

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---



***FACULTAD DE QUÍMICA***

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y  
MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DELGADAS A BASE DE CERIA  
DOPADAS CON ITRIO E ITERBIO POR EL MÉTODO DE ROCÍO  
PIROLÍTICO, COMO ELECTROLITOS PARA CELDAS DE  
COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DANIEL GUTIÉRREZ DEL RÍO**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2017**



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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado**  
**VOCAL:**                           **Profesor: Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés**  
**SECRETARIO:**               **Profesor: Dr. José Álvaro Chávez Carvayar**  
**1er. SUPLENTE:**           **Profesor: Victor Fabián Ruíz Ruíz**  
**2° SUPLENTE:**               **Profesor: Tania Ariadna García Mejía**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio NUMACEN, anexo al laboratorio LB-004, Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

## **ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dr. José Álvaro Chávez Carvayar**

## **SUSTENTANTE:**

---

**Daniel Gutiérrez Del Río**

## **Agradecimientos**

Al Dr. Chávez, por permitirme formar parte de su grupo de investigación.

A mis compañeros de laboratorio Paola, Rubén y Juan Carlos por compartir sus conocimientos y ayudarme a sacar este proyecto adelante.

Al jurado por todas sus valiosas aportaciones a este trabajo.

A Adriana Tejeda por su invaluable ayuda en la interpretación de los difractogramas de Rayos X.

A Carlos Flores y Omar Novelo por el apoyo prestado para realizar las microscopías de fuerza atómica y de barrido.

A mis vicios y enemigos por las adversidades; a mis amigos y familia por ayudarme a superarlas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.





# Índice

<b>Resumen</b> .....	8
<b>Introducción</b> .....	9
<b>Justificación</b> .....	10
<b>Objetivos</b> .....	11
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b> .....	12
1.1. La energía y el cambio climático.....	12
1.2. Nuevas fuentes de energía .....	13
1.2.1. Energía solar.....	15
1.2.2. Energía eólica .....	15
1.2.3. Energía geotermal.....	16
1.2.4. Energía hidráulica.....	16
1.2.5. Biomasa.....	17
1.2.6. Energía oceánica.....	17
1.3. Vectores energéticos.....	18
1.4. El hidrógeno como vector energético.....	18
1.5. Celdas de combustible.....	21
1.5.1. Procesos químicos isotérmicos y procesos termomecánicos.....	21
1.5.2. Procesos isotérmicos en la naturaleza.....	22
1.5.3. Principios de funcionamiento de una celda de combustible.....	23
1.5.4. Desempeño de una celda de combustible.....	25
1.5.5. Ventajas y desventajas de las celdas de combustible.....	26
<b>Capítulo 2. Celdas de combustible</b> .....	28
2.1. ¿Qué es una celda de combustible?.....	28
2.2. Historia y desarrollo de las celdas de combustible .....	29
2.2.1. Primeras celdas de combustible.....	29
2.2.2. Resurgimiento de las celdas de combustible.....	31
2.3. Características principales y clasificación.....	33
2.3.1. Celda de combustible de ácido fosfórico ( <i>PAFC</i> ).....	34
2.3.2. Celda de combustible de membrana polimérica ( <i>PEMFC</i> ).....	36
2.3.3. Celda de combustible alcalina ( <i>AFC</i> ).....	39
2.3.4. Celda de combustible de carbonatos fundidos ( <i>MCFC</i> ).....	41
2.3.5. Celda de combustible de óxidos sólidos ( <i>SOFC</i> ).....	43
2.3.6. Resumen: Tipos de celdas de combustible.....	45
2.4. Celdas de combustible de óxidos sólidos ( <i>SOFC</i> ).....	46
2.4.1. Diseños de celda.....	47
2.4.2. Principios de funcionamiento.....	49
2.4.3. Componentes de una <i>SOFC</i> .....	52
2.4.3.1. Electrolitos sólidos.....	52

2.4.3.2.	Electrolitos de circonita estabilizada con itria (YSZ).....	53
2.4.3.3.	Electrolitos de ceria dopada.....	54
2.4.3.4.	Efecto de los codopantes.....	57
2.4.3.5.	Ánodo.....	58
2.4.3.6.	Cátodo.....	59
<b>Capítulo 3. Síntesis y caracterización de películas delgadas obtenidas por rocío pirolítico.....</b>		
3.1.	Descripción del método de rocío pirolítico.....	61
3.1.1.	Síntesis de películas delgadas por rocío pirolítico.....	62
3.1.2.	Procedimiento experimental.....	63
3.2.	Caracterización estructural.....	65
3.2.1.	Difracción de rayos X ( <i>XRD</i> ).....	65
3.2.1.1.	Radiación electromagnética.....	66
3.2.1.2.	Producción de rayos X.....	67
3.2.1.3.	Patrones de difracción.....	71
3.2.1.4.	Difracción de rayos X por haz rasante ( <i>GI-XRD</i> ).....	73
3.3.	Caracterización morfológica.....	74
3.3.1.	Microscopía electrónica de barrido ( <i>SEM</i> ).....	74
3.3.2.	Microscopía de fuerza atómica ( <i>AFM</i> ).....	77
<b>Capítulo 4. Resultados.....</b>		
4.1.	Difracción de rayos X ( <i>XRD</i> ).....	80
4.1.1.	Ceria dopada con itrio.....	80
4.1.2.	Ceria dopada con iterbio.....	82
4.1.3.	Ceria dopada con iterbio e itrio.....	83
4.1.4.	Discusión.....	85
4.2.	Microscopía electrónica de barrido ( <i>SEM</i> ).....	87
4.2.1.	Óxido de cerio.....	87
4.2.2.	Ceria dopada con itrio.....	88
4.2.3.	Ceria dopada con iterbio.....	88
4.2.4.	Ceria dopada con iterbio e itrio.....	88
4.2.5.	Discusión.....	92
4.3.	Microscopía de fuerza atómica ( <i>AFM</i> ).....	93
4.3.1.	Óxido de cerio.....	94
4.3.2.	Ceria dopada con itrio.....	95
4.3.3.	Ceria dopada con iterbio.....	98
4.3.4.	Ceria dopada con iterbio e itrio.....	101
4.3.5.	Discusión.....	104
<b>Capítulo 5: Conclusiones.....</b>		
<b>Bibliografía.....</b>		<b>109</b>



## Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización estructural y morfológica de electrolitos sólidos a base de ceria dopados con iterbio e itrio, en forma de película delgada, para aplicaciones en celdas de combustible de óxidos sólidos. La síntesis de las películas delgadas se llevó a cabo por el método de rocío pirolítico ultrasónico, sobre sustratos de vidrio, a una temperatura de 450°C. Las soluciones precursoras se prepararon a partir de nitratos de cerio, itrio e iterbio disueltos en agua desionizada y metanol (75:25), con una concentración 0.1 M. Es importante mencionar que una parte considerable de esta tesis consistió en optimizar dicho proceso en el laboratorio NUMACEN, anexo al laboratorio LB-004 del Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Mediante difracción de rayos X, en la modalidad de haz rasante, se determinó la estructura cristalina de los compuestos sintetizados, la cual fue identificada como cúbica tipo fluorita y se calculó un tamaño de cristalito promedio de 12 nm. Gracias a las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido, se observaron superficies homogéneas con tamaños de grano en un intervalo de 20 a 26 nm. Mediante la técnica de microscopia de fuerza atómica se determinaron tamaños de grano en un intervalo de 22 nm a 99 nm y rugosidades superficiales de 1 a 4 nm.

## Introducción

Los combustibles fósiles representan una gran proporción de las fuentes de energía primarias utilizadas actualmente. Cerca del 75% de la energía total producida mundialmente es generada a partir de combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón...). Los combustibles fósiles son recursos finitos, no renovables y una importante fuente de gases de efecto invernadero (*GEI*) hacia la atmósfera. Uno de los principales retos de nuestra era es encontrar fuentes de energía alternativas, limpias, eficientes y gentiles con el medio ambiente. Entre las fuentes alternativas más prometedoras se encuentran las celdas de combustible. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de extraer el potencial químico de un combustible para generar energía eléctrica de forma directa. Estos dispositivos son altamente eficientes y generalmente emplean hidrógeno, un vector energético que no produce residuos contaminantes, como combustible. El uso de celdas de combustible permitiría reducir considerablemente las emisiones de *GEI*, así como beneficiar a un gran número de sectores, desde los transportes hasta el sector doméstico. Las celdas de combustible de óxidos sólidos (*SOFC*, por sus siglas en inglés) son de especial interés pues no requieren de catalizadores costosos y producen densidades de potencia elevadas. El principal problema con las *SOFC* son las altas temperaturas de operación requeridas (700°C-1000°C). El desarrollo de nuevos materiales cerámicos que exhiban las mismas propiedades a temperaturas menores es el principal objetivo de la investigación actual en *SOFC*. En este trabajo de tesis se presenta la síntesis y caracterización de electrolitos a base de ceria, dopados con itrio e iterbio, obtenidos mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Dicha técnica permite la obtención de películas delgadas nanoestructuradas, densas y homogéneas, que maximizan la conductividad iónica y minimizan las pérdidas por resistencia. Se espera que estos electrolitos permitan reducir las temperaturas de operación y, a su vez, reducir los costos de fabricación y ampliar la gama de materiales disponibles para la fabricación de *SOFC* de temperatura intermedia (~600°C).

## Justificación

Las celdas de combustible de óxidos sólidos (*SOFC*) son una tecnología cuya implementación ayudaría a resolver las necesidades energéticas actuales y futuras, sin comprometer la integridad del medio ambiente. Entre las ventajas de las celdas de combustible se encuentra la generación de energía limpia a partir de una gran variedad de combustibles, con una alta eficiencia. Sin embargo, uno de los principales problemas con las *SOFC* son sus elevadas temperaturas de operación ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ), que limitan, no solo la vida útil de la celda, sino también la gama de materiales disponibles para su manufactura. Una solución a este problema puede lograrse mejorando el material utilizado como electrolito; tratando de obtener una conductividad iónica del orden de  $10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  en el intervalo de temperaturas intermedias ( $500^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$ ). Los materiales basados en óxido de cerio,  $\text{CeO}_2$ , dopados con una variedad de tierras raras se encuentran entre los más prometedores para el desarrollo de celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia (*IT-SOFC*). La justificación de este trabajo radica en: (1) la síntesis de electrolitos de estado sólido por un método sencillo y eficiente y (2) estudiar el efecto de la adición de dopantes y codopantes en la estructura y morfología de los materiales. La poca literatura existente en el uso de codopantes en electrolitos a base de ceria (óxido de cerio IV) ofrece una línea de investigación atractiva para futuros trabajos en el área de *IT-SOFC*. En el presente trabajo se pretende mostrar una metodología simple para la obtención de películas delgadas, homogéneas y densas para la obtención de electrolitos y electrodos de estado sólido, así como para una gran variedad de aplicaciones potenciales en diversas áreas, así como sentar las bases para estudios posteriores que permitan caracterizar las propiedades eléctricas de estos materiales.

# Objetivos

## Objetivo general

Realizar la síntesis y caracterización estructural y morfológica de electrolitos de estado sólido a base de ceria en películas delgadas, dopadas con itrio e iterbio,  $Ce_x(Yb,Y)_{1-x}O_{2-\delta}$  y  $Ce_xYb_{1-x/2}Y_{1-x/2}O_{2-\delta}$  con  $x= 0, 0.10, 0.20$  y  $0.30$  mol, para ser utilizadas como electrolitos en celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC).

## Objetivos particulares

- Determinar los parámetros óptimos (tiempo, rapidez de depósito, concentración de las soluciones precursoras, tipo de disolvente y temperatura del sustrato) para la obtención de películas delgadas, cristalinas, densas y homogéneas.
- Sintetizar por el método de rocío pirolítico ultrasónico la familia de compuestos de ceria; sin dopar, dopados con itrio, iterbio y con ambos dopantes.
- Caracterizar estructuralmente, por difracción de rayos X (XRD) en modalidad de haz rasante, los compuestos obtenidos.
- Identificar mediante XRD las fases presentes en los compuestos sintetizados.
- Determinar la estructura de los compuestos obtenidos por XRD.
- Calcular los tamaños promedio de cristalito empleando la ecuación de Scherrer, con ayuda de los resultados de XRD.
- Analizar la morfología superficial de los compuestos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y determinar el tamaño de grano y, en su caso, aglomerados.
- Complementar, mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), los estudios morfológicos de los compuestos; realizar la perfilometría de éstos y determinar su rugosidad superficial.

# Capítulo 1. Antecedentes

*"En el mundo de hoy, resolver los problemas ambientales es una inversión,  
no un gasto"*

*William Clay Ford, Jr.*

*CEO Ford Motor Company*

## **1.1. La energía y el cambio climático**

Evidencias científicas de la Met Office, el Servicio Nacional de Clima del Reino Unido (con el modelo climático HadCRUT3), la Administración Nacional Atmosférica y Oceánica de EE.UU. y de la NASA GISS (NASA Instituto Goddard de Estudios Espaciales) indican que se está produciendo una alteración del equilibrio climático del planeta provocada por la actividad humana: olas de calor sin precedentes, derretimiento de los casquetes polares, desaparición de glaciales y aumento de la intensidad de fenómenos meteorológicos como huracanes y ciclones. La emisión de gases, principalmente relacionados con la quema de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural, está engrosando la capa de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, en la alta atmósfera que regula el clima de la Tierra. (1) Se reconoce que la actual matriz energética mundial es insostenible a largo plazo y que es necesario iniciar urgentemente una transición hacia una matriz energética de bajo contenido de carbono. No sólo nos enfrentamos a una crisis energética sino a una crisis ambiental global. La sobreexplotación de los recursos naturales, la contaminación desmedida, la deforestación y desertificación de los ecosistemas y la extinción acelerada de especies, entre otros factores, han disminuido considerablemente la calidad del planeta que habitamos y, por ende, la calidad de nuestras vidas.

En un esfuerzo por disminuir las emisiones globales de CO<sub>2</sub> muchos países están optando por crear reformas energéticas congruentes con sus recursos naturales. Dichas reformas podrían dar pie a muchas oportunidades, por ejemplo, países ricos en energía solar podrían favorecer este tipo de energía renovable y, al mismo

tiempo, combinarla con hidrógeno utilizado en celdas de combustible para transporte y generación estacionaria de electricidad. Dicho de otra forma, la siguiente gran revolución energética no consistirá en instaurar otro monopolio energético, sino de implementar las fuentes de energía renovables que mejor se adapten a las necesidades y capacidades de cada sector de la población.

## 1.2. Nuevas fuentes de energía

Se define *energía* como la capacidad de realizar un trabajo y se encuentra involucrada en cualquier actividad que se lleve a cabo. Las fuentes de energía se pueden clasificar en *renovables* y *no renovables*. La mayor parte de la energía que se utiliza mundialmente proviene de fuentes no renovables, empero, las fuentes renovables abundan. Éstas pueden ser aprovechadas para producir energía limpia de forma sustentable y aminorar el avance del cambio climático.

En años recientes ha habido un creciente interés por el desarrollo de energías alternativas. El término *energías alternativas* se refiere a aquellas que poseen un bajo contenido de carbono, son renovables y no presentan un peligro para el medio ambiente, además de tener una alta disponibilidad. (2) Entre las más conocidas destacan la energía solar, eólica, geotérmica e hidroeléctrica, entre otras. En la actualidad las energías renovables poseen un mercado competitivo comparado con el de los combustibles fósiles y han logrado consolidarse en varios países como fuentes principales de energía. Sin embargo, aún con el fuerte crecimiento de estas energías alternativas, hoy en día sigue siendo mucho más barato obtener energía de los combustibles fósiles en la mayor parte del mundo. Para reducir los costos de operación y fabricación es necesario que continúe la investigación en energías renovables. No obstante, para cumplir el objetivo de limitar el aumento de la temperatura global a 2° Celsius y satisfacer la creciente demanda energética, los combustibles fósiles remanentes deberán permanecer bajo tierra y tanto la oferta de energías renovables, así como los niveles de eficiencia energética tendrán que aumentar considerablemente (3). En la **Tabla 1.1** se presenta la actual matriz energética y su producción mundial.

**Tabla 1.1.** Producción mundial energética en 2017 (4)

<b>Fuente</b>	<b>Billones BTU*</b>
Crudo	24760.2
Carbón	23584.5
Gas Natural	18211.5
Hidroeléctrica	4899.0
Nuclear	3957.1
Eólica	941.4
Biocombustibles	374.3
Solar	187.4
Geotermal	51.3
<b>Producción Total</b>	<b>75868.4</b>
<b>Consumo Total</b>	<b>75933.4</b>
*BTU, <i>British Thermal Unit</i> ; 1 BTU = 1055.06 Joule	

## 2.1. Energía solar

La energía solar es la fuente de energía más abundante en el planeta. La Tierra recibe alrededor de 173 mil TW de radiación solar a cada momento. (5) Esta cantidad equivale a más de 10 mil veces el consumo energético mundial anual (6). La radiación solar puede ser aprovechada y transformada en distintas formas de energía útiles, como calor y electricidad, empleando una variedad de tecnologías; la más utilizada se basa en el efecto *fotovoltaico* para producir electricidad, aunque también existen plantas termoeléctricas que concentran la energía solar para calentar un fluido y producir vapor que alimente un generador. La factibilidad de aplicación de estas tecnologías en un lugar determinado depende de la disponibilidad del recurso solar. La cantidad de radiación solar que llega a cualquier

punto en la superficie terrestre depende de la posición geográfica, hora del día, temporada, paisaje local y del clima. (7) (8)

En 2015 el mercado de energía solar aumentó en un 25% respecto al 2014 con un récord de 50 GW más de capacidad instalada para sumar un total de 227 GW generados mundialmente. Tan solo el mercado anual en 2015 fue casi 10 veces más que el total acumulado de capacidad global hace una década. Una vez más, los países con mayor capacidad añadida fueron China, Japón y los Estados Unidos, aunque cada vez son más los mercados emergentes en todos los continentes que han contribuido al crecimiento global de esta tecnología, impulsado principalmente por la creciente competitividad económica que ha ido adquiriendo la energía solar. (3)

## 2.2. Energía eólica

El viento es producido por el calentamiento no uniforme de la superficie terrestre por el sol. El calentamiento irregular del aire provoca que éste fluya en patrones complejos que experimentamos como viento. Para aprovechar la energía cinética del viento se emplean turbinas eólicas que giran para producir electricidad. La energía potencial producida por el viento es directamente proporcional al cubo de la velocidad del viento (**Ec 1.1**). Como resultado, un incremento en las velocidades de viento de algunos km/h puede generar una cantidad mucho mayor de electricidad. (9)

$$P_w = \frac{1}{2} \rho A v^3 \quad \text{Ec 1.1}$$

donde  $P_w$  es la potencia eólica [W],  $\rho$  es la densidad del aire [ $\text{kg/m}^3$ ],  $A$  es el área frontal de la turbina en cuestión [ $\text{m}^2$ ] y  $v$  es la velocidad del viento [m/s].

La energía eólica fue la principal fuente energética con mayor crecimiento en Estados Unidos y Europa en 2015, y la segunda más grande en China. Tan solo en el 2015 se estableció un récord de 63 GW producidos por energía eólica para sumar un total de 433 GW generados globalmente. Mundialmente se tienen 4.45 GW de energía eólica instalados en altamar, donde los vientos tienden a ser más veloces y uniformes que en tierra. (3)



### **2.3. Energía geotermal**

Es la energía generada por el núcleo terrestre debido al decaimiento de partículas radiactivas. Constantemente se producen temperaturas mayores a las de la superficie solar en el centro de la Tierra que pueden ser aprovechadas como calor. Mediante perforaciones profundas en la tierra, este calor se recupera en forma de agua caliente o vapor el cual es bombeado hacia la superficie para hacer girar una turbina y producir electricidad. La energía geotermal es completamente renovable y produce un impacto ambiental mínimo; una planta geotermal produce menos del 1% de emisiones de gases de efecto invernadero (*GEI*) que una planta de combustibles fósiles. (10)

Cerca de 315 MW de capacidad geotermal fueron instalados en el 2015, sumando un total global de 13.2 GW. Durante el 2015 la energía geotermal suministró un aproximado de 75 TWh. (3)

### **2.4. Energía hidráulica**

Es la energía que se obtiene del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente y saltos de agua o mareas. Generalmente, es considerada un tipo de energía renovable debido a que no emite productos contaminantes. Sin embargo, produce un gran impacto ambiental debido a la construcción de presas que provocan la inundación de grandes superficies de terreno, modificando el caudal de ríos y la calidad del agua.

En 2015 el 16.6% de la energía eléctrica producida mundialmente y el 70% de toda la electricidad renovable fue generada por poder hidráulico y se espera un incremento del 3.1% cada año por los siguientes 25 años. Aproximadamente, 28 GW de capacidad hídrica fueron instalados en el 2015, incrementando la capacidad global a 1,064 GW y se estima que la generación global alcanzó los 3,940 TWh. (3)

## **2.5. Biomasa**

Se le llama biomasa a cualquier material orgánico que ha almacenado energía solar en forma de energía química. La madera es un ejemplo de biomasa, ya que puede ser quemada para producir energía en forma de calor. La energía obtenida a partir de biomasa es una componente clave para lograr la independencia energética nacional y para satisfacer la demanda energética de combustibles líquidos, de una forma más limpia que empleando combustibles fósiles. Algunos ejemplos de biocombustibles producidos a partir de biomasa incluyen el biodiesel y el bioetanol, empleados principalmente en el sector de transportes.

El uso de biocombustibles se ha incrementado velozmente, alcanzando cerca de un 8% anual, principalmente en China, Japón, Alemania y el Reino Unido. De acuerdo a la Administración de Información Energética, 23% del total de energía renovable consumido en 2014 en los Estados Unidos provino de biomasa. (11)

## **2.6. Energía oceánica**

El movimiento de los océanos (olas, corrientes, mareas) puede aprovecharse para producir energía limpia y renovable. Mediante presas o barreras, puede producirse electricidad al hacer pasar las corrientes marinas a través de una turbina. Todas las áreas costeras experimentan dos mareas altas y dos mareas bajas en un período aproximado de 24 horas; para aprovechar la diferencia entre marea alta y marea baja, ésta debe ser de al menos 5 metros. Sin embargo, sólo cerca de 40 locaciones en la Tierra cumplen este requisito. Otra forma de obtener energía del océano es a través de gradientes de temperatura. El agua superficial tiende a tener una temperatura mucho mayor que el agua profunda y esta diferencia (de al menos 25°C) puede ser utilizada para hacer girar una turbina y producir electricidad.

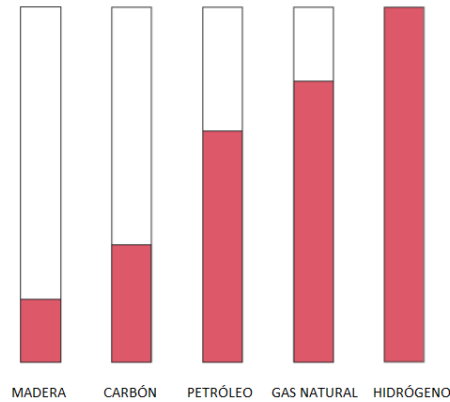
La capacidad de energía oceánica, principalmente la generada a partir de las mareas, aumentó en 530 MW en 2015. (3)

### 1.3. Vectores energéticos

Se denomina *vector energético* a aquellas sustancias o dispositivos que almacenan energía, de tal manera que ésta pueda liberarse posteriormente de forma controlada. Desde este punto de vista, los combustibles fósiles son vectores energéticos, reservorios de energía solar, que se han formado a lo largo de cientos de miles de años. El hidrógeno, al igual que los combustibles fósiles, es un vector energético altamente disponible (puede ser obtenido mediante la electrólisis del agua), no es contaminante y de fácil almacenamiento y trasportación. Estas características lo convierten en un fuerte candidato para la siguiente revolución energética. Idealmente una economía de hidrógeno poseerá las tecnologías necesarias para la producción limpia y renovable de hidrógeno, así como su aprovechamiento para generar electricidad. Las celdas de combustible son, dentro de este marco, dispositivos capaces de extraer el trabajo útil almacenado en el hidrógeno como combustible.

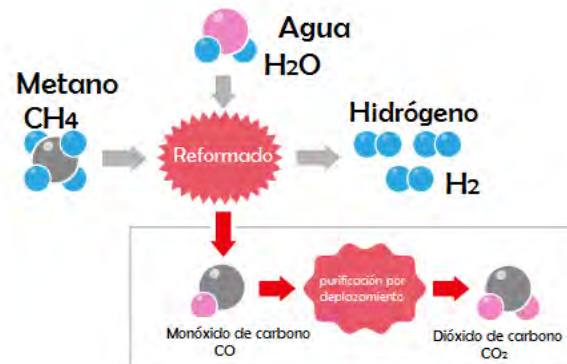
### 1.4. El hidrógeno como vector energético

El hidrógeno,  $H_2$ , es el elemento más abundante en el universo, aunque prácticamente su totalidad se encuentra en combinación con otros elementos; por ejemplo, agua ( $H_2O$ ) o en combustibles fósiles como el gas natural ( $CH_4$ ). A través del tiempo, el porcentaje relativo de hidrógeno presente en los combustibles, **Figura 1.1**, se ha incrementado; así que parece razonable que en un futuro el combustible principal sea 100% hidrógeno.



**Figura 1.1.** Porcentaje relativo de hidrógeno presente en distintos combustibles.

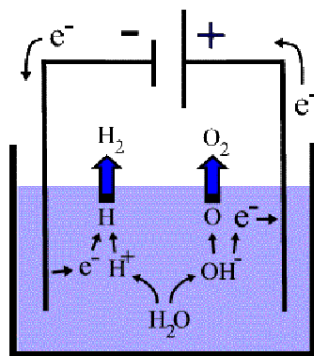
Actualmente, cerca del 95% de todo el hidrógeno es producido vía reformación de gas natural, produciendo  $\text{CO}_2$  como subproducto de esta reacción, **Figura 1.2**. Por lo tanto, el hidrógeno debe ser manufacturado a partir de combustibles fósiles o agua antes de que pueda ser utilizado como combustible. La electrólisis del agua, en cambio, sólo produce hidrógeno y oxígeno.



**Figura 1.2.** Esquema del proceso de reformación del gas natural para producir hidrógeno.

La electricidad requerida para electrólisis del agua puede ser generada a partir de combustibles fósiles o de fuentes renovables tales como energía solar, eólica o hidroeléctrica. La electrólisis del agua mediante la aplicación de un potencial

eléctrico produce hidrógeno y oxígeno exclusivamente, **Figura 1.3**. En el futuro la generación de hidrógeno inclusive podría ser llevada a cabo por métodos fotobiológicos o fotoquímicos.



**Figura 1.3.** Esquema del proceso de electrólisis del agua.

El uso extensivo del hidrógeno como combustible tiene numerosas aplicaciones dentro del ramo de las tecnologías limpias que podrían ser de utilidad para la sociedad. Los sectores energéticos y de transportación son los que más podrían beneficiarse de una economía del hidrógeno. (12)

El concepto de *economía del hidrógeno* se originó hace algunas décadas como respuesta a los problemas que ha generado la economía actual basada en combustibles fósiles; hoy en día su viabilidad aún está siendo evaluada por distintos organismos gubernamentales y compañías petroquímicas. El término fue acuñado por primera vez por Bockris y Triner en 1970. (13)

Los pronósticos energéticos de las mayores compañías petroquímicas (Exxon, Mobil, Shell y BP) sugieren que en un futuro la demanda energética será satisfecha utilizando varias fuentes de energía, entre las cuales el hidrógeno tendrá cierta importancia. (14) (15) (16) (17) Sin embargo, las grandes compañías energéticas no perciben al hidrógeno como un combustible principal en el futuro inmediato. Aun así, debido a sus características únicas, existen instituciones interesadas en el estudio de economías basadas en hidrógeno generado vía nuclear y solar. Utilizado como combustible, el hidrógeno produce energía y agua como subproducto. Por lo

tanto el hidrógeno podría ayudar a satisfacer la demanda energética y de agua de la sociedad. Además del sector energético, una economía de hidrógeno podría afectar positivamente otros sectores como los de la química, metalurgia y transportación. Aunado a esto, la transportación del hidrógeno por tuberías a través de largas distancias es más barata que utilizar líneas eléctricas. No obstante, la aceptación del público, la elevada inversión de capital requerida y el alto costo actual del hidrógeno respecto a los combustibles fósiles son los principales obstáculos que el desarrollo de esta tecnología presenta. (18)

## **1.5. Celdas de combustible**

### **1.5.1. Procesos químicos isotérmicos y procesos termomecánicos**

La naturaleza en su vegetación, en la vida animal y en los organismos microscópicos realiza procesos químicos isotérmicos para lograr una gran eficiencia energética. La celda de combustible es el primer dispositivo humano diseñado para emular a la naturaleza en este aspecto. Una celda de combustible puede entenderse como una especie de fábrica que consume algún tipo de combustible para producir electricidad. Al igual que una fábrica, una celda de combustible continuará produciendo electricidad siempre y cuando tenga un suministro continuo de materia prima. Una celda de combustible es similar a una batería, o celda galvánica, en que ambas emplean reacciones electroquímicas para generar una fuerza electromotriz (*FEM*). La principal diferencia entre estos dispositivos radica en que una celda de combustible no se consume cuando produce electricidad. Un motor de combustión interna también puede ser comparado con una fábrica, pero los procesos que se llevan a cabo son muy distintos. Un motor de automóvil, por ejemplo, convierte primero la energía química almacenada en la gasolina, en energía calorífica. Este calentamiento repentino del aire ocasiona que se mueva un pistón, lo que finalmente produce un trabajo útil. Este proceso descrito por los ciclos de Carnot es complejo y muy poco eficiente. La teoría termodinámica muestra que aún bajo condiciones ideales, una máquina térmica no puede convertir toda la energía calorífica suministrada en energía mecánica; cierta parte de esa energía inevitablemente es

desaprovechada. En un motor de combustión interna, el motor recibe calor de una fuente a una alta temperatura ( $T_1$ ), convierte una parte en energía mecánica y el resto lo disipa hacia una fuente de temperatura menor ( $T_2$ ), produciendo un trabajo sobre el exterior.

Entre mayor sea la diferencia de temperaturas, mayor será la eficiencia. La siguiente ecuación describe la máxima eficiencia posible en un ciclo de Carnot, donde  $T_1$  y  $T_2$  se expresan en Kelvin.

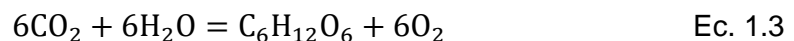
$$E_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{Ec. 1.2}$$

Los procesos energéticos en una célula, así como en una celda de combustible, no involucran la conversión de energía calorífica en energía mecánica y por lo tanto no están limitados por ciclos de Carnot. (19)

### 1.5.2. Procesos isotérmicos en la naturaleza

Las células eucariotas cuentan con pequeñas plantas químicas llamadas mitocondrias, que se encargan de manufacturar el combustible requerido por los organismos para llevar a cabo sus funciones vitales. Este combustible es el *adenosín trifosfato* (ATP), el cual es transformado en *adenosín difosfato* (ADP) para ser, posteriormente, reprocesado en la mitocondria para producir más ATP. Este complejo proceso químico es conocido como el *ciclo de Krebs*. Un ave es un buen ejemplo de la alta eficiencia de este proceso. (20) Ningún motor de combustión interna podría hacer despegar un avión utilizando como combustible pequeños animales e insectos sin embargo, las aves logran emprender el vuelo a partir de esta exigua fuente de energía.

La fotosíntesis es otro importante proceso isotérmico en la naturaleza. Gracias a la fotosíntesis, las plantas, las algas y algunas bacterias pueden producir glucosa (otro vector energético) a partir de dióxido de carbono, agua y luz solar. Convenientemente, para nosotros, el oxígeno es un subproducto de esta reacción. (Ec.1.3)



### 1.5.3. Principios de funcionamiento de una celda de combustible (21)

En un motor de combustión interna, el aire es calentado, es decir, es suministrado con energía obtenida de la combustión del combustible. Consideremos el ejemplo más simple, la combustión del hidrógeno:

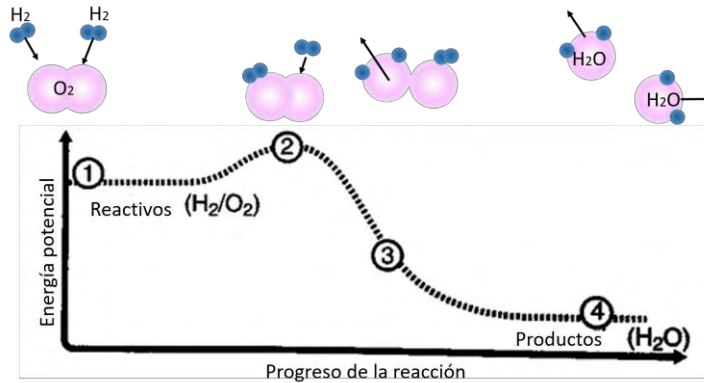


Donde  $\Delta$  es el calor liberado por la reacción.

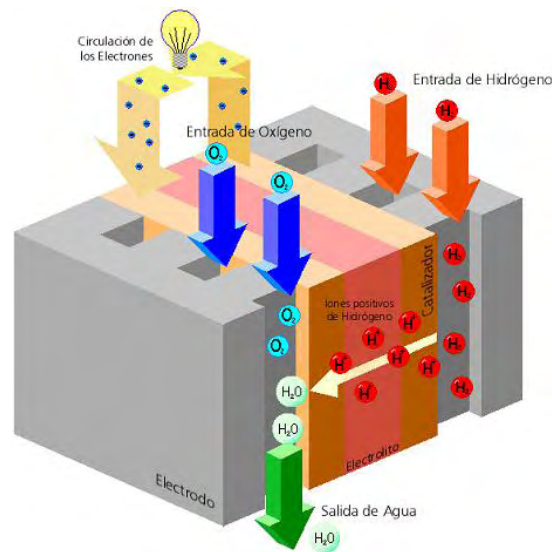
A nivel molecular, la colisión entre dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno produce dos moléculas de agua con una gran velocidad. Éstas, a su vez, colisionan y encienden otras moléculas en la vecindad, provocando una reacción en cadena fundamentalmente irreversible e incontrolable. Esta formación y ruptura de enlaces ocurre cuando se lleva a cabo una transferencia de electrones entre los reactivos. La energía de enlace del producto de esta reacción, el agua, es menor que las energías de enlace individuales de los reactivos y esta energía es liberada en forma de calor. Este proceso se esquematiza en la **Figura 1.4** de la siguiente manera: (1)La reacción comienza con los reactivos gaseosos  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ; (2)en cuestión de picosegundos, los enlaces hidrógeno-hidrógeno y oxígeno-oxígeno son rotos, requiriendo energía; (3)antes de que los enlaces hidrógeno-oxígeno se formen, se libera energía; (4)finalmente los nuevos enlaces hidrógeno-oxígeno son formados.

En contraste, la oxidación isotérmica llevada a cabo en una celda de combustible puede ser un proceso reversible y controlable. Una celda de combustible permite aprovechar el trabajo útil que puedan realizar los electrones mientras se mueven desde los enlaces de mayor energía en los reactivos a enlaces de menor energía en los productos. Como se muestra en la **Figura 1.5**, al separar los reactivos mediante un electrolito, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo en una escala espacial mayor. Así mientras los electrones viajan desde el combustible a la especie oxidante, estos pueden ser forzados a fluir a través de un circuito externo, en forma de una corriente eléctrica, para realizar trabajo útil antes de que puedan completar la reacción.





**Figura 1.4.** Diagrama de energías correspondiente a la combustión del hidrógeno (Las flechas indican la moción relativa de las moléculas partícipes en la reacción).



**Figura 1.5.** Esquema de una celda de combustible.

Queda claro pues que la conversión de energía calorífica a trabajo útil presente en los motores de combustión interna es mucho menos eficiente que los procesos de oxidación isotérmica característicos de los sistemas biológicos. Por lo tanto, una celda de combustible ideal debe concebirse como el proceso análogo opuesto a la fotosíntesis isotérmica descrita anteriormente, esto es, una celda de combustible no es un convertidor de energía sino un generador directo de trabajo útil. La diferencia de potencial generada por una celda de combustible oscila alrededor de los 0.7 V,

suficiente para encender un foco. Cuando las celdas son conectadas en serie el voltaje se incrementa proporcionalmente al número de celdas apiladas.

#### 1.5.4. Desempeño de una celda de combustible (21)

La corriente suministrada por una celda de combustible es directamente proporcional a la cantidad de combustible consumido (cada mol de combustible proporciona  $n$  mol de electrones). Por lo tanto, si la diferencia de potencial de celda disminuye, la energía eléctrica producida *por unidad de combustible* también disminuirá. Una celda de combustible ideal produciría cualquier cantidad de corriente (siempre y cuando reciba suficiente combustible) manteniendo una diferencia de potencial eléctrico constante determinado por la termodinámica,  $E_{\text{termo}}$ . Sin embargo, en la práctica, la diferencia de potencial eléctrico real producido es menor que el ideal, predicho por la termodinámica debido a *pérdidas irreversibles*. Existen tres tipos principales de pérdidas irreversibles:

1. Pérdidas por activación,  $\eta_{\text{act}}$  (debidas a la reacción electroquímica).
2. Pérdidas óhmicas,  $\eta_{\text{ohm}}$  (debidas a la conducción iónica y electrónica).
3. Pérdidas por concentración,  $\eta_{\text{conc}}$  (debidas al transporte de masa).

La diferencia de potencial real de la celda puede ser expresada entonces como la diferencia de potencial termodinámico ideal menos las pérdidas irreversibles.

$$V = E_{\text{termo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}}. \quad \text{Ec. 1.5}$$

### 1.5.5. Ventajas y desventajas de las celdas de combustible (21)

Las celdas de combustible comparten ciertas características con los motores de combustión interna, así como con las baterías; por lo tanto, presentan varias ventajas y desventajas de ambos dispositivos.

#### *Ventajas:*

- Ya que producen energía eléctrica directamente de la energía química del combustible, son mucho más eficientes que los motores de combustión interna.
- Pueden ser construidas completamente en estado sólido y carecer de partes móviles.
- Son silenciosas.
- Dispositivos altamente confiables y duraderos.
- Las emisiones de productos indeseados como  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , entre otros, son virtualmente nulas.
- Ofrecen densidades de potencia elevadas comparadas con las baterías convencionales.
- Pueden conectarse en serie para producir la potencia deseada; desde el rango de 1 W (teléfono celular) hasta mega watts (planta generadora).

#### *Desventajas:*

- Actualmente los costos de producción e implementación son muy elevados. Ésta es la principal barrera para el desarrollo de esta tecnología.
- Aunque la densidad de potencia es buena, aún debe mejorar bastante para poder competir en los sectores automotrices y de aplicaciones portátiles.
- Generalmente, los motores de combustión interna aún superan a las celdas de combustible en cuanto a densidad de potencia volumétrica (cantidad de potencia que se puede producir por unidad de volumen).
- Almacenamiento y disponibilidad de combustibles. El hidrógeno, el combustible ideal para celdas de combustible, tiene una densidad de energía volumétrica relativamente baja, es difícil de almacenar y en muchas partes

del mundo no cuenta con una buena disponibilidad. Otros combustibles pueden ser empleados, pero generalmente requieren de reformación previa.

- Susceptibilidad a *envenenamiento* de las celdas por agentes atmosféricos (azufre, monóxido de carbono, dióxido de carbono).
- Problemas de compatibilidad entre los componentes de la celda.
- Altas temperaturas de operación (SOFC).
- Algunos tipos de celdas requieren de catalizadores costosos como platino.

## Capítulo 2. Celdas de combustible

*“Así como el siglo XIX fue el siglo del motor de vapor y el siglo XX el siglo del motor de combustión interna, es probable que el siglo XXI se convierta en el siglo de la celda de combustible.”*

*Brian Cook, 2001*

*CEO Heliocentris North America*

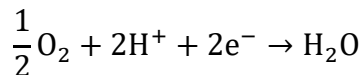
### 2.1. ¿Qué es una celda de combustible?

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de producir una fuerza electromotriz, al combinar electroquímicamente un combustible (hidrógeno) con un oxidante (oxígeno). Como mínimo, una celda de combustible debe poseer dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. El principio del funcionamiento de cualquier celda de combustible se ejemplifica de la siguiente manera: en el ánodo sucede una semirreacción de oxidación donde el combustible,  $H_2$ , se oxida a iones  $H^+$ . Mientras tanto en el cátodo el oxidante,  $O_2$ , se reduce y al combinarse con los protones y electrones generados produce una molécula de agua,  $H_2O$ . La reacción completa produce una fuerza electromotriz (electricidad), calor y agua.

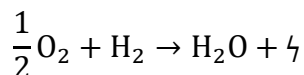
Semirreacción anódica



Semirreacción catódica



Reacción completa



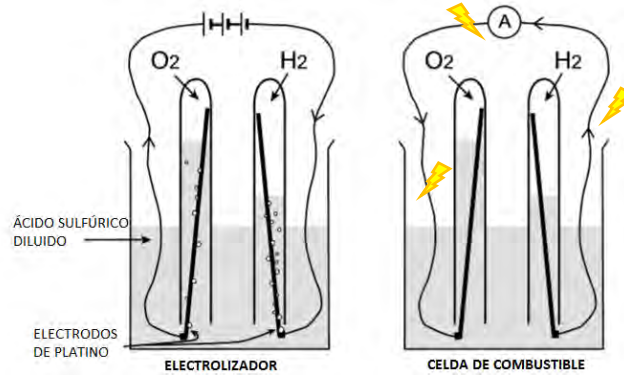
Un electrolito es un material que permite el flujo de iones (especies cargadas), pero impide el flujo de electrones. La principal característica de las celdas de combustible es su capacidad de extraer el trabajo útil de un combustible (potencial químico,  $\Delta G$ ) y convertirlo directamente en energía eléctrica. Dicho proceso es mucho más eficiente que cualquier sistema de conversión termomecánica, lo que permite obtener una mayor eficiencia. Las celdas de combustible no requieren la combustión

de los reactivos para operar, lo que las hace fuentes de energía virtualmente *limpias*; además de ser silenciosas, ya que no tienen partes móviles. Las celdas de combustible operando con hidrógeno puro producen como único residuo vapor de agua; las celdas que operan con combustibles hidrocarbonados, además, generarán dióxido de carbono (22). Usualmente, las celdas individuales son conectadas en serie, o en paralelo, para formar una pila y generar desde algunos W hasta varios kW de potencia, dependiendo de los requerimientos. La pila necesita de distintos componentes para formar un sistema completo. Estos componentes comúnmente son referidos como el balance de planta (*balance of plant*, BoP) y consiste en las unidades de procesamiento, potencia (los componentes que rodean la pila en sí) y las unidades de *control y acondicionamiento*. La unidad de *procesamiento* es necesaria para producir gas combustible enriquecido en hidrógeno que alimente la celda (y posiblemente para remover el azufre u otros contaminantes). La unidad de potencia se encarga de convertir la corriente directa (DC) producida por la celda en corriente alterna (AC) con una frecuencia específica y también proporciona una retroalimentación para controlar el flujo de combustible hacia la celda (23) (24).

## **2.2. Historia y desarrollo de las celdas de combustible**

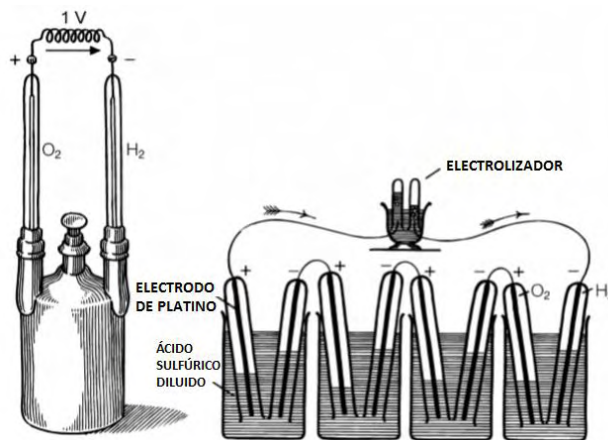
### **2.2.1. Primeras celdas de combustible (25) (26)**

Los primeros experimentos con celdas de combustible fueron realizados en 1839 por el jurista y físico galés Sir William R. Grove (1811-1896). El fenómeno electroquímico fue descubierto por accidente durante un experimento de electrólisis; cuando Sir William R. Grove desconectó la batería del electrolizador y conectó ambos electrodos observó que se generaba una corriente fluyendo en la dirección opuesta, como se observa en la **Figura 2.1**, consumiendo el hidrógeno y el oxígeno. Grove llamó a este dispositivo “batería de gas”. Su batería de gas consistía en dos electrodos de platino colocados en tubos de ensayo con hidrógeno y oxígeno, sumergidos en un baño de ácido sulfúrico diluido. El sistema lograba generar un potencial cercano a 1 V.



**Figura 2.1.** Esquema de un electrolizador y una celda de combustible.

En 1842 Grove conectó varias baterías de gas en serie para hacer funcionar un electrolizador que separaba el agua en hidrógeno y oxígeno. A este sistema lo nombró “cadena de gases” (*gas chain*), **Figura 2.2**. No obstante, debido a problemas de corrosión en los electrodos y a la inestabilidad de los materiales, la celda de Grove no era práctica. Como resultado, se realizó poca investigación y desarrollo de celdas de combustibles en los años siguientes.



**Figura 2.2.** “Batería de gas” de Grove (1839) (izquierda) y “Cadena de gas” de Grove (1842) alimentando un electrolizador (derecha).

Aunque probablemente fue Grove el primero en construir una celda de combustible, los fundamentos electroquímicos ya habían sido descritos por el científico alemán

Christian Friedrich Schönbein (1799-1868). En enero de 1839, Schönbein reportó que al combinar hidrógeno con oxígeno se generaba una corriente eléctrica. En esa época Grove se encontraba estudiando el mismo fenómeno y a lo largo de los años intercambiaron ideas y compartieron sus hallazgos. Aunque Schönbein se enfocaba más en la parte teórica del descubrimiento, Grove era el ingeniero. El primer generador eléctrico de celdas de combustible fue presentado por Grove entre 1844 y 1845 y consistía en 10 celdas conectadas en serie, suministradas con hidrógeno, producto de la corrosión del zinc en ácido sulfúrico.

El fundamento de los dispositivos de Grove era el siguiente. Hidrógeno gaseoso se hacía burbujear a través del ánodo y, a su vez, se burbujeaba oxígeno gaseoso sobre el cátodo. En el ánodo, el hidrógeno era dividido en protones ( $H^+$ ) y electrones; dichos protones podían viajar a través del electrolito, pero los electrones no. En su lugar, los electrones migraban desde un electrodo a otro a través de un alambre. La corriente eléctrica, como usualmente es definida, viajaba en la dirección opuesta. Cuando los electrones alcanzaban el cátodo, se recombinaban con los protones y el oxígeno gaseoso para producir agua. Si una resistencia, un foco por ejemplo, era conectada a lo largo del camino de los electrones, estos proveerían energía a la resistencia, ocasionando que el foco se encendiera. Es de esta forma como una celda de combustible produce electricidad.

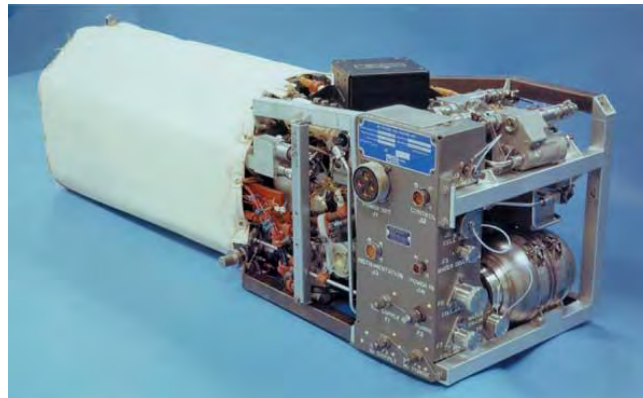
### **2.2.2. Resurgimiento de las celdas de combustible (25)**

Debido a las grandes cantidades de petróleo, su disponibilidad y la invención del motor de combustión interna, las celdas de combustible permanecieron en el olvido hasta la segunda mitad del siglo XX. En la década de los 1950's Francis Bacon, un ingeniero químico en la Universidad de Cambridge, desarrolló exitosamente la primer celda de combustible práctica. La celda de Bacon empleaba hidróxido de potasio en lugar de ácido sulfúrico y los electrodos estaban contruidos a base de polvo de níquel sinterizado. De esta forma era posible la difusión de los gases a través de los electrodos para estar en contacto con el electrolito acuoso. Esto aumentaba en gran medida la superficie de reacción entre los electrodos, los gases



y el electrolito, incrementando la densidad de potencia de la celda. Aunado a esto, el costo del níquel era mucho menor que el del platino.

El primer gran resurgimiento de las celdas de combustible fue en la década de los 1960's gracias al programa espacial de los Estados Unidos. El 21 de agosto de 1965, el transbordador espacial Gemini 5 fue el primero en emplear una celda de combustible de membrana polimérica. Debido a rendimiento superior, las celdas de combustible alcalinas (Alcaline Fuel Cell, AFC) fueron empleadas en las misiones Apollo para suministrar energía a los transbordadores que aterrizarían en la luna en 1969, **Figura 2.3**. Las celdas, manufacturadas por *International Fuel Cells* en Windsor, Connecticut, eran capaces de suministrar 1.5 kW de potencia ininterrumpida, además de proveer de agua potable a los astronautas. Cerca de 10,000 horas de operación se acumularon a lo largo de 18 misiones sin ningún accidente en vuelo (27).



**Figura 2.3.** Celda AFC empleada por la NASA en las misiones *Apollo* en 1969.

La crisis del petróleo de 1973 ocasionó el segundo gran resurgimiento de las celdas de combustible. En esta década, *International Fuel Cells* desarrolló una celda de combustible alcalina más poderosa para los orbitadores espaciales de la NASA. Estas celdas eran capaces de suministrar 12 kW de manera ininterrumpida y hasta 16 kW en períodos cortos. También demostraron una tener una excelente confiabilidad (arriba del 99% de disponibilidad).

Las celdas de combustible alcalinas resultaron excelentes para aplicaciones aeroespaciales, sin embargo presentaban severos problemas para aplicaciones terrestres, principalmente por el envenenamiento por dióxido de carbono del electrolito, que ni siquiera podía soportar los niveles atmosféricos de CO<sub>2</sub>. Por esta razón la mayoría de la investigación en celdas de combustible se enfocó en desarrollar celdas no alcalinas. Estas celdas de combustible no alcalinas incluyen: celdas de combustible de óxidos sólidos (Solid Oxide Fuel Cell, *SOFC*), celdas de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, *PAFC*), celdas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell, *MCFC*) y celdas de combustible de electrolito de membrana polimérica (Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell, *PEMFC*).

### **2.3. Características principales y clasificación**

Existen cinco tipos principales de celdas de combustible y se clasifican según su temperatura de operación, el electrolito que utilizan y por las especies iónicas que transportan la carga.

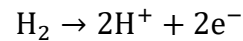
1. Celda de combustible de ácido fosfórico (*PAFC*).
2. Celda de combustible de electrolito de membrana polimérica (*PEMFC*).
3. Celda de combustible alcalina (*AFC*).
4. Celda de combustible de carbonatos fundidos (*MCFC*).
5. Celda de combustible de óxidos sólidos (*SOFC*).

Mientras que los cinco tipos de celdas de combustible se rigen bajo los mismos principios electroquímicos, las temperaturas de operación, los materiales que incorporan, el tipo de combustible que requieren, la especie portadora que emplean, así como sus eficiencias son muy distintas. En el grupo de bajas temperaturas se encuentran las celdas de combustible de electrolito de membrana polimérica (*PEMFC*), las celdas de combustible de ácido fosfórico (*PAFC*) y las alcalinas (*AFC*). Las celdas de combustible de óxido sólido (*SOFC*) y de carbonatos fundidos (*MCFC*) constituyen el grupo de altas temperaturas.

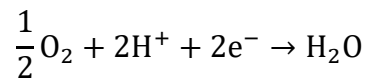
### 2.3.1. Celda de combustible de ácido fosfórico (*PAFC*) (21)

En una *PAFC*, un electrolito de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (puro o altamente concentrado ~100%) se encuentra en una delgada matriz de carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), entre dos electrodos porosos de grafito recubiertos con un catalizador de platino. Estas celdas utilizan hidrógeno como combustible mientras que oxígeno o aire pueden ser utilizados como oxidantes. Las reacciones que ocurren en los electrodos son:

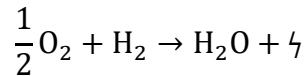
Semirreacción anódica



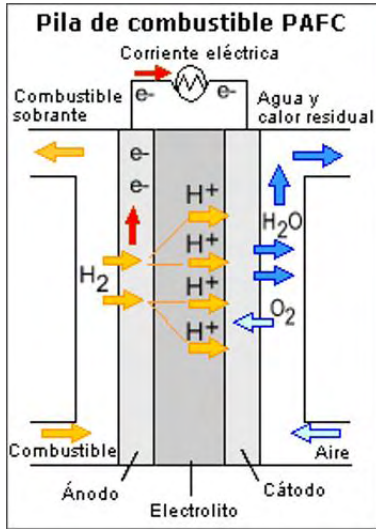
Semirreacción catódica



Reacción completa



En la **Figura 2.4** se muestran los componentes de una *PAFC*, así como un ejemplo de un sistema completo. El ácido fosfórico puro se solidifica a  $42^\circ\text{C}$ , por ello las *PAFC* deben ser operadas arriba de esta temperatura, puesto que varios ciclos de solidificación-licuefacción pueden provocar serios problemas de estrés a la celda. Las temperaturas óptimas de operación se encuentran entre  $180^\circ\text{C}$ - $210^\circ\text{C}$ . Por encima de  $210^\circ\text{C}$ , el ácido fosfórico experimenta una transición de fase desfavorable que lo hace inadecuado como electrolito. La matriz de  $\text{SiC}$  provee fuerza mecánica al electrolito, mantiene los electrodos separados y evita la mezcla de gases. Mientras la celda se encuentra en operación, el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  debe ser continuamente reemplazado pues gradualmente se evapora.



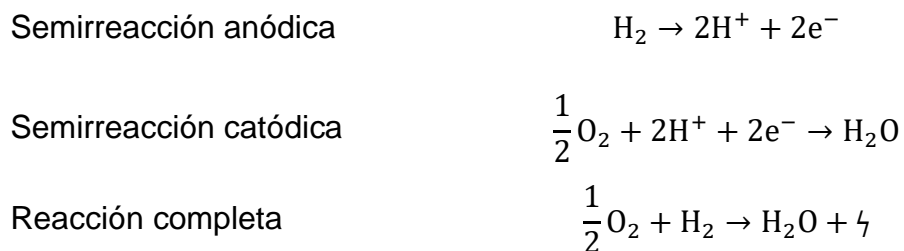
**Figura 2.4.** Esquema de funcionamiento de una *PAFC* y sistema de 100kW comercializado por *Fuji Electric*. (28)

La eficiencia eléctrica de las unidades *PAFC* se encuentra alrededor del 40%. Si la unidad se acopla a un sistema de cogeneración (29) la eficiencia puede incrementarse hasta un 70%. Debido a que las *PAFC* emplean platino como catalizador son susceptibles a envenenamiento por monóxido de carbono y azufre en el ánodo. Esto no es un problema si se utiliza hidrógeno puro como combustible, pero puede ser considerable si se utiliza un combustible impuro. La tolerancia al monóxido de carbono en el ánodo puede variar entre 0.5%-1.5%. La tolerancia al azufre se encuentra alrededor de 50 ppm. Las *PAFC* se utilizan principalmente para generación estacionaria de energía y son uno de los pocos sistemas de celdas de combustible que ya se comercializan. En los Estados Unidos y Japón cientos de sistemas *PAFC* han sido vendidos para pruebas de campo o demostraciones <sup>[d]</sup>. Algunas empresas que manufacturan *PAFC* incluyen a *Doosan Fuel Cell America Inc.* (30) y *Fuji Electric* (31).

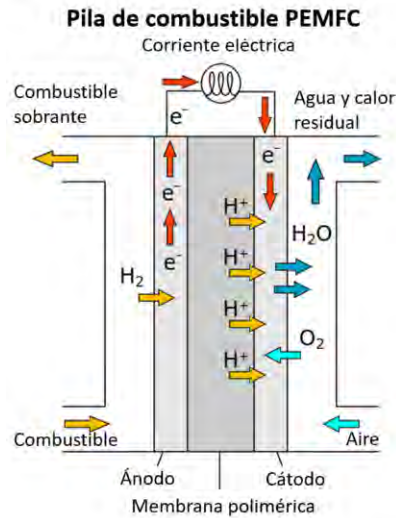
Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Tecnología madura.</li> <li>○ Excelente confiabilidad y alto rendimiento.</li> <li>○ Electrolito relativamente barato.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Catalizador de platino costoso.</li> <li>○ Susceptibilidad a envenenamiento por CO y S.</li> <li>○ El electrolito es corrosivo y tiene que ser reemplazado frecuentemente durante la operación.</li> </ul>

### 2.3.2. Celda de combustible de membrana polimérica (*PEMFC*) (21)

Las *PEMFC* están construidas a partir de una membrana polimérica conductora de protones ( $H^+$ ) como electrolito, usualmente un polímero de ácido sulfónico perfluorado. Puesto que la membrana polimérica es un conductor de protones, las reacciones en la *PEMFC* son:

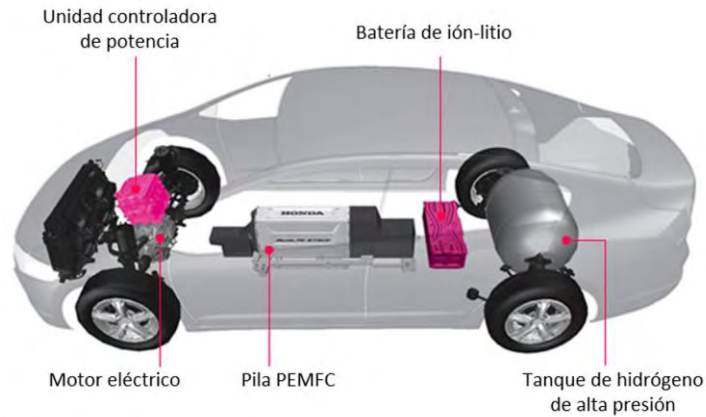


Los componentes de una *PEMFC*, **Figura 2.5**, son dos electrodos y una membrana que actúa como electrolito. La membrana empleada es delgada ( $20 \mu m$  -  $200 \mu m$ ), flexible y transparente; físicamente se parece mucho a una envoltura de plástico. Está recubierta por una delgada capa de catalizador de platino en ambas caras y utiliza un material poroso de carbono en el electrodo como soporte. Esta estructura electrodo-catalizador-membrana-catalizador-electrodo posee un espesor menor a 1mm.



**Figura 2.5.** Esquema de funcionamiento de una *PEMFC*.

La temperatura de operación debe limitarse a menos de 90°C pues la membrana debe ser hidratada constantemente con agua para mantener una conductividad adecuada. Debido a la baja temperatura de operación es imprescindible el uso de catalizadores de platino. Aunque el combustible preferido es H<sub>2</sub>, para aplicaciones portátiles de baja potencia (< 1 kW) se ha considerado el uso de combustibles líquidos como metanol y ácido fórmico. La celda de combustible de metanol (Direct Methanol Fuel Cell, *DMFC*), es un tipo de *PEMFC* que oxida directamente el metanol (CH<sub>3</sub>OH) para generar electricidad. Actualmente las *PEMFC* presentan la densidad de potencia más elevada de todos los tipos de celdas de combustible (300-1000 mW/cm<sup>2</sup>), así como los tiempos de encendido y apagado más rápidos. Por estas características son adecuadas para generadores portátiles y aplicaciones en medios de transporte. En la **Figura 2.6** se muestran los principales componentes del FCX Clarity: primer vehículo comercializado en el mundo, que utiliza una *PEMFC* como principal fuente de energía, por Honda en 2008. La mayor parte de las compañías automotrices se enfocan casi exclusivamente en el desarrollo de *PEMFCs*.



**Figura 2.6.** Honda FCX Clarity. (32)

### Ventajas

- Densidad de potencia más elevada entre todos los tipos de celdas de combustible.
- Buena capacidad de encendido-apagado.
- Bajas temperaturas de operación las hacen adecuadas para aplicaciones portátiles.

### Desventajas

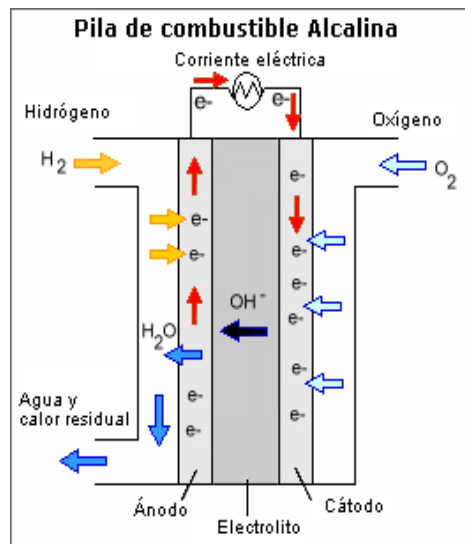
- Catalizador de platino costoso.
- Susceptibilidad de envenenamiento por CO y S.
- Membrana polimérica costosa.
- Requieren hidratación continua.

### 2.3.3. Celda de combustible alcalina (AFC) (21)

Esta celda de combustible emplea una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) como electrolito. A diferencia de una celda de combustible ácida donde los iones  $H^+$  son transmitidos del ánodo al cátodo, en una celda alcalina los iones  $OH^-$  se mueven del cátodo al ánodo. Las reacciones en los electrodos son:



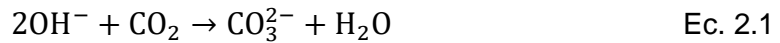
Como se observa en la **Figura 2.7**, en el cátodo se consume agua, mientras que en el ánodo se produce al doble de velocidad. Si el exceso de agua no es removido puede disminuir el desempeño de la celda al diluir el electrolito de KOH.



**Figura 2.7.** Esquema de funcionamiento de una AFC.



Este tipo de celdas pueden alcanzar diferencias de potencial de operación de hasta 0.875 V. Dependiendo de la concentración de KOH en el electrolito, las AFC pueden operar entre 60°C y 250°C. Las celdas alcalinas requieren hidrógeno puro como combustible y oxígeno puro como oxidante debido a que no pueden soportar ni siquiera los niveles atmosféricos de CO<sub>2</sub>. La presencia de CO<sub>2</sub> degrada el electrolito de KOH, produciendo agua e iones carbonato de la forma:



Esto no sólo provoca la dilución del electrolito, adicionalmente puede ocurrir la precipitación de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> debido a su baja solubilidad en agua y ocasionar serios problemas de operación. Debido a estas limitaciones las AFC no son económicamente viables para aplicaciones terrestres. Sin embargo, en la industria aeroespacial han demostrado tener alta eficiencia y densidad de potencia por esta razón han sido utilizadas en las misiones Apollo, así como en transbordadores espaciales.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Buen desempeño catódico.</li> <li>○ Potencial para no utilizar metales nobles como catalizadores.</li> <li>○ Bajo costo de materiales, electrolito extremadamente barato.</li> <li>○ Alta eficiencia y densidad de potencia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Requieren hidrógeno y oxígeno puros.</li> <li>○ Electrolito de KOH puede requerir reemplazo ocasional.</li> <li>○ Constantemente tiene que removerse el agua del ánodo.</li> <li>○ No son adecuadas para aplicaciones terrestres.</li> </ul>

### 2.3.4. Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) (21)

Estas celdas de combustible utilizan una mezcla fundida de carbonatos alcalinos,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , inmovilizados en una matriz de  $\text{LiOAlO}_2$ . El ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , funge como la especie portadora. Por consiguiente las reacciones en los electrodos son:



El sistema de la *MCFC* debe extraer el  $\text{CO}_2$  producido en el ánodo y recircularlo hacia el cátodo. Usualmente este proceso se logra alimentando un quemador con el flujo residual del ánodo, donde el exceso de combustible se incinera. La mezcla resultante de  $\text{CO}_2$  y vapor se enriquece con aire fresco y se suministra al cátodo. El calor liberado en el quemador sirve para precalentar el aire reactante, mejorando así la eficiencia de la celda y ayudando a mantener la temperatura de operación, **Figura 2.8.**

La temperatura de operación relativamente alta ( $650^\circ\text{C}$ ) permite cierta flexibilidad en la elección de combustibles, desde hidrógeno puro hasta hidrocarburos o alcoholes simples (como metano y metanol). El monóxido de carbono en lugar de representar un problema para la celda puede utilizarse como combustible. Las *MCFC* están mejor adecuadas para uso en aplicaciones estacionarias de generación continua de electricidad. La eficiencia de una unidad típica se encuentra alrededor del 50%. Si la unidad se acopla a un sistema de cogeneración la eficiencia puede incrementarse hasta casi un 90%. Los electrodos típicamente están basados en níquel. Usualmente el ánodo consiste en una aleación de níquel-cromo, mientras que el cátodo está compuesto por óxido de níquel-litio. En el ánodo, la adición de cromo contribuye a mantener una alta porosidad en la estructura del electrodo y obtener una mayor superficie de reacción.

En el cátodo, el óxido de níquel-litio minimiza la disolución de níquel que, de otra forma, tendría efectos adversos en el desempeño de la celda.



**Figura 2.8.** Esquema de funcionamiento de una MCFC y sistema de tecnología alemana MTU Friedrichshafen Hot Module.

#### Ventajas

- Flexibilidad de combustibles.
- No requiere catalizadores de metales nobles.
- Calor residual de alta calidad para cogeneración de energía.

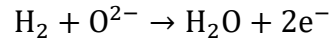
#### Desventajas

- Requiere recirculación de  $CO_2$ .
- Electrolito corrosivo.
- Problemas de degradación y tiempo de vida.

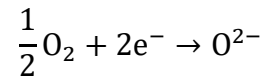
### 2.3.5. Celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC) (21)

Las SOFC emplean un electrolito cerámico que hace uso de iones oxígeno,  $O^{2-}$ , como especie portadora, **Figura 2.9**. Las reacciones en los electrodos son:

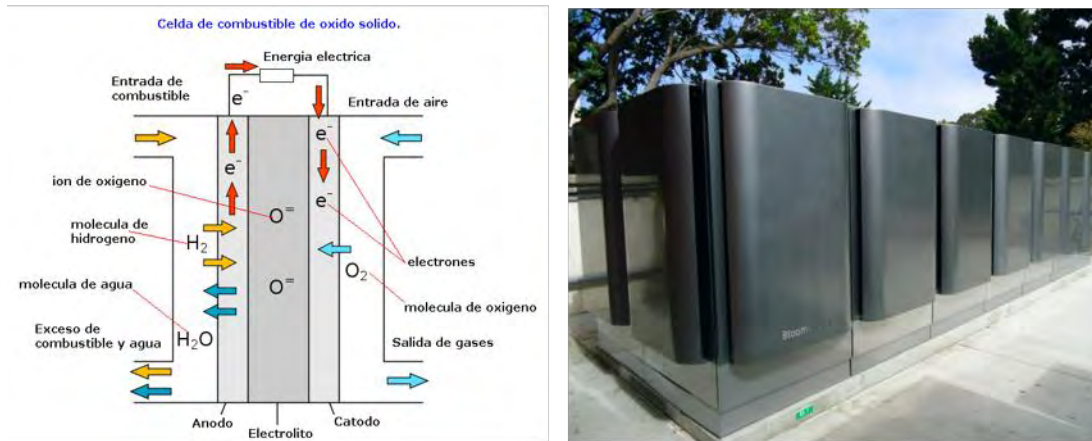
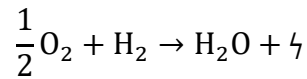
Semirreacción anódica



Semirreacción catódica



Reacción completa



**Figura 2.9.** Esquema de funcionamiento de una SOFC y estaciones de SOFCs comercializadas por Bloom Energy. (33)

De manera similar a una PEMFC, se produce agua en el ánodo. Los materiales del ánodo y cátodo en una SOFC son distintos entre sí. El electrodo que recibe el combustible debe poder soportar el ambiente extremadamente reductor del ánodo y el electrodo que recibe el aire debe poder soportar la atmósfera altamente oxidante del cátodo; ambos a muy elevadas temperaturas ( $800^{\circ}C-1000^{\circ}C$ ). Una ventaja de los electrolitos sólidos es que no presentan problemas de fugas, pero se pueden fracturar. Las altas temperaturas de operación de las SOFC presentan varias ventajas y desventajas. Entre las desventajas se incluyen dificultades para cerrar

herméticamente el sistema, problemas de interconectividad, así como problemas mecánicos y de expansión térmica. Sin embargo, las altas temperaturas permiten la mayor flexibilidad en la elección del combustible, alta eficiencia, calor residual de alta calidad para aplicaciones de cogeneración, así como poder prescindir de catalizadores. La eficiencia de las *SOFC* se encuentra alrededor de 50-60%. En sistemas de cogeneración la eficiencia puede llegar hasta un 90%. Actualmente uno de los principales objetivos en la investigación de *SOFC* consiste en reducir las temperaturas de operación.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Flexibilidad de combustibles.</li> <li>○ No requiere catalizadores de metales nobles.</li> <li>○ Electrolito sólido.</li> <li>○ Calor residual de alta calidad para cogeneración de energía.</li> <li>○ Alta densidad de potencia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Problemas de sellado.</li> <li>○ Problemas de operación y diseño debido a las altas temperaturas de operación.</li> <li>○ Elevado costo de fabricación.</li> <li>○ Electrolito se puede fracturar.</li> <li>○ Largos tiempo de encendido-apagado.</li> </ul>

### 2.3.6. Resumen: Tipos de celdas de combustible (21)

Tabla 2.1. Clasificación de las celdas de combustible.

	<b>PEMFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>AFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<b>Electrolito</b>	Membrana polimérica	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ac)	KOH (ac)	Carbonatos fundidos	Cerámico
<b>Especie portadora</b>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Temperatura de operación</b>	80°C	200°C	60-220°C	650°C	600-1000°C
<b>Catalizador</b>	Platino	Platino	Platino	Níquel	Perovskita (cerámico)
<b>Componentes de celda</b>	Carbono	Carbono	Carbono	Acero inoxidable	Cerámicos
<b>Compatibilidad de combustibles</b>	H <sub>2</sub> , MetOH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
<b>Eficiencia eléctrica [%]</b>	40-50	40	50	45-55	50-60
<b>Densidad de potencia [mW/cm<sup>2</sup>]</b>	300-1000	150-300	150-400	100-300	250-350
<b>Intervalo de potencia [kW]</b>	0.001-1000	50-1000	1-100	100-100,000	10-100,000
<b>Reformación de combustible interna</b>	No	No	No	Si	Si
<b>Tolerancia a CO</b>	<50 ppm	<1%	<50 ppm	Si	Si
<b>Balance de planta</b>	Sencillo-Moderado	Moderado	Moderado	Complejo	Moderado

#### **2.4. Celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) (21)**

Las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC, por sus siglas en inglés) son dispositivos electroquímicos de extracción de energía muy prometedores por su alta eficiencia eléctrica, así como por sus beneficios ambientales en términos de flexibilidad de combustibles (desde hidrógeno e hidrocarburos hasta gas de desechos municipales), además de ser fuentes limpias de energía. Una SOFC produce trabajo eléctrico útil mediante la reacción del combustible con un oxidante, vía la difusión de iones de oxígeno,  $O^{2-}$ , a través de un electrolito cerámico. Estas celdas pueden alcanzar conductividades iónicas elevadas (alrededor de 0.1 S/cm), pero es necesario que operen a muy altas temperaturas (800-1000°C).

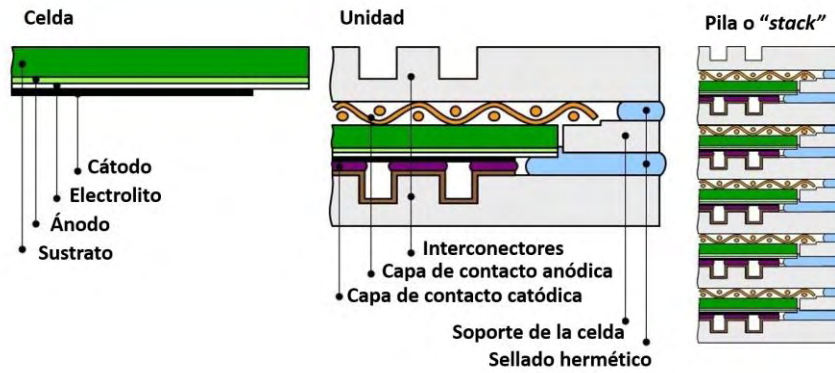
No obstante, las aplicaciones prácticas (domésticas e industriales) de las SOFCs no han sido logradas debido a los elevados costos de materiales, complejo proceso de fabricación, altas temperaturas de trabajo y cuestiones de seguridad relacionadas al manejo de gases y mantenimiento rutinario. Además de esto, las altas temperaturas de operación de las SOFCs involucran una serie de problemas como pueden ser: la sinterización de los electrodos, envenenamiento de los catalizadores, difusión interfacial entre el electrolito y los electrodos, inestabilidad térmica e inestabilidad mecánica debida a la diferencia entre coeficientes de expansión térmica (CTE) entre los componentes de la celda. Dichos problemas han limitado el desarrollo y uso de las SOFC en gran medida. Es por eso que los desarrollos tecnológicos actuales están enfocados en superar estas limitaciones, así como desarrollar materiales baratos con mejor compatibilidad entre ellos. Lograr disminuir las temperaturas de operación (hasta ~300-400°C) manteniendo la estabilidad térmica de las fases, así como lograr conductividades adecuadas (~0.1 S/cm) son los principales objetivos actuales de las investigaciones realizadas en SOFCs. La disminución en las temperaturas de operación permitiría ampliar la gama disponible de materiales para interconexiones (incluyendo metales y aleaciones), así como disminuir el desgaste térmico de los materiales (34) (35).

Actualmente el material más utilizado como electrolito consiste en circona estabilizada con itria (YSZ) pues posee una conductividad óxido-ion adecuada ( $\sim 0.13 \text{ S/cm}$  a  $1000^\circ\text{C}$ ) y además presenta estabilidad de fases, tanto en atmósferas reductoras como oxidantes. Recientemente se han desarrollado y empleado materiales alternativos tales como circona dopada con escandia, ceria dopada con gadolinio o samario, entre otros. Aunado a esto, la síntesis de electrolitos densos de película delgada ha permitido alcanzar conductividades iónicas mucho más elevadas a menores temperaturas (36).

#### **2.4.1. Diseños de celda (18) (21) (37)**

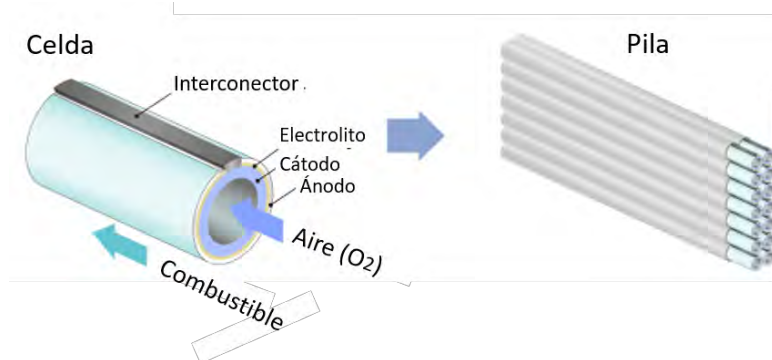
Una celda de combustible produce electricidad al convertir una fuente de energía primaria (un combustible) en un flujo de electrones. Esta conversión necesariamente involucra un paso donde la energía del combustible es transmitida hacia los electrones que constituyen la corriente eléctrica. Dicha transferencia tiene una velocidad finita y debe suceder en la interfase entre electrodos y electrolito, o superficie de reacción. La corriente eléctrica producida por una celda de combustible es proporcional al tamaño de la superficie de reacción. Esto quiere decir que para duplicar la corriente producida es necesario duplicar la superficie de reacción. Los electrodos son muy porosos con el fin de aumentar la superficie de reacción y asegurar una apropiada difusión de los gases hacia el interior de la celda. Para maximizar la proporción entre volumen y superficie de reacción, se han desarrollado ingeniosos diseños de celdas que permiten el apilamiento de estas. El diseño más común consiste en delgadas estructuras planas apiladas y conectadas en serie, **Figura 2.10**. En este tipo de arreglo una cara de la estructura plana (ánodo) es suministrada con el combustible, mientras que la otra cara (cátodo) es suministrada con el oxidante. Una delgada capa de electrolito separa ambos electrodos y asegura que las semirreacciones de celda sucedan de forma aislada. Esta unidad básica se repite para formar el sistema o pila de la potencia requerida.





**Figura 2.10.** Arreglo plano de pila SOFC. (38)

Otros diseños prometedores incluyen las celdas de combustible tubulares, **Figura 2.11**. En el arreglo tubular, el combustible fluye por fuera de los cilindros huecos que conforman cada celda, mientras que el oxidante fluye por el interior.



**Figura 2.11.** Arreglo tubular de pila SOFC. (39)

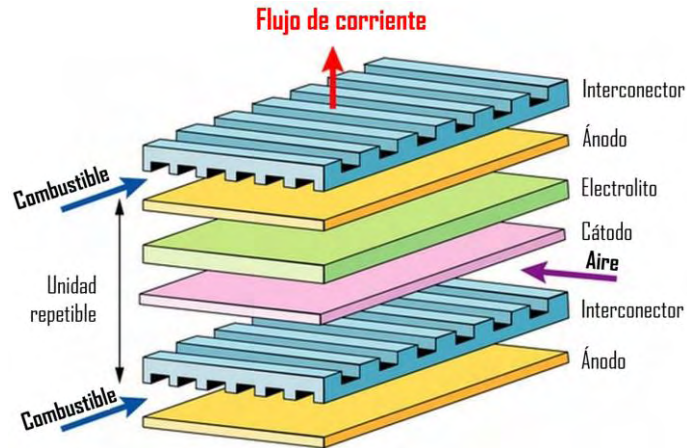
### 2.4.2. Principios de funcionamiento

El proceso de producción de electricidad en una *SOFC* puede dividirse en cuatro pasos principales:

1. Transporte de reactivos hacia el interior de la celda.
2. Reacciones electroquímicas.
3. Conducción iónica a través del electrolito y conducción electrónica a través del circuito externo.
4. Remoción de productos de la celda de combustible.

#### *Paso 1. Transporte de reactivos.*

Una celda de combustible requiere un suministro constante de reactivos para producir electricidad. Cuando una celda de combustible es operada a altas corrientes, su consumo de combustible es voraz. Si la entrega de reactivos al interior de la celda no se realiza con suficiente velocidad, el dispositivo dejará de funcionar. Para asegurar un suministro adecuado de combustible se utilizan *placas de flujo* (*flow field plates*) en combinación con estructuras porosas para los electrodos, **Figura 2.12**. Estas placas de flujo contienen una gran cantidad de finos canales para acarrear el flujo de gas y distribuirlo uniformemente sobre la superficie de la celda. La forma, tamaño y distribución de estos canales de flujo afectará significativamente el desempeño de la celda de combustible. Un buen diseño de canales de flujo y electrodos requiere de un buen entendimiento de los fenómenos de difusión, transporte de masas y mecánica de fluidos.



**Figura 2.12.** Arreglo plano de pila SOFC con *placas de flujo*.

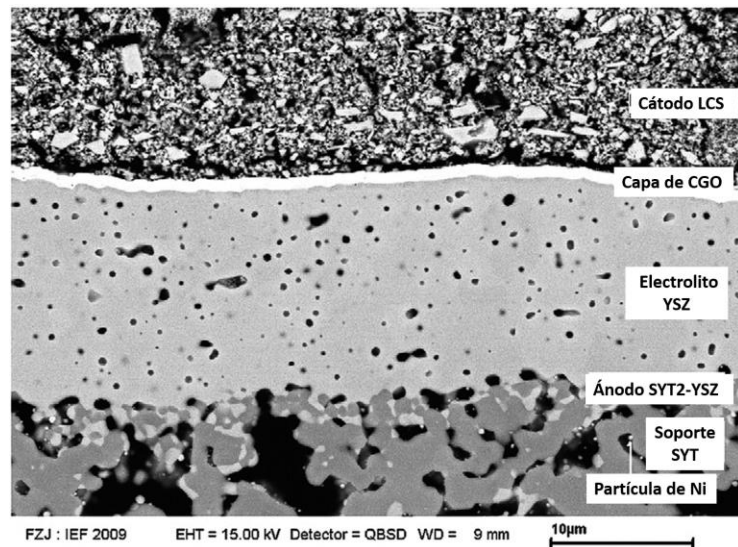
### *Paso 2. Reacciones electroquímicas*

Una vez que los reactivos son suministrados a los electrodos estos son sometidos a reacciones electroquímicas. La magnitud de la corriente generada es directamente proporcional a la velocidad de estas reacciones. Usualmente se emplean catalizadores para aumentar las velocidades de reacción y producir corrientes mayores. Las SOFC generalmente no requieren catalizadores debido a sus altas temperaturas de operación. En la mayoría de los casos, las velocidades de reacción representan la mayor limitación para el desempeño una celda de combustible, por ello el diseño de las zonas de reacción es crucial.

### *Paso 3. Conducción iónica y electrónica*

Las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en el *paso 2* consumen o producen iones o electrones. Los iones producidos en un electrodo deben ser consumidos en el otro, lo mismo aplica para los electrones. Para mantener un balance de cargas, estos iones y electrones deben ser transportados desde donde son producidos hasta donde serán consumidos. El transporte de electrones se realiza con relativa facilidad, siempre y cuando exista un conector eléctrico entre los dos electrodos, los electrones podrán fluir sin mayor dificultad. Sin embargo, el transporte de iones es mucho más complicado debido a su gran tamaño y masa. Un electrolito debe ser

empleado como vía para que los iones fluyan. En muchos electrolitos cerámicos los iones se mueven vía mecanismos de saltos (*hopping mechanisms*). Comparado con el transporte de electrones, este proceso es mucho menos eficiente. Los electrodos deben tener una alta porosidad para permitir el flujo de gases hacia la superficie de reacción; mientras que el electrolito debe ser denso y delgado para minimizar las pérdidas por resistencia y evitar la difusión de gases entre los electrodos, **Figura 2.13.**



**Figura 2.13.** Microscopía de barrido de una sección transversal de una SOFC. (40)

### *Paso 3. Remoción de productos*

Además de generar electricidad, todas las reacciones de celda producirán al menos un producto. Las celdas de hidrógeno-oxígeno producen agua. Las celdas de hidrocarburos generalmente producirán agua y dióxido de carbono. Si estos productos no son removidos de la celda, su acumulación puede “asfixiar” el dispositivo impidiendo que las reacciones electroquímicas continúen. Convenientemente, el proceso de suministrar reactivos hacia el interior de la celda usualmente ayuda a remover los productos generados. A menudo la remoción de productos no representa un problema serio, aunque para ciertos tipos de celdas (*PEMFC*) el agua producida puede afectar gravemente su funcionamiento.

### 2.4.3. Componentes de una SOFC (24)

Los principales componentes de una SOFC son el ánodo, el cátodo y el electrolito sólido. Típicamente el ánodo está constituido por un material cerámico basado en níquel o en cobalto (Co-ZrO<sub>2</sub> o Ni-ZrO<sub>2</sub> cermet) y el cátodo está formado por LaSrMnO<sub>3</sub> estabilizado por itria o perovskitas basadas en lantánidos.

Cada uno de los componentes en una SOFC realiza distintas funciones y, por ende, deben cumplir ciertos requisitos tales como

- Estabilidad adecuada (química, estructural, morfológica y dimensional).
- Conductividad apropiada.
- Compatibilidad química con otros componentes.
- Coeficientes de expansión térmica similares para evitar fracturas durante la operación de la celda.
- Electrolito denso para evitar que los gases se mezclen.
- Ánodo y cátodo porosos para permitir el transporte de gas hacia los sitios de reacción.
- Alta resistencia y dureza.
- Bajo costo.
- Compatibilidad a altas temperaturas.

#### 2.4.3.1. Electrolitos sólidos

Como su nombre lo indica, el electrolito de una SOFC es un material cristalino de óxidos y *sólido* que puede conducir iones. El electrolito determina la temperatura de operación de la celda e impide que los electrodos tengan contacto eléctrico, al bloquear los electrodos. También permite el flujo de iones cargados desde un electrodo hacia el otro para mantener un balance de cargas. Existen varios conductores iónicos cerámicos que se utilizan como materiales para SOFC. Entre los más efectivos se encuentran aquellos basados en ceria y circonia con sustituyentes *aliovalentes*, materiales prometedores para SOFC de temperatura

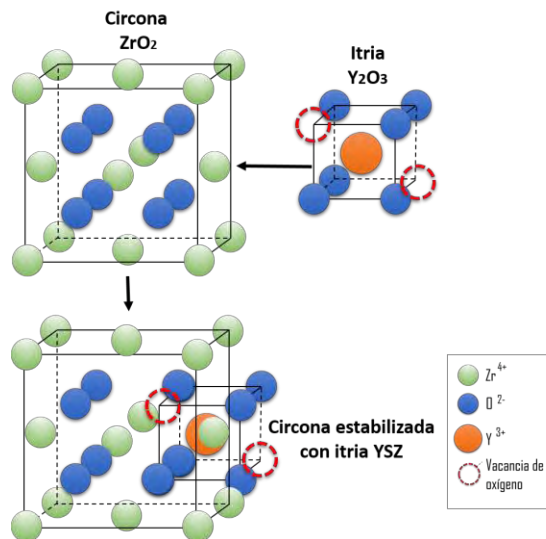
intermedia (*IT-SOFC*) (34).

Algunos materiales empleados como electrolitos en *SOFC* incluyen:

- Óxido de cerio dopado con samario (*SDC*).
- Óxido de cerio dopado con gadolinio (*GDC*).
- Óxido de cerio dopado con itrio (*YDC*).
- Óxido de cerio dopado con calcio (*CDC*).
- Cerámica de galato de lantano dopada con estroncio, galio o magnesio (*LSGM*).
- Óxido de bismuto-itrio (*BYO*).
- Cerato de bario (*BCM*)
- Cerato de estroncio (*SYC*)

#### **2.4.3.2. Electrolitos de circonita estabilizada con itria (YSZ) (21)**

Un electrolito típico de YSZ contiene 8% de itria (óxido de itrio,  $Y_2O_3$ ) mezclado con circonita (óxido de circonio,  $ZrO_2$ ). Se dice que la circonita se encuentra *estabilizada* con itria porque ésta estabiliza la estructura cristalina del electrolito en una fase cúbica (en la cual es más conductora). Aunado a esto, la itria introduce altas concentraciones de vacantes de oxígeno en la estructura cristalina de la circonita lo que hace que la YSZ tenga una alta conductividad iónica. La adición de itria a la circonita genera vacantes debido a efectos de compensación de cargas. La circonita pura,  $ZrO_2$ , forma una red iónica compuesta de iones  $Zr^{4+}$  y  $O^{2-}$ . Como se muestra en la **Figura 2.14**, la inserción de itria añade vacancias de oxígeno a la estructura de la circonita, además de producir una red cúbica tipo fluorita que es mejor conductora.



**Figura 2.14.** Inserción de itria en la matriz de circona.

Al insertar átomos de  $Y^{3+}$  en la red de circona se perturba el balance de cargas, esto es, por cada dos átomos de  $Y^{3+}$  que tomen el lugar de los de  $Zr^{4+}$ , se crea una vacante de oxígeno para mantener la neutralidad de cargas. La adición de 8% mol de itria a la circona provoca que aproximadamente 4% de los sitios de oxígeno se encuentren vacíos. A elevadas temperaturas son estas vacantes las que facilitan el transporte de iones  $O^{2-}$  a través del electrolito. La concentración de la especie portadora está determinada por la cantidad de itria adicionada. Al incrementar el contenido de itria aumentará la concentración de vacantes de oxígeno, mejorando la conductividad. Sin embargo, existe un límite de concentración de dopante/vacancias a partir del cual los defectos comienzan a interactuar entre ellos, disminuyendo su capacidad de movimiento y, por encima de esta concentración, la conductividad disminuye.

#### 2.4.3.3. Electrolitos de ceria dopada

El óxido de cerio,  $CeO_2$ , también conocido como *ceria*, ha sido investigado ampliamente debido a sus aplicaciones potenciales como catalizador, aislante en sustratos de sílice, sensor de oxígeno o como aditivo para otros dispositivos cerámicos de alta tecnología (41). Los electrolitos basados en dióxido de cerio

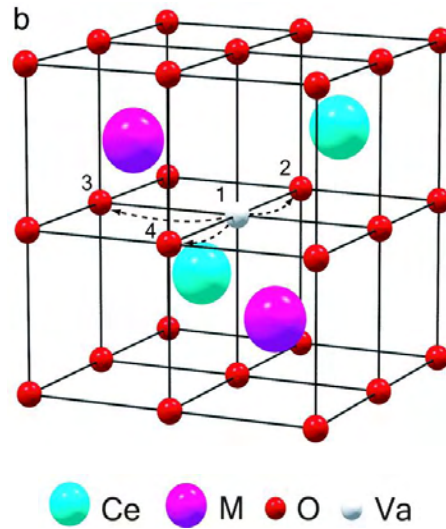
dopado,  $Ce_{1-x}(Ln)_xO_{2-\delta}$ , pertenecen a una familia de compuestos conductores de iones oxígeno, candidatos fuertes como electrolitos en *SOFC* de temperatura intermedia (*IT-SOFC*) (42). Su principal atractivo es que cuentan con una conductividad iónica mayor respecto a la de *YSZ*, especialmente a temperaturas menores, y con un costo de producción menor en comparación con los electrolitos basados en *LSGM* (galato de lantano dopado con estroncio y magnesio) y sus derivados. La ceria pura, en proporciones estequiométricas, posee una celda cúbica tipo fluorita y un grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  en todo el intervalo de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión.

Cuando el  $CeO_2$  es reducido a  $CeO_{2-\delta}$  se forman defectos en forma de  $Ce^{3+}$ , el cual tiene una carga negativa comparada con la red ordinaria. Los principales defectos compensadores en el  $CeO_{2-\delta}$  son las vacancias de oxígeno. Para condiciones de dopaje similares, la conductividad iónica del oxígeno en ceria dopada es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la de la circonita estabilizada con itria. Una ventaja de los sistemas basados en ceria es su actividad, la cual es un resultado de la habilidad del cerio de cambiar parcialmente su estado de oxidación de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  durante la reacción de  $Ce^{4+}O_2$  a  $Ce_{1-x}^{4+}Ce_x^{3+}O_{2-x/2}$  (43). La sustitución parcial de  $Ce^{4+}$  por iones divalentes o trivalentes de tierras raras produce una gran densidad de vacancias de oxígeno en el arreglo cristalino de la ceria, mejorando la conductividad iónica de estos materiales (44).

La conductividad iónica de la ceria dopada se ve influenciada en gran medida por la concentración de los dopantes. Se esperaría que la conductividad iónica aumentase proporcionalmente con la concentración de dopantes, sin embargo, la concentración de cationes dopantes correspondientes a la máxima conductividad se encuentra entre 10 y 20% aproximadamente, que es mucho menor que la solubilidad de los dopantes en ceria (45). Se piensa que este límite de concentración de dopante efectiva se puede atribuir a la formación de cúmulos o aglomerados de cationes dopantes y sus vacancias de oxígeno asociadas. Al incrementar la concentración del dopante la densidad de los aglomerados aumenta, disminuyendo la conductividad. Las mejores conductividades iónicas para la familia de electrolitos



basados en ceria dopada con tierras raras aliovalentes se alcanzan cuando  $x= 0.10-0.20$  (46).



**Figura 2.15.** Generación de vacancias de oxígeno,  $Va$ , en la matriz de ceria, donde  $M$  es la tierra rara dopante.

Aunado al efecto de la concentración del dopante, el tamaño de grano también influye en la conductividad. Como en todos los electrolitos cerámicos, las fronteras de grano bloquean parcialmente el transporte iónico a través de ellas. Esto ocasiona una contribución adicional a la resistencia total del material y es proporcional a la cantidad de impurezas segregadas en las fronteras de grano y, por lo tanto, es muy variable de una fuente a otra. Los principales problemas de utilizar ceria dopada como electrolito sólido se originan debido a la reducción parcial de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  bajo las condiciones reductoras en el ánodo a altas temperaturas (47). El efecto de la expansión de la red sobre la integridad mecánica del electrolito depende de la geometría de la celda y de la forma en que la ceria es soportada. La alta conductividad iónica, comparada con electrolitos de YSZ, a menor temperatura, aunado a los problemas de reducción a altas temperaturas, hace que los electrolitos de ceria sean viables únicamente para temperaturas intermedias (48).

La conductividad de la ceria dopada depende en gran medida del tipo de dopante y la ceria dopada con samario (SDC) es la que muestra la mayor conductividad (49).

Generalmente es reconocido que la conductividad iónica de la ceria dopada con tierras raras puede ser correlacionada con el radio iónico de los dopantes; sin embargo, algunas interpretaciones reportadas en la literatura (50) (51) (52) no parecen explicar los hechos experimentales.

Una interpretación, propone que si el radio iónico del dopante es similar al del átomo a reemplazar, se favorece la conductividad. No obstante, la conductividad iónica de la ceria dopada con itrio (*YDC*) es menor que la de la ceria dopada con gadolinio (*GDC*) y que la *SDC*; aunque el radio iónico del  $Y^{3+}$  (1.019 Å) se acerca más al del  $Ce^{4+}$  (0.97 Å) que el  $Gd^{3+}$  (1.053 Å) o el  $Sm^{3+}$  (1.079 Å) (53).

Otra explicación (52) se basa en el radio iónico crítico ( $r_c$ ) del dopante, que es el radio iónico ideal que un dopante debería tener para conservar los parámetros de red de la ceria pura,  $CeO_2$ . El  $r_c$  para un dopante trivalente en ceria pura es de 1.038 Å, y de nuevo falla en explicar por qué la *SDC* presenta la mayor conductividad iónica, puesto que el radio de  $Y^{3+}$  es más cercano a  $r_c$  que el del  $Sm^{3+}$ .

Ambas interpretaciones se basan en las distorsiones globales de la red cristalina para explicar la conductividad, sin embargo, estudios realizados en el efecto de la estructura local de la ceria dopada sobre la conductividad indican que la deformación de la red durante el movimiento de los iones  $O^{2-}$  también es un factor importante para la conducción iónica en ceria dopada (54) (49).

#### **2.4.3.4 Efecto de los codopantes.**

La adición de *codopantes* a la matriz de ceria es una estrategia utilizada para mejorar la conductividad iónica y minimizar la energía de activación. Muchos resultados controversiales sobre codopaje han sido publicados. Por ejemplo, Herle et al. (55) encontraron que el codopaje de ceria con 3, 5 o 10 dopantes presentaba conductividades iónicas considerablemente superiores (en un 10-30%) que los mejores materiales con un solo dopante; mientras que Yoshida et al. (54) (49) encontraron que la ceria dopada doblemente con  $La^{3+}$  e  $Y^{3+}$  no presentaba efectos sinérgicos en la conductividad iónica. Aunque hace aún falta realizar mucha investigación al respecto, existen diversos estudios que muestran que los materiales

a base de ceria con codopantes se aproximan más al electrolito ideal para una celda de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia (56).

#### 2.4.3.5. Ánodo (21)

La principal función de los electrodos es la de proveer una superficie de reacción entre los gases (combustible u oxidante) y el electrolito, sin que los mismos sean consumidos o corroídos, esto es, deben de permitir que las tres fases, el combustible gaseoso, el electrolito y el electrodo estén en contacto mutuo. El ánodo es el polo donde se lleva a cabo la oxidación del combustible. El hidrógeno gaseoso se distribuye uniformemente sobre la totalidad de la superficie. Posteriormente se oxida de la forma:



Liberando electrones que pueden ser empleados como trabajo eléctrico útil en un circuito externo. Los protones entonces se recombinan con los iones  $O^{2-}$  generados en el cátodo para producir agua,  $H_2O$  de la forma:



Es posible emplear metales como materiales anódicos de *SOFC* debido a las condiciones reductoras del gas. Estos metales no deben ser oxidados puesto que la composición del gas combustible cambia durante la operación de la celda. Usualmente los ánodos son fabricados a partir de mezclas compuestas de material electrolítico (*YSZ*, *GDC*) y óxido de níquel  $NiO$  (el óxido de níquel subsecuentemente es reducido a níquel metálico), que inhibe la sinterización de las partículas metálicas y provee un coeficiente de expansión térmica comparable con el de los demás componentes de la celda. La estructura anódica es fabricada con una porosidad del 20-40% para facilitar el transporte de masas de reactivos y productos.

- Para electrolitos basados en *YSZ* el material anódico de preferencia es  $NiO/YSZ$ .
- Para electrolitos basados en ceria los materiales anódicos de preferencia son el  $NiO/SDC$  y el  $NiO/GDC$ .

#### 2.4.3.6 Cátodo (21)

El cátodo distribuye el oxígeno suministrado hacia la superficie de reacción. El oxígeno adsorbido en la superficie de reacción es reducido a  $O^{2-}$  por los electrones producidos en el ánodo de la forma:



Estos iones, por medio de saltos entre vacancias de oxígeno, viajan a través del electrolito hacia el ánodo.

Debido a las elevadas temperaturas de operación, los únicos materiales catódicos viables son metales nobles u óxidos conductores. El uso de metales nobles es inadecuado debido a su elevado costo y a su insuficiente estabilidad a largo plazo. La elección del material catódico depende del electrolito cerámico, el intervalo de temperaturas de operación, el diseño electroquímico de la celda y los métodos de fabricación de los cerámicos utilizados. Los materiales tipo perovskita, basados en manganita de lantano-estroncio  $LaSrMnO_3$  (*LSM*) y manganita de lantano-calcio  $LaCaMnO_3$  (*LCM*), presentan excelentes coeficientes de expansión térmica para electrolitos basados en *YSZ* y proveen buen desempeño para temperaturas de operación superiores a  $800^\circ\text{C}$ . Para temperaturas de operación menores ( $600-800^\circ\text{C}$ ), existe una mayor variedad de materiales cerámicos tipo perovskita viables tales como:

- Ferrita de lantano-estroncio (*LSF*),  $(LaSr)(Fe)O_3$ .
- Cobaltita de lantano-estroncio (*LSC*),  $(LaSr)CoO_3$ .
- Cobaltita-ferrita de lantano-estroncio (*LSCF*),  $(LaSr)(CoFe)O_3$ .
- Manganita-ferrita de lantano-estroncio (*LSMF*),  $(LaSr)(MnFe)O_3$ .
- Cobaltita de samario-estroncio (*SSC*),  $(SmSr)CoO_3$ .
- Cobaltita-ferrita de lantano-calcio (*LCCF*),  $(LaCa)(CoFe)O_3$ .
- Manganita de praseodimio-estroncio (*PSM*),  $(PrSr)MnO_3$ .
- Manganita-ferrita de praseodimio-estroncio (*PSMF*),  $(PrSr)(MnFe)O_3$ .

Se ha demostrado que la incorporación de material electrolítico en el material catódico mejora el desempeño a temperaturas menores al incrementar el volumen

de sitios activos disponibles para las reacciones electroquímicas. De manera similar al ánodo, el cátodo es una estructura porosa que debe permitir el rápido transporte de masas de reactivos y productos.

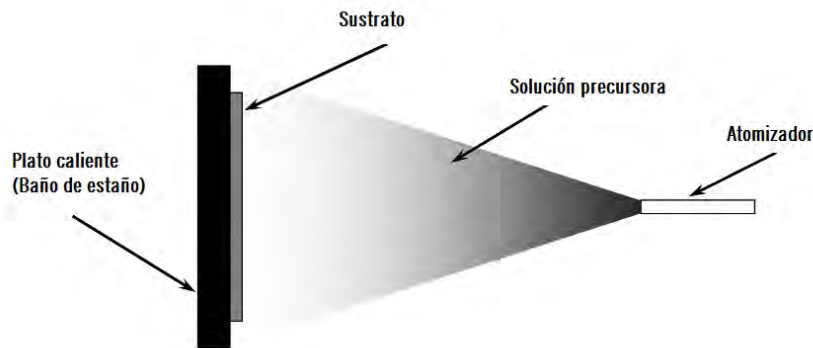
## Capítulo 3. Síntesis y caracterización de películas delgadas obtenidas por rocío pirolítico

### 3.1. Descripción del método de rocío pirolítico (57)

El rocío pirolítico es una técnica empleada para la preparación de recubrimientos cerámicos y polvos, así como películas delgadas y gruesas. El rocío pirolítico es un método simple, asequible y efectivo para producir películas densas o porosas, de alta homogeneidad, con una amplia variedad de aplicaciones en la fabricación de celdas solares, sensores y celdas de combustible de óxidos sólidos.

Los electrolitos sólidos preparados por la técnica de rocío pirolítico son de una calidad superior debido a su naturaleza densa y cristalina que es convertida en una microestructura isotrópica mediante una sinterización del material. Los electrolitos sintetizados por esta técnica pueden ser tan delgados como 100-500 nm, lo que disminuye la resistencia óhmica por un factor de 100 y, consecuentemente, mejora el rendimiento de la celda de combustible (58).

Un sistema de rocío pirolítico consiste de un atomizador, una solución precursora, un calentador de sustratos, un termopar y un controlador de temperatura, **Figura 3.1**. Dependiendo del tipo de atomizador que se emplee, las técnicas de rocío pirolítico se clasifican en electrostática, neumática y ultrasónica. Esta última permite depositar capas de diferentes grosores y con buena homogeneidad sobre superficies de diversas geometrías y tamaños.



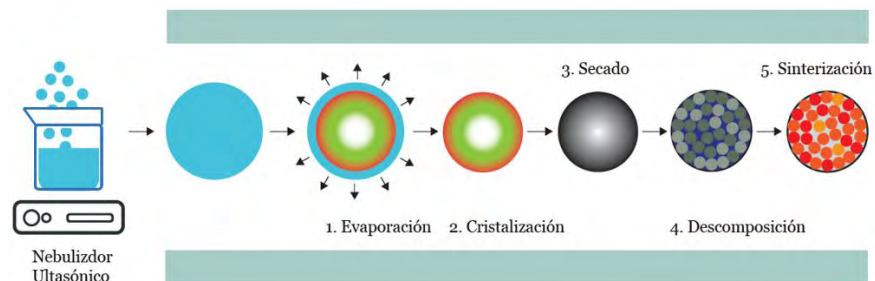
**Figura 3.1.** Esquema de un sistema de rocío pirolítico.

### 3.1.1. Síntesis de películas delgadas por rocío pirolítico (59)

La síntesis de películas delgadas mediante esta técnica involucra rociar una solución de una sal metálica sobre un sustrato caliente. Las gotas de la solución precursora experimentan una descomposición térmica al hacer contacto con el sustrato. Por consecuencia, la película está conformada por varias capas sobrepuestas de la sal metálica, siendo convertidas en óxidos cristalinos sobre el sustrato caliente. La temperatura del sustrato es el parámetro que más influye sobre algunas propiedades de la película como cristalinidad, morfología y textura <sup>[a]</sup> <sup>[c]</sup>. Si la temperatura del sustrato es muy elevada se producen películas de mayor rugosidad y porosidad. Si la temperatura es muy baja, las películas pueden sufrir fracturas. Estudios previos determinaron que la temperatura óptima para obtener películas densas y homogéneas en el sistema del laboratorio NUMACEN es de 450°C.

Como se observa en la **Figura 3.2**, la formación de nanopartículas por rocío pirolítico se puede describir en 5 etapas. Una vez que el nebulizador produce una nubecilla de gotas nanométricas, (1) el solvente se evapora a medida que las gotas se acercan al plato caliente, (2) los precursores comienzan a formar un arreglo cristalino, (3) la mayoría del solvente restante es expulsado del arreglo cristalino, (4) los materiales precursores experimentan descomposición química (formación de

óxidos), (5) el sinterizado provoca que el tamaño de grano aumente y el material adquiere más resistencia.



**Figura 3.2.** Formación de nanopartículas por rocío pirolítico.

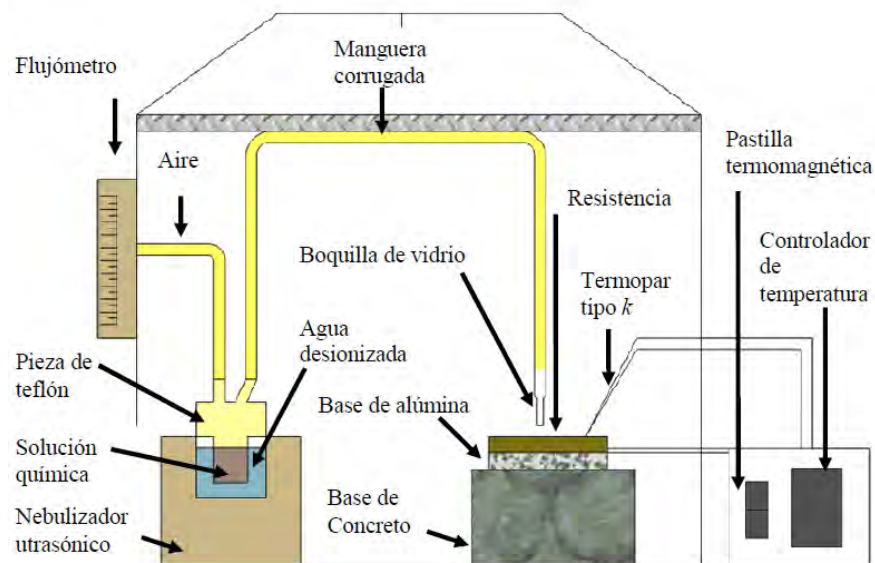
### 3.1.2. Procedimiento experimental

En este trabajo se empleó el método de rocío pirolítico ultrasónico para la síntesis de películas delgadas. Esta técnica es sencilla, de bajo costo que no requiere vacío y que brinda un buen control sobre el depósito y la calidad de las películas. Se utilizó un nebulizador ultrasónico para formar una nube de la solución precursora (partículas del orden de 1 a 5 micrómetros) dirigida hacia un sustrato de vidrio colocado sobre un baño térmico con temperatura controlable para llevar a cabo la descomposición térmica y la formación de películas delgadas cristalinas.

Las películas de  $Ce_x(Yb,Y)_{1-x}O_{2-\delta}$  o bien  $Ce_xYb_{1-x/2}Y_{1-x/2}O_{2-\delta}$ , con  $x = 0, 0.10, 0.20$  y  $0.30$  mol, se sintetizaron en el Laboratorio de Propiedades Físicas y Químicas de Nuevos Materiales Cerámicos Nanoestructurados, NUMACEN, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, con el sistema de rocío pirolítico ultrasónico mostrado en la **Figura 3.3**. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de vidrio de 1 cm x 1 cm, elaborados a partir de portaobjetos para microscopio de la marca Medesa®, previamente limpiados en un baño ultrasónico Fisher Scientific® FS20 durante 20 minutos, en una solución de tricloroetileno. Las soluciones precursoras se prepararon empleando nitrato de cerio (III) hexahidratado,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99%, Aldrich) como matriz así como nitrato de itrio (III) hexahidratado,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.8%, Aldrich) y nitrato de iterbio (III)



pentahidratado,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Aldrich) como dopantes. Los reactivos se disolvieron en 50 mL de una solución 75:25 de agua desionizada y metanol (99.9%, Sigma-Aldrich) a una concentración de 0.04 y 0.1 M. Las soluciones precursoras se colocaron en agitación magnética durante 20 minutos, hasta lograr la completa disolución de los reactivos.



**Figura 3.3.** Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado. (35)

Posteriormente, se vertieron 40 mL de solución precursora en un recipiente de polietileno de alta densidad el cual se colocó dentro de un nebulizador ultrasónico Yuehua® WH-802. Se empleó un flujómetro de la marca Cole-Parmer® TMR1- 010098. Se utilizó una manguera corrugada de plástico para conectar el nebulizador con una boquilla de vidrio que se encuentra sujeta a un tren móvil automatizado. La boquilla se ajusta a una altura de 2 cm sobre el sustrato que reposa sobre un baño de estaño a 450°C. Con el equipo automatizado se realiza el depósito a razón de 11 barridas por minuto, durante 40 minutos, empleando un flujo de 120 mL/min. Una vez finalizado el depósito, se retiran los sustratos del baño de estaño y se dejan enfriar varias horas hasta temperatura ambiente para evitar que se produzcan fracturas por choque térmico, tanto en la película como en el sustrato.

A continuación se realiza un tratamiento térmico a la muestra en una mufla Carbolite® RHF 1600 a 500°C, durante 8 horas, con la finalidad de completar el sinterizado de la película delgada y lograr la evaporación de residuos orgánicos y vapor de agua. Una vez finalizado el tratamiento térmico, se colocan las muestras en bolsas de plástico herméticas dentro de una campana seca y se etiquetan para su posterior análisis.

### **3.2. Caracterización estructural**

La caracterización estructural permite determinar no sólo las fases presentes en el material, sino también identificar su estructura cristalina, calcular aproximadamente el tamaño de cristal, obtener la orientación de los planos cristalinos y calcular las distancias interplanares.

#### **3.2.1. Difracción de rayos X (XRD) (60)**

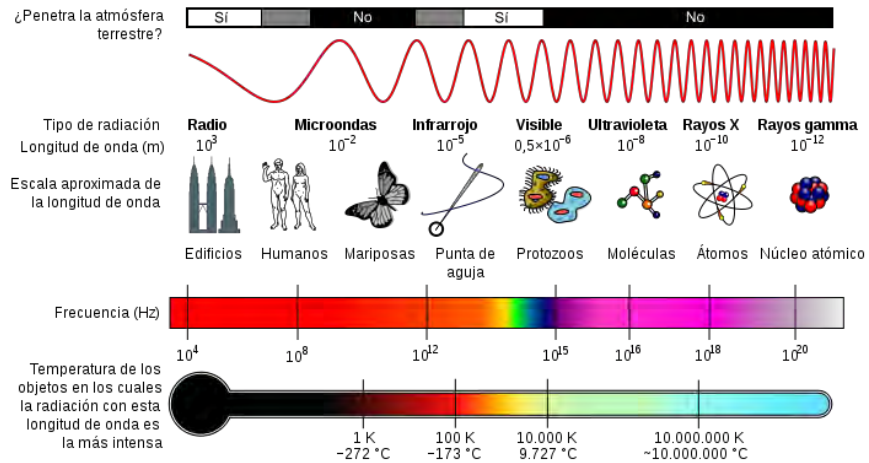
La difracción de rayos X es una técnica que permite estudiar la estructura de la materia a detalle. Los orígenes de esta técnica se remontan al año de 1912, cuando el físico alemán Max von Laue descubrió que los rayos X eran difractados por los materiales sólidos cristalinos, figura de forma muy semejante a como la luz visible es difractada por una rejilla de difracción, **Figura 3.4**. También encontró que este haz difractado, patrón de difracción, permitía determinar la estructura del cristal. Hoy en día esta técnica se emplea en una variedad de aplicaciones como son: caracterización estructural, estudios de equilibrio de fases, determinación de tamaño de cristalito, determinación de la orientación de un cristal o el conjunto de orientaciones en un agregado policristalino, entre otras.



**Figura 3.4.** Un haz de láser es difractado utilizando una rejilla de difracción.

### 3.2.1.1. Radiación electromagnética

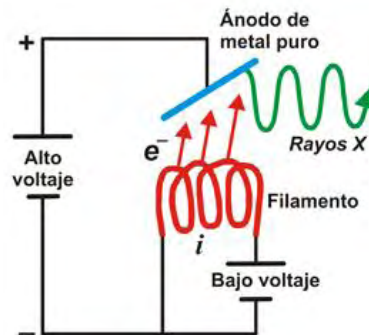
Los rayos X son radiación electromagnética, de la misma naturaleza que la luz visible pero con longitud de onda mucho menor, del orden de  $10^{-8}$  cm. Los rayos X viajan en una línea recta y pueden sensibilizar el papel fotográfico; son mucho más penetrantes que la luz visible y pueden atravesar el cuerpo humano, madera, placas de metal y otros objetos "opacos". Es por esto que las primeras aplicaciones de los rayos X fueron en el campo de la medicina. La *radiología*, como se llamó a esta ciencia, usualmente está limitada por su capacidad de resolución de detalle interno, alrededor de  $10^{-1}$  cm; sin embargo, la difracción de rayos X permite resolver estructuras del orden de  $10^{-8}$  cm. La unidad de medición empleada en la región de rayos X es el Ångstrom (Å), equivalente a  $10^{-10}$  m. Los rayos X empleados en DRX poseen longitudes de onda en el intervalo 0.5 - 2.5 Å, mientras que la longitud de onda de la luz visible es del orden de 6000 Å, **Figura 3.5**. Las distancias interplanares en un sólido cristalino se encuentran en el orden de los Ångstrom, por lo que la radiación de rayos X es apropiada para estudiar estos sistemas cristalinos.



**Figura 3.5.** Espectro electromagnético. La longitud de onda de los rayos X, del orden de  $10^{-10}$  m, se encuentra entre la luz ultravioleta y los rayos gamma.

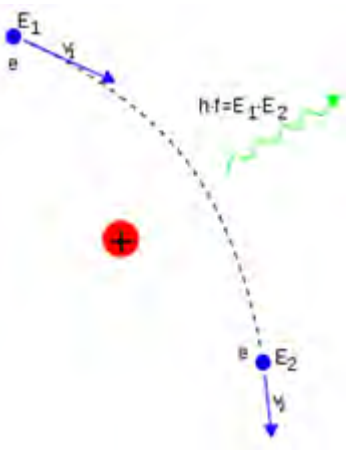
### 3.2.1.2. Producción de rayos X

La producción de rayos X se ilustra en la **Figura 3.6**. Un haz de electrones de alta energía se hace incidir en un blanco metálico colocado en el ánodo (polo positivo) del tubo de rayos X, si el haz es suficientemente energético, éste puede penetrar las capas electrónicas internas (*K*) de los átomos del blanco, ocasionando que algunos electrones pasen a niveles de superiores de energía, dejando el átomo en un estado excitado. El átomo excitado es muy inestable y, casi inmediatamente, ocurre una transición electrónica de las capas vecinas (*L*, *M*, *N*) hacia una vacancia que permita al átomo volver a su estado basal, por ejemplo  $L \rightarrow K$  o  $M \rightarrow K$ . Estas transiciones electrónicas suceden en un intervalo de tiempo del orden de  $10^{-9}$  segundos.



**Figura 3.6.** Mecanismo de generación de rayos X, simplificado.

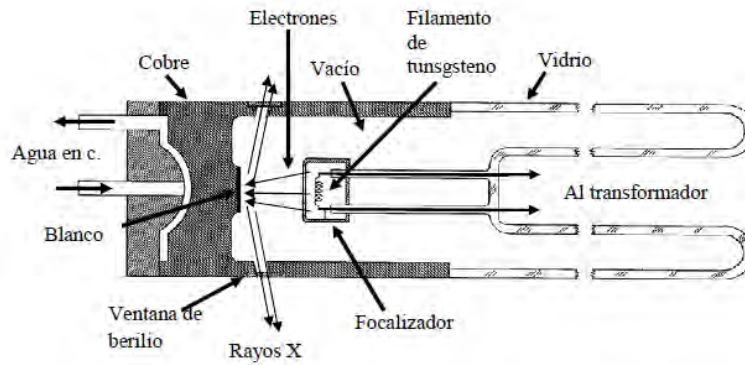
Para que ocurra el fenómeno de producción de rayos X, los electrones incidentes deben ser acelerados, entre el ánodo y el cátodo del tubo de rayos X, por una diferencia de potencial arriba de cierto límite, conocido como potencial de excitación; de otra manera no generarán rayos X. Los electrones emitidos por el filamento son fuertemente acelerados hacia el ánodo, pero en su camino a éste, se produce el efecto de radiación de frenado, o *Bremsstrahlung*, a causa de la colisión del electrón con una partícula cargada que se encuentra libre, como por ejemplo, en un núcleo atómico, **Figura 3.7.**



**Figura 3.7.** Radiación de frenado, *hf*, o *Bremsstrahlung*.

De la misma forma, se genera también *radiación característica*, con una longitud de onda determinada la cual depende del material del ánodo. Al chocar los electrones con una placa de cierto metal, cobre o cobalto principalmente, su energía es transmitida a ciertos electrones en los átomos de la placa, que se transfieren a ciertos estados excitados, que después de unos instantes regresan a su estado basal. Esta energía excedente produce los rayos X característicos del elemento que conforma la placa metálica. Estos rayos X radian en todas las direcciones, saliendo al exterior del tubo a través de una ventana de berilio hacia la muestra y, después

de ser difractados, las interferencias constructivas se integran para formar el patrón de difracción característico del material. Solamente alrededor del 1% de la energía cinética de los electrones se transforma en rayos X; la mayor parte de la energía cinética es convertida en calor, por lo que el ánodo debe de estar en contacto con un sistema de enfriamiento por agua, **Figura 3.8.**



**Figura 3.8.** Esquema de un tubo de rayos X.

Puesto que las transiciones ocurrirán de estados de mayor a menor energía, la diferencia de energía,  $\Delta E$ , será emitida en forma de *cuantos* de energía. La frecuencia asociada a la radiación emitida puede expresarse como:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} , \quad \text{Ec. 3.1}$$

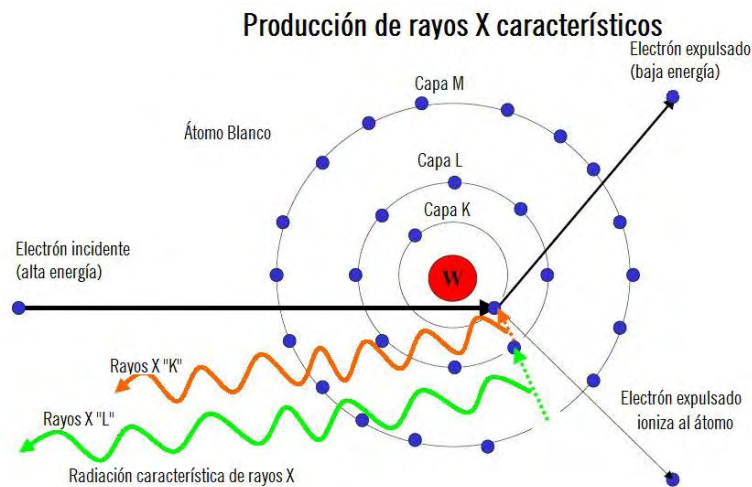
donde  $h$  es la constante de Planck. Por otra parte, la velocidad de una onda electromagnética viene dada por :

$$c = \nu \lambda , \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3.00 \times 10^8$  m/s) y  $\lambda$  la longitud de onda. Por lo tanto a partir de las dos ecuaciones anteriores se puede construir la siguiente expresión:

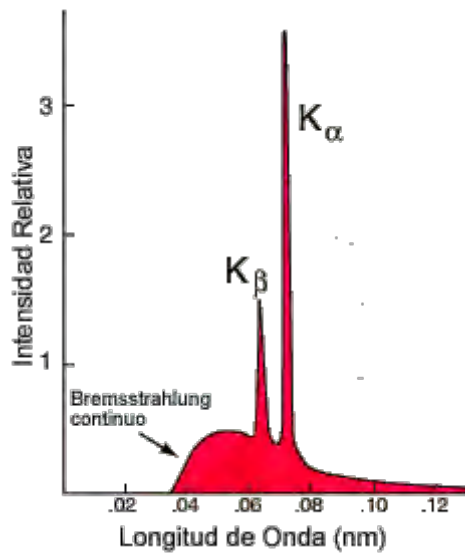
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} . \quad \text{Ec. 3.3}$$

Esta relación muestra que si  $\Delta E$  aumenta,  $\lambda$  disminuye. Para las transiciones  $M \rightarrow K$ ,  $L_{III} \rightarrow K$  y  $L_{II} \rightarrow K$ , la radiación se conoce como  $K_{\beta}$ ,  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , respectivamente. La longitud de onda de  $K_{\beta}$ ,  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  dependen del metal que se esté usando como blanco y se les conoce como longitudes de onda característica. Las longitudes de onda que se producen de transiciones en las capas  $K$  y  $L$  son del orden de  $10^{-8}$ - $10^{-12}$  m, **Figura 3.9.**



**Figura 3.9.** Producción de rayos X,  $K$  y  $L$  característicos.

En todos los casos se cumple que las intensidades siguen la relación  $I_{K_{\beta}} < I_{K_{\alpha 1}} < I_{K_{\alpha 2}}$ . Esto quiere decir que las transiciones más favorecidas son las de tipo  $L \rightarrow K$ . Sin embargo, las transiciones del tipo  $M \rightarrow K$  tienen una energía asociada,  $\Delta E$ , mayor que las tipo  $L \rightarrow K$ , esto es, liberan una mayor cantidad de energía. Esto implica que  $K_{\beta}$  posee una longitud de onda más corta que  $K_{\alpha 1}$  o que  $K_{\alpha 2}$ . Para todos los elementos usados como blanco, el pico  $K_{\beta}$  es aproximadamente la mitad de alto que el correspondiente a  $K_{\alpha 2}$ , y un cuarto de  $K_{\alpha 1}$ , lo cual indica que, en efecto, las transiciones  $M \rightarrow K$  deben ser menos frecuentes que las transiciones  $L \rightarrow K$ , **Figura 3.10.**



**Figura 3.10.** Intensidades relativas de las emisiones características  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ .

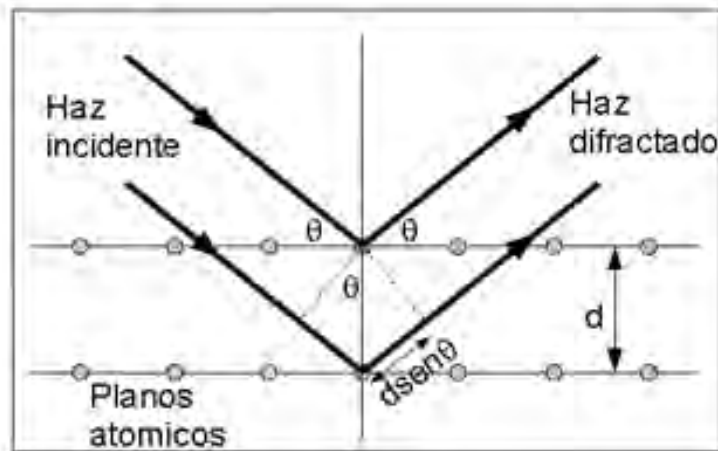
### 3.2.1.3. Patrones de difracción

El fenómeno de difracción se describe con la Ley de Bragg, que muestra las condiciones necesarias para que exista interferencia constructiva entre los rayos X difractados por un cristal y se expresa como:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Ec. 3.4}$$

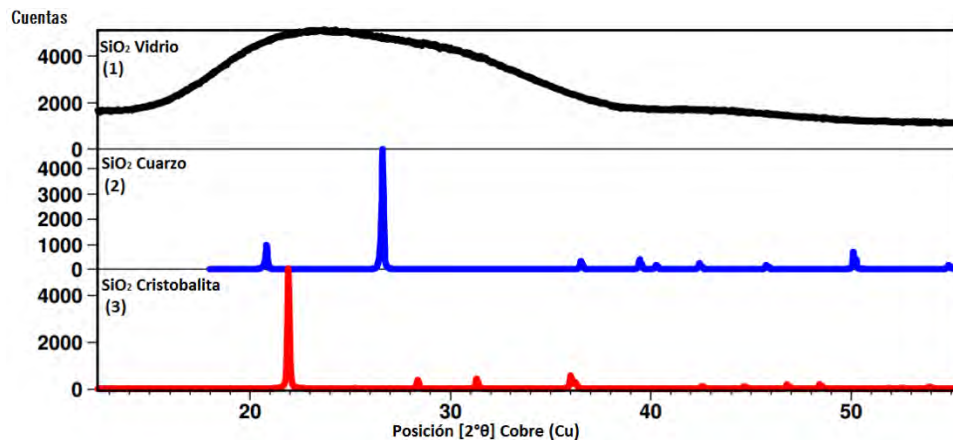
Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar de las familias de planos atómicos y  $n$  es un número entero ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), **Figura 3.11.**





**Figura 3.11.** Distancias interplanares y condiciones para que haya interferencia constructiva.

La dispersión de rayos X por los átomos produce un *patrón de difracción*, que contiene información sobre la estructura del cristal. Los materiales amorfos no poseen un arreglo atómico periódico y no producen un patrón de difracción. En la **Figura 3.12**, se observan tres materiales, con la misma composición ( $\text{SiO}_2$ ) pero con distinta estructura, que producen patrones de difracción distintos.



**Figura 3.12.** Difractogramas de tres polimorfos del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). 1: Vidrio, material amorfo; 2: Cuarzo, estructura cristalina *trigonal*; 3: Cristobalita, estructura cristalina *tetragonal*. (61)

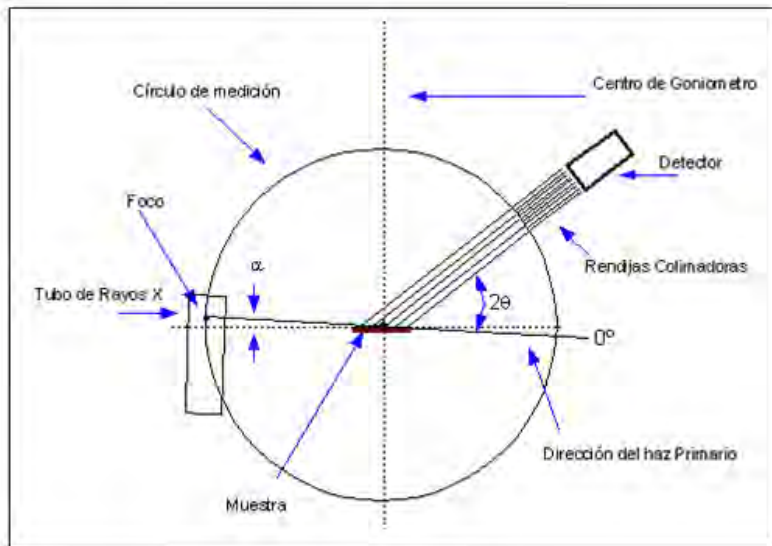
La anchura de los picos en un difractograma depende de la cristalinidad del material, así como del tamaño de los cristalitos. A medida que aumenta el tamaño promedio de los cristales, los picos se hacen más angostos. Esto permite cuantificar el tamaño medio de los cristales de una muestra al medir la anchura de un pico a una altura media (FWHM, *Full Width at Half Maximum*). La ecuación de Scherrer (**Ec 3.5**), que permite calcular el tamaño promedio de cristalito a partir de los datos obtenidos en el difractograma, se expresa como:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde  $D$  es el tamaño promedio del cristal, que siempre debe ser igual o menor al tamaño de grano,  $K$  es un factor adimensional instrumental con un valor típico de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada y  $\theta$  es el ángulo de Bragg de la reflexión analizada.

#### **3.2.1.4. Difracción de rayos X por haz rasante (GI-XRD) (35)**

Una técnica muy utilizada en los últimos años para caracterizar películas delgadas es la difracción de rayos X por haz rasante. En esta modalidad, el ángulo incidente del haz rasante se fija en una posición determinada ( $\alpha = 0.1 - 5^\circ$ ), de forma tal que cubre una gran área de la muestra y sólo interactúa superficialmente con la misma. El detector está situado en el plano horizontal, paralelo a la muestra, para recolectar el haz difractado por los planos de la red cristalina, ubicados de forma casi perpendicular a la superficie, **Figura 3.13**. Esto permite detectar únicamente las señales de rayos X provenientes de las capas superficiales. Aunado a esto, es posible variar el ángulo de incidencia y, por lo tanto, la profundidad de penetración del haz, permitiendo analizar el perfil de niveles y la variación en la composición de muestras formadas por capas.



**Figura 3.13.** Esquema de un arreglo de difracción de rayos X por haz rasante.

Para este trabajo se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima IV con placa de cobre, en modalidad de haz rasante, en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM. Una vez obtenidos los difractogramas, estos se analizaron con el software Match!®, empleando las fichas cristalográficas de la *Crystallographic Open Database*.

### 3.3. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica permite visualizar diversas características nanoestructurales de la muestra, la topografía del material, fronteras de grano, porosidad, rugosidad, homogeneidad, composición y orientaciones relativas de los granos, entre otras propiedades.

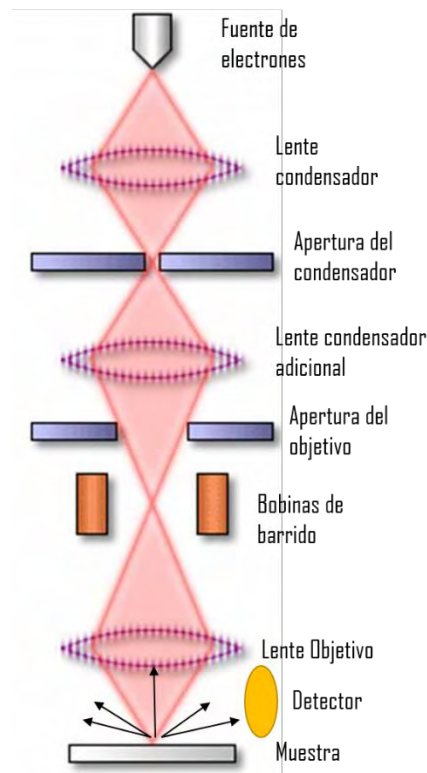
#### 3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (**SEM**) (62) (63) (64)

Para la visualización y análisis de las características morfológicas de las películas nanoestructuradas, se empleó la microscopía electrónica de barrido (**SEM**, *Scanning Electron Microscopy*). En el estudio por **SEM** de la superficie de una

película se puede observar la morfología de los granos, así como su tamaño y una aproximación de la orientación de estos en algunos materiales. También es posible ver la rugosidad y porosidad superficial de la muestra.

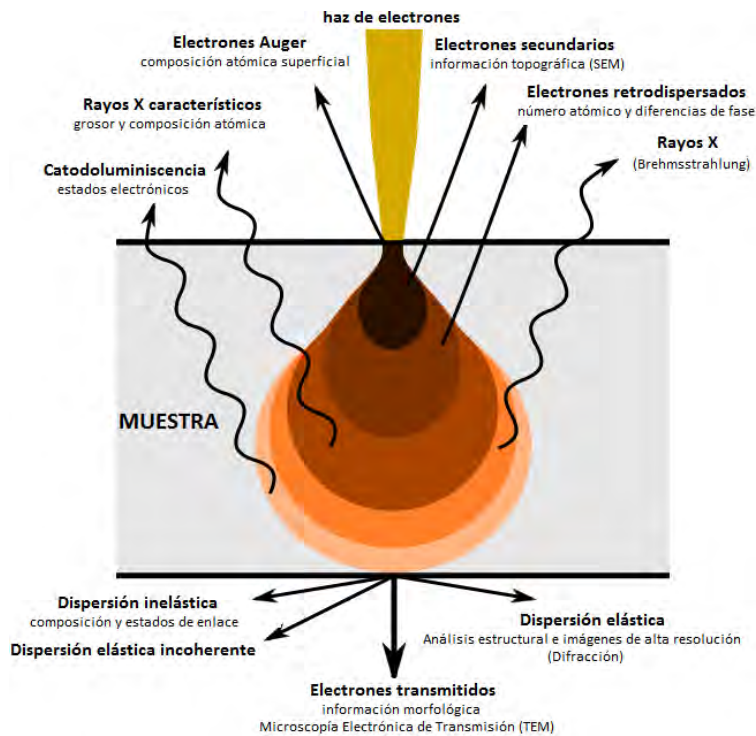
La microscopía electrónica de barrido es una técnica que utiliza un haz de electrones finamente enfocado para producir una imagen tridimensional de alta resolución de la muestra. Un microscopio *SEM* generalmente requiere de una cámara de vacío, ya que el haz de electrones no debe ser obstruido en su camino a la muestra. Los *SEM* pueden alcanzar una resolución mayor a 1 nm y los especímenes pueden ser observados en vacío, alto vacío, en condiciones ambientales y en un amplio intervalo de temperaturas.

Un microscopio electrónico de barrido consiste en una fuente de electrones, lentes electromagnéticas y un detector de electrones, **Figura 3.14**.



**Figura 3.14.** Componentes de un microscopio *SEM*.

Un SEM emplea un haz de electrones, basado en la dualidad de onda-partícula. El haz de electrones es acelerado y enfocado por medio de lentes electromagnéticas. Los electrones, al interactuar con la muestra, ocasionan una variedad de eventos: emisión de electrones secundarios, retrodispersados, transmitidos, dispersión elástica e inelástica, así como producción de rayos X y catodoluminiscencia, **Figura 3.15**. La muestra emite electrones secundarios que son detectados y el número de estos electrones detectados depende de las variaciones en la superficie de la muestra. Al realizar un barrido con el haz y detectando la variación en el número de electrones emitidos, es posible reconstruir la superficie topográfica del espécimen.



**Figura 3.15.** Distintas interacciones haz-muestra en un microscopio electrónico.

Un colector de electrones registra los electrones secundarios, resultantes de la interacción inelástica entre el haz incidente y los electrones de la superficie de menor energía, < 50 eV. Ésta es la señal más recomendada para el análisis morfológico superficial, pues es la de mayor resolución. Por otra parte, si se emplean los electrones retrodispersados se obtienen imágenes con una resolución

menor. La ventaja de esta señal es que es sensible a las variaciones del número atómico,  $Z$ , de los elementos presentes en la muestra; por lo tanto, entre menor sea el  $Z$  de los elementos de una zona de la muestra, más oscura se observará en la imagen en comparación con las zonas de  $Z$  mayor.

En años recientes ha sido posible relacionar las señales energéticas características de la muestra con su composición elemental, permitiendo emplear un código de colores para identificar los componentes de la muestra. La principal ventaja de *SEM* es la posibilidad de experimentar con la muestra en tiempo real, mientras se observa con una resolución muy superior a la del microscopio óptico, y con una profundidad de campo varios órdenes de magnitud mayor. Aunado a esto, la carga del electrón implica que los campos magnéticos y electrostáticos pueden ser visualizados con facilidad.

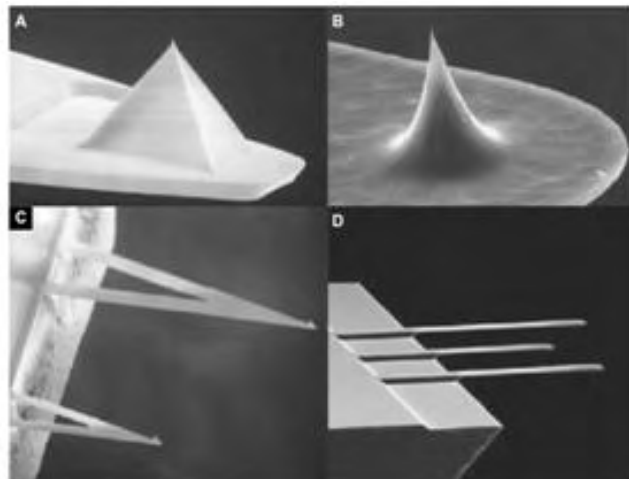
Las muestras para *SEM* pueden ser sólidas de cualquier tamaño, mientras quepan en el portamuestras. Las muestras no-conductoras tienden a cargarse eléctricamente cuando son barridas por el haz de electrones; lo que provoca errores en la imagen. Para obtener imágenes *SEM* de buena calidad, la muestra debe ser eléctricamente conductora (al menos en la superficie) y estar conectada a tierra para prevenir la acumulación de carga electrostática. Una técnica para la preparación de muestras no conductoras es el recubrimiento del espécimen con una fina capa de un material conductor como oro, paladio, iridio, tungsteno, grafito, entre otros. Es posible estudiar muestras no conductoras sin aplicar un recubrimiento metálico empleando *SEM* ambiental (*ESEM*) o *SEM* en modo de operación de bajo voltaje.

### **3.3.2. Microscopia de fuerza atómica (*AFM*) (65) (66)**

La microscopia de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy, AFM*), fue descrita por primera vez en la literatura científica en 1986. Esta técnica surgió como un desarrollo de la microscopia de efecto túnel (*Scanning Tunnel Microscopy, STM*). No obstante, mientras que *STM* sólo es capaz de obtener imágenes de muestras conductoras en el vacío, *AFM* posee la ventaja de poder crear imágenes de alta resolución de muestras en aire y en presencia de líquidos. Desde principios de los

noventas, del siglo pasado, esta técnica se desarrolló rápidamente y muy pronto los primeros microscopios *AFM* comenzaron a comercializarse.

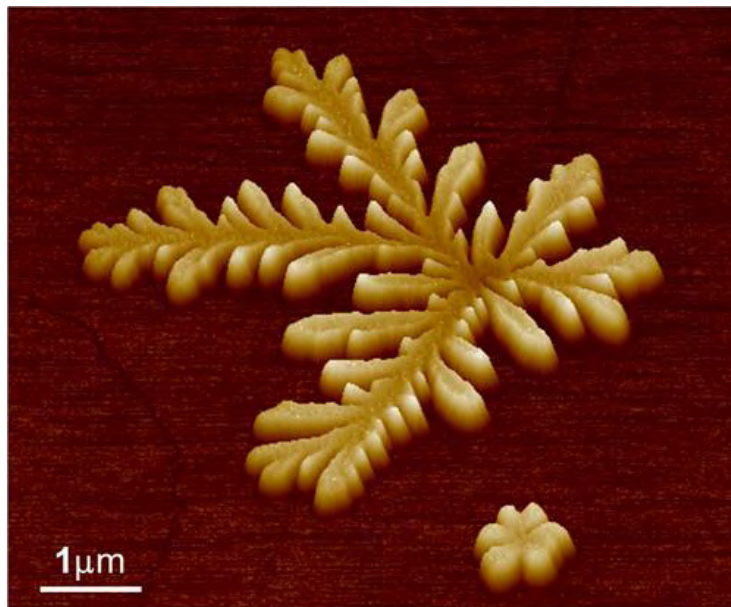
El microscopio *AFM* es un instrumento mecano-óptico cuya característica principal es el uso de una sonda o punta afilada para barrer la muestra, **Figura 3.16**. Las interacciones repulsivas y atractivas entre la sonda y la superficie son registradas para producir una imagen tridimensional de muy alta resolución de la topografía de la muestra, hasta de una escala subnanométrica, dependiendo de la técnica y el afilado de la punta. También, en función del material de la muestra, se puede emplear *AFM* para analizar ciertas propiedades físicas como viscoelasticidad, espesor de la muestra, fricción y dominios eléctricos o magnéticos.



**Figura 3.16.** Imágenes *SEM* de distintos tipos de sondas de *AFM*. A: punta piramidal; B: punta cónica; C: dos cantiléver con forma de V; D: chip con varios cantiléver con forma de viga de distintas longitudes.

Los componentes básicos de un *AFM* son: una punta, un escáner, un detector, un sistema de control electrónico y un sistema de aislamiento de vibraciones. Usualmente la sonda tiene forma de V, con una punta perpendicular muy afilada. Esta punta, hecha de silicio o nitruro de silicio, comúnmente tiene forma de pirámide de base cuadrada o cónica. La superficie de la sonda, opuesta a la punta, tiene un recubrimiento reflejante, usualmente de oro o aluminio. La sonda a su vez se encuentra montada sobre un escáner hecho de un cerámico piezoeléctrico que

permite cambiar la posición de la sonda con relación a la superficie. Este escáner se contrae o expande dependiendo de la cantidad de voltaje que reciba; esta contracción o expansión depende a su vez de la polarización de dicho voltaje. Un haz de láser se hace incidir sobre la superficie de la sonda mientras barre la muestra, la sonda entonces se flexiona desviando la trayectoria del haz. Este cambio en la trayectoria del haz es registrado por un fotodetector y es utilizado para calcular las interacciones entre la sonda y la muestra y reconstruir una imagen de la superficie, **Figura 3.17**.



**Figura 3.17.** “*Aunty Mony’s Candy*” Obra de arte por Shelley Scott y David Melville.  
Imagen AFM de clusters de Sb<sup>4+</sup> creciendo en un sustrato de grafito.



## Capítulo 4: Resultados

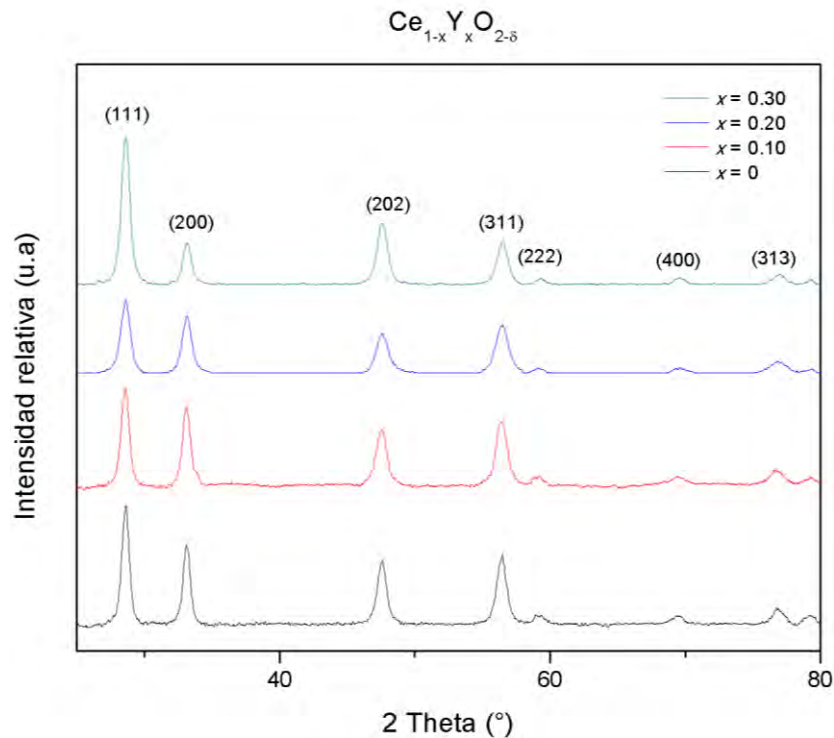
### 4.1 Difracción de rayos X (XRD)

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X en modalidad de haz rasante, empleando un difractómetro Rigaku Ultima IV. Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo de  $15^\circ$  a  $80^\circ$ , en la modalidad  $\theta/2\theta$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y velocidad de  $0.5^\circ/\text{min}$  en tiempos de 2:10 h. Para cada una de las muestras se confirmó una estructura cúbica tipo fluorita, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Para determinar la estructura de los compuestos, se analizaron los rayos X obtenidos por medio del software Match!®, empleando las fichas cristalográficas de la *Crystallographic Open Database*.

Al comparar los desplazamientos de las reflexiones de las distintas composiciones con el difractograma de la matriz de óxido de cerio, es posible determinar si los parámetros de red se ampliaron (desplazamiento hacia la izquierda) o se redujeron (desplazamiento hacia la derecha) en función del tipo y concentración de dopante. Para calcular los parámetros de red se empleó el software CELREF.

#### 4.1.1 Ceria dopada con itrio

El itrio en su estado de oxidación  $3+$  tiene un radio iónico de  $1.15 \text{ \AA}$ , ligeramente mayor que el radio iónico del cerio  $4+$ , de  $0.97 \text{ \AA}$  (67). Al ser mayor, el radio iónico del dopante, se esperaría que los parámetros de red se ampliaran conforme la concentración de dopante aumentase. A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para los compuestos dopados con itrio, **Figura 4.1**.



**Figura 4.1-** Difractogramas de la familia  $Ce_xY_{1-x}O_{2-\delta}$ , sintetizados a 450°C con tratamiento térmico adicional a 500°C.

Se puede observar que los compuestos obtenidos presentan una sola fase. La composición correspondiente al  $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$  presenta un incremento en las intensidades relativas de las reflexiones (111) y (202), lo que indica orientaciones preferenciales en la estructura cristalina.

Tomando como referencia el difractograma de la matriz de óxido de cerio sin dopar ( $x=0$ ), se midieron los desplazamientos de la reflexión (111), **Tabla 4.1**. Se esperaría que los parámetros de red aumentasen con la adición de  $Y^{3+}$ , debido a su radio iónico mayor que el  $Ce^{4+}$ , sin embargo, se observa que las dimensiones de la celda se mantienen sin cambio aparente. Un estudio de *XRD* más minucioso, con adición de un estándar y mayores tiempos de obtención permitiría determinar con mayor precisión la naturaleza de los cambios en los parámetros de red.

**Tabla 4.1-** Desplazamientos en 2 Theta de la reflexión (111) y parámetros de red calculados con CELREF para la familia  $Ce_xY_{1-x}O_{2-\delta}$ .

Compuesto	Reflexión (111)	Parámetro de red [Å]
CeO <sub>2</sub>	28.598°	5.4037
Ce <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub>	28.567°	5.4069
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub>	28.595°	5.3993
Ce <sub>0.7</sub> Y <sub>0.3</sub> O <sub>2-δ</sub>	28.607°	5.3989

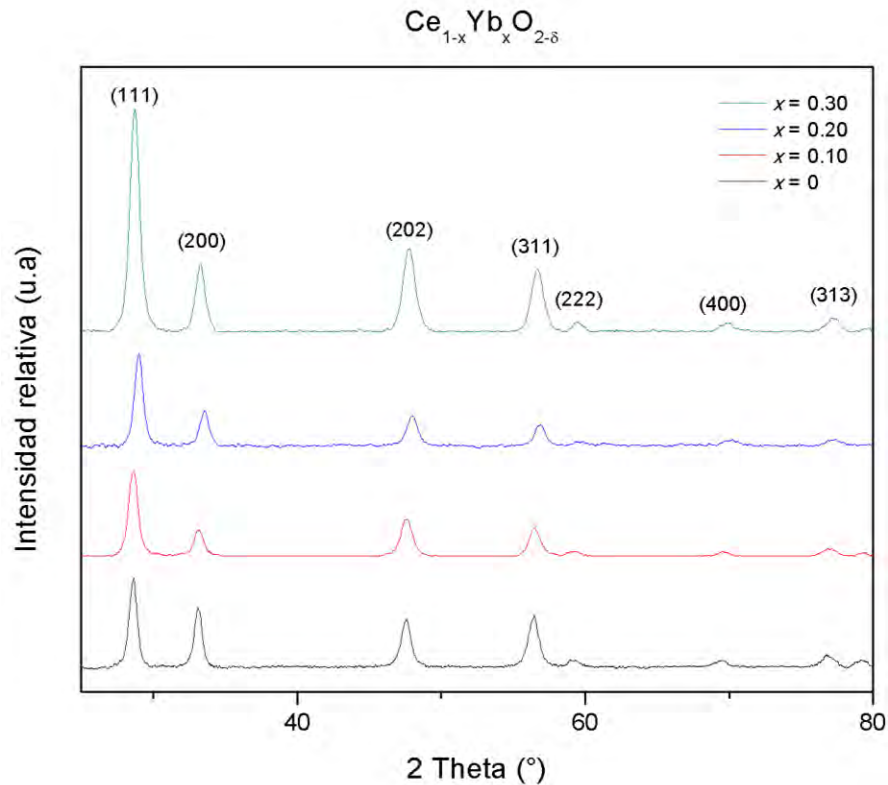
#### 4.1.2 Ceria dopada con iterbio

El radio iónico del iterbio 3+ es de 0.86 Å, menor que el del cerio 4+, de 0.97 Å. Al sustituir los átomos de cerio por átomos de iterbio se esperaría que los parámetros de red decrecieran. Como se observa en la **Figura 4.2.**, en efecto, las reflexiones se desplazaron hacia la derecha, lo que indica una disminución del parámetro de red respecto a la matriz de óxido de cerio sin dopar. Este desplazamiento alcanza un máximo cuando la concentración de iterbio corresponde al 20%. Sin embargo cuando la concentración de iterbio corresponde al 30%, disminuye. Esto posiblemente debido a competencia entre los átomos de Yb<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup>, donde el Ce<sup>4+</sup> comienza a desplazar al Yb<sup>3+</sup> a partir de cierta concentración de dopante.

Tomando como referencia el difractograma de la matriz de óxido de cerio sin dopar, se midieron los desplazamientos de la reflexión (111), **Tabla 4.2.**

**Tabla 4.2.** Desplazamientos en 2 Theta de la reflexión (111) y parámetros de red calculados con CELREF para la familia  $Ce_xYb_{1-x}O_{2-\delta}$ .

Compuesto	Reflexión (111)	Parámetro de red [Å]
CeO <sub>2</sub>	28.598°	5.4037
Ce <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub>	28.608°	5.4014
Ce <sub>0.8</sub> Yb <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub>	28.988°	5.3637
Ce <sub>0.7</sub> Yb <sub>0.3</sub> O <sub>2-δ</sub>	28.712°	5.3802

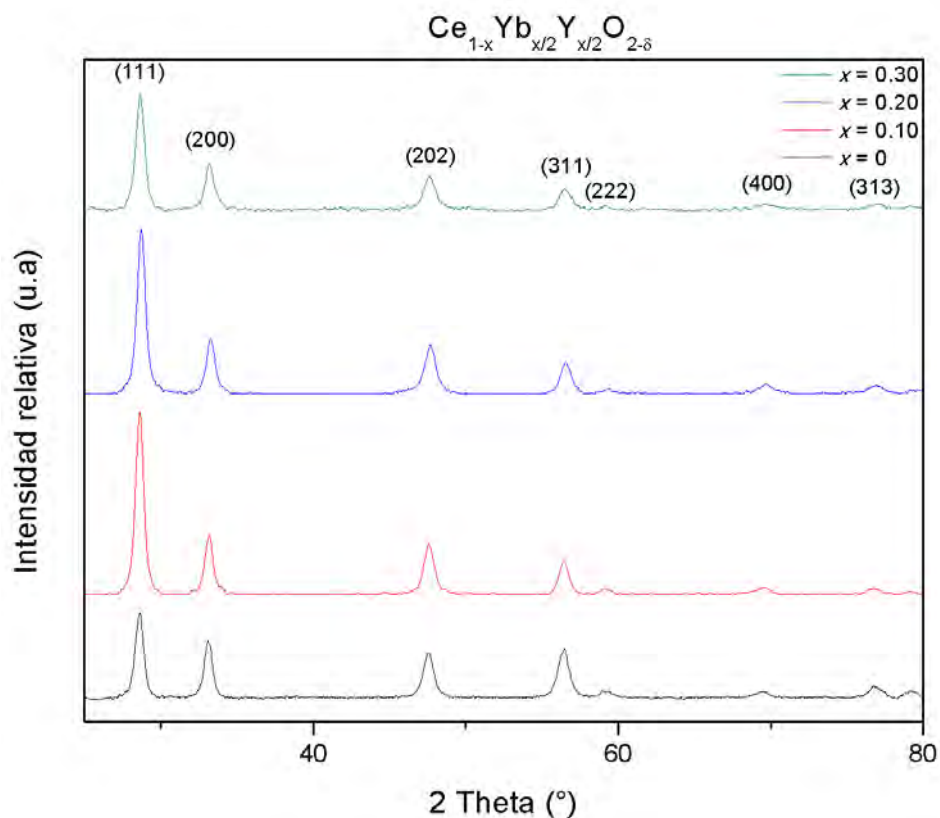


**Figura 4.2-** Difractogramas de la familia  $\text{Ce}_x\text{Yb}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ , sintetizados a  $450^\circ\text{C}$  con tratamiento térmico adicional a  $500^\circ\text{C}$ .

Se observa una mayor intensidad, relativa al óxido de cerio puro, en las reflexiones (111) y (202) lo que indica que existen orientaciones preferenciales en todos los compuestos dopados.

#### 4.1.3 Ceria dopada con iterbio e itrio

Finalmente se estudió el efecto de la adición de codopantes en la estructura cristalina de la matriz de ceria. Se observa en la **Figura 4.3**, que las reflexiones de los compuestos dopados se han desplazado ligeramente hacia la derecha, disminuyendo su parámetro de red.



**Figura 4.3-** Difractogramas de la familia  $Ce_xYb_{1-x/2}Y_{1-x/2}O_{2-\delta}$ , sintetizados a 450°C con tratamiento térmico adicional a 500°C.

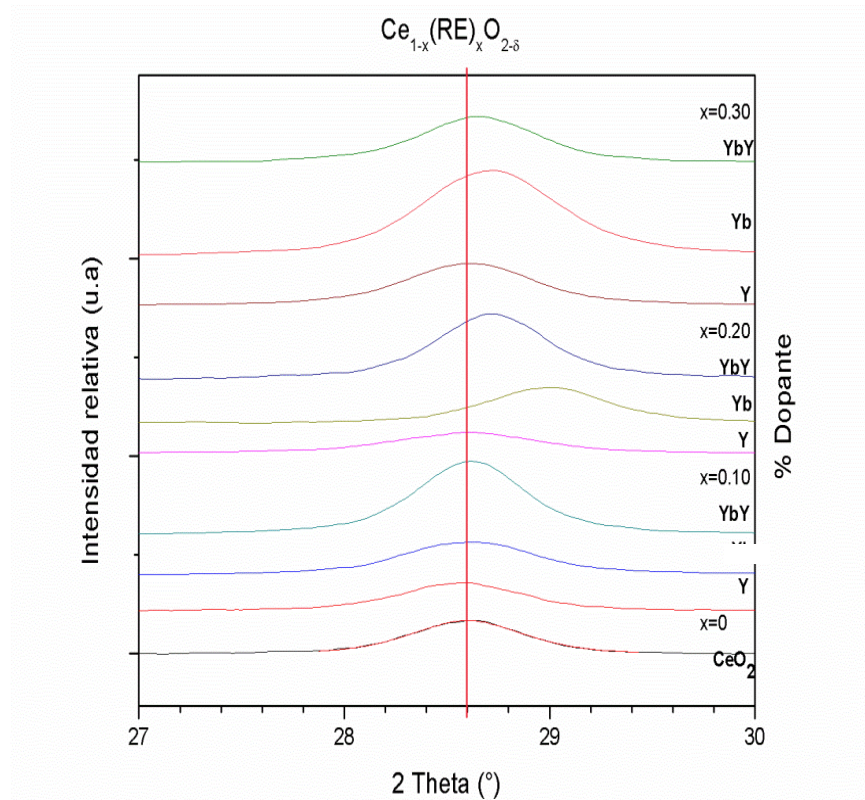
Tomando como referencia el difractograma de la matriz de óxido de cerio sin dopar, se midieron los desplazamientos de la reflexión (111), **Tabla 4.3**. Se puede observar de nueva cuenta, que el mayor cambio en los parámetro de red ocurre cuando la concentración de dopante corresponde al 20%.

**Tabla 4.3-** Desplazamientos en 2 Theta de la reflexión (111) y parámetros de red calculados con CELREF para la familia  $Ce_xYb_{1-x/2}Y_{1-x/2}O_{2-\delta}$ .

Compuesto	Reflexión (111)	Parámetro de red [Å]
$CeO_2$	28.598°	5.4037
$Ce_{0.9}Yb_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$	28.613°	5.4018
$Ce_{0.8}Yb_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	28.719°	5.4033
$Ce_{0.7}Yb_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$	28.652°	5.4051

#### 4.1.4. Discusión

En la **Figura 4.4**, se puede observar un acercamiento de las reflexiones (111) y cómo éstas se desplazan en función de la concentración de dopante adicionada.



**Figura 4.4.-** Detalle de la reflexión (111) para la familia de compuestos  $Ce_{1-x}(RE)_xO_{2-d}$ , donde RE es el dopante adicionado.

En la **Tabla 4.4**, se presentan los desplazamientos relativos de todas las composiciones respecto a la matriz de óxido de cerio. Se observa que el compuesto con 20% de Yb presenta el mayor desplazamiento hacia la derecha, esto es, la mayor contracción en el parámetro de red. La inserción de únicamente itrio en la matriz de ceria no parece alterar de forma significativa los parámetros de red. Sin embargo, al comparar los desplazamientos de las composiciones dopadas con itrio e iterbio con las composiciones dopadas únicamente con iterbio, se puede apreciar la contribución del itrio, ya que los parámetros de red no crecen tanto cuando existen ambos dopantes como cuando sólo se inserta iterbio.

**Tabla 4.4-**Desplazamientos en 2 Theta de la Reflexión 1

<i>X mol</i>	0	0.10	0.20	0.30
Sin dopante	28.598°			
Y		-0.031°	-0.003°	+0.009°
Yb		+0.01°	<b>+0.390°</b>	+0.114°
YbY		+0.015°	+0.121°	+0.054°

Empleando la *anchura a media altura (FWHM*, del inglés Full Width at Half Maximum) de las reflexiones (111) correspondientes a cada composición en la ecuación de Scherrer (**Ec. 3.5**), se determinaron los siguientes tamaños promedio de cristalito, **Tabla 4.5**.

**Tabla 4.5.** Tamaño promedio de cristalito [nm] estimado con la ecuación de *Scherrer*.

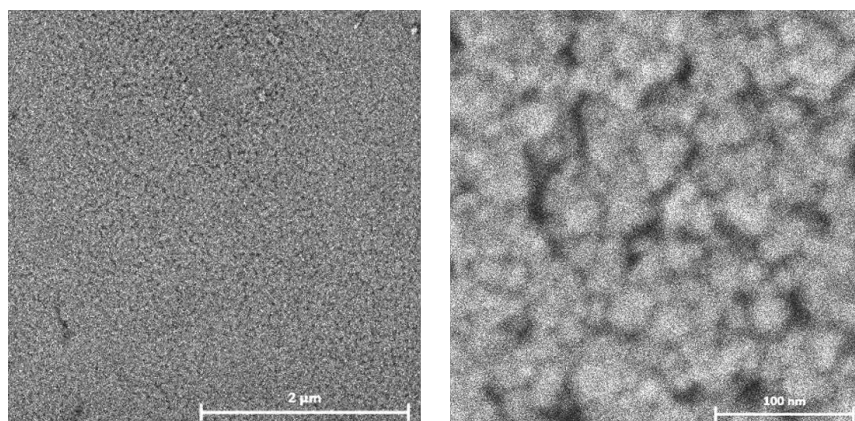
<i>X mol</i>	0	0.10	0.20	0.30
Sin dopante	13.22			
Y		12.29	10.38	11.63
Yb		11.38	12.29	10.77
YbY		13.61	13.32	12.56

## 4.2. Microscopía electrónica de barrido (*SEM*)

En este trabajo se empleó la microscopía electrónica de barrido (*SEM*) para el análisis morfológico superficial de las películas sintetizadas. A continuación se presentan las micrografías obtenidas para cada composición a 10 000 X y 100 000 X o 200 000 X respectivamente.

### 4.2.1. Óxido de cerio

En la **Figura 4.5** se observa una superficie homogénea con algunas imperfecciones. En la ampliación se pueden observar granos de forma y tamaño similares y cierta porosidad en la superficie.



**Figura 4.5.** Micrografías *SEM* de  $\text{CeO}_2$ , depositado sobre sustrato de vidrio a  $450^\circ\text{C}$  y sinterizado a  $500^\circ\text{C}$  por 8h.



#### **4.2.2. Ceria dopada con itrio**

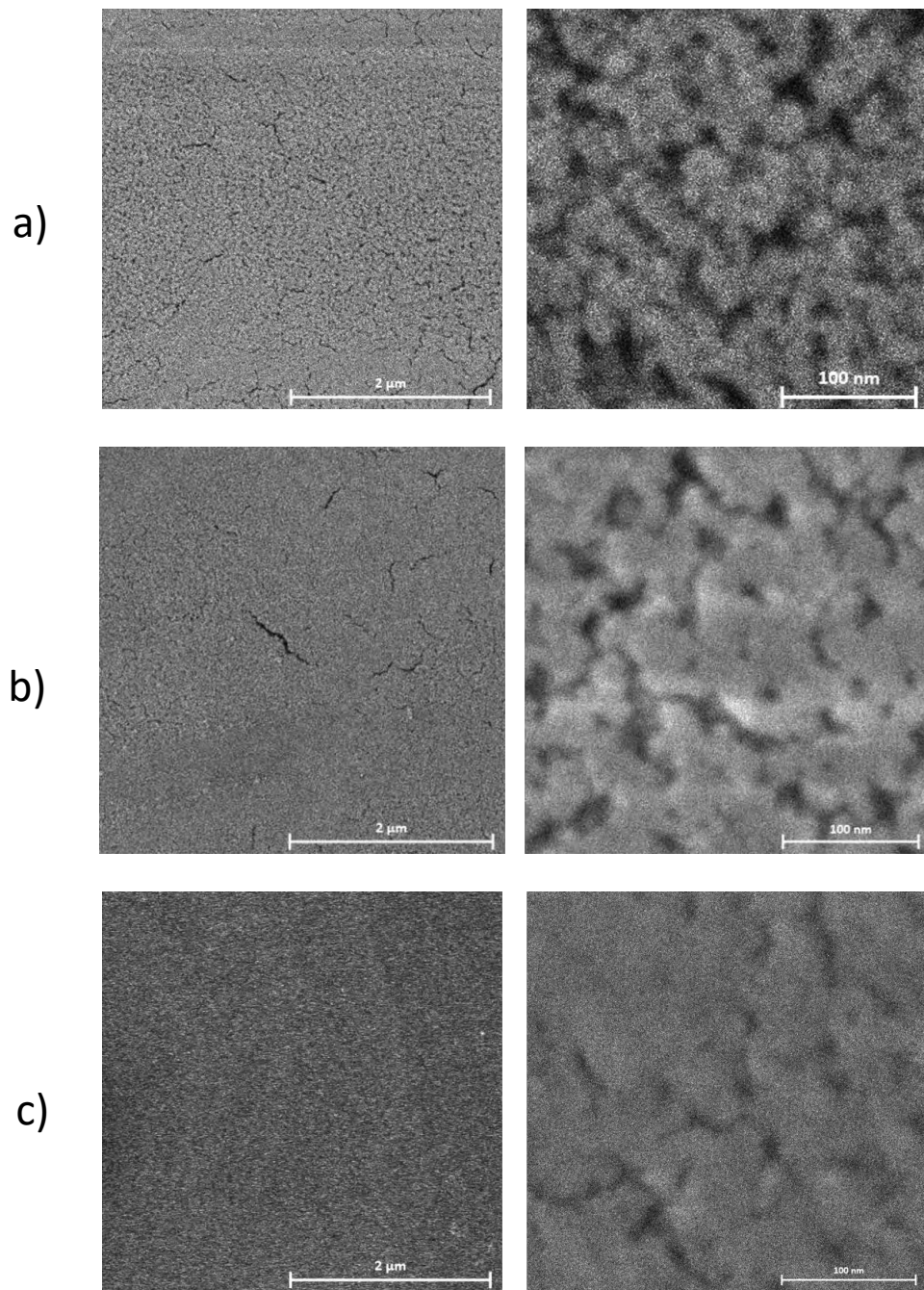
En la **Figura 4.6** se muestran las superficies de los compuestos dopados con itrio. Se observa buena adhesión y algunas imperfecciones. La superficie más densa y homogénea corresponde a la muestra (c).

#### **4.2.3. Ceria dopada con iterbio**

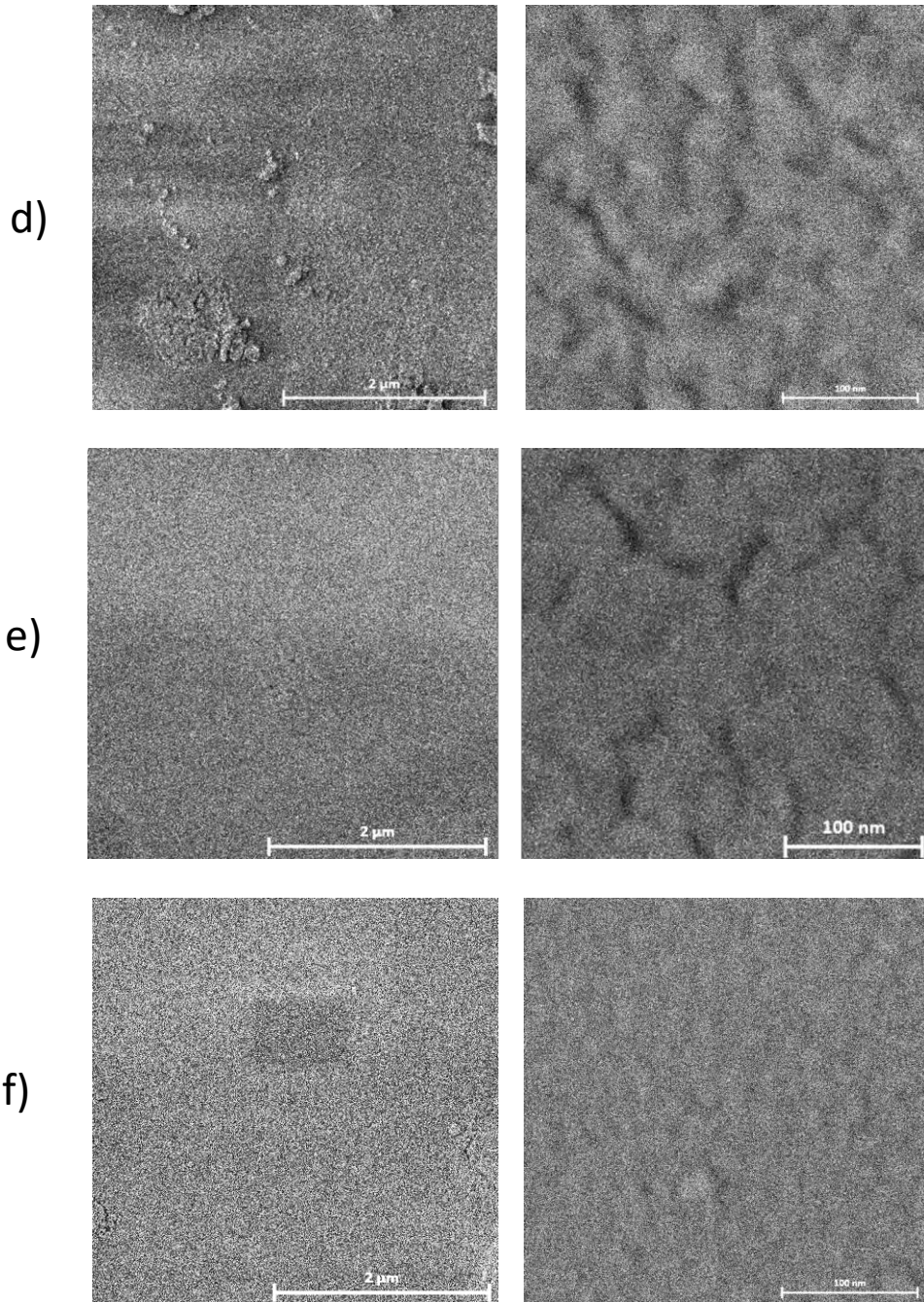
En la **Figura 4.7**, se muestran las superficies de los compuestos dopados con iterbio. Las composiciones dopadas con itrio presentan mejor adhesión y homogeneidad que las dopadas con iterbio. En (d) se pueden observar algunas imperfecciones debidas probablemente al rocío no homogéneo de la solución precursora. (e) y (f) presentan la mayor homogeneidad y densidad, así como superficies sin fracturas.

#### **4.2.4. Ceria dopada con iterbio e itrio**

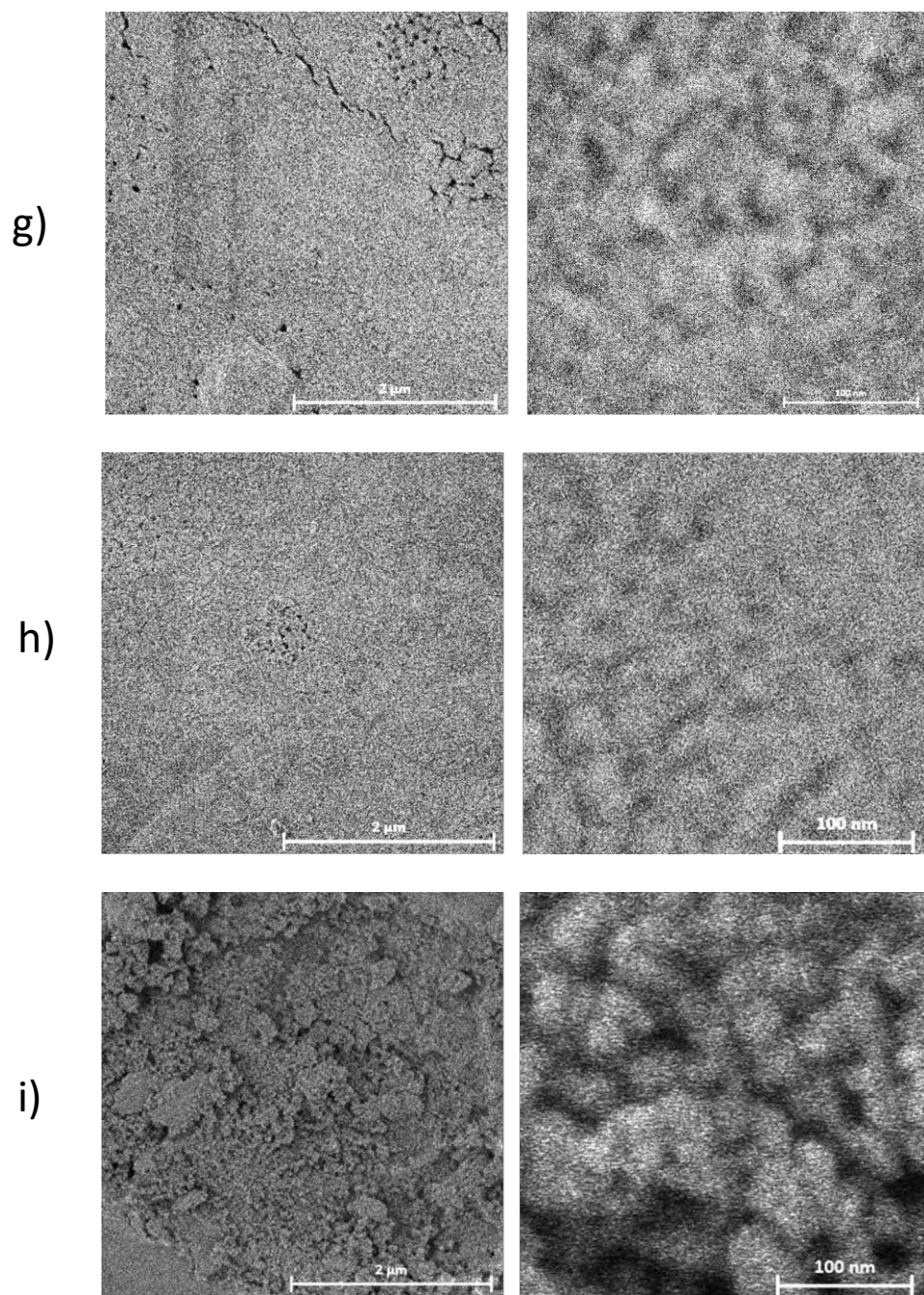
A continuación se muestran las superficies de los compuestos dopados con iterbio e itrio, **Figura 4.8**. Se observan películas densas con algunas imperfecciones y algunas zonas con porosidad. En las ampliaciones se observan superficies homogéneas con granos nanométricos.



**Figura 4.6.** Micrografías *SEM* de la familia de compuestos dopados con itrio, depositado sobre sustrato de vidrio a 450°C y sinterizado a 500°C por 8 h. **a)**  $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , **b)**  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  y **c)**  $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ .



**Figura 4.7.** Micrografías SEM de la familia de compuestos dopados con iterbio, depositado sobre sustrato de vidrio a 450°C y sinterizado a 500°C por 8 h  
**d)**  $\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , **e)**  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  y **f)**  $\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ .



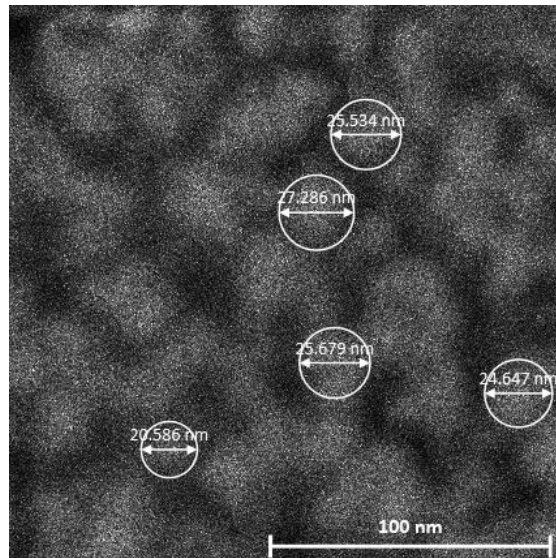
**Figura 4.8.** Micrografías *SEM* de la familia de compuestos dopados con iterbio e itrio, depositado sobre sustrato de vidrio a 450°C y sinterizado a 500°C por 8 h.

**g)**  $\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , **h)**  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  y **i)**  $\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$

#### 4.2.5. Discusión

En general, se observaron superficies homogéneas, nanoestructuradas, con pequeñas irregularidades, provocadas por un calentamiento no homogéneo de la superficie durante el depósito o por un flujo irregular en el sistema de rocío. Por mediciones directas, se determinó un tamaño de grano promedio de 24.74 nm.

**Figura 4.9.** El tamaño promedio de grano corresponde a aproximadamente el doble del tamaño de cristalito calculado con la ecuación de Scherrer, **Tabla 4.5.** Se observa que las superficies más homogéneas y densas se obtuvieron en los compuestos dopados con iterbio y con ambos dopantes.

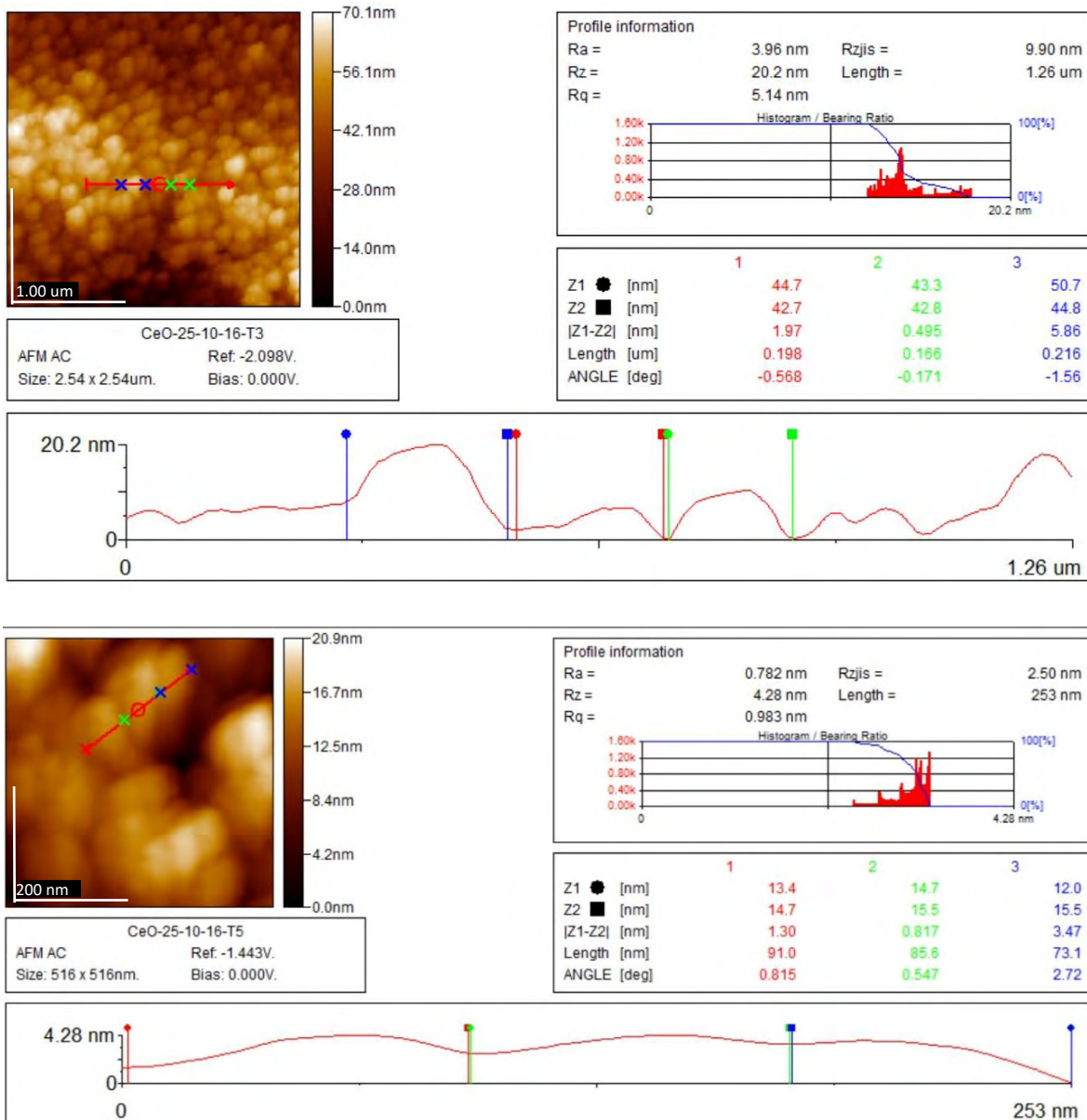


**Figura 4.9.** Medición del diámetro de grano en la composición  $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ .

### **4.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

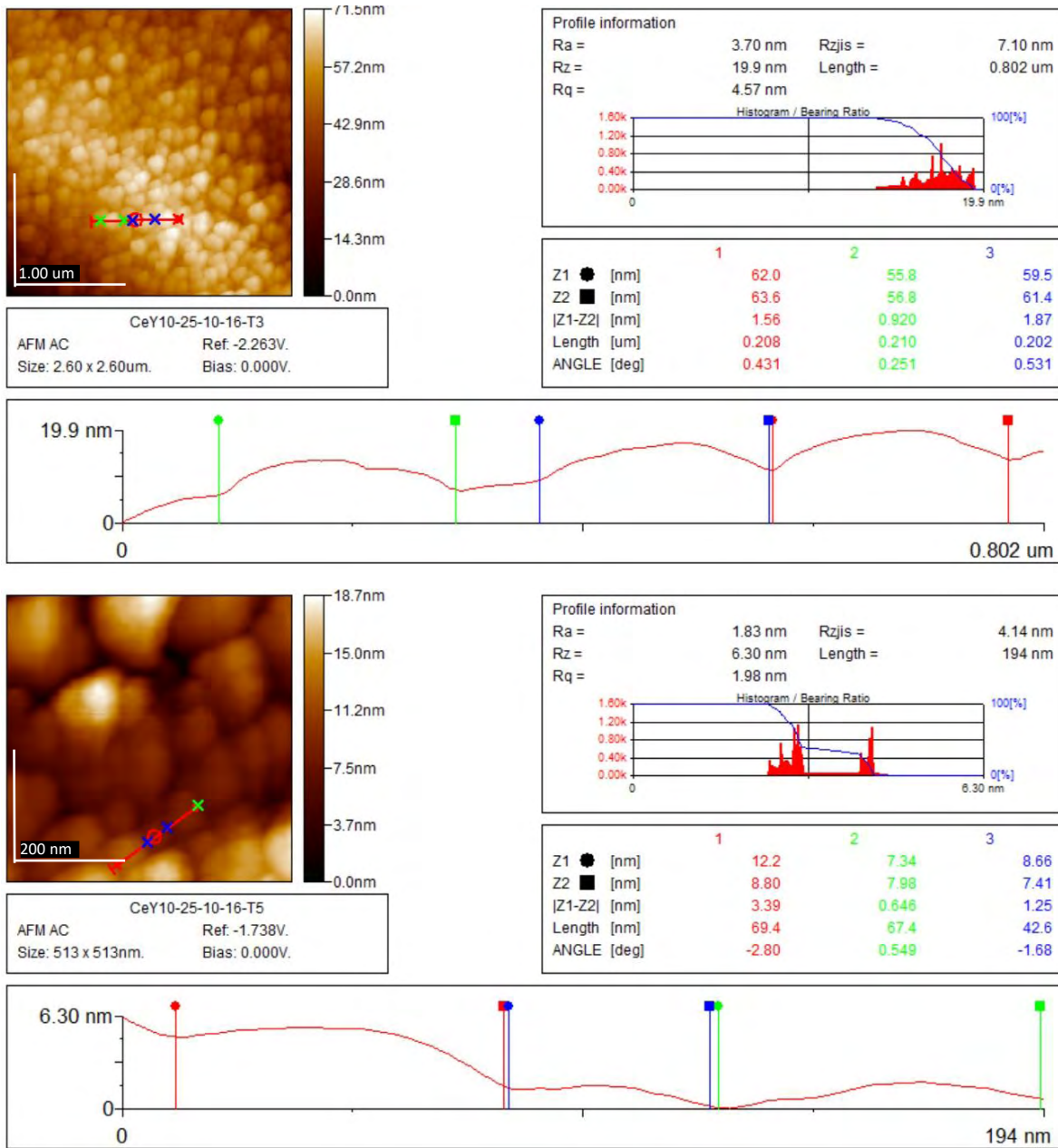
En este trabajo se empleó un microscopio de fuerza atómica para obtener imágenes tridimensionales de las películas delgadas con resolución nanométrica, para posteriormente realizar el análisis de la morfología superficial de las muestras. Para medir el tamaño promedio de grano, se utilizó el software *WinSPMprocess*. A continuación se presentan las micrografías para las diferentes composiciones así como los análisis de perfilometría para determinar el tamaño promedio de granos y aglomerados (**Figura 4.4 – Figura 4.12**).

### 4.3.1. Óxido de cerio



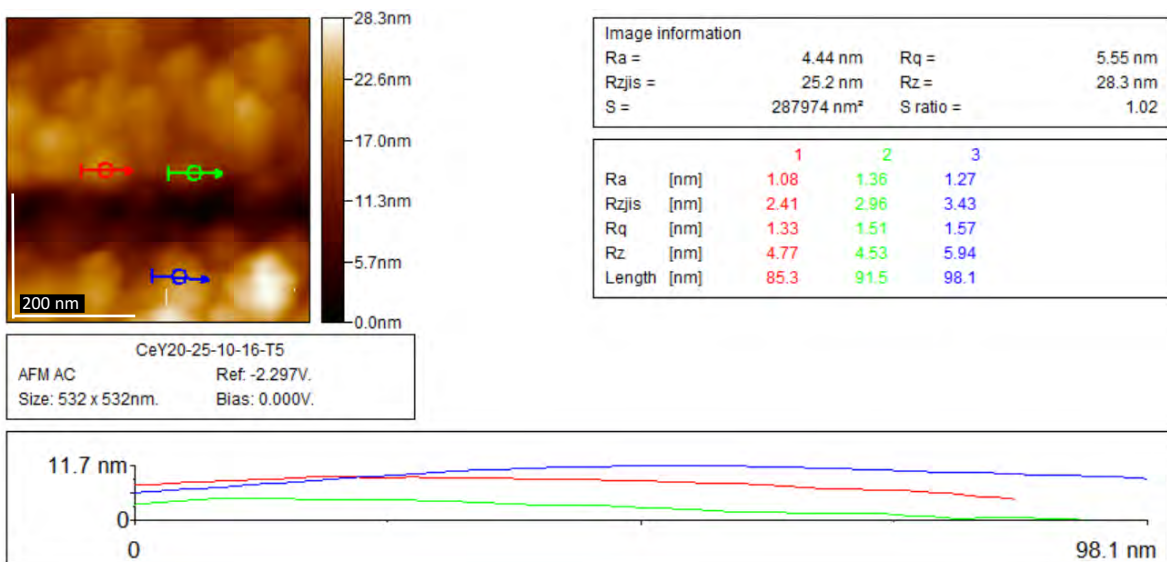
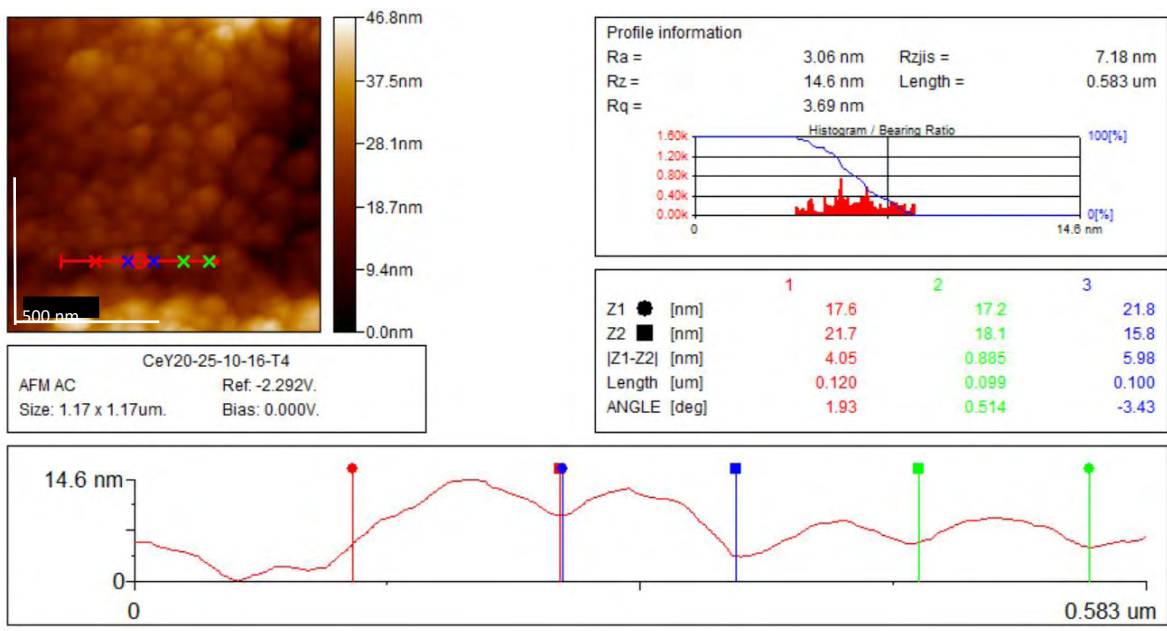
**Figura 4.4.** Micrografías AFM y perfilometría de la composición CeO<sub>2</sub> (superior) y ampliación (inferior).

### 4.3.2. Ceria dopada con itrio

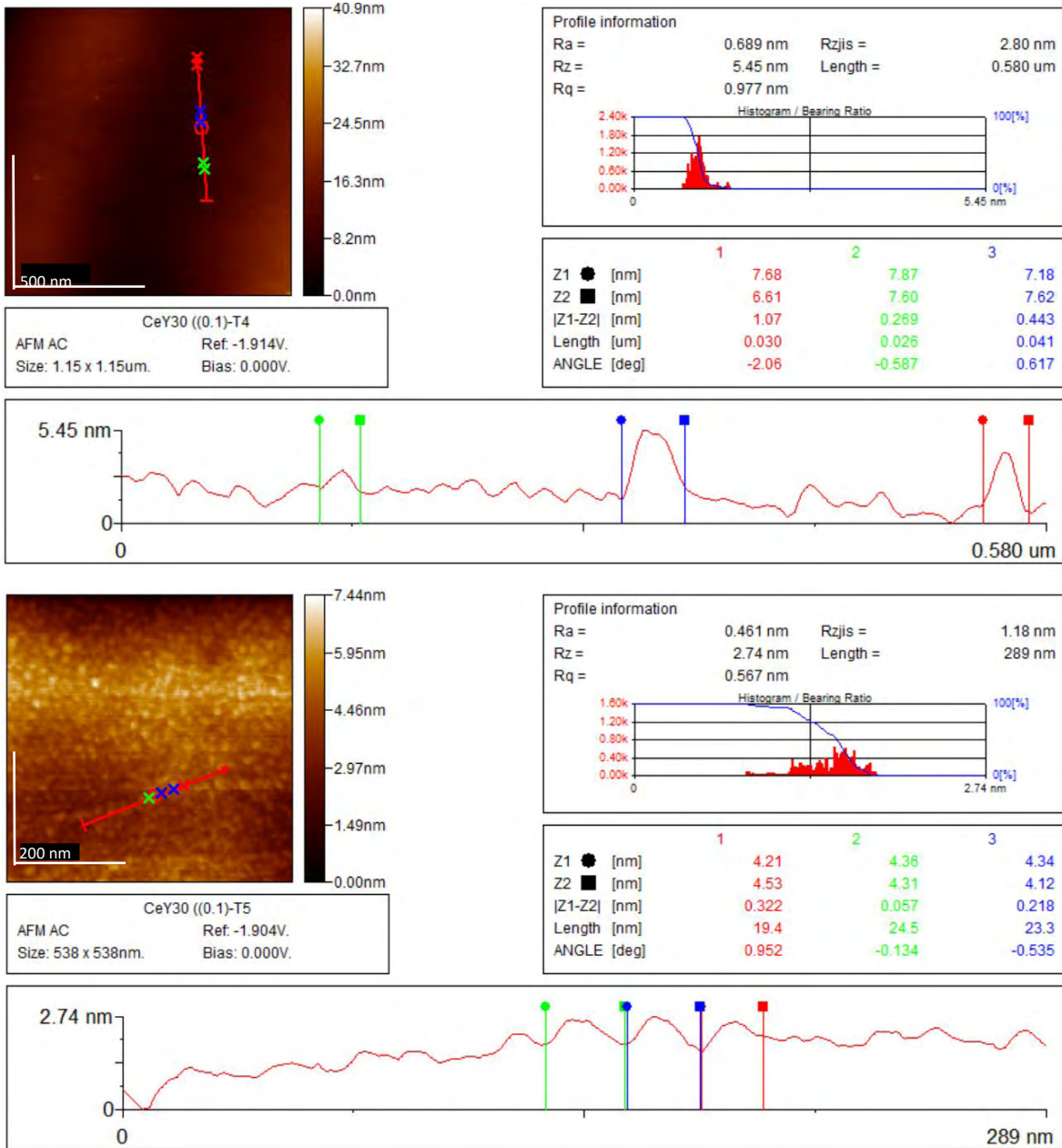


**Figura 4.5.** Micrografía AFM y perfilometría de la composición Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> (superior) y ampliación (inferior).





**Figura 4.6.** Micrografía AFM y perfilometría de la composición  $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2.5}$  (superior) y ampliación (inferior).



**Figura 4.7.** Micrografía AFM y perfilometría de la composición  $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2.5}$  (superior) y ampliación (inferior).

### 4.3.3. Ceria dopada con iterbio

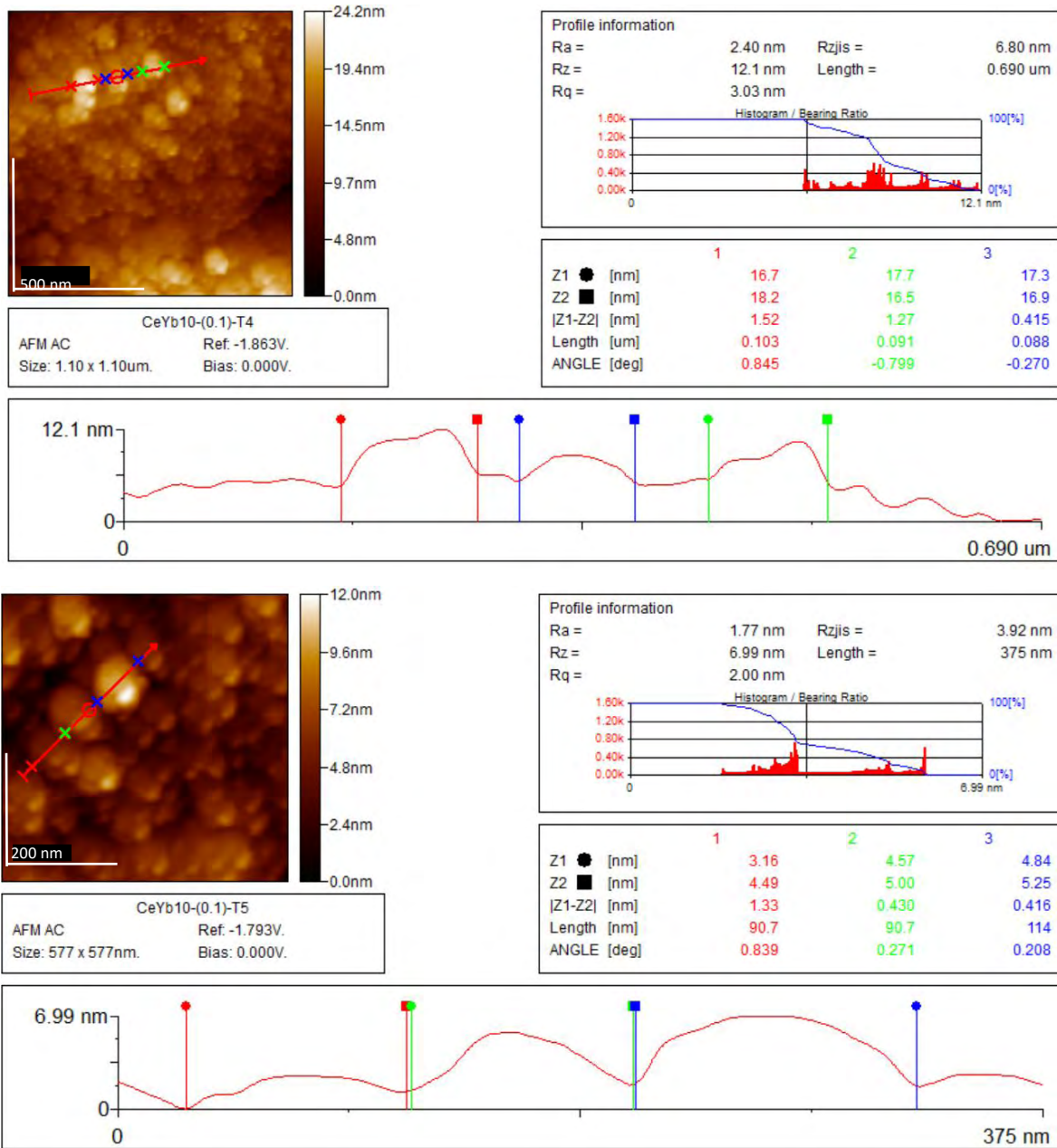
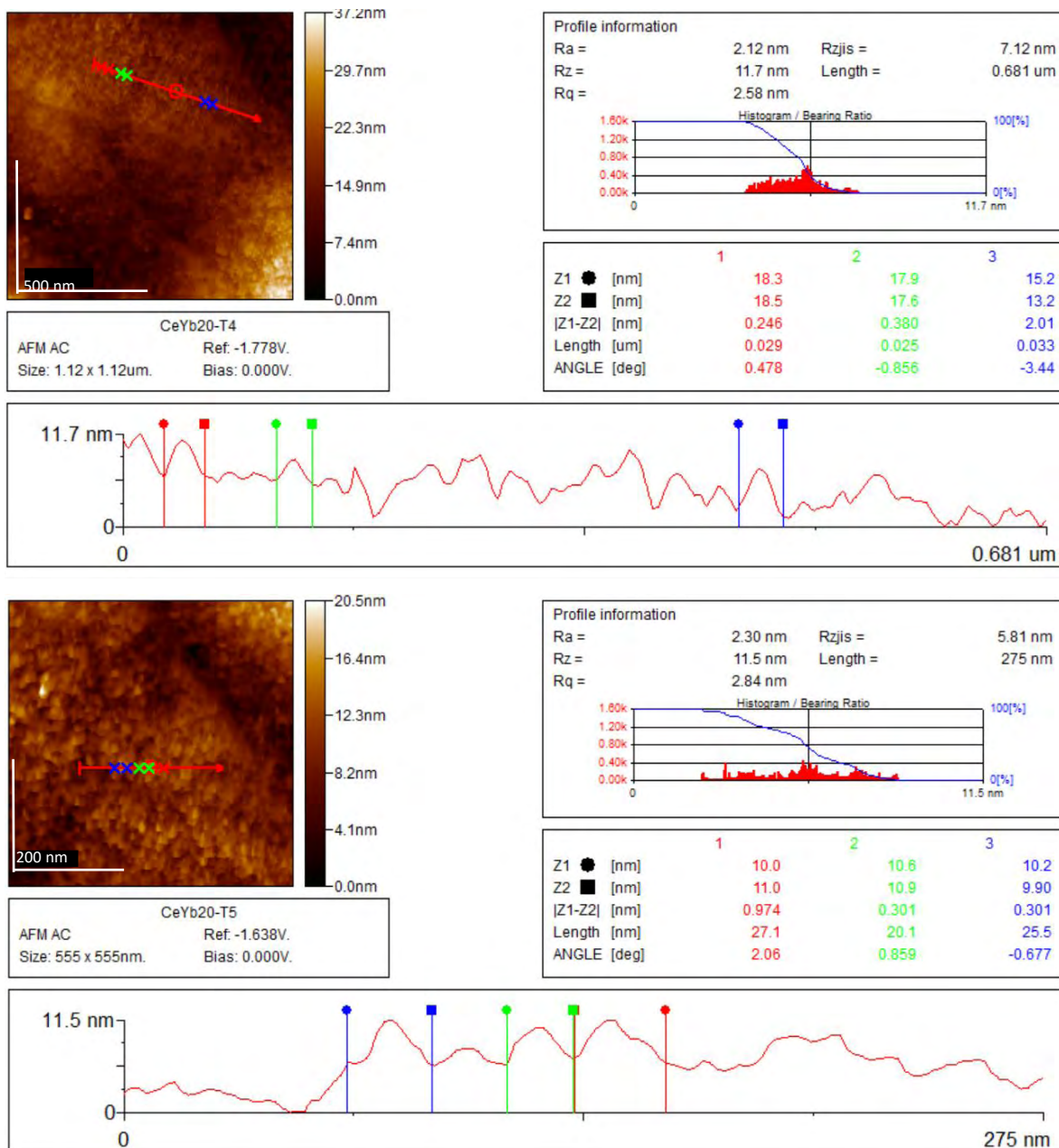
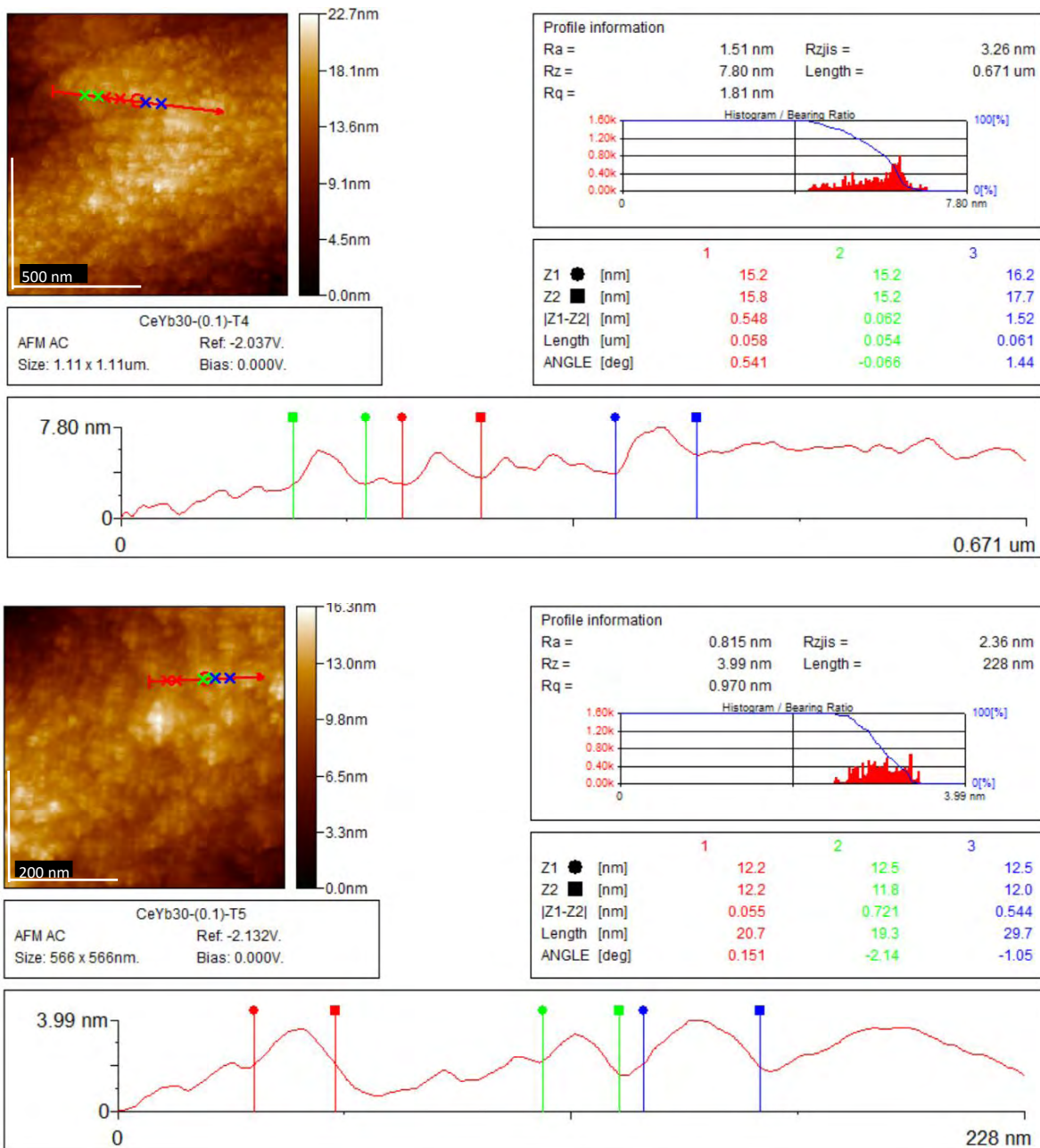


Figura 4.8. Micrografía AFM y perfilometría de la composición  $Ce_{0.9}Yb_{0.1}O_{2-\delta}$  (superior) y ampliación (inferior).

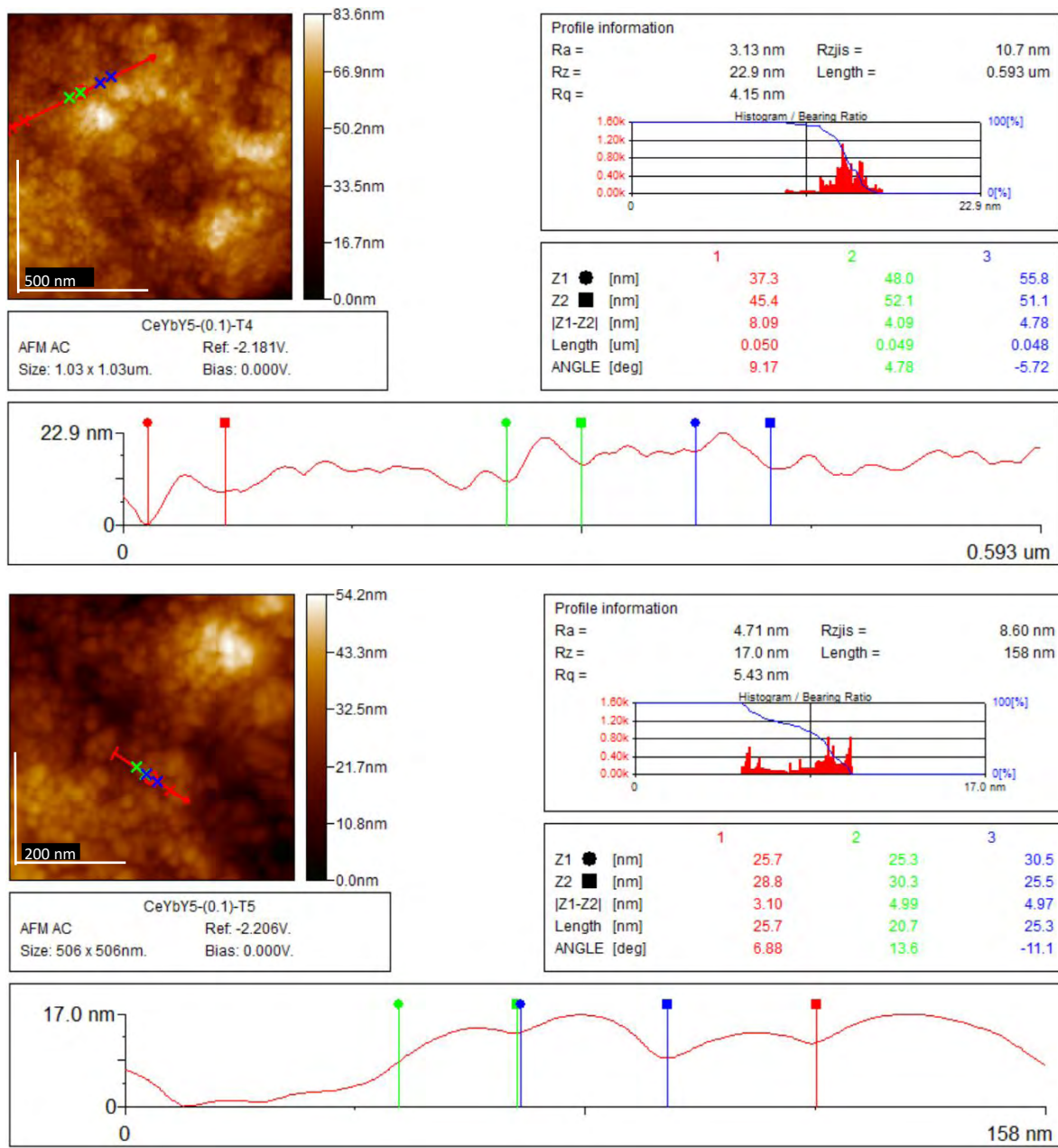


**Figura 4.9.** Micrografía AFM y perfilometría de la composición  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (superior) y ampliación (inferior).

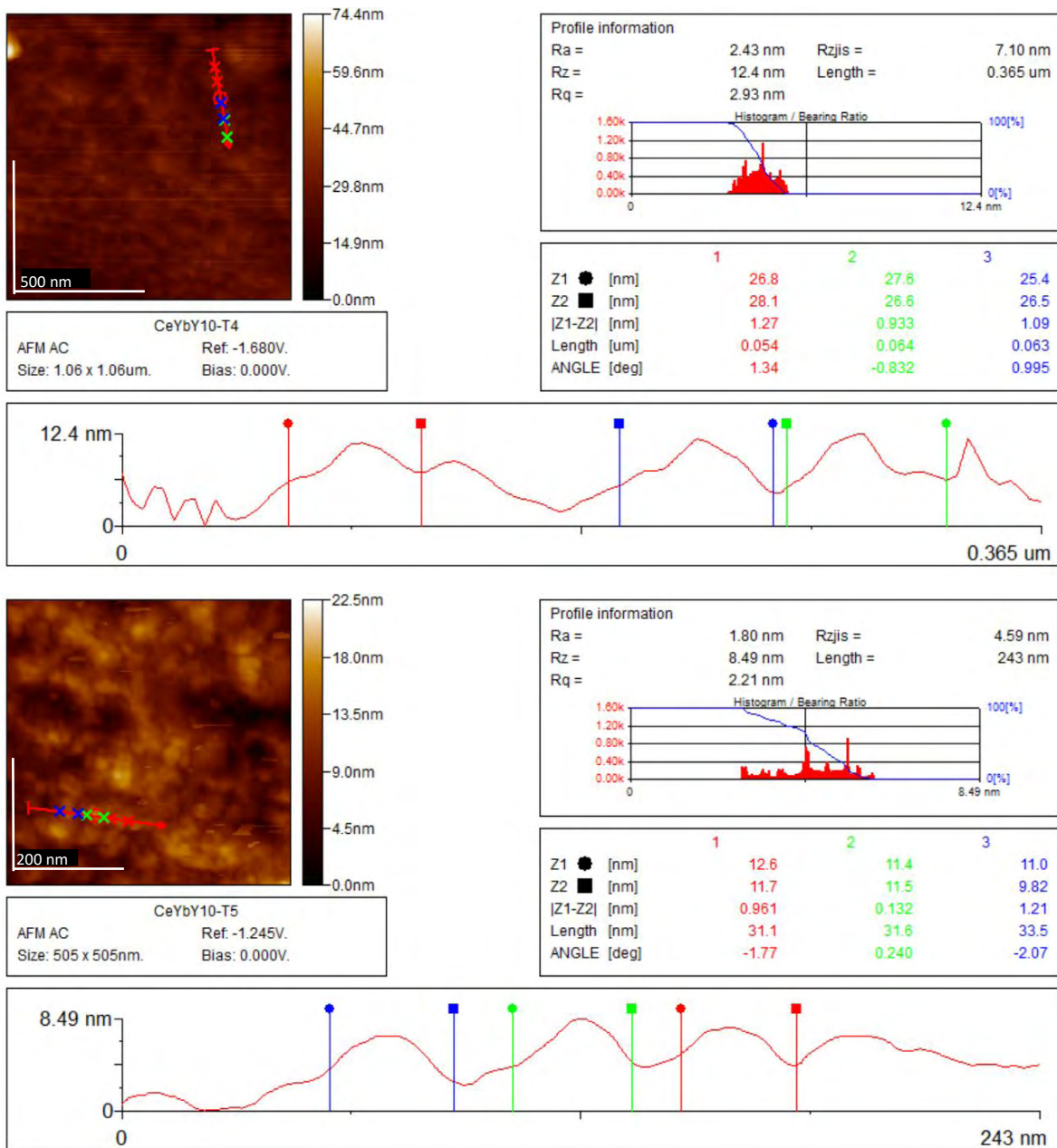


**Figura 4.10.** Micrografía AFM y perfilometría de la composición  $\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$  (superior) y ampliación (inferior).

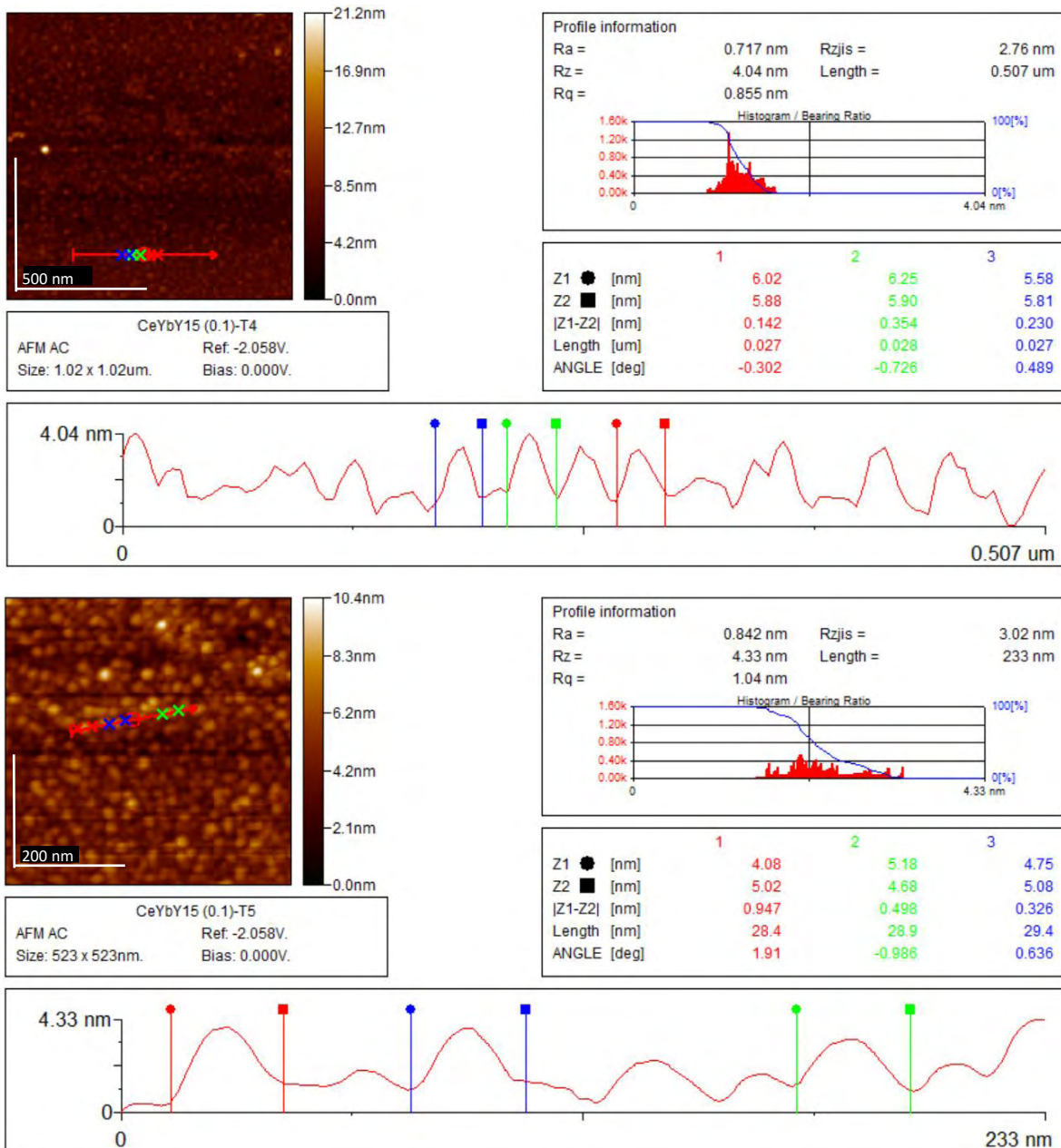
#### 4.3.4. Ceria dopada con iterbio e itrio



**Figura 4.11.** Micrografía AFM y perfilometría de la composición  $Ce_{0.9}Yb_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$  (superior) y ampliación (inferior).



**Figura 4.11.** Micrografía AFM y perfilometría de la composición  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (superior) y ampliación (inferior).



**Figura 4.12.** Micrografía AFM y perfilometría de la composición  $Ce_{0.7}Yb_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$  (superior) y ampliación (inferior).



### 4.3.5. Discusión

Se obtuvieron películas con buena adherencia y de superficie homogénea, sin fracturas. En las imágenes 3D mostradas en la **Figura 4.13**, se puede observar la rugosidad superficial de las películas delgadas crecidas sobre sustrato de vidrio a una temperatura de 450°C; con un tiempo de depósito de 40 minutos. Se puede apreciar que las composiciones dopadas únicamente con itrio, o sin dopar, presentan grandes aglomerados; mientras que las subsecuentes composiciones, dopadas con iterbio o con ambos, muestran granos de menor tamaño.

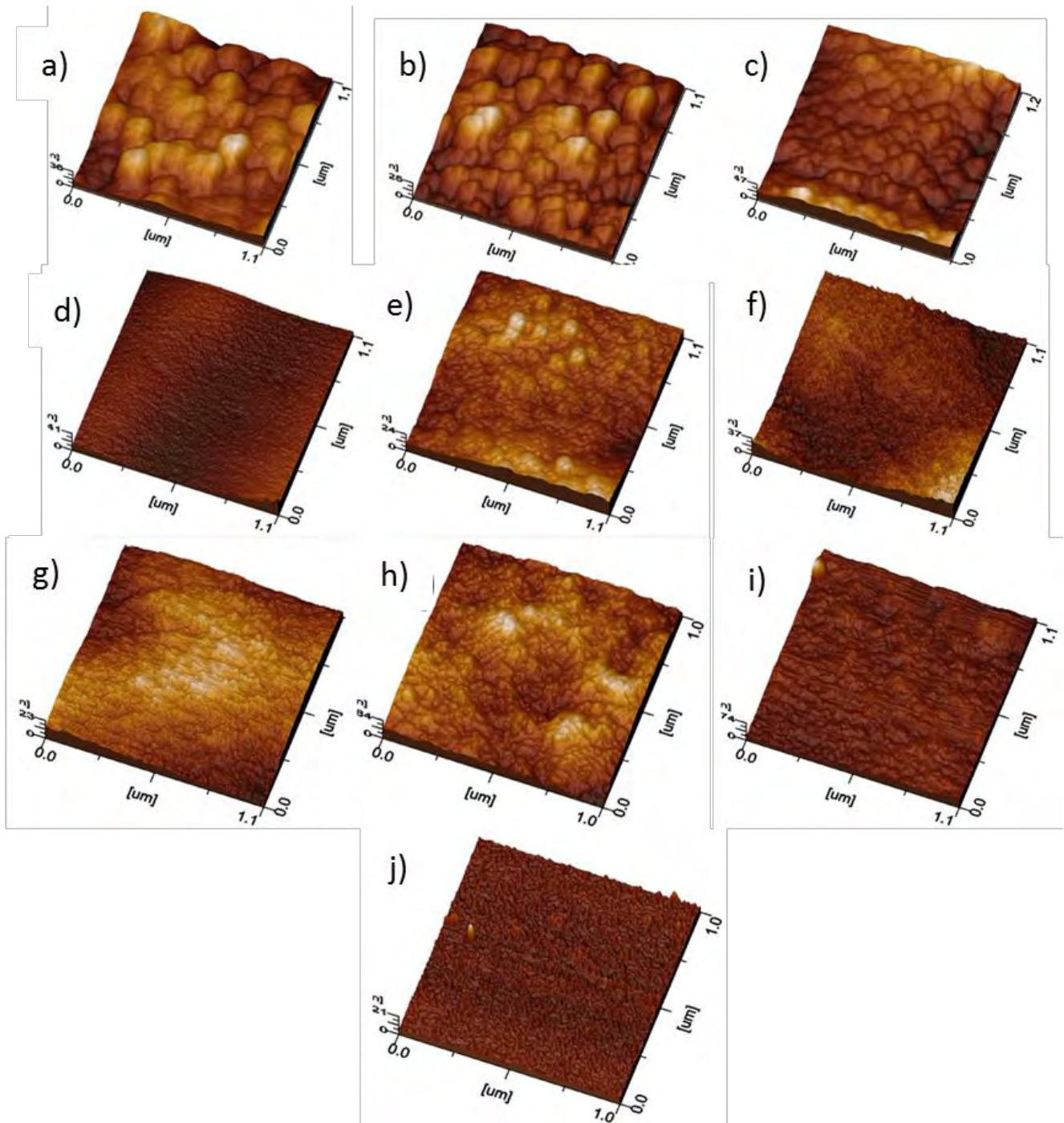
En la **Tabla 4.4**, se muestra la rugosidad de las películas delgadas, así como los tamaños promedio de grano. Cabe mencionar que los tamaños superiores a 22 nm corresponden a aglomerados. La rugosidad superficial se determinó empleando la ecuación de raíz media cuadrática de rugosidad (*RMS* o *Rq*, por sus siglas en inglés).

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{S_0} \int_0^{x_{max}} \int_0^{y_{max}} (f(x, y) - z_0)^2 dx dy} \quad \text{Ec. 4.1}$$

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 y  $S_0$  es el área del plano de análisis.

**Tabla 4.4.** Rugosidad y tamaño de grano promedio de las películas sintetizadas.

Composición	Rugosidad [nm]	Tamaño promedio de grano [nm]
CeO <sub>2</sub>	3.96	83.2
Ce <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub>	3.70	59.8
Ce <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub>	3.06	91.6
Ce <sub>0.7</sub> Y <sub>0.3</sub> O <sub>2-δ</sub>	0.69	22.4
Ce <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub>	2.40	98.5
Ce <sub>0.8</sub> Yb <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub>	2.12	24.2
Ce <sub>0.7</sub> Yb <sub>0.3</sub> O <sub>2-δ</sub>	1.51	23.2
Ce <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.05</sub> Y <sub>0.05</sub> O <sub>2-δ</sub>	3.13	23.9
Ce <sub>0.8</sub> Yb <sub>0.1</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub>	2.43	32.1
Ce <sub>0.7</sub> Yb <sub>0.15</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>2-δ</sub>	0.72	28.9



**Figura 4.13.** Representaciones 3D de las películas delgadas: **a)**  $\text{CeO}_2$ , **b)**  $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , **c)**  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , **d)**  $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ , **e)**  $\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , **f)**  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , **g)**  $\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ , **h)**  $\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ , **i)**  $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , **j)**  $\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$

La rugosidad puede relacionarse con la homogeneidad de la superficie y puede corroborarse con las imágenes AFM y SEM que las composiciones de menor rugosidad también son las más homogéneas.

## 5. Conclusiones

1. En este trabajo se presentó la síntesis de películas delgadas de ceria, dopadas con iterbio e itrio; obtenidas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, sobre sustratos de vidrio, empleando un sistema automatizado.
2. Se determinó que un tiempo de rocío de 40 minutos a una temperatura de 450°C, empleando una solución 75:25 de agua desionizada y metanol, eran las condiciones óptimas para lograr películas de buena homogeneidad y adhesión.
3. Los resultados de difracción de rayos X indican que todas las composiciones son monofásicas, con una estructura cúbica tipo fluorita, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , sin orientaciones preferenciales.
4. Con los resultados de *XRD* y empleando la ecuación de Scherrer, se determinaron los tamaños de cristalito los cuales se encuentran en el intervalo de 10 a 13 nm.
5. Los átomos de iterbio e itrio dopantes ocupan sitios del cerio en la red por lo que se mantiene la estructura original del compuesto huésped; se observa que la adición de dopantes sólo modifica las dimensiones de la celda unitaria.
6. Las micrografías obtenidas por *SEM* mostraron películas delgadas con buena adherencia y homogeneidad, aunque existen algunas zonas con cierta porosidad y/o con formación de aglomerados. Se determinó un tamaño promedio de grano de 24 nm, mediante el análisis de estas imágenes.

7. Mediante el análisis de las imágenes obtenidas por *AFM*, se determinaron tamaños promedio de partículas y aglomerados de 25 nm y 83 nm, respectivamente, así como rugosidades entre 1 nm y 4 nm.

## 6. Bibliografía

1. Panamá, S. N. d. E. d. Plan Energético Nacional 2015-2050: "Panamá el futuro que queremos", 2016. Secretaría Nacional de Energía. <http://bit.ly/2cU0w00> (accessed Febrero 26, 2017).
2. U.S. Department of Energy. U.S. Department of Energy. <http://energy.gov/> (accessed Febrero 26, 2017).
3. REN21. Renewables 2016 Global Status Report, 2016. REN21. <http://bit.ly/25U3ipr> (accessed Febrero 27, 2017).
4. Adel, S. Alternative Energy Sources. <http://alternativeenergysourcesv.com/> (accessed Febrero 27, 2017).
5. Vieira da Rosa, A. *Fundamentals of Renewable Energy Processes*, Segunda ed.; Elsevier, 2009.
6. Bart, J. C. J.; Palmeri, N.; Cavallaro, S. *Biodiesel Science and Technology*, Primera ed.; Woodhead Publishing, 2010.
7. Solar Radiation Basics. <https://energy.gov/eere/energybasics/articles/solar-radiation-basics> (accessed Febrero 26, 2017).
8. Top 6 Things You Didn't Know About Solar Energy. <https://energy.gov/articles/top-6-things-you-didnt-know-about-solar-energy> (accessed Febrero 26, 2017).
9. The Royal Academy of Engineering. Wind Turbine Power Calculations RWE npower renewables. Mechanical and Electrical Engineering Power Industry. The Royal Academy of Engineering. <http://www.raeng.org.uk/publications/other/23-wind-turbine> (accessed May 13, 2017).
10. Blodgett, L. Geothermal Basics, 2014. Geothermal Energy Association. <http://geo-energy.org/Basics.aspx> (accessed May 13, 2017).
11. U.S. Energy Department. Biomass Technology Basics. <http://bit.ly/2m34mtv> (accessed Febrero 27, 2017).
12. National Research Council and National Academy of Engineering. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*; The National Academies Press: Washington, D.C., 2004.
13. Bockris, J. O. *Energy: The Solar-hydrogen Alternative*; Architectural Press: Londres, 1976.
14. Colton, W. M. *The Outlook for Energy a view to 2030*; Exxon Mobil-Corporation, 2011.
15. Voser, P. *Shell Energy Scenarios to 2050-Signals and Signposts*; Royal Dutch Shell, 2011.

16. Grundy, P. *Shell Energy Scenarios to 2050-Energy*; Royal Dutch Shell, 2011.
17. Dudley, B. *BP Energy Outlook 2030*; British Petroleum, 2011.
18. Busby, R. L. *Hydrogen and Fuel Cells: A Comprehensive Guide*; PenWell Corp., 2005.
19. Barclay, F. J. *Fuel Cells, Engines and Hydrogen: An Exergy Approach*; Wiley, 2006.
20. Scheffler, I. E. *Mitochondria*, Segunda ed.; Wiley, 2007.
21. O'Hayre, R. P. *Fuel Cell Fundamentals*; John Wiley & Sons, 2006.
22. Boudghene Stambouli, A.; Traversa, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2002**, *6* (3), 295-304.
23. Sammes, N. M. *Fuel cell technology: reaching towards commercialization. Engineering materials and processes.*; Springer-Verlag: Londres, 2006.
24. Boudghene Stambouli, A.; Traversa, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2002**, *6*, 433-455.
25. Bossel, U. *The Birth of the Fuel Cell*; The European Cell Forum: Switzerland, 2000.
26. Cook, B. *An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology*; Heliocentris: Canada, 2001.
27. Fuel Cell Norway ANS. AFC Apollo. Fuel Cell Norway. <http://bit.ly/21XePnF> (accessed Marzo 1, 2017).
28. Fuji Electric. Imagen PAFC 100kW. (accessed Marzo 1, 2017).
29. Elmern, T.; al., e. Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*.
30. Doosan Fuel Cell America Inc. Doosan Fuel Cell. <http://www.doosanfuelcell.com/en/main.do> (accessed Marzo 1, 2017).
31. Fuji Electric Global. Fuji Electric. <http://www.fujielectric.com> (accessed Marzo 1, 2017).
32. Honda. Honda FCX Clarity. <http://automobiles.honda.com/clarity> (accessed Marzo 1, 2017).
33. Stacks Bloom Energy. <http://bit.ly/21rXwta> (accessed Marzo 1, 2017).
34. Ramos-Álvarez, P. E. *Síntesis y caracterización de electrolitos basados en ceria para celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia (SOFC-IT)*; UNAM: CDMX, 2016;, Tesis de doctorado.
35. Martínez-Bautista, R. *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*; UNAM: CDMX, 2013.

36. Neelima, M.; Alka, G.; Kantesh, B. Progress in material selection for oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science* **2015**, *72*, 141-337.
37. EG&G Technical Services, Inc. *Fuel Cell Handbook*, Séptima ed.; U.S. Department of Energy: Morgantown, 2004.
38. Jülich Forschungszentrum. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). <http://www.fz-juelich.de/portal/EN/Research/EnergyEnvironment/Fuelcells/SOFC/node.html> (accessed May 14, 2017).
39. Osaka Gas. About the solid oxide fuel cell. <http://www.osakagas.co.jp/en/rd/fuelcell/sofc/sofc/system.html> (accessed May 14, 2017).
40. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 1169-1180.
41. Mogens, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* **2000**, No. 129, 63-94.
42. Tian, C.; Chan, S.-W. Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO<sub>2</sub> doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Ionics* **2000**, *132* (1-2), 89-102.
43. Khartona, V. V.; Marquesa, F. M. B.; Atkinsonb, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. *Solid State Ionics* **2004**, *174*, 135-149.
44. Matovića, M.; al., e. Electrical and microstructural properties of Yb-doped CeO<sub>2</sub>. *Journal of Asian Ceramic Societies* **2014**, *2* (2), 117-112.
45. Inaba, H.; Tagawa, H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics* **1996**, *83* (1-2), 1-16.
46. Balazs, G. B.; Glass, R. S. AC impedance studies of rare earth oxide doped ceria. *Solid State Ionics* **1995**, *76* (1-2), 155-162.
47. Badwal, S. P. S.; al., e. Structural and microstructural stability of ceria-gadolinia electrolyte exposed to reducing environments of high temperature fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 10768-10782.
48. Namjin, K.; Byong-Ho, K.; Dokyol, L. Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria electrolyte. *Journal of Power Sources* **2000**, *90* (2), 139-143.
49. Yoshida, H.; Deguchi, H.; Miura, K.; Horiuchi, M. Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement. *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 191.
50. Kilner, J. A.; Brook, R. J. *Solid State Ionics* **1982**, *6*, 237.
51. Catlow, C. R. A. *Solid State Ionics* **1984**, *12*, 67.
52. Kim, D. J. *J. am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 1415.
53. Shannon, R. D. *Acta Crystallogra.* **1976**, *A 32*, 751.



54. Yoshida, H.; al., e. Density functional theory calculation on the effect of local structure of doped ceria on ionic conductivity. *Solid State Ionics* **2003**, *160*, 109.
55. van Herle, J.; Seneviratne, D.; McEvoy, A. J. Lanthanide co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behaviour. *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, *19* (6-7), 837-841.
56. Feng-Yun, W.; Songyin, C. Gd<sup>+3</sup> and Sm<sup>+3</sup> co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (8), 743-746.
57. Patil, P. S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics* **1999**, *59*, 185-198.
58. Rupp, J. L. M.; Rossi, A.; Gauckler, L. J. Chemical analysis of spray pyrolysis gadolinia-doped ceria electrolyte thin films for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1134-1142.
59. Perednis, D.; Gauckler, L. J. Thin deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics* **2005**, *14*, 103-111.
60. Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing Company Inc.: USA, 1956.
61. Speakman, S. A. Basics of X-Ray Powder Diffraction. <http://prism.mit.edu/xray/oldsite/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf> (accessed May 19, 2017).
62. De Gree, A. The History and Working Principle of the Scanning Electron Microscope (SEM). <http://bit.ly/2kl2Ifv> (accessed Marzo 6, 2017).
63. Nixon, W. C. The general principles of scanning electron microscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences* **1971**, *261* (837), 45-50.
64. Swapp, S. Scanning Electron Microscopy (SEM). <http://bit.ly/1q4l6sH> (accessed Marzo 6, 2017).
65. Haugstad, G. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*, Primera ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2012.
66. Bowen, W. R.; Hilal, N. *Atomic force microscopy in Process Engineering: Introduction to AFM for Improved Processes and Products*; Butterworth-Heinemann, 2009.
67. Materials Department of the Imperial College. Database of Ionic Radii. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (accessed May 19, 2017).