



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS  
DELGADAS A BASE DE CERIA SINTETIZADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO, COMO  
ELECTROLÍTOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**FÍSICO**

**PRESENTA**

**ANGEL FRANCISCO ROSARIO AYALA**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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**

Primero agradezco a mi madre Olga Maria Ayala Cuevas por su incondicional apoyo amor y comprensión a lo largo de mis estudios, he de reconocer todo su esfuerzo que ha hecho por mi para sacarme adelante. A mis abuelos por su apoyo y todos los momentos que han compartido conmigo, en general a toda mi familia por estar presente y el apoyo en todo momento.

Al Dr. José Á. Chávez, por sus conocimientos, orientaciones, su paciencia y motivación han sido fundamentales para terminar este proyecto. A mis sinodales por su tiempo, su disposición, sus consejos y por el apoyo para el enriquecimiento en esta tesis.

A Carlos Flores por su apoyo y conocimientos en la técnica de MFA, M.C. Adriana Tejeda por su incondicional apoyo técnico en el análisis de difracción de rayos X. De la misma manera al Dr. Rubén Martínez por su orientación en los programas de análisis y, también, al Dr. Omar Novelo por su apoyo técnico en MEB.

A tres personas muy especiales Fernando, Carmen y Altagracia Becerril que en todo momento me han ayudado a salir adelante y que son un apoyo muy fuerte para mi y que nunca me han dejado caer por más terribles que hayan sido las circunstancias.

A todos mis amigos Juan Carlos, Carlos Matus, Aldo Labastida, Alberto Peralta y Karina Portillo por los buenos momentos y por que hicieron que parte de la carrera la viera más sencilla y fuera divertida y espero que nos sigamos viendo gracias por todo su apoyo.

## **ÍNDICE GENERAL**

### **CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.**

- 1.1 Introducción.
- 1.2 Crisis del petróleo.
- 1.3 Contaminación y calentamiento global.
- 1.4 Nuevas fuentes de energía.
- 1.5 El hidrógeno como vector energético.
- 1.6 Celdas de combustible, características generales y clasificación.
- 1.7 Celdas de combustible óxidos sólidos.
- 1.8 Objetivo general de la tesis.
- 1.9 Objetivos particulares.

### **CAPÍTULO 2. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC).**

- 2.1 Características generales.
- 2.2 Principios de funcionamiento de una SOFC.
- 2.3 Propiedades de los diferentes elementos de una SOFC.
- 2.4 Electrolitos sólidos.

### **CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.**

- 3.1 Síntesis de los electrolitos sólidos.
- 3.2 Rocío pirolítico.
- 3.3 Difracción de rayos X.
- 3.4 Microscopia electrónica de barrido.
- 3.5 Microscopia de fuerza atómica.

### **CAPÍTULO 4. RESULTADOS**

- 4.1 Síntesis mediante rocío pirolítico.
- 4.2 Análisis estructural por difracción de rayos X.
- 4.3 Análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido.
- 4.4 Análisis morfológico por microscopia de fuerza atómica.

### **CAPÍTULO 5.**

- 5.1 Conclusiones.

### **REFERENCIAS**

# CAPÍTULO I

---

## ANTECEDENTES



## **1.1 Introducción**

La demanda de energía, a nivel mundial, crece constantemente; la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (*Energy Information Administration, EIA* por sus siglas en inglés) estima que para el 2050 la demanda total de energía será un 50% superior a la actualmente requerida <sup>[1]</sup>. En este escenario, los países en vías de desarrollo no pertenecientes a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), como por ejemplo China e India, serán los que más energía demandarán para poder mantener su ritmo de crecimiento.

Si bien en las próximas décadas las reservas mundiales de petróleo disminuirán paulatinamente y, además, será más difícil y costosa la extracción de este hidrocarburo, la energía primaria para satisfacer las demandas energéticas continuará soportada, principalmente, en los combustibles fósiles.

Sin embargo, es importante señalar que la quema de combustibles fósiles produce un daño importante al medio ambiente y, como consecuencia, al hombre y a todos los seres vivos.

## **1.2 Contaminación y calentamiento global**

Actualmente, nuestro planeta está sufriendo un proceso de calentamiento global debido a la contaminación atmosférica producida por la emisión de gases procedentes de las industrias y, en gran medida, por la gran cantidad de motores de combustión interna que el hombre utiliza. Para tener una idea de la magnitud del problema basta examinar el crecimiento experimentado por el parque automovilístico mundial, así mientras que la población humana se ha duplicado desde 1950, el número de automóviles se ha multiplicado por siete.

Lo anterior se debe al crecimiento explosivo en la industria automotriz que experimentan algunos países. Por ejemplo, en 2010 China tuvo un crecimiento

que se estima fue noventa veces con respecto al de 1990, mientras que en la India el crecimiento estimado en el mismo período fue de 35 veces. De hecho, se estima que el parque mundial de automóviles se duplicará en los próximos 20 años.

¿Cómo será posible mitigar los efectos contaminantes del incremento progresivo de vehículos, ya que los gases emanados de los motores, tales como hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son los responsables de la contaminación?

El efecto que produce la acumulación de estos gases producidos por la actividad humana en la atmósfera es la retención del calor que recibimos del sol, una gran amenaza para la Tierra ya que conduce al calentamiento global provocado por el efecto invernadero.

La incipiente preocupación medioambiental, por el aumento mundial de la concentración de CO<sub>2</sub> y partículas a la atmósfera, queda demostrada en acciones como la estrategia 20–20–20 de la Unión Europea donde se comprometen a reducir un 20% la emisiones de gases de efecto invernadero, ahorrar un 20% en el consumo energético mediante procesos más eficientes y promover un 20% las energías renovables <sup>[2]</sup>.

### **1.3 Nuevas fuentes de energía**

Actualmente, se ha incrementado la búsqueda de nuevas fuentes de energía para satisfacer las crecientes demandas energéticas que puedan reducir la tasa actual de consumo de combustibles fósiles. Esta búsqueda, en realidad, conduce a la obtención de nuevos métodos y tecnologías que nos permitan aprovechar mejor las fuentes de energía existentes, algunas de ellas se mencionan a continuación.

### 1.3.1 Energía eólica

Un tipo de energía alterna y limpia es el viento el cual se utiliza para impulsar veleros, accionar molinos y bombear agua, en los últimos años se ha visto un interés renovado por la energía eólica, Figura 1.1. De esta energía limpia y renovable generada por turbinas de viento de alta tecnología se benefician ya 35 millones de personas. En Dinamarca, por ejemplo, el 20 % de la electricidad proviene de la energía eólica. Alemania, España y la India (que afirma ser la quinta productora mundial) están aumentando rápidamente su producción.



Figura 1.1. Parque Eólico en Texas, Estados Unidos.

### 1.3.2 Energía hidroeléctrica

Otro tipo de energía es la hidroeléctrica que ya representa más del 6% de la producción eléctrica mundial, Figura 1.2. Según el informe *International Energy Outlook 2003*, en los próximos 20 años, "el aumento en la explotación de fuentes de energía renovable se deberá mayormente a las enormes centrales hidroeléctricas que se construirán en los países en desarrollo, sobre todo en Asia"<sup>[3]</sup>.

### 1.3.3 Energía geotérmica

El origen de esta energía se debe a la gran diferencia de temperatura que existe entre el interior de la Tierra y la superficie, y que se denomina gradiente térmico.

Normalmente, existe un aumento de temperatura de 2 a 4°C por cada 100 metros de profundidad aunque hay zonas en las que este aumento es mucho mayor. Por eso, el potencial de la energía geotérmica es de 60 mW/m<sup>2</sup>, valor inferior a la energía del sol que es de 340 W/m<sup>2</sup>, aproximadamente <sup>[4]</sup>. Sin embargo, este potencial asciende, en algunos lugares, a 200 mW/m<sup>2</sup> y crea una acumulación de calor en los acuíferos que puede ser explotado industrialmente, Figura 1.3.



**Figura 1.2.** Generadores hidroeléctricos en Krasnoyarsk, Rusia.



**Figura 1.3.** Generadores geotérmicos en América Latina.

#### **1.3.4 Energía fotovoltaica**

En 1921 Albert Einstein ganó el Premio Nobel de Física gracias al trabajo en el que describe la naturaleza de la luz y el efecto fotoeléctrico en el cual está basada

la tecnología fotovoltaica. Fue hasta 1954 cuando se construyó el primer módulo fotovoltaico en los Laboratorios Bell y fue tratado como un experimento científico ya que su costo era demasiado elevado para su utilización a gran escala. El principal fundamento de este tipo de energía es el efecto fotoeléctrico o fotovoltaico, que consiste en la conversión de la luz en electricidad, proceso que se desarrolla por medio de algunos materiales que tienen la propiedad de absorber fotones y emitir electrones. Cuando estos electrones libres son capturados, el resultado es la generación de una corriente eléctrica, Figura 1.4 <sup>[5]</sup>.



**Figura 1.4.** Celdas fotovoltaicas en Chile.

Asimismo, es importante mencionar al hidrógeno como un potencial vector energético para diferentes aplicaciones.

#### **1.4 El hidrógeno como vector energético**

El hidrógeno, importante fuente de energía, es un gas incoloro e inodoro y es el elemento más abundante del universo; forma parte integral del tejido animal y vegetal, está presente en los combustibles fósiles y es uno de los componentes que forman el agua. Además, su combustión es más limpia y efectiva que la de los combustibles fósiles.

Las dos motivaciones principales que conducen las políticas actuales energéticas y medio ambientales se centran en la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y en asegurar el abastecimiento energético. Es en este contexto en el que se sitúa la

utilización del hidrógeno como nuevo portador de energía junto con otros combustibles alternativos.

En un futuro cercano, cuando el hidrógeno pueda producirse de forma barata a partir de recursos domésticos medioambientalmente aceptables y cuando las tecnologías del uso final del hidrógeno ganen una parte importante del mercado, se logrará un gran avance no sólo desde el punto de vista energético sino también ambiental y económico <sup>[6]</sup>.

En la medida que se alcancen estas expectativas, habrá un avance tanto en la investigación sobre la generación, aprovechamiento, en la seguridad energética y en una mayor calidad medioambiental. Sin embargo, para alcanzar estos objetivos se deben de superar muchos desafíos técnicos, sociales y políticos.

Por esta razón, el programa de Producción y Utilización de Hidrógeno de la Agencia Internacional de Energía, ofrece una visión de los principales factores que pueden estar involucrados en una posible evolución hacia un sistema energético en el cual el hidrógeno ocupe un papel relevante. La transición se presenta en términos de corto, mediano y largo plazo, entendiendo que estos períodos se extienden por décadas, hasta un horizonte que puede situarse en torno al 2050.

A corto plazo se proponen un par de posibilidades para expandir el uso del hidrógeno en el sector transporte, la primera aproximación se orienta al establecimiento de estaciones de llenado con producción de hidrógeno, de manera que se pueda almacenar el hidrógeno a bordo de los vehículos que operarían con celdas de combustible.

La segunda de ellas consiste en utilizar el hidrógeno para transporte mezclándolo con el gas natural y utilizándolo en motores de combustión interna para mejorar los rendimientos de los motores y reducir las emisiones contaminantes. En la misma línea, pero en aplicaciones estacionarias en los sectores residencial y de

servicios, estaría el añadir una cierta cantidad de hidrógeno a la red de gas natural.

En forma paralela, el uso de diferentes tipos de celdas de combustible podrá coadyuvar en la generación de energía y al mejoramiento ambiental ya que son dispositivos que producen electricidad al mezclar hidrógeno con oxígeno en una reacción química controlada, sin combustión alguna. En algunas celdas de combustible, cuando se usa hidrógeno puro en lugar de un combustible fósil, el único residuo de la reacción, además de calor, es agua.

### **1.5 Características generales de las Celdas de Combustible**

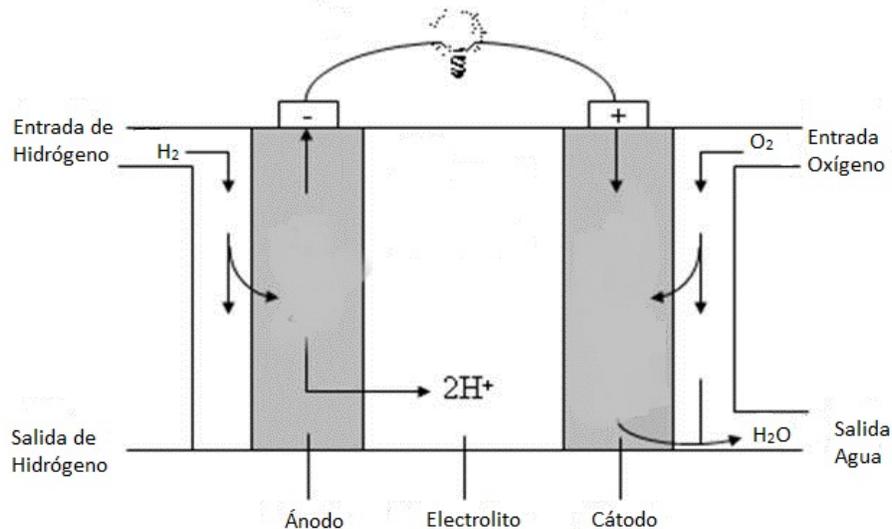
Sir William Grove, juez y físico británico, construyó en 1839 la primera celda; ya que entonces era muy caro fabricarla y muy difícil conseguir el combustible y los componentes necesarios cayeron en el olvido. Fue hasta mediados del siglo XX cuando nuevamente comenzaron a utilizarse estos dispositivos para dar energía a las naves espaciales estadounidenses. De hecho, en las naves modernas se usan celdas de combustible para obtener la electricidad a bordo, aunque ahora están mejorándose con el fin de contar con aplicaciones adicionales <sup>[7]</sup>.

Probablemente, el sector de la electrónica portátil (telefonía móvil, PCs, etc.) sea el primero que introduzca productos en el mercado basados en celdas de combustible alimentadas con hidrógeno. A mediano plazo la reestructuración del sector eléctrico y la electrificación en las regiones en vías de desarrollo ofrecerán oportunidades para el establecimiento de sistemas de generación, no sólo de electricidad sino también de calor, mediante celdas de combustible.

A largo plazo, con un mercado y una infraestructura del hidrógeno creciente, se presentarán oportunidades para los sistemas de hidrógeno renovable. Las fuentes de energía renovable con carácter intermitente (solar, eólica, etc.) alimentarán electrolizadores para producir hidrógeno y almacenar la energía que, posteriormente, podrán utilizar las celdas de combustible <sup>[8]</sup>. En esta etapa se

espera que crezcan los sistemas de producción de hidrógeno directamente del agua y la energía solar (producción foto-electroquímica y foto-biológica).

Una celda de combustible, Figura 1.5, está compuesta por dos capas porosas de material conductor principalmente electrónico llamadas electrodos, separadas por un electrolito conductor de iones; el combustible se suministra en el electrodo denominado ánodo, donde ocurre la semi-reacción de oxidación del combustible, generándose electrones. El oxidante, normalmente aire, se suministra en el cátodo, donde tiene lugar la semi-reacción de reducción del oxígeno, que consume electrones.



**Figura 1.5.** Esquema de una celda de combustible y sus principales componentes.

El flujo de electrones, desde el ánodo al cátodo, se realiza a través de un circuito externo, mientras el electrolito es un aislante electrónico que permite el transporte de iones entre los dos electrodos. Una gran diferencia entre una pila o batería y una celda de combustible es que ésta no se agota ni necesita ser recargada pues funcionará mientras el combustible y el comburente le sean suministrados.

## 1.6 Clasificación de las Celdas de Combustible

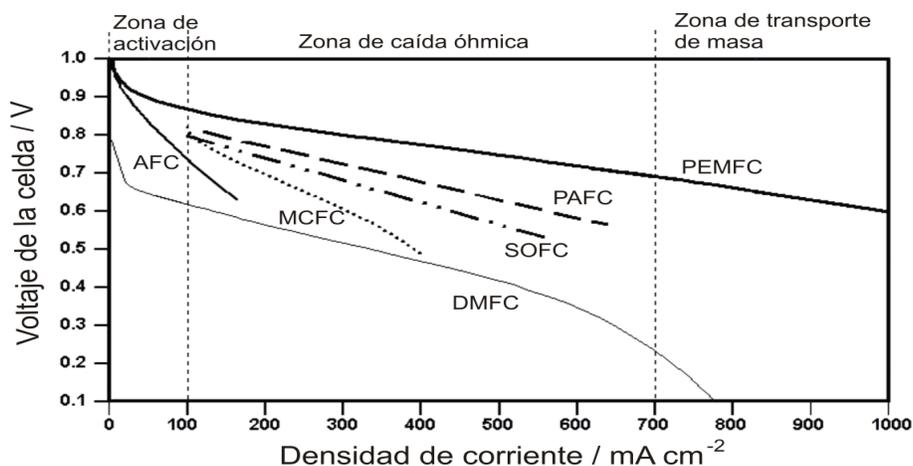
Existen diferentes tipos de celdas de combustible cuya denominación está determinada por el tipo de electrolito empleado.

- *PEMFC*: *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, membrana polimérica.
- *AFC*: *Alkaline Fuel Cell*, disolución alcalina.
- *PAFC*: *Phosphoric Acid Fuel Cell*, ácido fosfórico.
- *MCFC*: *Molten Carbonate Fuel Cell*, carbonatos fundidos.
- *SOFC*: *Solid Oxide Fuel Cell*, óxidos sólidos.

### 1.6.1 Celdas tipo *PEM*, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*

Las celdas de combustible de intercambio protónico (*PEMFC*) utilizan una membrana polimérica para transferir protones ( $H^+$ ) desde el ánodo hacia el cátodo, esta membrana es un electrolito sólido. En el interior de la membrana se forman canales por los cuales sólo los protones ( $H^+$ ), junto con algunas moléculas de agua, pueden atravesarlos y migrar del ánodo hacia el cátodo para reaccionar con el oxígeno.

Existen tres tipos de celdas de combustible *PEM*, la diferencia entre ellas es el agente reductor que, en este caso, es el combustible utilizado, hidrógeno, metanol y etanol las cuales operan a bajas temperaturas, tienen altos sobre voltajes y están más lejos del potencial de equilibrio o termodinámico en la zona de activación, Figura 1.6, por lo que requieren electrocatalizadores de metales nobles en sus electrodos. Un esquema de estas celdas se muestra en la Figura 1.7.



**Figura 1.6.** Curvas de polarización para diferentes tipos de celdas de combustible.

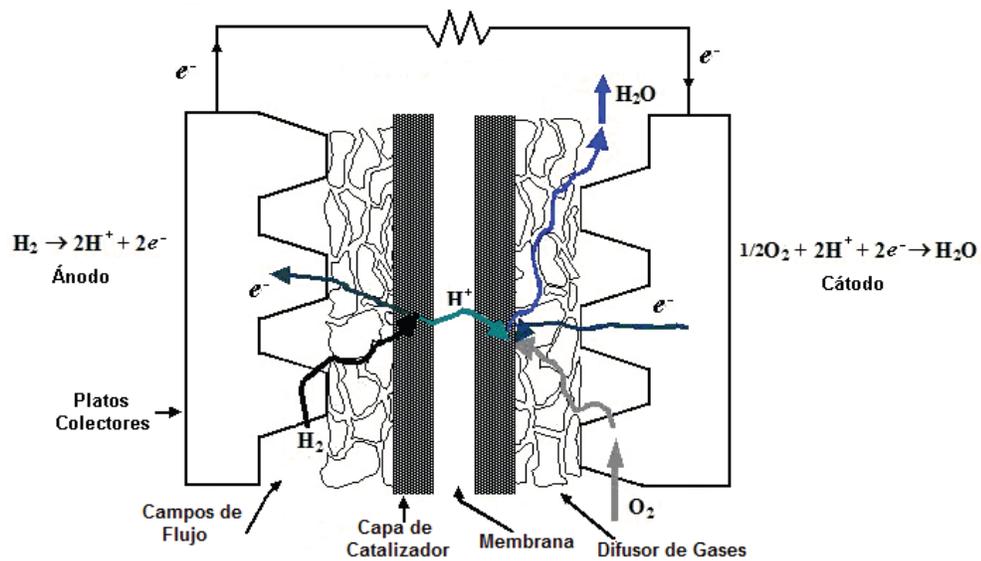


Figura 1.7. Esquema de una PEMFC.

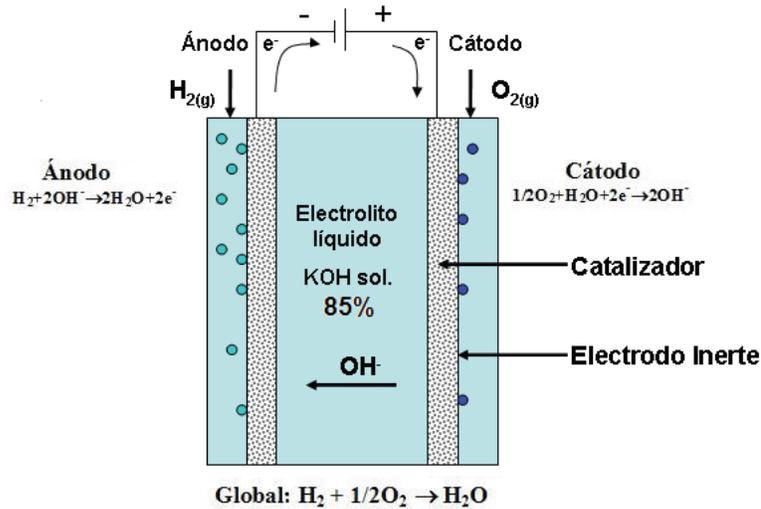
En la última década, el empleo de celdas a metanol y etanol ha ido en aumento, ya que estos alcoholes son una fuente de energía atractiva debido a que funcionan a bajas temperaturas. Además, eliminan los costosos reformadores de hidrógeno y el problema de almacenamiento. Aunque prometedora, la tecnología de las celdas basadas en metanol y etanol (DAFC) es un reto frente a algunos problemas técnicos que deben resolverse antes de la comercialización generalizada de este tipo de dispositivos.

### 1.6.2 Celdas tipo AFC, Alkaline Fuel Cell

En estos dispositivos el electrolito está inmovilizado en una matriz de asbesto, Figura 1.8. La ventaja principal de las celdas de combustible alcalinas respecto a las de membrana polimérica o de ácido es que no son necesarios electrocatalizadores de metales nobles y se pueden usar Ni, Ag y algunos óxidos metálicos.

Las AFC son las más eficientes de su tipo ya que la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno en medio básico es mucho más rápida que en medio ácido. Sin embargo, el principal problema radica en la pureza de los gases ya que se

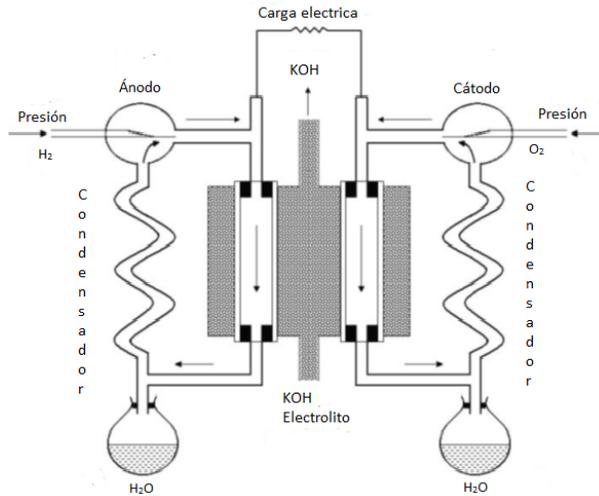
requiere la completa eliminación de CO<sub>2</sub> debido a que aún cantidades tan pequeñas como 350 ppm de este compuesto pueden reaccionar con el KOH para formar depósitos sólidos de carbonato de potasio sobre los electrodos porosos, disminuyendo su actividad catalítica.



**Figura 1.8.** Diagrama de una celda de combustible alcalina.

La NASA ha empleado celdas alcalinas en sus misiones espaciales; para aplicaciones terrestres, su utilización ha quedado restringida a aplicaciones en sistemas cerrados para generación estacionaria de energía, como por ejemplo las compañías telefónicas. Existen factores importantes que pueden impactar el desempeño global de estas celdas como la forma de producir los electrodos de la celda y la remoción del agua y el calor generados durante la reacción, Figura 1.9.

Para poder remover los productos generados la medida que más se aplica es la recirculación del electrolito, otra técnica útil para aumentar la eficiencia de las celdas es la recirculación de los gases que son alimentados en exceso. El uso de estos sistemas de recirculación tiene varias ventajas, por un lado se eliminan los excesos de agua y de calor generados y, por el otro, se limpian los electrodos y se eliminan contaminantes.



**Figura 1.9.** Esquema de recirculación de gases en una AFC.

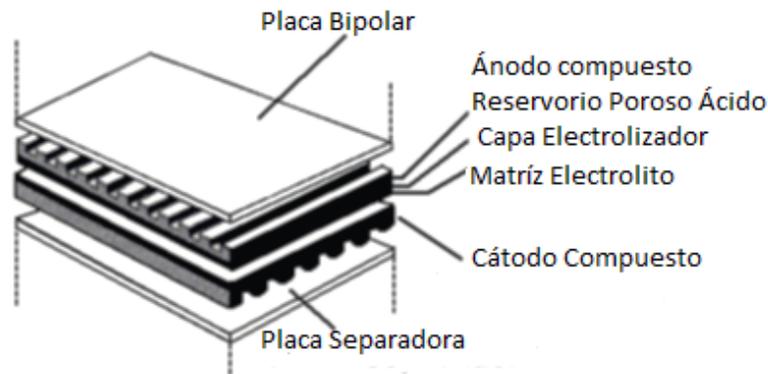
### 1.6.3 Celdas tipo PAFC, *Phosporic Acid Fuel Cell*

El diseño de las celdas de combustible de ácido fosfórico ha cambiado con el tiempo; desde sus inicios en 1965 hasta la fecha se han modificado sus componentes para disminuir costos y aumentar su desempeño. Las celdas de combustible de ácido fosfórico que tienen sistemas acoplados a sistemas de co-generación alcanzan eficiencias de hasta un 80%. Actualmente se producen entre 30 y 40 plantas de potencia por año, pues se requiere que los costos de los componentes disminuyan para que en los próximos años sea una tecnología competitiva y rentable.

Un esquema de estas celdas se muestra en la Figura 1.10, donde las reacciones electroquímicas que ocurren son las mismas que en las celdas de membrana de intercambio protónico, ya que se llevan a cabo sobre partículas de electrocatalizador altamente dispersas sobre carbón.

Como catalizador generalmente se emplea Pt o alguna aleación de este metal noble. Aunque a bajas temperaturas la velocidad de reacción de la reducción de oxígeno es lenta en ácido fosfórico, el empleo de temperaturas cercanas a 200°C hace que la velocidad de esta reacción aumente considerablemente. Bajo estas

condiciones, el ácido fosfórico se encuentra predominantemente en estado polimérico como ácido polifosfórico el cual está fuertemente ionizado, permitiendo así que la conductividad del electrolito sea relativamente alta. En estas celdas, se utiliza polvo de carbón de gran área superficial como soporte del catalizador, papel poroso para el sustrato de los electrodos y grafito para las placas bipolares. En general, las placas bipolares sirven para separar las celdas individuales y conectarlas en serie en un arreglo de celdas de combustible; estas placas tienen un diseño acanalado para introducir los gases y eliminar los productos y materiales inertes.



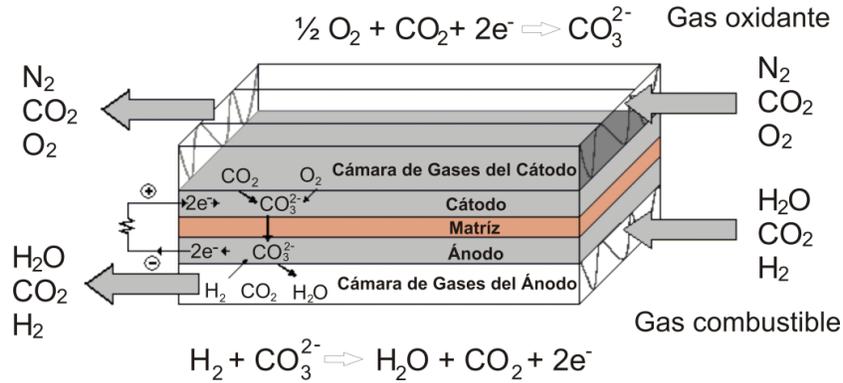
**Figura 1.10.** Esquema de una celda de combustible de ácido fosfórico.

#### **1.6.4 Celdas tipo *MCFC*, *Molten Carbonate Fuel Cell***

El electrolito empleado en este tipo de celdas es una mezcla de carbonatos alcalinos, como por ejemplo sodio y potasio, retenido en una matriz cerámica de  $\text{LiAlO}_2$ . Las *MCFC* operan generalmente entre 600 y 700°C, temperaturas a las cuales los carbonatos forman una sal fundida conductora de iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) como portadores de carga principales. A estas temperaturas de operación, un ánodo de níquel (Ni) y un cátodo de óxido de níquel (NiO) son suficientes para catalizar las reacciones en los electrodos, sin necesidad de metales nobles.

En el cátodo, el oxígeno reacciona con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y electrones para formar iones carbonato. Por otra parte, en el ánodo, la oxidación del hidrógeno

consume iones carbonato y forma vapor de agua y dióxido de carbono, Figura 1.11. Usualmente, en una celda de carbonatos fundidos, el CO<sub>2</sub> generado en el ánodo es reciclado al cátodo en donde se consume, lo que requiere algún sistema adicional para el transporte de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.11.** Diagrama de una celda de combustible de carbonatos fundidos.

El calor generado en la operación de estas celdas se puede utilizar en el proceso de reformación del combustible. Entre los principales problemas técnicos que enfrentan las *MCFC* están la caída óhmica en el electrolito y la pérdida de estabilidad estructural debida a la solubilidad de los electrodos a base de Ni o NiO en un medio carbonatado a altas presiones de CO<sub>2</sub>.

### 1.6.5 Celdas tipo *SOFC*, *Solid Oxide Fuel Cells*

En este tipo de celdas, tanto el electrolito como los electrodos están compuestos por materiales cerámicos sólidos. Sus características generales así como el principio de funcionamiento se describen en la siguiente sección.

### 1.7 Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos (*SOFC*)

Una importante tecnología en desarrollo que utiliza al hidrógeno como vector energético es la de las celdas de combustible de óxidos sólidos. Además del hidrógeno, las *SOFC* pueden utilizar otros hidrocarburos como combustible, metano, propano, butano, gas natural, gas de fermentación, gas de biomasa y otros compuestos orgánicos. Esta característica es una de las principales ventajas

de estos dispositivos en la transición de la utilización de gasolina a hidrógeno como combustible.

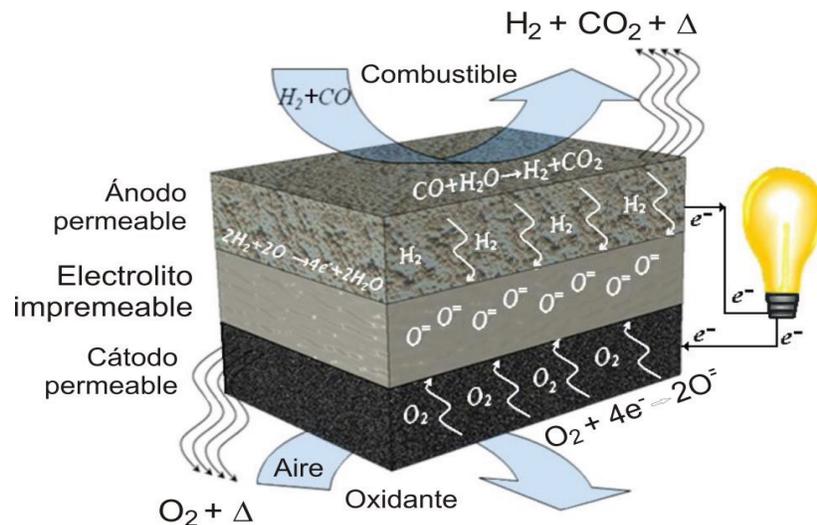
La eficiencia de este tipo de celdas es alrededor del 60%, sin embargo debido a las altas temperaturas de operación, los gases que genera la celda pueden alimentar a turbinas para generar electricidad, incrementando la eficiencia por encima del 85%. Es posible indicar que la potencia generada por las *SOFC* se encuentra en el intervalo de 100 W a 2 MW, en función de las características de sus componentes <sup>[9]</sup>.

Hasta hace algunos años, los sistemas *SOFC* de producción de energía estaban basados en electrolitos de circonia estabilizada con óxido de itrio, YSZ. Este tipo de celdas de combustible opera bajo el mismo principio electroquímico de hacer reaccionar el hidrógeno con oxígeno para generar energía eléctrica y agua. El cátodo, un sólido poroso con propiedades de conductividad mixta (iónica y electrónica), es el electrodo por el que se hace pasar el oxígeno al dispositivo, aunque normalmente se le suministra aire <sup>[10]</sup>. El material de este componente posee la propiedad de reducir el oxígeno y en él también se lleva a cabo la conducción de los electrones que cierran el circuito. La conducción de oxígeno en el cátodo puede llevarse a cabo por dos rutas, a través del material de manera iónica o molecularmente por los poros.

Después de que el oxígeno pasa por el cátodo llega al electrolito, un sólido muy denso e impermeable, el cual es un conductor únicamente iónico.

El oxígeno que se transportó por los poros del cátodo se reduce y aquel que se transportó iónicamente por el material sigue la ruta hacia el ánodo. Una vez que el oxígeno fue reducido, llega a la interface electrolito-ánodo, donde se lleva a cabo la reacción de oxidación de hidrógeno, con la producción de dos electrones por cada molécula de agua formada.

Los electrones generados por la reacción se conducen a través de un material interconector que cierra el circuito hacia el cátodo. Esta reacción es exotérmica, similar a la de combustión, por lo que el calor generado puede utilizarse en sistemas de cogeneración o en algún proceso secundario de alta temperatura, Figura 1.12. Cuando se alimenta un combustible diferente al hidrógeno, en el ánodo se lleva a cabo la reacción de reformado del hidrógeno, por lo que no es necesario utilizar catalizadores como el platino o el paladio.



**Figura 1.12.** Esquema del funcionamiento de una celda de combustible de óxidos sólidos.

Los diseños de SOFC más utilizados son el plano y el tubular, aunque también se han desarrollado diseños ondulados y con diferentes geometrías que permitan separar los gases y a su vez minimicen la resistencia eléctrica.

### 1.8 Objetivo General

Con el propósito de lograr una comercialización económicamente viable de estas celdas, SOFC, se debe de reducir la temperatura de funcionamiento, sin disminuir los valores de la eficiencia energética ni de la densidad de potencia producida. Las principales limitaciones de los dispositivos SOFC para que operen a menores temperaturas se observan en el electrolito y en el cátodo. Ya que el rendimiento de las SOFC se puede incrementar con el aumento del área de contacto en los

materiales del electrolito y electrodos, esto puede lograrse con un electrolito nanoestructurado y la reducción de su espesor. Actualmente, los avances en la síntesis de materiales cerámicos así como en la obtención de nuevos compuestos iónicos hace plausible la búsqueda de nuevos materiales que permitan cumplir las condiciones señaladas.

El objetivo general de esta tesis consiste en la síntesis de películas delgadas de una familia de compuestos de  $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Y_xO_{2-\delta}$  nanoestructurados, por el método de rocío pirolítico ultrasónico, que sean aplicables como electrolitos en celdas de combustible de óxidos sólidos, asimismo se llevará a cabo la caracterización estructural y morfológica de los compuestos obtenidos.

### **1.9 Objetivos Particulares**

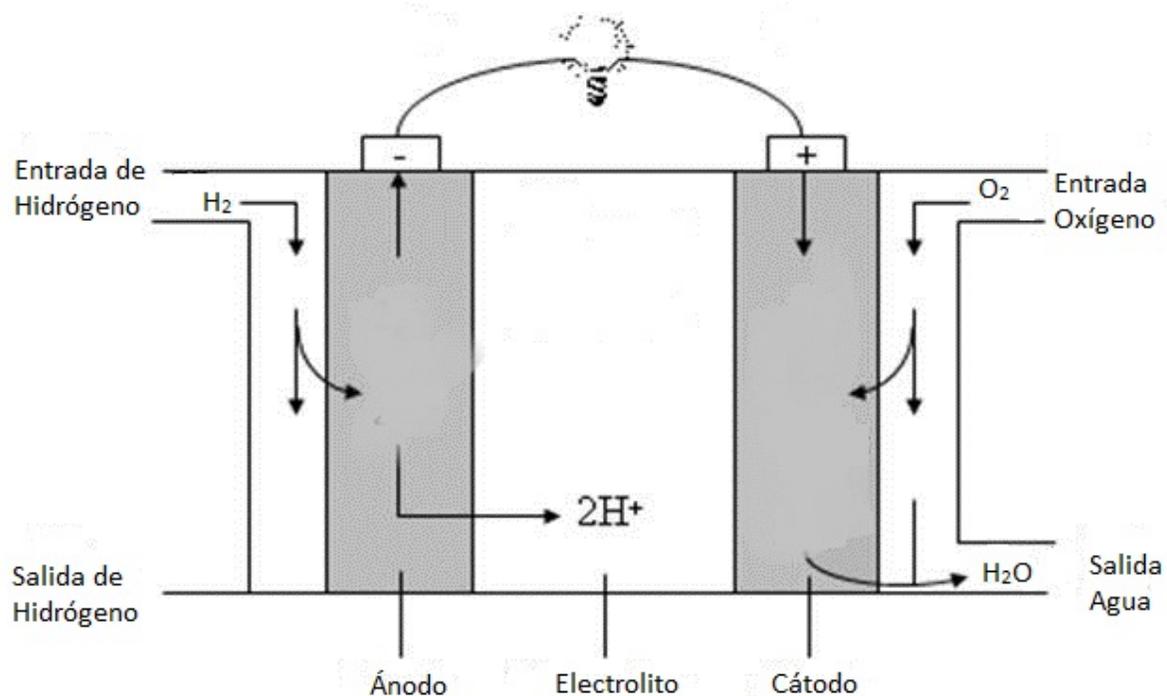
Es posible mencionar los siguientes objetivos particulares

- Realizar la síntesis de los compuestos  $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Y_xO_{2-\delta}$  nanoestructurados, con  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  y  $0.20$ , en forma de películas delgadas, por el método de rocío pirolítico ultrasónico, en los que se optimicen algunos de los factores relevantes en este proceso como son: temperatura de síntesis, tiempo de depósito así como tratamientos térmicos posteriores a la síntesis.
- Identificar las fases presentes en los compuestos obtenidos por la técnica de Difracción de Rayos-X.
- Determinar la estructura de la familia de compuestos sintetizados.
- Obtener los parámetros de red de los compuestos.
- Determinar la morfología superficial de los compuestos mediante Microscopia Electrónica de Barrido.
- Complementar los estudios morfológicos de las muestras con ayuda de Microscopia de Fuerza Atómica.

# CAPÍTULO II

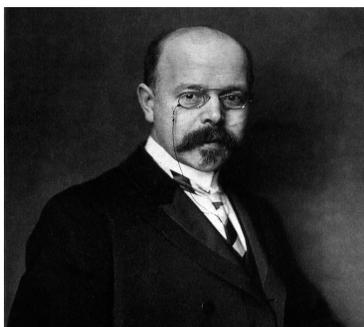
---

## CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC)



## 2.1 Características Generales

La historia de las celdas de combustible comienza a mediados del siglo XIX, con los experimentos de Sir William Grove, sobre la electrólisis del agua <sup>[11]</sup>. Grove desarrolló un experimento donde utilizó oxígeno e hidrógeno para producir electricidad y agua, pensando que el proceso inverso a la electrólisis podría ser posible descubrió, de esta manera, las bases científicas del funcionamiento de las celdas de combustible <sup>[12]</sup>. Nernst en 1900, Figura 2.1, dedujo la ley termodinámica que rige el principio y el funcionamiento de las celdas de combustible <sup>[13]</sup>.



**Figura 2.1.** Walther Hermann Nernst Görbitz (1864–1941).

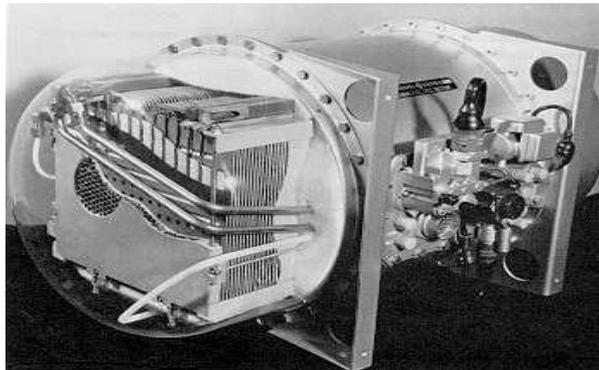
Sin embargo, fue hasta finales del siglo XIX cuando se construyó el primer sistema aplicado, basado en esta tecnología. El desarrollo de motores de combustión interna y el descubrimiento de grandes pozos petrolíferos, retardó notablemente el desarrollo de las celdas de combustible al centrar todos los esfuerzos de la industria en el desarrollo de estos motores e hidrocarburos <sup>[14]</sup>.

En los años 50, del siglo XX, este tema volvió a tomar gran fuerza debido a las investigaciones que realizó la NASA para desarrollar un generador eléctrico compacto para misiones espaciales. Inicialmente propusieron baterías convencionales, pero fueron rechazadas debido a su peso excesivo y baja densidad de potencia <sup>[15]</sup>. Más adelante, se consideraron los paneles solares, sin embargo su implementación resultó demasiado complicada. Por esta razón se empezó a investigar más sobre celdas de combustible hasta desarrollar sistemas

para naves espaciales como en los proyectos Apolo y Gemini, Figuras 2.2 y 2.3, respectivamente.

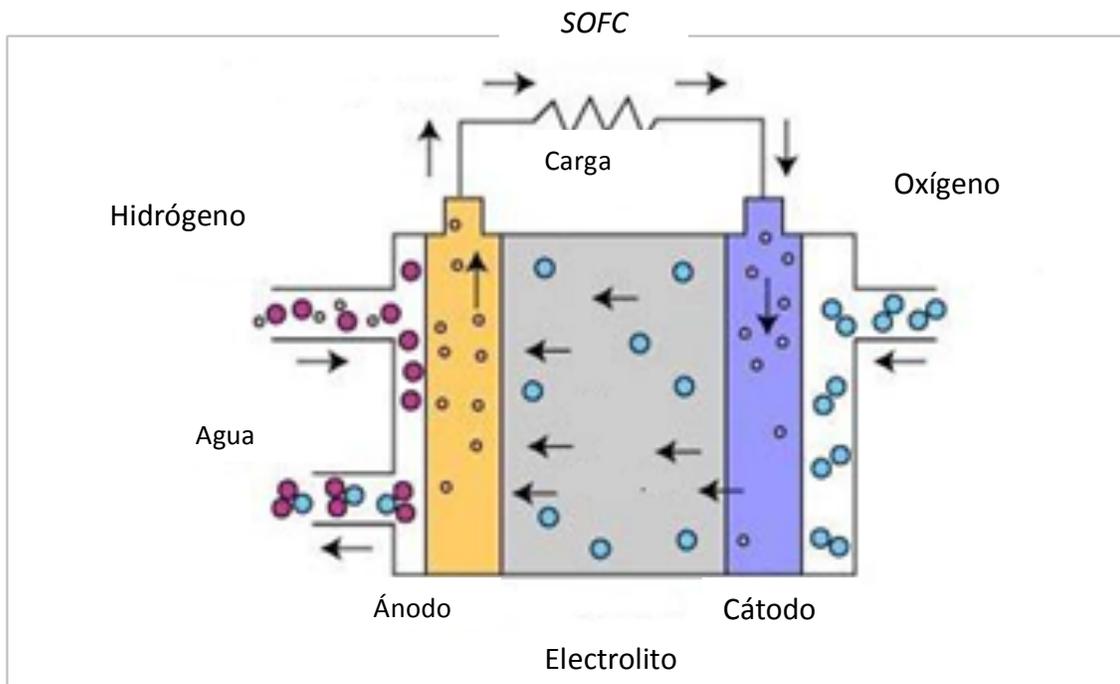


**Figura 2.2.** Imagen que muestra el rescate del Apolo.



**Figura 2.3.** Celda de Combustible que se utilizó en el proyecto Gemini.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química de un combustible, con un oxidante, en electricidad, con las ventajas adicionales de tener una alta eficiencia energética y una baja emisión de contaminantes <sup>[16]</sup>. Su funcionamiento es muy similar al de una batería, pero a diferencia de ésta, una celda de combustible ni se agota ni requiere recarga, sino que produce electricidad y calor de forma continua mientras se le suministre un flujo de combustible <sup>[17]</sup>, Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Esquema de una celda de combustible.

Como todo sistema energético, las celdas de combustible nos ofrecen una serie de ventajas y desventajas respecto a los sistemas tradicionales de producción de energía. Entre las primeras es posible mencionar:

- ✓ *Alta eficiencia energética.* En las celdas de combustible el rendimiento no está limitado por el ciclo de Carnot, pudiendo acercarse teóricamente al 100%. Únicamente las limitaciones en el aprovechamiento de la energía generada y en los materiales empleados en su construcción impiden alcanzar este valor.
- ✓ *Bajo nivel de contaminación al medio ambiente.* Si sustituimos los combustibles fósiles, por una reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno, entonces no tendremos gases contaminantes como el óxido de nitrógeno, azufre, etc. Con lo que el impacto sobre el medio ambiente es mínimo.
- ✓ *Carácter modular.* La disponibilidad de las celdas de combustible como módulos independientes supone una ventaja adicional, ya que un

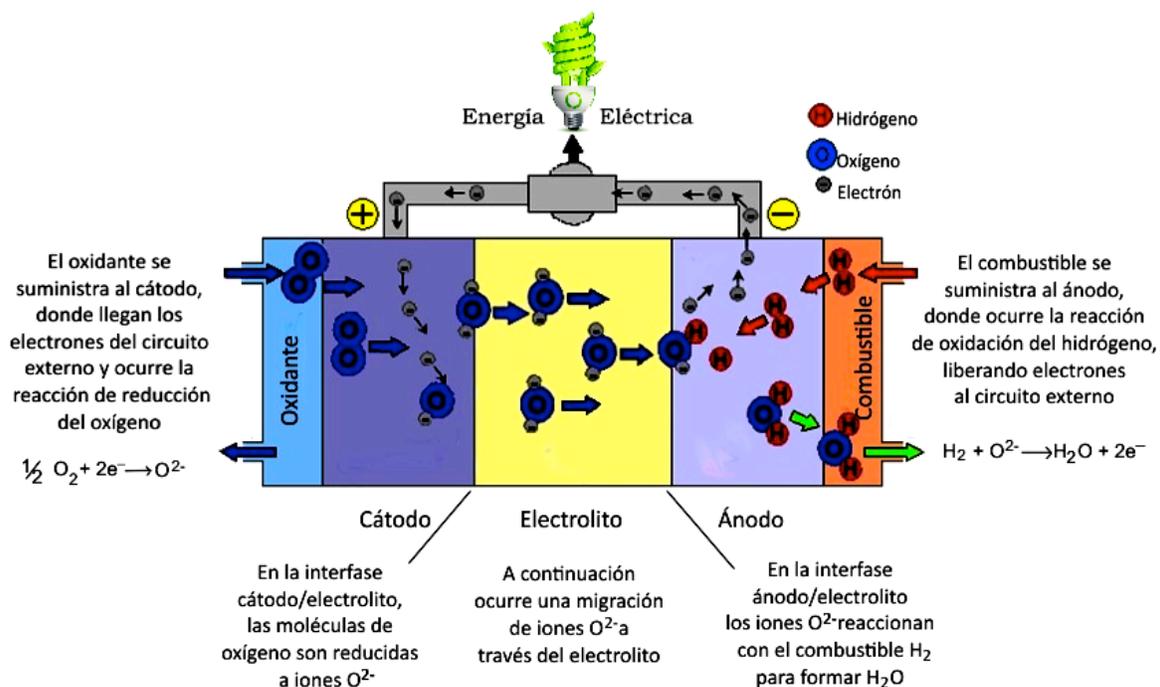
cambio de escala en la potencia requerida se consigue fácilmente mediante la interconexión de módulos.

- ✓ *Flexibilidad de operación.* Un claro ejemplo de flexibilidad es cuando la potencia aumenta a 10% en tan sólo un segundo. En contraste, los sistemas convencionales son poco flexibles, debiéndose mantener la carga de combustible siempre por encima del 80% para garantizar una correcta operación, una celda de combustible puede funcionar en alto rendimiento y sin interrupción en un amplio intervalo de potencias.
- ✓ *Admisión de diversos combustibles.* Cualquier combustible es apto para ser reformado con tal de que incluya hidrógeno en su composición. Se han empleado con éxito combustibles como el gas natural, el gasóleo, el carbón gasificado o el metanol.

## **2.2 Principios de funcionamiento de una Celda de Combustible de Óxidos Sólidos**

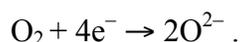
Los principales componentes de una celda de combustible, y los procesos que ocurren en ella, se pueden observar en la Figura 2.5. Una celda de combustible consta de tres partes básicas: electrolito, ánodo y cátodo así como platos colectores y sellos. El electrolito es un conductor iónico denso que se intercala entre los dos electrodos, los cuales deben ser porosos para permitir la difusión del gas desde y hacia las interfaces electrodo/electrolito <sup>[18]</sup>. El ánodo y el cátodo deben presentar una alta conducción electrónica y, parcialmente, también iónica, como se indicará más adelante.

Una celda de combustible de óxidos sólidos básicamente posee dos electrodos porosos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito cerámico denso, el cual es un conductor iónico que opera a altas temperaturas, comprendidas generalmente entre 600 y 1000°C <sup>[19]</sup>. La misión del electrolito es la de transportar los iones óxido entre los dos electrodos y debe de ser denso e impermeable para impedir el paso del gas y de los electrones entre los electrodos.

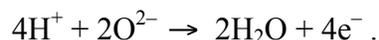


**Figura 2.5.** Procesos en el funcionamiento de una celda de combustible.

El cátodo se alimenta de aire enriquecido con oxígeno y es responsable de la activación del oxígeno gaseoso. Es en la superficie del cátodo donde se produce la reducción del oxígeno con 4 electrones procedentes del circuito de carga externo



Estos iones liberados se transportan mediante un mecanismo de vacancias a través del electrolito sólido hasta el ánodo y ahí se recombinan con el combustible, generalmente hidrógeno, dando lugar a la reacción de oxidación de éste



Los electrones liberados en esta reacción se recolectan en un circuito externo y este flujo de electrones, del ánodo al cátodo, produce directamente la corriente eléctrica. Se sabe que ambas reacciones electroquímicas tienen lugar en las

interfases de los electrodos, también conocidas como capas funcionales de los electrodos, localizadas a una distancia de 10-20  $\mu\text{m}$  de la superficie del electrolito. Así, la energía electromotriz que hace funcionar el dispositivo viene dada por la ecuación de Nernst y depende de las presiones parciales de oxígeno a uno y otro lado de la celda <sup>[20]</sup>

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{P_{\text{O}_2 \text{ cátodo}}}{P_{\text{O}_2 \text{ ánodo}}} \right].$$

### 2.3 Propiedades de las diferentes componentes de una SOFC

Como se mencionó anteriormente, las SOFC son dispositivos que constan fundamentalmente de un electrolito sólido y dos electrodos, ánodo y cátodo. Existe una serie de requisitos comunes para todos los componentes de una SOFC que se resume brevemente a continuación <sup>[21]</sup>:

- ✓ Los componentes no deben de reaccionar entre sí en las condiciones de fabricación y operación (temperatura y presión parcial del oxígeno), para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfases, que pueden producir caídas óhmicas en la celda.
- ✓ La microestructura no debe evolucionar con el tiempo a la temperatura de trabajo, ya que de lo contrario se produciría una variación de la respuesta de la celda durante su funcionamiento.
- ✓ Los materiales deben de presentar coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar roturas, o separación de los mismos, por fatiga mecánica.
- ✓ Es importante que los componentes tengan un costos apropiado y que su procesado sea sencillo para facilitar su producción a gran escala y a bajo costo.

#### 2.3.1 Electrolito sólido

El electrolito sólido en una SOFC es un conductor iónico altamente denso que puede considerarse como la parte medular del dispositivo. Inicialmente, desde el trabajo de Nernst, la circonia estabilizada con itria  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (YSZ) era el material

que comúnmente se empleaba como electrolito sólido debido a su apropiada conductividad, exclusivamente iónica<sup>[22]</sup>.

Actualmente, se realiza la búsqueda tanto de nuevos materiales como de métodos de síntesis que conduzcan a la obtención de electrolitos eficientes. En la siguiente sección se presentarán las características más importantes de estos componentes.

### 2.3.2 Ánodo

El ánodo es el electrodo negativo en una *SOFC* donde tiene lugar la reacción de oxidación de hidrógeno y producción de  $H_2O$ . Debe de poseer:

- ✓ Conductividad electrónica elevada ( $\sim 100 \text{ Scm}^{-1}$ ).
- ✓ Conductividad iónica que permita la oxidación del hidrógeno con los iones  $O^{2-}$  de la superficie del catalizador.
- ✓ Estabilidad química con el resto de componentes de la celda, a bajas presiones parciales de oxígeno (10–20 bar).
- ✓ Elevada actividad catalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno.
- ✓ Porosidad significativa.

Con respecto al ánodo, el material más utilizado es el cermet Ni-YSZ cuyo principal problema es que se contamina con la utilización directa de hidrocarburos como combustible. Recientemente, la sustitución de Ni por Cu y de YSZ por  $CeO_2$ , así como el posible uso de perovskitas con Ni o Cu han abierto una investigación interesante para intentar solucionar este problema <sup>[23]</sup>.

### 2.3.3 Cátodo

En el cátodo tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno, lo que requiere la presencia de oxígeno y electrones, así como generación de iones oxígeno que puedan ser transportados al electrolito. Si el cátodo es únicamente electrónico, esta situación se da en las vecindades del punto triple, zona de unión entre el aire, el electrolito y el electrodo. Sin embargo, si el cátodo es conductor mixto (presenta conductividad iónica y electrónica), los iones oxígeno se pueden generar en su

superficie y el mismo cátodo puede transportarlos hasta el electrolito. De este modo, se amplía enormemente la zona de reacción abarcando la zona de contacto entre el conductor mixto y el aire. En este tipo de materiales es fundamental que el cátodo presente una porosidad adecuada e interconectada que facilite la difusión del oxígeno gas <sup>[23]</sup>.

## 2.4 Electrolito sólido

Un electrolito sólido es un conductor de iones oxígeno que permite la difusión de éstos desde el cátodo hasta el ánodo, donde participarán en la oxidación electroquímica del combustible. Una función fundamental del electrolito sólido es la de funcionar como separador físico del ánodo y del cátodo, ya que debe de actuar como barrera química para evitar que se mezclen los gases de los electrodos, y como barrera electrónica para evitar que se produzca un cortocircuito. Así también, cierra el circuito de la celda de combustible al transportar al ánodo los aniones de oxígeno creados en el cátodo <sup>[23]</sup>. Adicionalmente, para cumplir su función en la celda, el electrolito debe de cumplir los siguientes requisitos:

- ✓ Poseer una alta densidad relativa, próxima al 100%
- ✓ Presentar una elevada conductividad iónica ( $\sim 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ), a la temperatura de funcionamiento de la celda.
- ✓ Debe de poseer una conductividad electrónica despreciable para evitar el paso directo de electrones a través de él y así evitar pérdidas de voltaje.
- ✓ Estabilidad química en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno ( $1 < P_{O_2} < 10^{-20} \text{ bar}$ ).
- ✓ Estabilidad química con las otras componentes de la celda.
- ✓ Poseer propiedades térmicas y mecánicas adecuadas.
- ✓ Tener un coeficiente de expansión térmica similar al de los otros componentes de la celda.

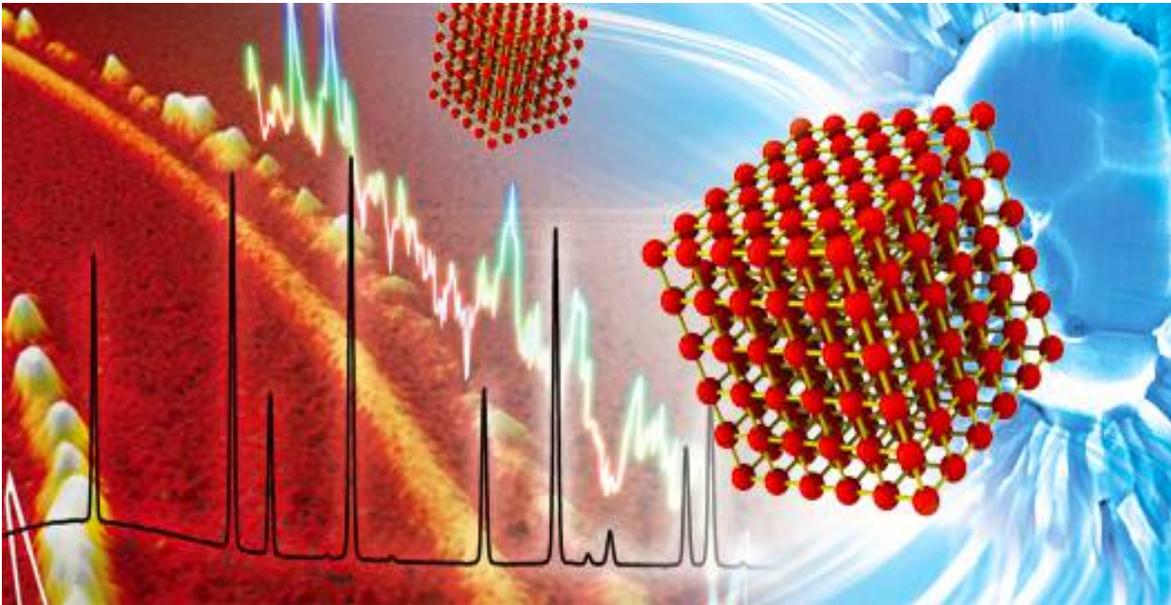
Con el propósito de disminuir la resistencia a bajas temperaturas, se realizan diversas investigaciones en la fabricación de nuevos electrolitos. En este trabajo

se estudiará la disminución del espesor del electrolito y se llevará a cabo la fabricación de electrolitos a base de ceria ( $\text{CeO}_2$ ) dopada con Gd (CGO) o Sm (CSO), con estructura tipo fluorita <sup>[23]</sup>.

# CAPÍTULO III

---

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES



### 3.1 Síntesis de electrolitos sólidos

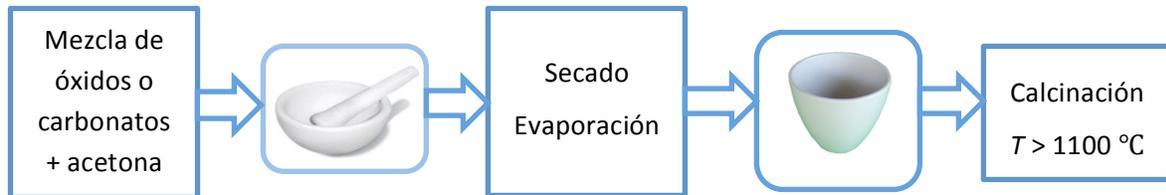
El método más simple para sintetizar materiales cerámicos a partir de mezclas de sólidos, consiste en calcinar conjuntamente dos o más sólidos, en polvo, no volátiles, en una atmósfera controlada para obtener el producto deseado, llamado de Estado Sólido o de alta temperatura. Por este método se pueden obtener óxidos multimetálicos, pero también nitruros, carburos y sulfuros de metales, entre otros.

Para el caso de las perovskitas resulta un método rápido y directo, ya que éstas son estables en su estructural y a temperaturas elevadas también, la obtención de la fase cristalina única se produce, generalmente, a partir de 1000 °C <sup>[24]</sup>. Un ejemplo de un óxido con otras estructuras cristalinas es la florita, fácilmente sintetizada por dicho método debido a que la calcinación final a elevadas temperaturas se realiza bajo atmósferas oxidantes, generalmente en aire.

Los óxidos multimetálicos se pueden trabajar en polvo a partir de los óxidos, carbonatos, hidróxidos u otras sales de los metales que van a estar presentes en la estructura final, como se muestra en la Figura 3.1. Cantidades estequiométricas de los reactivos iniciales se mezclan conjuntamente en un mortero de ágata. Se añade un disolvente volátil, como acetona, y se muele exhaustivamente para garantizar una distribución homogénea de los reactivos <sup>[25]</sup>.

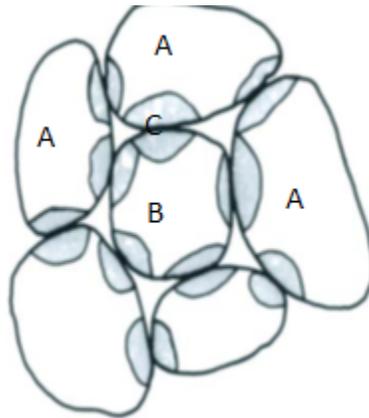
La mezcla, una vez seca, se coloca en un crisol de alúmina o platino para su tratamiento a elevada temperatura siempre superior a los 1100°C, como recomendación, a unos dos tercios de la temperatura de fusión de los componentes iniciales. La mezcla de reactivos se deja en un horno a la temperatura establecida durante al menos 12 h, en atmósfera de aire <sup>[25]</sup>. Dependiendo de la cantidad de material y de su (reactividad-cinética), será necesario repetir el proceso de molienda y calcinación para homogeneizar y asegurar la pureza del óxido multimetálico resultante.

La velocidad de la reacción (cinética) en estado sólido dependerá de la movilidad y reactividad de los diferentes elementos, así como del área de contacto que exista entre los reactivos iniciales. El aumento de la temperatura de calcinación incrementa la difusión de los elementos, mientras que la disminución del tamaño de partícula de los reactivos iniciales mejora su contacto <sup>[26]</sup>.



**Figura 3.1.** Esquema de la síntesis de materiales cerámicos por el método de estado sólido.

Sin embargo, a medida que la reacción en estado sólido se va produciendo, el área activa en la que dos reactivos iniciales están en contacto se va reduciendo, pues en la interfase se genera el producto deseado, y cada vez los reactivos están más alejados o aislados, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.2



**Figura 3.2.** Esquema de la reacción del estado estado sólido de los reactivos A y B para dar lugar al compuesto C.

Entre mayor distancia haya entre los reactivos, la formación del producto en la interface hará descender la difusión y movilidad de los diferentes reactivos haciendo lenta su reacción. Esto nos muestra la necesidad de volver moler y

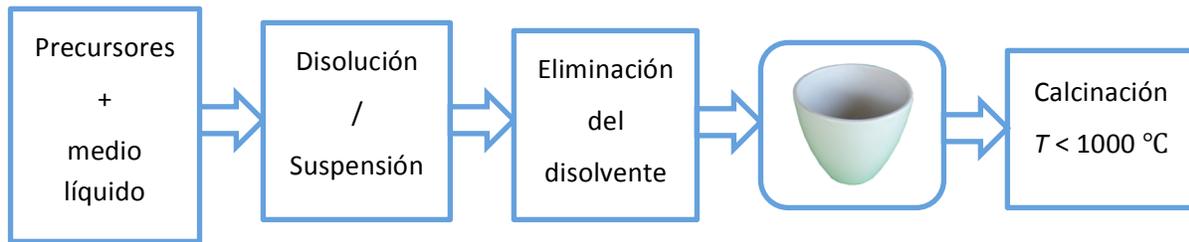
calcinar de nuevo la mezcla resultante para asegurar la completa reacción <sup>[26]</sup>. Para garantizar un mayor contacto entre las partículas de los reactivos iniciales molidos, éstos se pueden prensar en forma de pastilla previamente a ser calcinados.

La necesidad de adecuar la morfología y el tamaño de partícula (en el rango incluso nanométrico) demanda el desarrollo de técnicas de síntesis a menor temperatura y con un mayor contacto entre los reactivos iniciales. La principal función de estos métodos, como sol-gel, Pechini, combustión, entre otros, pues su reacción ocurre a escala atómica, a partir de una disolución o suspensión coloidal de los reactivos precursores. Una vez estabilizada la disolución o suspensión de los reactivos iniciales, ésta debe someterse a tratamientos de secado o eliminación del disolvente por diferentes métodos, para obtener los precursores de la reacción para su calcinación <sup>[28]</sup>. La correcta distribución en el medio de disolución o suspensión garantizará un mayor contacto entre los diferentes elementos, y un menor tamaño de partícula del producto final debido a que la reacción podrá completarse a menores temperaturas de calcinación.

### **3.2 Métodos alternativos para sintetizar electrolitos sólidos**

Un gran problema que se tiene del método cerámico tradicional reside en las elevadas temperaturas necesarias para que la reacción en estado sólido se lleve a cabo. Del mismo modo, la calcinación a estas elevadas temperaturas hace que el tamaño de partícula de los productos obtenidos sea elevado, que aumente el riesgo de evaporación de algunos metales y que exista un cierto grado de heterogeneidad en la composición final del material <sup>[27]</sup>.

Mediante la coprecipitación, una disolución ácida de los reactivos iniciales se hace reaccionar en un medio básico para formar los correspondientes hidróxidos, carbonatos, oxalatos u otras sales insolubles que se filtran para su posterior calcinado. A continuación se indica la descripción general del proceso de precursores en la Figura 3.3.

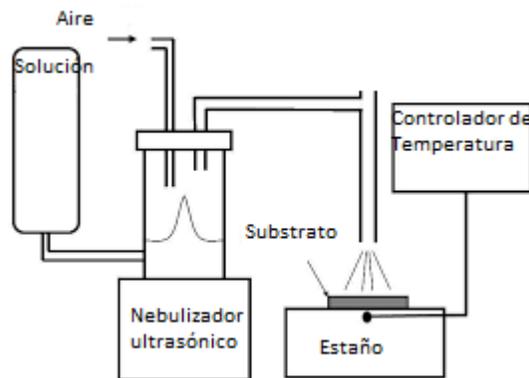


**Figura 3.3.** Esquema de la síntesis de materiales cerámicos por el método de precursores.

Adicionalmente, a estos métodos de síntesis es posible mencionar el de Rocío Pirolítico, el cual se describirá a continuación.

### 3.3 Síntesis de electrolitos sólidos por Rocío Pirolítico Ultrasónico

Esta técnica consiste en formar, mediante ultrasonido, un aerosol y una solución precursora la cual será transportada mediante un gas de arrastre hasta un sustrato ya sea vidrio, cuarzo, oblea de silicio, alúmina, granate, metales y aleaciones y otros, a una temperatura entre 300 y 600°C, como se puede observar en la Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Diagrama del depósito de un compuesto por rocío pirolítico ultrasónico.

Para generar un aerosol en forma ultrasónica se utiliza un piezoeléctrico el cual genera ondas ultrasónicas (en el rango de 10KHz-10MHz) que al entrar en resonancia con la solución precursora produce el aerosol, el cual con la superficie

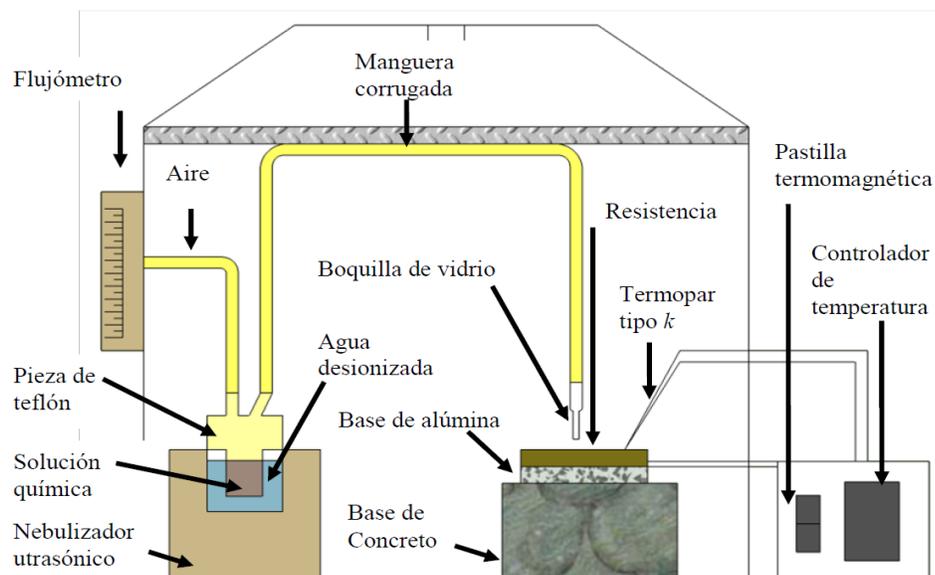


Proceso D. El precursor se vaporiza antes de que llegue al sustrato, y después de la reacción química que se lleva a cabo en la fase vapor, se forman partículas sólidas que se depositan sobre el sustrato.

Por último es posible mencionar que el método de rocío pirolítico tiene varias ventajas, entre ellas:

- 1) Es una técnica en la que es posible tener un buen control de la composición química de las películas delgadas, ya que simplemente las sales se agregan a la solución precursora.
- 2) No se requieren sustratos caros, ni se requiere de sistemas de vacío para el depósito de las películas, lo cual es una gran ventaja si se quiere utilizar la técnica a escala industrial.
- 3) La velocidad de depósito y el espesor de la película pueden ser fácilmente controlados.
- 4) Cambiando la composición química de la solución durante el proceso de depósito, se pueden producir películas con un gradiente de composición a lo largo del espesor.

En la Figura 3.6 se presenta el esquema del sistema de rocío pirolítico.



**Figura 3.6.** Diagrama del sistema utilizado para la síntesis por rocío pirolítico ultrasónico.

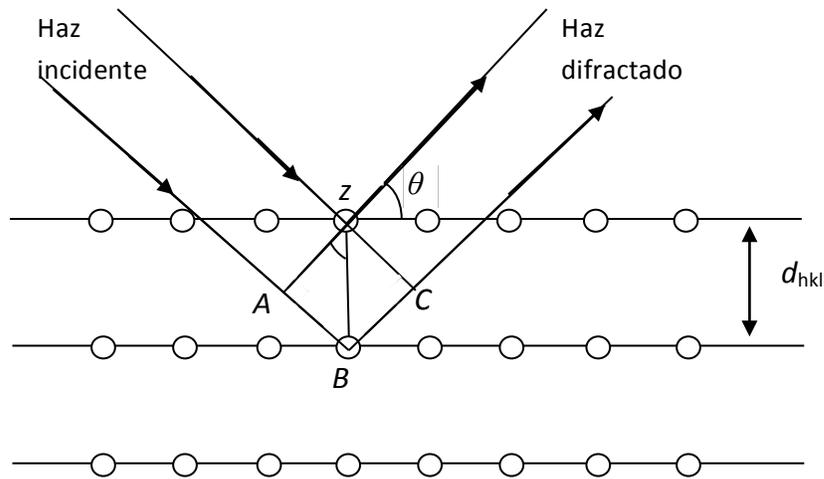
A continuación se describirán brevemente las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

### **3.4 Difracción de rayos X**

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta, entre 0.1 y 100 Å, y de alta energía que presentan propiedades de onda y partícula. Los rayos X se generan mediante de la aplicación de un voltaje entre un filamento catódico de tungsteno y una placa metálica anódica ya sea de cobre, cobalto, molibdeno o algún otro metal apropiado. Un alto voltaje, entre 30 kV y 40 kV acelera los electrones hacia la placa metálica provocando que electrones de capas internas de átomos de la placa metálica experimenten transiciones hacia niveles excitados que, después de intervalos del orden de  $10^{-8}$  s, regresen a su estado base y, como consecuencia, la energía adicional sea emitida en forma de fotones, rayos X, con una longitud de onda del orden de Ångströms <sup>[28]</sup>.

Debido a su naturaleza ondulatoria, los rayos-X experimentan el fenómeno de difracción, la cual consiste en la dispersión de un frente de onda cuando éste encuentra un obstáculo <sup>[27]</sup>. Por lo tanto, las ondas interfieren entre sí superponiéndose y provocando interferencias constructivas y destructivas para dar por resultado un patrón de difracción, Figura 3.7. Es posible observar el fenómeno de difracción en un sólido cristalino debido a que las distancias interplanares atómicas son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación incidente.

La ecuación 3.1 muestra la Ley de Bragg, donde  $d$  es la distancia entre dos planos sucesivos en el cristal,  $\theta$  el ángulo de incidencia del haz,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente y  $n$  el orden de reflexión. Así, la difracción de los rayos X es provocada por la estructura cristalina, la cual considera a este fenómeno como una reflexión pura en los planos paralelos de un cristal perfecto. El ángulo para el cual se difracta un haz depende, principalmente, de la estructura del cristal y de la longitud de onda de la radiación que se utiliza.



**Figura 3.7.** Difracción de rayos X por un sólido cristalino.

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

Ec. 3.1

### 3.5 Microscopia electrónica de barrido

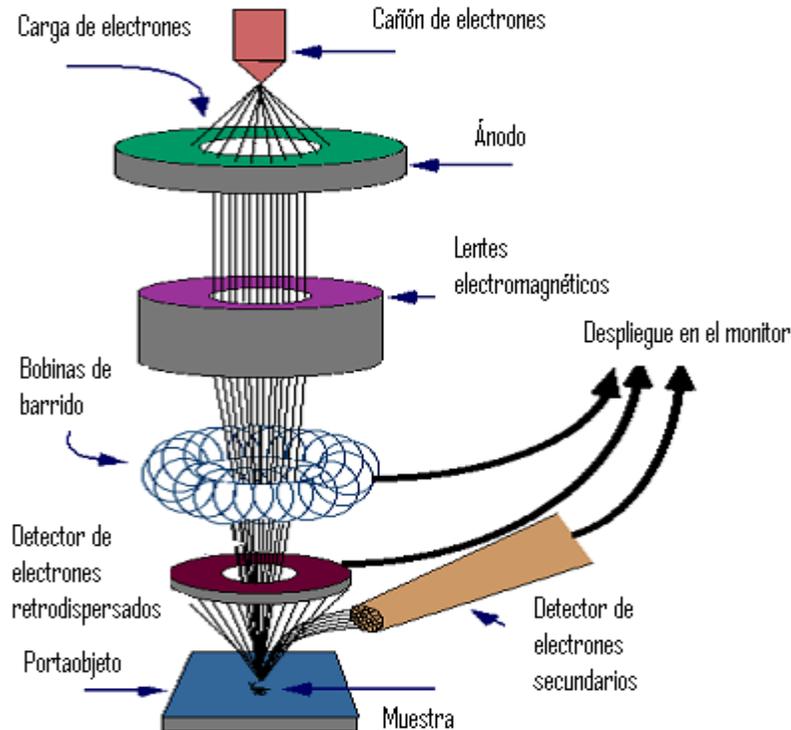
Es una técnica que nos permite analizar la morfología superficial de la muestra. El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para realizar el análisis de la muestra y las señales que surgen de ésta, son captadas por detectores especializados para después proyectarse sobre una pantalla.

Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras dieléctricas. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas ya que éstas, en general, no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la radiación con una longitud de onda menor para tener una mejor resolución <sup>[29]</sup>. Conforme se interactúa la onda de radiación con la muestra se obtiene diferentes tipos de señales: Electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, luminiscencia, rayos X, electrones dispersados electrónicamente, electrones transmitidos y dispersados inelásticamente.

Los electrones retrodispersados son producto de colisiones elásticas del haz primario con los átomos de la muestra, es decir, son los electrones del haz primario los que rebotan. Tienen una energía cercana al 80% o más de la energía original del haz primario de electrones. La intensidad de la señal de los electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del elemento que contenga la muestra analizada (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material con diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de los electrones retrodispersados <sup>[30]</sup>.

Los electrones secundarios son electrones que se desprenden de la muestra, son producto de una colisión inelástica en la cual se transfiere energía del haz primario a un electrón del átomo. Tienen una energía típica menor a 50 eV. Con los electrones secundarios se determina el tamaño y forma de las partículas y la morfología de la superficie de la muestra.

La Figura 3.8 muestra cómo el haz impacta a la muestra y expulsa de ésta electrones secundarios y retrodispersados, los cuales son registrados por detectores que convierten la señal en una imagen que es presentada en una pantalla. Cuando el haz impacta sobre la muestra también se generan transiciones energéticas entre los electrones de la muestra, lo cual provoca la emisión de fotones (rayos X) con energías características de cada elemento presente. Para registrar los fotones emitidos se utiliza un detector de rayos X con el fin de hacer un análisis *EDS* (por sus siglas en inglés), espectroscopia de dispersión de energía, para determinar la composición por elementos de la muestra.



**Figura 3.8.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

### 3.6 Microscopia de fuerza atómica

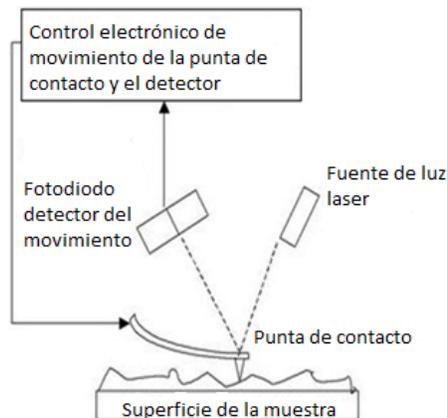
Esta técnica permite obtener la morfología de la superficie, así como el tamaño y forma de los cristalitas y de los aglomerados. Un microscopio de fuerza atómica se compone de un transductor piezoeléctrico que mueve una punta muy aguda sobre la superficie de la muestra <sup>[30]</sup>.

La punta aguda, compuesta generalmente de Si (silicio) o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (nitruro de silicio), se coloca en el vértice de un soporte el cual se instala sobre un cristal piezoeléctrico con el propósito de que la punta se pueda mover sobre la superficie de la muestra. Cuando la punta realiza el barrido sobre la superficie de la muestra, la deflexión del soporte es monitoreada por medio del cambio de la trayectoria de un haz de luz láser que es reflejado de la parte superior del soporte, y que es registrado por un fotodetector, Figura 3.9. Mientras que la punta está en contacto con la superficie de la muestra, por el movimiento del cristal piezoeléctrico, será

monitoreada su deflexión, la cual es utilizada para calcular las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra.

A continuación se indican los diferentes modos de operación del microscopio.

- ✓ **Modo contacto.** En este tipo de modo la punta permanece en contacto con la muestra todo el tiempo. Como consecuencia, la interacción punta-muestra ocurre en el régimen repulsivo, donde existen dos variaciones en esta técnica: fuerza constante y fuerza variable. Con modo de fuerza constante, se utiliza un mecanismo de retroalimentación para mantener la deflexión y por lo tanto la fuerza del soporte es constante, mientras la altura-Z es alterada para causar un retorno a la deflexión original o “punto de referencia”. El cambio en la posición-Z es monitoreado, y esta información es usada para crear una imagen topográfica de la superficie de la muestra como una función de la posición X, Y. Para modo de fuerza variable los mecanismos de retroalimentación son apagados de manera que la altura-Z permanece constante y la deflexión es monitoreada para producir una imagen topográfica. Este modo solamente puede ser usado con muestras que son relativamente suaves y con pocos defectos superficiales.



**Figura 3.9.** Esquema general del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.

- ✓ **Modo contacto intermitente.** En este modo, el soporte oscila a un valor cercano a su frecuencia de resonancia. Cuando las oscilaciones suceden cerca de la superficie de la muestra, la punta repetidamente se conecta y se desconecta con la

superficie, restringiendo la amplitud de la oscilación <sup>[30]</sup>. Mientras la superficie sea escaneada, la amplitud oscilatoria del soporte cambiará en tanto encuentre diferentes topografías. Se puede obtener una imagen de la topografía de la superficie de una manera similar que con el modo contacto, usando un mecanismo de retroalimentación para alterar la altura-Z del cristal piezoeléctrico y mantener una amplitud constante. De esta manera, mientras que la punta sea escaneada a través de la superficie, las fuerzas laterales son considerablemente reducidas comparadas con el modo contacto.

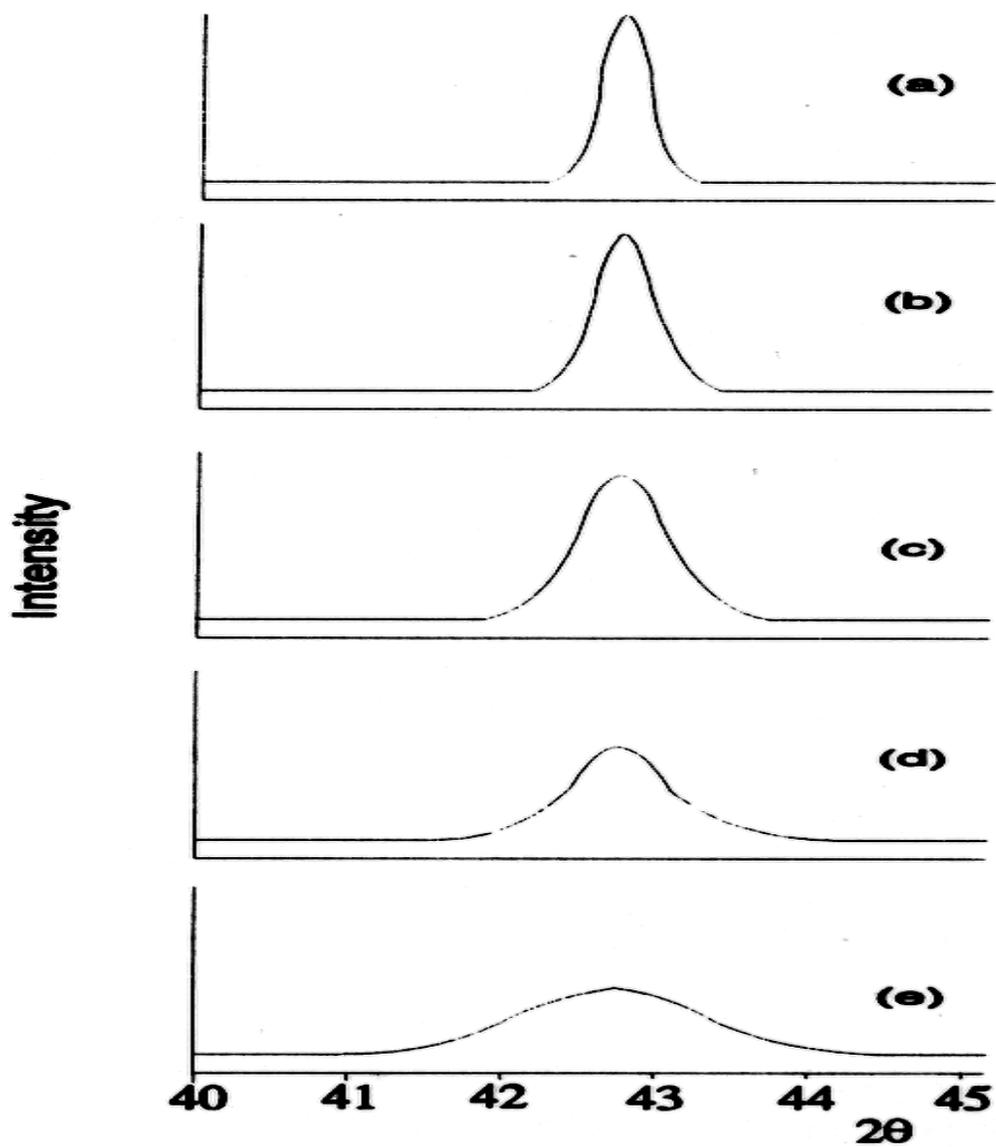
Este modo ha sido usado para producir imágenes de fase junto a imágenes topográficas, las cuales muestran cambios en las propiedades del material cuando se analiza la superficie de éste. Sin embargo, mientras que los datos cualitativos proporcionados por las imágenes de fase son útiles, es difícil extraer información cuantitativa de éstas, debido a que esta información es un resultado complejo de parámetros incluyendo adhesión, velocidad de barrido, fuerza de carga, topografía y, especialmente, propiedades elásticas de la muestra y la punta.

- ✓ **Modo no contacto.** En el modo de no contacto, el soporte nuevamente oscila como en el modo de contacto intermitente, pero a una mucho menor amplitud. Cuando la punta se aproxima a la muestra, ocurren interacciones de largo alcance tales como fuerzas electrostáticas y de Van der Waals entre la punta y la muestra. Esto provoca un cambio detectable en la frecuencia de las oscilaciones en el soporte. La detección del cambio de fase entre las frecuencias conductora y oscilante, permite que sea ajustada la posición-Z del soporte para permitir a éste permanecer fuera de contacto con la superficie por la operación de un ciclo de retroalimentación. Debido a que la punta no hace contacto con la superficie en el modo repulsivo, el área de interacción entre la punta y la superficie es minimizada permitiendo potencialmente una mayor resolución de superficie. Como un resultado, en este modo, la imagen está en mejores condiciones para alcanzar la resolución atómica.

# CAPÍTULO IV

---

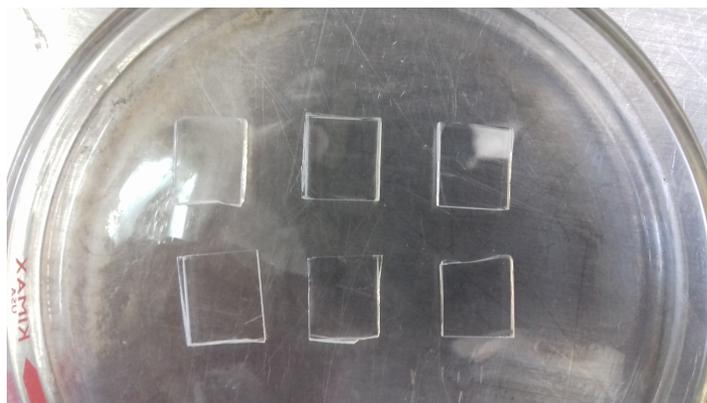
## RESULTADOS



## 4.1 Síntesis mediante rocío pirolítico

### 4.1.1 Preparación de los sustratos

Inicialmente se cortaron sustratos de vidrio con un tamaño de 2 cm x 2 cm, como se muestra en la Figura 4.1. A continuación, se lavaron con etanol para evitar que estuvieran contaminados y se pusieron en un limpiador ultrasónico durante 15 min con el propósito de que estuvieran totalmente limpios.



**Figura 4.1.** Sustratos de vidrio.

### 4.1.2 Preparación de las soluciones para cada compuesto

A continuación se realizaron los cálculos para obtener las muestras cuya composición es  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ , donde  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  y  $0.2$ . Con estos valores se pesaron cantidades apropiadas de los siguientes reactivos: nitrato de cerio (III) hexahidratado,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Aldrich), nitrato de itrio (III) hexahidratado,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.8%, Aldrich) y nitrato de gadolinio (III) hexahidratado,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Alfa Aesar), Figura 4.2.

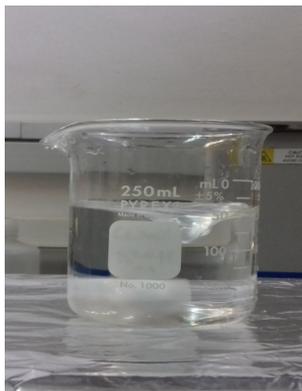
Con estos precursores se prepararon 150 mL de cada compuesto al agregar los reactivos señalados a una solución en la que el 75% fue agua desionizada y el 25% metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (99.9%, Sigma-Aldrich) a una concentración de 0.04 y 0.1 M.



**Figura 4.2.** Reactivos utilizados para la síntesis de las muestras.

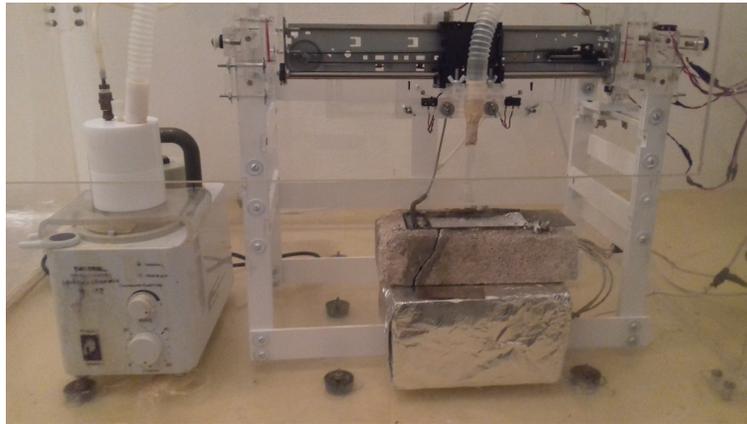
#### 4.1.3 Preparación de las muestras

Cada una de las composiciones se depositó en un vaso de precipitado, colocado en una parrilla de calentamiento, el cual contenía una pastilla magnética para llevar a cabo una agitación continua durante 15 minutos, como se observa en la Figura 4.3. Después de la agitación, las concentraciones no sufrieron ningún cambio de color.

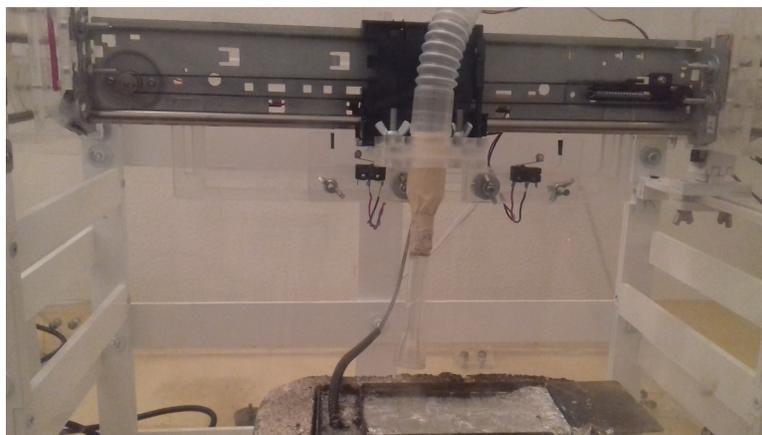


**Figura 4.3.** Preparación de las soluciones  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ .

El sistema de rocío pirolítico, Figura 4.4, se preparó de manera que el baño térmico de estaño estuviera a una temperatura de 450°C, temperatura determinada como la apropiada para lograr un crecimiento óptimo de las películas delgadas, con un flujo de aire que se reguló a 110 Pa, entonces se depositaron 30 mL de solución que es el volumen óptimo que se determinó para llevar a cabo la nebulización, después de esto se colocó el sustrato en la plancha de estaño, como se observa en la Figura 4.5.



**Figura 4.4.** Sistema de rocío pirolítico.



**Figura 4.5.** Depósito de las películas delgadas sobre los sustratos de vidrio.

Cada depósito duró 5 min y, a continuación, las muestras se colocaron durante 12 h sobre una placa metálica, cercana a la tina de estaño, para que no se formaran grietas en las películas depositadas debidas a un rápido enfriamiento.

Para eliminar la humedad de los compuestos y las impurezas orgánicas así como también para lograr una buena cristalización, las muestras se colocaron en un crisol de alúmina y éste a su vez en una mufla la cual se programó a 550°C por 8 h, con una rampa de calentamiento de 5°C/min desde temperatura ambiente, Figura 4.6.



**Figura 4.6.** Tratamiento térmico de las muestras a 550°C por 8 h.

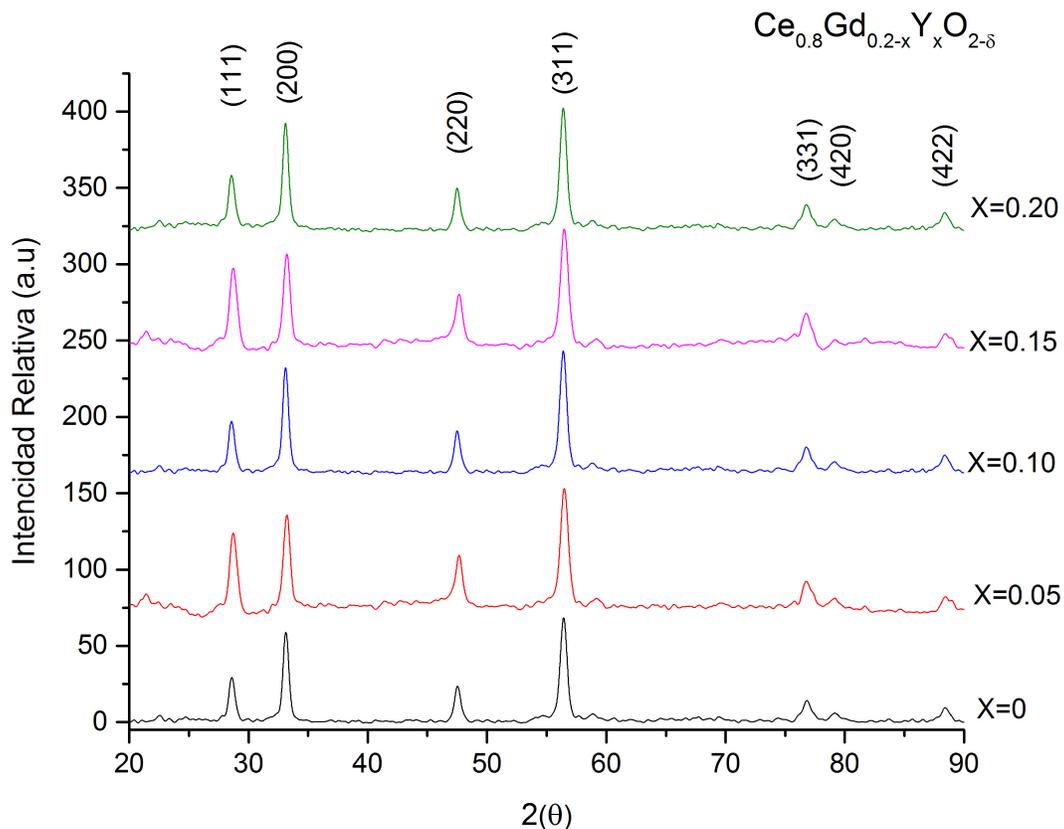
Posteriormente, las muestras fueron caracterizadas estructural y morfológicamente por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia de Fuerza atómica (MFA).

#### **4.2 Análisis estructural por difracción de rayos X.**

Los estudios de difracción de rayos X fueron realizados con un equipo Rigaku Ultima-IV, radiación  $CuK\alpha_1$  con  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , con mediciones rutinarias de 1 h. Para llevar a cabo la identificación de las fases se utilizó el software EVA (*Evaluation*); para obtener los parámetros de red de los compuestos obtenidos se utilizó el software *Origin Pro 2016*, con el cual también se obtuvieron los valores de los anchos de los picos a altura media (*FWHM*), valores que se utilizaron en la ecuación de Scherrer (Ec. 4.1) para calcular los valores aproximados de los

tamaños de los cristalitas de las muestras. Los parámetros de red fueron calculados con ayuda del programa *Celref 3*.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ ,  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$  y  $0.2$  tratadas a  $550^\circ\text{C}$ , se presentan en la Figura 4.7. Con estos resultados fue posible identificar la presencia de una sola fase en todos los compuestos, con una estructura cúbica tipo fluorita.



**Figura 4.7.** Difractogramas de las muestras  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  después de un tratamiento térmico a  $550^\circ\text{C}$  por 8 h.

La ecuación de Scherrer, que relaciona el tamaño de los cristales en un sólido, debido al ensanchamiento de los picos de difracción en un patrón de rayos X, se puede escribir como

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde  $D$  es el tamaño medio de los cristalitas,  $K$  es un factor de forma adimensional, con un valor típico de alrededor de 0.89,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ensanchamiento del pico de difracción y se obtiene a partir de la mitad de la intensidad máxima, después de restar el ensanchamiento de la línea instrumental en radianes,  $\beta = \theta_f - \theta_0$  rad y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

A partir de la ecuación 4.1 y los datos obtenidos, se calculó el tamaño de cristal para cada compuesto de la solución sólida  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ .

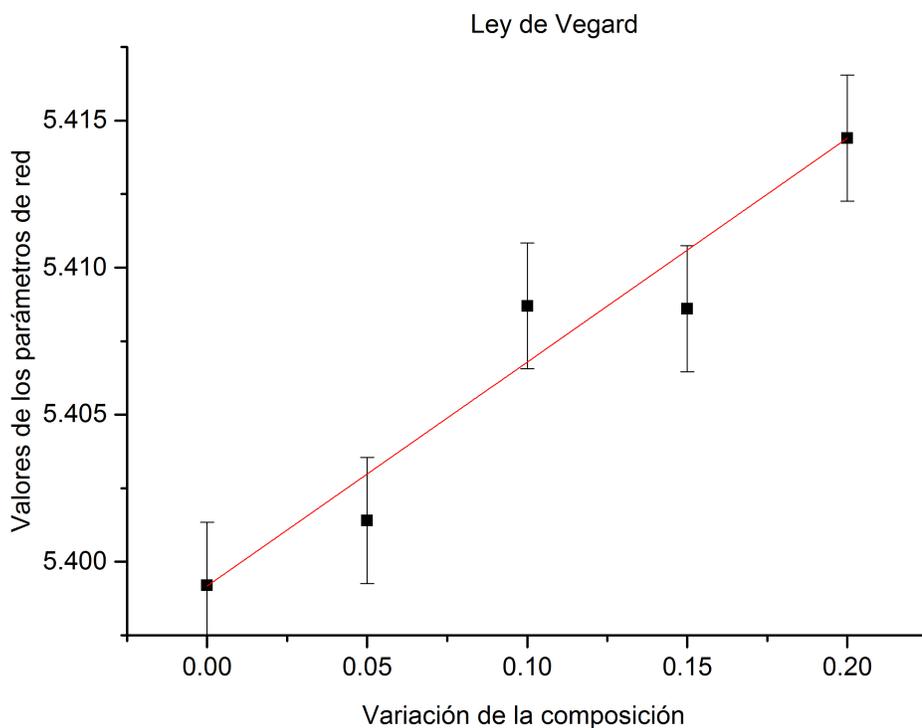
**Tabla 4.1.** Tamaño del cristal para los compuestos calculados con la ecuación de Scherer.

Compuesto	Dopaje (x)	Tamaño de cristal (nm)
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	0	10.67
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	0.05	13.75
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	0.10	15.37
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	0.15	15.80
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	0.20	11.55

Los parámetros de red, calculados para películas delgadas de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  con  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  y  $0.20$ , depositadas sobre sustratos de vidrio a  $450^\circ\text{C}$  por 5 min y un tratamiento térmico posterior a  $550^\circ\text{C}$  por 8 h, se presentan en la Tabla 4.2. Con estos valores se realizó una gráfica de la Ley de Vegard ya que ésta nos proporciona un método directo para determinar teóricamente si la composición de una solución sólida es continua o no. Es posible observar para esta ley, Figura 4.8, que la variación de los valores de los parámetros de red, en función de la composición atómica porcentual, es casi lineal, como ocurre en los sistemas binarios de una sola fase de tipo sustitucional homogénea, en redes iónica de tipo cúbico.

**Tabla 4.2.** Parámetros de red para los compuestos sintetizados.

$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ ( x )	Parámetros de red (Å)	Incertidumbres (Å)
0	5.3992	$\pm 0.0021$
0.05	5.4014	$\pm 0.0021$
0.10	5.4103	$\pm 0.0021$
0.15	5.4086	$\pm 0.0021$
0.2	5.4144	$\pm 0.0021$

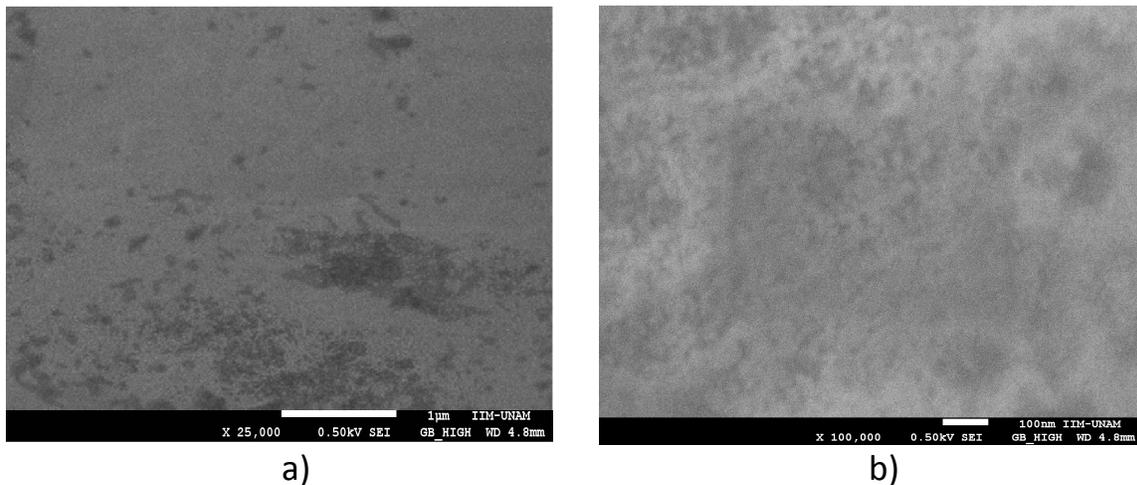


**Figura 4.8.** Gráfica de la Ley de Vegard para las muestras  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$

### 4.3 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido.

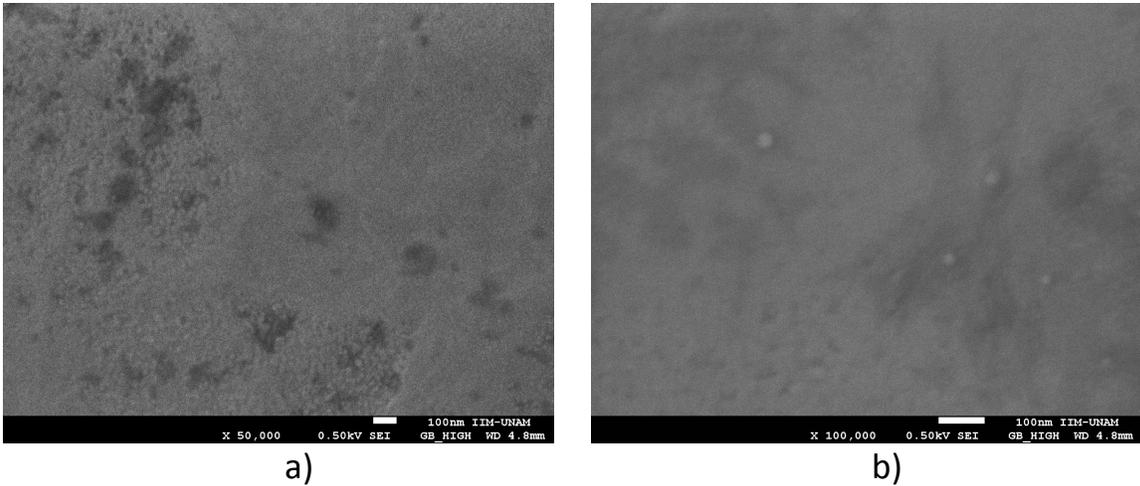
Para realizar los análisis morfológicos de las películas delgadas depositadas por la técnica de rocío pirolítico se utilizó un microscopio electrónico del barrido JEOL 7600F, con un voltaje de 0.5 kV y una distancia de trabajo  $WD = 4.8$  mm, con aumentos que van de 10,000 hasta 200,000 X.

La Figura 4.9(a) corresponde a una imagen de la superficie de la muestra  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  obtenida a 25,000 aumentos en ella se observa una buena homogeneidad de la película depositada, asimismo también es posible observar la presencia de algunos cristalitas de tamaño nanométrico. La Figura 4.9(b) tiene una magnificación de 100,000 X y es posible observar algunos cristalitas, los cuales fueron medidos con Autocad y dio como resultado una medida de unos 25 nm; es posible observar también un nódulo en la superficie el cual probablemente se formó por microtensiones creadas en la superficie debido que el depósito de las películas se realizó a 450°C proceso seguido de un enfriamiento que no fue suficientemente lento.



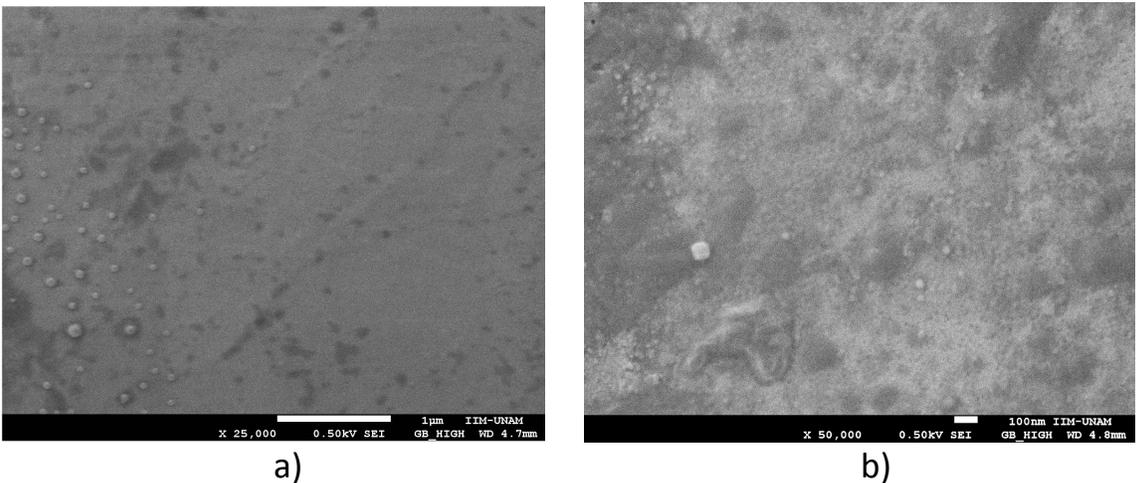
**Figura 4.9.** Micrografías MEB del compuesto  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  depositado en sustrato de vidrio a 450°C por 5 min y con un tratamiento térmico a 550°C por 8 h.

Para la película de ceria co-dopada con itrio al 5% molar, es decir  $x = 0.05$ , mostrada en la Figura 4.10(a) a 50,000 aumentos, se observa una aceptable homogeneidad con granos ligeramente más grandes que en el caso de la película de  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ , sin embargo en la micrografía de la Figura 4.10(b) a 100,000X se observan algunos nódulos que, a diferencia de la Figura 4.9(b), es posible que éstos sean producidos por el método de depósito utilizado.



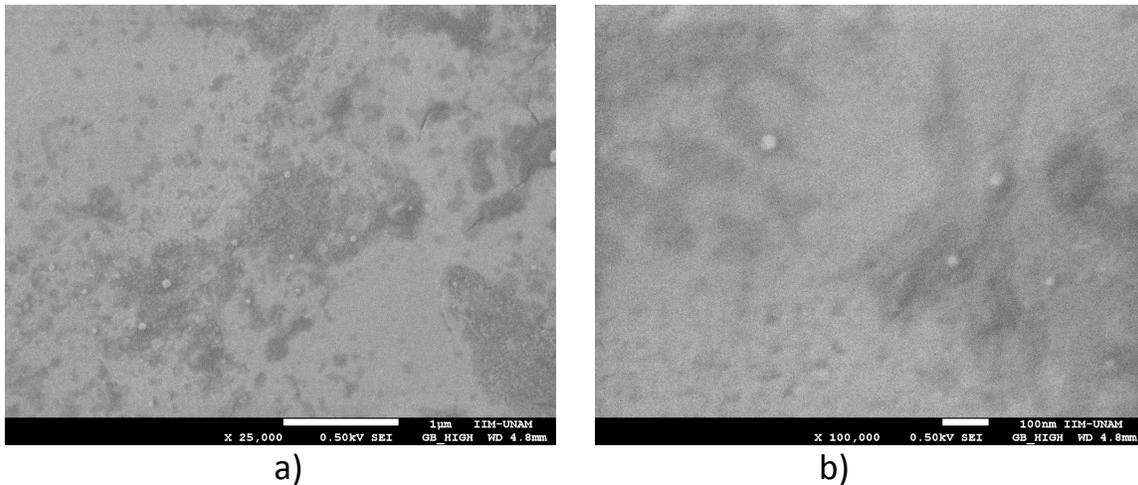
**Figura 4.10.** Micrografías MEB del compuesto  $Ce_{0.8}Gd_{0.15}Y_{0.05}O_{2-\delta}$  depositado en sustrato de vidrio a  $450^{\circ}C$  por 5 min y con un tratamiento térmico a  $550^{\circ}C$  por 8 h.

En la Figura 4.11 se muestran las micrografías del compuesto  $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ , es decir para  $x = 0.1$ , en las cuales es posible observar algunos cristalitas de tamaño nanométrico en la superficie pero también ha surgido una serie de nódulos y algunos aglomerados en la superficie de la muestra.



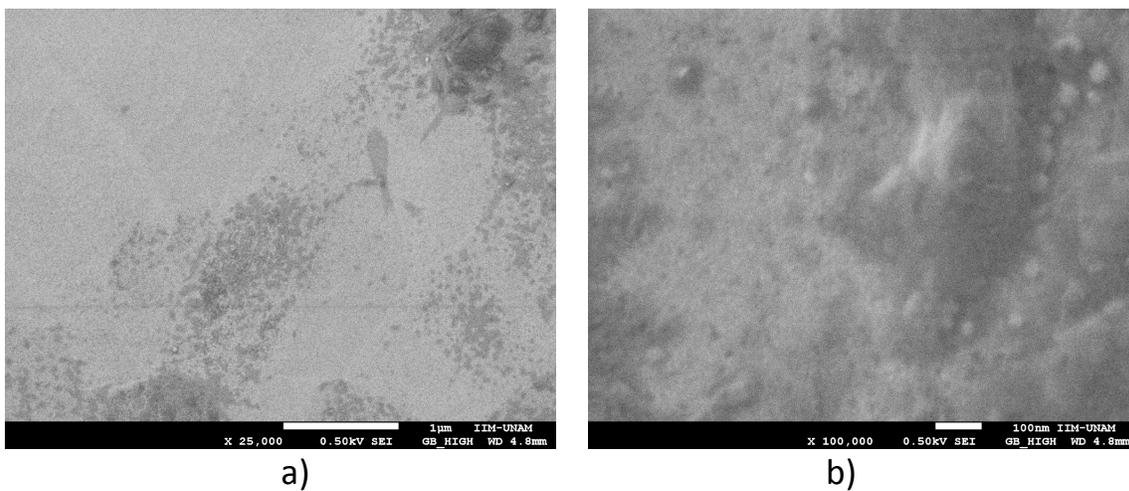
**Figura 4.11.** Micrografías MEB del compuesto  $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$  depositado en sustrato de vidrio a  $450^{\circ}C$  por 5 min y con un tratamiento térmico a  $550^{\circ}C$  por 8 h.

En la Figura 4.12 se observa la superficie de la muestra  $Ce_{0.8}Gd_{0.05}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ , en ella aparecen otra vez cristales nanométricos pero de menor tamaño ya que al medirlos fueron aproximadamente de 15 nm.



**Figura 4.12.** Micrografías MEB del compuesto  $Ce_{0.8}Gd_{0.05}Y_{0.15}O_{2-\delta}$  depositado en sustrato de vidrio a  $450^{\circ}C$  por 5 min y con un tratamiento térmico a  $550^{\circ}C$  por 8 h.

Finalmente, la Figura 4.13 muestra la superficie del compuesto  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ , que si bien tiene una buena homogeneidad se observa un pequeño relieve debido tal vez porque fue ahí donde se acumuló demasiada tensión.



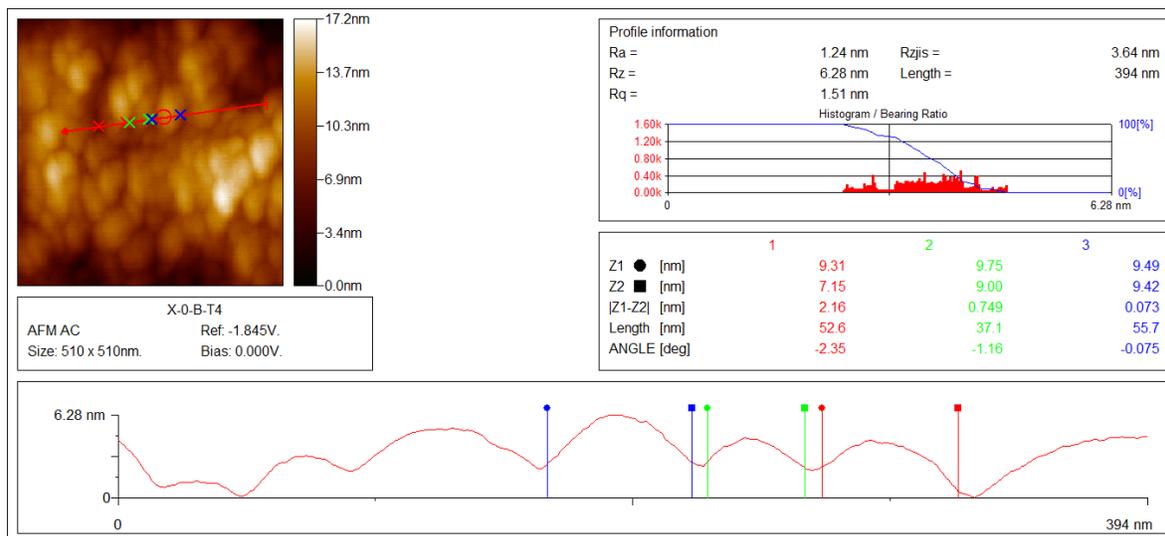
**Figura 4.13.** Micrografías MEB del compuesto  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$  depositado en sustrato de vidrio a  $450^{\circ}C$  por 5 min y con un tratamiento térmico a  $550^{\circ}C$  por 8 h.

#### 4.4 Análisis morfológico por microscopía de fuerza atómica.

Los estudios morfológicos de las muestras fueron complementados por Microscopía de Fuerza Atómica con un equipo JEOL JSPM 4210. Con ayuda del *software WinSPMprocess*, se midió el tamaño de cristales y aglomerados para las muestras sintetizadas.

Con esta técnica, además de la información sobre la morfología superficial de las muestras se obtuvo información sobre su rugosidad. Fue posible medir el tamaño promedio de granos y aglomerados y los resultados se presentan en las siguientes micrografías.

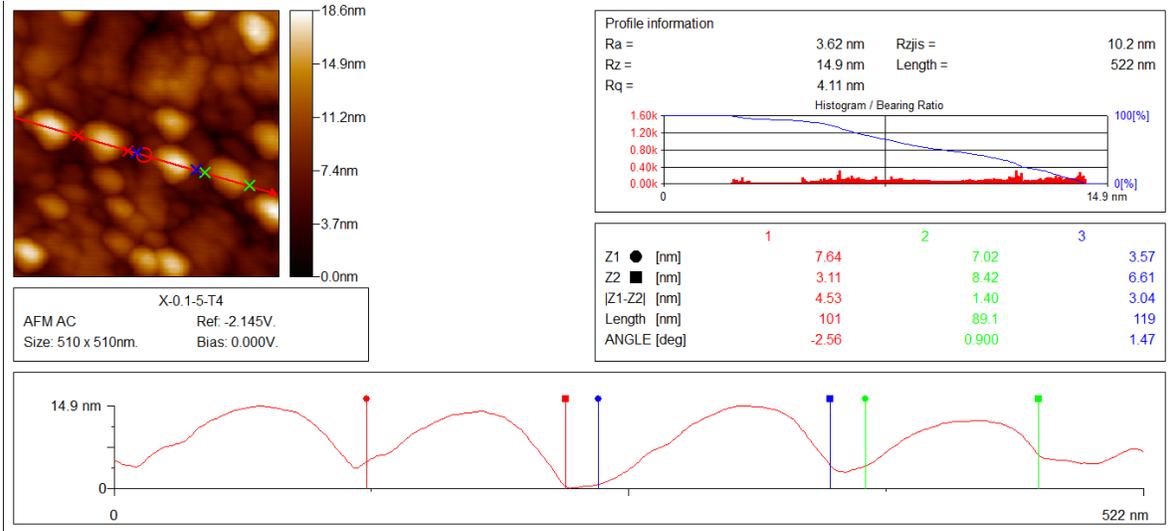
En la Figura 4.14 se presenta una micrografía de la película delgada de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , las mediciones del tamaño de sus cristalitas indican que están comprendidos en el intervalo de 37 a 56 nm mientras que su rugosidad es de 1.24 nm.



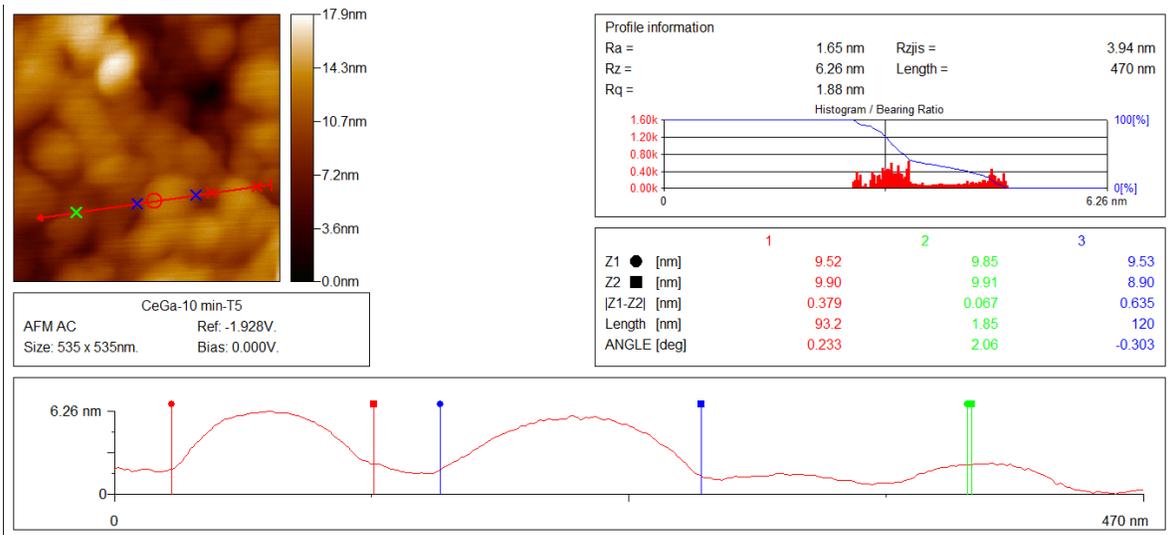
**Figura 4.14.** Micrografía de fuerza atómica de una película delgada de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  que nos muestra el tamaño de sus cristalitas.

Para las muestras de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  y  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  los resultados señalan la presencia de pequeños aglomerados cuyos tamaños son del orden de 93 a 120 nm, mientras que para las muestras  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  y  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$

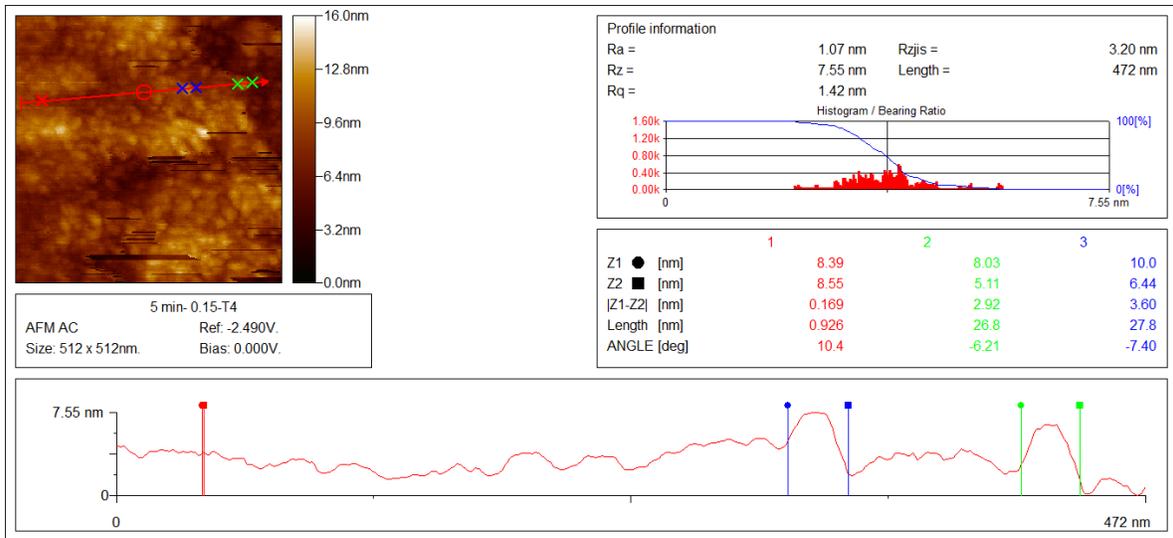
se obtuvieron los tamaños de cristalitas cuyas magnitudes están en el intervalo de 15 a 26 nm. Estos resultados se muestran en las Figuras 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18, respectivamente.



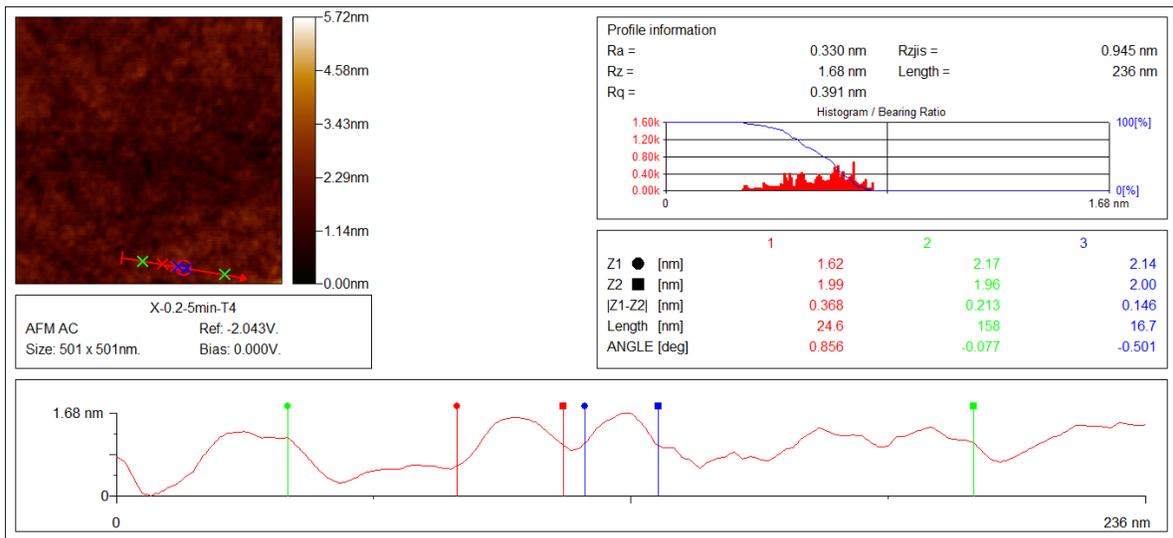
**Figura 4.15.** Micrografía de fuerza atómica de una película delgada de  $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$  que nos muestra el tamaño de sus cristalitas.



**Figura 4.16.** Micrografía de fuerza atómica de una película delgada de  $Ce_{0.8}Gd_{0.15}Y_{0.05}O_{2-\delta}$  que nos muestra el tamaño de sus cristalitas.



**Figura 4.17.** Micrografía de fuerza atómica de una película delgada de  $Ce_{0.8}Gd_{0.05}Y_{0.15}O_{2-\delta}$  que nos muestra el tamaño de sus cristalitas.



**Figura 4.18.** Micrografía de fuerza atómica de una película delgada de  $Ce_{0.8}Y_{0.20}O_{2-\delta}$  que nos muestra el tamaño de sus cristalitas.

En la Tabla 4.3 se presentan los tamaños de cristalitas y algunos aglomerados observados por microscopia de fuerza atómica.

**Tabla 4.3.** Tamaños promedio de cristalitos y algunos aglomerados para las muestras sintetizadas.

<b>Compuesto</b>	<b>Cristalitos (nm)</b>	<b>Aglomerados (nm)</b>
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	33	
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	34	118
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	35	120
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	28	
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$	21	

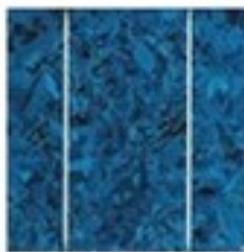
# CAPÍTULO V

---

## CONCLUSIONES



Monocristalino



Policristalino



Amorfo



- Se sintetizaron películas delgadas con las composiciones  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ ,  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  y  $0.20$ , mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se determinó que con un tiempo de 5 min y una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  se lograban películas homogéneas y fuertemente adheribles a los sustratos de vidrio utilizados.
- Para todas las muestras sintetizadas, se realizó un tratamiento térmico a  $550^\circ\text{C}$  por 8 h para lograr una buena cristalización en todos los compuestos.
- Cuando los tratamientos térmicos se realizan por debajo de  $400^\circ\text{C}$ , se observó que los difractogramas corresponden a muestras amorfas.
- Los resultados de difracción de rayos X muestran películas cristalinas con una sola fase la cual corresponde a una estructura cúbica tipo fluorita, con un grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .
- La estructura observada mediante los patrones de difracción indica que los compuestos forman una solución sólida para las composiciones sintetizadas.
- Los dopantes, átomos de gadolinio e itrio, logran ocupar los sitios del cerio de manera que se mantiene la estructura original del compuesto huésped.
- Se realizó una gráfica de la Ley de Vegard la cual nos proporcionó información teórica sobre la formación de la solución sólida ya que la relación es casi lineal, reafirmando que nuestro sistema es de tipo sustitucional homogéneo de tipo cúbico.
- Se determinaron los parámetros de red de las muestras sintetizadas y sus valores están en el intervalo  $5.3992$  y  $5.4144 \text{ \AA}$
- No se lograron observar orientaciones preferenciales en los patrones de difracción de las muestras sintetizadas.

- En los patrones de difracción de todas las muestras se observaron picos anchos lo que sugiere que los materiales analizados son nanoestructurados.
- Por medio de la ley de Scherrer se calculó el tamaño de cristalito, el cual estuvo entre 20 y 25 nm.
- En las micrografías de MEB se observó una buena adherencia de las películas delgadas sobre los sustratos utilizados ya que en las imágenes se observaron muy pocas grietas.
- En general, las imágenes de MEB mostraron una buena homogeneidad de las películas aunque también muestran zonas donde aparecen nódulos y aglomerados.
- Mediante MEB se determinó el tamaño de los cristalitos que conforman las muestras sus magnitudes son, en promedio, de unos 30 nm.
- Imágenes obtenidas por microscopia de fuerza atómica revelan la presencia de pequeños aglomerados de al menos 120 nm.
- Se determinó por MFA el tamaño promedio de los cristalitos el cual fue de unos 35 nm.

# REFERENCIAS

---

- [1] [www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html)
- [2] [ec.europa.eu/spain/novedades/temas/medio\\_ambiente\\_es.htm](http://ec.europa.eu/spain/novedades/temas/medio_ambiente_es.htm)
- [3] U. S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2011 DOE/ EIA-0484 (2011).
- [4] [www.erenovable.com/energia-geotermica/](http://www.erenovable.com/energia-geotermica/)
- [5] [www.amt-solar.com/index.php/es/fotovoltaica](http://www.amt-solar.com/index.php/es/fotovoltaica)
- [6] S.M. Fernández Malverde, Geofísica Internacional 41 [3] (2002) 223-228.
- [7] W.R. Grove, Philosophical Magazine 14 (1839) 43.
- [8] W. Schottky, Wiss. VerOff. Siemens Werken 14, 1 (1935).
- [9] W. Oser, Patente US 3281273 (1966).
- [10] [www.ptolomeo.unam.mx/](http://www.ptolomeo.unam.mx/)
- [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] [www.servicios.ried.cl/](http://www.servicios.ried.cl/)
- [14] [www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf](http://www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf)
- [15] [www.ecured.cu/Celda\\_de\\_combustible](http://www.ecured.cu/Celda_de_combustible)
- [16] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Ushida, J. Electrochem. Soc. 140, 1687 (1993).
- [17] H. Iwahara, T. Shimura, H. Matsumoto, Electrochemistry 68, 154 (2000).
- [18] [eaprende.com/blog/2009/04/22/funcionamiento-pilas-de-combustible-o-pilas-de-hidrogeno/](http://eaprende.com/blog/2009/04/22/funcionamiento-pilas-de-combustible-o-pilas-de-hidrogeno/)
- [19] S. C. Singhal, K. Kendall, "High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier Science (2003).

- [20] T. Ishihara, "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells", Springer Science+Business Media (2009).
- [21] F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, Solid State Ionics 152-153, 373 (2002).
- [22] [www.rmfmf.mx/pdf/rmf/38/4/38\\_4\\_677.pdf](http://www.rmfmf.mx/pdf/rmf/38/4/38_4_677.pdf)
- [23] [www.fuelcell.no/principle\\_components\\_es.htm](http://www.fuelcell.no/principle_components_es.htm)
- [24] A. Wold, K. Dwight "Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides", Chapman and Hall Ltd. (1993)
- [25] M. Bengisu, "Engineering Ceramics", Springer (2001)
- [26] T. A. Ring, "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis", Elsevier (1996)
- [27] R. C. Ropp, "Solid State Chemistry", Elsevier (2003)
- [28] [www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/)
- [29] ]  
[www.ciruelo.uninorte.edu.co/pdf/ingenieria\\_desarrollo/10/celdasdecombustible](http://www.ciruelo.uninorte.edu.co/pdf/ingenieria_desarrollo/10/celdasdecombustible)
- [30] [www.servicios.ried.cl/ondas/2/](http://www.servicios.ried.cl/ondas/2/)