrenta una crisis energética tan grave que en algunos países como Sudáfrica y Tayikistán sufren cortes de electricidad originando, en ocasiones, también revueltas ^[1]. Incluso en los países del primer mundo, como es el caso de Estados Unidos, hay preocupación pues han tenido que recurrir a apagones periódicos. En nuestros días, los combustibles fósiles como el carbón mineral, gas natural y petróleo son la principal fuente de energía a nivel mundial porque satisfacen con el 85% de la demanda energética ^[2].

1. 2 Problemas asociados con el uso del petróleo.

El petróleo es un combustible fósil en estado líquido, que se formó a partir de la descomposición de plantas y fósiles, principalmente marinos hace más de 150 millones de años y es uno de los que más se ocupa a nivel mundial ^[2]. En el siglo XX, el carbón mineral fue reemplazado por petróleo debido a ciertas ventajas, tales como la facilidad en su transportación y un mayor poder calorífico. Esta última característica hace que el petróleo sea un combustible difícil de sustituir ya que no sólo se emplea como combustible sino también como materia prima en la industria petroquímica. Por estas razones, a mitad del siglo XX, las actividades económicas dependieron, en gran medida, de este combustible.

Desde principios del siglo XXI, se ha iniciado un agotamiento gradual de los combustibles fósiles y, debido a la quema de éstos, un cambio climático global. Por consiguiente, la revolución industrial ha provocado una mayor emisión de CO₂ a la atmósfera y un aumento de la temperatura media del planeta. Los combustibles fósiles pertenecen a una fuente de energía no renovable, de los cuales se extraen cada día 82 millones de barriles que se utilizan para mover más de mil millones de automóviles. Por lo tanto, el petróleo es la principal fuente de energía primaria a nivel mundial debido a que satisface la mayor parte de la demanda energética.

El consumo de energía aumentó exponencialmente en el último cuarto del siglo XX estimándose en más del 50%. En el futuro, la Administración de Información Energética de Estados Unidos (*EIA*, por sus siglas en inglés) estima que en las próximas tres décadas la demanda de energía aumentará en un 60%, de la cual dos terceras partes provendrán de países en desarrollo, como China e India, como se muestra en la figura 1.

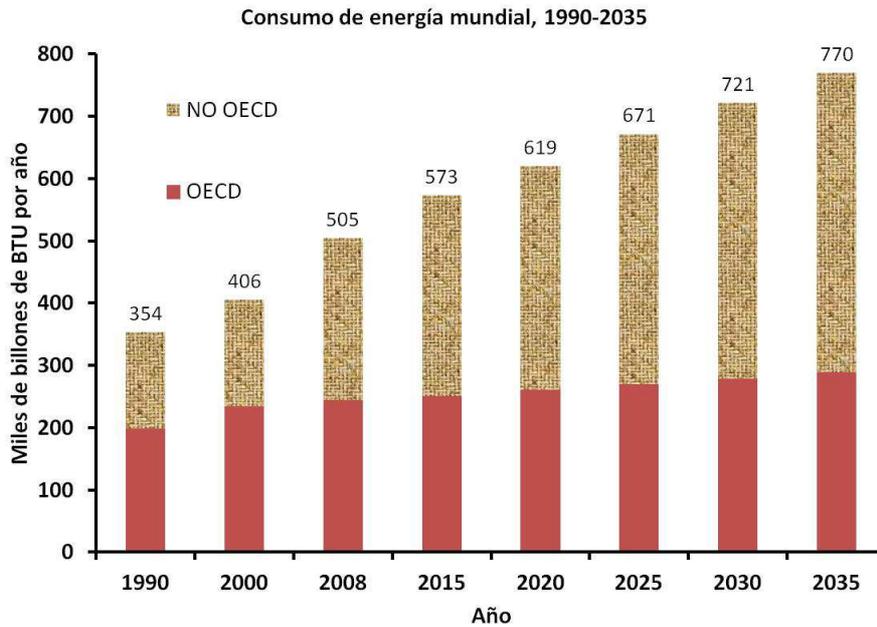


Figura 1. Gráfico de proyección de consumo de energía mundial de los países pertenecientes de la *OECD* y los que no pertenecen a la *OECD*^[3].

Nota: Mil billones (1×10^{15}) de unidades de energía inglesas por año es el equivalente energético de aproximadamente 500,000 barriles de petróleo por día.

Por tanto, se llega a la conclusión acerca de la necesidad de acelerar inversiones en fuentes de energía alternas, como es el caso del hidrógeno y su uso en celdas de combustible. Hay que tener presente que, actualmente, el 11% de la energía consumida proviene de alguna fuente de energía renovable (hidráulica, eólica o solar)^[4].

1. 3 Empleo de nuevas fuentes de energía.

El uso de combustibles fósiles en todo el mundo genera una gran emisión de (CO_2) dióxido de carbono a la atmósfera, tal como indica la proyección de Agencia de Información Energética de Estados Unidos, (*IEA*, por sus siglas en inglés), Panorama Energético Internacional 2011 como se muestra en la figura 2.

Las energías renovables podrán ayudar a resolver, en gran medida, los problemas ambientales tales como el cambio climático, los residuos radiactivos, las lluvias ácidas y la contaminación.

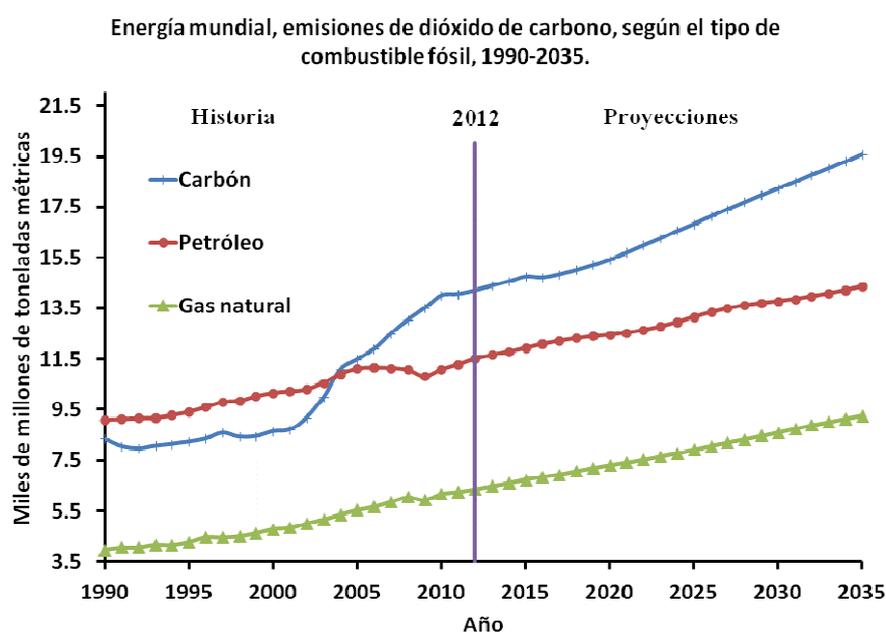


Figura 2. Proyección de emisión de CO₂, según el tipo de combustible utilizado.

Energías renovables, también llamadas alternativas o blandas, son aquellas que se regeneran, razón por la cual se espera que perduren cientos o miles de años ^[5]. Hoy en día, el petróleo y el gas natural proveen cerca del 60% de la energía primaria del mundo, como se observa en la figura 3, y es una grave realidad que estos combustibles seguirán siendo indispensables para hacer frente al crecimiento proyectado de la demanda energética.

Las energías renovables se derivan directa e indirectamente del sol con excepción de la geotérmica. Entre las energías directas están la luz y calor producidos por la radiación solar, e indirectamente están las energías eólicas, hidráulicas, mareas, olas y biomásas.

La utilización del hidrógeno como vector energético permitirá a la humanidad el uso de un recurso inagotable, no contaminante, que podría complementar ventajosamente los combustibles fósiles. Una aplicación del hidrógeno como vector energético la encontramos en las celdas de combustible, las cuales convierten, de manera directa, la energía química del hidrógeno en energía eléctrica.

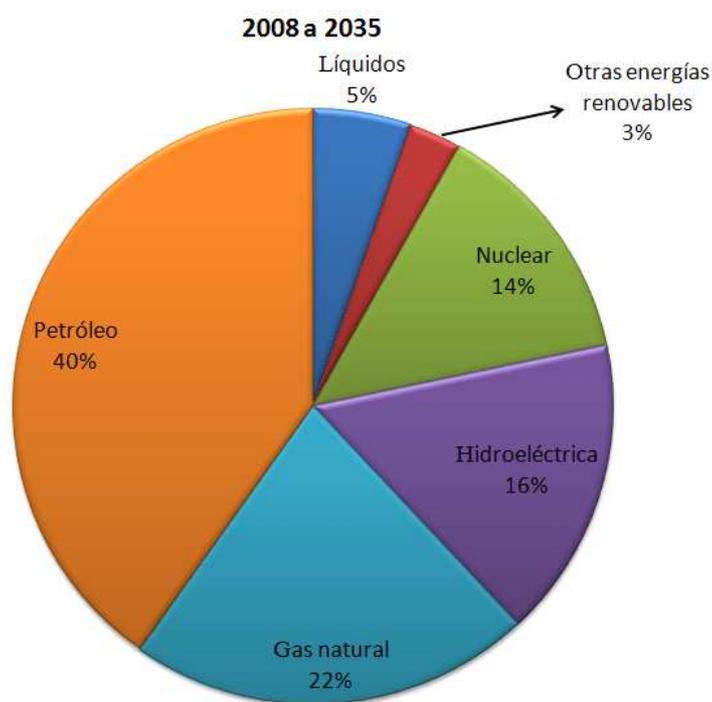


Figura 3. Proyección del uso de energía a nivel mundial.

1. 4 Hidrógeno (H₂) y celdas de combustible.

El hidrógeno fue descubierto por Cavendish en 1766. Es el elemento más liviano, y abundante en el universo y en la superficie terrestre. El 70% del hidrógeno se encuentra en el agua y materiales orgánicos o combinados con otros elementos ^[6]. Una aplicación del hidrógeno como vector energético la encontramos en las celdas de combustible.

Celdas de combustible.

La primera operación de una celda de combustible fue llevada a cabo por Sir W. R. Grove en 1839, en la que utilizó una disolución de ácido sulfúrico como electrolito para llevar a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno a temperatura ambiente ^[7], figura 4a. Si bien, un año antes, F. C. Schöbein describió el proceso de la electrólisis inversa ^[8], las celdas de combustible (cerámicas) se desarrollaron más tarde, fundamentadas en el descubrimiento realizado por W. H. Nernst en 1899; Nernst utilizó una mezcla de ZrO₂ con un 15% en peso de Y₂O₃ (conocida como “masa de Nernst”) para reemplazar los filamentos de carbono en las bombillas incandescentes, figura 4b. Fue en 1935 cuando se sugirió que esta “masa de Nernst” podría ser utilizada como electrolito en celdas de combustible ^[9].

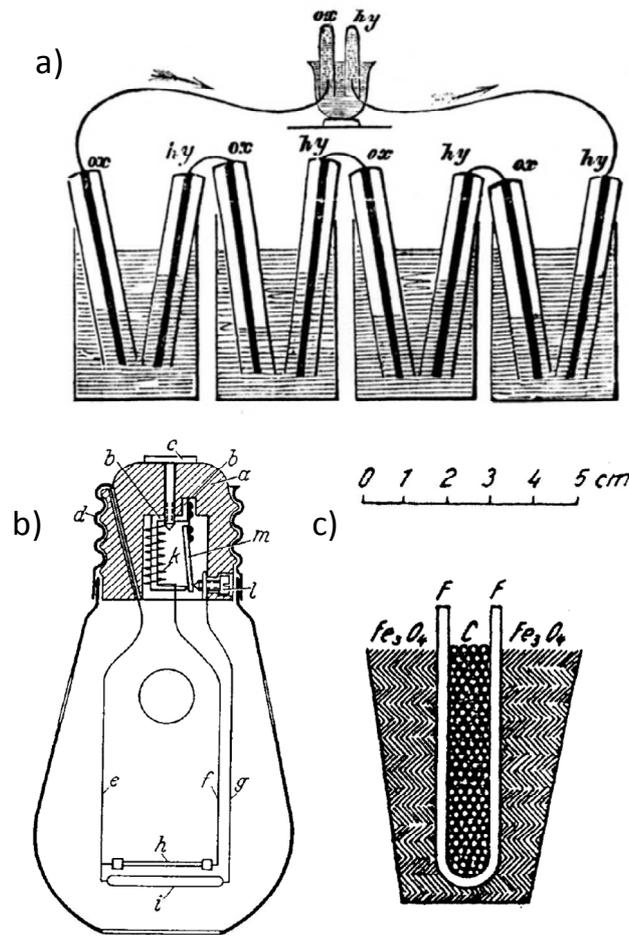


Figura 4. Esquemas: a) primera celda de combustible de Sir W. R. Grove, b) bombilla de W. H. Nernst y c) celda de combustible de óxidos sólidos de E. Baur y H. Preis.

En 1937, E. Baur y H. Preis realizaron lo que se considera la primera demostración de una celda de combustible de óxidos sólidos (cerámica), que operaba en torno a 1000°C, usaba un crisol tubular de óxido de circonio, dopado con MgO o Y₂O₃, como electrolito, Fe₃O₄ como cátodo y hierro o carbón como ánodo, figura 4c. Para estos dispositivos, las corrientes eléctricas que obtuvieron fueron muy bajas. En 1960 el programa espacial de la NASA invirtió 10 millones de dólares en celdas de combustible para proveer energía a sus

astronautas en la misión *Apollo* en la luna. Hoy en día, son comunes las celdas de combustible en vuelos espaciales, transporte, y no sólo como una aplicación de energía portátil, sino también para la generación de energía residencial, casas u oficinas, así como generación de energía a gran escala ^[10].

REFERENCIAS

- [1] *Boletín OEIA* 50-1 (2008) 39-40.
- [2] Transport, Energy and CO₂: Moving toward Sustainability, IEA/OECD, (2009) 418.
- [3] U. S. *Energy Information Administration. International Energy Outlook 2011* DOE / EIA-0484 (2011).
- [4] Renewables 2012, Global Status Report, REN21, 2012
- [5] J. S. Flores, *World Watch*. **22** (2004) 34-40.
- [6] S. M. Fernández Malverde, *Geofísica Internacional* **41[3]** (2002) 223-228.
- [7] W. R. Grove, *Philosophical Magazine* **14[86]** (1839) 127-130.
- [8] F. C. Schönbein, *Philosophical Magazine* **14** (1839) 43.
- [9] H. H. Mobius, *Journal of Solid State Electrochemistry* **1** (1997) 2-16.
- [10] A. B. Stambouli, E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6** (2002) 297-306.

CAPÍTULO 2

CELIDAS DE COMBUSTIBLE

2. 1 Definición.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible en eléctrica a través de una reacción de óxido-reducción en los electrodos, de manera continua, sin la necesidad de combustión directa como paso intermedio ^{[11],[12]}.

2. 2 Tipos de celdas de combustible.

Hay una gran variedad de tipos de celdas de combustible cuya diferencia radica en la naturaleza del electrolito. Sin embargo, el principio básico de operación de cualquier tipo de celdas de combustible es el mismo, figura 5a, 5b y 5c. En las tablas 1, 2 y 3 se presenta un resumen de los diferentes tipos de celdas de combustible.

Tabla 1. Celdas de combustible de bajas temperaturas.

	Tipos de celdas de combustible	
	PEMFC (membrana de intercambio protónico)	AFC (celda de combustible alcalina)
Electrolito	Polímero sólido orgánico. Acido poli perfluorosulfónico.	Solución acuosa de hidróxido de potasio
Gas oxidante en el cátodo	Oxígeno o aire	Oxígeno puro
Reacción en el cátodo	$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Combustible gaseoso en el cátodo	Hidrógeno	Hidrógeno puro
Reacción en el ánodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$
Reacción total	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

Requerimientos para combustible	CO < 10 - 100 ppmV	Hidrógeno puro
Temperatura de operación	50 – 90 °C	50 – 90 °C
Eficiencia eléctrica	35 – 60%	50 – 70%
Aplicaciones	Automóvil. Generación de energía estacionaria.	Militar. Espacial.
Ventajas	Arranque rápido debido a baja temperatura. Potencia favorable en relación al peso. Baja sensibilidad a la orientación.	Alto rendimiento debido a la reacción rápida en el cátodo. Variedad de catálisis. Alta eficiencia.
Desventajas	Catálisis requerida cara. Propenso al envenenamiento de monóxido de carbono. Almacenamiento de hidrógeno.	Requiere combustible y oxidante puro. Propenso a la contaminación de dióxido de carbono.

Tabla 2. Celda de combustible de temperatura media.

	PAFC (celda de combustible de ácido fosfórico)
Electrolito	Ácido fosfórico líquido
Gas oxidante en el cátodo	Aire
Reacción en el cátodo	$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
Combustible gaseoso en el ánodo	Hidrógeno
Reacción en el ánodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Reacción total	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
Requerimientos para combustible	CO < 1 vol.% N ₂ < 4 vol.%
Temperatura de operación	160 – 220 °C
Eficiencia eléctrica	35 – 50%
Aplicaciones	Generación de calor y energía combinada (CHP)
Ventajas	Posible generación de calor y energía combinada (CHP). Sensibilidad al combustible de baja pureza.
Desventajas	Baja eficiencia comparada con otras celdas. Requiere platino en la catálisis. Tamaño y peso grande.

Tabla 3. Celdas de combustible de altas temperaturas ^{[13], [14], [15]}.

	Tipos de celdas de combustible	
	MCFC (celda de combustible de carbonato fundido)	SOFC (celda de combustible de óxido sólido)
Electrolito	Solución líquida de litio, sodio y/o potasio	Óxido sólido de itria estabilizada con circonia.
Gas oxidante en el cátodo	Aire	Aire
Reacción en el cátodo	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Combustible gaseoso en el cátodo	Hidrógeno, monóxido de carbono y metano	Hidrógeno, monóxido de carbono y metano
Reacción en el ánodo	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4CO_3^{2-} \rightarrow 5CO_2 + 2H_2O + 8e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8e^-$
Reacción total	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Requerimientos para combustible	-	-
Temperatura de operación	600 – 660 °C	700 – 1000 °C
Eficiencia eléctrica	40 – 55%	45 – 60%
Aplicaciones	Generación combinada de calor y energía (CHP)	Generación combinada de calor y energía (CHP) Unidad adicional de energía
Ventajas	Alta eficiencia. Posible generación combinada de calor y energía (CHP). Metal para catálisis no caro.	Alta eficiencia y flexibilidad de combustible. Metal para catálisis no caro. Resistente al sulfuro.
Desventajas	Electrolito corrosivo. Ruptura acelerada de componentes de la celda debido a altas temperaturas.	Arranque lento.

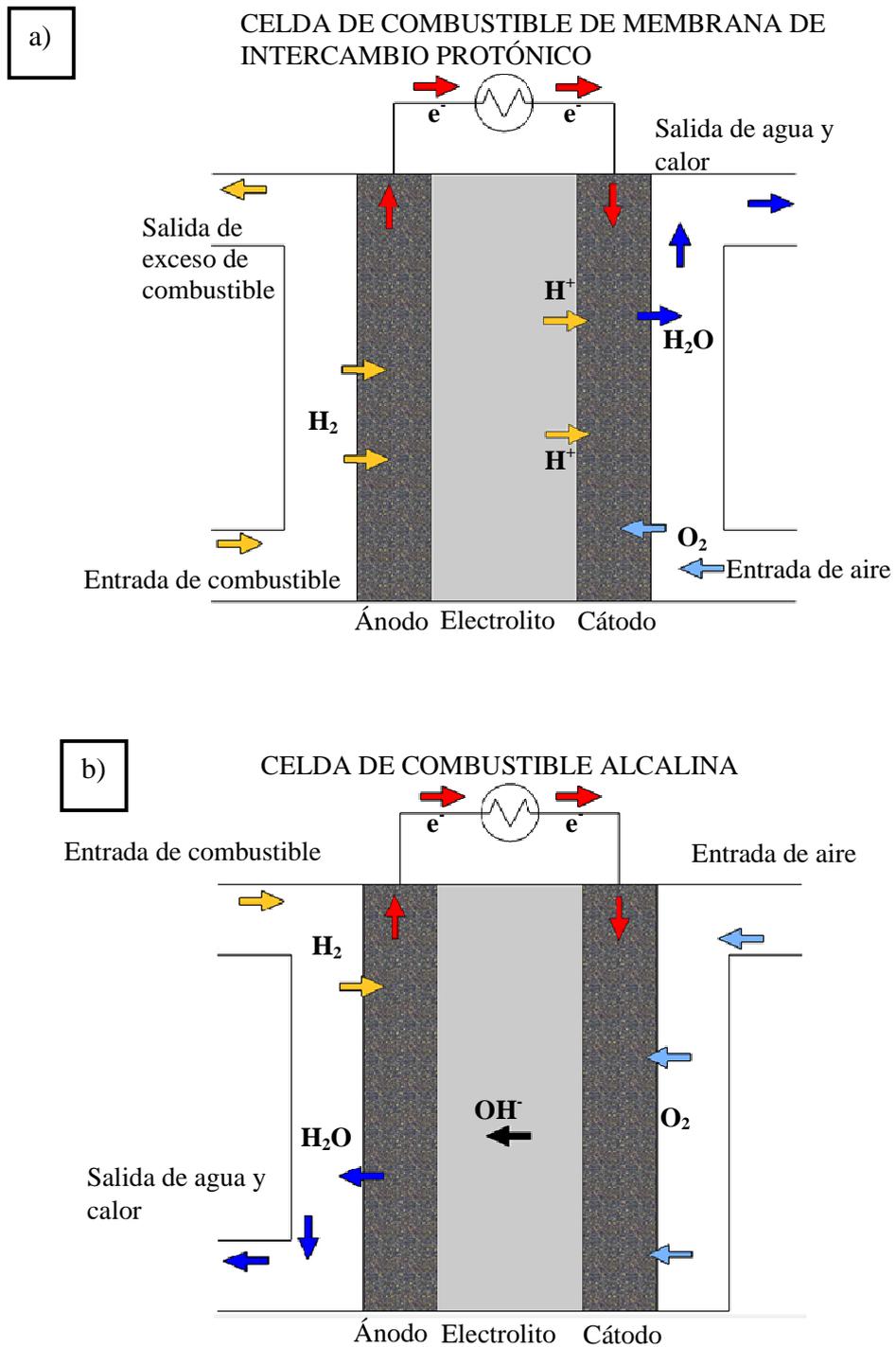


Figura 5a. Esquema de funcionamiento de celdas de baja temperatura: a) PEMFC y b) AFC.

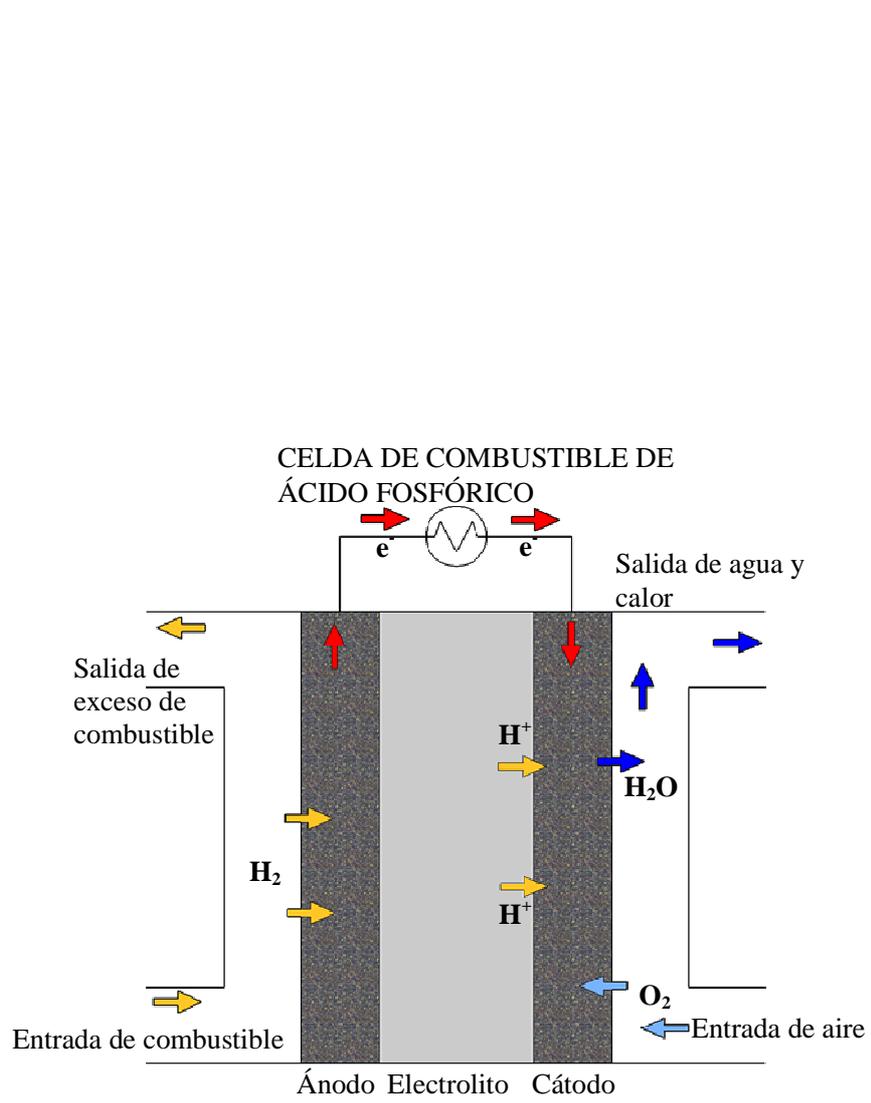


Figura 5b. Esquema de funcionamiento de celda de temperatura media: PAFC

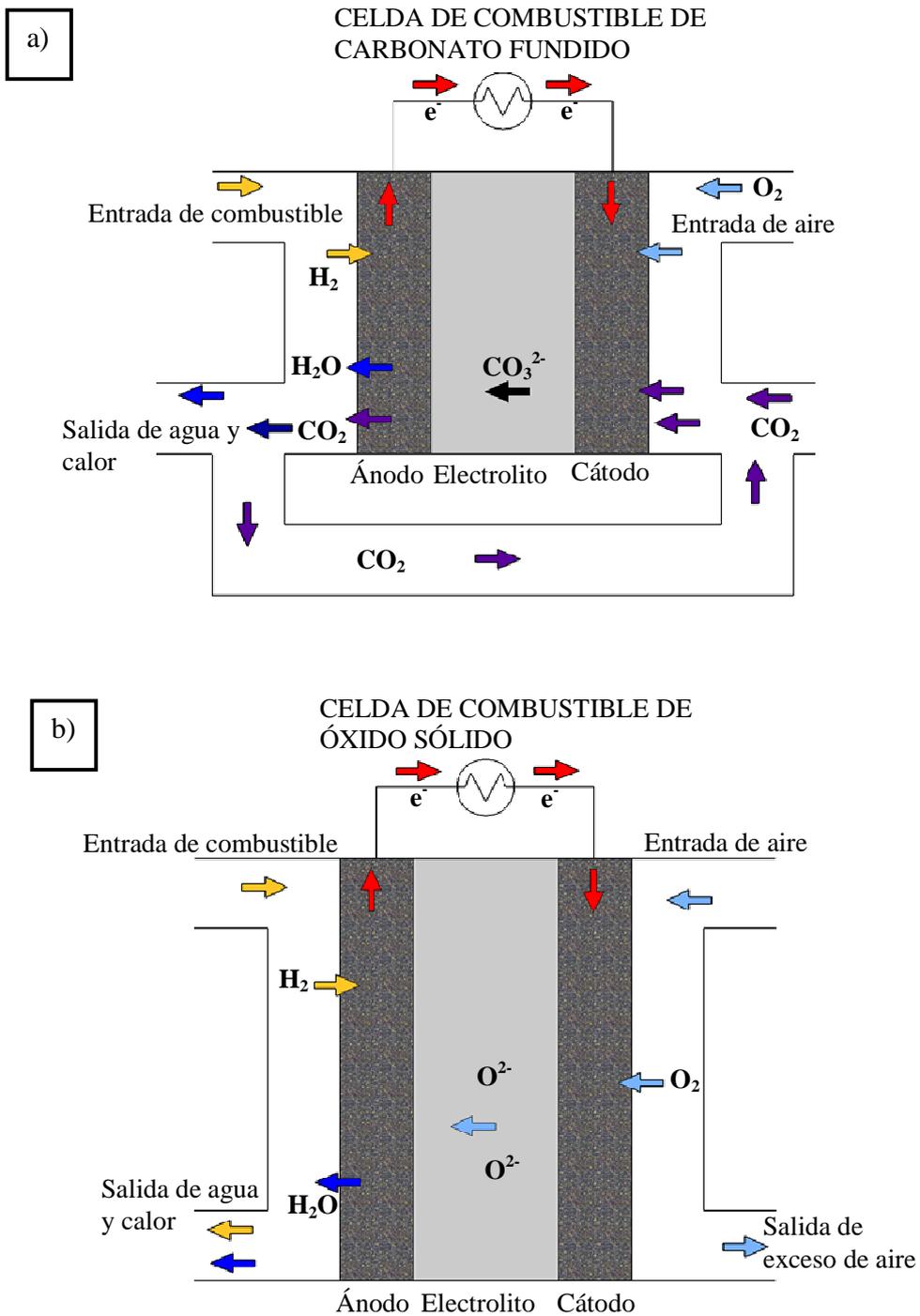


Figura 5c. Esquema de funcionamiento de celdas de alta temperatura: a) MCFC y b) SOFC.

2. 3 Principio de operación de una CCOS.

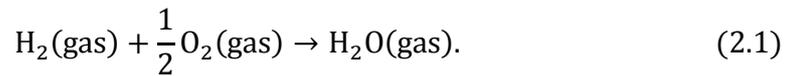
Las celdas de combustible de óxidos sólidos son dispositivos electroquímicos atractivos para la conversión de energía eléctrica debido a su alta eficiencia y baja contaminación ^[16], ^[17].

Una celda de combustible consta de tres elementos principales: ánodo, cátodo y electrolito. En el ánodo, donde se alimenta de combustible, se produce la semirreacción de oxidación electroquímica de un combustible, además, debe ser un conductor electrónico, para que produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo hacia el cátodo. En el cátodo, el cual se alimenta de un oxidante, se da la semirreacción de reducción electroquímica, donde llegan los electrones del circuito externo, para así completar el circuito eléctrico externo. El electrolito es un buen conductor iónico rápido y se intercala entre los dos electrodos, además debe ser un aislante electrónico que permita el transporte de iones óxido, protones u otras especies iónicas entre los electrodos ^[18].

En las celdas de combustible de óxidos sólidos el electrolito consiste en un material cerámico que sea buen conductor iónico, materiales tales como itria estabilizada con circonia (YSZ), óxido de cerio, óxido de cerio dopado con samario, lantano y otros elementos de tierra rara son utilizados como electrolitos sólidos.

Las CCOS no necesitan de catalizadores costosos como el platino o el rutenio, debido a la alta temperatura de operación, que a la vez permite el uso de otros tipos de combustibles tales como el gas natural o el metano debido a la conversión de hidrocarburos en H₂ y CO. El funcionamiento de las celdas se da a altas temperaturas y no presentan contaminación con CO.

La operación en una celda de combustible de óxidos sólidos involucra la reducción de un oxidante en el cátodo y la oxidación de combustible en el ánodo. Cuando se usa el hidrógeno como combustible, se lleva a cabo una reacción global



La semireacción química de reducción y la semireacción química de oxidación se lleva a cabo en el cátodo y ánodo, respectivamente, están espacialmente separadas y los electrones son forzados a fluir a través de un circuito externo.

En el cátodo se da la reacción de reducción del oxígeno descrita por



Mientras que en el ánodo, se combinarán los iones O^{2-} con el hidrógeno y se generarán los electrones correspondientes, según la siguiente reacción



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. Un esquema de funcionamiento de una CCOS se presenta en la figura 6.

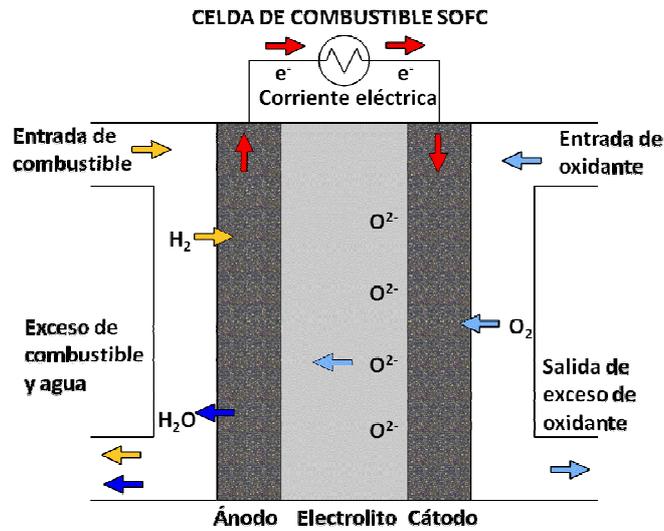


Figura 6. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxidos sólidos.

Para un conductor iónico puro, la diferencia de potencial en circuito abierto, está descrita por la ley de Nernst ^[9]

$$V_0 = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{O_2 \text{ cátodo}}}{P_{O_2 \text{ ánodo}}} \right], \quad (2.4)$$

donde $P_{O_2 \text{ cátodo}}$ y $P_{O_2 \text{ ánodo}}$ son las presiones parciales de oxígeno del oxidante y del combustible, respectivamente, R es la constante universal de los gases ($R = 0.082056 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la temperatura (Kelvin), F la constante de Faraday ($F = 96484.56 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), y n el número de electrones transferidos en la reacción (en nuestro caso $n = 4$).

2. 4 Tipos de CCOS.

Los tipos de celdas de combustible de óxidos sólidos, se clasifican dependiendo del tipo de electrolito que se use. El material más empleado hasta el momento como electrolito es la circonia dopada con ciertos óxidos como CaO, MgO, Y₂O₃, Sc₂O₃ ó Ln₂O₃ (Ln = diferentes tipos de lantánidos), como se muestra en la figura 7.

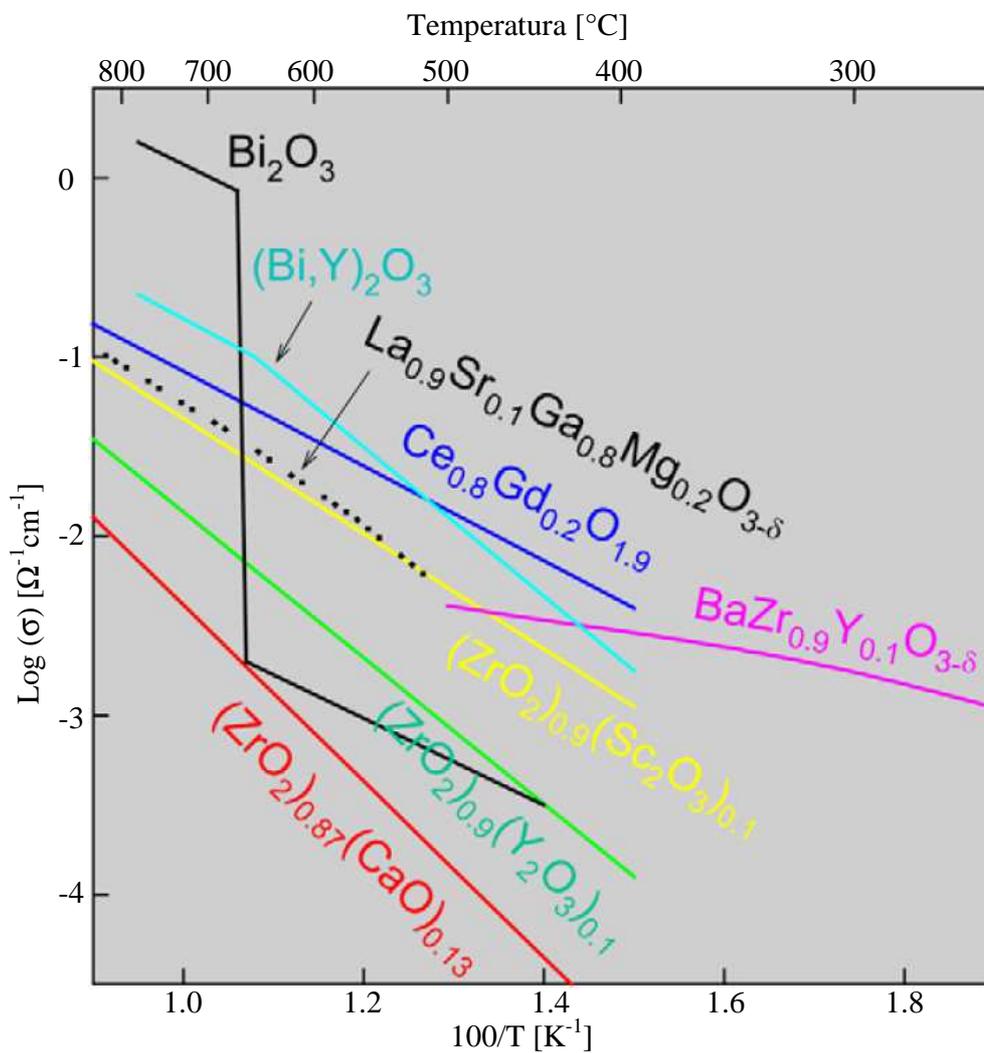


Figura 7. Valores de la conductividad, en función de la temperatura, de los electrolitos más utilizados para las celdas de combustible de óxidos sólidos.

El dopante más utilizado para la ZrO_2 es Y_2O_3 en proporciones de 8% mol (YSZ), ya que permite la anulación de transición de fase de la circonia pura, presenta un nivel adecuado de conductividad iónica a la temperatura de 700-1000 °C y es bastante estable en presencia de atmósferas oxidantes y reductoras. También son usados materiales a base de Bi_2O_3 , que si bien presentan mayor conductividad iónica que la YSZ, tienen un inconveniente ya que tienen un bajo intervalo de presiones de oxígeno lo cual implica una fácil reducción a bismuto metálico.

Otros materiales importantes que se utilizan como electrolitos, son los que presentan estructuras del tipo fluorita, figura 8a, tales como son los óxidos de circonio, cerio o gadolinio, todos ellos dopados apropiadamente. También son viables materiales que presentan estructuras de tipo perovskita, figura 8b, por ejemplo los basados en $SrTiO_3$, $LaGaO_3$ o $BaZrO_3$ ^[19].

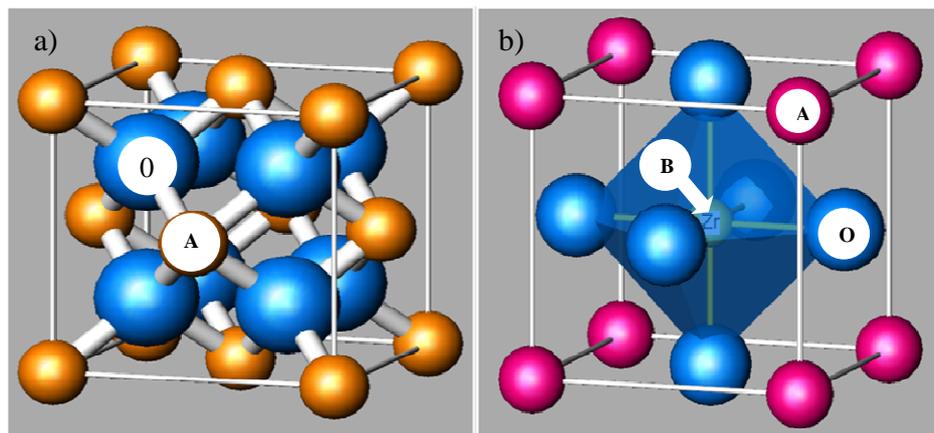


Figura 8. a) Estructuras cristalinas: a) tipo fluorita (AO_2) y b) tipo perovskita (ABO_3).

2. 5 Técnicas de caracterización.

Existe una variedad de técnicas que permiten caracterizar a los materiales. Sin embargo, la condición deseable para la aplicación de cualquiera de estas técnicas, es que no provoque un cambio sus propiedades una vez aplicada al material de estudio, o bien, que los daños sean mínimos. Una de las diferentes clasificaciones de las técnicas de caracterización que a continuación se menciona.

- a) Destructivas. Son aquellas en donde las propiedades del material analizado sufren un cambio permanente, por ejemplo, la espectrofotometría de absorción atómica, el análisis de masas por microsonda láser, etc.
- b) No destructivas. Son aquellas en donde las propiedades del material analizado no se alteran, por ejemplo, la difracción de rayos X (*DRX*), microscopia electrónica de barrido (*SEM*), la espectroscopia por discriminación de energía de rayos X (*EDS*), etc.

Las técnicas que se emplearán en este trabajo para la caracterización de los materiales sintetizados serán no destructivas e incluyen difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica, las cuales describirán en el capítulo siguiente.

REFERENCIAS

- [11] O. Yamamoto, *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2423-2435.
- [12] A. B. Stambouli, E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6** (2002) 433-455.
- [13] R. M. Ormerod, *Chemical Society Reviews* **32** (2003) 17-28.
- [14] B. C. H. Steele, Angelika Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345-352.
- [15] A. B. Stambouli, E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6** (2002) 433-455.
- [16] C. Song, *Catalysis Today* **77** (2002) 17-49.
- [17] J. Huang *et al.* *Journal of Electroceramics* **23** (2009) 67-71.
- [18] L. J. Gauckler *et al.* *Chimia* **58** (2004) 837-850.
- [19] S. M. Haile, *Acta Materialia* **51** (2003) 5981-6000.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 Descripción del método de rocío pirolítico.

3.1.1 Introducción.

En la actualidad existen diversas técnicas para la obtención de películas delgadas, las cuales tienen una amplia aplicación en una gran variedad de áreas, tales como en materiales semiconductores, fotocatalisis, así como en celdas de combustible de óxidos sólidos. Los métodos utilizados para obtener películas delgadas se dividen en dos grupos: físicos y químicos. Entre los métodos físicos se encuentran: deposición física en fase vapor (*PVD*, por sus siglas en inglés), ablación laser, epitaxia de haz molecular (*MBE*) y espurreo. Algunos de los métodos químicos son: deposición química (*CVD*), epitaxia de capas atómicas (*ALE*), rocío pirolítico, sol-gel y otros ^[20].

Con una de estas técnicas, la de rocío pirolítico, es posible obtener películas delgadas de buena calidad, homogéneas y de bajo costo, con una amplia variedad de aplicaciones: celdas solares, sensores y celdas de combustible de oxido sólidos.

Existen tres formas para llevar a cabo esta técnica: electrostática, neumática y ultrasónica, esta última forma fue de nuestro interés por lo que se realizó el diseño y la adaptación de este sistema a nuestro laboratorio NUMACEN, para la obtención de películas delgadas.

3.1.2 Formación de películas delgadas por rocío pirolítico.

Así, en este trabajo de tesis se eligió la síntesis de películas delgadas por método de rocío pirolítico ultrasónico que consiste en pulverizar en forma de un aerosol a un líquido precursor por medio de un nebulizador ultrasónico el cual produce una nube formada por partículas del orden de 1 a 5 micrómetros y dirigido hacia un sustrato caliente donde cristaliza el compuesto y forma una película delgada ^[21].

Esta técnica permite depositar capas de diferentes grosores y buena uniformidad sobre superficies de diversas geometrías y tamaños con un buen control sobre el depósito y calidad de las películas ^[21]. Además, es una técnica sencilla, de bajo costo, que no requiere vacío ni equipamiento complejo.

Debido a que en el laboratorio NUMACEN no se contaba con este equipo apropiado para la elaboración de las películas, se diseñó y construyó este sistema que, en conjunto, fue un aspecto muy importante del desarrollo del trabajo de tesis.

3. 2 Caracterización estructural.

3. 2. 1 Difracción de rayos X (DRX).

Una de las técnicas más importantes y utilizadas en la investigación científica para la identificación de todo tipo de materiales cristalinos es la DRX. Esta técnica nos permite conocer la estructura de un material cristalino, así como también determinar el tamaño aproximado de los granos en el material.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de ondas dispersadas por las interacciones electrónicas de los átomos del material. Para observar la difracción en

los sólidos debemos utilizar radiación cuya longitud de onda sea del mismo orden de magnitud que la distancia entre los planos atómicos del material. Ya que la separación entre planos atómicos en una red cristalina, así como las dimensiones de los átomos son del orden de Ångstroms (Å), de ahí que se tienen que utilizar rayos X para estudiar las estructuras cristalinas de los materiales. La longitud de onda de los rayos X utilizados para la difracción oscila entre 0.5 y 2.5 Å.

Un tubo de rayos X posee una fuente de electrones (filamento de tungsteno) que funciona como cátodo y un ánodo (blanco metálico). Si entre el filamento y el ánodo se aplica una alta diferencia de potencial, los electrones emitidos por el filamento son fuertemente acelerados hacia el ánodo produciéndose en la colisión radiación de frenado y radiación característica, la cual depende del material del ánodo. Para producir rayos X con longitud de onda de este orden es necesario aplicar un voltaje de unos 35 kV. Los rayos X son producidos en el punto de impacto y radian en todas las direcciones saliendo al exterior del tubo a través de unas ventanas de berilio. En la figura 9 se muestra un esquema de una lámpara de rayos X. Ya que la mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean al ánodo es convertida en calor, el ánodo debe de estar en contacto con un sistema de enfriamiento por agua. Alrededor del 1% de la energía cinética de los electrones se transforma en rayos X.

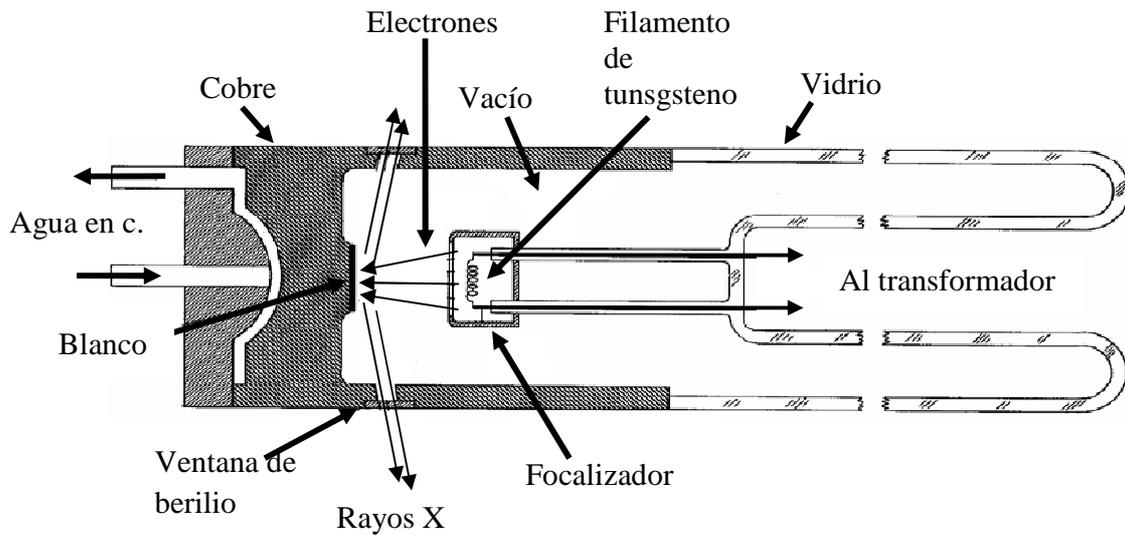


Figura 9. Esquema de una lámpara de rayos X.

La interferencia observada en los patrones de difracción de rayos X para un sólido ocurre en base a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la figura 10. La radiación reflejada por un plano y aquella reflejada en los planos adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de los distintos caminos recorridos. Si la diferencia de camino recorrido por dos haces reflejados en planos adyacentes $2d\text{sen}\theta$, donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia, es igual a un número entero de longitudes de onda entonces los haces interfieren constructivamente. Esta condición es conocida como la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

donde d es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices $\{hkl\}$, λ es la longitud de onda de rayos X, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y n representa un índice entero, conocido como el orden de la reflexión.

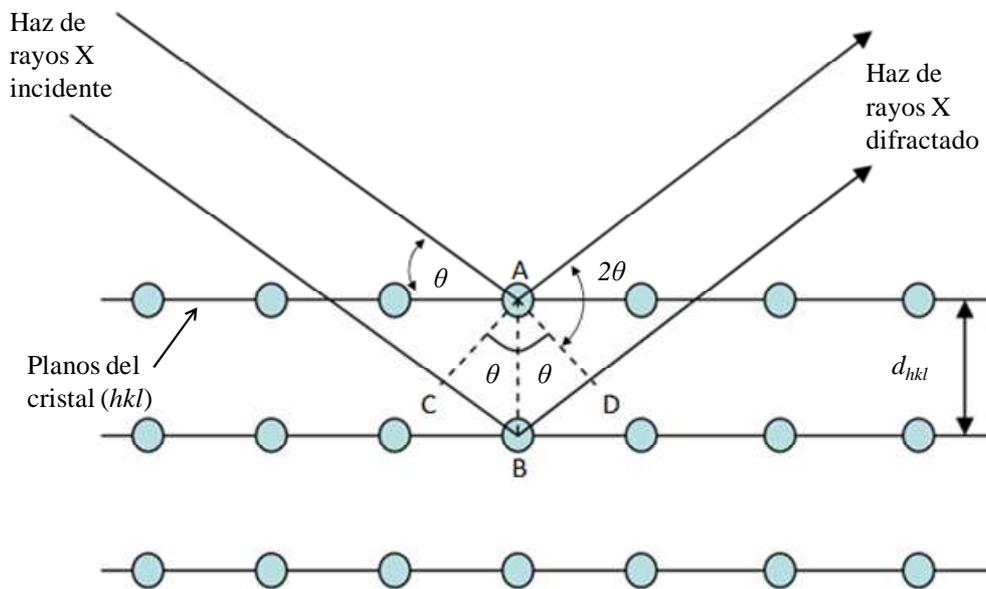


Figura 10. Difracción de los rayos X en un sólido cristalino.

Generación de rayos X.

Para entender el fenómeno de producción de rayos X, es necesario considerar que la energía de los electrones que inciden sobre el ánodo debe ser lo suficientemente grande para excitar sus átomos. Un átomo excitado es sumamente inestable, por lo que las vacancias electrónicas de los orbitales tienden a ocuparse inmediatamente por decaimiento del electrón.

Así, un haz de electrones de alta energía se hace incidir sobre un blanco metálico colocado como ánodo del tubo de rayos X. El haz es suficientemente energético para penetrar en las capas internas (*K*) de los átomos del blanco excitando electrones, por lo que genera una vacancia, la cual, inmediatamente, ocupa el lugar un electrón de las capas vecinas (*L*, *M*, *N*), lo que provoca algún tipo de transición, por ejemplo *L* a *K* o *M* a *K*, que permite al

átomo volver a su estado base, figura 11a. Los electrones de los niveles superiores llenan las vacancias electrónicas, pues las transiciones ocurrirán de estados de mayor a menor energía así, la diferencia de energía, ΔE , será emitida en forma de *cuantos* de energía o rayos X. La frecuencia asociada a la radiación emitida puede expresarse como $\nu = \Delta E/h$, Ya que la velocidad de una onda electromagnética está dada por $c = \nu\lambda$, entonces $\lambda = hc/\Delta E$. Esta última expresión hace ver que si ΔE aumenta entonces λ disminuye. Para las transiciones $M \rightarrow K$, $L_{III} \rightarrow K$ y $L_{II} \rightarrow K$, la radiación producida se conoce como K_{β} , K_{α_1} y K_{α_2} respectivamente, figura 11b.

La longitud de onda de K_{β} , K_{α_1} y K_{α_2} depende del metal que se esté usando como blanco y se les conoce como longitudes de onda característica. En todos los casos se cumple que las intensidades siguen la relación $I_{K_{\beta}} < I_{K_{\alpha_2}} < I_{K_{\alpha_1}}$. Por lo tanto, las transiciones más favorecidas son las del tipo $L \rightarrow K$.

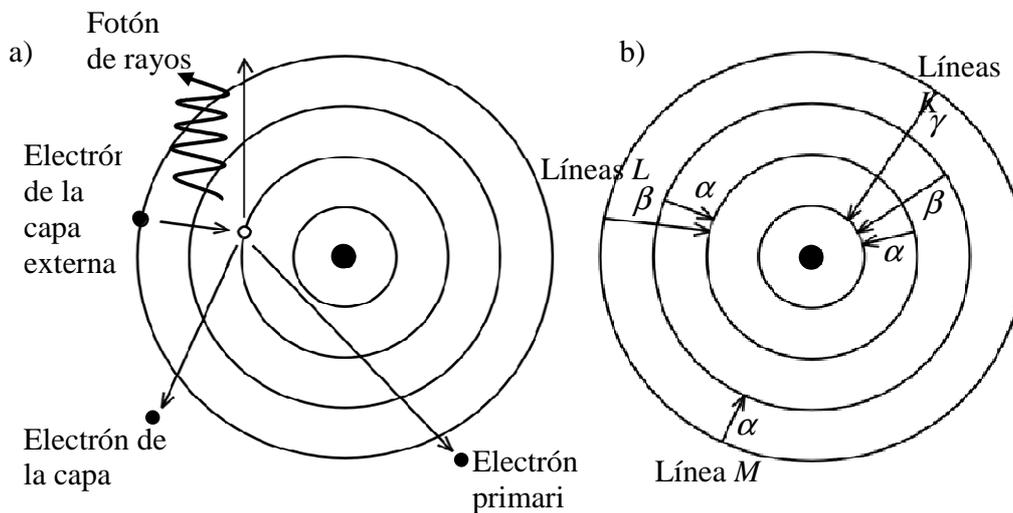


Figura 11. a) Generación de rayos X característicos. b) Nomenclatura de las líneas características.

Difracción de rayos X por haz rasante (DRX-HR)

Una de las técnicas más utilizadas en los últimos años para la caracterización de películas delgadas, es la difracción de rayos X por haz rasante. Algunas de las ventajas que ofrece esta técnica son: no se requiere contacto físico directo con la muestra, no es destructiva y permite la identificación específica de las fases al reducir o anular la contribución del sustrato. En esta modalidad de difracción de rayos X, el ángulo rasante del haz incidente se fija en la posición determinada ($\alpha = 0.1 - 5^\circ$), de forma tal que cubre una gran área la muestra y sólo interactúa superficialmente en la misma, figura 12. El detector está situado en el plano horizontal paralelo al espécimen para recolectar el haz difractado por los planos de la red cristalina, situados de manera casi perpendicular a la superficie. Por consiguiente, sólo se detectan las señales de rayos X que provienen de las capas superficiales, figura 13. Además, es posible variar el ángulo de incidencia y, por tanto, la profundidad de penetración del haz, permitiendo analizar el perfil de niveles y la variación en la composición de dispositivos formado por capas.

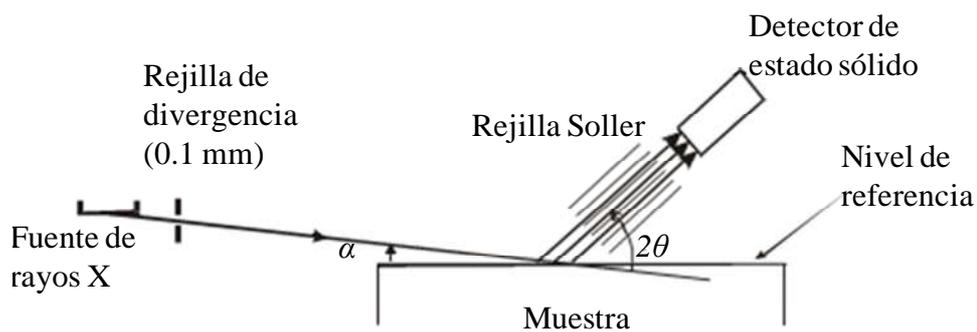


Figura 12. Arreglo geométrico del equipo de difracción de rayos X, por haz rasante.

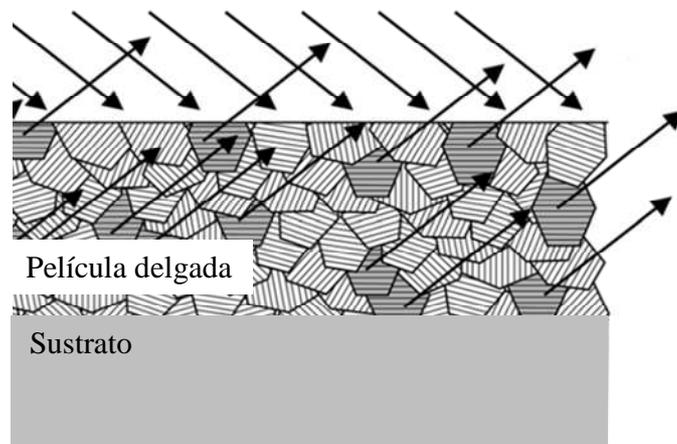


Figura 13. Planos orientados paralelamente a la superficie que cumplen con la ley de Bragg.

Para el análisis por difracción de rayos X por haz rasante, no hubo una preparación previa de las muestras. El análisis se realizó con un equipo Siemens D500, utilizando radiación $K_{\alpha 1}$ con $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, monocromador secundario de grafito, un avance de paso $0.02^\circ 2\theta$ y un tiempo de barrido de 1.2 s por paso, en un intervalo de 2 hasta 70 grados 2θ .

3.3 Caracterización morfológica.

3.3.1 Microscopia electrónica de barrido (*SEM*).

La microscopia electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido, principalmente, a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite bajo condiciones apropiadas una visualización tridimensional de la morfología del material. El principio de funcionamiento del *SEM*, figura 14, se basa en el bombardeo de un haz de electrones acelerados a gran velocidad (30 a 40 keV) sobre una superficie de la

muestra. El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas electromagnéticas hasta hacerlo incidir sobre la muestra la cual se encuentra bajo vacío. El vacío se realiza para dar una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que estos serán dispersados por la atmósfera y, además, para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores ya que se genera una variedad importante de procesos de emisión y absorción en este proceso, figura 15.

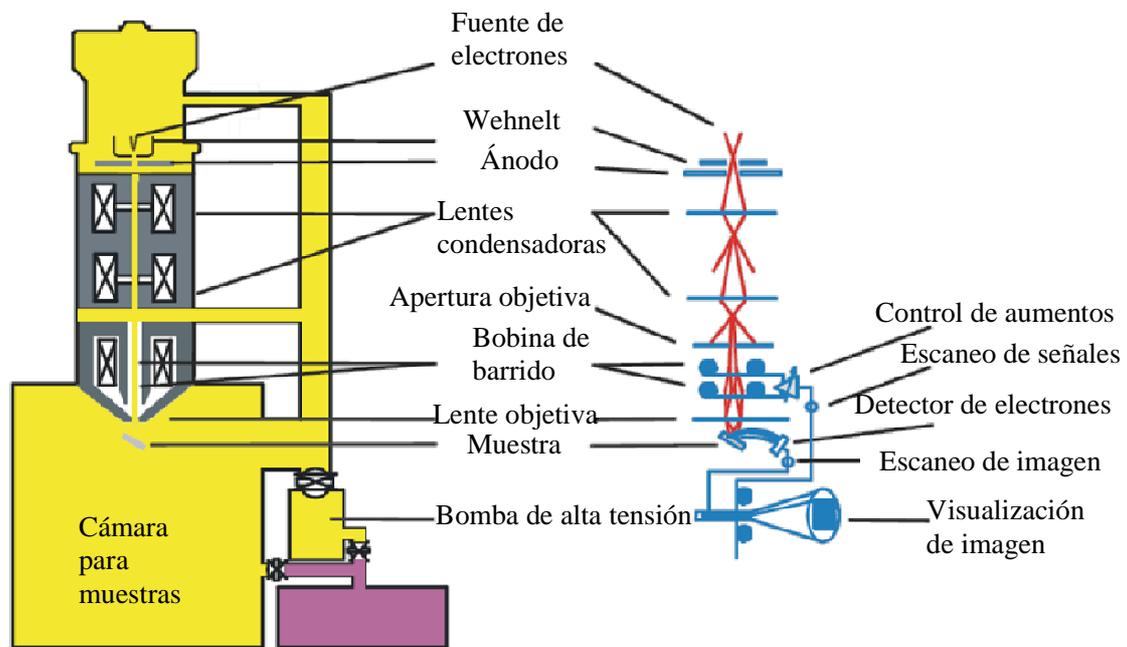


Figura 14. Esquema de una configuración básica de un microscopio electrónico de barrido convencional.

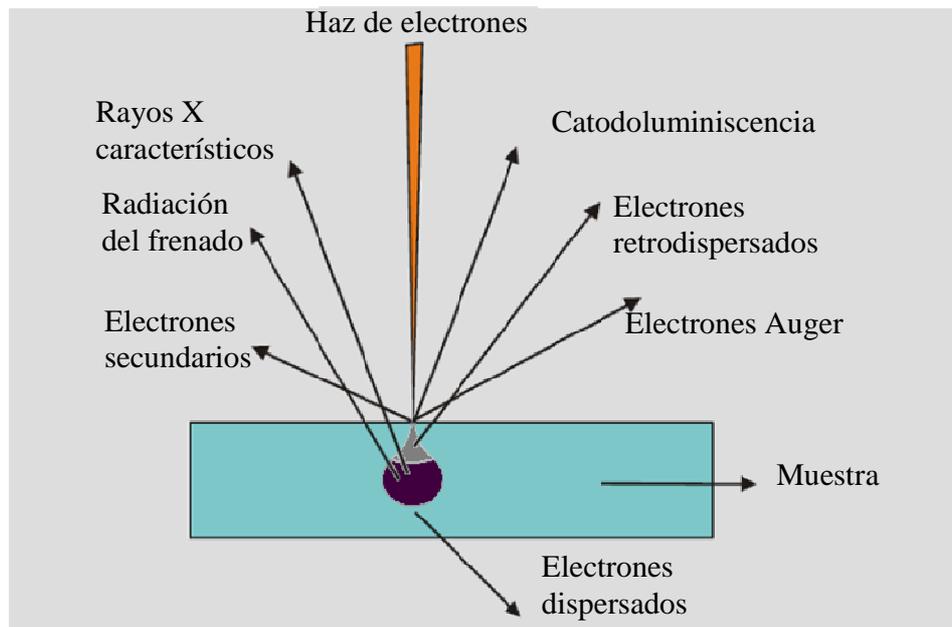


Figura 15. Procesos que ocurren al interactuar electrones primarios con la muestra.

Los análisis que se pueden realizar con el *SEM* son los siguientes

- Imágenes obtenidas mediante electrones secundarios. Son aquellas imágenes que resultan de la interacción inelástica del haz de electrones con los electrones de la superficie de más baja energía (menos de 50 eV). Es la señal más recomendada para el análisis morfológico superficial por tener una mayor resolución.
- Imágenes mediante electrones retrodispersados. Son aquellas imágenes con menor resolución que resultan de la colisión elástica del haz de electrones con los electrones de las primeras capas. La ventaja de esta señal consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico (Z) de los elementos presentes en la superficie, por lo tanto, las zonas con elementos con menor Z se verán más oscuras que las zonas con elementos que tengan un mayor número Z .

En el estudio por *SEM* de la superficie de una película se puede observar la morfología de los granos, su tamaño, una aproximación de la orientación de éstos en algunos materiales, así como su rugosidad y porosidad.

Para el análisis por *SEM* de las muestras no conductoras se les da un recubrimiento delgado con pintura de plata o carbono (grafito), para disipar la acumulación de carga que se presenta al incidir el haz de electrones de alta energía. Las muestras también pueden ser recubiertas con películas delgadas y homogéneas de oro, que suprimen más eficientemente los efectos de acumulación de carga.

Espectroscopia por discriminación de energía de rayos X (*EDS*).

La técnica *EDS* se emplea para el análisis químico cualitativo y cuantitativo de un material. La microsonda se puede acoplar, ya sea a un microscopio electrónico de barrido (*SEM*) o de transmisión (*TEM*), y permite la visualización de la zona de análisis. En este trabajo, la técnica de *EDS* estuvo acoplada a un equipo *SEM*.

El análisis elemental de las muestras se basa en el fenómeno de generación de rayos X característicos. El proceso físico mediante el cual se produce esta señal ocurre en un átomo de la muestra y es el siguiente: un electrón del haz incidente (primario) colisiona con un electrón de una capa interna del átomo y lo excita dejando una vacante.

El átomo queda entonces en un estado excitado, para volver a su estado de mínima energía desplaza a un electrón de un orbital más energético a la vacante dejada por el electrón expulsado. Para que tenga lugar el proceso el electrón tiene que liberar una cantidad de

energía, que es la diferencia entre los dos niveles electrónicos involucrados. Esta energía excedente permite la creación de rayos X, cuya energía de radiación indica inequívocamente el elemento químico del que proviene, de aquí el nombre de emisión característica o rayos X característicos.

Para la caracterización morfológica de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, *JEOL JSM 7600F*, con detector de dispersión de energía de rayos X. Para el análisis químico elemental se utilizó un equipo Oxford modelo *INCA X_ACT*. Las condiciones de trabajo incluyeron un voltaje bajo de aceleración, entre 1 y 5 kV, por lo que no fue necesario aplicar a las muestras un recubrimiento metálico o película delgada de oro. Las imágenes obtenidas fueron formadas tanto con las señales de electrones retrodispersados como de electrones secundarios.

3. 3. 2 Microscopia de fuerza atómica.

La microscopia de fuerza atómica (*AFM*, por sus siglas en inglés), es una técnica utilizada para la investigación detallada de la superficie de una muestra, mediante el análisis a una escala atómica.

Para obtener la topografía de la superficie de la muestra el microscopio de fuerza atómica trabaja en diferentes modos de operación: como *tapping*, contacto e imagen de fase. También nos permite determinar bajo condiciones apropiadas, algunas propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, dominios eléctricos y magnéticos.

Un microscopio de fuerza atómica consta de cinco elementos principales: una punta, un escáner, un detector un sistema de control electrónico y un sistema de aislamiento de vibración.

La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener, ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de nitruro de silicio o de silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra, como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos.

El microscopio de fuerza atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un *cantilever*. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del *cantilever* es la fuerza de Van der Waals; simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la muestra generando una micrografía de la superficie de la muestra. En la figura 16 se muestra la deflexión del *cantilever* como función de la distancia entre la punta y la muestra. También, se muestran dos intervalos de operación, el *cantilever* se mantiene a pocos Ångströms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el *cantilever* y la muestra es repulsiva. Para el segundo caso, el *cantilever* se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva ^{[22], [23], [24]}.

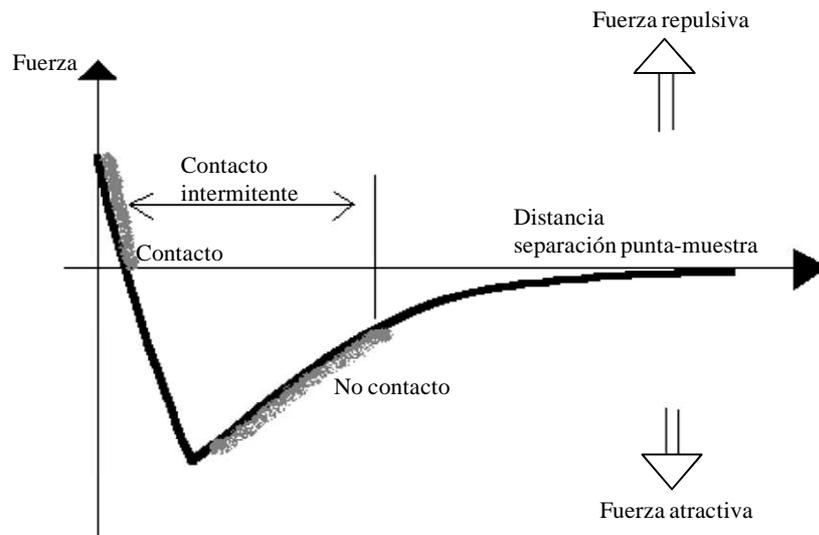


Figura 16. Deflexión de *cantilever* como función de la distancia entre la punta y la muestra.

Para la caracterización morfológica por esta técnica de las muestras obtenidas, no hubo necesidad de una preparación previa de las muestras. Los análisis se realizaron con un equipo JEOL modelo JSPM-4210. Las imágenes se obtuvieron en modo *tapping*, con punta NSC12.

REFERENCIAS

- [20] D. Perednis, L. J. Gauckler, *Journal of Electroceramics* **14** (2005) 103-111.
- [21] P. S. Patil, *Materials Chemistry and Physics* **59** (1999) 185-198.
- [22] G. Binnig, C. F. Quate, *Physical Review Letters* **56[9]** (1986) 930 – 933.
- [23] C. R. Blanchard, *The Chemical Educator* **1[5]** (1996) 1 - 8.
- [24] E. Meyer, *Progress in Surface Science* **41** (1992) 3-49.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Construcción y diseño del equipo de rocío pirolítico.

Básicamente, el sistema de rocío pirolítico para la elaboración de películas delgadas consiste en un generador de sonda ultrasónica que, para este proyecto, se utilizó un nebulizador ultrasónico convencional y una manguera para transportar los reactivos apropiados en forma de aerosol hacia una placa caliente.

El diseño del soporte de acrílico para el equipo de rocío pirolítico fue realizado con el programa *SketchUp*. Las dimensiones que se utilizaron para el sistema fueron: 1.0 m de ancho, 0.80 m de profundidad y 0.80 m de altura, con la tapa en forma de pirámide truncada la cual se conectará al sistema de extracción de gases.

Se incluyó una ventana, de 0.60 m de ancho por 0.40 m de altura, con el propósito de contar con espacio suficiente para manejar la entrada y la salida de los materiales, en especial del sustrato donde se va a crecer la película delgada.

Para la construcción del sistema, se ocuparon tres láminas de acrílico, transparentes, de 1.20 x 0.90 m². También se diseñaron y elaboraron varias piezas de teflón, las cuales se utilizaron para sostener el contenedor de la solución y la manguera para transportar el líquido hacia el plato caliente, como se muestra en la figura 17.

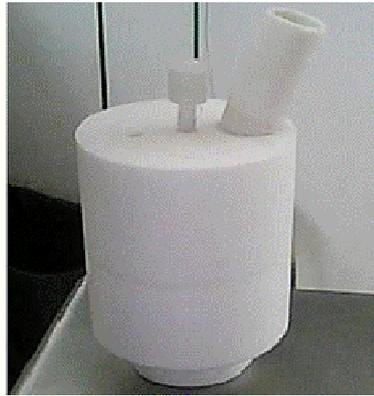


Figura 17. Diseño del contenedor del precursor de teflón para la formación del equipo de rocío pirolítico.

Estos diseños fueron maquinados en el taller mecánico del Instituto de Investigaciones en Materiales. Una vez concluido el sistema se instaló en el laboratorio de Preparación de Muestras, figura 18.

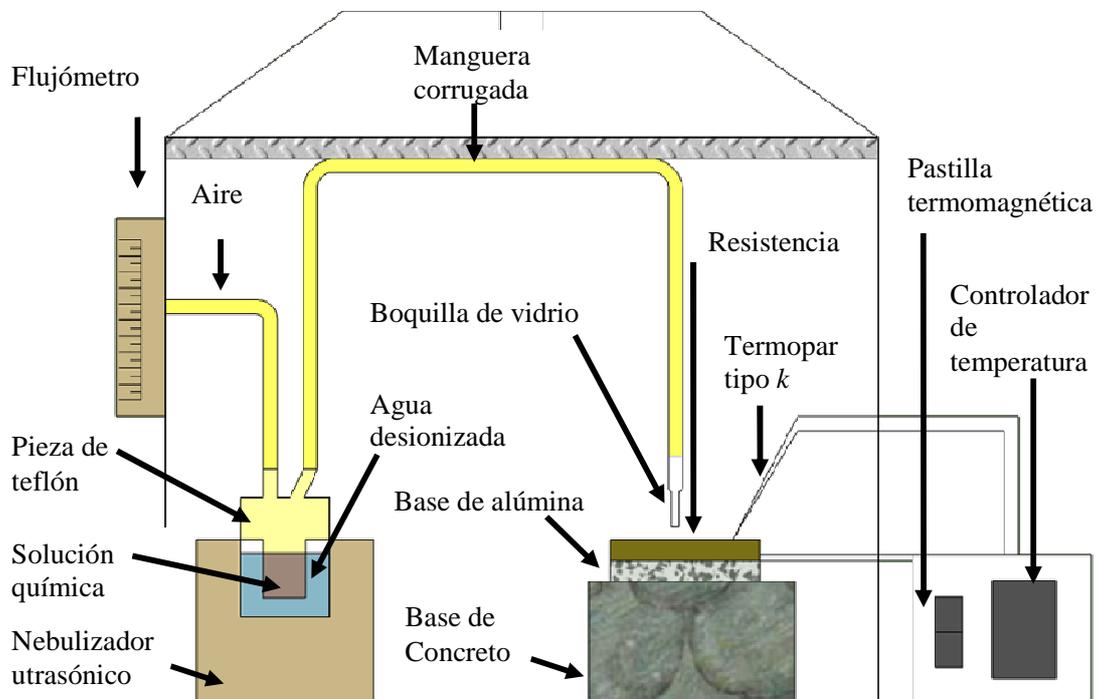


Figura 18. Imagen del sistema de rocío pirolítico.

4. 1. 1 Descripción del sistema de rocío pirolítico.

Para la instalación del sistema de rocío pirolítico, se utilizaron un flujómetro Cole-Parmer así como un nebulizador ultrasónico marca *Yehua* modelo *HW-802*, el cual produce aerosol (vapor), de la solución preparada con los reactivos apropiados, a partir de la vibración de un transductor piezoeléctrico de frecuencia ultrasónica, la cual es de 1.7 MHz. Se adaptó a este nebulizador una tapa de teflón donde se va a conectar la entrada de flujo de gas, la salida de rocío y la colocación de solución de reactivos preparados. Con este diseño, en principio, no habrán restricciones para el manejo de diferentes tipos de reactivos y, además, su diseño permite desarmar fácilmente el sistema para llevar a cabo su limpieza.

A continuación un tubo de acero se colocó para sostener la manguera corrugada que conecta el recipiente de teflón con una boquilla de vidrio. Para el mejor funcionamiento de esta boquilla se realizaron dos diseños, uno con un diámetro de salida de 15 mm y otro de 6 mm, para el control de flujo, figura 19. Dichas boquillas se elaboraron en el taller del IIM.

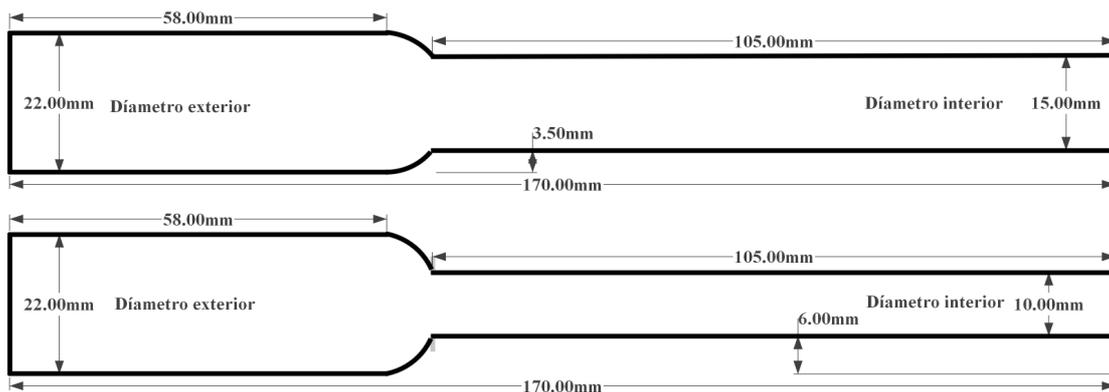


Figura 19. Diseño de las boquilla de vidrio para el equipo de rocío pirolítico.

El uso de las boquillas de vidrio, para hacer el depósito de películas delgadas, es necesario para soportar el calor que irradia la resistencia utilizada. También se instaló una base de concreto para que permita el buen manejo del sustrato, sobre la cual se fijaron dos resistencias en serie dentro de una caja de sílice para evitar la difusión de calor a la base del sistema ya que ésta es una lámina de acrílico.

Para nuestro experimento se fijaron un controlador de temperatura marca Termacron y un termómetro tipo *k*, para medir temperaturas de hasta 1000 °C.

Finalmente, se diseñó de un soporte de acrílico, donde se instalaron controlador de temperatura, un relevador de estado sólido, un ventilador para enfriar el relevador y una pastilla termomagnética para proteger al sistema por alguna falla eléctrica que presentara.

4. 1. 2 Instalación eléctrica.

Para calentar la solución con los precursores y obtener las películas propuestas se utilizaron dos resistencias para horno de 6. 5 Ohms (con temperatura máxima de 1000 °C), las cuales se conectaron en serie al controlador de temperatura marca Termacron, todos estos equipos son alimentados a un voltaje de 120 V, Figura 20.

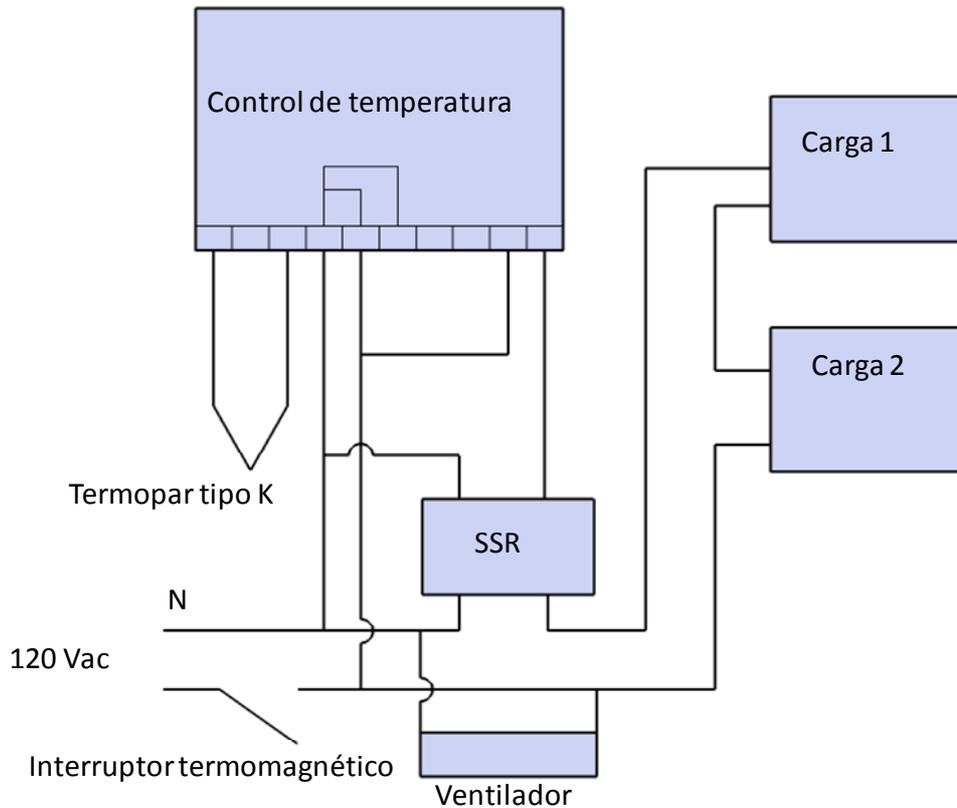


Figura 20. Esquema de la instalación eléctrica y control de temperatura del sistema de calentamiento.

Este sistema se colocó al lado derecho de la caja de acrílico, Figura 21, cerca de la resistencia y de la instalación de corriente para nebulizador. Asimismo, se colocó un interruptor de corriente sobre la caja de acrílico en la parte exterior, para poder controlar el equipo, con la puerta cerrada, y así evitar la inhalación de algún vapor tóxico que se genere durante el depósito y crecimiento de las películas.



Figura 21. Imagen de sistema de rocío pirolítico instalado en el laboratorio de Preparación de Muestras.

4. 2 Síntesis.

Para la síntesis de las películas delgadas de óxido de cerio dopado con samario ($Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$) donde $x = 0, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30 mol, se prepararon soluciones apropiadas utilizando los reactivos precursores acetilacetonato de cerio hidratado $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$ y acetilacetonato de samario hidratado $[CH_3COCH=C(O^-)CH_3]_3Sm \cdot xH_2O$ de (Sigma-Aldrich) en los cuales se utilizó dimetilformamida $HCON(CH_3)_2$, (DMF) como disolvente. Para llevar a cabo el proceso de la disolución, se agregaron los reactivos en un matraz erlenmeyer tapado para evitar evaporación, se utilizó una parrilla con una pastilla magnética para llevar a cabo una agitación continua, durante un tiempo aproximado de una hora. Se observó que conforme se disolvía la solución, ésta cambiaba de tonalidades de un café claro hasta color café oscuro.

Se cortaron los sustratos de vidrio de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ y se dejaron en etanol dentro de un vaso de precipitado tapado para evitar la contaminación. Finalmente, se preparó el sistema de rocío pirolítico con las siguientes consideraciones:

- El contenedor de solución fue minuciosamente lavado y la placa de acero de 10 cm x 15 cm que va sobre la calefacción del sistema.
- Se programó la rampa de temperatura, primero a 300°C para que el sistema se caliente, y, después se incrementó la temperatura a 500°C , que es la temperatura apropiada para llevar el crecimiento de las películas delgadas.
- El flujo de gas (aire) se reguló con el flujómetro a 10 L/min.

Una vez preparado el equipo, se utilizaron 50 ml de solución, volumen óptimo para llevar a cabo la nebulización; posteriormente fue secado el sustrato con aire caliente, se coloca sobre una placa delgada de acero sobre la calefacción y finalmente se procede a crecer las películas delgadas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. 1 Difracción de rayos X.

Las muestras obtenidas, fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X para la identificación de fases. Se utilizó un difractómetro Siemens D500 equipado con radiación de Cu $k\alpha_1$ con $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$.

Para los difractogramas obtenidas, figura 22a y 22b, las fases presentes se identificaron utilizando el *software Evaluation* y las tarjetas ICDD (JCPDS) de la base de datos ICDD. Se utilizó el *software CelRef*, programa gratuito disponible en internet, para hacer un refinamiento de los parámetros de red de planos cristalinos obtenidos. El *software Match* se utilizó para obtener los valores de *FWHM* de los picos de los difractogramas.

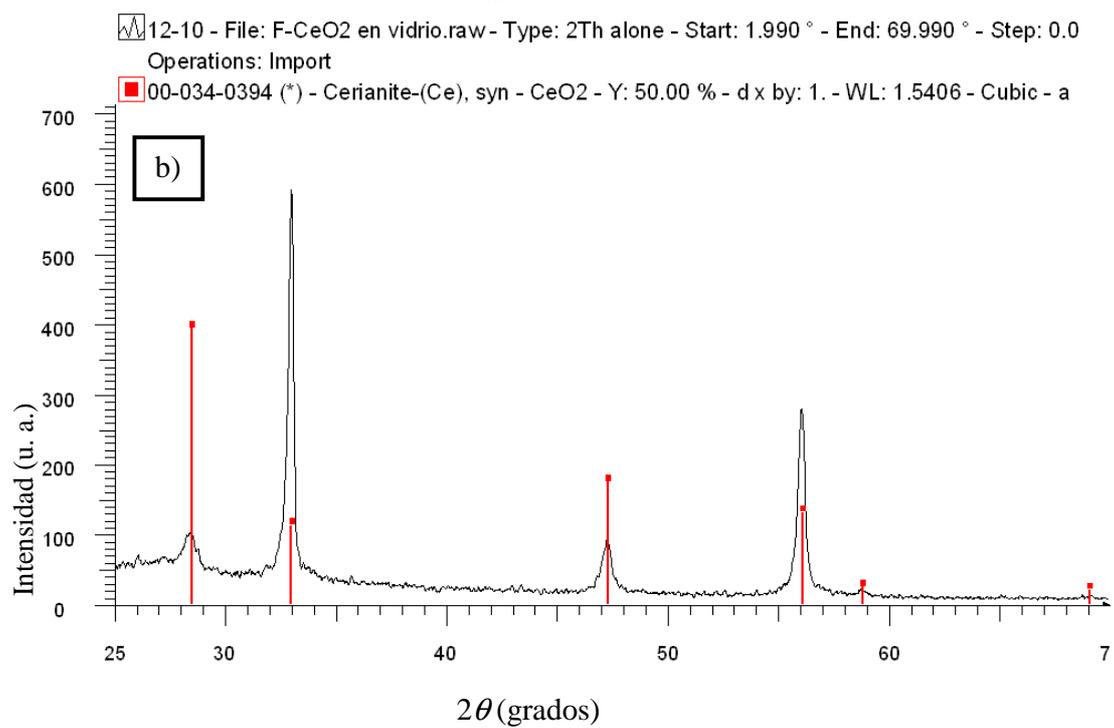
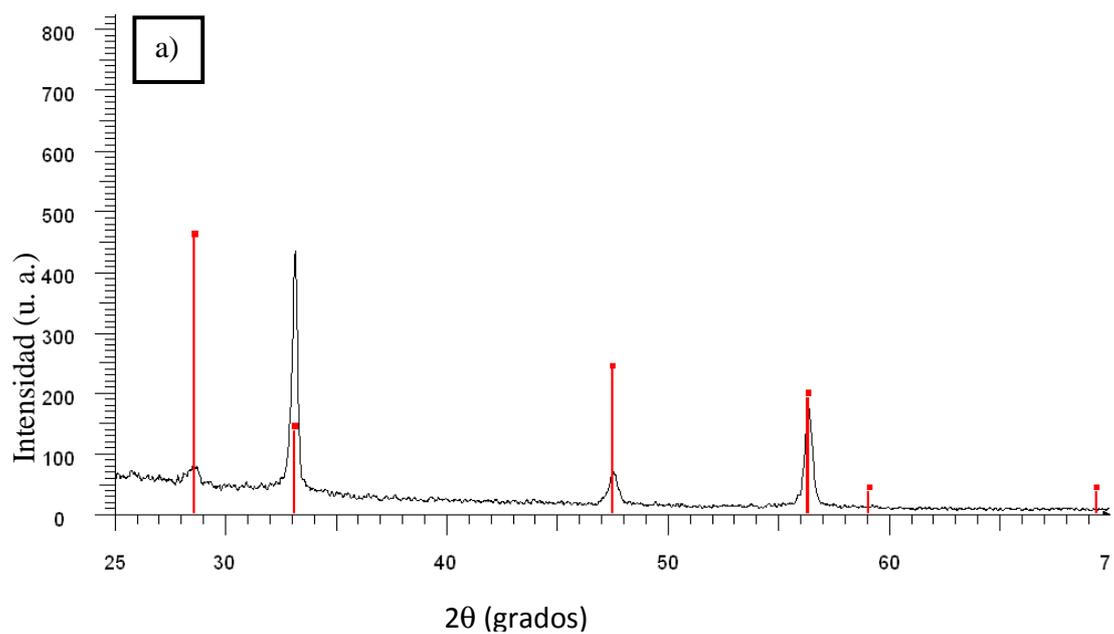
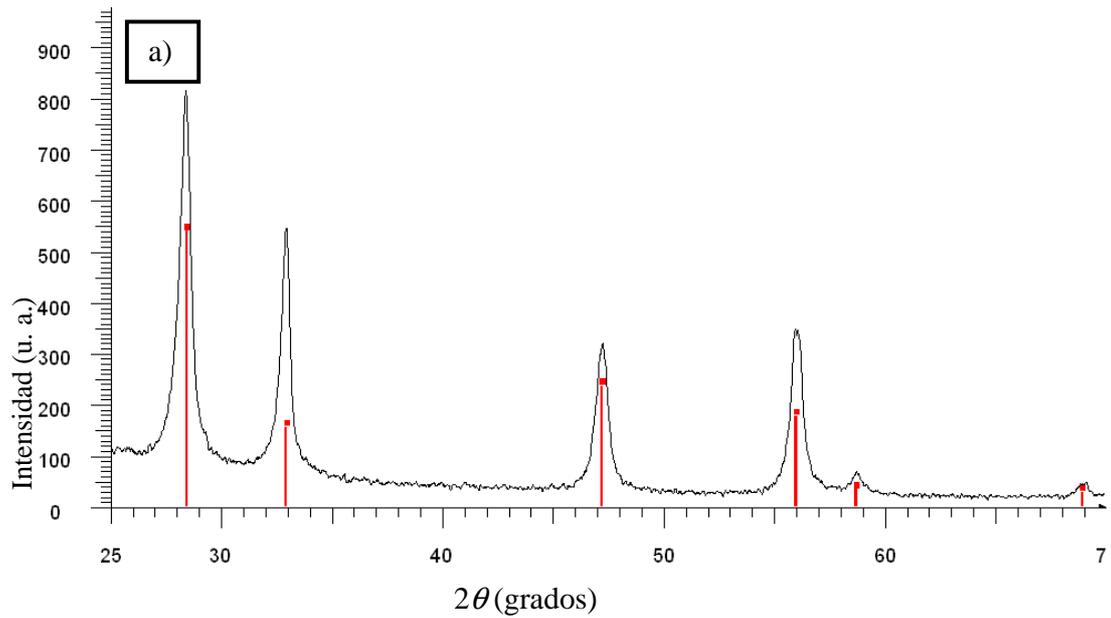
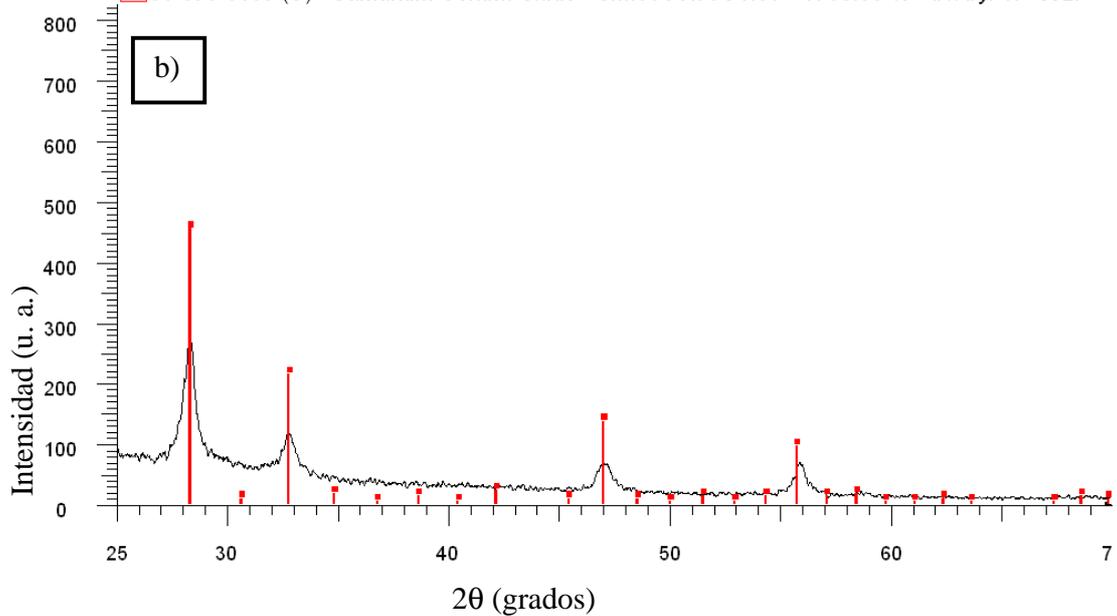


Figura 22a. Identificación de fases, para las películas delgadas de óxido de cerio, dopadas con samario: a) CeO₂ b) Ce_{0.90}Sm_{0.10}O_{2-δ}



85V2 - File: F-Ce085Sm015O2 en vidrio.raw - Type: 2Th alone - Start: 1.990 ° - End: 69.990 °
Operations: Import

01-075-0159 (C) - Samarium Cerium Oxide - Sm.30Ce.70O1.85 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL:



822 - File: F-822-s.RAW - Type: 2Th alone - Start: 1.990 ° - End: 69.990 ° - Step: 0.020 ° - Ste
Operations: Import

00-042-1461 (*) - Samarium Oxide - Sm2O3 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a

Figura 22b. Identificación de fases, para las películas delgadas de óxido de cerio, dopadas con samario: a) $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ b) $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$

Se encontraron que las películas delgadas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 < x < 0.3$) tienen estructura cristalina cúbica centrada en las caras (F), según tarjetas PDF 00-034-0494, 01-075-0158, 01-075-0159 y 042-1461, respectivamente.

En la figura 23 se muestran patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de óxido de cerio dopadas con samario con $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30 , crecidas sobre sustratos de vidrio con una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y en un tiempo de 10 minutos. Bajo estas condiciones todas las composiciones presentan una orientación preferencial en el pico correspondiente al plano (200) ^{[25], [26], [27]}. En cambio, la composición de 15% mol de samario tuvo una orientación preferencial en el pico correspondiente al plano (111) y también presenta los picos correspondientes a los planos (222) y (400) en comparación con las demás composiciones ^{[28], [29]}. Por otro lado, las películas delgadas de óxido de cerio dopadas con 0.20 mol de samario presentan una baja cristalinidad mientras que las películas delgadas de óxido de cerio dopadas con 0.25 y 0.30 mol de samario no cristalizaron.

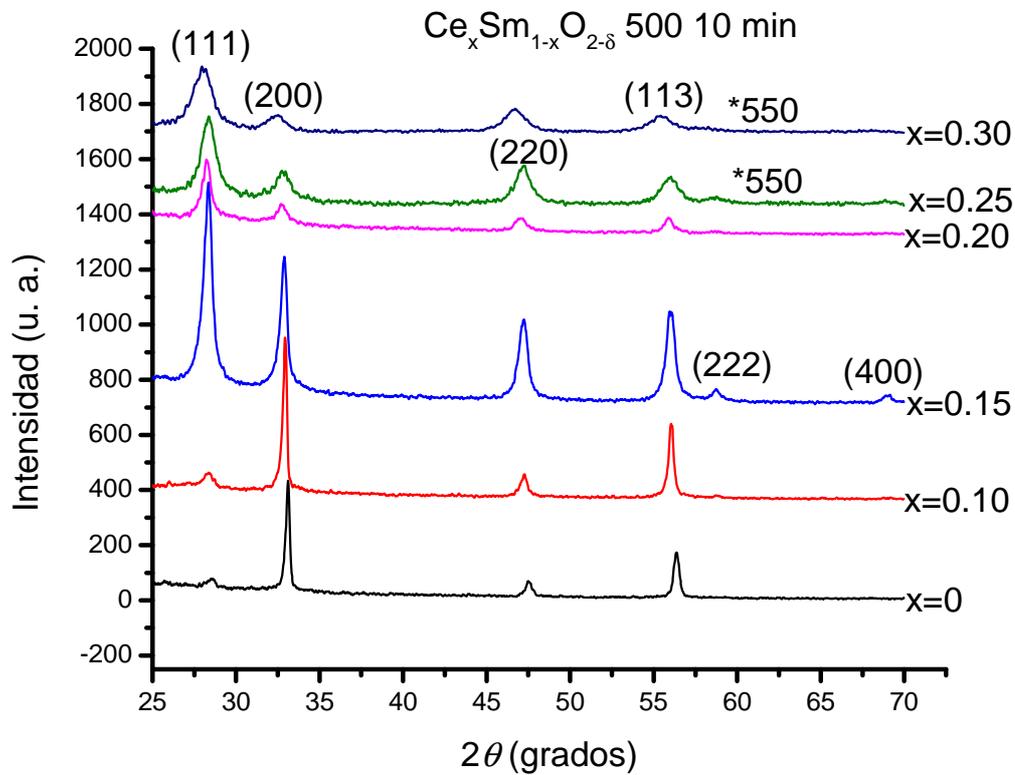


Figura 23. Composiciones de los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas obtenidas crecidas sobre sustrato de vidrio a 500 °C y *550, en un tiempo de 10 minutos.

En la figura 24 se muestra que hay un desplazamiento de picos, debido a un cambio en los parámetros de red, para las diferentes composiciones de los compuestos, debido a que el samario tiene un radio iónico mayor que cerio.

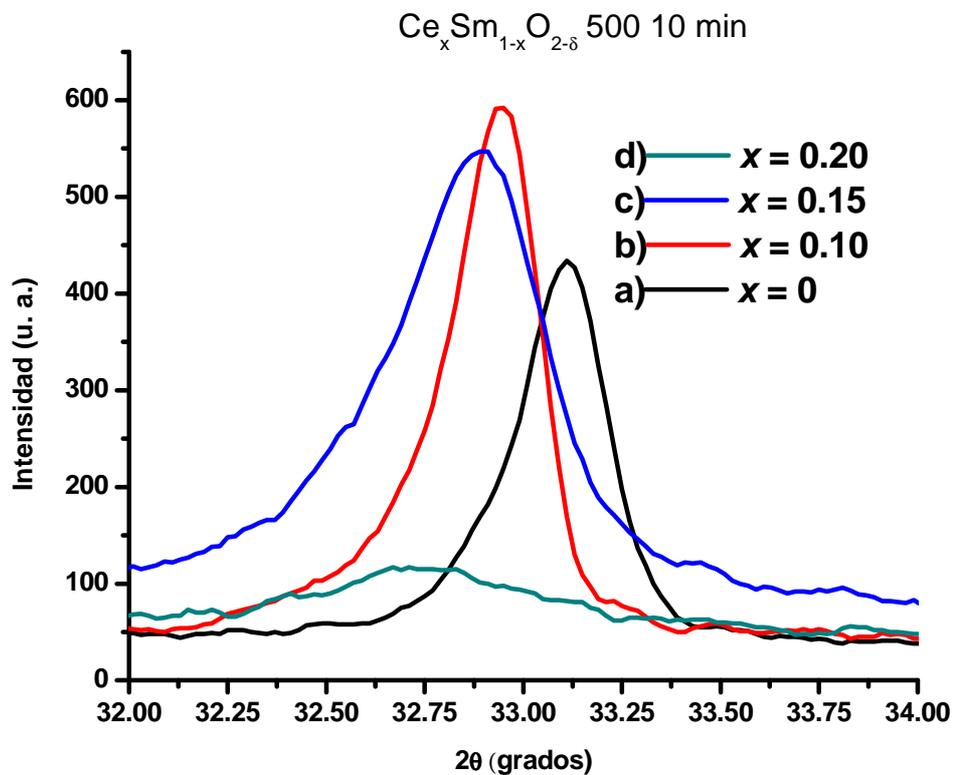


Figura 24. Acercamiento del pico 200 de los difractogramas de las diferentes composiciones, de óxido de cerio dopadas con samario crecida sobre sustrato de vidrio a 500 °C, en un tiempo de 10 minutos.

En la tabla 4 se muestran los parámetros de red para las diferentes composiciones.

Tabla 4. Parámetros de red calculados por el programa *Celref* 3 de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ con ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30) mol, depositadas sobre sustratos de vidrio a 500 °C *550 y 10 minutos.

x % mol Sm	Parámetro de red a (nm)	hkl
0	5.3995	200
10	5.4396	200
15	5.4380	111
20	5.416	200
25	*5.443	111
30	*5.45	111

5. 2 Microscopia electrónica de barrido.

En este trabajo, la microscopia electrónica de barrido (*SEM*) fue empleada para el análisis morfológico y determinación del tamaño de partículas depositadas en la película delgada. Para las siguientes figuras las micrografías mostrarán en la parte izquierda una imagen a una magnificación de 10 000x y en la parte derecha una imagen a 200 000x. El *software Screen Calipers* versión 4.0, se va a utilizar para determinar el tamaño promedio de los granos. Este programa mide pixeles de la micrografía y se configura con la regleta de escala que se observa en las micrografías.

Las micrografías de películas delgadas de CeO_2 a diferentes aumentos crecida a una temperatura de sustrato de 500°C por un tiempo de 10 minutos, figura 25, muestran una sintetización casi completa. Hay una zona donde no se ha completado la sintetización localizada en la parte izquierda, a la altura de la mitad de la imagen. Los granos muestran una forma de cubo o estrella de cuatro picos, con tamaño promedio de 62 nm.

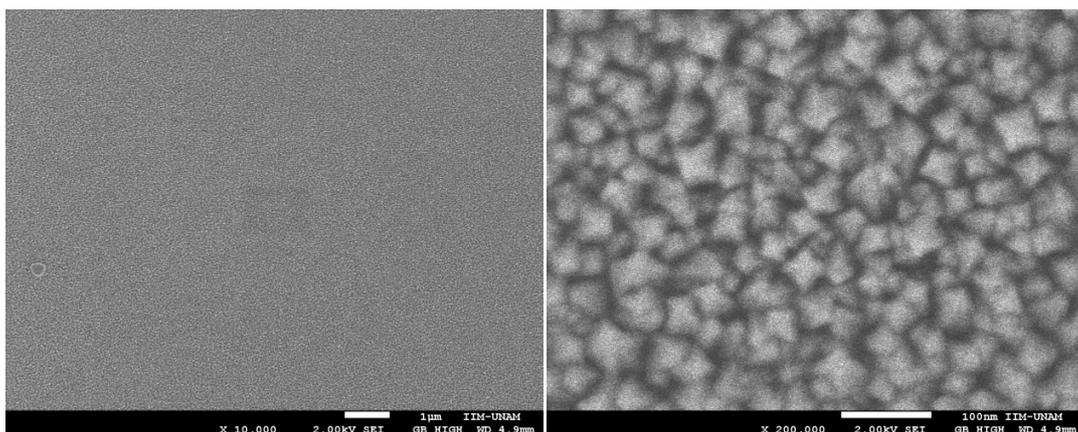


Figura 25. Micrografías *SEM* de CeO_2 crecida sobre sustrato de vidrio a 500°C , en un tiempo de 10 minutos.

Las películas de ceria dopadas con 10% mol de samario sobre sustrato de vidrio a 500°C, en 10 minutos, figura 26, también muestra que, en esta la primera micrografía, no se ha llevado una sintetización completa ya que presenta, en algunas partes, partículas grandes. El tamaño promedio de grano es, en este caso, de 70 nanómetros, también presentan forma de estrella pero tienden a convertirse en forma de cubo.

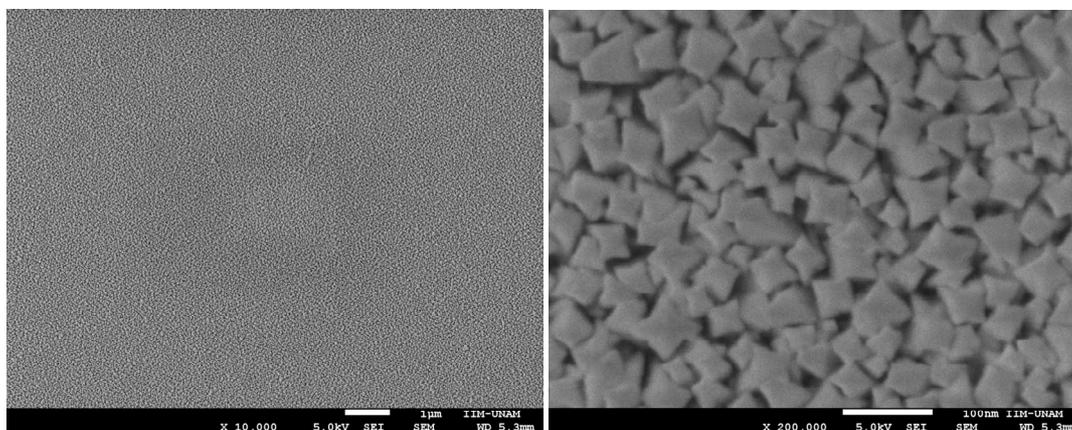


Figura 26. Micrografías *SEM* de CeO_2 dopado con 10% mol de samario sobre sustratos de vidrio a 500 °C, 10 minutos.

Las micrografías, para las películas de ceria dopadas con 15% mol samario, figura 27, ya muestran sinterización completa aunque los tamaños de partículas son más grandes que en las composiciones anteriores. A mayores aumentos los granos tienden a conglomerarse en una forma circular con picos en las orillas, los cuales tienen un tamaño promedio de 100 nm.

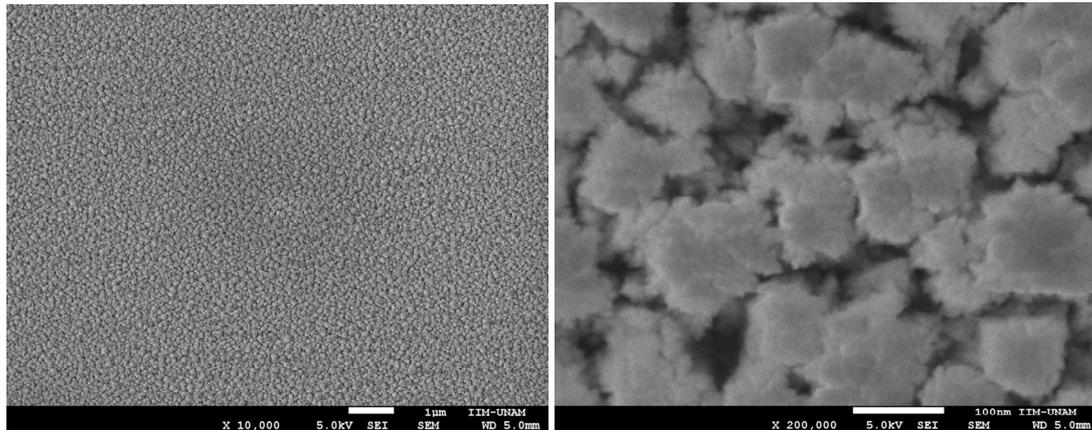


Figura 27. Micrografías *SEM* de CeO_2 dopadas con 15% mol de samario sobre vidrio a 500°C , 10 minutos.

Las películas de ceria con 20% mol de samario, figura 28, muestran una superficie rugosa con conglomerados de 600 nm. En la micrografía de la derecha se observan tamaños de partículas de 32 nm. Es importante señalar que esta composición de $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$, es la mejor que se reporta en la literatura [7]. [8]. [9].

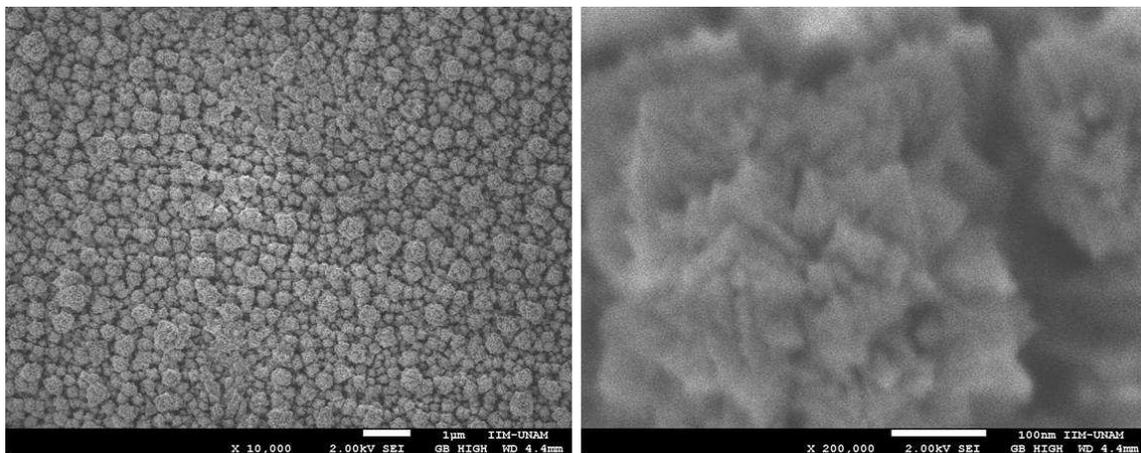


Figura 28. Micrografías *SEM* de CeO_2 dopado al 20% mol de samario, sobre vidrio a 500°C , 10 minutos.

En la figura 29, para la película de ceria dopadas con 25% mol de samario, se observa que la primera micrografía muestra una morfología rugosa con conglomerados en forma de

esfera con un tamaño promedio de 800 nm. La micrografía de la derecha, a una magnificación mayor muestra que las partículas que conforman al conglomerado tienen un tamaño promedio de 40 nanómetros.

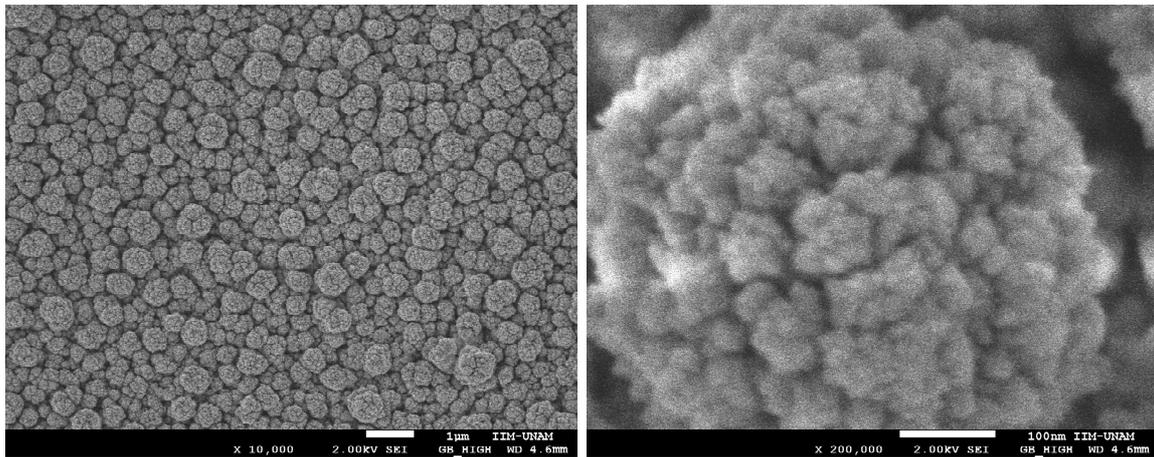


Figura 29. Micrografías *SEM* de CeO_2 dopadas al 25% mol de samario sobre vidrio a 500°C , 10 minutos.

Esta película delgada de ceria con 30% mol de samario, fue crecida sobre el sustrato de vidrio a una temperatura de 500°C y durante un tiempo de 10 minutos. La micrografía de la izquierda, muestra una superficie homogénea pero con microfracturas. Con la imagen de la derecha se determinó que la apertura de las grietas de 130 nanómetros, como se muestra en la figura 30.

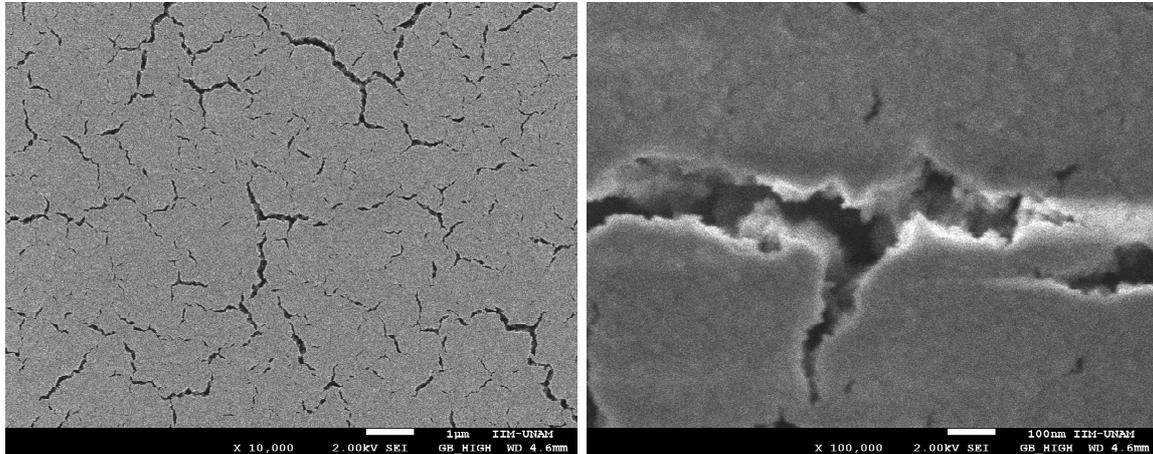


Figura 30. Micrografías *SEM* de CeO_2 dopada al 30% mol de samario, sobre vidrio a 500°C , 10 minutos.

Medición del espesor de la película delgada.

Para realizar la medición del espesor de la película delgada, se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo. Las películas delgadas fueron partidas a la mitad para girarlas 90° y así obtener imágenes del perfil de las películas.

En la figura 31, muestra el perfil de las diferentes composiciones de películas delgadas de óxido de cerio dopadas con samario. La micrografía del inciso a) muestra un crecimiento columnar y granular donde tamaño de los picos de la sección transversal es alrededor de 50 nanómetros, así mismo se observa que la superficie de la película es bastante homogénea. Los incisos b) y c) muestran crecimiento granular y el inciso d) muestra crecimiento columnar.

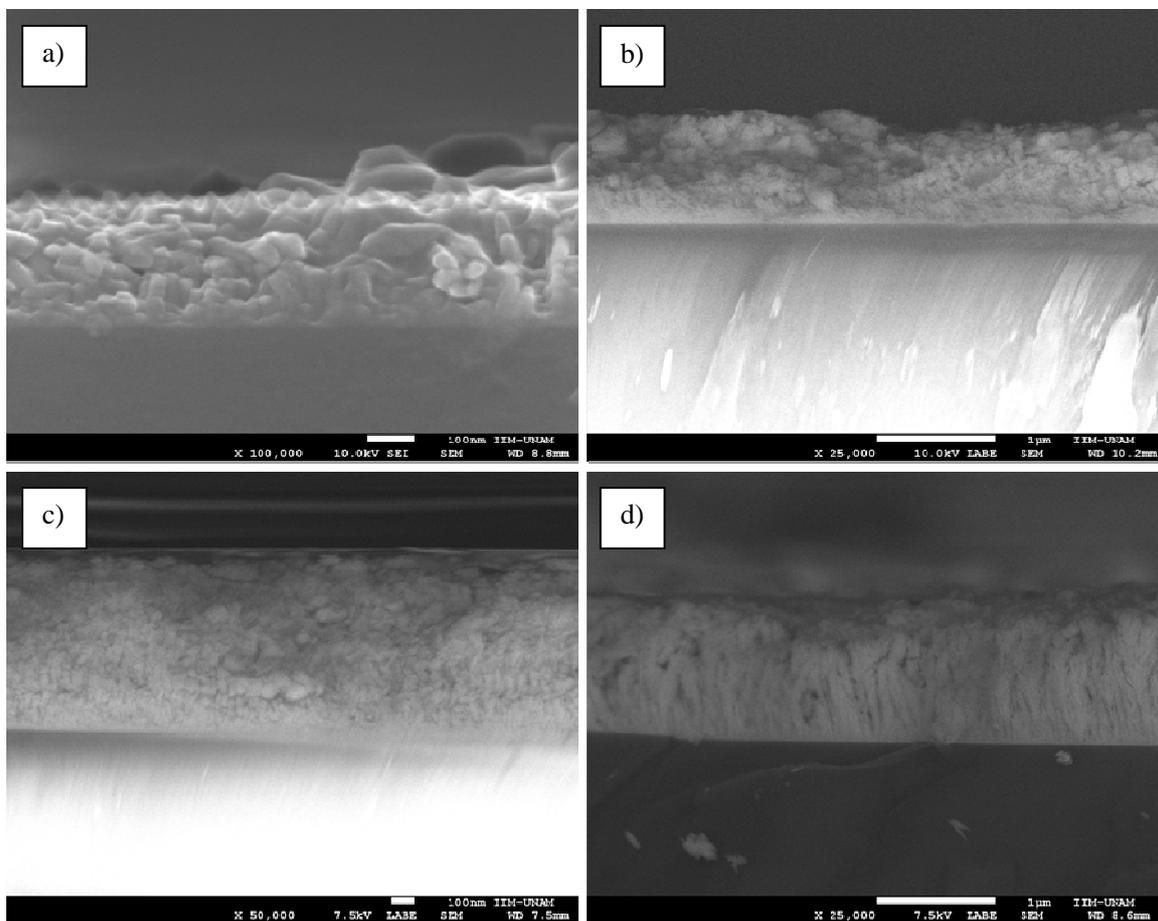


Figura 31. Micrografías transversales *SEM* que muestran el grosor de las películas delgadas: a) $\text{Ce}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ b) $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ c) $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ y d) $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$

En la tabla 5, muestra el resumen de espesor de las películas delgadas de ceria dopadas con samario. Las composiciones de CeO_2 y $\text{Ce}_{0.70}\text{Sm}_{0.30}\text{O}_{2-\delta}$ el valor de sus espesores fueron extrapoladas ya que en las microimágenes de *SEM* no se apreciaba los espesores.

Tabla 5. Medidas del espesor para las diferentes películas delgadas de las películas delgadas, obtenidas a 500°C durante 10 minutos.

Composición	Espesor (nm)
CeO ₂	100
Ce _{0.90} Sm _{0.10} O _{2-δ}	263
Ce _{0.85} Sm _{0.15} O _{2-δ}	886
Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{2-δ}	900
Ce _{0.75} Sm _{0.25} O _{2-δ}	1000
Ce _{0.70} Sm _{0.30} O _{2-δ}	12000

5.3 Microscopia de fuerza atómica.

En este trabajo se empleó un microscopio de fuerza atómica para lograr una micrografía tridimensional de las películas delgadas con resolución nanométricas, para el análisis de la rugosidad y la morfología superficial de las muestras. Para medir el tamaño promedio de granos se procesaron las imágenes con el *software WinSPMprocess*. Las Micrografías de las películas con las diferentes composiciones se presentan a continuación.

Para obtener la información sobre el perfil, rugosidad superficial y el diámetro promedio de los granos, figura 32a, 32b y 32c fueron procesadas las imágenes *AFM* para las diferentes composiciones.

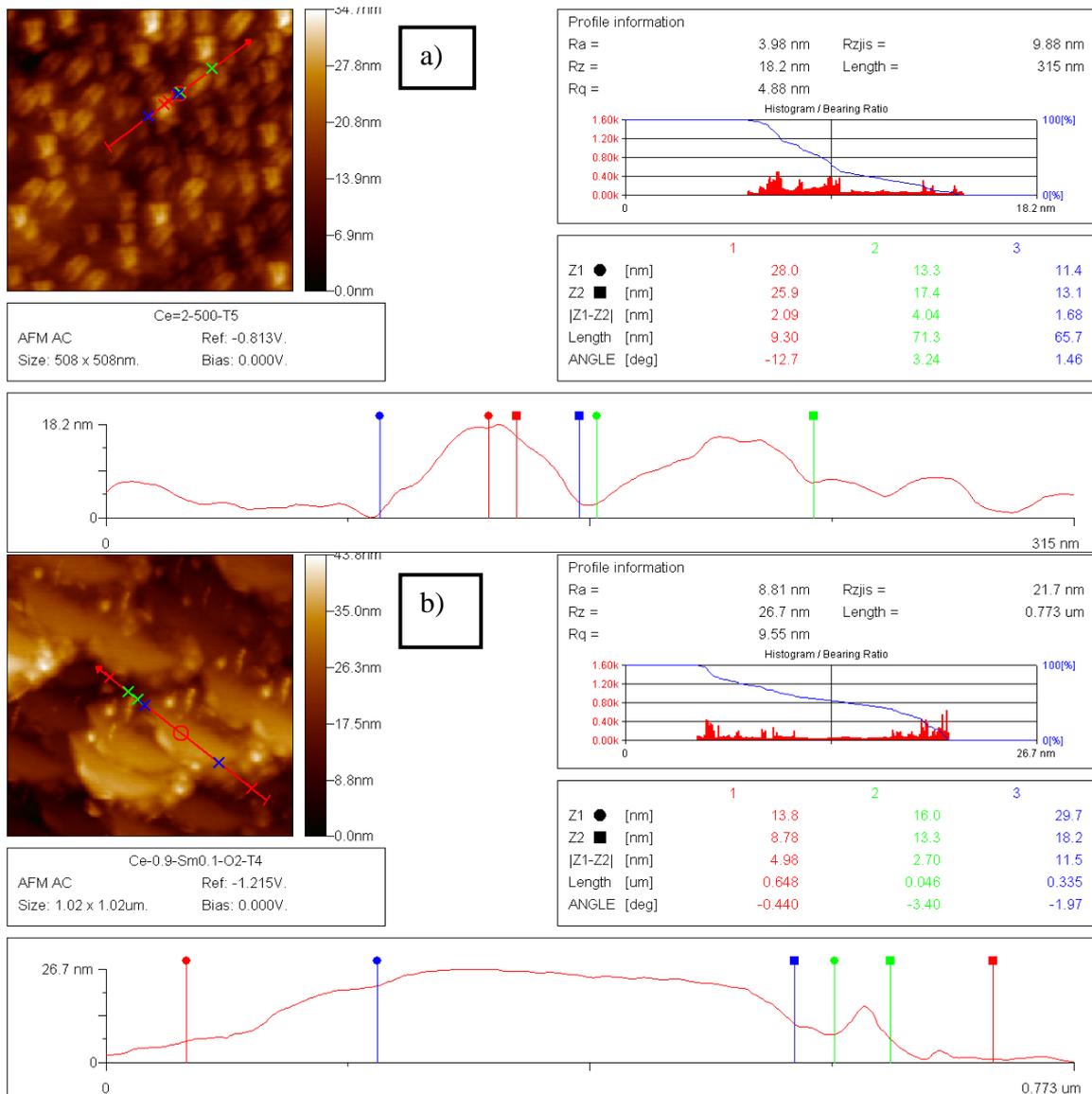


Figura 32a. Micrograffías de las películas delgadas de óxido de cerio dopadas con samario a) CeO_2 y b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$

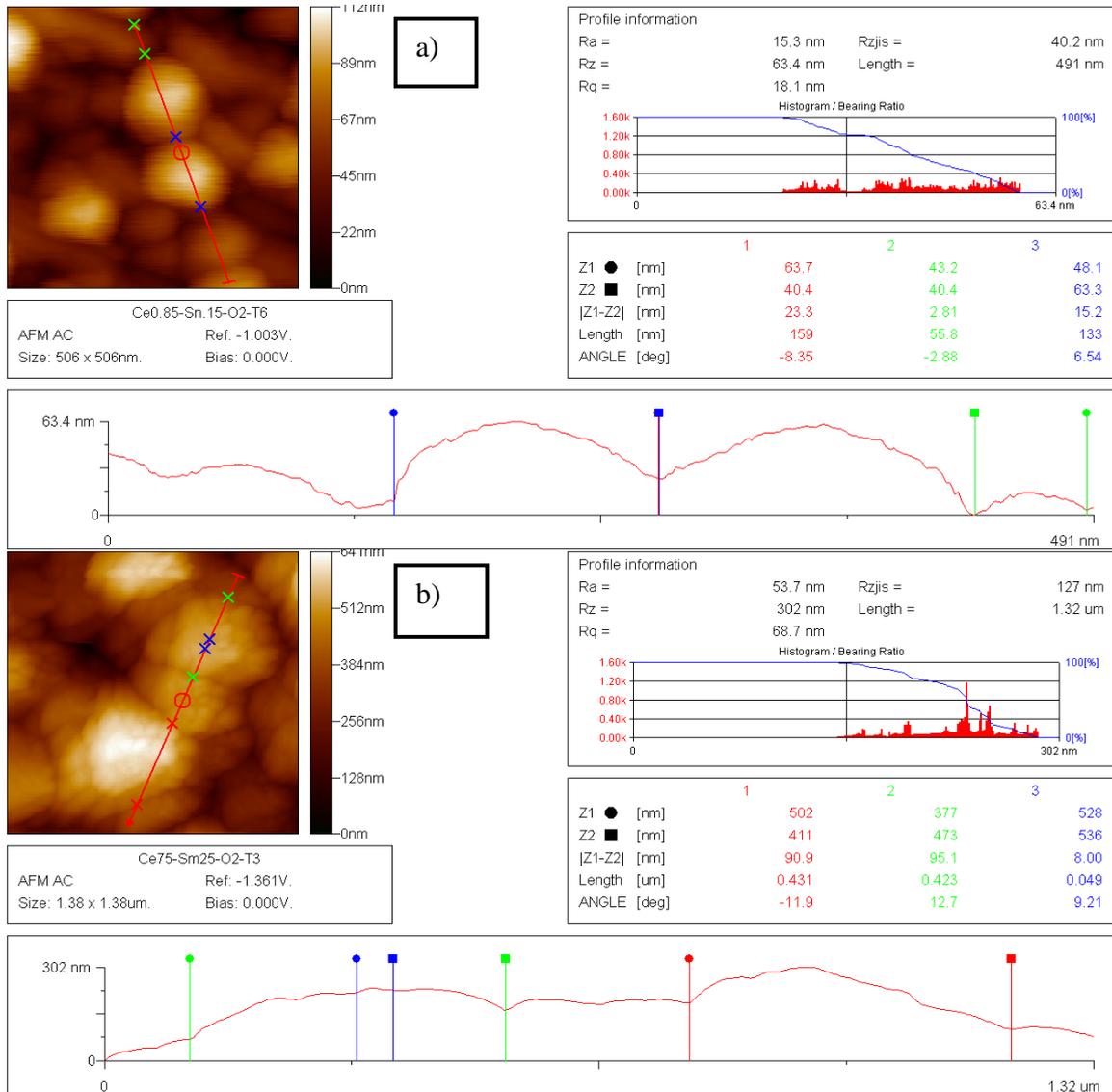


Figura 32b. Micrografías de las películas delgadas de óxido de cerio dopadas con samario: a) Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-δ} y b) Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{2-δ}

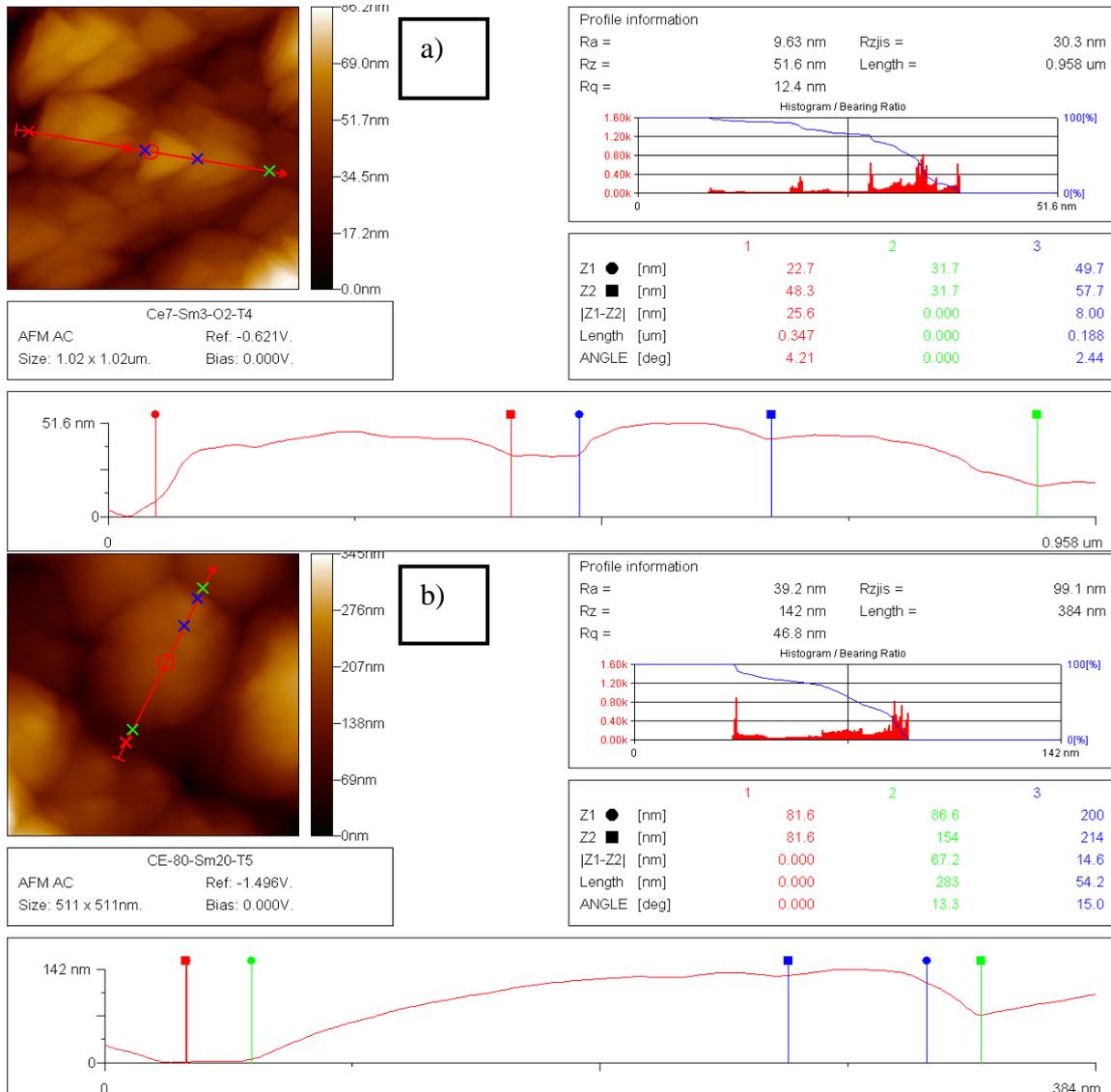


Figura 32c. Micrografías de las películas delgadas de óxido de cerio dopadas con samario: a) $Ce_{0.75}Sm_{0.25}O_{2-\delta}$ y b) $Ce_{0.70}Sm_{0.30}O_{2-\delta}$

En las imágenes 3D mostradas en la figura 33 se observa la rugosidad superficial de las películas delgadas crecidas sobre sustrato de vidrio a una temperatura de 500°C y durante un tiempo de 10 minutos.

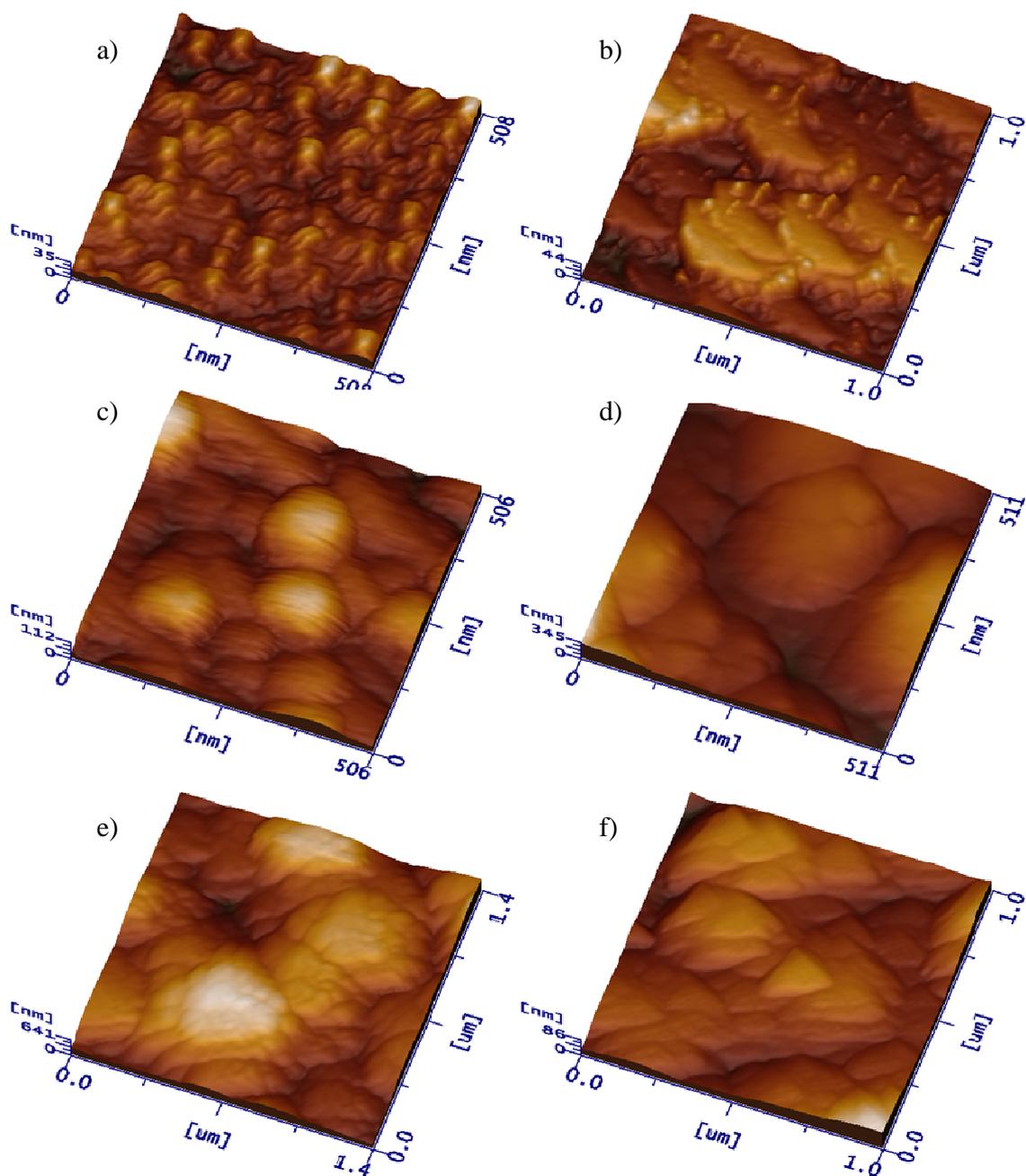


Figura 33. Imágenes 3D de las películas delgadas: a) CeO_2 b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ c) $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ d) $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ e) $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ y f) $\text{Ce}_{0.70}\text{Sm}_{0.30}\text{O}_{2-\delta}$

Al aumentar el tamaño de las imágenes, figura 34, se observan superficies irregulares con tamaños de partículas grandes así como la porción de conglomerados.

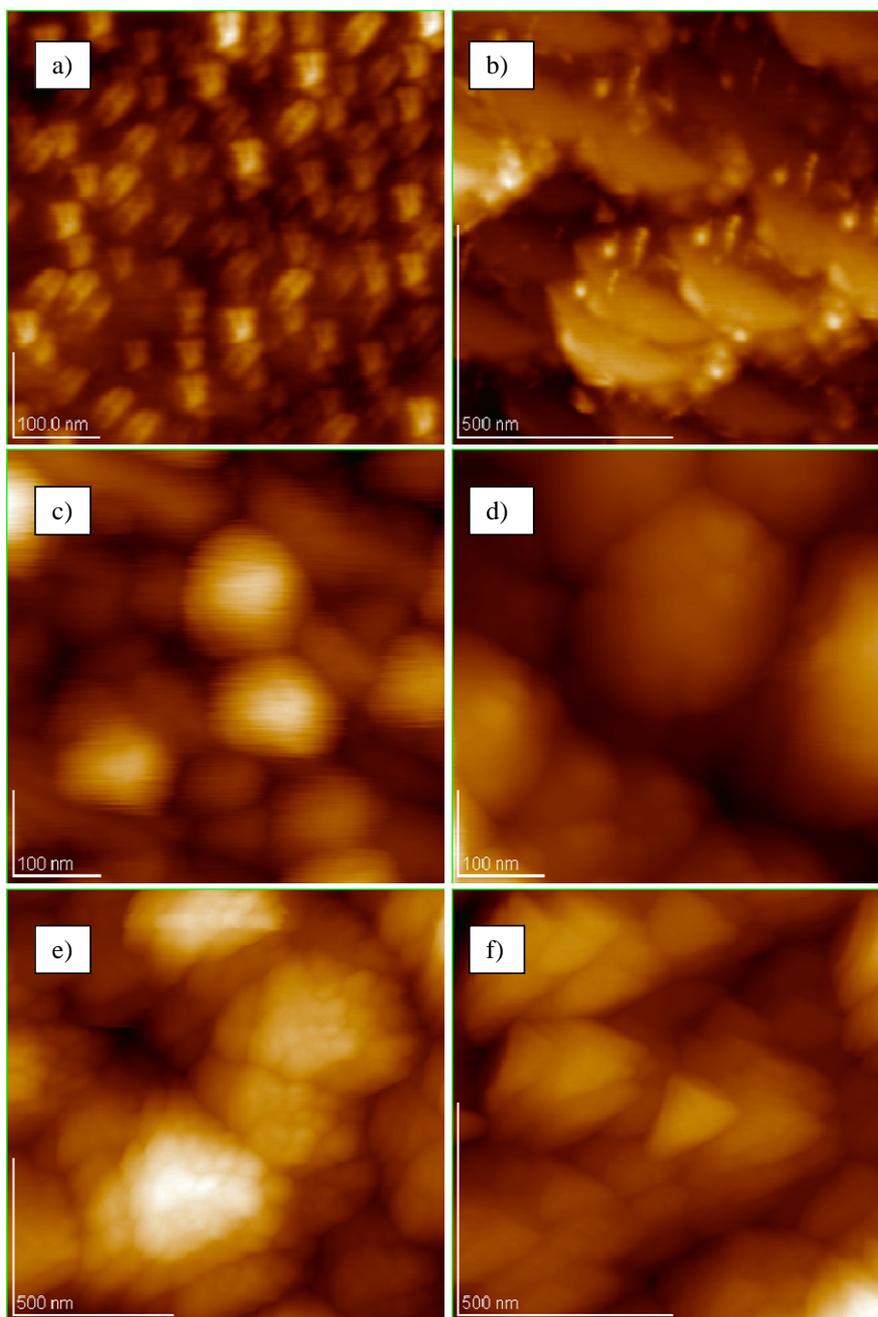


Figura 34. Imágenes 2D de las películas delgadas: a) CeO_2 b) $\text{Ce}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ c) $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ d) $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ e) $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ y f) $\text{Ce}_{0.70}\text{Sm}_{0.30}\text{O}_{2-\delta}$

La tabla 6 muestra la rugosidad de las películas delgadas. La rugosidad superficial de las películas delgadas se calculó con la fórmula de raíz media cuadrática de rugosidad (*RMS* o *Rq*, por sus siglas en inglés)

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{S_0} \int_0^{x_{max}} \int_0^{y_{max}} (f(x, y) - Z_0)^2 dx dy}$$

donde

$f(x, y)$: es la altura de los picos en el plano de análisis.

Z_0 : es la altura promedio de los picos en el plano de análisis.

S_0 : el área del plano de análisis.

Esta la tabla 6, muestra rugosidad de las películas delgadas de óxido de cerio dopadas con samario con $x = 0, 10, 15, 20, 25$ y 30 % mol, donde se observa la rugosidad y tamaño de granos.

Tabla 6. Rugosidad y tamaño de grano de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, a 500 °C durante 10 minutos.

x % mol Sm	Rugosidad (nm)	Tamaño promedio de grano (nm)
0	8.22	9.30
10	8.38	46
15	29	133
20	130	49
25	1840	188
30	23.9	54.2

REFERENCIAS

- [25] J. de Souza *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **18** (2007) 951-956.
- [26] B. Elidrissi *et al.* *Thin Solid Films* **379** (2000) 23-27.
- [27] S. Wang *et al.* *Solid State Ionics* **133** (2000) 211-215.
- [28] M. Regragui *et al.* *Thin Solid Films* **358** (2000) 40-45.
- [29] J. de Souza *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **18** (2007) 951-956.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones del presente trabajo de tesis:

1. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas de ceria dopadas con samario, $Ce_xSm_{1-x}O_{2-\delta}$, con $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30 mol, obtenidas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio de $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$, depositadas a una temperatura de 500 y 550°C , con tiempos de barrido de 5 o 10 minutos y un flujo de aire de 10 L/min .
2. Se realizó el diseño y construcción del sistema de rocío pirolítico, para la elaboración de la solución sólida mencionada de las películas delgadas.
3. Para la síntesis de los compuestos, los precursores utilizados fueron acetilacetato de cerio hidratado y acetilacetato de samario hidratado disueltos en dimetilformamida, a una concentración de 0.030 mol/L .
4. Mediante la técnica de difracción de rayos X se llevó a cabo la caracterización estructural de las películas delgadas. Con esta técnica se identificó una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, para todos los compuestos.
5. A partir de los difractogramas de rayos X, después de medir los desplazamientos en las posiciones de los picos se determinaron los cambios en los parámetros de red, para los diferentes compuestos que conforman la solución sólida $Ce_xSm_{1-x}O_{2-\delta}$. Se observó que a mayor concentración del dopante, el parámetro de red del compuesto se incrementó de manera sistemática.

6. A través de la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) se realizó la caracterización morfológica de las películas delgadas. Estos resultados muestran una superficie homogénea para todas las películas delgadas.
7. El tamaño promedio de las partículas de las películas delgadas ceria dopadas con samario crecidas a 500 y 550°C durante 10 minutos, se ubica entre 62 y 100 nm.
8. Los espesores de las películas determinados por MEB, se encuentran en el intervalo 100 a 1200 nm. Estudios de las secciones transversales de la película delgada muestran crecimientos de tipo granular y columnar.
9. Mediante microscopia de fuerza atómica se constató la homogeneidad de las películas delgadas sintetizadas, asimismo se obtuvo una rugosidad superficial en el intervalo 8 - 100 nm.
10. Finalmente, es posible señalar que el diseño y construcción del sistema de rocío pirolítico fue satisfactorio ya que con éste es posible obtener películas delgadas, homogéneas y densas que pueden ser utilizadas no sólo para la elaboración de electrolitos sólidos y electrodos en celdas de combustible de óxidos sólidos, sino también para películas delgadas con una gran variedad de aplicaciones potenciales.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

1. A. A. Kurteeva *et al.* *Russian Journal of Electrochemistry* **47**[12] (2011) 1381-1388.
2. A. A. Solov'ev *et al.* *Russian Journal of Electrochemistry* **47**[4] (2011) 494-502.
3. A. Tarancón, *Energies* **2** (2009) 1130-1150.
4. Al. Darabont *et al.* *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **7**[2] (2005) 631-636.
5. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* **169** (2004) 65-73.
6. B. B. Patil, S. H. Pawar, *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) 414-420.
7. B. Godbole *et al.* *Journal of the Instrument Society of India* **39**[1] (2009) 42-45.
8. B. Thiébaud, *Platinum Metals Review* **55**[2] (2011) 149-151.
9. C. Chaisuk *et al.* *Ceramics International* **37** (2011) 1459-1463.
10. C. Chaisuk *et al.* *Ceramics International* **37** (2011) 1459-1463.
11. C. Jin *et al.* *Journal Electroceram* **26** (2011) 74-77.
12. C. R. He *et al.* *Journal of Power Sources* **196** (2011) 7639-7644.
13. C. Wang *et al.* *Journal of Materials Science* **46** (2011) 6889-6896.
14. D. Perednis *et al.* *Thin Solid Films* **474** (2005) 84-95.
15. D. R. Mullins *et al.* *Surface Science* **409** (1998) 307-319.
16. D. Todorovsky *et al.* *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **41**[1] (2006) 93-96.
17. E. Fabbri *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials* **11** (2010) 1-9.
18. E. M. García *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry* **41** (2011) 1373-1379.

19. E. Rossinyol *et al.* *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **43**[2] (2004) 510-513.
20. E. Y. Pikalova *et al.* *Russian Journal of Electrochemistry* **47**[6] (2011) 681-689.
21. G. B. Balazs, R. X. Glass, *Solid State Ionics* **76** (1995) 155-162.
22. G. E. Pedraza *et al.* *Revista Colombiana De Física* **39**[2] (2007) 625-628.
23. H. Devianto *et al.* *Journal of Power Sources* **159** (2006) 1147-1152.
24. H. H. Afify, *et al.* *Egyptian Journal of Solids* **28**[2] (2005) 243-254.
25. H. Jin *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **22** (2011) 583-591.
26. H. L. Tuller, S. R. Bishop, *Chemistry Letters* **39** (2010) 1226-1231.
27. H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **131** (2000) 143-157.
28. H. Schulz *et al.* *Journal of Materials Chemistry* **13** (2003) 2979-2984.
29. J. Fleig, *Journal of Power Sources* **105** (2002) 228-238.
30. J. Hirunlabh, *Thammasat International Journal of Science and Technology* **3**[2] (1998) 10-20.
31. J. M. Thomas, *Philosophical Magazine* (2012) 1-9.
32. J. S. Ruiz-Morales *et al.* *Journal of the American Ceramic Society* **92**[1] (2009) 276-279.
33. Jung *et al.* *Journal of the Ceramic Society of Japan* **116**[9] (2008) 969-974.
34. K. Konstantinov *et al.* *International Journal of Inorganic Materials* **2** (2000) 277-280.
35. K. Singh *et al.* *Ionics* **13** (2007) 429-434.
36. Kurteeva *et al.* *Russian Journal of Electrochemistry* **47**[12] (2011) 1381-1388.
37. L. A. Isac *et al.* *Journal of Physics: Conference Series* **61** (2007) 477-481.

38. L. Y. Gavrilova *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* **184** (2011) 2083-2087.
39. M. A. Alario y Franco, *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (España)* **102**[1] (2008) 21-36.
40. M. E. Rabanal *et al.* *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **45**[2] (2006) 103-108.
41. M. F. García-Sánchez *et al.* *Journal of the American Ceramic Society* **93**[1] (2010) 155-160.
42. M. Kerstan *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* **188** (2012) 84-91.
43. M. Mekhnache *et al.* *Superlattices and Microstructures* **49** (2011) 510-518.
44. M. Mekhnache *et al.* *Superlattices and Microstructures* **49** (2011) 510-518.
45. M. Mora *et al.* *Revista Cubana de Física* **14** (1996) 111-114.
46. M. S. Kaluzhskikh *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* **184** (2011) 698-704.
47. N. L. Petrova *et al.* *Solid State Ionics* **177** (2006) 613-621.
48. N. Ozer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **68** (2001) 391-400.
49. Pikalova *et al.* *Russian Journal of Electrochemistry* **47**[6] (2011) 681-689.
50. R. Aguiar *et al.* *Thin Solid Films* **306** (1997) 74-77.
51. R. D. Maggio *et al.* *Surface and Coatings Technology* **89** (1997) 292-298.
52. S. Alcántara *et al.* *Superficies y Vacío* **21**[4] (2008) 6-9.
53. S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Materialstoday* **6**[3] (2003) 30-37.
54. S. Lu *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 5914-5919.
55. S. M. Haile, *Acta Materialia* **51** (2003) 5981-6000.
56. S. Molin, *Journal of Electroceramics* **28** (2012) 80-87.
57. S. Nishimoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **119**[3] (2011) 246-250.
58. Sal'nikov *et al.* *Russian Journal of Electrochemistry* **47**[9] (2011) 1049-1055.

59. U. P. Muecke *et al.* *Solid State Ionics* **178** (2008) 1762-1768.
60. V. Sauchuk, *Russian Journal of Electrochemistry* **47[5]** (2011) 522–530.
61. V. V. Sal'nikov, *Russian Journal of Electrochemistry* **47[9]** (2011) 1049-1055.
62. X. Li *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **22** (2011) 189-192.
63. X. Meng *et al.* *Journal of Power Sources* **196** (2011) 9961-9964.
64. X. Zhang *et al.* *Journal of Power Sources* **162** (2006) 480-485.
65. X. Zhang *et al.* *Journal of Power Sources* **162** (2006) 480-485.
66. Y. Jiang, N. Bahlawane, *Journal of Alloys and Compounds* **485** (2009) L52-L55.
67. Z. P. Li *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* **184** (2011) 2458-2461.