



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ENSAMBLE Y CARACTERIZACIÓN DE MEDIA CELDA DE COMBUSTIBLE DE
ÓXIDOS SÓLIDOS, A BASE DE CERIA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
PRESENTA:
RUBÉN MARTÍNEZ BAUTISTA

TUTOR PRINCIPAL
DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. CARLOS RAÚL MAGAÑA ZAVALA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. NOVIEMBRE 2018



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.

DEDICATORIAS

Para las personas
Que creyeron en mí doy gracias
por motivarme y guiarme cuando sentía que el camino se terminaba,
ahora me toca regresar un poquito de todo lo que me han otorgado.

Con todo mi cariño esta tesis se las dedico a ustedes.

A papá Pedro

A mamá Hilaria

A mi novia Tina

y a mi hija Avril

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTO INSTITUCIONAL

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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada en el período: 09/08/2013 al 28/02/2017 (número de becario 245587 / 366093).

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

A DGAPA por el apoyo otorgado mediante el proyecto PAPIIT-IN119010 (DGAPA-UNAM).

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

A la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón por su gran apoyo.

Al Dr. Manuel García Hipólito, por su apoyo y asesoría para la instalación del sistema de rocío pirolítico ultrasónico y por formar parte de mi comité tutorial.

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

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

AGRADECIMIENTO PERSONAL

Agradezco a mis padres los señores Pedro Martínez Ramírez e Hilaria Bautista Flores por todo el apoyo incondicional para culminar este proyecto.

A mi hija Avril Martínez Trejo

A mis hermanos y hermanas Eusebio, Vervalina, Pedro, Carolina, Irma y Rosendo Pascasio, por todo su apoyo.

A Albertina Fuentes Martínez por todo el apoyo, gracias por llegar en el momento indicado y ser un impulso para este proyecto.

Al Dr. Armando Reyes Montero, por todo este apoyo incondicional para culminar este proyecto, gracias por todas las sugerencias en la tesis, el en proyecto de la construcción del sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

A la Ph. D. Niloofar Soltani por su gran apoyo incondicional.

A M. en C. Adrián Giovanni Trejo González por su gran apoyo.

A todos los amigos del IIM, los del Grupo Villafuerte a Germán, Brenda, Dr. Rigo, Dr. Armando y colado cultural.

A la M. en C. Belem Andrade por su gran apoyo, estoy muy agradecido contigo.

A la Quim. Diana Orea Cortina y Eric Ulises Rosales Escalante por su gran ayuda.

A Ing. Mecánico Víctor Manuel Hernández Sandoval, por la programación de Arduino para la automatización.

RESUMEN

En nuestros días las fuentes de energía tradicionales, a base del petróleo, provocan una contaminación importante que está conduciendo a daños irreversibles al medio ambiente. En particular, las celdas de combustible de óxidos sólidos representan una importante opción como una fuente de energía renovable. Los compuestos de óxido de cerio dopados con tierras raras son extensamente estudiados debido a la amplia gama de aplicaciones que presentan tales como soporte de catalizadores, promotores de reacciones catalíticas heterogéneas, sensores de oxígeno, membranas semipermeables para la separación de gases, así como componentes en las celdas de combustible de óxidos sólidos.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización estructural de películas delgadas de ceria dopadas con samario, $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ (SDC), $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30 mol, como electrolito y películas delgadas de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (LSCF) con $y = 0.1, 0.2$ y 0.3 como cátodo y, finalmente la interfase de LSCF/SDC.

La obtención de las películas delgadas de SDC y LSCF se llevaron a cabo por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio. Para la caracterización estructural y morfológica de los compuestos obtenidos se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) y propiedades de transporte.

ABSTRACT

In our days, traditional energy sources, based on oil, cause a significant pollution that is leading to irreversible damage to the environment. In particular, Solid Oxide Fuel Cells represent an important option as a source of renewable energy. The compounds of cerium oxide doped with rare earths are extensively studied due to the wide range of applications that present such as support of catalysts, promoters of heterogeneous catalytic reactions, oxygen sensors, semipermeable membranes for the separation of gases, as well as components in the fuel cells of solid oxides.

In this paper we present the synthesis and structural characterization of thin films of ceria doped with samarium, $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ (SDC), $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ and 0.30 mol, as electrolyte and thin films of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) with $y = 0.1, 0.2$ and 0.3 as cathode and finally the LSCF / SDC interface.

The obtaining of the thin films of SDC and LSCF was carried out by the technique of ultrasonic pyrolytic spray on glass substrates. For the structural and morphological characterization of the obtained compounds, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) and Transport Properties were used.

CONTENIDO

DEDICATORIAS.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
RESUMEN.....	V
ABSTRACT.....	VI
CONTENIDO.....	VII
LISTA DE TABLAS.....	X
LISTA DE FIGURAS.....	XI
ABREVIACIONES.....	XIV
INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo 1. Antecedentes.....	2
1.1. Introducción.....	2
1.2. Crisis del petróleo.....	2
1.3. Contaminación y calentamiento global.....	3
1.4. Nuevas fuentes de energía.....	4
1.5. El hidrógeno como vector energético.....	5
1.6. Celdas de combustible, características generales y clasificación.....	5
1.6.1. Celdas de combustible de óxidos sólidos.....	6
1.7. Objetivo general de la tesis.....	6
1.7.1. Objetivos particulares.....	7
Capítulo 2. Celdas de Combustible.....	9
2.1. Generalidades.....	9
2.2. Diferentes tipos de celdas de combustible.....	10
2.2.1. Celdas de combustible de ácido fosfórico (<i>PAFC</i>).....	10
2.2.2. Celdas de combustible de membrana polimérica (<i>PEMFC</i>).....	12
2.2.3. Celda de combustible alcalina (<i>AFC</i>).....	13
2.2.4. Celda de combustible de carbonatos fundidos (<i>MCFC</i>).....	15
2.2.5. Celdas de combustible de óxidos sólidos (<i>SOFC</i>).....	17
2.3. Principios de funcionamiento de una <i>SOFC</i>	19
2.4. Electrolitos sólidos.....	21
2.4.1. Electrolitos a base de ceria.....	22
2.5. Cátodos en las <i>SOFCs</i>	23
2.5.1. Cátodos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	23
2.5.2. Cátodos con estructura tipo perovskita.....	24
2.6. Métodos de elaboración de electrolitos y electrodos para <i>SOFC</i>	26
2.6.1. Serigrafía (“ <i>screen printing</i> ”)......	26
2.6.2. Depósito en fase vapor, <i>CVD</i>	26
2.6.3. Recubrimiento por centrifugación (“ <i>spin coating</i> ”)......	27
2.6.4. Cinta de fundición (“ <i>tape casting</i> ”)......	27
2.6.5. Depósito por láser pulsado (“ <i>pulsed laser deposition, PLD</i> ”)......	27

2.6.6.	Rocío pirolítico ultrasónico (“ <i>ultrasonic spray pyrolysis</i> ”).	28
2.7.	Arreglos de <i>SOFCs</i> .	28
2.8.	Media celda de combustible de óxidos sólidos.	31
Capítulo 3.	Técnicas experimentales.	33
3.1.	Síntesis de electrolitos sólidos.	33
3.1.1.	Ruta de síntesis para el electrolito sólido a base de ceria.	33
3.1.2.	Ruta de síntesis para el cátodo.	34
3.2.	Rocío pirolítico ultrasónico, RPU.	35
3.2.1.	Automatización de la técnica de RPU.	36
3.2.2.	Proceso de depósito y modelo de depósito.	37
3.2.3.	Automatización del proceso.	38
3.2.4.	Materiales y herramientas empleados para la automatización.	38
3.2.5.	Preparación y corte de piezas.	39
3.2.6.	Programación del código de control.	40
3.2.7.	Edición de la velocidad y tiempo de depósito en el código de control.	41
3.2.8.	Tiempos de operación.	42
3.2.9.	Diagrama de conexiones electrónicas.	42
3.2.10.	Funcionamiento de la boquilla del sistema de RPU.	43
3.3.	Reacción pirolítica en el método de RPU.	44
3.4.	Difracción de rayos X por haz rasante (DRX-HR).	46
3.5.	Microscopia electrónica de barrido, SEM.	48
3.6.	Espectroscopia por discriminación de energía de rayos X (EDS).	50
3.7.	Microscopia de fuerza atómica, AFM.	50
3.8.	Espectroscopia de impedancias, EI.	52
3.8.1.	Circuitos equivalentes.	55
3.8.2.	Modelo teórico empleado.	56
Capítulo 4.	Resultados y discusión.	59
4.1.	Síntesis de electrolitos sólidos y cátodos por rocío pirolítico ultrasónico, RPU.	59
4.2.	Caracterización estructural por difracción de rayos X, DRX.	59
4.2.1.	Películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, SDC.	61
4.2.2.	Películas delgadas de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (LSCF).	66
4.2.3.	Interfase de las películas delgadas de electrolito/cátodo, LSCF/SDC.	69
4.3.	Microscopia electrónica de barrido, SEM.	70
4.3.1.	Caracterización morfológica por SEM del electrolito SDC.	70
4.3.2.	Caracterización morfológica por SEM de las películas delgadas de LSCF.	75
4.3.3.	Formación de media celda <i>SOFC</i> , electrolito/cátodo.	78
4.4.	Microscopia de fuerza atómica, AFM.	79
4.5.	Morfología, por AFM, de las películas delgadas de SDC.	79

4.6.	Morfología, por AFM, de las películas delgadas de LSCF.	81
4.7.	Espectroscopia de impedancias, EI.	86
4.7.1.	Propiedades de transporte por EI de las películas delgadas de SDC.	86
4.7.2.	Propiedades de transporte por EI de las películas delgadas de LSCF.	89
Capítulo 5.	Conclusiones.	91
5.1.	Electrolito, $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ (SDC), con $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30	91
5.2.	Cátodos, $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (LSCF), con $y = 0.1, 0.2$ y 0.3	92
5.3.	Interfase LSCF/SDC.	93
5.4.	Automatización de la boquilla de depósito del sistema RPU.	93
	Referencias.....	94
	CONGRESOS Y CONFERENCIAS.....	103.
	CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA.....	103

LISTA DE TABLAS

Tabla 2. 1. Ventajas y desventajas de las celdas PEM.....	13
Tabla 2. 2. Ventajas y desventajas de las AFC.	15
Tabla 2. 3. Ventajas y desventajas de las MCFC.....	17
Tabla 2. 4. Ventajas y desventajas de las SOFC.....	19
Tabla 3. 1. Variables de control en la técnica de RPU.....	39
Tabla 3. 2. Relación entre algunos valores PWM y el voltaje de salida.	42
Tabla 4. 1. Tamaño promedio de cristalitas para $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.30$).....	66
Tabla 4. 2. Parámetros refinados por el método Rietveld para las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$	67
Tabla 4. 3. Tamaño promedio de cristalitas para las películas de LSCF ($0 \leq y \leq 0.3$).	70
Tabla 4. 4. Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld.	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1. Proyección del consumo mundial de energía por sectores.....	3
Figura 1. 2. Proyección de la emisión de CO ₂ mundial y por regiones.....	4
Figura 1. 3. Esquemas de: a) primera celda de combustible de Sir W. R. Groove, b) bombilla de W. H. Nernst y c) celda de combustible alcalina de Tomas Bacon.....	5
Figura 2. 1. Esquema del funcionamiento de una celda PAFC y PEM.....	12
Figura 3. 1. Esquema de la síntesis de películas delgadas.....	36
Figura 3. 2. Diagrama esquemático del proceso de depósito con un sistema de RPU.....	37
Figura 3. 3. Diagrama del sistema de RPU.....	38
Figura 3. 4. Soporte de la boquilla de salida del sistema: a) diseño y b) vista isométrica del diseño.....	41
Figura 3. 5. Vista isométrica de la base del sistema de la boquilla, obtenido por AutoCAD.....	41
Figura 3. 6. Distinción entre comando y comentario.....	42
Figura 3. 7. Comandos para editar la velocidad.....	43
Figura 3. 8. Diagrama de conexiones.....	44
Figura 3. 9. Pantalla de ingreso de datos para seleccionar la velocidad y tiempo de barrido.....	44
Figura 3. 10. Proceso de depósito en función de la temperatura del sustrato.....	45
Figura 3. 11. Transporte del rocío, y proceso de la formación y crecimiento de una película delgada.....	47
Figura 3. 12. Arreglo esquemático del equipo de DRX, por haz rasante.....	48
Figura 3. 13. Esquema del proceso de difracción de rayos X.....	48
Figura 3. 14. SEM: a) Equipo, b) proceso esquemático para la obtención de imágenes.....	50
Figura 3. 15. Microscopio de Fuerza Atómica: a) Equipo utilizado y b) elementos de un AFM.....	52
Figura 3. 16. Esquema de la geometría de una película delgada para la medición de su impedancia.....	53

Figura 3. 17. Vector de impedancia en el plano complejo Z' vs $-Z''$	55
Figura 3. 18. Circuitos equivalentes para una muestra que involucra tres elementos físicos.	56
Figura 3. 19. Representación esquemática del BLM para la conducción de una cerámica policristalina.	57
Figura 3. 20. Circuitos equivalentes asociados a sistemas físicos: a) ideales y b) reales.	58
Figura 4. 1. Películas delgadas de: a) SDC y b) LSCF, depositadas por RPU sobre sustratos de vidrio.	60
Figura 4. 2. Patrones de DRX de las películas delgadas del compuesto $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, obtenidas a diferentes temperaturas.	63
Figura 4. 3. Difractogramas de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, con $0 \leq x \leq 0.30$, sintetizadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ con tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.	63
Figura 4. 4. Identificación de las fases presentes en las películas delgadas de SDC.	64
Figura 4. 5. Ley de Vegard para las películas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.30$).	65
Figura 4. 6. Refinamiento Rietveld de las películas delgadas.	66
Figura 4. 7. Patrones de DRX de las películas delgadas de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ sintetizadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y con un tratamiento térmico por 2 horas.	68
Figura 4. 8. Identificación de fases para la película delgada $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	68
Figura 4. 9. Resultados de salida para indizar los datos de DRX con el programa Dicvol de FullProf Suite.	69
Figura 4. 10. Patrón de DRX de SDC/LSCF.	71
Figura 4. 11. Micrografía obtenida por SEM de una película delgada de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ sintetizada a $400\text{ }^\circ\text{C}$, sin tratamiento térmico adicional.	72
Figura 4. 12. Micrografías de las películas delgadas de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ a 10,000 aumentos: a) $x = 0$, b) $x = 0.15$ y c) $x = 0.30$	73
Figura 4. 13. Micrografías de las películas delgadas de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ a 50,000 aumentos:	74
Figura 4. 14. Micrografías de las películas delgadas de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ a 250,000 aumentos:	74
Figura 4. 15. a) Área analizada por SEM y b) espectro por EDS de la película delgada $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$; el pico más intenso corresponde al Si del sustrato de vidrios.	75

Figura 4. 16. Micrografía del corte transversal de la película delgada de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$	75
Figura 4. 17. Película delgada de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ donde se observa: a) la porosidad y b) la forma de granos.	76
Figura 4. 18. Micrografía por SEM de la película delgada de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$	77
Figura 4. 19. Micrografía por SEM de la película delgada de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$	78
Figura 4. 20. a) Área de análisis y b) espectro típico EDS de una muestra LSCF.	79
Figura 4. 21. Micrografías SEM de media celda SOFC, interfase LSCF/SDC: a) corte transversal y b) imagen de la superficie de LSCF.....	80
Figura 4. 22. Micrografías 3D por AFM de las películas delgadas $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$: a) $x = 0$, b) $x = 0.15$, c) $x = 0.20$ y d) $x = 0.30$	81
Figura 4. 23. Perfilometría por AFM de la película delgada de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$	82
Figura 4. 24. Micrografía por AFM del perfil de la película delgada de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$	83
Figura 4. 25. Micrografías AFM en 3D de las películas delgadas $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$	83
Figura 4. 26. Micrografía por AFM del perfil de la película delgada de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	84
Figura 4. 27. Micrografía de AFM en 3D de la película delgada de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	85
Figura 4. 28. Micrografía por AFM del perfil de la película delgada de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$	86
Figura 4. 29. Micrografía por AFM en 3D de la película delgada de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$	86
Figura 4. 30. Gráfica de Nyquist de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$	88
Figura 4. 31. Gráfica de Arrhenius de la conductividad total de las películas delgadas	90
Figura 4. 32. Gráficas de Nyquist de las películas delgadas de LSCF, de 340 °C hasta 420 °C.	91
Figura 4. 33. Gráfica de Nyquist en función de la temperatura, de 420 a 500 °C.	91

ABREVIACIONES

AFC	Alkaline Fuel Cell
AFM	Atomic Force Microscopy
ALE	Atomic Layer Electron
AWG	American Wire Gauge
BLM	Brick Layer Model
C	Capacitance
CPE	Constant Phase Element
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct Current
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EI	Espectroscopia de Impedancia
FWHM	Full Wight at Half Maximum
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IEA	Information Energy Agency
IIM	Instituto de Investigaciones en Materiales
IT-SOFC	Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell
LCD	Liquid Cristal Display
LSM	Strontium doped Lanthanum Manganites
MBE	Membram Beam Electron
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SEM	Microscopia Electronica de Barrido
MET	Microscopia Electronica de Transmision
AFM	Microscopia de Fuerza Atómica
NUMACEN	Nuevos Materiales Cerámicos Nanoestructurados

PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PLD	Pulse Laser Deposition
PVD	Physics Vapor Deposition
PWM	Pulse With Modulation
R	Resistance
RPU	Rocío Pirolítico Ultrasónico
SDC	Samarium Doped Cerium
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
YSZ	Ytria Stabilized Zirconia

INTRODUCCIÓN

En nuestros días las fuentes de energía tradicionales, a base del petróleo, provocan una contaminación importante la cual está conduciendo a daños irreversibles al medio ambiente. Asimismo, debido a que estos recursos son limitados y la demanda mundial de energía está en aumento continuo, es necesario contar con nuevas fuentes energía que sean eficientes y amigables con el medio ambiente [1].

De las fuentes posibles, el hidrógeno como vector energético, se presenta con una alternativa importante y, como una aplicación directa, las celdas de combustible. En particular, las celdas de combustible de óxidos sólidos representan una importante opción como una fuente de energía renovable [2].

Los compuestos de óxido de cerio dopados con tierras raras son ampliamente estudiados debido a la amplia gama de aplicaciones que presentan tales como soporte de catalizadores, promotores de reacciones catalíticas heterogéneas, sensores de oxígeno, membranas semipermeables para la separación de gases, así como componentes en las celdas de combustible de óxidos sólidos.

En este trabajo se sintetizarán, por el método de rocío pirolítico ultrasónico, películas delgadas de ceria dopadas con samario $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, con $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ y 0.3 , para ser utilizadas como electrolito sólido en una media celda de combustible de óxidos sólidos. Posteriormente, se sintetizarán y caracterizarán electrodos compatibles como cátodos para este electrolito sólido.

Para el depósito de películas delgadas porosas (electrodos) se utilizarán la siguiente solución solida: $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ con $y = 0.1, 0.2$ y 0.3 (LSCF). Finalmente, la interfase SDC/LSFC.

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1. Introducción.

Las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC, por sus siglas en inglés) son dispositivos electroquímicos que convierten energía eléctrica a partir de una reacción química de un combustible, usualmente hidrógeno, generando como subproducto vapor de agua. Comparada con la generación de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles, estas celdas son bastante amigables con el medio ambiente. Por otro lado, el funcionamiento de un motor de combustión interna, por ejemplo, implica que la energía de un combustible es transformada en energía mecánica mediante un proceso intermedio que involucra energía térmica (combustión) y, posteriormente, en electricidad. En las celdas de combustible de óxidos sólidos no hay pasos intermedios para la obtención de energía eléctrica y, además, son dispositivos altamente competitivos ya que pueden alcanzar una eficiencia mayor al 60%. Las celdas de combustible no producen gases contaminantes aun utilizando combustibles fósiles tales como metano o gas natural. Una monocelda de combustible está formada por tres elementos principales: ánodo, electrolito y cátodo. En el ánodo se oxida el combustible (hidrógeno, metano, gas natural, etc.) y los electrones circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde ocurre el proceso de reducción de oxígeno. El tipo de iones transportados a través del electrolito depende del tipo de celda, siendo éstos generados/consumidos en los electrodos durante los procesos de óxido-reducción correspondientes [3], [4].

1.2. Crisis del petróleo.

El petróleo es un combustible fósil que se formó a partir de la descomposición de plantas y fósiles, principalmente marinos, hace más de 150 millones de años y es uno de los que más se ocupa a nivel mundial. En el siglo XX, el carbón mineral fue reemplazado por petróleo debido a ciertas ventajas, tales como la facilidad en su transportación y ya que no sólo se emplea como combustible sino también como materia prima en la industria petroquímica. Por estas razones, a mediados del siglo XX, las actividades económicas dependieron, en gran medida, de este combustible [5].

El consumo de energía aumentó exponencialmente en el último cuarto del siglo XX estimándose en más del 50% como se muestra en la Figura 1.1. En el futuro, la Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA, por sus siglas en inglés) estima que en las próximas tres

décadas la demanda de energía aumentará en un 60%, de la cual dos terceras partes provendrán de países en desarrollo, como China e India.

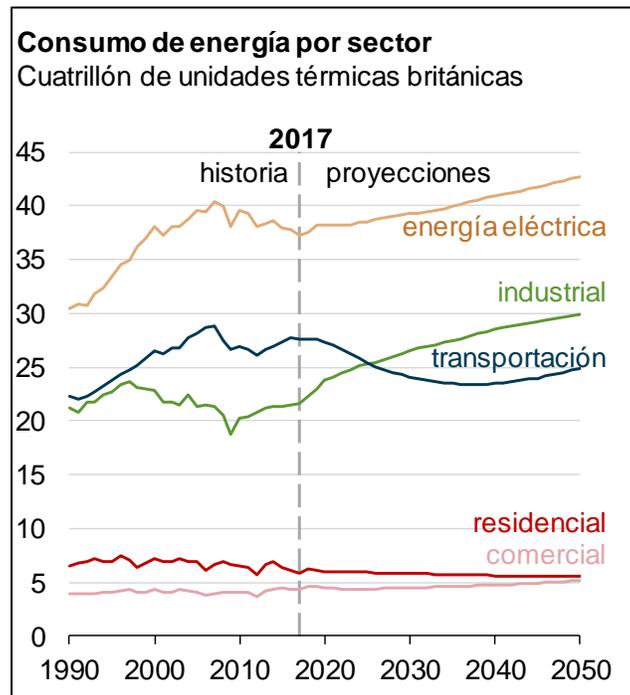


Figura 1. 1. Proyección del consumo mundial de energía por sectores.

1.3. Contaminación y calentamiento global.

El uso de combustibles fósiles en todo el mundo genera una gran emisión de (CO_2) dióxido de carbono a la atmósfera, tal como indica la proyección de la Agencia de Información Energética de Estados Unidos, (IEA, por sus siglas en inglés), Panorama Energético Internacional 2011 como se muestra en la Figura 1.2.

Las energías renovables podrán ayudar a resolver, en gran medida, los problemas ambientales tales como el cambio climático, los residuos radiactivos, las lluvias ácidas y la contaminación [6], [7].

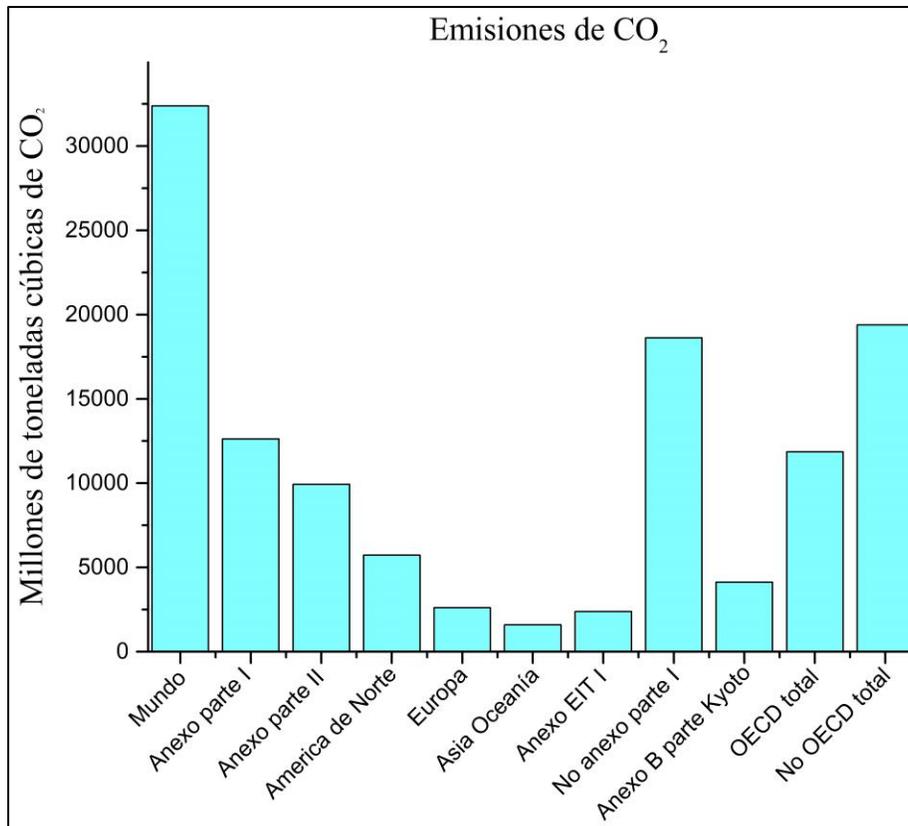


Figura 1. 2. Proyección de la emisión de CO₂ mundial y por regiones.

1.4. Nuevas fuentes de energía.

Las energías renovables, también llamadas alternativas, son aquellas que se pueden regenerar, razón por la cual se espera que perduren cientos o miles de años. Hoy en día, el petróleo y el gas natural proveen cerca del 60% de la energía primaria del mundo, y es una grave realidad que estos combustibles seguirán siendo indispensables para hacer frente al continuo crecimiento de la demanda energética.

Las energías renovables se derivan directa e indirectamente de la energía del sol con excepción de la geotérmica. Como energías directas es posible mencionar la luz y calor producidos por la radiación solar y, de manera indirecta, está la energía eólica, hidráulica, mareas, olas y biomasa.

Asimismo, la utilización del hidrógeno como vector energético permitirá a la humanidad el uso de un recurso inagotable, no contaminante, que podría complementar ventajosamente los

combustibles fósiles, una aplicación que la encontramos en las celdas de combustible las cuales convierten, de manera directa, la energía química del hidrógeno en energía eléctrica [7].

1.5. El hidrógeno como vector energético.

El hidrógeno fue descubierto por Cavendish en 1766. Es el elemento más ligero, y abundante en el universo y en la superficie terrestre. El 70% del hidrógeno se encuentra en el agua y en materiales orgánicos o combinados con otros elementos.

Al hidrógeno se le considera un vector energético ya que en sí no es una energía primaria, pues su obtención se realiza a partir de otras fuentes de energía o de materia. La obtención del hidrógeno a escala mundial se logra a partir de combustibles fósiles dentro de los cuales está el carbón, el gas natural y el petróleo. Aunque a pequeña escala se obtiene a través de la hidrólisis del agua [8].

1.6. Celdas de combustible, características generales y clasificación.

La primera operación de una celda de combustible fue llevada a cabo por Sir W. R. Grove en 1839, en ella utilizó una disolución de ácido sulfúrico como electrolito para llevar a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno a temperatura ambiente, Figura 1.3. a). Si bien, un año antes, F. C. Schobein describió el proceso de electrólisis inversa, las celdas de combustible (cerámicas) se desarrollaron años más tarde, fundamentadas en el descubrimiento realizado por W. H. Nernst en 1899. Nernst utilizó una mezcla de ZrO_2 con un 15% en peso de Y_2O_3 (conocida como “masa de Nernst”) para reemplazar los filamentos de carbono en las bombillas incandescentes, Figura 1.3. b). Fue hasta 1935 cuando se sugirió que esta “masa de Nernst” podría ser utilizada como electrolito en celdas de combustible [9]. En el año de 1959 Tomas Bacon obtuvo 5 kW de una celda de combustible alcalina, Figura 1.3 c).

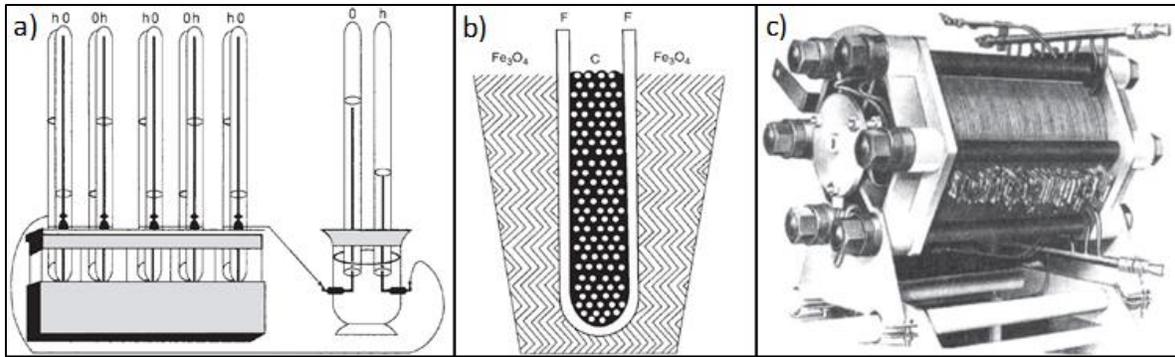


Figura 1. 3. Esquemas de: a) primera celda de combustible de Sir W. R. Grove, b) bombilla de W. H. Nernst y c) celda de combustible alcalina de Tomas Bacon.

1.6.1. Celdas de combustible de óxidos sólidos.

Una celda de combustible combina hidrógeno y oxígeno para producir electricidad, calor y agua. Las celdas de combustible tienen una gran similitud con las pilas comunes ya que el proceso de producción de energía es similar, sin embargo, la diferencia entre una pila y una celda de combustible es que ésta, producirá electricidad de manera continua siempre que se le suministre combustible como el hidrógeno.

Actualmente, las celdas de combustible tienen diversos usos ya sea estacionarios, como en edificios para producir tanto electricidad como calor, o bien móviles para motores eléctricos en un vehículo. Las celdas de combustible tienen una alta eficiencia cuando se utiliza hidrógeno puro, aunque también pueden usar gas natural, metanol o gasolina con un reformador; incluso algunas celdas de combustible pueden ser alimentadas directamente con metanol.

El hidrógeno, en un futuro cercano, podrá convertirse en un vector energético importante que podrá alimentar diversos tipos de celdas de combustible para producir electricidad a gran escala [10].

1.7. Objetivo general de la tesis.

Realizar un estudio sistemático de las propiedades físicas y químicas de nuevos materiales nanoestructurados a base de ceria, sintetizados por rocío pirolítico ultrasónico, que puedan ser utilizados como electrolito sólido y como electrodo (cátodo compatible con dicho electrolito) en

una celda de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia que conduzcan, en un futuro cercano, a la formación de media celda de combustible de óxidos sólidos.

1.7.1. Objetivos particulares.

- ✓ Sintetizar la familia de compuestos $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, con $x = 0, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30 mol, en forma de película delgada por el método de rocío pirolítico ultrasónico para que sean utilizados como electrolitos sólidos.
- ✓ Sintetizar los cátodos $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con $y = 0.2, 0.3$ (LSCF), por el método de rocío pirolítico ultrasónico.
- ✓ Monitorear el avance de las reacciones y la cristalinidad de los compuestos por difracción de rayos X (DRX).
- ✓ Identificar las fases cristalinas presentes en los compuestos sintetizados mediante DRX.
- ✓ Determinar la estructura de los compuestos obtenidos por DRX.
- ✓ Calcular los tamaños de los cristalitas de los compuestos por la fórmula de Scherrer con ayuda de los resultados de DRX.
- ✓ Complementar los estudios estructurales mediante refinamientos Rietveld.
- ✓ Llevar a cabo la caracterización morfológica de los electrolitos sintetizados y determinar su homogeneidad mediante la técnica SEM.
- ✓ Determinar el tamaño de partícula y, en su caso, el tamaño de los aglomerados con ayuda de SEM.
- ✓ Analizar, por SEM, la distribución de tamaños de grano y porosidad presentes en las muestras.
- ✓ Obtener un análisis elemental por discriminación de energía de rayos X (EDS), de los compuestos obtenidos.
- ✓ Complementar, mediante microscopia de fuerza atómica, los estudios morfológicos de los compuestos y determinar su perfilometría y rugosidad.
- ✓ Estudiar las propiedades de transporte de estos electrolitos mediante espectroscopia de impedancias (EI).
- ✓ Obtener las gráficas de Nyquist (Z' vs. $-Z''$) y, con estos resultados, calcular las energías de activación de los compuestos sintetizados.

- ✓ Identificar cuál de los compuestos obtenidos presenta las mejores propiedades y la mejor estabilidad para ser utilizado como electrolito en una celda de combustible de óxidos sólidos.
- ✓ Analizar la distribución de tamaños de grano, porosidad y microtexturas presentes en las muestras.
- ✓ Determinar las propiedades de transporte de los cátodos obtenidos mediante EI.
- ✓ Obtener las energías de activación de los materiales sintetizados.
- ✓ Identificar cuál de los compuestos presenta las mejores propiedades y la mejor estabilidad para que sea utilizado como cátodo en una celda de combustible de óxidos sólidos.
- ✓ Los materiales más estables, y cuyas propiedades de transporte sean las más apropiadas, se propondrán como electrolito y cátodo para la formación de media celda de combustible de óxidos sólidos.

Capítulo 2. Celdas de Combustible.

2.1. Generalidades.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que, a partir de la reacción química de un combustible, usualmente hidrógeno, y un oxidante que puede ser oxígeno o aire, convierten energía eléctrica de manera directa generando como subproducto vapor de agua. Comparada con la generación de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles, estas celdas son bastante amigables con el medio ambiente, ya que no producen gases contaminantes aún utilizando combustibles fósiles tales como metano o gas natural.

Una monocelda de combustible, está formada por tres elementos principales: ánodo, electrolito y cátodo. En el ánodo se oxida el combustible (hidrógeno, metano, gas natural, etc.) y los electrones circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde ocurre el proceso de reducción de oxígeno. La clase de iones transportados a través del electrolito depende del tipo de celda, siendo éstos generados-consumidos en los electrodos durante los procesos de óxido-reducción correspondientes.

En cierta medida, una celda de combustible es similar a una batería, o celda galvánica, ya que ambas emplean reacciones electroquímicas para generar una fuerza electromotriz (FEM). La principal diferencia entre estos dispositivos radica en que una pila o batería funcionará hasta que su combustible (electrolito) se agote mientras que, una celda de combustible continuará produciendo electricidad siempre y cuando se le suministre de manera continua combustible.

En una celda de combustible, no se llevan a cabo procesos intermedios para producir energía eléctrica lo que permite la obtención de dispositivos altamente eficientes. Por otro lado, en el funcionamiento de un motor de combustión interna, se llevan a cabo diversos procesos para obtener energía. 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 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

$$E_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.1)$$

Los procesos energéticos en una celda de combustible no involucran la conversión de energía calorífica en energía mecánica y por lo tanto no están limitados por el ciclo de Carnot [11]-[13].

2.2. Diferentes tipos de celdas de combustible.

Los diferentes tipos de celdas de combustible se clasifican según su temperatura de operación, el electrolito que utilizan y por las especies iónicas que transportan la carga. Entre ellas, es posible mencionar

- ✓ Celdas de combustible de ácido fosfórico (*PAFC*).
- ✓ Celdas de combustible de electrolitos de membrana polimérica (*PEMFC*).
- ✓ Celdas de combustible alcalina (*AFC*).
- ✓ Celdas de combustible de carbonatos fundidos (*MCFC*).
- ✓ Celdas de combustible de óxidos sólidos (*SOFC*).

En el grupo de celdas 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*). Por otro lado, las celdas de combustible de óxidos sólidos (*SOFC*) y las de carbonatos fundidos (*MCFC*) constituyen el grupo de celdas de combustible de altas temperatura

2.2.1. Celdas de combustible de ácido fosfórico (*PAFC*).

En este tipo de celdas, un electrolito de H_3PO_4 (puro o altamente concentrado ~100%) se encuentra en una delgada matriz de carburo de silicio (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



y la reacción completa



En la Figura 2.1 se muestran los componentes de una *PAFC*, así como un ejemplo de un sistema completo. El ácido fosfórico puro se solidifica a 42 °C, por ello las *PAFC* deben ser operadas por encima 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 °C - 210 °C. Por encima de 210 °C, el ácido fosfórico experimenta una transición de fase desfavorable que lo hace inadecuado para ser utilizado como electrolito. Una matriz de SiC proporciona fuerza mecánica al electrolito, mantiene los electrodos separados y evita la mezcla de gases. Mientras la celda se encuentra en operación, el H_3PO_4 debe ser continuamente reemplazado pues gradualmente se evapora.

La eficiencia de las celdas *PAFC* se encuentra alrededor del 40%, sin embargo, si la celda se acopla a un sistema de cogeneración 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 de los pocos sistemas de celdas de combustible que se comercializan a mediana escala; en Estados Unidos y Japón cientos de sistemas *PAFC* han sido vendidos para pruebas de campo o demostraciones. Algunas empresas que manufacturan *PAFC* incluyen a *Doosan Fuel Cell America Inc.* y *Fuji Electric*.

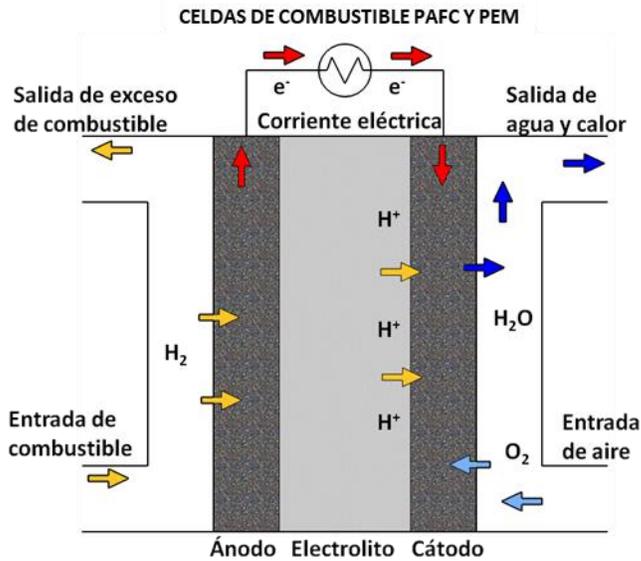


Figura 2. 1. Esquema del funcionamiento de una celda *PAFC* y *PEM*.

2.2.2. Celdas de combustible de membrana polimérica (*PEMFC*).

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

semirreacción anódica



semirreacción catódica



y la reacción completa



Los componentes de una *PEMFC*, Figura 2.1, 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.

Estas celdas están recubiertas 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 1 mm.

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 H₂, 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 (CH₃OH) para generar electricidad. Actualmente las *PEMFC* presentan la densidad de potencia más elevada de todos los tipos de celdas de combustible (300-1000 mW/cm²), así como los tiempos de encendido y apagado más rápidos. Por estas características son adecuadas para generadores portátiles y aplicaciones en medios de transporte. La mayor parte de las compañías automotrices se enfocan casi exclusivamente en el desarrollo de *PEMFCs*. La Tabla 2.1 muestra las ventajas y desventajas de este tipo de celdas.

Tabla 2. 1. Ventajas y desventajas de las celdas PEM.

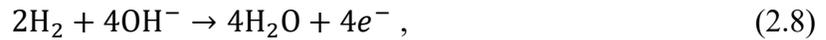
Ventajas	Desventajas
Densidad de potencia más elevada entre todos los tipos de celdas de combustible	Catalizador de platino costoso.
Buena capacidad de encendido apagado.	Susceptibilidad de envenenamiento por CO y S.
Bajas temperaturas de operación las hacen adecuadas para aplicaciones portátiles.	Membrana polimérica costosa.
	Requieren hidratación continua.

2.2.3. Celda de combustible alcalina (AFC).

Esta celda de combustible emplea una disolución 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, Figura 2.2. Las reacciones en los electrodos son

semirreacción anódica



semirreacción catódica



y la reacción completa



Como se observa en las ecuaciones 2.8 y 2.9, 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.

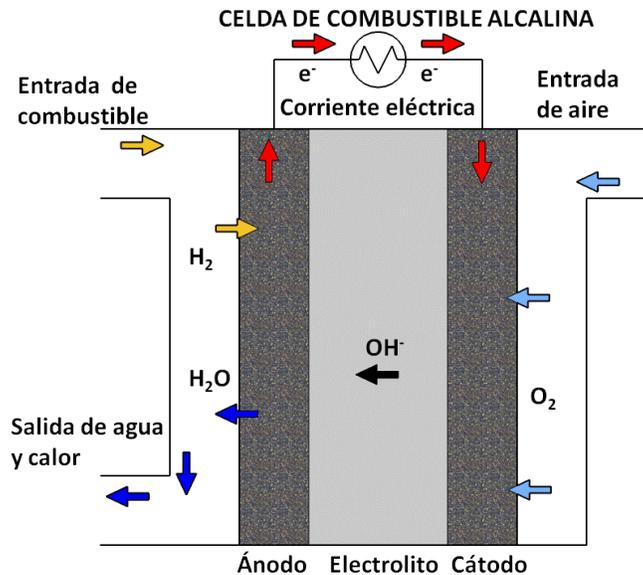
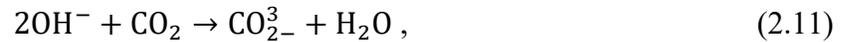


Figura 2. 2. Esquema del funcionamiento de una AFC.

Durante su operación, este tipo de celdas pueden alcanzar diferencias de potencial hasta de 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 CO₂. La presencia de CO₂ degrada el electrolito de KOH, y produce agua e iones carbonato según la expresión



lo que no sólo provoca la dilución del electrolito, adicionalmente puede ocurrir la precipitación de K₂CO₃ 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 buena eficiencia y alta densidad de potencia por esta razón han sido utilizadas en las misiones *Apollo*, así como en transbordadores espaciales. La Tabla 2.2 muestra las ventajas y desventajas de este tipo de celdas.

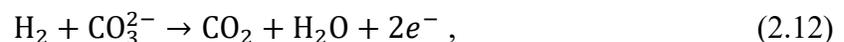
Tabla 2. 2. Ventajas y desventajas de las AFC.

Ventajas	Desventajas
Buen desempeño catódico.	Requieren hidrógeno y oxígeno puros.
Potencial para no utilizar metales nobles como catalizadores.	Electrolito de KOH puede requerir reemplazo ocasional.
Bajo costo de materiales, electrolito extremadamente barato	Membrana polimérica costosa.
Alta eficiencia y densidad de potencia.	Constantemente tiene que removerse el agua del ánodo

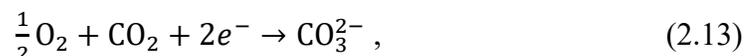
2.2.4. Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC).

Estas celdas de combustible utilizan una mezcla fundida de carbonatos alcalinos, Li₂CO₃ y K₂CO₃, inmovilizados en una matriz de LiOAlO₂ donde el ion carbonato, CO₃²⁻, funge como la especie portadora. Por consiguiente, las reacciones en los electrodos son

Semirreacción anódica



semirreacción catódica



y la reacción completa



El sistema *MCFC* debe extraer el 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 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 2.3.

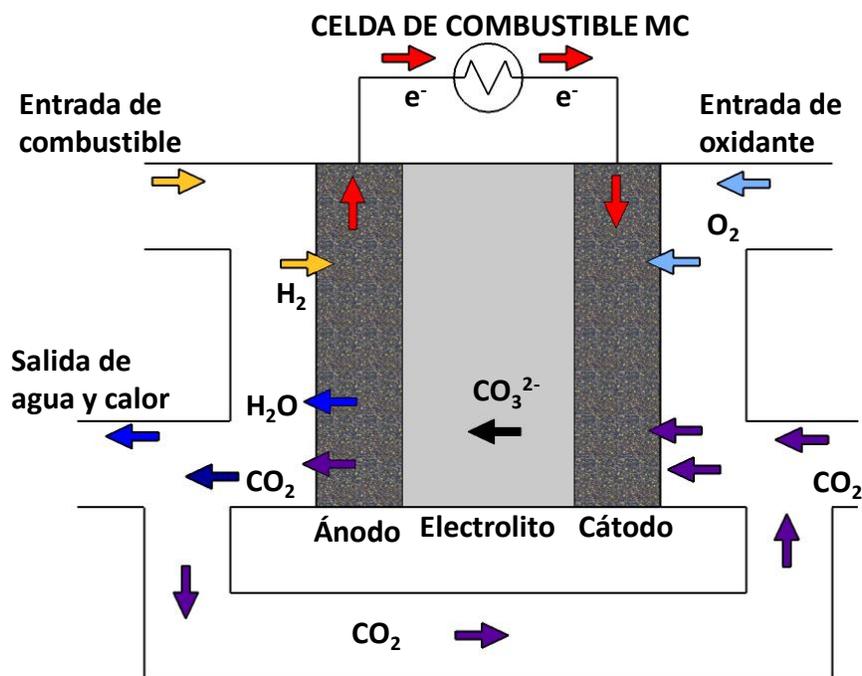


Figura 2. 3. Esquema del funcionamiento de una *MCFC*.

La temperatura de operación relativamente alta en estas celdas, $650\text{ }^\circ\text{C}$, 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 celda típica se encuentra

alrededor del 50%. Si la celda se acopla a un sistema de cogeneración, la eficiencia puede incrementarse hasta casi un 90%.

Típicamente, los electrodos 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. La Tabla 2.3 muestra las ventajas y desventajas de este tipo de celdas.

Tabla 2. 3. Ventajas y desventajas de las *MCFC*.

Ventajas	Desventajas
Flexibilidad de combustibles	Requiere recirculación de CO ₂ .
Potencial para no utilizar metales nobles como catalizadores.	Electrolito de KOH puede requerir reemplazo ocasional.
No requiere catalizadores de metales nobles.	Electrolito corrosivo.
Calor residual de alta calidad para cogeneración de energía.	Problemas de degradación y tiempo de vida.

2.2.5. Celdas de combustible de óxidos sólidos (*SOFC*).

Las *SOFC* emplean un electrolito cerámico en el que los iones oxígeno, O₂, son las especies portadoras de carga, Figura 2.4. Las reacciones que se realizan en los electrodos son:

semirreacción anódica



semirreacción catódica



y la reacción completa



De manera similar a una *PEMFC*, en una *SOFC* 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 de 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 deben ser estables a muy elevadas temperaturas, 550 °C - 1000 °C.

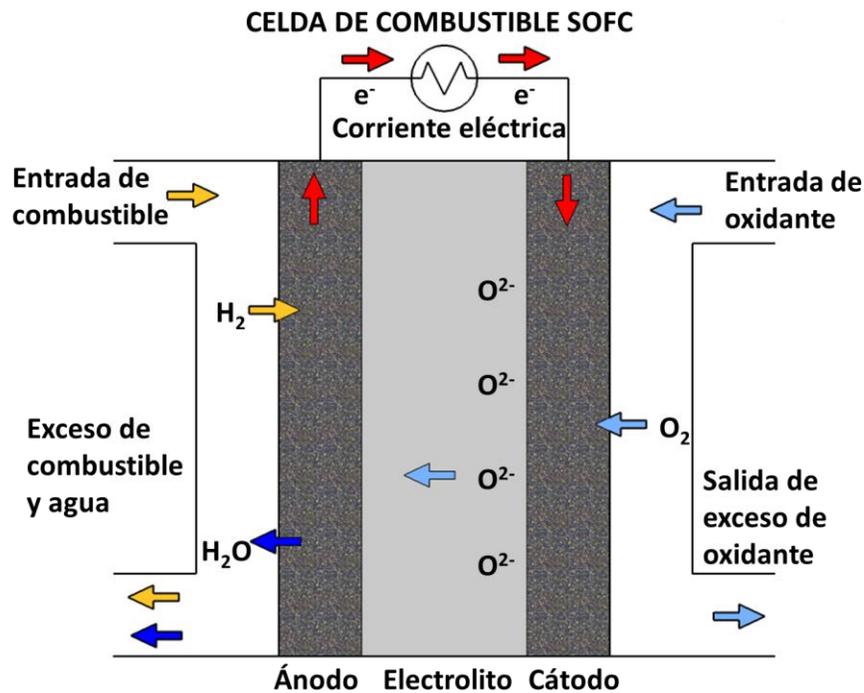


Figura 2. 4. Representación esquemática del funcionamiento de una *SOFC*.

Una ventaja de los electrolitos sólidos es que disminuyen los problemas de fugas, pero se pueden fracturar. Las altas temperaturas de operación de las *SOFC* presentan varias ventajas y desventajas, Tabla 2.4. 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%, aunque 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.

Las celdas de combustible de óxidos sólidos son dispositivos electroquímicos muy prometedores por su alta eficiencia eléctrica, por sus beneficios ambientales al ser fuentes limpias de energía y por su flexibilidad de combustibles pues se puede utilizar desde hidrógeno e hidrocarburos hasta gases de desechos municipales. 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 sólido cerámico. Estas celdas pueden alcanzar conductividades iónicas elevadas (alrededor de 0.1 S/cm), pero es necesario que operen a muy altas temperaturas, 550-1000 °C [3], [10], [14] y [15].

Tabla 2. 4. Ventajas y desventajas de las *SOFC*.

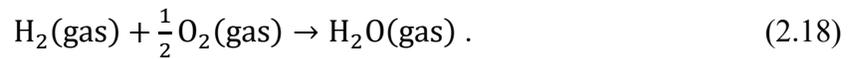
Ventajas	Desventajas
Flexibilidad de combustibles.	Problemas de sellado
No requiere catalizadores de metales nobles.	Electrolito de KOH puede requerir reemplazo ocasional.
No requiere catalizadores de metales nobles.	Problemas de operación y diseño debido a las altas temperaturas de operación.
Electrolito sólido	Elevado costo de fabricación.
Calor residual de alta calidad para cogeneración de energía.	Electrolito se puede fracturar.
Alta densidad de potencia	
Largos tiempo de encendido apagado.	

2.3. Principios de funcionamiento de una *SOFC*.

Una celda de combustible consta de tres elementos principales: electrolito, ánodo y cátodo. El electrolito sólido es un buen conductor iónico y se localiza entre los dos electrodos; debe ser un aislante electrónico que sólo permita el transporte de iones óxido, protones u otras especies iónicas entre los electrodos. En el ánodo, donde se alimenta de combustible, se produce la semirreacción de oxidación electroquímica; debe ser un conductor electrónico para que favorezca el transporte de los electrones a través de un circuito externo hacia el cátodo. En el cátodo, donde se alimenta el oxidante, se da la semirreacción de reducción electroquímica y es donde llegan los electrones del circuito externo.

Debido a la alta temperatura de operación, las *SOFC* no necesitan de catalizadores costosos como el platino o el rutenio; asimismo, mediante reformado, es posible el uso de otros tipos de combustibles tales como el gas natural o el metano debido a la conversión de hidrocarburos en H_2 .

Como se ha indicado previamente, la operación en una celda de combustible de óxidos sólidos involucra la reducción de un oxidante en el cátodo y la oxidación del combustible en el ánodo. Cuando se utiliza hidrógeno como combustible, se lleva a cabo la reacción global



La reducción y la oxidación del cátodo y ánodo, respectivamente, están espacialmente separadas y los electrones son forzados a fluir a través de un circuito externo.

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



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



Entre el oxidante y el combustible se genera un gradiente de oxígeno, de manera que el potencial químico creado produce una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo.

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

$$V_0 = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{PO_2 \text{ cátodo}}{PO_2 \text{ ánodo}} \right], \quad (2.21)$$

donde PO_2 cátodo y PO_2 ánodo son las presiones parciales de oxígeno del oxidante y del combustible, respectivamente, R es la constante universal de los gases ($R = 0.082056 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la temperatura (Kelvin), F la constante de Faraday ($F = 96484.56 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) y n el número de electrones transferidos en la reacción [3], [10], [16]–[22].

2.4. Electrolitos sólidos.

Un electrolito sólido en una *SOFC* debe ser un material conductor iónico que permita la migración de iones óxido desde el cátodo hasta el ánodo, donde se llevará a cabo la oxidación del combustible; por otro lado, si fuese un electrolito protónico, permitirá la migración de protones desde el ánodo hasta cátodo, donde intervendrán en la reducción del oxidante, es estos casos se tendrán electrolitos iónicos de O^{2-} o de H^+ , respectivamente.

Además de tener una buena conductividad iónica, un electrolito debe de ser química y estructuralmente estable a altas temperaturas. Asimismo, debe tener una conductividad electrónica casi nula para evitar el paso de electrones a través de él y así evitar pérdidas de voltaje. De igual manera, un electrolito también actúa como un separador físico entre el ánodo y cátodo de manera que no permita el contacto entre el hidrógeno y el oxígeno, razón por la cual el electrolito sólido debe ser un material muy denso.

Como se ha indicado, los compuestos que se utilizan como electrolitos en las celdas de combustible de óxidos sólidos consisten en materiales cerámicos que son buenos conductores iónicos. Para celdas de combustible de óxidos sólidos de alta temperatura, 550 a 1000 °C, el material más frecuentemente utilizado es el óxido de circonio estabilizado con itria (YSZ). Aunque el óxido de circonio, o circona ZrO_2 , a temperatura ambiente no es un buen conductor iónico, y presenta una estructura monoclinica con una transición de fase reversible a 1170°C, la incorporación de iones aliovalentes, tales como Y^{3+} , Sc^{3+} o Ca^{2+} , permite la estabilización de la fase fluorita cúbica a temperatura ambiente y, además, genera un aumento drástico en la concentración de vacantes iónicas, convirtiéndose en uno de los mejores conductores iónicos a alta temperatura. La composición más empleada como electrolito en una celda de combustible es $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$, abreviada como YSZ, debido a su gran estabilidad a alta temperatura y durante tiempos de operación prolongados [23]–[27].

Ya que, con las altas temperaturas de operación indicadas anteriormente entre 550 y 1000 °C surge una serie de problemas en la fabricación y operación de las *SOFC*, recientemente se han llevado a cabo importantes trabajos de investigación encaminados a lograr la reducción de la temperatura de operación de las celdas, en el intervalo de 600 a 550 °C, para obtener celdas de combustible de

temperatura intermedia, es decir *IT-SOFC*. Para lograr este objetivo se utilizan electrolitos a base de ceria en estos dispositivos [28].

2.4.1. Electrolitos a base de ceria.

El óxido de cerio puro o ceria, CeO_2 , presenta una estructura cristalina cúbica tipo fluorita y debido a que contiene muy pocas vacancias intrínsecas no es un buen conductor iónico. La sustitución de elementos aliovalentes en la ceria, mediante el dopaje con tierras raras como Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} y Nd^{3+} genera vacancias aniónicas que permiten el transporte de iones oxígeno y que dan lugar a fases que presentan valores de conductividad iónica superiores a las circonas a temperaturas intermedias, entre 600 y 700 °C. Sin embargo, el principal inconveniente de estas fases es la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} por encima de 600 °C lo que provoca un aumento importante de la contribución electrónica a la conductividad total. Esto trae consigo una caída de potencial que afecta al rendimiento de la celda [29]. Por ello, la estabilidad de la reducción en la ceria, con la temperatura, es uno de los parámetros más estudiados en este tipo de electrolitos pues el óxido de cerio dopado con tierras raras es utilizado actualmente como un excelente electrolito sólido en los dispositivos *IT-SOFC*.

Es importante resaltar que son muchas las ventajas que ofrece una celda de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia, *IT-SOFC*, cuya temperatura de operación se encuentra en el intervalo de 500 a 700 °C, más baja que aquellas de las *SOFC* tradicionales de alta temperatura que operan entre 550 y 1000 °C [30]. Los dispositivos que operan a una menor temperatura son menos propensos a la fractura mecánica, además de que tienen un tiempo de arranque más corto y un mantenimiento más sencillo. Estudios recientes que reportan los efectos de los óxidos de tierras raras como dopantes aumenta al máximo la conductividad iónica dopando con Sm^{3+} y Ca^{2+} . Para el caso de samario la conductividad aumenta con el aumento del dopaje Sm^{3+} y alcanza el máximo para el compuesto $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Asimismo, se encuentra una gran cantidad de trabajos sobre conductividad iónica, así como las mejoras en la determinación de la temperatura de sinterización para estos materiales electrolíticos. Recientemente, Hui y otros investigadores, han discutido y revisado parámetros importantes tales como la composición, la microestructura y el procesamiento para la determinación de las condiciones óptimas para la conductividad iónica de los electrolitos óxidos sólidos [31]. Los parámetros microestructurales que influyen en la conductividad iónica dependen principalmente de las características del polvo de partida, del método de síntesis utilizado

y las condiciones de sinterización realizadas. Con el propósito de lograr un buen control en la composición, la microestructura, homogeneidad superficial y para reducir la resistencia óhmica en los electrolitos, en este trabajo se utilizará la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para efectuar el depósito de películas delgadas de ceria dopada con samario, SDC, como electrolito en una celda de combustible de óxidos sólidos.

2.5. Cátodos en las *SOFCs*.

En el cátodo ocurre la reducción del oxígeno, proceso que consta de varias etapas que se llevan a cabo en el interior del material y en su superficie, y que depende fundamentalmente de la presión parcial del oxígeno, la temperatura y las características del electrodo. Asimismo, las características del electrolito sólido sobre el que se deposita el electrodo también pueden afectar a este proceso. El uso de conductores mixtos en el cátodo, al igual que en el ánodo, ayuda a mejorar las áreas de reacción disminuyendo las pérdidas por polarización. Estos materiales deben presentar una elevada conductividad electrónica e iónica para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2 y permitir el flujo de los iones O^{2-} hacia la interfase cátodo/electrolito. Los materiales candidatos deben de poseer una buena actividad catalítica para promover la reducción del oxígeno molecular y generar los iones óxido. Finalmente, el cátodo debe ser un material poroso con el fin de facilitar el flujo del gas oxidante y permitir la llegada de éste a los sitios activos.

2.5.1. Cátodos de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$.

En la actualidad los materiales más empleados como cátodos en las *SOFC* son las manganitas de lantano y estroncio, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) con $x = 0.2 - 0.5$, que presentan altos valores de conductividad electrónica tipo-*p* del orden de 200 Scm^{-1} a una temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Si bien los elevados coeficientes de difusión del ion óxido en este material hacen que presente buenas características en celdas de combustible a altas temperaturas, entre 550 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, existen algunos inconvenientes derivados de su uso [22].

El LSM presenta una resistencia de polarización elevada cuando opera a temperaturas menores, además de cierta incompatibilidad química con el electrolito estándar a base de circonita (YSZ) dando lugar a la formación de fases aislantes como $La_2Zr_2O_7$, que producen una importante reducción en el rendimiento del dispositivo tras largos períodos de operación [32].

Para los dispositivos *IT-SOFC*, la búsqueda de materiales que favorezcan la reducción del oxígeno ha llevado al desarrollo de nuevas fases, principalmente con estructura tipo perovskita. Entre ellas cabe destacar las ferritas con fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) y las ferritas de cobalto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, (LSCF), conductores mixtos que presentan una notable actividad catalítica para la reducción del oxígeno [11], [33]. Si bien, la compatibilidad química de estos materiales con la YSZ es aún cuestionable a altas temperaturas, en los últimos años cátodos de la familia LSCF han atraído mucha atención debido a su conductividad iónica y electrónica mucho mayor que el cátodo LSM convencional, y que han logrado mayores rendimientos en el intervalo de temperatura de 500-700 °C [34], [35].

Para este trabajo se sintetizarán cátodos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, con $y = 0.15, 0.2$ y 0.25 mol, en forma de película delgada por el método de rocío pirolítico ultrasónico.

2.5.2. Cátodos con estructura tipo perovskita.

Como ya se ha mencionado, en los últimos años cátodos para *SOFC* con estructura perovskita han sido estudiados ampliamente. Los perovskitas son descritos por la fórmula general ABX_3 , con una estructura cúbica en la que se encuentran tres elementos químicos diferentes A, B y X presentes en una proporción 1:1:3. Los átomos en los sitios A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos en los sitios X son aniones no metálicos. El catión A que es el de mayor radio atómico se encuentra el centro del cubo, el catión B ocupa los ocho vértices y en centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones X y pertenecen al grupo espacial *Pm-3m* de tipo cúbico, Figura 2.5. Para modificar las perovskitas conocidas, se combinan elementos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras como el lantano para ocupar las posiciones A y, aproximadamente 50 elementos estables de la Tabla periódica correspondientes a los metales de transición como Fe, Mn, Cr, Mo, para ocupar las posiciones B de la perovskita. Las posiciones X, también pueden ser ocupadas por miembros de la familia de los halógenos como flúor, cloro o bromo; aunque generalmente son ocupadas por átomos de oxígeno lo que conduce a la fórmula ABO_3 . Algunos perovskitas difieren de la forma y composición ideal; en ocasiones el catión central A es demasiado pequeño comparado con los cationes B que hay en los vértices, lo que provoca pequeños desplazamientos de las posiciones de equilibrio de los aniones O y los cationes B. Estos movimientos pueden representarse asociando la

celda unidad ideal a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo, dando lugar a estructuras tetragonales y ortorrómbicas relacionadas con una estructura perovskita.

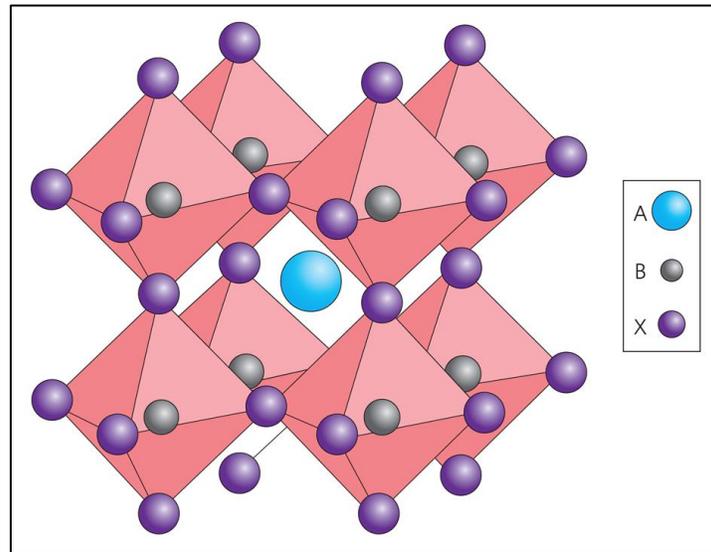


Figura 2. 5. Perovskita con estructura cúbica.

Al principio, durante el desarrollo de las *SOFC* de alta temperatura se encontró que los electrodos de LaSrMnO_3 (LSM) eran estables bajo condiciones normales de operación, es decir, a altas temperaturas tenían buena actividad para la reducción de oxígeno. Por otro lado, materiales con estructura perovskita basados en lantánidos mostraron una alta conductividad y una alta actividad catalítica para la reducción de oxígeno, especialmente para el funcionamiento a temperaturas más bajas, 600-700 °C [31]–[35].

Los óxidos metálicos de transición fueron originalmente investigados como cátodos en una *SOFC* debido a su conductividad eléctrica y como una alternativa para el platino, a un menor costo que, a mediados de la década de los 60's era el único material considerado como cátodo para una *SOFC*. Uno de los primeros materiales estudiados fue $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), el cual es ahora uno de los conductores mixtos más estudiados [4]. Posteriormente, en la década de los 70's surgió una serie de materiales con estructura tipo perovskita, incluyendo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSM), el cual se convirtió en el material más favorecido para cátodos en una *SOFC*.

En 1981, surgieron los primeros estudios cinéticos de una perovskita como conductor mixto, reportado por Ohno y colaboradores, quienes encontraron que $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$ tiene mejores propiedades cinéticas que el Pt alrededor de 1000 - 1100 °C. Otros materiales con fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$, con M = Cr, Mn, Fe y Co, fueron estudiados posteriormente por varios investigadores [17], [21], [22], [23], [28], [36], [37], [38].

2.6. Métodos de elaboración de electrolitos y electrodos para SOFC.

Convencionalmente, para una preparación de celdas SOFC planas, el sustrato que actúa como ánodo se fabrica principalmente mediante la técnica de cinta de fundición (*tape casting*). Entre las diferentes etapas de fabricación y sinterización de una celda completa, a continuación, se describen brevemente algunas de las técnicas de fabricación comúnmente utilizadas para la preparación de SOFC.

2.6.1. Serigrafía (“screen printing”).

La serigrafía es una de las técnicas comúnmente utilizada para depositar materiales que conformarán el electrolito sobre un electrodo que actuará como sustrato. Las capas de electrodo o electrolito se depositan a partir de una suspensión que contiene a estos materiales en un disolvente orgánico. Las correspondientes suspensiones de electrolito o electrodo se preparan dispersando el polvo en una disolución al 3% en peso de etilcelulosa en terpineol, donde la primera actúa como un aglutinante y la segunda como disolvente. Por esta técnica, se obtiene un área relativamente grande, sin embargo la desventaja es que es una técnica relativamente costosa que requiere una inversión inicial alta, así como muchos pasos de sinterización [42].

2.6.2. Depósito en fase vapor, CVD.

En este proceso químico, en fase vapor, el sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles, que reaccionan y/o descomponen en la superficie del sustrato produciendo el depósito deseado. La técnica de depósito química de vapor, CVD, permite obtener depósitos homogéneos y uniformes, así como también permite controlar la reproducibilidad del mismo. La velocidad del depósito oscila

entre 1–10 $\mu\text{m}/\text{h}$. Las principales desventajas son la alta temperatura necesaria para que transcurra la reacción, la presencia de gases corrosivos y, sobre todo, el alto costo del equipo [43].

2.6.3. Recubrimiento por centrifugación (“*spin coating*”).

En este proceso el sustrato, generalmente el electrolito, se fija sobre una base rotatoria que se hace girar a una alta velocidad constante. A continuación, se dejan caer gotas de una disolución, normalmente muy diluida y alcohólica, de la muestra. Con este proceso se consiguen capas muy homogéneas que pueden tener un espesor de tan sólo 50 nm. Repitiendo este proceso se puede controlar el grosor final deseado. Generalmente el grosor buscado se sitúa entre 500 nm y 1 μm , y se utiliza especialmente para depositar capas buffer, empleadas fundamentalmente para evitar reacciones entre electrodo y electrolito. Una ventaja adicional de este proceso es que es muy económico [44], [45].

2.6.4. Cinta de fundición (“*tape casting*”).

La cinta de fundición (*tape casting*) es una técnica que consiste en extender sobre una superficie plana una mezcla acuosa obtenida al mezclar el material cerámico con aditivos orgánicos adecuados. Éstos consisten en disolventes, dispersantes, aglomerantes y plastificantes, que se van añadiendo a la mezcla en diversas etapas mediante un molino de bolas. Una vez obtenida la mezcla acuosa de viscosidad adecuada, se produce una capa de grosor uniforme mediante un sencillo dispositivo conocido como *doctor blade*, en el que, mecánica o manualmente la mezcla acuosa se extiende mediante unas cuchillas regulables. La cinta obtenida se seca para formar el cuerpo verde, de apariencia flexible y de fácil manejo. Esta capa se corta según la forma deseada y, a continuación, se sinteriza a altas temperaturas para producir una capa cerámica densa cuyo grosor oscila entre 25 y 2000 μm [2], [46].

2.6.5. Depósito por láser pulsado (“*pulsed laser deposition, PLD*”).

En esta técnica se hace incidir el haz de un láser sobre un blanco, que es transformado de estado sólido a plasma, el cual se deposita perpendicularmente sobre el sustrato donde se condensa al estado sólido. Las ventajas que presenta esta técnica es que permite depositar casi cualquier tipo de material y, además, mantiene la estequiometría de sistemas multicomponentes y es relativamente fácil el llevar a cabo el depósito de capas de diferentes materiales, simplemente

sustituyendo el blanco. En cuanto a los inconvenientes de esta técnica, destaca la facilidad con que aparecen grietas en el depósito y su alto costo de fabricación [36].

2.6.6. Rocío pirolítico ultrasónico (“*ultrasonic spray pyrolysis*”).

Con esta técnica en sus tres versiones: electrostática, neumática y ultrasónica. es posible sintetizar películas delgadas cerámicas, con buena homogeneidad y estequiometría a temperaturas tan bajas como 500 °C. Para este proyecto se eligió la última. El proceso de rocío pirolítico es una técnica sencilla y de bajo costo para la obtención de películas delgadas y para la producción de polvos cerámicos de tamaño nanométrico. Esta técnica ofrece muchas ventajas para el procesamiento de películas delgadas; es un proceso muy sencillo y el método es muy confiable cuando se controla adecuadamente, de manera que se producen películas delgadas de óxidos de alta calidad a un costo bastante bajo. Muchos recubrimientos y películas delgadas ya han sido preparados por este proceso, incluyendo la circonia estabilizada, Y_2O_3 , Al_2O_3 y MgO . Con este proceso se tiene el potencial de producir películas delgadas sobre diferentes sustratos; cuando éstos se calientan la formación de las capas de óxido de disoluciones precursoras ocurre directamente sobre la superficie del sustrato por pirólisis y se forman capas muy homogéneas con buenas adherencias sobre los sustratos [17], [44]–[51].

2.7. Arreglos de *SOFCs*.

Si bien una monocelda de combustible de óxidos sólidos es un dispositivo que consta fundamentalmente de un electrolito sólido con dos electrodos, ánodo y cátodo, la potencia que entrega a un circuito externo es relativamente baja de manera que, para fines prácticos, no es suficiente su empleo para alimentar algún equipo. Afortunadamente, una de las ventajas que presentan las *SOFC* es su carácter modular, ya que es posible utilizar conjuntos de monoceldas conectadas en serie para ajustar la potencia de salida requerida. Los grupos o arreglos de estas monoceldas se conectan en serie mediante el empleo de placas bipolares (interconectores) que permiten conectar el cátodo de una celda con el ánodo de la siguiente. Para realizar un sistema eficiente con la potencia y rendimiento requerido, es necesario tomar en consideración una serie de requisitos comunes de todos los componentes de una *SOFC* los cuales se describen brevemente a continuación.

Las componentes de la celda no deben reaccionar entre sí bajo condiciones normales de operación (temperatura y presión parcial de oxígeno), para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfases, que pueden producir caídas óhmicas en la celda.

A la temperatura de operación, la microestructura no debe sufrir transformaciones con el tiempo, ya que de lo contrario se produciría una variación de la respuesta de la celda durante su funcionamiento.

Los materiales involucrados deben presentar coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar fracturas o separación de estos por fatiga mecánica.

Es deseable que las componentes de la celda no sean caras y también que su procesado sea sencillo, de manera que su producción a gran escala sea de bajo costo.

Ya que la corriente eléctrica producida por una celda de combustible es proporcional al tamaño de la superficie de reacción, para multiplicar la corriente producida es necesario multiplicar la superficie de reacción. Así, para maximizar la proporción entre volumen y superficie de reacción, se han desarrollado nuevos diseños de celdas que permiten el apilamiento de estas.

El diseño más común consiste en la elaboración de estructuras delgadas planas apiladas y conectadas en serie, como se muestra en la Figura 2.6. En este tipo de arreglos una cara de la estructura plana (ánodo) es suministrada con el combustible, mientras que la otra cara (cátodo) es suministrada con el oxidante. Una capa delgada 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 arreglo de celdas hasta conseguir la potencia requerida.

Otros diseños prometedores incluyen las celdas de combustible tubulares, mostradas en la Figura 2.7. En este arreglo tubular, el combustible fluye por la parte exterior de los cilindros huecos que conforman cada celda, mientras que el oxidante fluye por el interior.

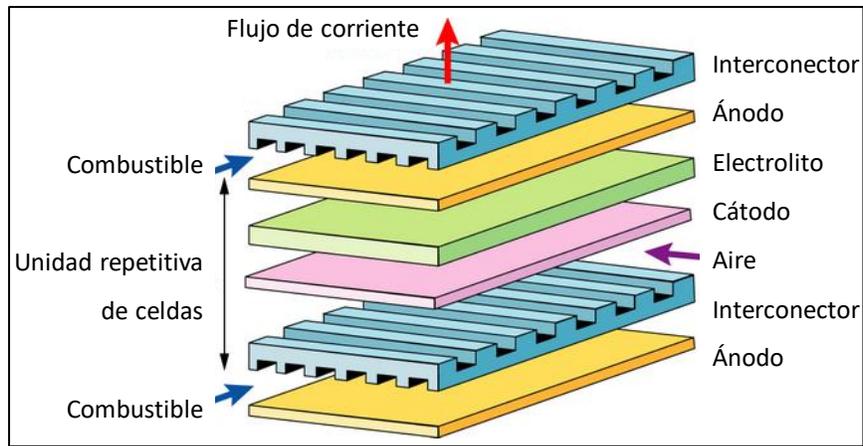


Figura 2. 6. Arreglo tubular de una *SOFC*.

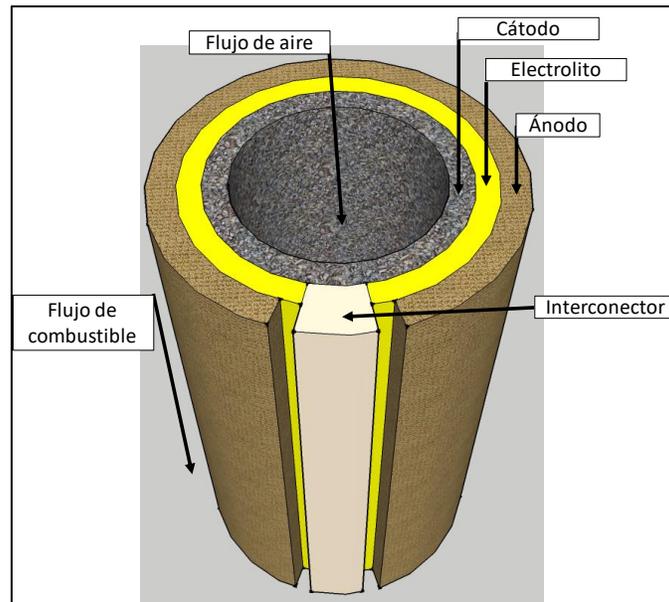


Figura 2. 7. Arreglo tubular de una *SOFC*.

No obstante, las aplicaciones prácticas (residenciales e industriales) de las *SOFC* no han sido extensivamente logradas debido a diversos factores, entre los que destacan los costos de los materiales, los complejos procesos de fabricación, las altas temperaturas de trabajo y las cuestiones de seguridad relacionadas con el manejo de gases, como el hidrógeno así como su almacenamiento. Además de esto, la alta temperatura de operación de las *SOFCs* involucra una serie de problemas como la sinterización de los electrodos, el envenenamiento de los catalizadores, la difusión interfacial entre el electrolito y los electrodos, la inestabilidad térmica e inestabilidad mecánica

debida a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica (*TEC*) entre las diferentes componentes de la celda.

Desafortunadamente, los problemas anteriormente descritos han limitado, en gran medida, el desarrollo y uso de las *SOFC*. Es por eso por lo que los desarrollos tecnológicos actuales están enfocados en superar estas limitaciones. Entre los principales objetivos actuales de las investigaciones realizadas en *SOFCs* es posible mencionar: i) la reducción de las temperaturas de operación de los dispositivos manteniendo la estabilidad térmica de las fases de los componentes, así como conductividades adecuadas (~ 0.1 S/cm). 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. ii) El desarrollo de materiales compatibles para ser aplicados en el dispositivo, tanto en los electrodos como en el electrolito sólido y iii) encontrar nuevos métodos de síntesis que permitan obtener estos nuevos materiales con las propiedades y características requeridas [4], [25], [28], [45], [52]–[58].

2.8. Media celda de combustible de óxidos sólidos.

Una vez elegidos los materiales apropiados para formar el electrodo y el electrolito sólido, el siguiente paso es la fabricación de la media celda. Es importante mencionar que la preparación de la celda es un factor importante ya que será decisivo en el rendimiento del dispositivo. Para este trabajo de investigación se eligió el diseño de una *SOFC* plana para la fabricación de media celda de combustible, electrolito sólido y cátodo, ambos a base de ceria. Hay que tomar en cuenta que la obtención de este dispositivo implica el uso de diferentes técnicas no sólo para la síntesis, con los tratamientos térmicos adicionales involucrados, sino también para la caracterización de las componentes y de la semicelda.

En este trabajo de investigación se utilizará el método de rocío pirolítico ultrasónico para la síntesis de películas delgadas de los compuestos propuestos, ya que dicha técnica nos permite la elaboración de materiales con propiedades específicas y necesarias para ser utilizados como electrolito sólido y cátodo en la *SOFC*. En primer lugar deben de ser materiales nanoestructurados con una buena homogeneidad en su morfología para garantizar un rendimiento apropiado con respecto a sus propiedades catalíticas, en cuanto a sus propiedades térmicas deben también poseer

coeficientes de expansión térmica apropiados y similares para evitar tensiones y fatigas mecánicas en el dispositivo, así como contar con importantes propiedades de transporte (y también controlar la reducción de pérdidas óhmicas con la elaboración de películas delgadas), todo esto con el propósito de que sean utilizados como componentes –electrolito sólido y cátodo– en dispositivos de temperatura intermedia, *IT-SOFC*.

Para reducir la temperatura de operación de los dispositivos, en este trabajo se depositará un cátodo LSCF con estructura perovskita sobre un electrolito de ceria dopada con samario, SDC, que actuará como sustrato. Estas películas delgadas serán sintetizadas por el sistema de rocío pirolítico ultrasónico que se encuentra en el laboratorio NUMACEN a cargo del Dr. Chávez (en el IIM-UNAM), sistema que fue diseñado, armado y automatizado por este servidor.

Capítulo 3. Técnicas experimentales.

3.1. Síntesis de electrolitos sólidos.

En la actualidad existen diversas técnicas para la obtención de películas delgadas, las cuales tienen una amplia aplicación en una gran variedad de áreas, tales como en materiales semiconductores, fotocatalisis, así como en celdas de combustible de óxidos sólidos. Los métodos utilizados para obtener películas delgadas se dividen en dos grupos: físicos y químicos. Entre los métodos físicos se encuentran: depósito físico en fase vapor (*PVD*, por sus siglas en inglés), ablación láser, epitaxia de haz molecular (*MBE*) y pulverización catódica (*sputtering*). Algunos de los métodos químicos son: depósito química (*CVD*), epitaxia de capas atómicas (*ALE*), rocío pirolítico, recubrimientos sol-gel aplicados mediante distintas técnicas de depósito como inmersión (*dip coating*), centrifugado (*spin coating*) y otros métodos [16], [39], [62]–[67].

Con la técnica de rocío pirolítico, es posible obtener películas delgadas de buena calidad, homogéneas y de bajo costo, con una amplia variedad de aplicaciones como celdas solares, sensores y celdas de combustible de óxidos sólidos. Existen tres formas para llevar a cabo esta técnica: electrostática, neumática y ultrasónica, en este trabajo se utilizará la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para la obtención de las películas delgadas propuestas.

3.1.1. Ruta de síntesis para el electrolito sólido a base de ceria.

Para la síntesis de las películas delgadas de óxido de cerio dopado con samario, $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ con $x = 0, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30 mol, que potencialmente podrán aplicarse como electrolitos sólidos, se utilizaron los siguientes materiales:

- ✓ Acetilacetato hidratado de cerio $Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$.
- ✓ Acetilacetato hidratado de samario $[CH_3COCH=C(O^-)CH_3]_3Sm \cdot xH_2O$.
- ✓ Dimetilformamida $HCON(CH_3)_2$.

Al conocer la molaridad y el volumen de disolución química que se requiere preparar, se utiliza la siguiente fórmula para obtener las cantidades de reactivos necesarios para la preparación de los compuestos.

$$\left(\text{Mol}\right)\cdot\left(\text{vol}\cdot\text{L}\right)\left(\text{Estequiometría}\right)\cdot\left(\text{PM}\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = \text{gramos(reactivo)}.$$

3.1.2. Ruta de síntesis para el cátodo.

Para la síntesis de las películas delgadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con $y = 0.15, 0.20$ y 0.25 mol, que potencialmente serán utilizadas como cátodos en una *SOFC*, se utilizaron los siguientes materiales:

- ✓ Nitrato de lantano (III) hexahidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- ✓ Nitrato de cobalto (II) hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- ✓ Nitrato de estroncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.
- ✓ Nitrato nanohidratado de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- ✓ Agua desionizada.

Una vez conocida la molaridad y el volumen de la disolución a preparar se utilizó la siguiente fórmula para obtener la cantidad de reactivos para sintetizar los diferentes compuestos:

$$\left(\text{Mol}\right)\left(\text{vol}\cdot\text{L}\right)\cdot\left(\text{Estequiometría}\right)\cdot\left(\text{PM}\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = \text{gramos(reactivo)}$$

Para llevar a cabo el proceso de disolución, se agregaron los reactivos en un matraz Erlenmeyer el cual fue tapado para evitar evaporación. A continuación, se utilizó una parrilla con una pastilla magnética para mantener una agitación continua por una hora. Los sustratos de vidrio, que fueron cortados en piezas de $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$, se dejaron en etanol en un vaso de precipitados el cual fue tapado para evitar contaminación. Finalmente, se preparó el equipo de rocío pirolítico ultrasónico tomando en cuenta los siguientes factores:

- ✓ Se lavó el contenedor de la solución y se cambió el baño de estaño en el sistema.
- ✓ Se programó la rampa de temperatura del recipiente de estaño, primero a 300°C para calentar el sistema y, posteriormente, se realizaron mediciones incrementando la temperatura en intervalos de 50°C , hasta alcanzar 500°C , para lograr una buena cristalización de las películas delgadas.
- ✓ El flujo de gas (aire) se reguló con el flujómetro a 10 L/min .

Una vez preparado el equipo, se colocaron 50 mL de disolución en el contenedor ya que este volumen es el óptimo para nebulizar. Posteriormente, fue secado el sustrato de vidrio con aire caliente y se colocó sobre una placa delgada de acero y este arreglo sobre el baño de estaño. Finalmente, se realizó el crecimiento de las soluciones sólidas de las películas delgadas, como se muestra en el esquema de la Figura 3.1.

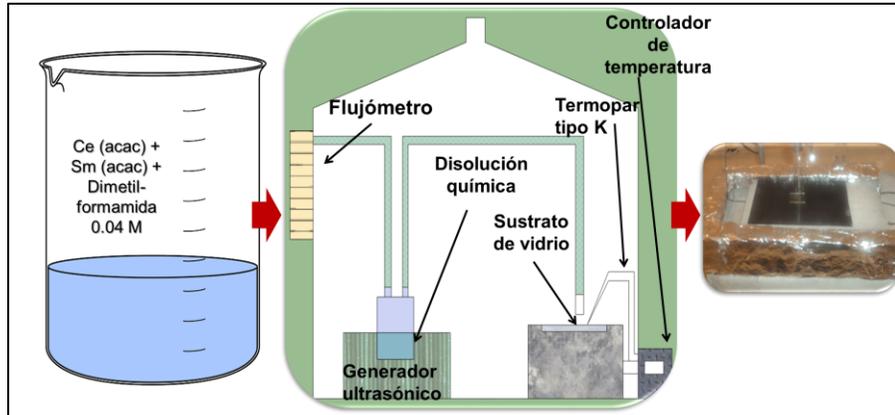


Figura 3. 1. Esquema de la síntesis de películas delgadas.

3.2. Rocío pirolítico ultrasónico, RPU.

Como ya se ha mencionado, la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se utiliza para sintetizar películas delgadas al depositar sobre un sustrato (vidrio, cuarzo, oblea de silicio, alúmina, metales, aleaciones, y otros materiales) caliente (entre 300 °C y 600 °C), a partir de la pirolisis de un aerosol de la disolución precursora. El gas de arrastre empleado para el transporte del rocío a la placa calefactora es aire o nitrógeno o algún gas inerte para evitar la reacción de dicho gas con el aerosol; para este proyecto se utilizó aire, dado que se iban a sintetizar películas delgadas de óxido de cerio. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la salida de la boquilla del sistema de RPU utilizado [54], [66], [68]–[71].

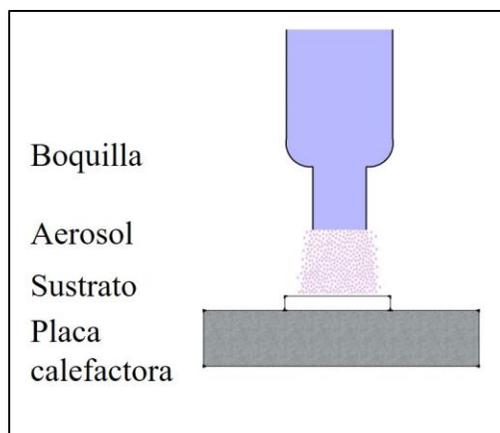


Figura 3. 2. Diagrama esquemático del proceso de depósito con un sistema de RPU.

Para la obtención de un aerosol ultrasónico de la solución precursora se utilizó un piezoeléctrico que generó ondas ultrasónicas con una frecuencia de 1.7 MHz, el cual entró en resonancia con la solución precursora para producir el rocío. En la superficie de la solución se genera un géiser cuya altura es proporcional a la intensidad acústica. Al sobrepasar cierto umbral de intensidad, se lleva a cabo la generación de gotas muy pequeñas las cuales forman el rocío o aerosol.

El solvente se escoge en función de los reactivos precursores (compuestos órgano-metálicos y sales minerales) con concentraciones óptimas en el intervalo de 0.02 mol/L hasta 0.5 mol/L de la disolución química precursora.

3.2.1. Automatización de la técnica de RPU.

Ya que la técnica de RPU es utilizada para depositar una gran variedad de películas delgadas para diversas aplicaciones, esto ha provocado un gran interés sobre esta técnica para ser usado para el depósito de películas de buena calidad. Este método ofrece muchas ventajas sobre otros procesos de depósito como la escalabilidad del proceso, el bajo costo del equipo, el uso de una temperatura de operación baja (100 °C a 500 °C), la gran variedad de sustratos que pueden ser utilizados, facilidad en el control del espesor de la película, variedad de composiciones a depositar y la posibilidad de la formación de capas múltiples.

A continuación, se presentará el proceso de automatización del movimiento X–Y de la boquilla del aerosol, para tener un mejor control sobre el depósito de las películas.

3.2.2. Proceso de depósito y modelo de depósito.

Un sistema de RPU consta de un piezoeléctrico ultrasónico, de un contenedor de solución química, un flujómetro, un atomizador, un sistema calefactor (baño de estaño) y un control de temperatura, así también una boquilla de salida del aerosol para realizar el depósito sobre un sustrato, Figura 3.3.

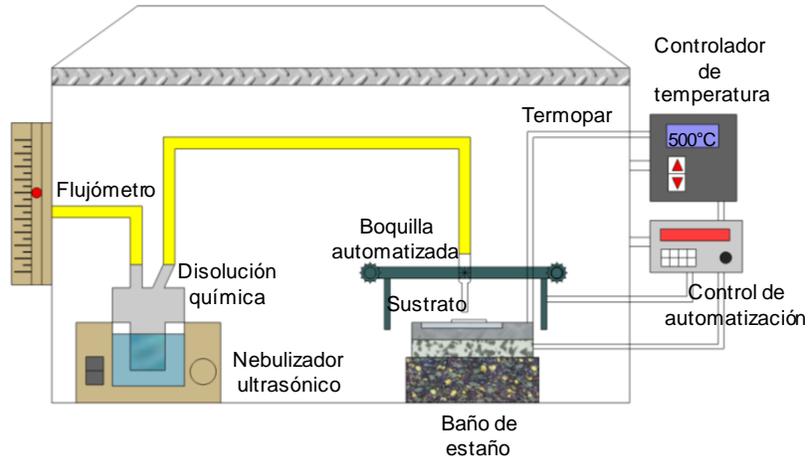


Figura 3. 3. Diagrama del sistema de RPU.

En esta técnica la solución precursora es convertida en pequeñas gotas por un nebulizador ultrasónico y el vapor nebulizado es transportado hacia un baño caliente de estaño. Es muy importante que durante el transporte de las gotas hacia el sustrato éstas no se conviertan en polvo, por lo que es necesario tener un buen control de la distancia de la boquilla al sustrato, así como también que el barrido sea constante, entre otros factores. En la Tabla 3.1 se mencionan las principales variables de control en la técnica de RPU.

Si bien el funcionamiento del sistema de RPU en el laboratorio NUMACEN (Nuevos Materiales Cerámicos Nanoestructurados, LB-004 anexo, en el Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, IIM) era adecuado, el depósito de las películas delgadas se llevaba a cabo de manera manual sujetando la boquilla de salida con una guía formada por una varilla metálica y manipulándola desde el exterior de la cámara de acrílico. De esta forma se barría la superficie del

substrato de manera continua y a una supuesta velocidad constante, lo cual esto no siempre era posible, además de que resultaba incómodo e impráctico para el operario.

Tabla 3. 1. Variables de control en la técnica de RPU.

Variable	Efecto
Flujo de aire	Tamaño de las gotas depositadas
Temperatura del baño de estaño	Evaporación del disolvente
Distancia entre la boquilla de salida y el sustrato	Uniformidad y estructura de la película
Tiempo de depósito	Uniformidad y grosor de la película

Es importante mencionar que la velocidad de depósito repercute directamente sobre diversas propiedades de las películas, como la homogeneidad, morfología, espesor y rugosidad, propiedades analizadas mediante diversas técnicas de caracterización. Por otro lado, un reto en el grupo de investigación consistía en la posibilidad de recubrir sustratos de mayor tamaño para investigaciones posteriores, ya que hasta ese momento sólo se recubrían sustratos de 1 cm × 1 cm, tamaño requerido para las diversas técnicas de caracterización utilizadas.

Para mejorar la homogeneidad, espesor y rugosidad de las películas, era necesario implementar un sistema automático, que barriera a una velocidad constante y continua el área total del sustrato, además de ser capaz de ajustar las distancias entre la boquilla y el sustrato para obtener películas de mayor calidad.

3.2.3. Automatización del proceso.

Para realizar la automatización del proceso de depósito se diseñó un sistema con dos grados de libertad. Para realizar el desplazamiento longitudinal se empleó el sistema de movimiento de cartuchos de tinta de una impresora en desuso, mientras que para realizar el desplazamiento transversal se diseñó el sistema completo. Ya que la mayoría de los materiales utilizados fueron reciclados, provenientes de equipos electrónicos descompuestos, en varias ocasiones el diseño del sistema se tuvo que adaptar a las dimensiones y geometrías de las piezas con las que ya se contaba.

3.2.4. Materiales y herramientas empleados para la automatización.

A continuación, se indican los materiales que se utilizaron para la automatización de la boquilla:

- ✓ Acrílico transparente de 3 y 6 mm de grosor.
- ✓ Barra de acrílico de 8.3 mm de diámetro y 1.5 metros.
- ✓ 4 barras aceradas de 6 mm de diámetro y 230 mm de longitud.
- ✓ Bandas dentadas de paso 151.
- ✓ Engranés de plástico de paso 151 y diámetro de aproximadamente 2 cm de diámetro.
- ✓ *Switch* de rodillo.
- ✓ Arduino mega.
- ✓ 1 *protoboard*.
- ✓ Puente H L293D.
- ✓ Resistencias de 10 k Ω a $\frac{1}{4}$ W.
- ✓ Pantalla *LCD* con resolución de 16x2 (16 caracteres x 2 filas)
- ✓ Teclado matricial de 4x3 (4 filas x 3 columnas).
- ✓ 12 conectores de bocina.
- ✓ Motorreductor de 10 kg/cm².
- ✓ Sistema reciclado de impresora (motor *DC*, banda dentada, engrane y estructura metálica de soporte).
- ✓ Alambre (calibre 22 *AWG*).
- ✓ Jumpers.
- ✓ 2 eliminadores de 5 V.
- ✓ 1 eliminador de 9 V.

3.2.5. Preparación y corte de piezas.

Para la obtención de las piezas, se utilizó el programa *AutoCAD* 2015 para realizar el diseño de las componentes requeridas. Posteriormente, se realizaron cortes por láser de estas componentes, Figuras 3.4 a-b y 3.5. Debido a la precisión de las dimensiones que se requerían para estas componentes, no fue posible realizar los cortes en el taller del IIM-UNAM ya que la máquina de corte que existe es de 9 mm de grosor y no puede realizar cortes con cierto grado de dificultad como se requería en algunas ocasiones.

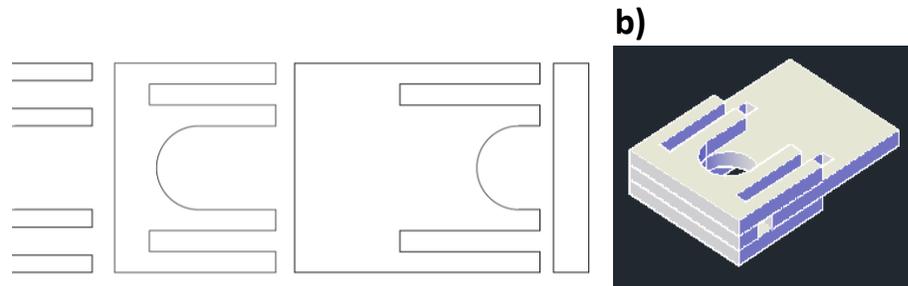


Figura 3. 4. Soporte de la boquilla de salida del sistema: a) diseño y b) vista isométrica del diseño.

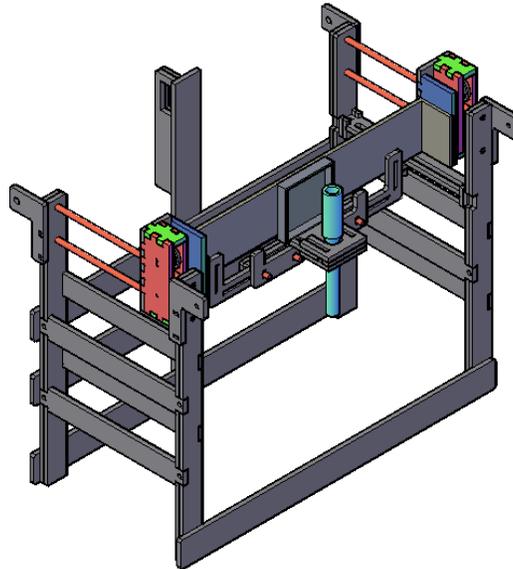


Figura 3. 5. Vista isométrica de la base del sistema de la boquilla, obtenido por *AutoCAD*.

3.2.6. Programación del código de control.

Para el control del sistema se empleó una tarjeta *Arduino Mega 2560*, mientras que para el programa se utilizó el *software* Arduino dedicado para este fin. En la Figura 3.6 se muestra el cuerpo del programa con una serie de comandos a ejecutar.

Es importante mencionar que si bien el *software* Arduino incluye algunas bibliotecas, cuando se pretende que interactue o controle componentes tales como un teclado matricial, un display *LCD*, servomotores, entre otros, es necesario instalar bibliotecas adicionales dedicadas a este fin.

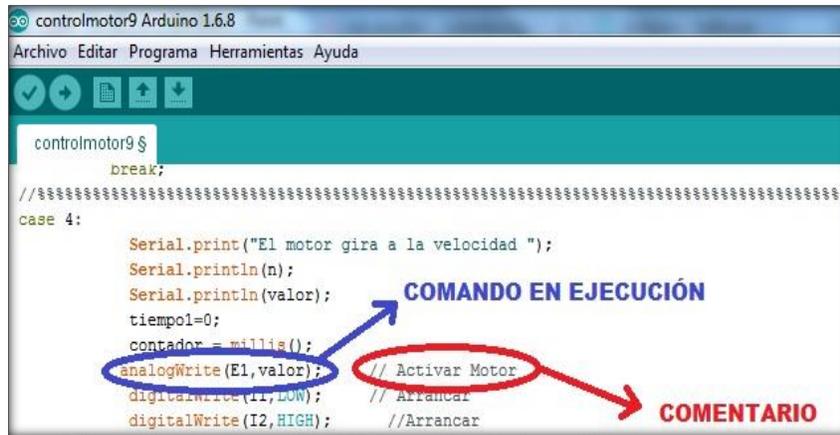


Figura 3. 6. Distinción entre comando y comentario.

3.2.7. Edición de la velocidad y tiempo de depósito en el código de control.

Uno de los factores importantes que se buscó en este proyecto fue el tener un control de la velocidad de la boquilla de sistema de RPU, por lo que fue necesario realizar la edición del programa a través del *software* Arduino, en él es posible modificar las variables apropiadas para el control de la velocidades de operación.

Para determinar la velocidad del motor, Arduino usa la función *PWM* (*Pulse Width Modulation*) el cual es una función que permite regular el voltaje de salida a partir de pulsos eléctricos. Existe una relación directamente proporcional entre el valor *PWM* y el voltaje de salida, siendo el valor de 255 (*PWM*) el valor máximo permitido el cual corresponde a un voltaje de salida de 5 V, en la siguiente Tabla 3.2 se muestran algunos de estos valores.

Tabla 3. 2. Relación entre algunos valores *PWM* y el voltaje de salida.

Valor <i>PWM</i>	Voltaje de salida (V)
0	0
100	1.96
255	5.00

Cuando el voltaje es de 5 V se tiene la máxima velocidad del motor, sin embargo al realizar diversas pruebas se encontró que los valores óptimos de la variable *PWM* se encontraban en un intervalo entre 120 y 200 ya que con valores menores el motor no podía mover la boquilla, mientras que con valores superiores el movimiento resultante era demasiado rápido. En la Figura 3.7 se muestra el cuerpo del programa para el control de la velocidad.

```

delay (1000);
//Serial.println(n);
fin:
if(n)>=1 && n<=8){
n=n+10;
valor=map(n, 0, 23, 0, 255); //mapear la velocidad
//Serial.println(valor);
delay(200);
lcd.clear();
delay(200);
lcd.setCursor(5, 0);
lcd.print("Tiempo");
n=n-10;
switch(n){
//s
case 1:

```

Figura 3. 7. Comandos para editar la velocidad.

Para modificar el tiempo de depósito basta con aumentar o disminuir el intervalo de valores ejecutado en el comando “if”, así como aumentar o disminuir los comandos “case x”, de manera que el intervalo de valores sea igual al número de casos programados.

3.2.8. Tiempos de operación.

Ya que Arduino trabaja el tiempo en milisegundos, los tiempos que fueron utilizados son mayores en magnitud a estas unidades, dichos valores son asignados a la variable llamada “tr”, posteriormente esta asignación fue colocada en algún subprograma de control.

3.2.9. Diagrama de conexiones electrónicas.

Antes de realizar las conexiones físicas del circuito, se realizaron simulaciones con ayuda del *software Isis Proteus 7*, de esta manera, fue posible predecir el funcionamiento del circuito físico. Para realizar el diagrama de conexiones se utilizó el *software Fritzing*. En la Figura 3.8 se observa el diagrama de conexiones realizado.

3.3. Reacción pirolítica en el método de RPU.

Cuando se realiza el depósito de películas delgadas por el método de RPU, al llegar una gota a las cercanías de la superficie del sustrato simultáneamente ocurren diversos procesos: evaporación del disolvente residual, difusión de la gota y la descomposición de la sal. La Figura 3.10 muestra esquemáticamente cuatro posibles mecanismos de depósito por reacción pirolítica en función de la temperatura. La temperatura es una de las variables de la reacción química que se pueden controlar durante el proceso de depósito, lo cual determina las propiedades del material depositado. Entre otras, una de las propiedades del producto final que se desea obtener es la cristalinidad, la cual depende de un buen control de la temperatura de síntesis. En cuanto a las propiedades del sustrato, este debe ser elegido en función de sus propiedades térmicas ya que debe de permanecer estable a las temperaturas de depósito; en este trabajo se utilizó un baño de estaño con una temperatura entre 350 y 500 °C. Otro parámetro que se debe de tomar en cuenta es la velocidad de barrido que se hace a la boquilla para realizar depósito de las películas delgadas, como también la distancia de la boquilla al sustrato que, en este caso, fue de 2 cm.

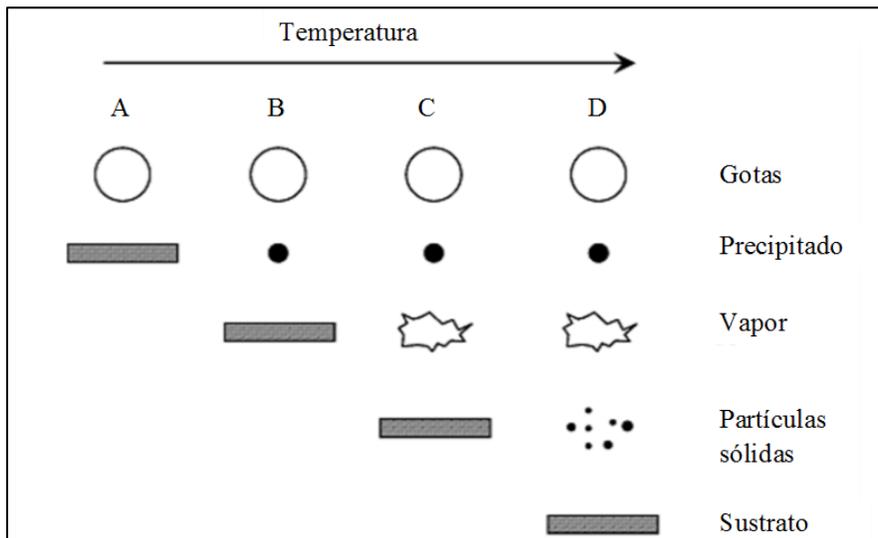


Figura 3. 10. Proceso de depósito en función de la temperatura del sustrato.

Proceso A. A baja temperatura, las gotitas alcanzan el sustrato. El disolvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente sobre el sustrato.

Proceso B. A temperaturas más altas, el disolvente se evapora antes de llegar al sustrato y el precipitado impacta en el sustrato en estado sólido.

Proceso C. Para una temperatura suficientemente alta y un compuesto fuente suficientemente volátil, la evaporación del disolvente y la sublimación del precipitado se producen sucesivamente. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en fase heterogénea gas-sólido para dar el compuesto final: este es un caso típico de CVD.

Proceso D. A temperaturas excesivamente altas, la reacción química tiene lugar antes de que los vapores alcancen el sustrato. El producto de esta reacción química se deposita en el sustrato en forma de polvo fino.

Aunque es posible obtener un recubrimiento en cada uno de los casos descritos anteriormente, la adherencia, sin embargo, es muy pobre en los procesos A, B y D. Esta adherencia puede mejorarse mediante un tratamiento térmico apropiado, aunque el recubrimiento resultante nunca tendrá una muy buena calidad óptica. Por otro lado, los depósitos obtenidos en el proceso C, que se relaciona con el proceso de reacción en fase vapor, tienen excelente adherencia y alta calidad óptica, sin la necesidad de un posterior tratamiento térmico. Además, en numerosos casos, estos depósitos parecen ser perfectamente cristalinos. Desde el punto de vista práctico, durante el depósito deben de prevalecer las condiciones del proceso C. El proceso de aerosol se debe clasificar como una de las numerosas técnicas de CVD. Es fácil ver la ventaja de un tamaño de gota pequeño en el proceso de depósito de aerosol. Un intervalo tamaño mayor da como resultado la descomposición de las gotas más grandes en el sustrato dando un depósito según los procesos A o B, mientras que las gotitas más finas pueden reaccionar químicamente antes de llegar al sustrato, dando así un depósito de polvo según el proceso D. En ambos casos, la calidad del depósito (en términos de homogeneidad y características ópticas) se ve negativamente afectada. Por el contrario, es probable que las gotitas de tamaño homogéneo reaccionen bajo cuáles, dando así un depósito homogéneo de acuerdo con el proceso C mediante un control estricto de los parámetros experimentales. Finalmente, en la Figura 3.11 se muestran los procesos de interacción entre el rocío y el sustrato durante la formación de la película por el método de RPU [72].

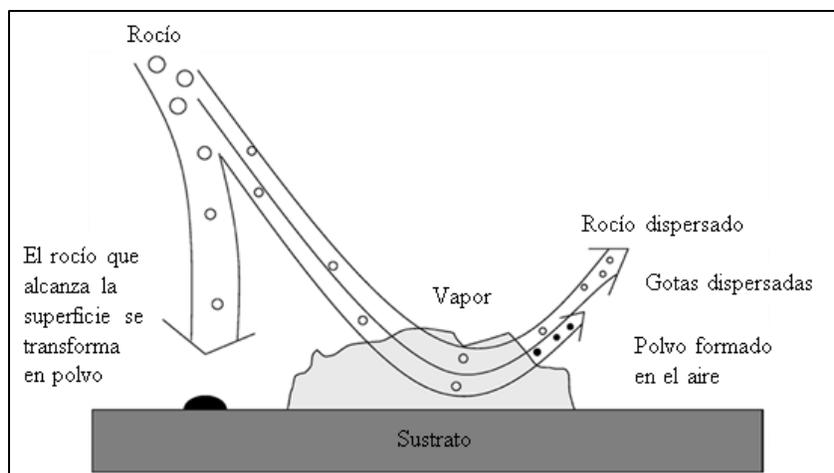


Figura 3. 11. Transporte del rocío, y proceso de la formación y crecimiento de una película delgada.

Esta técnica de RPU permite depositar capas de diferentes grosores y buena homogeneidad sobre superficies de diversas geometrías y tamaños con un buen control sobre el depósito y calidad de las películas. Además, es una técnica sencilla, de bajo costo, que no requiere sistema de vacío ni equipamiento complejo de alto costo [73].

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

Una de las técnicas más utilizadas en los últimos años para la caracterización de películas delgadas es la difracción de rayos X por haz rasante. Algunas de las ventajas que ofrece esta técnica son: no se requiere contacto físico directo con la muestra, no es destructiva y permite la identificación específica de las fases presentes en la película delgada al reducir o anular la contribución del sustrato y, también determinar la estructura del compuesto.

En esta modalidad de difracción de rayos X, el ángulo del haz incidente rasante se fija a un ángulo α determinado, entre 0.1 - 5°, de forma tal que cubre una gran área de la muestra y sólo interactúa superficialmente con la misma, Figura 3.12. En este arreglo el detector está situado en el plano horizontal paralelo al espécimen para recolectar el haz difractado por los planos de la red cristalina, situados de manera casi perpendicular a la superficie. Por consiguiente, sólo se detectan las señales de rayos X que provienen de las capas superficiales. Además, es posible variar el ángulo de incidencia y, por tanto, la profundidad de penetración del haz, permitiendo analizar el perfil de niveles y la variación en la composición de muestras formadas por capas.

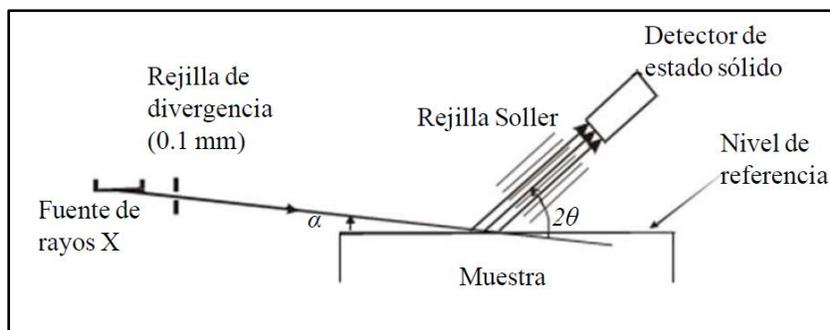


Figura 3. 12. Arreglo esquemático del equipo de DRX, por haz rasante.

Con ayuda de la Ley de Bragg, expresada con la fórmula

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta , \tag{6}$$

donde λ es la longitud de onda del haz de los rayos X incidentes, d la separación entre los planos en la red atómica, θ es el ángulo entre el rayo incidente y los planos de dispersión y n es un número entero, Figura 3.13. Las ondas que satisfacen esta condición interfieren constructivamente y producen una onda reflejada de intensidad significativa.

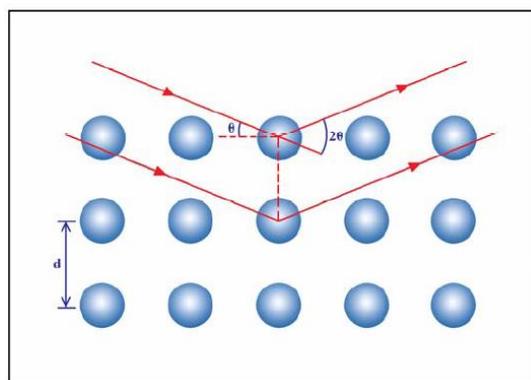


Figura 3. 13. Esquema del proceso de difracción de rayos X.

Las muestras depositadas en forma de películas delgadas fueron caracterizadas estructuralmente mediante DRX así como para la identificación de fases presentes. En este trabajo, se utilizó un difractómetro *Rigaku Ultima IV* equipado con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Los difractogramas

se obtuvieron en el intervalo de 20° a 80° , en la modalidad $\theta/2\theta$, con un paso de 0.02° y velocidad de $0.5^\circ/\text{min}$, con un voltaje y corriente de 50 kV, 500 mA.

Los difractogramas obtenidos, se identificaron con la base de datos del equipo utilizando el *software Eva*, así también para obtener el número de tarjeta cristalográfica o estándar se utilizó el *software CelRef*, útil para realizar un refinamiento de los parámetros de red y los planos cristalinos. Este programa utiliza los datos iniciales de los parámetros de red, y el grupo espacial de la fase identificada previamente, ya sea de la literatura o de la ficha cristalográfica. Se utilizó el *software Topas* para comparar los resultados anteriores y también el *software Match* para obtener los valores de *FWHM*.

Utilizando la fórmula de Scherrer se obtuvo el tamaño promedio de cristalito (D) de las películas delgadas depositadas a partir de la siguiente ecuación:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3.1)$$

donde D es el tamaño del cristalito del material, λ la longitud de onda de radiación de rayos X, β el ancho a la mitad de la altura (*FWHM*, por sus siglas en inglés) y θ es el ángulo de difracción.

3.5. Microscopia electrónica de barrido, SEM.

La microscopia electrónica de barrido, es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis morfológico de muestras debido, principalmente, a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite bajo condiciones apropiadas una visión tridimensional de la morfología del material. El principio de funcionamiento del SEM, Figura 3.14, se basa en el bombardeo de un haz de electrones acelerados a gran velocidad (con una diferencia de potencial de hasta 40 kV) sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas electromagnéticas hasta hacerlo incidir sobre la muestra. El sistema se encuentra en bajo vacío para proporcionar estabilidad al haz de electrones ya, que de lo contrario estos serían dispersados por la atmósfera y, además, para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen con diferentes sensores con los que se captura una variedad importante de procesos de emisión y absorción durante este proceso, Figura 3.14.b.

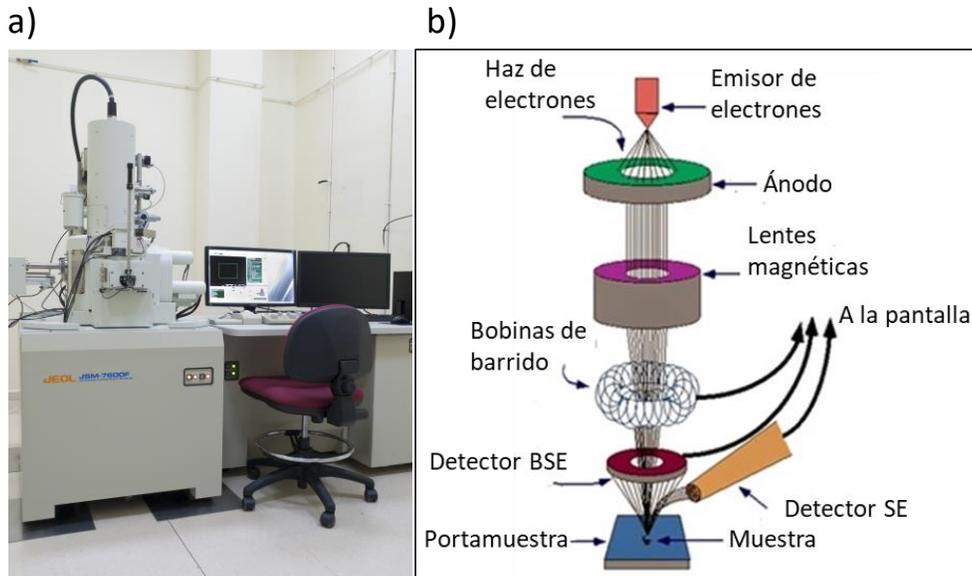


Figura 3. 14. SEM: a) Equipo, b) proceso esquemático para la obtención de imágenes.

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

Imágenes obtenidas mediante electrones secundarios. Son aquellas imágenes que resultan de la interacción inelástica del haz de electrones con los electrones de la superficie cuya energía es menor a 50 eV. Es la señal más recomendada para el análisis morfológico superficial por tener una mayor resolución.

Imágenes mediante electrones retrodispersos. Son aquellas imágenes con menor resolución que se producen de la colisión elástica del haz de electrones con los electrones de las primeras capas de la muestra. La ventaja de esta señal consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico (Z) de los elementos presentes en la superficie de la muestra, por lo tanto, las zonas con elementos con menor Z se verán más oscuras que las zonas con elementos que tengan un mayor número atómico Z .

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

Para el análisis por SEM de las muestras no conductoras, es necesario aplicarles un recubrimiento delgado con carbón amorfo u oro, el cual se deposita por medio de evaporación térmica y *sputtering*, respectivamente. Con ello se disipa la acumulación de carga que se produce al incidir el haz de electrones de alta energía.

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

La técnica EDS se emplea para el análisis elemental cualitativo y cuantitativo de un material. La microsonda se puede acoplar, ya sea a un SEM o a un microscopio electrónico de transmisión (MET), y permite visualizar la zona del análisis realizado. En este trabajo, la técnica de EDS estuvo acoplada a un equipo SEM.

El análisis elemental de las muestras se basa en el fenómeno de generación de rayos X característicos. El proceso físico mediante el cual se produce esta señal, ocurre en un átomo de la muestra cuando un electrón del haz incidente (primario) colisiona con un electrón de una capa interna del átomo y queda entonces en un estado excitado al volver a su estado de mínima energía. Así, en el proceso, se libera una cantidad de energía tal, que es la diferencia entre los dos niveles electrónicos involucrados, y que corresponde a la creación de un fotón de rayos X; esta energía de los rayos X indica inequívocamente el elemento químico del que proviene, de aquí el nombre de emisión característica o rayos X característicos.

Para la caracterización morfológica de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, JEOL JSM 7600F, con detector de dispersión de energía de rayos X. Para el análisis químico elemental se utilizó un equipo Oxford modelo INCA X_ACT. Las condiciones de trabajo incluyeron un voltaje bajo de aceleración, entre 1 y 5 kV, por lo que no fue necesario aplicar a las muestras un recubrimiento metálico o película delgada de oro; las distancias de trabajo estuvieron en el intervalo de 4 a 10 mm. Las imágenes obtenidas fueron formadas tanto con las señales de electrones retrodispersos y secundarios.

3.7. Microscopia de fuerza atómica, AFM.

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

Para obtener la topografía de la superficie de la muestra el AFM trabaja en diferentes modos de operación: como *tapping*, contacto e imagen de fase.

Esta técnica nos permite también determinar, bajo condiciones apropiadas, algunas propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, dominios eléctricos y magnéticos. Un microscopio de fuerza atómica consta de cinco elementos principales: una punta, un escáner, un detector, un sistema de control electrónico y un sistema de aislamiento de vibración, Figura 3.15.

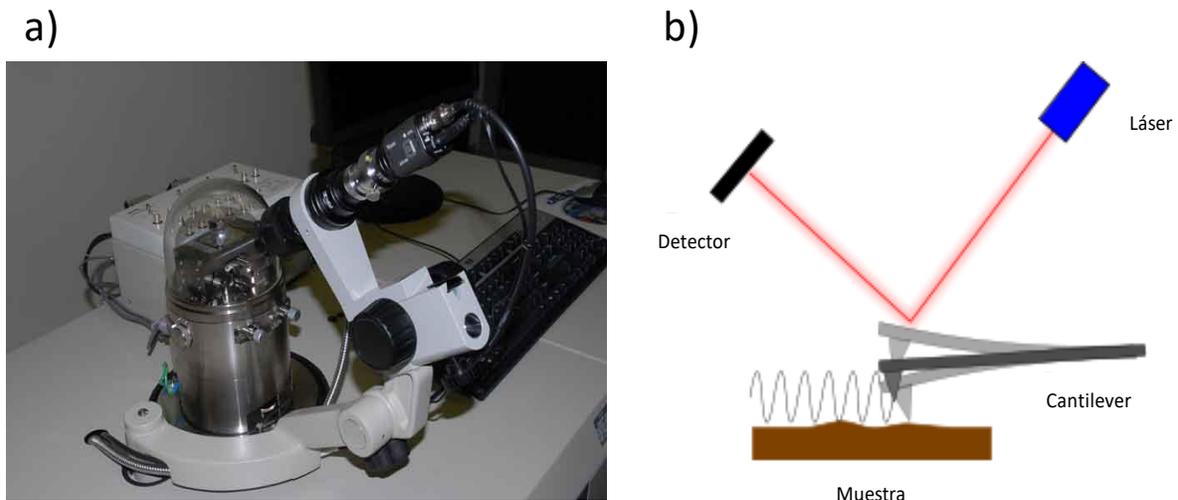


Figura 3. 15. Microscopio de Fuerza Atómica: a) Equipo utilizado y b) elementos de un AFM.

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

El microscopio de fuerza atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals; simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la muestra generando una micrografía de la superficie de la muestra. En la Figura 3.15.b se presenta la deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra. También, se observan dos intervalos de

operación, el cantilever se mantiene a pocos Ångströms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. Para el segundo caso, el cantilever se mantiene a decenas de Ångströms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva.

Para complementar la caracterización morfológica de las muestras se utilizó la técnica de AFM con un microscopio JEOL JSPM-4210. Las imágenes se obtuvieron en modo *tapping* y los resultados se analizaron utilizando el *software WinSPM* DPD versión 2.0.

3.8. Espectroscopia de impedancias, EI.

La conductividad es una propiedad característica de cada material y se puede determinar conociendo la resistencia eléctrica al paso de una corriente. Para un conductor electrónico puro, con una geometría determinada, la resistencia eléctrica se puede calcular mediante la ley de Ohm, siendo la conductividad

$$\sigma = L/(SR), \quad (3.2)$$

donde L es la distancia entre los electrodos, S el área superficial de los electrodos y R la resistencia eléctrica de la película, Figura 3.16.



Figura 3. 16. Esquema de la geometría de una película delgada para la medición de su impedancia.

En la espectroscopia de impedancias, se utiliza un voltaje dependiente del tiempo y su respuesta se analiza en función del cociente entre V e I así como su diferencia de fase. En el caso *DC*, las medidas para obtener la resistencia a partir del voltaje y corriente aplicados por medio de la Ley de Ohm son magnitudes escalares (reales), sin embargo en el caso de la espectroscopia de

impedancias, las señales de $V-I$ tienen una dependencia armónica, sinusoidal con el tiempo, por lo que la impedancia se debe tratar como una magnitud compleja, con componentes real e imaginaria, siendo la parte real de la impedancia el valor de la resistencia y la parte compleja las reactancias capacitiva e inductiva.

A la película delgada se le aplica un voltaje dependiente del tiempo

$$V(t) = V \text{sen}(\omega t) , \quad (3.3)$$

con frecuencia $\omega = 2\pi\nu$, y se obtiene la respuesta

$$I(t) = I \text{sen}(\omega t + \theta) , \quad (3.4)$$

donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente; será cero en el caso de un comportamiento resistivo puro. Se puede definir la impedancia como

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} , \quad (3.5)$$

Su módulo y ángulo de desfase serán, respectivamente,

$$|Z(\omega)| = \frac{V}{I} , \quad \theta(\omega), \quad (3.6)$$

La magnitud y dirección de un vector en el plano se puede expresar como el vector suma de las componentes a y b a lo largo de los ejes, es decir por el número complejo $Z = a + ib$. El número imaginario $i = \sqrt{-1} = \exp(\frac{i\pi}{2})$ representa la rotación de $\frac{\pi}{2}$ radianes en sentido antihorario frente al eje X . Así, la parte real de Z , corresponde a la dirección del eje real X y la parte imaginaria, b , se sitúa sobre el eje Y . Una impedancia $Z(\omega) = Z' + iZ''$ es un vector y puede ser representado en el plano, ya sea en coordenadas polares o cartesianas, como se puede observar en la Figura 3.17.

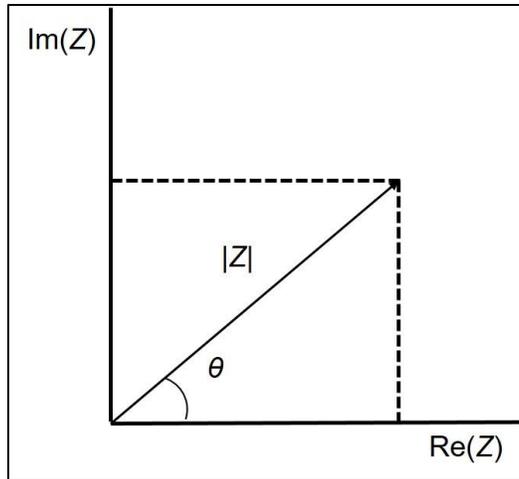


Figura 3. 17. Vector de impedancia en el plano complejo Z' vs $-Z''$.

En este caso, ambas coordenadas rectangulares se determinan mediante las relaciones

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z|\cos(\theta) , \quad (3.7)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z|\text{sen}(\theta) , \quad (3.8)$$

con un desfase

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) , \quad (3.9)$$

y un módulo

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} , \quad (3.10)$$

En forma polar, Z puede ser escrita como

$$z(\omega) = |Z|e^{i\theta} , \quad (3.11)$$

que se transforma en la forma rectangular a través del uso de las relaciones de Euler

$$e^{i\theta} = \cos(\theta) + i\text{sen}(\theta) . \quad (3.12)$$

3.8.1. Circuitos equivalentes.

Los valores experimentales de impedancias obtenidos para un determinado sistema, electrolito o electrolito/electrodo, por ejemplo, son analizados utilizando un modelo matemático mediante circuitos equivalentes, relativamente sencillos, que predicen una estimación de la impedancia y capacitancia para cada una de las componentes físicas del sistema, granos, fronteras de grano o electrodos. Así, para describir la respuesta de un sistema por mediciones de espectroscopia de impedancias se utiliza una combinación de resistencias, condensadores o elementos *CPE*, por sus siglas en inglés *Constant Phase Element*, conectados en paralelo y estos circuitos, a su vez, conectados en serie.

En ocasiones es necesario introducir elementos adicionales a las resistencias y capacitores que tengan en cuenta una distribución espacial, estos son los elementos de fase constante o *CPE*, para poder ajustar con exactitud el comportamiento real de un sistema mediante un circuito equivalente. Es decir, dado que los datos obtenidos en las mediciones y representados en las gráficas de impedancias, no generan semicírculos ideales, es conveniente utilizar no sólo resistencias y capacitores sino también elemento *CPE*.

Para construir el circuito equivalente asociado al sistema, es importante tener una idea clara de los procesos físicos que están ocurriendo en él, ya que esto ayudará a utilizar las combinaciones de elementos *R*, *C* y *CPE* apropiados, así como las interconexiones de las combinaciones que mejor simulen el comportamiento experimental del material analizado.

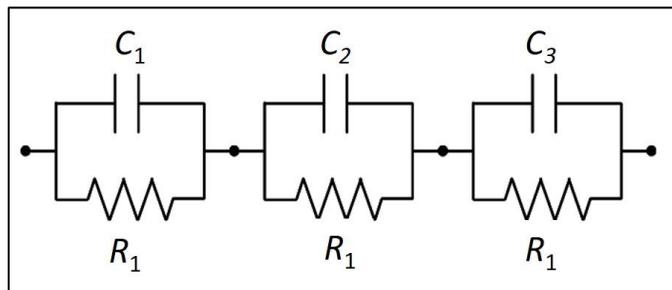


Figura 3. 18. Circuitos equivalentes para una muestra que involucra tres elementos físicos.

En nuestro sistema estudiado, un material cerámico policristalino compuesto por granos, fronteras de grano y electrodos, R_g describirá la resistencia de los granos y debe combinarse en paralelo con C_g , que describe la polarización o capacitancia de los granos. Con las fronteras de grano ocurre

algo semejante, R_{fg} y C_{fg} deben de conectarse en paralelo. Pero ya que los granos y las fronteras de grano son vecinos, entonces los circuitos RC en paralelo que los describen deben conectarse en serie. Esta línea de razonamiento conducirá finalmente al diseño completo del circuito equivalente similar al descrito en la Figura 3.18. En este caso se ha considerado que no se requieren elementos inductivos en el circuito equivalente.

3.8.2. Modelo teórico empleado.

Es bien sabido que, en la mayoría de las cerámicas, la frontera de grano es una zona de gran importancia en cuanto a las propiedades de transporte del material y suele tener un comportamiento diferente al del interior del grano. El modelo de ladrillos, Figura 3.19, conocido como **BLM**, *Brick Layer Model*, se emplea rutinariamente para describir el comportamiento eléctrico de cerámicas policristalinas, incluyendo conductores iónicos y electrónicos.

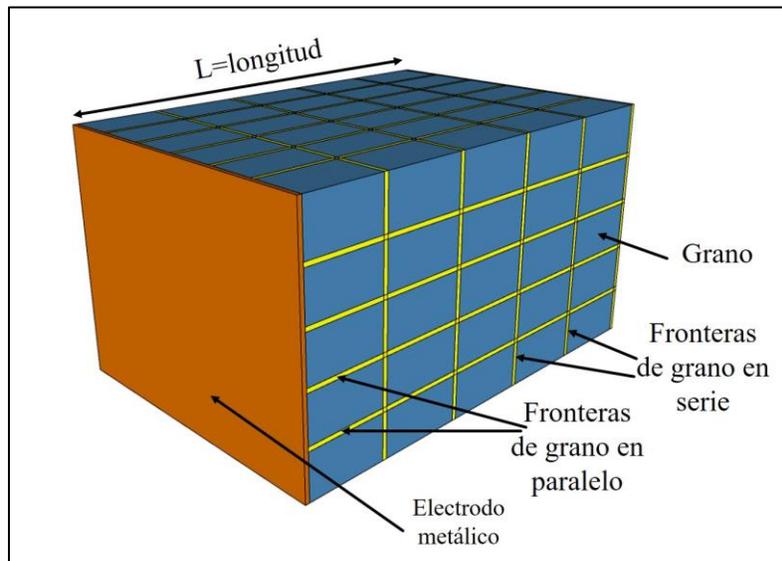


Figura 3. 19. Representación esquemática del BLM para la conducción de una cerámica policristalina.

El *BLM* puede entenderse como una matriz 3D de ladrillos cúbicos de idéntico tamaño representando el grano del material, conectados por una matriz uniforme que los rodea y que actúa como la frontera de grano.

La información que puede suministrar el sistema se extrae, generalmente, de los diagramas de Nyquist. Éstos son una representación de la impedancia real frente a la imaginaria. Para un sistema ideal, deberíamos observar un semicírculo perfecto para cada combinación RC en el sistema analizado, pero en realidad, se suelen observar semicírculos achatados y traslapados entre sí, que se modelan mediante elementos CPE , Figura 3.20.

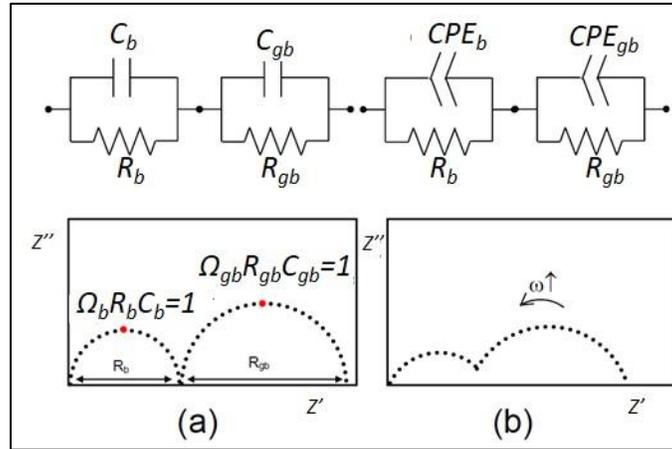


Figura 3. 20. Circuitos equivalentes asociados a sistemas físicos: a) ideales y b) reales.

En la Figura anterior, 3.20, se muestra un circuito equivalente para un caso ideal el cual consta de dos arcos semicirculares, R_b y R_{gb} que corresponden a las resistencias del grano (*bulk*) y de la frontera de grano (*grain boundary*), respectivamente. Las capacitancias del grano y de la frontera de grano, C_b y C_{gb} , pueden ser estimadas mediante la relación $\omega_{\max}RC = 1$ o bien $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$, donde ω_{\max} y f_{\max} son las frecuencias, angular y lineal, en el punto máximo del arco.

La asignación de un arco o semicírculo al grano o la frontera de grano correspondiente se basa en la magnitud de las capacitancias encontradas en sus puntos máximos. Asumiendo el modelo de ladrillos, en la mayoría de los casos, a frecuencias intermedias, las capacitancias asociadas a los procesos de las fronteras de grano caen en el intervalo de pF y los de frecuencias mayores, procesos asociados a los granos, se identifican en nF. Por su parte la resolución de los arcos depende de la diferencia entre sus constantes de tiempo (tiempo de relajación del proceso, τ) asociadas. En general, es deseable que existan al menos dos órdenes de magnitud de diferencia entre las constantes implicadas para observar dos arcos separados.

Las propiedades de transporte de las películas delgadas se analizaron mediante la técnica de espectroscopia de impedancias. Las mediciones de impedancia de las películas delgadas, en función de la temperatura, se llevaron a cabo en una atmósfera normal de laboratorio (aire) entre 150 y 500 °C, en el intervalo de frecuencias de 0.1 Hz a 10 MHz, utilizando un Analizador de Impedancias *Solartron 1260* unido con una interfase dieléctrica 1296. Para estas mediciones se fabricaron en la superficie de las películas delgadas dos pequeñas áreas paralelas, con pasta de carbono (*PELCO Ted Pella, Inc.* de alta temperatura), que se usaron como electrodos. Las conductividades de las películas delgadas se determinaron usando el software *Z-View*, a partir de los gráficos de Nyquist.

Los datos obtenidos, para las diferentes frecuencias, se exportaron al programa *ZView 2.6* de *Scribner Associates Inc.* posteriormente, estos resultados fueron modelados como circuitos *RC* en paralelo para cada elemento y estas a su vez conectados en serie.

A partir de un cuidadoso ajuste de los datos experimentales al modelo teórico, se puede extraer la información del sistema. En nuestro caso el interés se centra en conocer las resistencias del grano y de las fronteras de grano, puesto que conociendo las dimensiones de la celda utilizada estas resistencias se pueden transformar en conductividades. Posteriormente, con la ayuda de un gráfico de tipo Arrhenius ($\log \sigma$ vs. $1/T$) se puede determinar la energía de activación de los elementos involucrados.

Capítulo 4. Resultados y discusión.

4.1. Síntesis de electrolitos sólidos y cátodos por rocío pirolítico ultrasónico, RPU.

La síntesis de los compuestos propuestos en forma de películas delgadas, depositadas por la técnica de RPU, sobre sustrato de vidrio fue exitosa. Esta técnica fue muy sencilla y de bajo costo, sobre todo porque se utilizó un sistema de RPU diseñado y elaborado en el laboratorio NUMACEN.

Para la síntesis, se cortaron y limpiaron los sustratos de vidrio de 1 cm x 1 cm y ya con la temperatura del baño térmico estabilizada, se depositaron las películas delgadas. Para todas las muestras se logró una muy buena adherencia sobre el sustrato. Para el caso de los compuestos de ceria dopados con samario, SDC, las películas fueron transparentes; en cambio para los compuestos LSCF las películas fueron de color oscuro, inciso b, Figura 4.1.

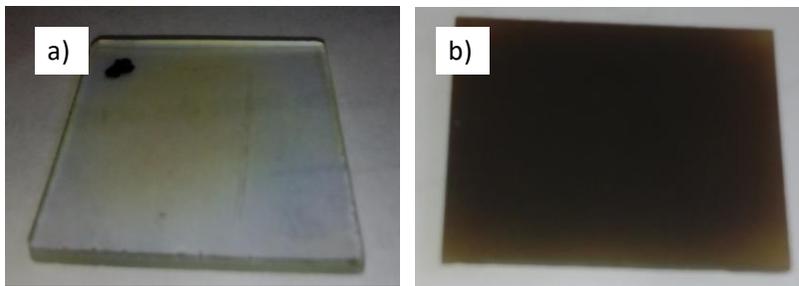


Figura 4. 1. Películas delgadas de: a) SDC y b) LSCF, depositadas por RPU sobre sustratos de vidrio.

4.2. Caracterización estructural por difracción de rayos X, DRX.

Las películas delgadas fueron caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos X. Para estos estudios se utilizó un difractómetro *Rigaku Ultima IV* equipado con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda = 1.54056$ Å, Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo de 20° a 75° , en la modalidad $\theta/2\theta$, con un paso de 0.02° y velocidad de $0.5^\circ/\text{min}$, con un voltaje y corriente de 50 kV, 500 mA.

Los resultados obtenidos, a partir de los archivos de medición con extensión *raw*, fueron analizados mediante diferentes técnicas y programas. Por lo regular un patrón de difracción o difractograma está constituido por varias contribuciones dentro de las cuales se incluye, además de la interferencia constructiva de la radiación incidente en forma de picos, contribuciones en cuanto a dispersión y

fluorescencia de la muestra y aún del portamuestras. Por tanto, el propósito del tratamiento de datos *raw* fue el extraer los datos útiles del patrón experimental. Los diferentes pasos que se siguieron en este tratamiento fueron: Alisamiento (*smoothing*), sustracción del ruido de fondo (*background*), eliminación de las radiaciones $K\alpha_2$, $K\beta_1$ y $K\beta_2$ y, finalmente, obtención de las posiciones de los picos de difracción y la determinación de sus índices de Miller.

Para la asignación de picos al difractograma, el proceso se basó en la determinación del valor de intensidad umbral asignado al programa el cual fue calculado después de analizar la intensidad del fondo o ruido del difractograma original. Los perfiles con intensidad mayor o igual que el valor umbral dado fueron identificados para cada uno de los picos, se les calculó el ancho máximo de la altura media (*FWHM*) y por último se trazó por el punto medio una perpendicular que unió el máximo del pico con la abscisa (eje 2θ) y de esta forma se encontró la posición de cada pico y con la ayuda del programa *Eva* su intensidad.

Con ayuda del *Software Fullprof Suite* y del programa *Dicvol06* fue posible asignar los índices de Miller $h k l$ a los picos máximos de difracción, en base al método de prueba y error. En este proceso se incluyó la búsqueda que mejor se adecuara al patrón experimental en los siete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, trigonal, rómbico, monoclinico y triclinico. Está basado en un algoritmo de búsquedas dicotómicas sucesivas, que realiza una exploración en el espacio de los posibles parámetros de la celda. Así, no sólo es posible atribuir índices al difractograma sino también determinar los parámetros de la celda unitaria refinada. También se obtiene el posible sistema cristalino al que pertenece el material en estudio, pero no su grupo espacial.

Las fases presentes para estas películas delgadas se identificaron mediante el *software Evaluation* con la ayuda de las tarjetas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, archivos *JCPDS*).

Para identificar la mejor propuesta en los resultados, hay que considerar al menos tres criterios

- ✓ El sistema cristalino al que pertenece el compuesto.
- ✓ El valor de las Figuras de Mérito $M(N)$ y $F(N)$ de cada celda unitaria.
- ✓ Si se obtienen distintas posibles soluciones, hay que considerar en primer lugar aquéllas que pertenezcan al sistema cristalino con mayor simetría.

4.2.1. Películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, SDC.

Las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, con $0 < x < 0.3$, se obtuvieron modificando la temperatura de depósito en el intervalo de 350 a 500 °C, con intervalos de 50 °C. Posteriormente, estos compuestos fueron analizados por DRX para observar cómo varía el crecimiento de las películas en función de la temperatura, para determinar las fases presentes y obtener su estructura cristalina.

Para una temperatura de 350 °C, se observó que las películas delgadas muestran un material parcialmente amorfo, posiblemente debido a que la descomposición de los precursores no había sido completada lo cual afectó el grado de cristalinidad de los compuestos. En cuanto la temperatura se incrementó a 400 °C, se observó una marcada orientación preferencial en el plano (111) y, además, que las películas delgadas fueron más cristalinas, los picos resultaron ser anchos lo que denotó, a grandes rasgos, la presencia de un material nanoestructurado. Al aumentar la temperatura a 450 °C, la intensidad del pico más intenso correspondió ahora al pico (200), los compuestos fueron más cristalinos por lo que ahora todos ellos estuvieron bien determinados. Sin embargo, se observó que el ancho de ellos disminuyó lo que indicó que el tamaño de los cristalitas aumentó.

Debido a los resultados previos, para el depósito de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, se eligió temperatura de operación 450 °C, con un tratamiento térmico adicional a 500 °C por 2 horas, Figura 4.2.

En la Figura 4.3 se muestran los patrones de DRX de las películas delgadas de la solución sólida de óxido de cerio dopadas con samario. Se determinó que, para todas las composiciones de la solución sólida $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ con $0 < x < 0.3$, se observa la presencia de una fase cristalina única que corresponde a la estructura cristalina tipo fluorita de acuerdo con la base de datos *ICDD*, estándar 01-075-0158, con estructura Fm-3m y grupo espacial 225. Finalmente, de los resultados de DRX bajo las condiciones de depósito señaladas, se observó que el pico de máxima intensidad para todas las películas delgadas de esta solución sólida fue el (200).

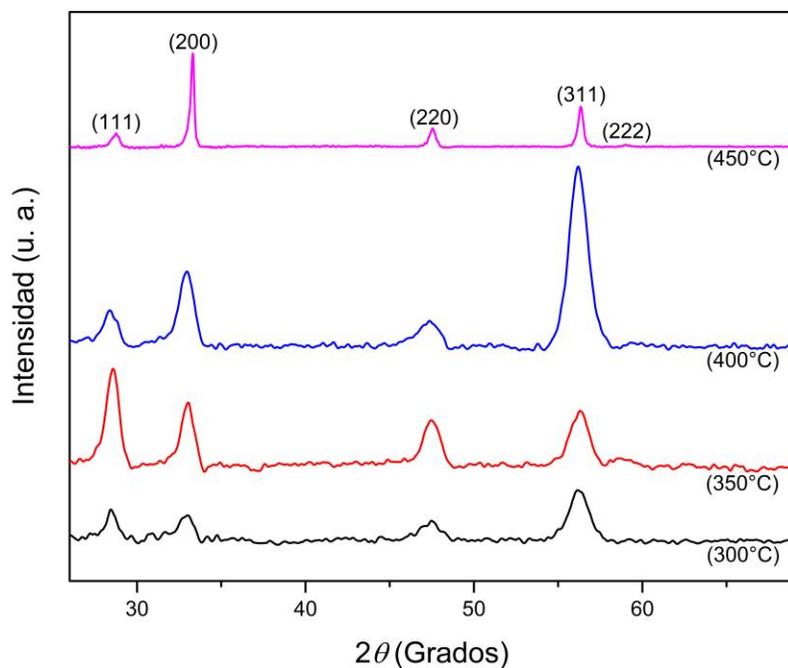


Figura 4. 2. Patrones de DRX de las películas delgadas del compuesto $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, obtenidas a diferentes temperaturas.

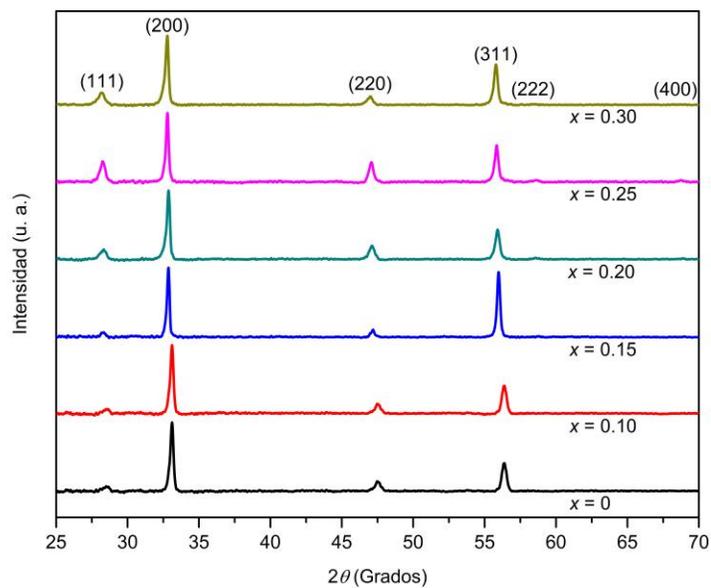


Figura 4. 3. Difractogramas de las películas delgadas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, con $0 \leq x \leq 30$, sintetizadas a 450 °C con tratamiento térmico a 500 °C por 2 horas.

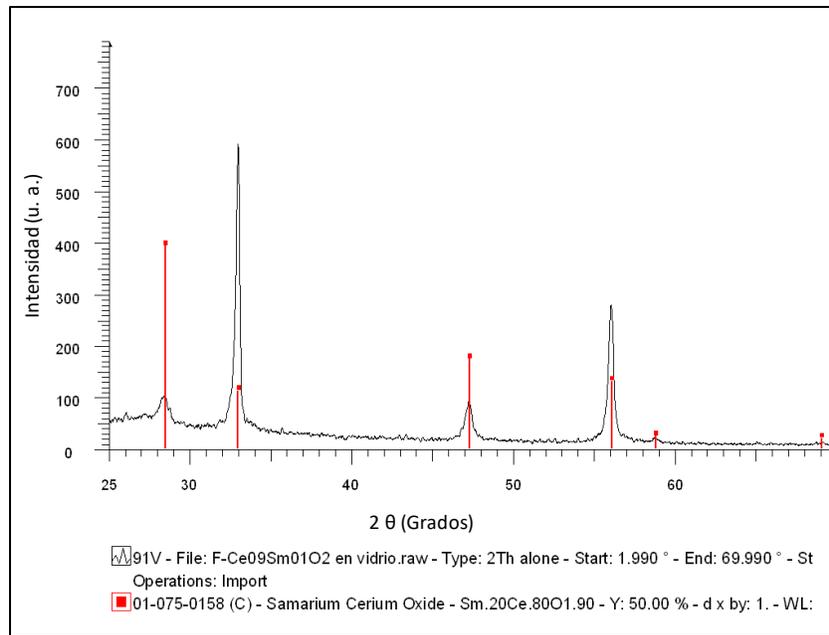


Figura 4. 4. Identificación de las fases presentes en las películas delgadas de SDC.

Ya que a partir de los difractogramas obtenidos, Figura 4.3, no es posible apreciar con precisión cómo varían los parámetros de red, dimensiones de la celda unitaria, con respecto al porcentaje del dopaje de samario en la red huésped de ceria, Como primera aproximación de dicho cambio se observó a través de la Ley de Vegard, Figura 4.5. Con esta representación se determinó de manera directa que dicho comportamiento es lineal, es decir los parámetros de red cambian de manera proporcional directa con la composición x . Esto indica que el proceso que ocurre en el dopaje es de tipo sustitucional, es decir los átomos de samario toman el lugar de los átomos de cerio, lo cual puede ser fácilmente entendible pues los radios iónicos del samario y del cerio son similares.

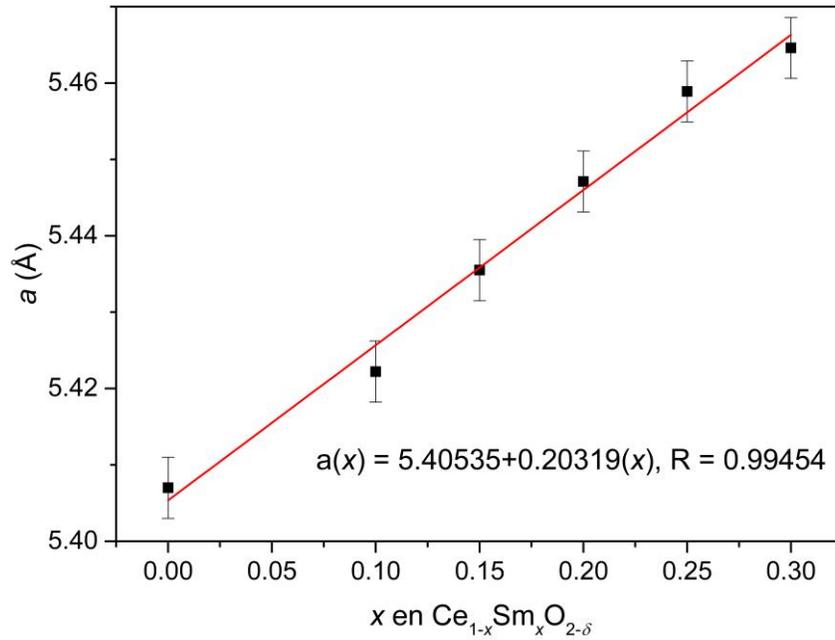


Figura 4. 5. Ley de Vegard para las películas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.30$).

Para estas películas, mediante la ecuación de Scherrer el tamaño promedio de cristalito fue calculado utilizando el ancho a la altura media del pico (*FWHM*) de las reflexiones (200)

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta}, \quad 4.1$$

donde D es el tamaño promedio de cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, $CuK_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$, *FWHM* es el ancho a media altura del pico (*Full Width at Half Maximum*) y θ es la posición del pico.

Para realizar el ajuste de los picos correspondientes al plano (200), se utilizó el perfil de la función *Pseudo Voigt*; el resultado se muestra en la Tabla 4.1.

A los datos obtenidos por DRX se le hizo un refinamiento Rietveld, usando el programa *FullProf Suite Version 2017*, para examinar minuciosamente la variación de los parámetros de red, Figura 4.6.

Tabla 4. 1. Tamaño promedio de cristalitas para $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.30$).

x	D/nm
0	31
0.10	31
0.15	41
0.20	34
0.25	38
0.30	31

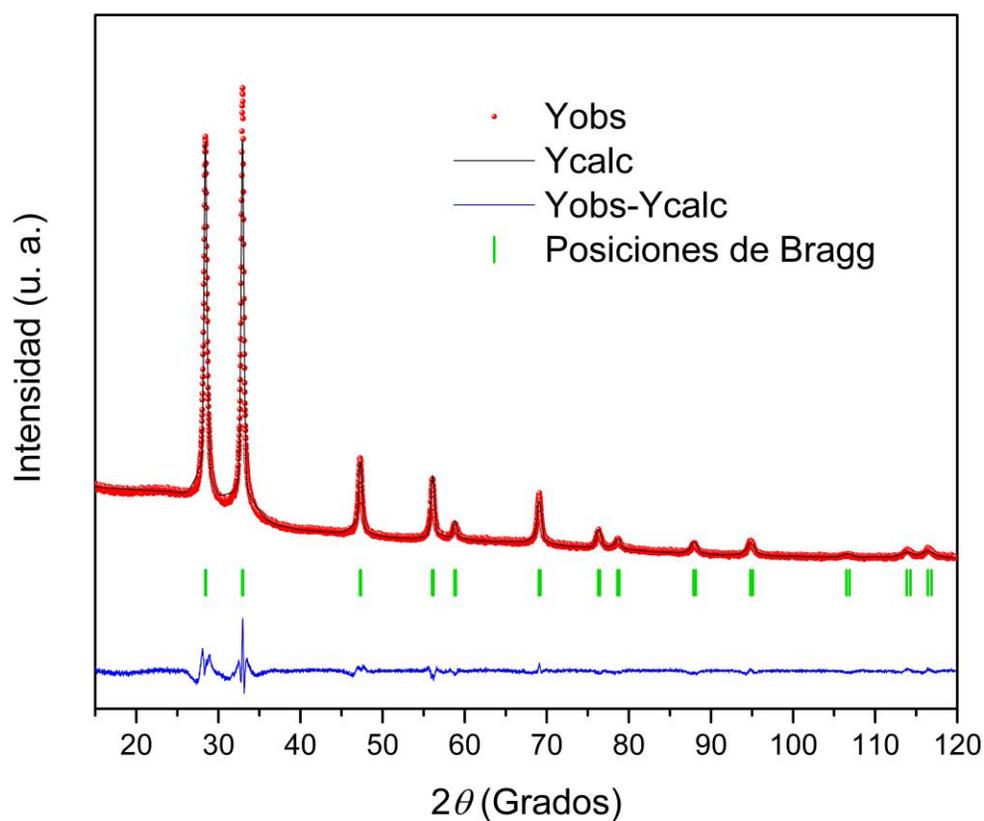


Figura 4. 6. Refinamiento Rietveld de las películas delgadas.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores obtenidos por refinamiento Rietveld de los datos experimentales de las películas delgadas de óxido de cerio dopadas con samario.

Tabla 4. 2. Parámetros refinados para las películas delgadas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$.

x % de Sm	$a / \text{Å}$	Vol / Å^3	χ^2
0	5.421108(0.000361)	159.369 (0.018)	2.9
0.10	5.43496 (0.000437)	161.694 (0.022)	4.5
0.15	5.438955(0.000640)	160.896(0.033)	2.8
0.20	5.445142(0.000259)	161.446(0.013)	2.4
0.25	5.45751 (0.000131)	163.444(0.007)	5.9
0.30	5.467449(0.000406)	163.438(0.021)	4.3

χ^2 : es una función minimizada en el refinamiento Rietveld.

4.2.2. Películas delgadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF).

Las películas delgadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con $y = 0.1, 0.2$ y 0.3 , depositadas a 500 °C con un tratamiento térmico a 1000 °C por 4 h, fueron caracterizadas mediante DRX para la identificación de fases. Se utilizó un difractómetro *Rigaku Ultima IV* equipado con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda = 1.54056\text{ Å}$, Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo de 20° a 75° , en la modalidad $\theta/2\theta$, con un paso de 0.02° y velocidad de $0.5^\circ/\text{min}$, con un voltaje y corriente de 50 kV , 500 mA .

Los patrones de DRX de las películas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con $y = 0.1, 0.2$ y 0.3 , se muestran en la Figura 4.7.

Posteriormente, se identificaron las fases con el programa *PDXL 2*, integrado en el difractómetro *Rigaku Ultima IV*. Para los compuestos $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, las fases identificadas correspondieron al estándar 01-089-5720, de acuerdo con la base de datos ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), Figura 4.8.

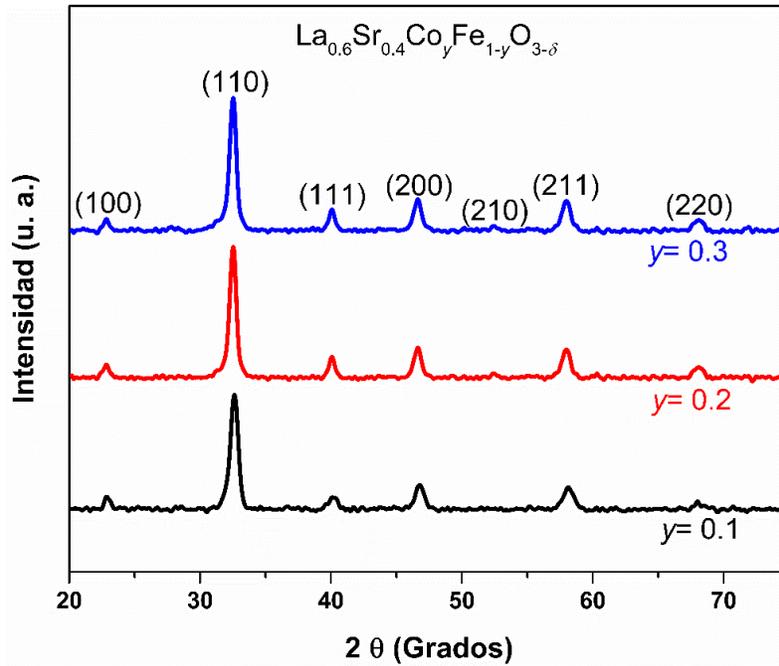


Figura 4. 7. Patrones de DRX de las películas delgadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas a 450°C y con un tratamiento térmico por 2 horas.

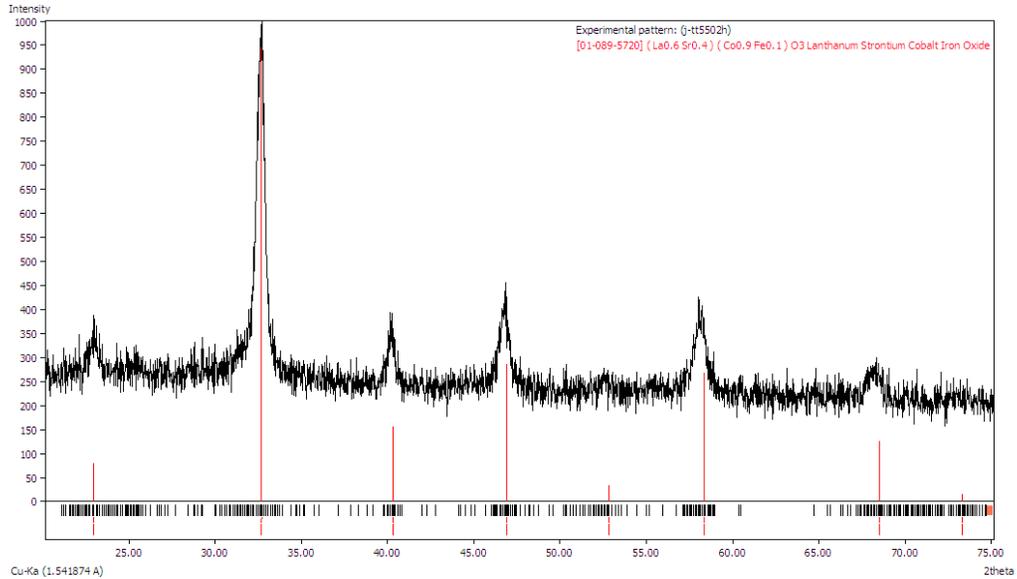


Figura 4. 8. Identificación de fases para la película delgada $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{1-0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Posteriormente, con el *software Fullprof Suite* y el programa *Dicvol6* se indizaron las películas delgadas de LSCF para las que se determinó una estructura cúbica $Pm\bar{3}m$, grupo espacial 221. En la Figura 4.9 se observa la carátula con los resultados de la búsqueda: el sistema cristalino, los parámetros de red y los picos indizados. Para este proceso se eligió la mejor indización al tomar en cuenta el valor más alto de la Figura de mérito.

```

SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)
*****
VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
*****
LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 2500.00 A**3

C U B I C S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS : A= 3.88837 VOLUME= 58.79
STANDARD DEVIATIONS : .00144
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.1204 deg. 2-theta

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.
1 0 0 3.91890 3.90870 0.01020 22.672 22.732 -0.060
1 1 0 2.75529 2.75943 -0.00415 32.469 32.419 0.050
1 1 1 2.25063 2.25143 -0.00080 40.029 40.014 0.015
2 0 0 1.94718 1.94893 -0.00175 46.606 46.562 0.044
2 1 1 1.59172 1.59043 0.00129 57.886 57.938 -0.051
2 2 0 1.37684 1.37689 -0.00004 68.038 68.036 0.002

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT = 6
.- LINES INDEXED = 6
.- LINES CALCULATED = 7
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
<Q> =0.3371E-03
<DELTA(2-THETA)> =0.3717E-01
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3150E+00

* FIGURES OF MERIT
1.- M( 6) = 111.8
2.- F( 6) = 23.1(0.0372, 7)

-----
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
1 1 1 1 1 1 1
END OF SEARCH FOR CUBIC SOLUTION(S)

```

Figura 4. 9. Resultados de salida para indizar los datos de DRX con el programa *Dicvol* de *FullProf Suite*.

De los picos más intensos, (110), de los patrones de DRX y con ayuda de la fórmula de *Scherrer* (Ec. 4.1) se calculó el tamaño promedio de los cristalitas (*D*) para cada una de las películas de LSCF depositadas

Los tamaños promedio de los cristalitas determinados por la ecuación 4.1, fórmula de *Scherrer*, se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4. 3. Tamaño promedio de cristalitas para las películas de LSCF ($0 \leq y \leq 0.3$).

y	D / nm
0.10	12.54
0.20	12.75
0.30	12.80

Para determinar de una manera minuciosa los parámetros de red de las películas delgadas, se realizó un refinamiento Rietveld mediante el uso del programa *Fullprof Suite*. En la Tabla 4.4 se muestran los resultados del refinamiento.

Tabla 4. 4. Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld.

	$a / \text{Å}$	R_e	R_{wp}	χ^2
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	3.90	6.16	7.72	1.05
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	3.89	7.58	9.58	1.06
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	4.01	8.24	10.14	2.01

χ^2 : es una función minimizada en el refinamiento Rietveld.

Con los resultados obtenidos, se procedió a seleccionar la composición y las condiciones más apropiadas para síntesis con el propósito elegir el electrolito sólido y el cátodo más apropiados para conformar una media celda.

4.2.3. Interfase de las películas delgadas de electrolito/cátodo, LSCF/SDC.

En primer lugar, se depositó la película delgada de óxido de cerio dopado con samario y, posteriormente, se depositó el cátodo. A continuación, se identificaron las fases con el *software PDXL2*, incorporado al difractómetro *Rigaku Ultima IV*.

Se depositó primero la película delgada de LSCF posteriormente se depositaron la película delgada de SDC a 450 °C por 10 minutos, con tratamiento térmico de 500 °C por 2 horas. La Figura 4.10 se muestra la mezcla de dos fases durante la caracterización. El objetivo principal de este trabajo es investigar la interacción entre LSCF y SDC. El LSCF contiene una estructura cristalina tipo perovskita, mientras SDC tiene una estructura cristalina tipo fluorita, en donde hay dos fases en la película delgada, como se muestra en la Figura.

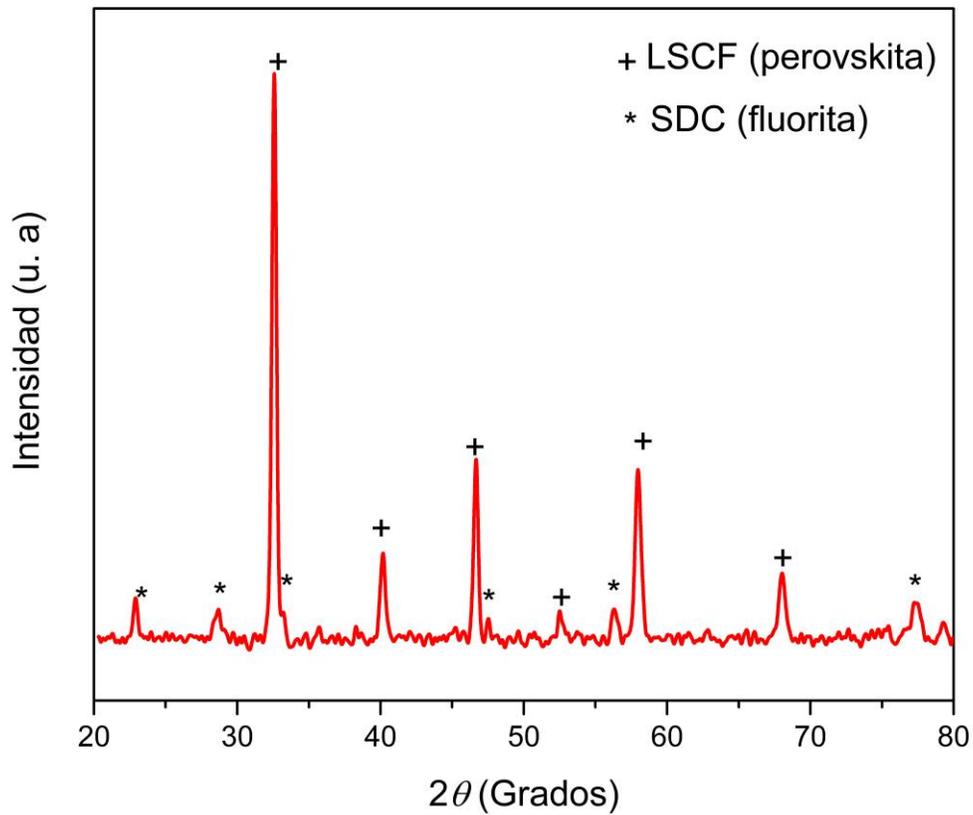


Figura 4. 10. Patrón de DRX de SDC/LSCF.

4.3. Microscopia electrónica de barrido, SEM.

4.3.1. Caracterización morfológica por SEM del electrolito SDC.

En la Figura 4.11 se muestra una micrografía de la película delgada de SDC depositada a 400 °C sobre un sustrato de vidrio, sin tratamiento térmico. Esta imagen, obtenida a 10,000 aumentos, con electrones secundarios, muestra una superficie homogénea con la presencia de algunos aglomerados, probablemente debido a que la disolución precursora no reaccionó completamente.

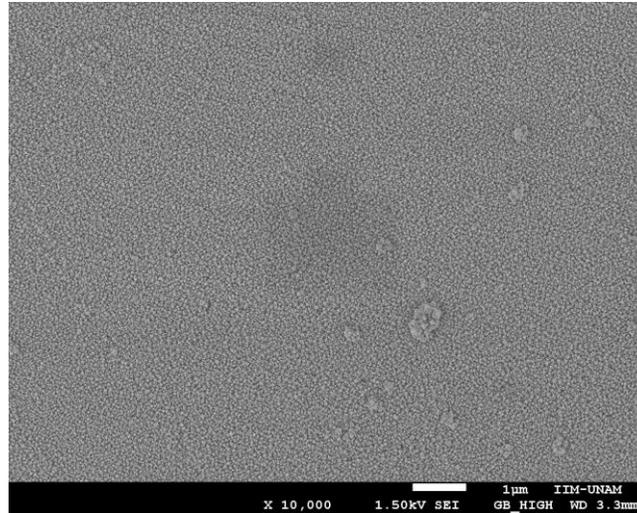


Figura 4. 11. Micrografía obtenida por SEM de una película delgada de $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizada a 400 °C, sin tratamiento térmico adicional.

Ya que las condiciones óptimas de cristalización de las muestras se obtuvieron al realizar la síntesis a 450 °C con un tratamiento térmico a 500 °C por 2 horas, se analizó la morfología superficial de la solución sólida $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ con $0 < x < 0.3$. En estos resultados se observa una superficie con gran homogeneidad formada por granos finos, lo que indica la descomposición y total evaporación de los precursores depositados bajo estas nuevas condiciones. También se observó que las películas delgadas preparadas a 450 °C y sinterizadas a 500 °C por 2 h, no mostraron algún tipo de fracturas superficiales, Figura 4.12.

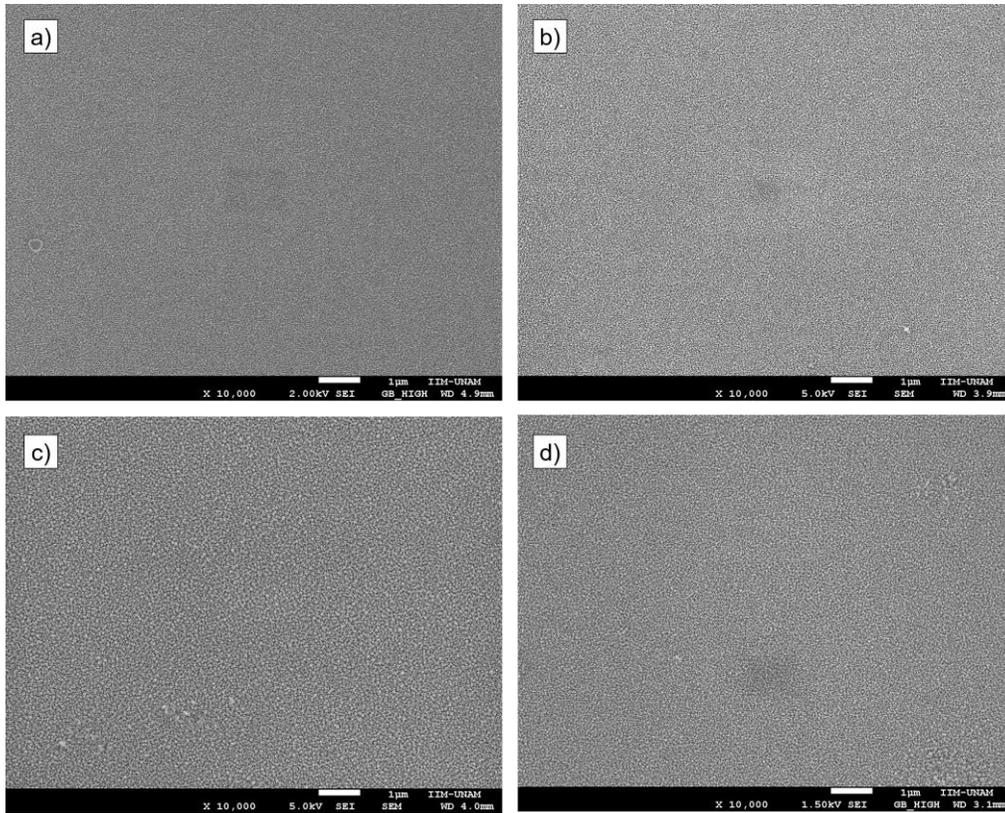


Figura 4. 12. Micrografías de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ a 10,000 aumentos: a) $x = 0$, b) $x = 0.15$ y c) $x = 0.30$.

En la Figura 4.13 se observan las imágenes obtenidas por SEM a mayores aumentos (50,000 X) que nos indican que las películas delgadas están compuestas por partículas nanoestructuradas de alrededor de 30 nm. Estos tamaños observados (y medidos) son consistentes con los tamaños de cristalitos calculados mediante la ecuación de Scherrer, con los datos obtenidos por DRX.

Para todos los compuestos de la solución sólida SDC, en las micrografías de la Figura 4.14 se observa una morfología similar en forma de palomitas de maíz, *popcorn*. A aumentos altos, 250 000 X, es posible observar que, aún cuando se mantiene la misma morfología, hay una pequeña diferencia en el tamaño de los cristalitos, ya que las composiciones $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ muestran tamaños más grandes que las composiciones con $x = 0$ y $x = 0.3$.

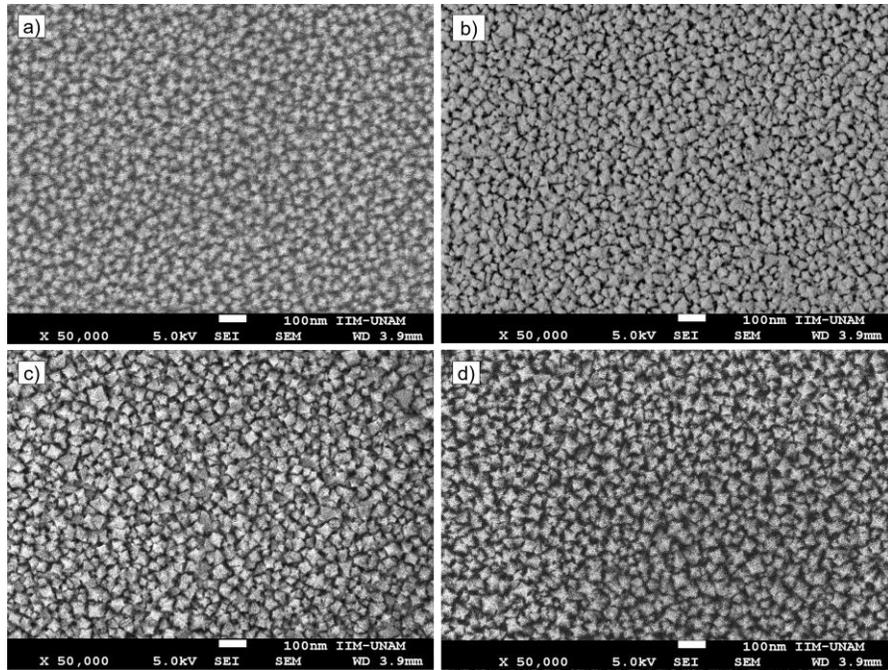


Figura 4. 13. Micrografías de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ a 50,000 aumentos:
a) $x = 0$, b) $x = 0.15$ y c) $x = 0.30$.

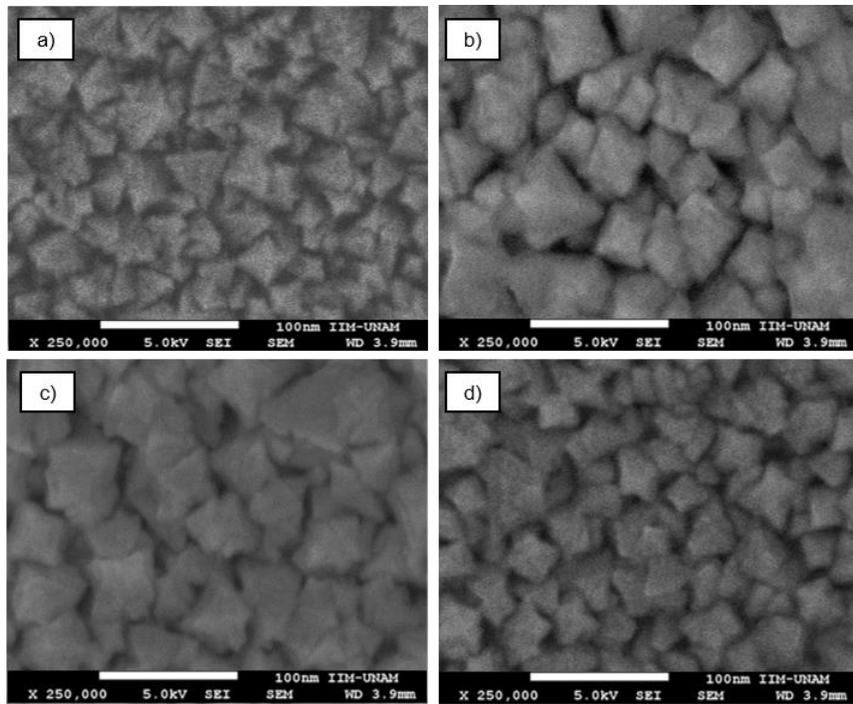


Figura 4. 14. Micrografías de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ a 250,000 aumentos:
a) $x = 0$, b) $x = 0.15$ y c) $x = 0.30$.

La composición por elementos de la solución sólida de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ fueron analizadas por espectroscopia de dispersión de energía, EDS, lo que permitió comprobar la presencia de Ce, Sm y O en todos los compuestos. En la Figura 4.15 se muestra el espectro del compuesto $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, sintetizado a 450 °C con un tratamiento térmico a 500 °C por 2 h.

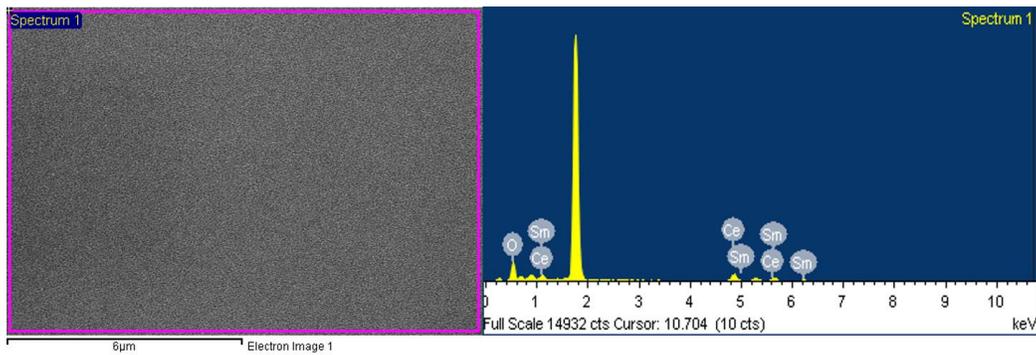


Figura 4. 15. a) Área analizada por SEM y b) espectro por EDS de la película delgada $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$; el pico más intenso corresponde al Si del sustrato de vidrios.

Con el propósito de analizar el grosor de las películas delgadas, se obtuvieron las imágenes de los cortes transversales de estos depósitos, las mediciones estuvieron en un intervalo de 100 a 350 nm. Asimismo, de estas micrografías se comprobó la buena adhesión de las películas delgadas sobre las superficies de los sustratos. Un corte transversal típico de estas películas delgadas, con la composición $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, se muestra en la Figura 4.16.

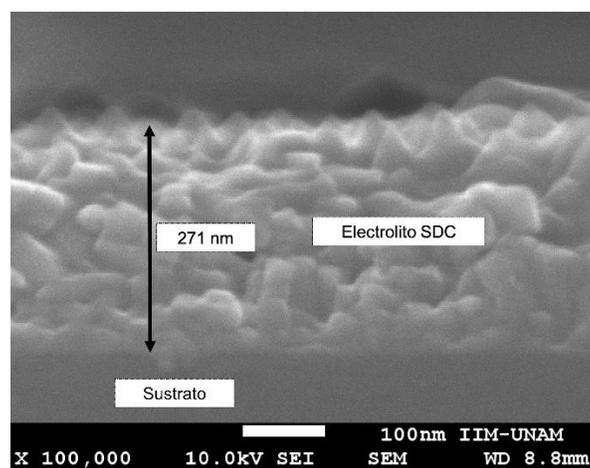


Figura 4. 16. Micrografía del corte transversal de la película delgada de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$.

4.3.2. Caracterización morfológica por SEM de las películas delgadas de LSCF.

En la Figura 4.17 se muestra la micrografía de la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, depositada sobre un sustrato de cuarzo a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min, con un tratamiento térmico adicional a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. La imagen 4.17(a) muestra una superficie homogénea porosa, es decir entre los granos se observa un buen número de huecos, lo cual denota una imagen típica de un cátodo poroso. El tamaño promedio de los poros fue calculado con ayuda del *software Screen Caliper*. Para la película delgada de composición $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ se encontró que fue del orden de 150 nm. En la Figura 4.17(b) se muestra la formación de granos cuyo tamaño promedio fue de 100 nm.

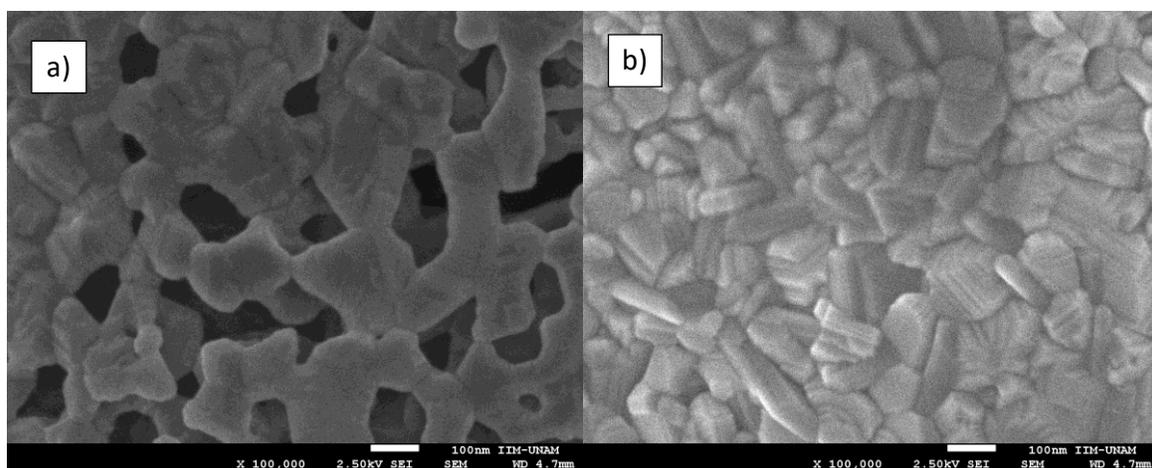


Figura 4. 17. Película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ donde se observa: a) la porosidad y b) la forma de granos.

La Figura 4.18, que corresponde a la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$, depositada sobre cuarzo a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min con tratamiento térmico adicional a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas, muestra un aglomerado de forma irregular, así como la presencia de algunas fracturas, donde se muestra la porosidad.

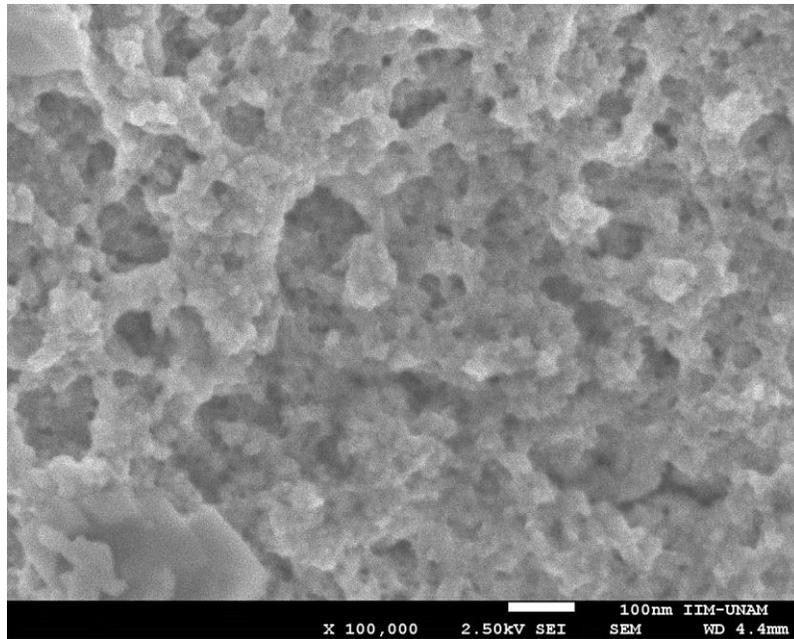


Figura 4. 18. Micrografía por SEM de la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$.

La Figura 4.19, que corresponde a la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, depositada sobre cuarzo a 500 °C por 5 min con tratamiento térmico adicional a 550 °C por 4 horas, muestra un aglomerado de forma irregular, así como la presencia de algunas fracturas, y los aglomerados presentan un tamaño promedio de 5 μm .

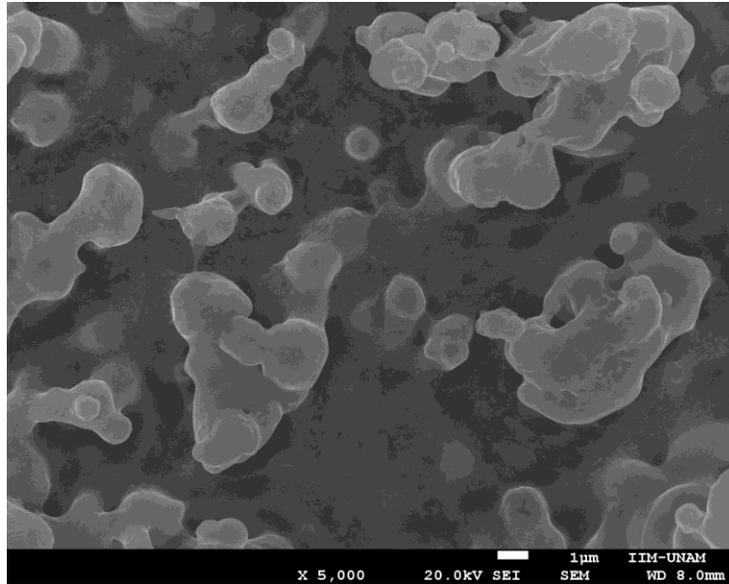


Figura 4. 19. Micrografía por SEM de la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$.

Con el propósito de realizar un estudio sobre la composición por elementos de las películas delgadas de los cátodos LSCF se utilizó la técnica de Espectroscopia por Discriminación de Energía, *EDS*, con ayuda del equipo SEM. Los resultados del espectro *EDS*, Figura 4.20, confirman que con estos análisis no se detectó la presencia de algún otro elemento, además de La, Sr, Co, Fe y O.

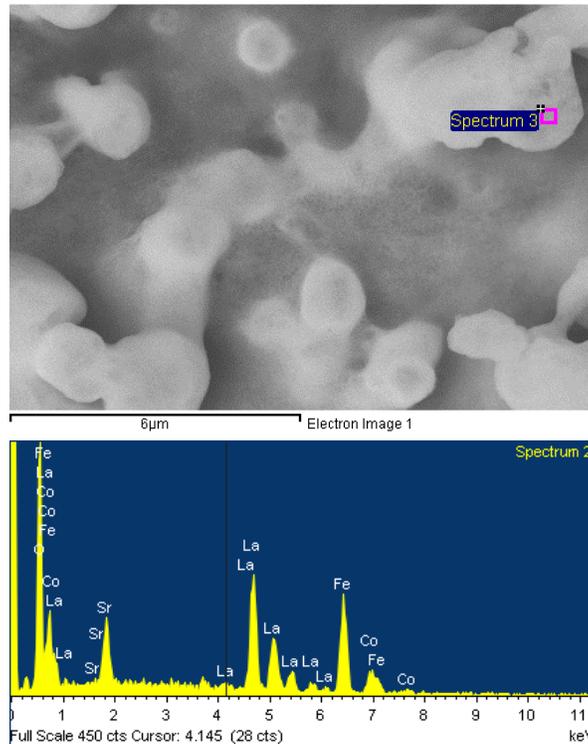


Figura 4. 20. a) Área de análisis y b) espectro típico EDS de una muestra LSCF.

4.3.3. Formación de media celda *SOFC*, electrolito/cátodo.

En este trabajo se realizó la formación de media celda por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Esta media celda de combustible de óxidos sólidos consta de una interfase cátodo/electrolito sólido. Inicialmente se depositó la película delgada del electrolito SDC como sustrato posteriormente, sobre esta película, se depositó la película delgada de LSCF como cátodo. En la Figura 4.21 se muestra una micrografía por SEM, de un corte transversal de la interfase de las películas delgadas SDC/LSCF. En esta imagen también es posible observar una buena adherencia entre ambas películas. El espesor de la unión de estas dos películas fue ligeramente mayor a una micra, con 500 nm para el electrolito y 700 nm para el cátodo.

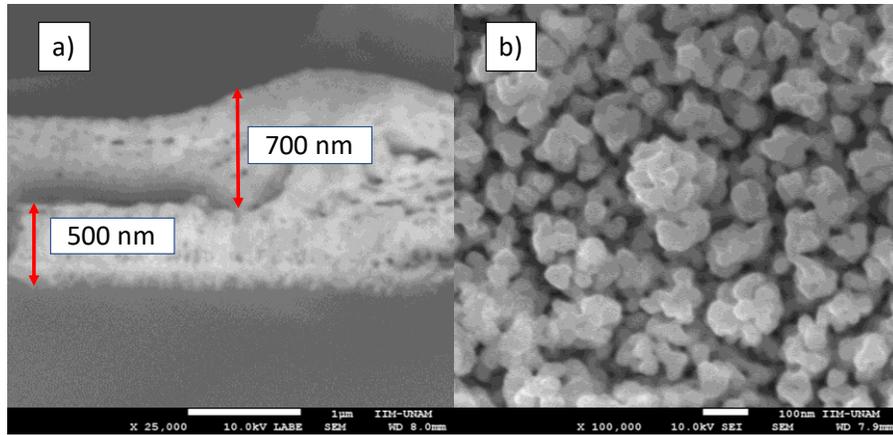


Figura 4. 21. Micrografías SEM de media celda SOFC, interfase LSCF/SDC: a) corte transversal y b) imagen de la superficie de LSCF.

4.4. Microscopia de fuerza atómica, AFM.

Para realizar un estudio adicional, en cuanto a la morfología de los compuestos, se utilizó la técnica de AFM. Para todas las muestras, fue calculada la rugosidad superficial y se midió el tamaño promedio de los granos utilizando el programa *WinSPM DPS V2.0*. La rugosidad superficial de las películas delgadas fue calculada a partir de la formula

$$R_a = \frac{1}{S_0} \int_0^{x_{max}} \int_0^{y_{max}} |f(x, y) - Z_0| dx dy, \quad (4.2)$$

donde $f(x, y)$ es la altura de los picos en el plano de análisis, Z_0 la altura promedio de los picos en términos del análisis y S_0 el área de análisis.

4.5. Morfología, por AFM, de las películas delgadas de SDC.

La Figura 4.22 muestra la topografía de las películas delgadas de los compuestos SDC por AFM. Las Figuras 4.22(a) y 4.22(c) corresponden a las muestras CeO_2 y $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$, respectivamente, donde se puede observar una alta homogeneidad superficial formada por pequeños gránulos con forma esférica, mientras que las Figuras 4.22(b) y 4.22(d) son micrografías de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-\delta}$, respectivamente, las cuales a pesar de mostrar una superficie regular ahora se observan granos más grandes, comparados con las muestras para $x = 0$ y $x = 0.15$ anteriores.

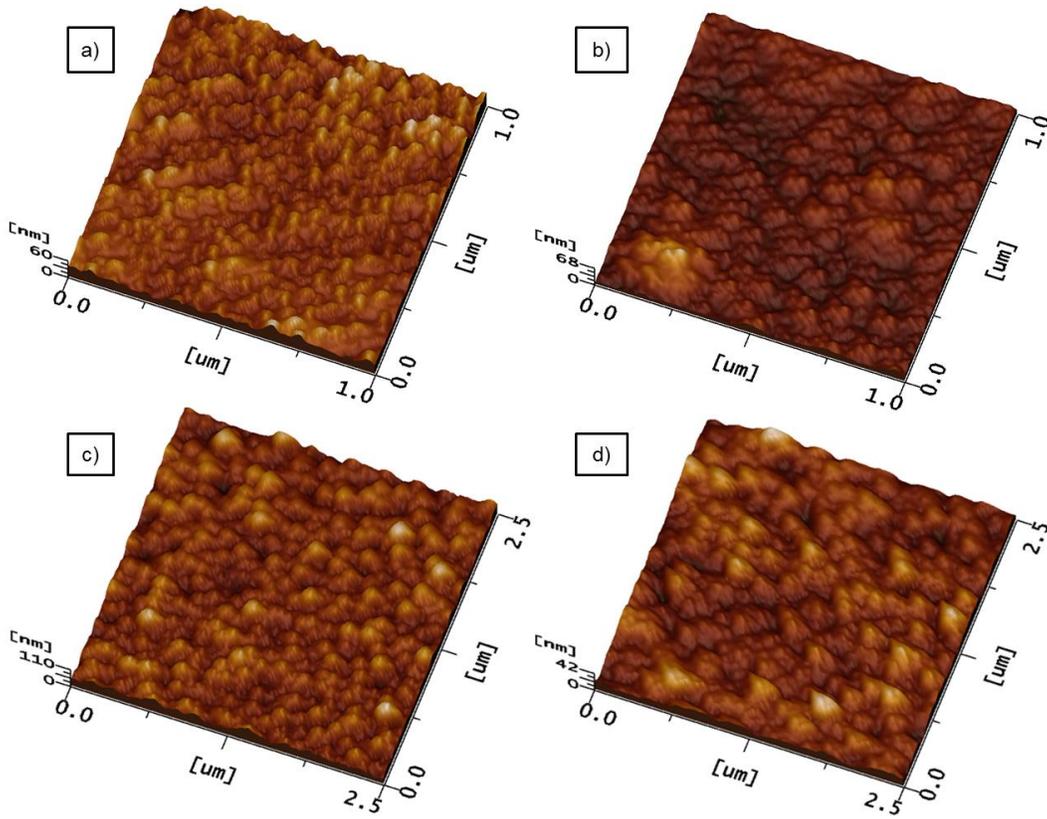


Figura 4. 22. Micrografías 3D por AFM de las películas delgadas $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$: a) $x = 0$, b) $x = 0.15$, c) $x = 0.20$ y d) $x = 0.30$.

Asimismo, se utilizaron imágenes 2D perfilométricas para determinar los tamaños promedio de las partículas y aglomerados de todos los compuestos. Las mediciones indicaron que estos valores están en el intervalo de 31 a 61 nm, valores similares a los reportados a través de las mediciones con ayuda de las micrografías por SEM. La Figura 4.23 muestra el perfil de la muestra de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$.

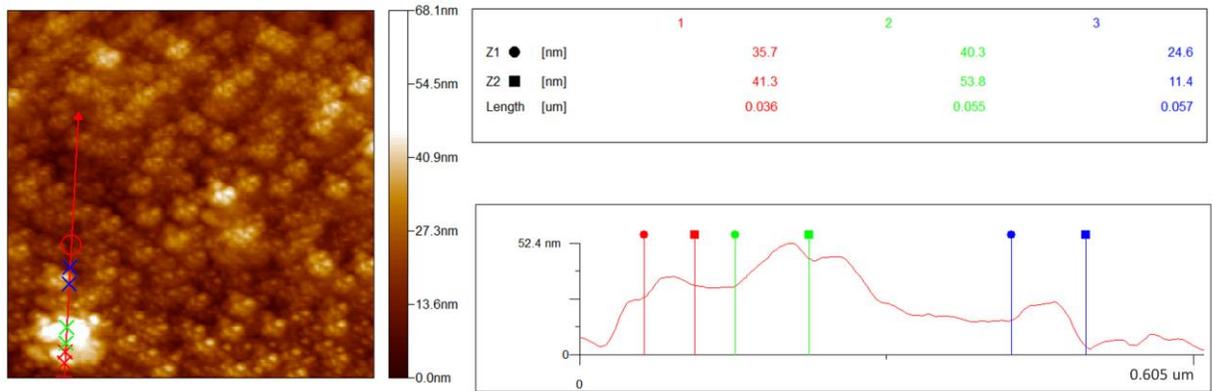


Figura 4. 23. Perfilometría por AFM de la película delgada de $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$.

4.6. Morfología, por AFM, de las películas delgadas de LSCF.

Imágenes 2D y 3D de las películas delgadas de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ depositadas sobre sustratos de cuarzo, a 500 °C con un tratamiento térmico adicional a 550 °C por 4 h, se presentan en las Figuras 4.24 y 4.25. La imagen muestra aglomerados con un tamaño promedio de unos 150 nm. Para esta película se obtuvieron los siguientes datos: media cuadrática (RMS o R_q) con un valor de 33.2 nm, una rugosidad promedio (R_a) con un valor de 76.8 y un área superficial de 377560 nm². Por otro lado, se obtuvo una altura promedio (R_z) entre 107 y 147 nm, mientras que el tamaño promedio de los aglomerados estuvo entre 395 y 405 nm.

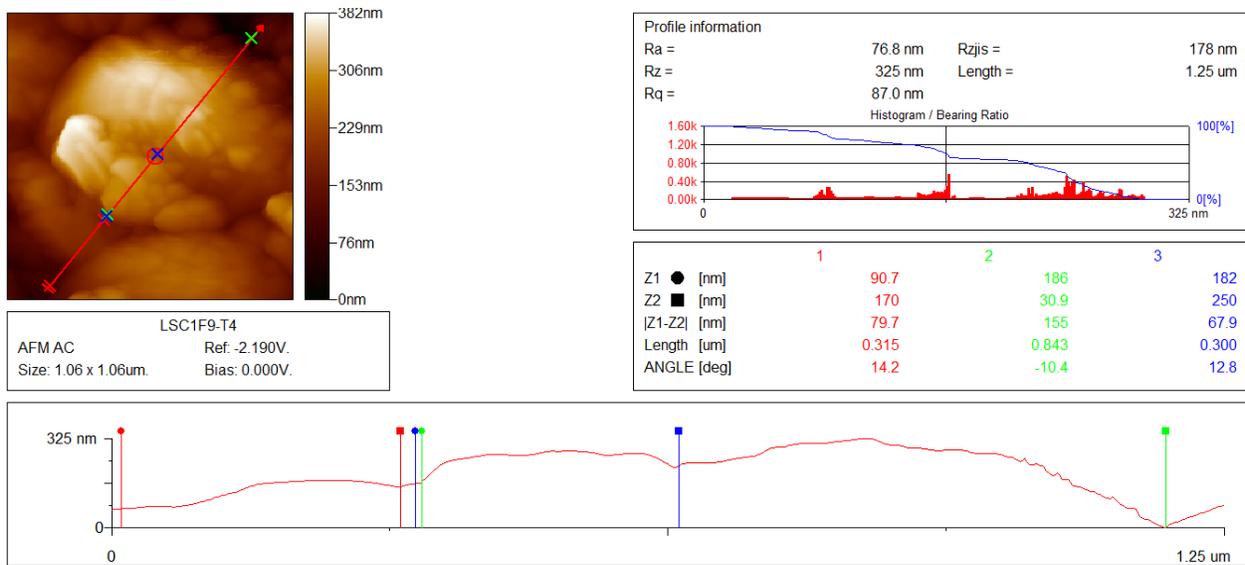


Figura 4. 24. Micrografía por AFM del perfil de la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$.

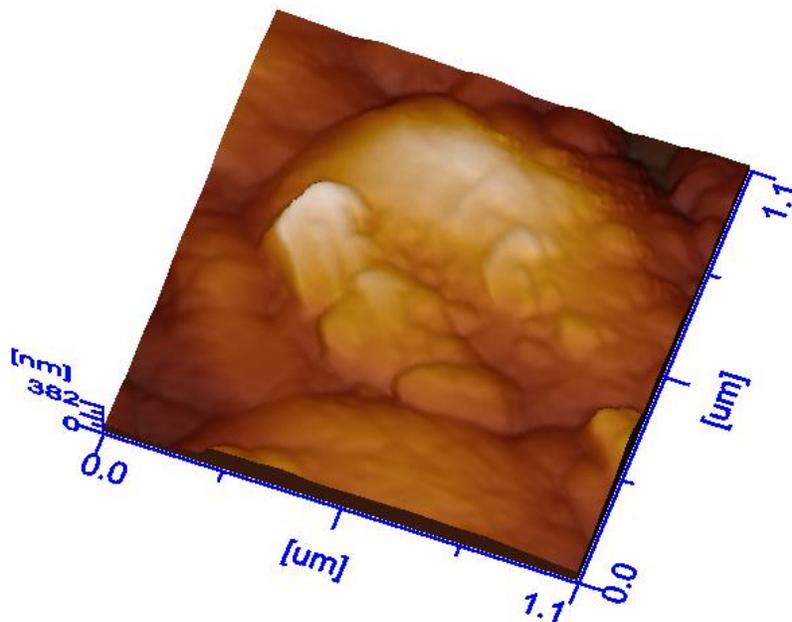


Figura 4. 25. Micrografías AFM en 3D de las películas delgadas $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$.

De manera similar, en las Figuras 4.26 y 4.27 se muestran las imágenes 2D y 3D de las películas delgadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ que fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, con tratamientos térmicos adicionales a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h. La imagen muestra aglomerados con tamaños promedio de unos 150 nm con los datos: media cuadrática (RMS o R_q) con un valor de 9.88 nm,

rugosidad promedio (R_a) con un valor de 7.84 y área superficial de 272128 nm². También se observa que en la superficie de esta película delgada se encuentran aglomerados con un tamaño promedio de 25 nm. La perfilometría de esta película delgada, se obtuvo la siguiente información: altura promedio (R_z) de 31.4 nm y el tamaño promedio de aglomerados fue de 264 nm.

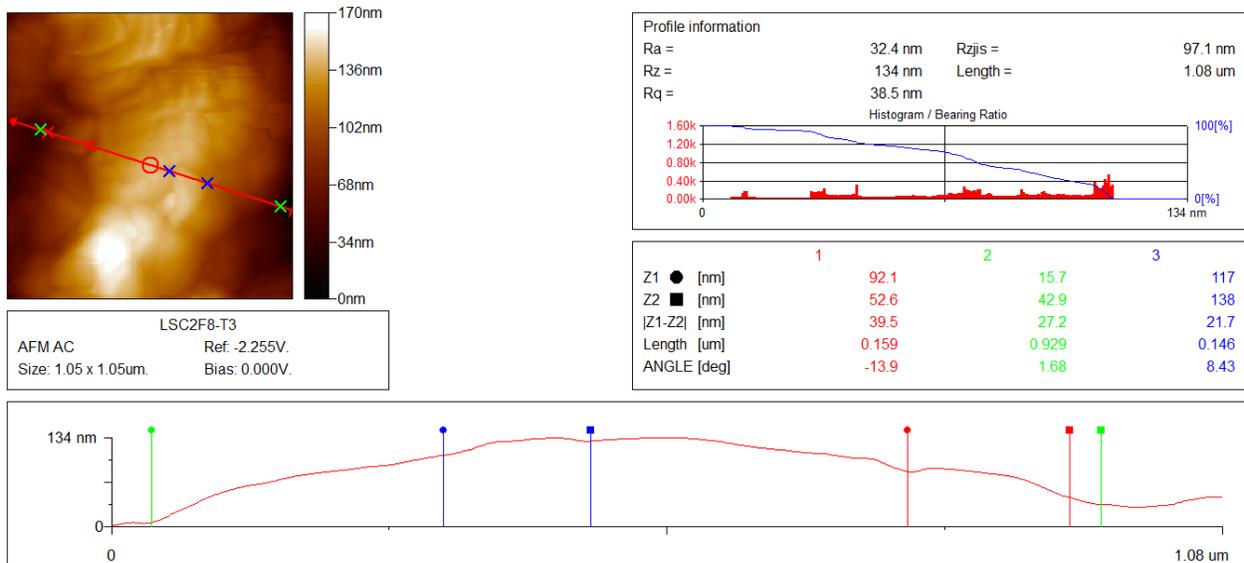


Figura 4. 26. Micrografía por AFM del perfil de la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$.

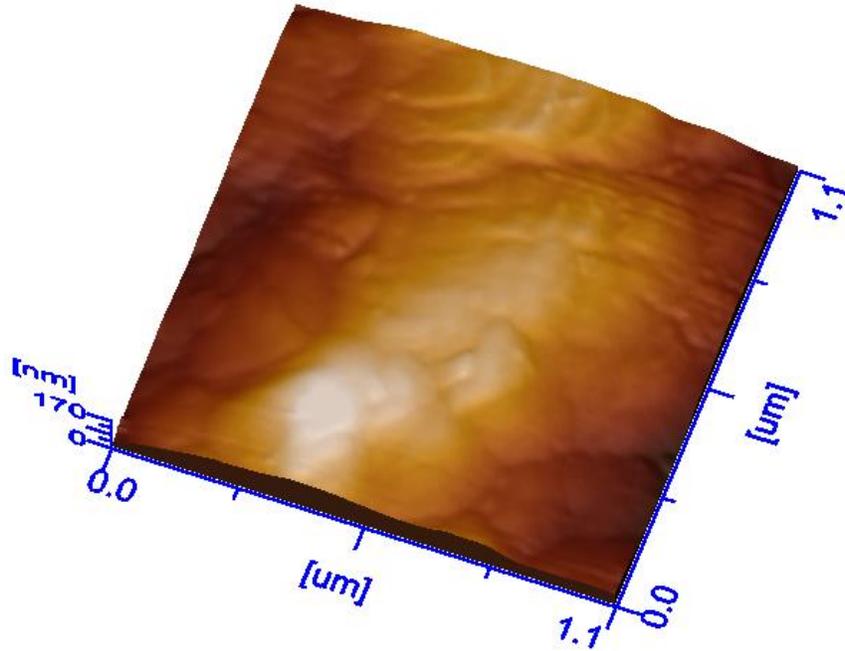


Figura 4. 27. Micrografía de AFM en 3D de la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$.

Por otro lado, las Figuras 4.28 y 4.29 muestra imágenes 2D y 3D de las películas delgadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ depositadas sobre sustratos de cuarzo a 500 °C, con tratamientos térmicos adicionales a 550 °C por 4 h. La imagen muestra aglomerados con un tamaño promedio de unos 400 nm, con los siguientes datos: media cuadrática (*RMS* o R_q) con un valor de 4.35 nm, rugosidad promedio (R_a) con un valor de 3.20 y área superficial de 256510 nm². También se obtiene la siguiente información: altura promedio (R_z) de 7.79 nm y un tamaño promedio de aglomerados de 466 nm.

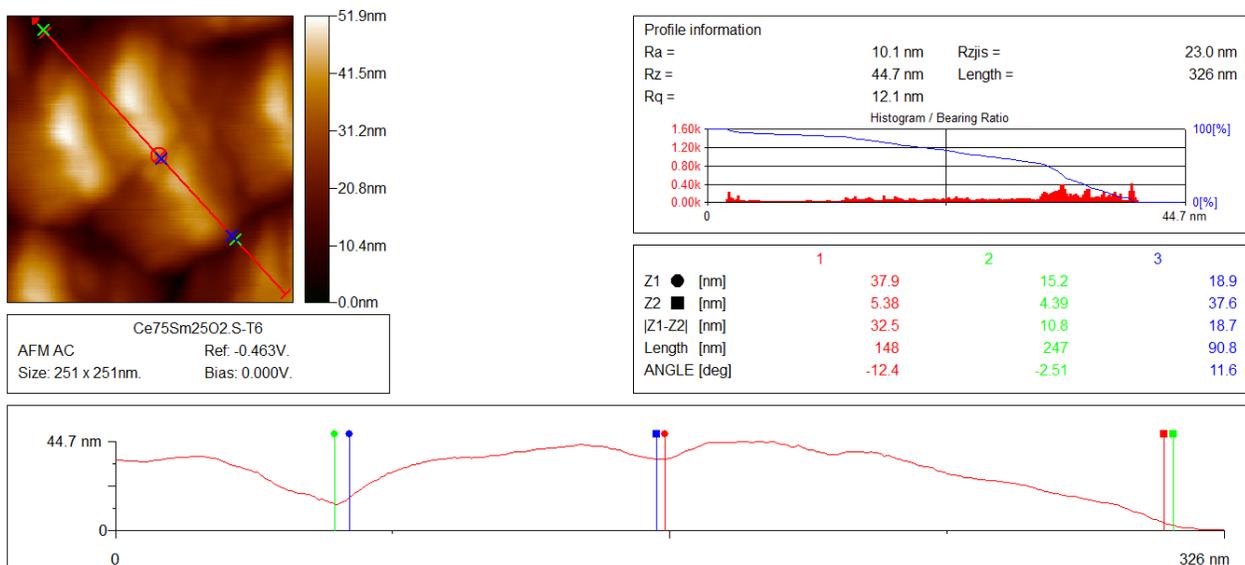


Figura 4. 28. Micrografía por AFM del perfil de la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$.

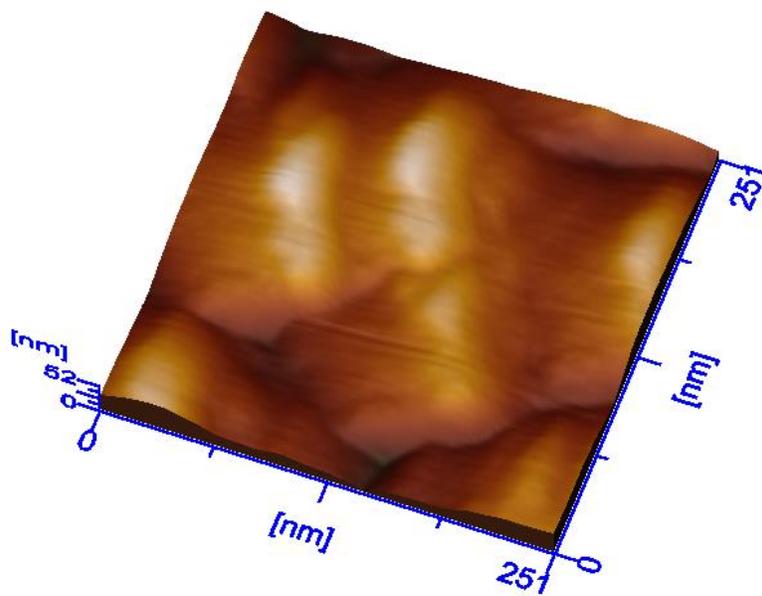


Figura 4. 29. Micrografía por AFM en 3D de la película delgada de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$.

4.7. Espectroscopia de impedancias, EI.

Para determinar las propiedades de transporte de las películas delgadas sintetizadas, se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancias. Las mediciones se realizaron en un amplio intervalo de frecuencias, de 0.1 Hz a 13 MHz, en aire, bajo presión atmosférica normal de laboratorio y en un intervalo de temperaturas de 200 a 500 °C. El tamaño de las muestras fue de 1 cm × 1.5 cm.

Para identificar a qué elementos corresponden las contribuciones en las propiedades de transporte, a partir de las mediciones de las muestras policristalinas, se determinaron las capacitancias en los puntos máximos de los semicírculos analizados, a partir de la expresión

$$\omega RC = 1, \quad (4.3)$$

que nos conduce a

$$C = \frac{1}{RC}. \quad (4.4)$$

De hecho, con los datos de las mediciones es posible calcular este valor, ya que podemos conocer la frecuencia lineal ν en el punto máximo que nos conduce a

$$\omega = 2\pi\nu, \quad (4.5)$$

Ya que R es el valor del diámetro del semicírculo correspondiente al sustituir estos valores es posible calcular la magnitud de C y, con esto, identificar el elemento del compuesto al que corresponde la contribución a las propiedades de transporte.

Asumiendo que la relación entre la frontera de grano y el grano, δ_g/δ_{gb} , en escala nanométrica, está en una razón 100 a 1000 veces, el valor de la capacitancia calculada para el grano fue $C_g = 10^{-12}$ F y para las fronteras de grano $C_{gb} = 10^{-9}$ a 10^{-10} F.

4.7.1. Propiedades de transporte por EI de las películas delgadas de SDC.

Las gráficas de impedancia compleja (Z' vs $-Z''$), obtenidas a 450 °C con un tratamiento térmico adicional de 550 °C por 4 h, se muestran en la Figura 4.30.

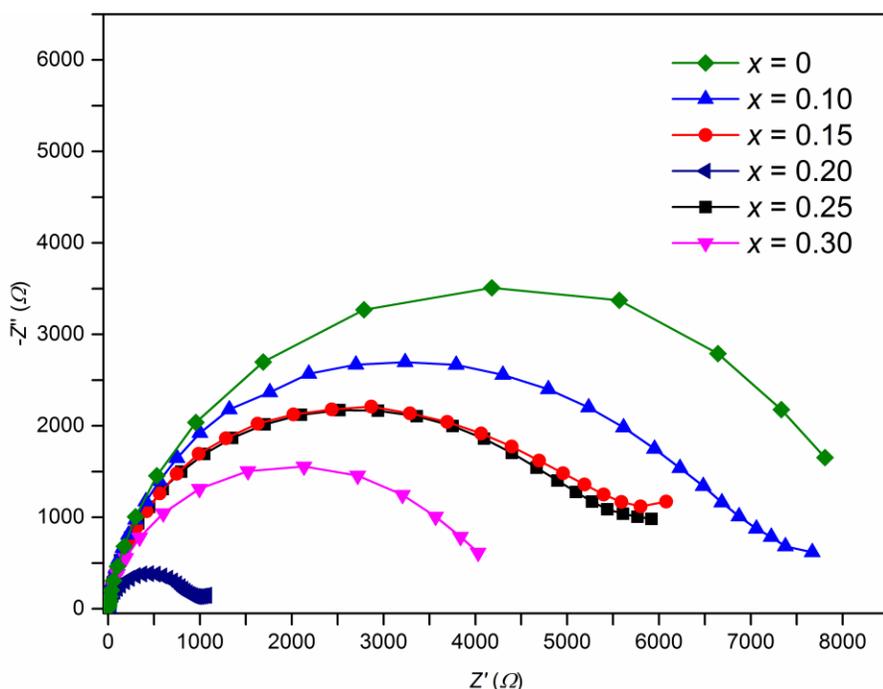


Figura 4. 30. Gráfica de Nyquist de las películas delgadas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$.

En la Figura anterior se observa que, para todas las muestras a base de ceria SDC que potencialmente podrán aplicadas como electrolitos sólidos, solamente aparece un arco. Es común que un buen número de investigadores [74], [75], [76], hayan reportado que las propiedades de transporte para las cerámicas en forma de pastillas (*pellets*), y cuya configuración atraviesa toda la pastilla, se cumpla el modelo BLM, *Brick Layer Model*, descrito en la sección 3.9.2, el cual muestra una clara separación de las contribuciones del grano y de la frontera de grano, al igual que en este trabajo se utilizó para el sistema de óxido de cerio dopado.

Esto implica que la razón de los granos combinados con las fronteras de grano en una pastilla incrementa ligeramente los valores de la capacitancia comparados con la relación en una película delgada de óxido de cerio dopado. Esto se debe a que la magnitud del área es mucho mayor que el grueso de la película. Por lo tanto, los valores de la capacitancia obtenidas en una pastilla son ligeramente diferentes a aquellos obtenidos con una configuración en forma de película delgada.

Se ha encontrado que en trabajos donde reportan las propiedades de transporte en películas delgadas, que el arreglo experimental introduce una capacitancia parásita alrededor de 10^{-12} F, de manera que afecta el valor de la capacitancia tanto de los granos como de las fronteras de grano de

la película delgada [76]. Estos valores de la capacitancia parásita en las películas delgadas hacen difícil llevar a cabo la separación de la contribución de la resistencia de granos (R_g) y fronteras de grano (R_{gb}) durante las mediciones de impedancia.

Así al tomar en cuenta estos resultados, la resistencia medida en las gráficas de Nyquist en la Figura 4.30 corresponde a la suma de ambas contribuciones, tanto de los granos como de las fronteras de grano. Por consiguiente, ya no es posible realizar el modelaje de estos compuestos a través de circuitos equivalentes compuestos de arreglos RC en paralelo y éstos conectados en serie, ahora estos elementos fueron reemplazados por elementos de fase constante, CPE , *Constant Phase Element*, para modelar el arco achatado de las gráficas de Nyquist experimentales.

A partir de la ecuación de Arrhenius, Ec. (4.3) se obtuvieron las energías de activación de los compuestos. Así, la conductividad total está dada por

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (4.6)$$

donde E_a es la energía de activación para la conducción (eV), T es la temperatura absoluta (Kelvin), k es la constante de Boltzmann y σ_0 es un factor pre-exponencial.

Las energías de activación para las películas delgadas SDC fueron calculadas al graficar $\log \sigma_T$ vs $1000/T$, posteriormente, se realizó un ajuste lineal (por mínimos cuadrados) para encontrar los mejores valores para las pendientes de las rectas, como se muestra en la Figura 4.31. Los valores de las energías de activación para las diferentes composiciones de ceria dopada con samario estuvieron en el intervalo de 0.93 a 1.27 eV, del mismo orden de magnitud que las energías de activación reportadas por Xibao, Sriubas y Virbukas [77], [78].

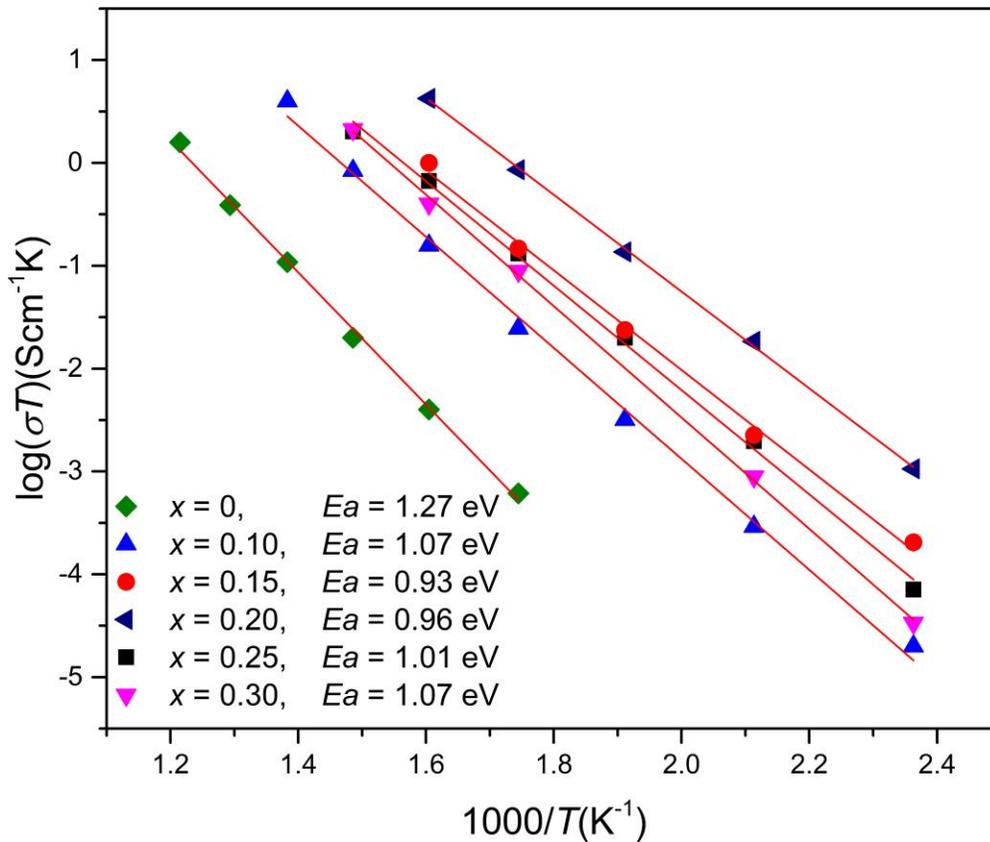


Figura 4. 31. Gráfica de Arrhenius de la conductividad total de las películas delgadas $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$.

Los valores de las energías de activación que corresponden a la concentración de las vacancias de oxígeno están fuertemente asociada al nivel de dopantes en los compuestos. Sin embargo, una alta concentración de dopantes puede sobrepasar los límites de vida media de los iones y reducir su movilidad. Si bien, de los valores de las energías de activación que se encuentran en la Figura 4.31, se observa que para las composiciones de las películas delgadas $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ con $x = 0.15$ y 0.20 se obtienen los valores mínimos de E_a , se esperaría que estas muestras tuvieran la máxima conductividad iónica, hay que tomar este hecho con ciertas reservas pues no siempre se cumple esta relación, es decir, la máxima conductividad iónica y la mínima energía de activación no siempre se asocian con la misma concentración de dopantes [79]–[82].

4.7.2. Propiedades de transporte por EI de las películas delgadas de LSCF.

En las Figuras 4.32 y 4.33 se muestran las gráficas de impedancias, medidas por EI entre $340\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, de las películas delgadas de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ que potencialmente podrían ser utilizadas como cátodos. Las respuestas de impedancia para estas películas tuvieron una señal

adicional debida a una contribución de inductancias registradas a muy altas frecuencias, producidas por el arreglo experimental utilizado, contribuciones inducidas principalmente por las conexiones de las puntas del equipo hacia las muestras y los electrodos metálicos en el horno durante la medición.

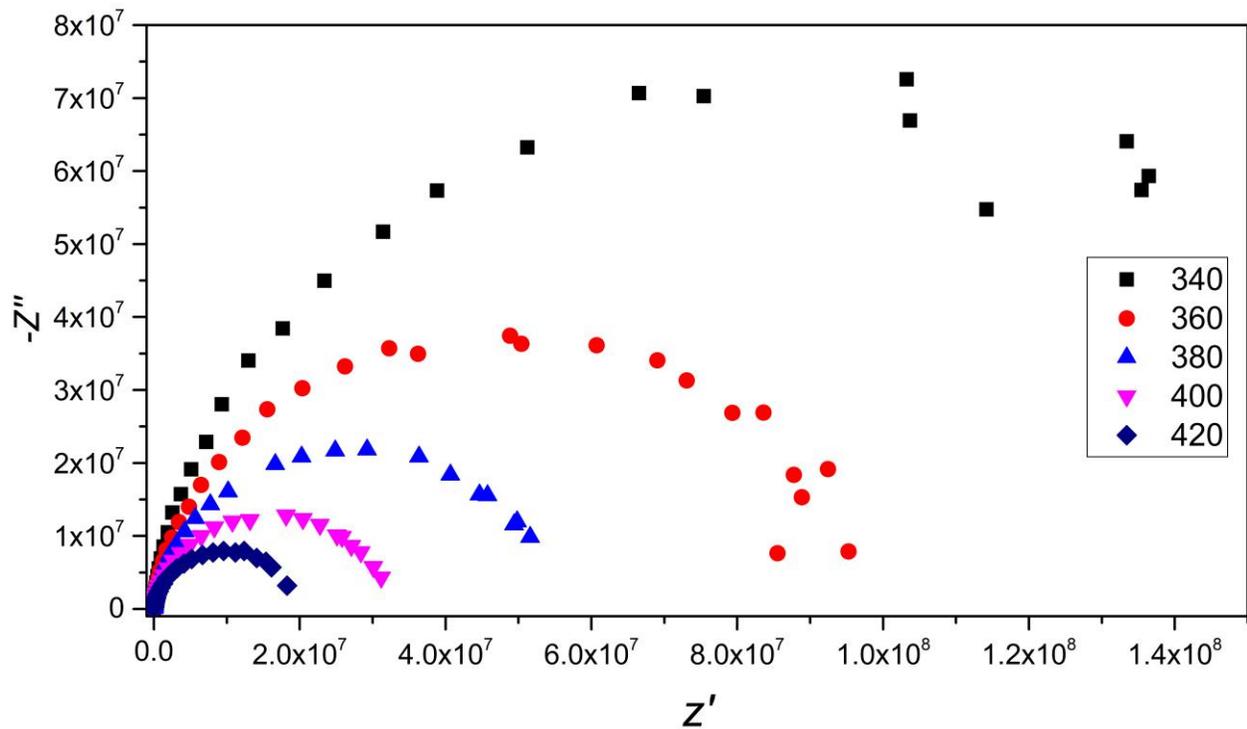


Figura 4. 32. Gráficas de Nyquist de las películas delgadas de LSCF, de 340 °C hasta 420 °C.

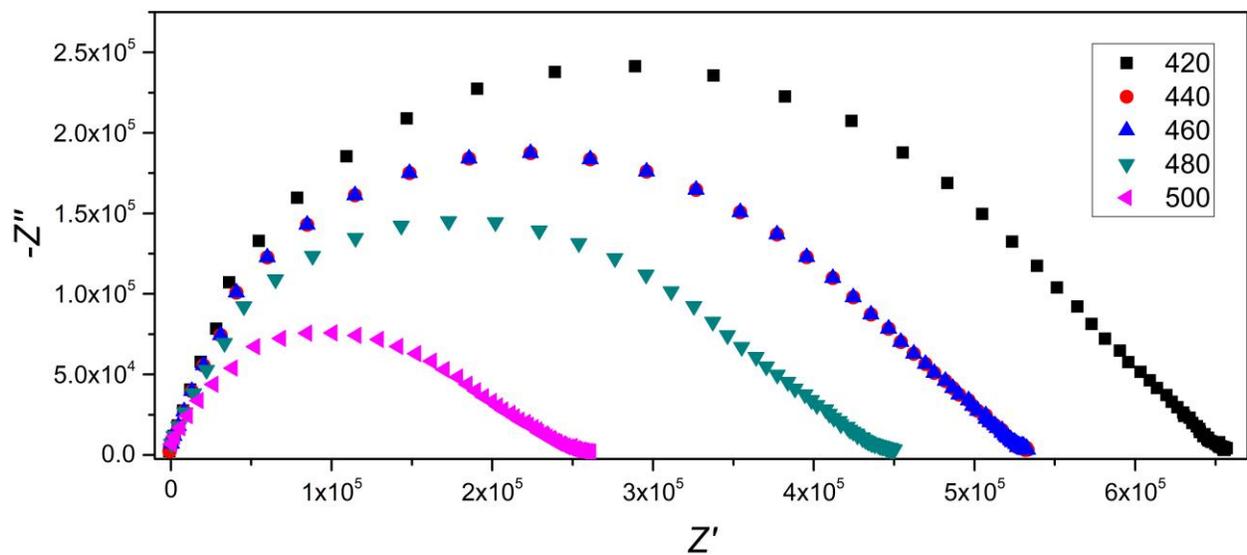


Figura 4. 33. Gráfica de Nyquist en función de la temperatura, de 420 a 500 °C.

Capítulo 5. Conclusiones.

A continuación, se presentan las conclusiones de cada una de las partes medulares que fueron desarrolladas en este trabajo de investigación.

5.1. Electrolito, $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ (SDC), con $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ y 0.30

- ✓ La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) fue satisfactoriamente utilizada para depositar películas delgadas nanocristalinas de $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ sobre sustratos de vidrio. Esta técnica es sencilla y de bajo costo y, sobre todo, es importante mencionar que el sistema de RPU fue elaborado en el laboratorio NUMACEN con mi diseño y automatización.
- ✓ Todos los compuestos de la solución sólida $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ fueron sintetizados a una temperatura de 450 °C y, en base al comportamiento del pico más intenso correspondiente al plano (200), se realizó un tratamiento térmico adicional a 500 °C para obtener compuestos cristalinos; asimismo, se obtuvieron películas delgadas, uniformes y densas.
- ✓ Los resultados de DRX mostraron una solución sólida, con una estructura cúbica tipo fluorita Fm-3m.
- ✓ Con ayuda de la ecuación de Scherrer y a partir del ancho de los picos a media altura (*FWHM*) se calculó el tamaño promedio de los cristalitas, el cual fue de 35 nm.
- ✓ La caracterización morfológica de las películas delgadas, que se realizó por SEM, mostró superficies sin fracturas y con una homogeneidad uniforme, con aglomerados de tipo *pop-corn*. Para todas las composiciones el tamaño de cristalitas medido estuvo entre 13 y 35 nm.
- ✓ Los resultados de AFM muestran superficies homogéneas para todas las películas delgadas con una rugosidad superficial en el intervalo 4 – 20 nm.

- ✓ Las propiedades de transporte de las películas delgadas fueron analizadas por espectroscopia de impedancias. La impedancia compleja de las películas delgadas fue medida para todas las composiciones. Los resultados indicaron que la conductividad de estos compuestos, a 450 °C, estuvo entre 1.71×10^{-1} y $4.43 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. El proceso de conducción estuvo dominado por los granos de los compuestos, con una energía de activación en el intervalo 0.93 a 1.27 eV.
- ✓ Los resultados anteriores sugieren que estas películas delgadas, en particular aquellas con $x = 0.15$ y $x = 0.20$ por sus propiedades de transporte, podrían ser utilizados como electrolitos en una celda de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia, *IT-SOFC*.

5.2. Cátodos, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), con $y = 0.1, 0.2$ y 0.3 .

- ✓ Películas delgadas nanocristalinas y porosas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) fueron obtenidos por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- ✓ Estudios por DRX mostraron que todos los productos presentaron una estructura cristalina tipo perovskita, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, grupo espacial 221, con parámetros de red entre 3.89 a 4.01 Å, valores determinados por refinamiento Rietveld.
- ✓ La fórmula de Scherrer, con ayuda del ancho de los picos a media altura (*FWHM*), se utilizó para calcular el tamaño promedio de granos y se encontraron en el intervalo de 12.54 a 12.80 nm.
- ✓ Por SEM las imágenes de las películas delgadas obtenidas mostraron un tamaño promedio de poro de 150 nm, mientras que los análisis por EDS confirmaron la presencia de los elementos La, Sr, Co, Fe y O en todas las muestras de LSCF.

- ✓ Por AFM los compuestos mostraron una rugosidad promedio de 4.35 hasta 33.2 nm, media cuadrática entre 3.20 y 33.2, área superficial entre 256210 y 377560 nm² y tamaños de aglomerados entre 264 y 466 nm.

5.3. Interfase LSCF/SDC.

- ✓ La técnica de rocío pirolítico ultrasónico fue satisfactoriamente utilizada para depositar películas delgadas para formar la interfase LSCF/SDC sobre sustratos de vidrio. Como ya se mencionó esta técnica es sencilla y de bajo costo.
- ✓ Las películas cristalinas fueron caracterizadas por difracción de rayos X y muestran la presencia de dos fases, una correspondiente a la estructura perovskita y la otra fase pertenece a la fase cristalina cúbica tipo fluorita.
- ✓ Resultados obtenidos por SEM muestran una buena adherencia de la interfase de LSCF/SDC. El perfil de la LSCF/SDC fue en promedio de 1200 nm de grosor para la interfase LSCF/SDC.

5.4. Automatización de la boquilla de depósito del sistema RPU.

- ✓ La automatización de la boquilla del sistema rocío pirolítico ultrasónico fue llevada a cabo de manera exitosa. Para realizar esta automatización se utilizaron materiales reciclados de diferentes equipos dados de baja en el Instituto.
- ✓ Para el desplazamiento longitudinal se empleó un sistema posicionador de una impresora.
- ✓ Se empleó una tarjeta *Arduino Mega 2560* conjuntamente con el *software Arduino*, para lograr un movimiento X-Y y así obtener diferentes velocidades y tiempos de barrido en el movimiento de la boquilla del sistema RPU, para realizar los depósitos de las películas delgadas.

Referencias

- [1] N. Mirab. *Optimizing the Manufacturing Method of Half-Cell Fuel Cell Based on Solid Electrolyte with Hydrogen Ion Conductivity*, *Iran. J. Energy Environ.*, vol. 3, no. 4, pp. 341–346, 2012.
- [2] J. H. Song, S. I. Park, J. H. Lee, and H. S. Kim. *Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC*. *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 198, no. 1–3, pp. 414–418, Mar. 2008.
- [3] W. Bujalski. *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). Sustain. Energy System*s, 2009.
- [4] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani. *Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review*. *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, no. February, pp. 141–337, Jul. 2015.
- [5] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming. *Fuel Cells Fundamentals and Applications*. *Fuel Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 5–39, 2001.
- [6] *CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights (2016 edition)*. 2016.
- [7] *EIA, International Energy Outlook 2017 Overview*. *EIA U.S. Energy Inf. Adm. IEO2017(2017) 143*, 2017.
- [8] G. W. Crabtree and M. S. Dresselhaus. *The Hydrogen Fuel Alternative*. *MRS Bull.*, vol. 33, no. 04, pp. 421–428, 2008.
- [9] H. H. Mobius. *On the history of solid electrolyte fuel cells*. *J. Solid State Electrochem.*, vol. 1, pp. 2–16, 1997.
- [10] R. M. Ormerod. *Solid oxide fuel cells*. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 17–28, 2003.
- [11] M. Irshad et al. *A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance*. *Appl. Sci.*, vol. 6, no. 3, p.

75, 2016.

- [12] Z. Shao, W. Zhou, and Z. Zhu. *Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*. *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 4, pp. 804–874, 2012.
- [13] A. Lashtabeg and S. J. Skinner. *Solid oxide fuel cells a challenge for materials chemists?*. *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 31, p. 3161, 2006.
- [14] O. Yamamoto. *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2423–2435, 2000.
- [15] F. M. L. Figueiredo and F. M. B. Marques. *Electrolytes for solid oxide fuel cells*. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 2, no. 1, pp. 52–72, 2013.
- [16] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani. *Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review*. *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 141–337, 2015.
- [17] S. M. Haile. *Fuel cell materials and components*. *Acta Mater.*, vol. 51, no. 19, pp. 5981–6000, 2003.
- [18] L. J. Gauckler *et al.* *Solid oxide fuel cells: Systems and materials*. *Chimia (Aarau)*, vol. 58, no. 12, pp. 837–850, 2004.
- [19] K. C. Wincewicz and J. S. Cooper. *Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives*. *J. Power Sources*, vol. 140, no. 2, pp. 280–296, 2005.
- [20] S. J. Skinner and J. A. Kilner. *Oxygen Ion Conductors*. *Mater. Today*, no. March, pp. 30–37, 2003.
- [21] B. C. Steele and A. Heinzl. *Materials for fuel-cell technologies*. *Nature*, vol. 414, no. November, pp. 345–352, 2001.
- [22] H. a. Taroco, J. a. F. Santos, R. Z. Domingues, and T. Matencio. *Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.*, no. V, pp. 423–446, 2011.

- [23] J. Chen *et al.* Nano-structured (La, Sr)(Co, Fe) O^{3+} YSZ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 586–589, 2008.
- [24] M. Gerstl, E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens, and J. Fleig. The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers. *Solid State Ionics*, vol. 185, no. 1, pp. 32–41, 2011.
- [25] E. Navickas, M. Gerstl, G. Friedbacher, F. Kubel, and J. Fleig. Measurement of the across-plane conductivity of YSZ thin films on silicon. *Solid State Ionics*, vol. 211, pp. 58–64, 2012.
- [26] E. B. Ramírez, A. Huanosta, J. P. Sebastian, L. Huerta, A. Ortiz, and J. C. Alonso. Structure, composition and electrical properties of YSZ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 901–907, 2007.
- [27] M. F. García-Sánchez *et al.* Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 7–8, pp. 243–249, 2008.
- [28] J. W. Fergus. Materials challenges for solid-oxide fuel cells. *Jom*, vol. 59, no. 12, pp. 56–62, 2007.
- [29] J. Peña-Martínez *et al.* Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). *An. Química*, vol. 102, no. 4, pp. 5–14, 2006.
- [30] S. F. Wang, C. T. Yeh, Y. R. Wang, and Y. C. Wu. Characterization of samarium-doped ceria powders prepared by hydrothermal synthesis for use in solid state oxide fuel cells. *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 141–148, 2013.
- [31] D. Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, S. Piñol, and J. R. Frade. Grain boundary conductivity of $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics ($Ln = Y, La, Gd, Sm$) with and without Co-doping. *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 28, pp. 6463–6469, 2006.
- [32] C. Jin, J. Liu, and J. Sui. Sintering behavioral and electrochemical performances of LSM-BSB composite cathode for IT-SOFCs. *J. Electroceramics*, vol. 26, no. 1–4, pp. 74–77, Jun. 2011.

- [33] J. Alvarado-Flores and L. Ávalos-Rodríguez. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Rev. Mex. Fis.*, vol. 59, no. 1, pp. 66–87, 2013.
- [34] Y. H. Liu, F. Z. Wang, B. Chi, J. Pu, L. Jian, and S. P. Jiang. A stability study of impregnated LSCF-GDC composite cathodes of solid oxide fuel cells. *J. Alloys Compd.*, vol. 578, pp. 37–43, 2013.
- [35] J. Chen *et al.* Performance of large-scale anode-supported solid oxide fuel cells with impregnated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} + \text{Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 composite cathodes. *J. Power Sources*, vol. 195, no. 16, pp. 5201–5205, 2010.
- [36] S. Molin, W. Lewandowska-Iwaniak, B. Kusz, M. Gazda, and P. Jasinski. Structural and electrical properties of $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ materials for SOFC cathodes. *J. Electroceramics*, vol. 28, no. 1, pp. 80–87, Feb. 2012.
- [37] J. E. H. Sansom and P. R. Slater. Conducting solids. *Annu. Reports Sect. "A" (Inorganic Chem.)*, vol. 101, p. 489, 2005.
- [38] D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, J. Canales-Vázquez, and P. Núñez. Preparation of thin layer materials with macroporous microstructure for SOFC applications. *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 4, pp. 685–692, 2008.
- [39] H. Shimada, T. Yamaguchi, T. Suzuki, H. Sumi, K. Hamamoto, and Y. Fujishiro. High power density cell using nanostructured Sr-doped SmCoO_3 and Sm-doped CeO_2 composite powder synthesized by spray pyrolysis. *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 308–314, 2016.
- [40] J. A. Kimpton. *Conductivity and Microstructural Characterisation of Doped Zirconia-Ceria and Lanthanum Gallate Electrolytes for the Intermediate-Temperature. Thesis. School of Engineering and Science Swinburne University of Technology Melbourne, Australia. December 2002.*
- [41] Hoda Amani Hamedani. *Investigation of Deposition Parameters in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell Cathode. Thesis. Georgia Institute of Technology. December, 2008.*

- [42] M. K. M. Ali, K. Ibrahim, and E. M. Mkawi. *Ag-Al alloy thin film on plastic substrate by screen printing for solar cell back contact application. Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 3, pp. 593–597, 2013.
- [43] X. Li *et al.* *Chemical vapor deposition-formed p -type ZnO thin films. J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 4, pp. 1342–1346, 2003.
- [44] H. Tuller. *Ionic conduction in nanocrystalline materials. Solid State Ionics*, vol. 131, no. 1–2, pp. 143–157, 2000.
- [45] N. Petrova, M. Uzunova-Bujnova, M. Milanova, S. Anastasova, E. Kashchieva, and S. Groudeva-Zotova. *Spray-Pyrolysis, Deep- and Spin-Coating Deposition of Thin Films and Their Characterization. J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, vol. 41, no. 1, pp. 93–96, 2006.
- [46] J. H. Song, S. I. Park, J. H. Lee, and H. S. Kim. *Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC. J. Mater. Process. Technol.*, vol. 198, no. 1–3, pp. 414–418, Mar. 2008.
- [47] M. F. García-Sánchez *et al.* *Synthesis and characterization of nanostructured cerium dioxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 1, pp. 155–160, 2010.
- [48] A. P. Jamale, A. U. Chavan, S. P. Patila, L. D. Jadhav, and C. H. Bhosale. *Influence of spraying parameter on performance of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ films for IT-SOFCs. AIP Conf. Proc.*, vol. 1447, no. 1, pp. 625–626, 2012.
- [49] R. Suresh, V. Ponnuswamy, R. Mariappan, and N. Senthil Kumar. *Influence of substrate temperature on the properties of CeO_2 thin films by simple nebulizer spray pyrolysis technique. Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1 PART A, pp. 437–445, 2014.
- [50] M. G. Chourashiya, S. R. Bhardwaj, and L. D. Jadhav. *Fabrication of 10%Gd-doped ceria (GDC)/NiO-GDC half cell for low or intermediate temperature solid oxide fuel cells using spray pyrolysis. J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, no. 10, pp. 1869–1875, 2010.
- [51] M. G. Chourashiya and L. D. Jadhav. *Synthesis and characterization of 10%Gd doped ceria*

- (GDC) deposited on NiO-GDC anode-grade-ceramic substrate as half cell for IT-SOFC. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14984–14995, 2011.
- [52] L. Filipovic *et al.* *Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques. Microelectron. Eng.*, vol. 117, pp. 57–66, 2014.
- [53] V. V. Ursaki, V. Lair, L. Zivković, M. Cassir, A. Ringuedé, and O. Lupan. *Optical properties of Sm-doped ceria nanostructured films grown by electrodeposition at low temperature. Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, no. 11, pp. 1897–1901, 2012.
- [54] San Ping Jiang, Yushan Yan. *Materials for High-Temperature Fuel Cells*. John Wiley & Sons, 2013.
- [55] M. Vestli, M. Maide, G. Nurk, and E. Lust. *Characterization of Doped Ceria Films as SOFC Electrolyte Prepared by Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Method. ECS Trans.*, vol. 57, no. 1, pp. 1159–1165, Oct. 2013.
- [56] Steffen Thomassen. *Development and electrochemical evaluation of tape cast substrates for sofc single cells . Department of Engineering Sciences. Faculty of Engineering and Science. Thesis. Grimstad. June 2013*
- [57] Y. Li, K. Gerdes, and X. Liu. *Oxygen Transport Kinetics in Infiltrated SOFCs Cathode by Electrical Conductivity Relaxation Technique. J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. F554–F559, 2013.
- [58] G. Nurk *et al.* *Mobilty of Sr in Gadolinia Doped Ceria SOFC Chemical Barrier Layers Prepared Using Spray Pyrolysis, Pulsed Laser Deposition and Magnetron Sputtering Methods. ECS Trans.* , vol. 68, no. 1, pp. 1757–1763, 2015.
- [59] X. Xi, A. Kondo, and M. Naito. *A simple mechanical process to synthesize $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ perovskite for solid oxide fuel cells cathode. Mater. Lett.*, vol. 145, pp. 212–215, 2015.
- [60] R. W. You, J. Ouyang, Y. P. Fu, S. H. Hu, and K. W. Tay. *Characterization of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ infiltrated $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells. Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp.

8411–8419, 2013.

- [61] A. L. Vincent *et al.* *Preparation and characterization of an solid oxide fuel cell tubular cell for direct use with sour gas.* *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 411–416, 2013.
- [62] K. Amarsingh Bhabu, J. Theerthagiri, J. Madhavan, T. Balu, G. Muralidharan, and T. R. Rajasekaran. *Cubic fluorite phase of samarium doped cerium oxide (CeO₂)_{0.96}Sm_{0.04} for solid oxide fuel cell electrolyte.* *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 2, pp. 1566–1573, Feb. 2016.
- [63] C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, M. T. Buscaglia, J. R. Plaisier, and G. A. Costa. *Structural features of Sm- and Gd-doped ceria studied by synchrotron X-ray diffraction and -raman spectroscopy.* *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 8, pp. 4126–4137, 2015.
- [64] T. V. S. L. Satyavani, B. Ramya Kiran, V. Rajesh Kumar, A. Srinivas Kumar, and S. V. Naidu. *Effect of particle size on dc conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells.* *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, vol. 19, no. 1, pp. 40–44, 2015.
- [65] P. P. Sahoo, J. L. Payne, M. Li, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky. *Synthesis, structure and conductivity studies of co-doped ceria: CeO₂-Sm₂O₃-Ta₂O₅ (Nb₂O₅) solid solution.* *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 76, pp. 82–87, 2014.
- [66] E. C. S. Transactions and T. E. Society. *Electrolyte Prepared by Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Method.* vol. 68, no. 1, pp. 359–367, 2015.
- [67] M. Vestli and G. Nurk. *Characterization of Terbium and Samarium Co-Doped Ceria Films as SOFC Electrolyte Prepared by Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Method.* *ECS Trans.*, vol. 68, no. 1, pp. 359–367, Jul. 2015.
- [68] P. S. Patil. *Versatility of chemical spray pyrolysis technique.* *Mater. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 185–198, Jun. 1999.
- [69] D. Perednis and L. J. Gauckler. *Thin film deposition using spray pyrolysis.* *J. Electroceramics*, vol. 14, pp. 103–111, 2005.

- [70] A. Ortiz, J. C. Alonso, E. Andrade, and C. Urbiola. *Structural and Optical Characteristics of Gallium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 2, pp. F26–F29, 2001.
- [71] Y. Xie *et al.* *Thin Film Solid Oxide Fuel Cells Deposited by Spray Pyrolysis*. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 7, no. 2, p. 021007, 2010.
- [72] G. Korotcenkov and B. K. Cho. *Spray pyrolysis deposition of undoped SnO₂ and In₂O₃ films and their structural properties*. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 63, no. 1, pp. 1–47, 2017.
- [73] L. Filipovic *et al.* *Modeling Spray Pyrolysis Deposition*. *Proc. World Congr. Eng.*, vol. II, pp. 6–11, 2013.
- [74] Y. Liu, L. Fan, Y. Cai, W. Zhang, B. Wang, and B. Zhu. *Superionic Conductivity of Sm³⁺, Pr³⁺, and Nd³⁺ Triple-Doped Ceria through Bulk and Surface Two-Step Doping Approach*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 28, pp. 23614–23623, 2017.
- [75] W. C. Chueh and S. M. Haile. *Electrochemical studies of capacitance in cerium oxide thin films and its relationship to anionic and electronic defect densities*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 37, pp. 8144–8148, 2009.
- [76] L. Ge, Y. Gu, Y. Zhang, X. Li, Q. Ni, and L. Guo. *Effect of sintering aids on the densification and electrical properties of SiO₂-containing Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} ceramic*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 6, pp. 2553–2561, 2018.
- [77] X. Li, G. Shao, X. Yu, J. Wang, and H. Gu. *Sintering and electrical properties of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} film prepared by spray pyrolysis and tape casting*. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 2, pp. 189–192, Feb. 2011.
- [78] G. Laukaitis, J. Dudonis, and D. Virbukas. *Samarium doped cerium oxide thin films deposited by e-beam technique*. *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 12–13, pp. 2028–2031, 2010.
- [79] W. Lai and S. M. Haile. *Impedance spectroscopy as a tool for chemical and electrochemical*

analysis of mixed conductors: A case study of ceria. J. Am. Ceram. Soc., vol. 88, no. 11, pp. 2979–2997, 2005.

- [80] Z. Zhan, T. L. Wen, H. Tu, and Z. Y. Lu. *AC Impedance Investigation of Samarium-Doped Ceria. J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 5, p. A427, 2001.
- [81] T. S. Oh and S. M. Haile. *Electrochemical behavior of thin-film Sm-doped ceria: insights from the point-contact configuration. Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 20, pp. 13501–13511, 2015.
- [82] D. Virbukas, M. Sriubas, and G. Laukaitis. *Structural and electrical study of samarium doped cerium oxide thin films prepared by e-beam evaporation. Solid State Ionics*, vol. 271, pp. 98–102, 2015.

CONGRESOS Y CONFERENCIAS

- ✓ Participación en el tercer congreso de alumnos de posgrado. Abril de 2013, Unidad de Posgrado UNAM. CDMX.
- ✓ Participación en el primer simposio de estudiantes de IIM. 31 de Julio y 1 y 2 de agosto, 2013. IIM-UNAM, CDMX.
- ✓ Participación en el congreso de la Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C. Del 4 al 8 de mayo de 2014. Villahermosa, Tabasco.
- ✓ Participación en el 2° Simposio de estudiantes del IIM. Del 30 de julio al 1 de julio 2014. IIM-UNAM, CDMX.
- ✓ Participación en el *XXIV International Materials Research Congress*. Del 17 al 21 de agosto 2015. Cancún, Quintana Roo.
- ✓ Participación en el VI Encuentro Nacional de Ciencias "Ing. Luis Rivera Terrazas". Del 22 al 25 de septiembre de 2015. Puebla, Pue.
- ✓ Miembro del comité organizador del 4° simposio de estudiantes asociados al IIM. Del 6 al 8 de abril de 2016. IIM-UNAM. CDMX.
- ✓ Asistencia a la XI Escuela de Ciencia de Materiales y Nanotecnología y al 7° Foro de Universidad-Industria. Del 1 al 5 de agosto de 2016. Morelia, Michoacán.

- ✓ Participación en el *XXV International Materials Research Congress*. Del 21 al 25 agosto de 2016. Cancún, Quintana Roo.

- ✓ Participación en el Fiesta de las Ciencias y de las Humanidades. 8 de noviembre de 2016. CDMX.

- ✓ Participación en el VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. 4 marzo de 2016. Puebla, Pue.

- ✓ Participación en el *XXIV International Materials Research Congress*. Del 17 al 21 de agosto de 2017. Cancún, Quintana Roo.

- ✓ Participación en el Simposio Anual de Estudiantes. Del 5 al 7 de abril de 2017. IIM-UNAM. CDMX.

- ✓ Asistencia al Curso “Análisis de patrones de difracción de rayos X de polvos por el método de Rietveld utilizando el software BGMN”. Del 16 al 19 de enero de 2018. IIM-UNAM. CDMX.



BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv


Structural, morphological and electrical characterization of ceria-based nanostructured thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis

Rubén Martínez-Bautista^a, Suilma M. Fernández-Valverde^b, Adriana Tejeda-Cruz^a, José A. Chávez-Carvayar^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad de México, México

^b Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ciudad de México, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 May 2018

Accepted 21 June 2018

Available online xxx

Keywords:

Spray pyrolysis

Thin films

IT-SOFC

Ceria

ABSTRACT

In this work, the synthesis and the structural, morphological and electrical characterization of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ solid solution, with $x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ and 0.30 mol, are reported. Nanocrystalline, homogeneous, and adherent samarium doped cerium oxide thin films were deposited onto glass (Pyrex[®]) substrates by a simple and cost effective ultrasonic spray pyrolysis system, at a low substrate temperature of 450°C and further annealing treatment at 500°C for 2 h. For all the samples, X-ray diffraction results showed the formation of single phase and well crystalline thin films, with cubic fluorite type structure. Scanning electron microscopy analyses showed homogeneous surfaces for all the samples; from SEM micrographs crystallite sizes were found to be in the range 23–37 nm. From atomic force microscopy, surface roughness in the range of 20–95 nm was measured and the formation of smooth films with an average grain size of 45 nm was observed. For the best sample in the solid solution, high oxygen ion conductivity of $1.71 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, at 450°C , was determined by impedance spectroscopy, with an activation energy of 0.93 eV. Results suggest that these films may have a potential application as electrolytes in intermediate temperature solid oxide fuel cells, IT-SOFC.

© 2018 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas delgadas nanoestructuradas a base de ceria, obtenidas por rocío pirolítico ultrasónico

R E S U M E N

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización estructural, morfológica y eléctrica de la solución sólida $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, con $x=0, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25$ y $0,30$ mol. Se depositaron películas delgadas de óxido de cerio dopado con samario nanoestructuradas, homogéneas y con buena adherencia sobre sustratos de vidrio (Pyrex[®]) mediante un sistema de rocío pirolítico ultrasónico sencillo y económico, a una baja temperatura de 450°C y con un tratamiento térmico adicional a 500°C por 2 h. Para todas las muestras, los resultados

Palabras clave:

Rocío pirolítico

Películas delgadas

IT-SOFC

Ceria

* Corresponding author.

E-mail address: josech@unam.mx (J.A. Chávez-Carvayar).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.06.004>

0366-3175/© 2018 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

obtenidos por difracción de rayos X mostraron la presencia de películas delgadas cristalinas monofásicas, con estructura cúbica tipo fluorita. Los análisis de microscopía electrónica de barrido mostraron superficies homogéneas para todas las muestras; a partir de las micrografías SEM se determinó que los tamaños de los cristales se encontraban en el intervalo de 23–37 nm. A partir de microscopía de fuerza atómica se midió la rugosidad superficial en el rango de 20 a 95 nm y se observó la formación de películas homogéneas con un tamaño promedio de grano de 45 nm. Para la mejor muestra, mediante espectroscopia de impedancias se determinó una alta conductividad de iones de oxígeno de $1,71 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, a 450°C , con una energía de activación de 0,93 eV. Los resultados sugieren que estas películas pueden tener una potencial aplicación como electrolitos en celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia, IT-SOFC.

© 2018 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introduction

In recent years, solid oxide fuel cells (SOFC) have been of interest to the scientific community due to their ability to promote clean, green and high efficiency energy conversion [1–5]. However, the high operating temperature, around 1000°C , makes the selection of materials very limited. On the other hand, two of the main research goals for SOFC are the efficiency improvement and the reduction of the operation temperature of these devices, by an appropriate selection of materials [6–8]. Efficiency is mainly related to the improvement of electrolyte materials, which must have high ionic conductivity, high chemical stability, high density and must be thin materials. Among those materials that can be used as solid electrolytes, because of their important advantages like long-term stability and economical competitiveness [9], ceria-based materials have been widely studied as the alternative for yttrium stabilized zirconia (YSZ) commonly used as electrolyte in SOFC. Furthermore, samarium doped cerium (SDC) thin films may reduce not only the resistance but also the operation temperature of SOFC [10–15].

Several techniques have been used to prepare thin film electrolytes, such as screen printing [16], tape casting [17], pulse laser deposition [18], cathodic sputtering [19], electron deposition (EB-PVD) [12], and spray pyrolysis [20–26]. Among these methods, spray pyrolysis is a simple, low cost and integrated process to produce large area and well adherence films with controlled morphology and uniform thickness.

Spray pyrolysis consists of three consecutive steps, after atomization of a liquid precursor containing metal salts into droplets, they travel toward a heated substrate and film formation occurs and, finally, the evaporation of the solvent and decomposition of the deposited material takes place [27–30].

This technique, under ambient pressure, provides high flexibility in terms of the materials composition, it is an appropriate method for the deposition of a wide variety of thin films since the addition of dopants to the spray solution is simple it is easy to prepare films of any composition by simply mixing the components in the appropriate ratios [20].

In this research, dense and homogeneous nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films, with $x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ and 0.30 mol, were successfully deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique, at low substrate temperature of 450°C .

The structural, morphological and transport properties of annealed films, at 500°C for 2 h, are reported.

Experimental procedure

Thin films preparation

A typical ultrasonic spray pyrolysis (USP) system is shown in Fig. 1. The nebulizer delivers ultrasonic waves generated by the high frequency vibration (1.7 MHz) of a piezoelectric transducer in order to atomize the precursor chemical solution into a stream of fine droplets, 1–5 μm .

Cerium (III) acetylacetonate hydrate $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.9%) and Samarium (III) acetylacetonate hydrate $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{SmO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.9%) in appropriate amounts, and dissolved in 0.036 M dimethylformamide $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (J. T. Baker, 99.93%), were used as reactive precursors.

To obtain $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films, after precursor chemical solutions were prepared they were carried under an air flow of 120 mL/min and a scanning speed of 0.005 m/s to the substrates, which were kept at 1 cm from the nozzle. Films were deposited onto glass substrates (2 cm \times 2 cm) previously ultrasonically cleaned, in ethanol, for 10 min. Deposited films were allowed to cool slowly and then placed in a desiccator.

In the ultrasonic spray pyrolysis method, the substrate temperature plays an important role for phase formation and crystallinity of the films. To obtain the optimal value, substrate temperature was varied in the range $350\text{--}450^\circ\text{C}$ with an interval of 50°C . In order to study the effect of annealing temperature on phase formation and crystallinity of the products, films, which were deposited under above mentioned substrate temperature, were annealed at 450°C and 500°C , for 2 h each.

Structural and morphological characterization

X-ray diffraction (XRD) is a powerful technique not only to identify the crystalline structure of materials but also to analyze several structural properties such as phase composition, grain size, preferred orientation, strain, and defect structure. Thin films were analyzed by XRD technique using a Siemens D500 diffractometer, with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. The operation conditions of the diffractometer were 34 kV and

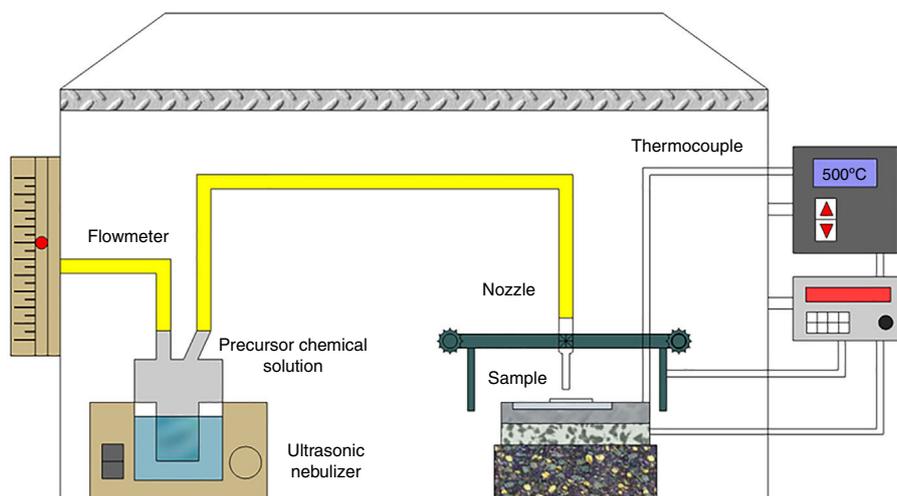


Fig. 1 – Experimental setup used for ultrasonic spray pyrolysis depositions.

25 mA to produce an intense X-ray beam whose incidence angle was 1° . Step size and time/step were 0.02° and 1.2 s, respectively. Measurements were performed from 20 to $70 2\theta$ degrees. Phases in all compounds were identified using EVA software and ICDD data base (JCPDS cards). OriginLab software was employed for measuring the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the most intense peaks to calculate the crystallite size (d) by using the Scherrer equation

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where λ is the X-ray wavelength, β is the FWHM of the peaks and θ is the diffraction angle.

Morphological characterization of thin films was performed with a field emission scanning electron microscopy (SEM) JEOL JSM 7600F, equipped with X-ray energy detector X.ACT Oxford INCA for chemical analyses. Working conditions included a low accelerating voltage from 1 to 5 kV, and work distances in the range 4–10 mm. The obtained images were acquired with secondary electrons.

In order to complete the morphological characterization, atomic force microscopy (AFM) technique was carried out. Analyses were performed with a microscope JEOL JSPM-4210. Images were obtained in tapping mode and results were analyzed using the WinSPM DPD software version 2.0.

Transport properties

Transport properties of thin films were performed by impedance spectroscopy technique. Impedance measurements of films were carried out in air between 150 and 500°C in the frequency range from 0.1 Hz to 10 MHz, using a Solartron 1260 Impedance Analyzer attached with a 1296 Dielectric Interface. Two small parallel areas, which were used as electrodes, were made on the surface of thin films with carbon paste (PELCO high temperature carbon paste, Ted Pella, Inc.). Conductivities of thin films were determined using the Z-View software, from Nyquist plots results were modeled as parallel equivalent circuits connected in series.

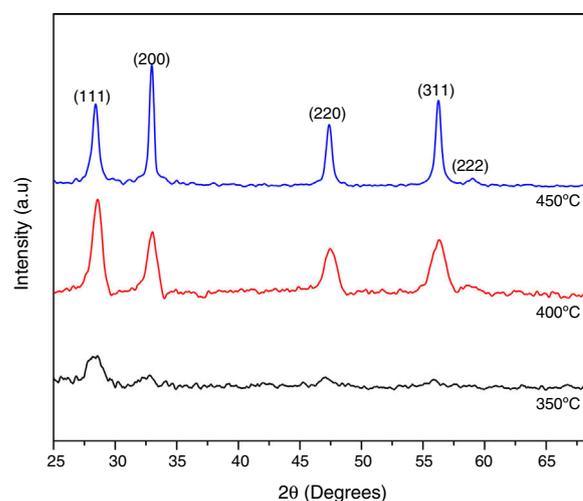


Fig. 2 – XRD patterns of $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$, at different synthesis temperatures, showing the kinetic growth of deposited films.

Results and discussion

Structural analysis

To obtain high quality $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ compounds, the substrate temperature for the deposition of thin films was varied in the range $350\text{--}450^\circ\text{C}$, with steps of 50°C , and the kinetic growth was analyzed by XRD to identify the best substrate and annealing temperatures. For 350°C , compounds showed a partial amorphous nature probably because the decomposition of the precursor solutions have not been completed, however the substrate temperature strongly affects the growth of (111) and (200) peaks, when temperature reaches 400°C the preferred orientation changes to (200) plane. When the substrate temperature increases, the films become more crystallite, as indicated by the increased intensity of the (200) peak however the corresponding FWHM decreased, Fig. 2. From these

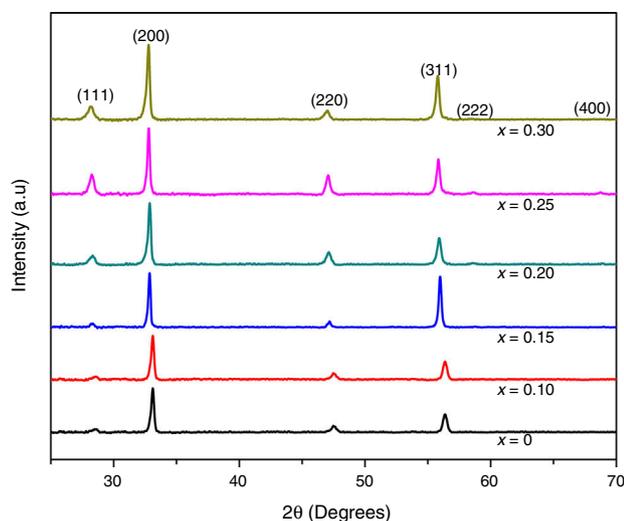


Fig. 3 – XRD patterns of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films synthesized at 450°C and sintered at 500°C for 2 h.

Table 1 – For $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films: (a) average grain size, d , calculated from Scherrer's equation. (b) Lattice parameters, a , obtained with CELREF software. (c) Average grain size, d , obtained from SEM images.

x	(a) d (nm)	(b) a (Å)	(c) d (nm)
0	31	5.407 ± 0.004	23
0.10	31	5.422 ± 0.004	35
0.15	41	5.436 ± 0.004	37
0.20	34	5.447 ± 0.004	37
0.25	38	5.459 ± 0.004	32
0.30	31	5.465 ± 0.004	24

results, optimized substrate temperature for the deposition of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films was found to be 450°C , also the crystallinity was enhanced with a further thermal treatment at 500°C for 2 h. From now these conditions, 450°C for synthesis and 500°C for annealing temperatures will be taken for all $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films.

XRD patterns of samarium doped ceria thin films are shown in Fig. 3. It was found that all compositions are well crystallized single phase products with a cubic fluorite type crystal structure, (ICDD file 04-013-4361), which corresponds to a space group Fm-3m (225). For all compositions, wide peaks in the XRD patterns indicate nanocrystalline products. Also, from XRD results it can be observed that under the deposition conditions, all the samples exhibit preferential orientation along the (200) plane [15,31–33].

The average size of crystallites was calculated by using the Scherrer formula, Eq. (1), to the (111), (200), and (220) diffraction peaks. For all compositions, peak shapes were fitted to a pseudo Voigt function profile. For the most intense peaks, (200), average grain sizes are shown in Table 1a.

Indexing of diffraction patterns was performed using DICVOL [34,35] software with WinplotR/Fullprof package, the cell type and the lattice parameters were determined by the

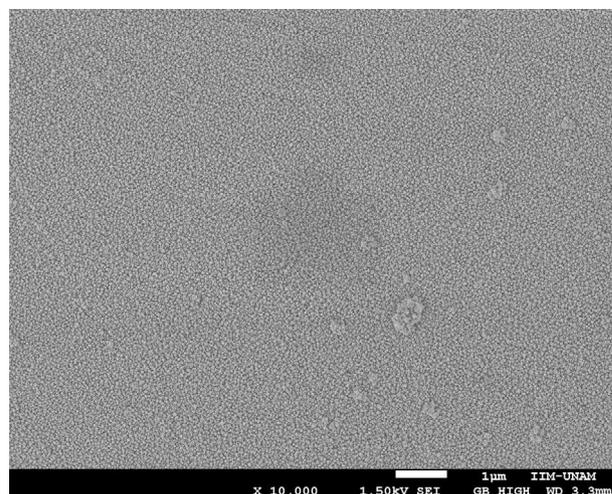


Fig. 4 – SEM micrograph of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ thin film synthesized at 400°C without heating treatment.

least squares method (CELREF software) [36]. After obtaining the cell parameters a refinement of these values were carried out to minimize the dispersion between experimental and calculated values. Table 1b shows the lattice parameters of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, thin films.

Morphological results

SEM micrograph of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ thin film, which was synthesized at 400°C without further heating treatment is shown in Fig. 4. This image shows a surface morphology free of cracks with small agglomerates probably because the decomposition of the precursor solution has not been completed.

SEM micrographs of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films prepared at 450°C and sintered at 500°C for 2 h show no cracks, Fig. 5(a)–(d). Uniform surfaces composed of fine grains are clearly observed, which indicate a complete decomposition and evaporation of precursor deposited on the substrates. Screen Caliper software, version 4.0, was used to measure the grain sizes observed in SEM micrographs; results are shown in Table 1c.

High magnification SEM images revealed that $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ compounds consist of nanostructured particles around 30 nm in size. This size calculation is rather consistent with the crystallites size determined by XRD using the Scherrer's equation, i.e. the broad peaks appeared in the XRD patterns are due to the presence of nanosized $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ crystallites in the films. For all compounds, micrographs show a rough morphology with popcorn shaped clusters, it seems that the addition of samarium promotes a grain growth with triangular shape. At higher magnification, $50000\times$, grains of $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ are slightly larger than those of the other compositions, Fig. 6.

EDX spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films were carried out; for $x > 0$ results confirmed the presence of Ce, Sm and O in all

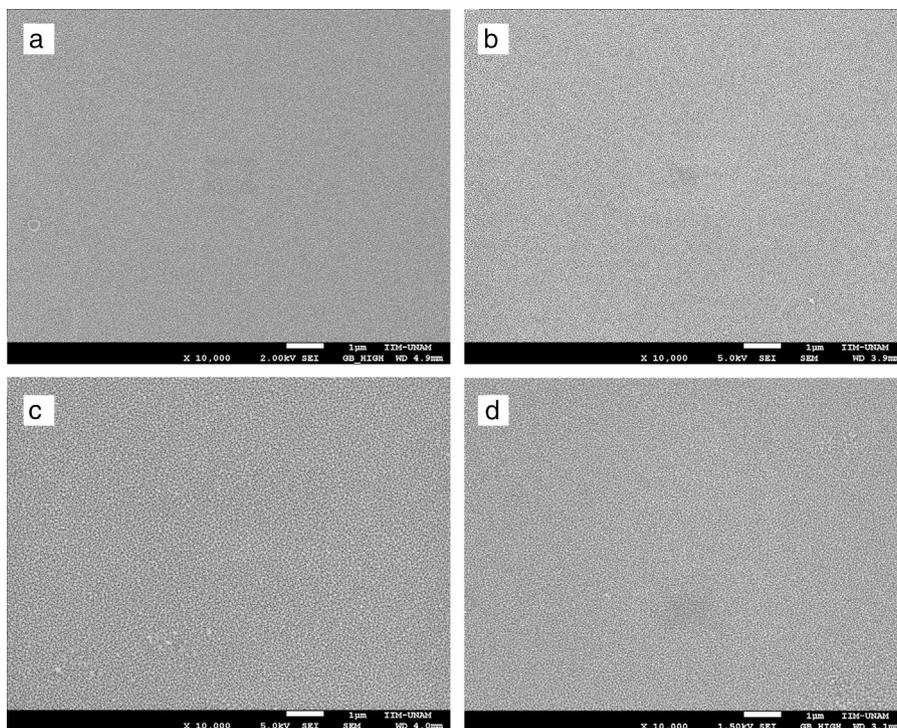


Fig. 5 – SEM micrographs of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films (synthesized at 450°C and sintered at 500°C for 2 h) at $10\,000\times$ magnification: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$, (c) $x = 0.20$, and (d) $x = 0.30$.

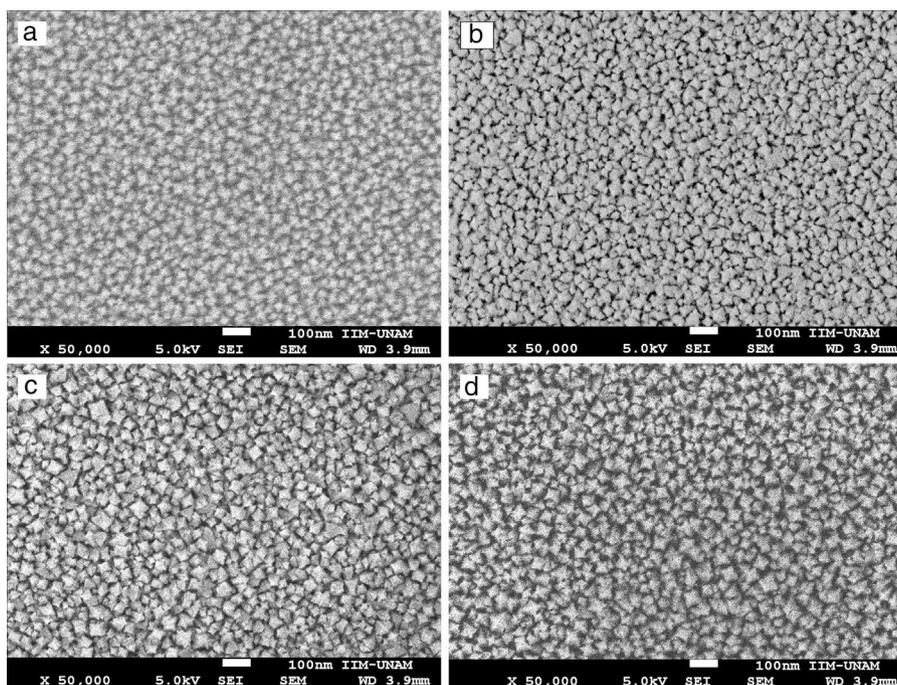


Fig. 6 – SEM micrographs of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films (synthesized at 450°C and sintered at 500°C for 2 h) at $50\,000\times$ magnification: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$, (c) $x = 0.20$, and (d) $x = 0.30$.

films. The EDX spectrum of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, for $x = 0.2$, synthesized at 450°C and annealed at 500°C is shown in Fig. 7.

Cross-section micrographs were obtained to determine the thickness of deposited thin films, measured values are in the range 100–350 nm; images also showed dense films

with adequate adhesion to the substrate. The cross-section micrograph of $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ thin film is shown in Fig. 8.

Additional morphological studies by AFM were carried out. For all samples, the surface roughness and grain sizes of the products were determined. Values for grain sizes were

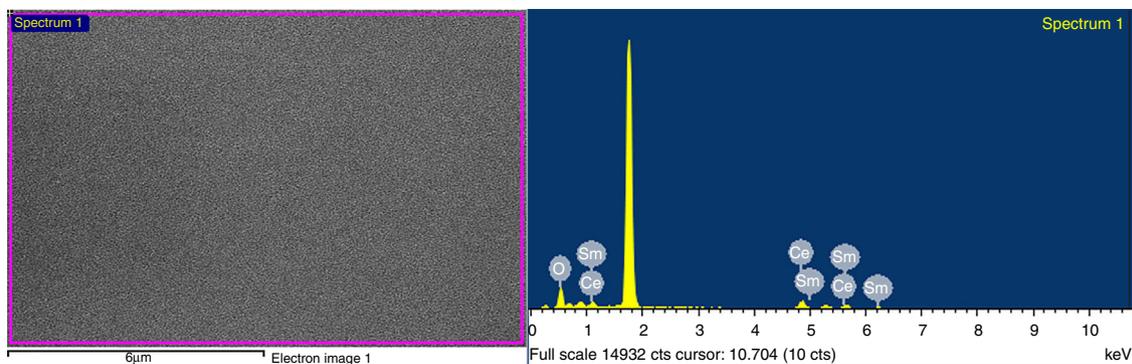


Fig. 7 – Analyzed area, and EDS spectrum of $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ thin film; the most intense peak corresponds to Si (1.739 keV) from the glass substrate.

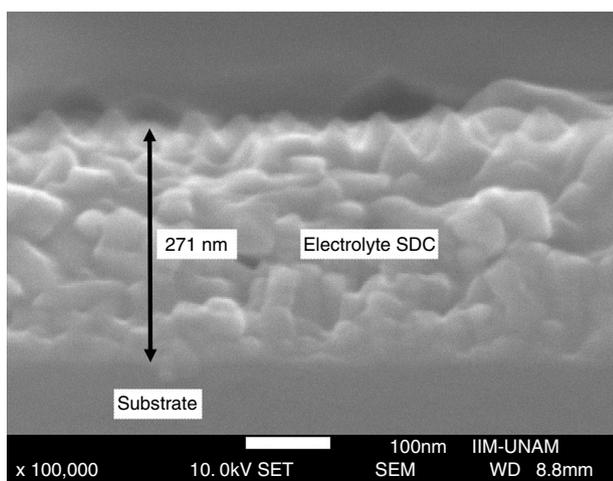


Fig. 8 – SEM micrograph of $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ profile.

obtained using WinSPM DPS software V2.0, and the average roughness of thin films by the formula

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

$f(x, y)$ it is the height of the peaks in the analysis plane, Z_0 is the average height of the peaks in terms of analysis and S_0 is the plane area analysis.

Fig. 9 shows three-dimensional AFM images of the thin films surface topography. In Fig. 9(a) and (c), which belongs to CeO_2 and $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ respectively, high surface homogeneity can be observed. For these films, the surface morphology is composed of small granules with almost spherical shape, which average sizes are 80 and 95 nm. Fig. 9(b) and (d) shows images of $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.70}\text{Sm}_{0.30}\text{O}_{2-\delta}$, respectively; regular surfaces are also observed but now the average sizes of the agglomerates, 190 and 210 nm, are larger compared to those observed for $x=0$ and $x=0.15$. Average roughness (R_a) was calculated from Eq. (2) for all the films, these values are in the range of 20–95 nm. In this work, the surface morphology shows the formation process of the thin films by using the USP method. After the atomized particles are dispersed toward the surface of the glass, the

temperature of the substrate is such that the finest droplets are likely to react chemically before reaching the substrate and they are grouped one on top of the other until they crystallize, however the homogeneity is adversely affected producing the profile and roughness (R_a) observed on the surface of the films [37], these morphological results are similar to those previously reported by Sriubas and Kwak [12,38].

Two-dimensional AFM images were used to determine the grain sizes of all compounds, measurements indicated that these values are in the range 30–60 nm and agreed those values obtained from SEM micrographs. Fig. 10 shows the AFM profile of $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$.

Transport properties

Impedance measurements of thin films were performed in air, in the temperature range 200 °C–500 °C. Typical complex impedance plots (Z' vs $-Z''$), at 400 °C, are shown in Fig. 11. These Nyquist graphs showed only one incomplete arc, which corresponds to grain resistance (R_b). Above 300 °C these arcs are well-resolved, however at higher temperatures bulk resistances gradually decrease and approximately at 500 °C the arcs disappeared. The contribution of the bulk was clearly identified from its high frequency response and characteristic capacitance, calculated of the pF order of magnitude.

Conductivity data were used to calculate the activation energy of thin films with the Arrhenius equation

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

where E_a is the activation energy for conduction (eV), T is the absolute temperature (Kelvin), k Boltzmann's constant and σ_0 is a pre-exponential factor. In this work, electrode resistances were not considered for the total conductivity calculations. From the $\log \sigma_T$ vs $1000/T$ plots, linear adjustments by least squares were carried out to obtain the activation energies, Fig. 12; these values are in the range reported by Sriubas and Li [13,39] and also even lower than those reported by Virbukas [14].

Although the best conductivity was observed for the sample $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$, results showed that the activation energy was minimum for the composition $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$. The difference in activation energies of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, in the range

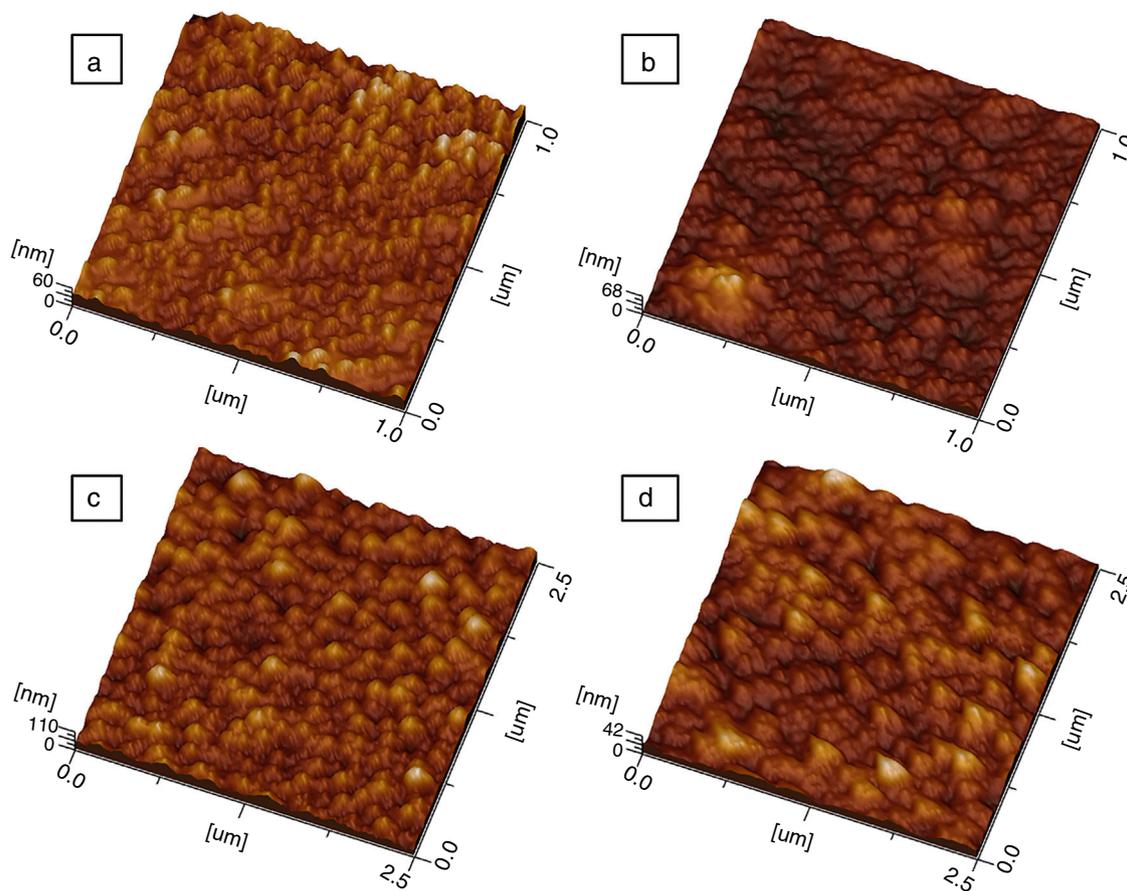


Fig. 9 – 3D AFM micrographs of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ thin films (synthesized at $450^\circ C$ and sintered at $500^\circ C$ for 2 h): (a) $x=0$, (b) $x=0.15$, (c) $x=0.20$, and (d) $x=0.30$.

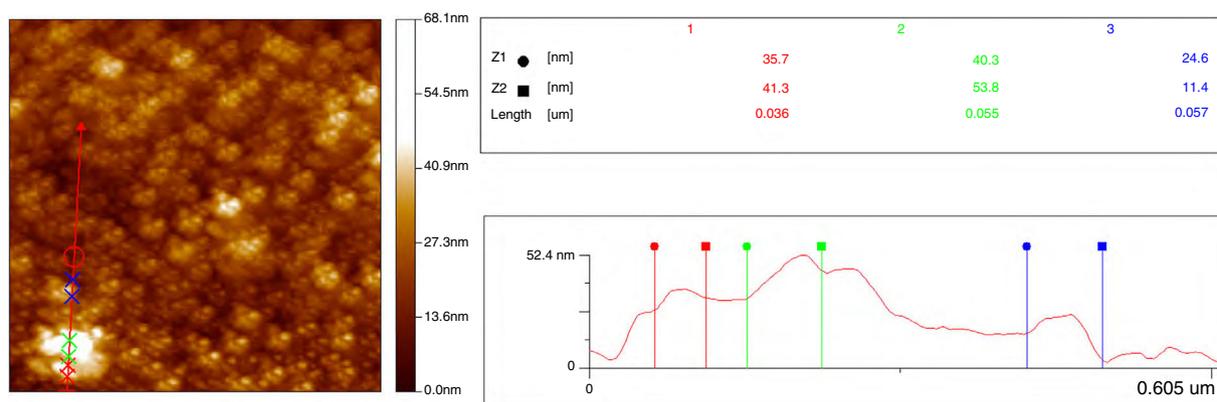


Fig. 10 – AFM profile of $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{2-\delta}$ thin film, synthesized at $450^\circ C$ and sintered at $500^\circ C$ for 2 h.

of 0.93 to 1.27 eV, may be attributed to an order-disorder transition of the oxygen sublattice. This decrease is due to the presence of attractive interactions between dopant cations and oxygen vacancies. In fact, it has been mentioned that the activation energy of oxygen vacancy concentration may depend on the dopant since a high concentration of dopants can generate doping grouping and associated oxygen vacancies, which may reduce their mobility. An increase in the RE dopant content for the $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ solid solution prevents

oxygen-ordering leading to an increase in activation energy and decrease in ionic conductivity in ceria. Thus, the maximum ionic conductivity and the minimum activation energy are not always associated with the same concentration of dopant [40–43].

Impedance responses were modeled by equivalent circuits using the Zview 3.3 program. The equivalent circuit that fitted the impedance data consisted of a resistor, R_b , and a constant phase element, CPE, connected in parallel. Due to depression

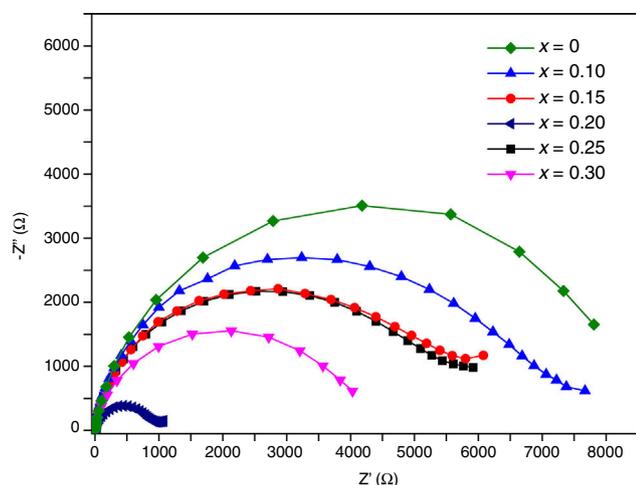


Fig. 11 – Nyquist plots of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films, synthesized at 450°C and sintered at 500°C for 2 h.

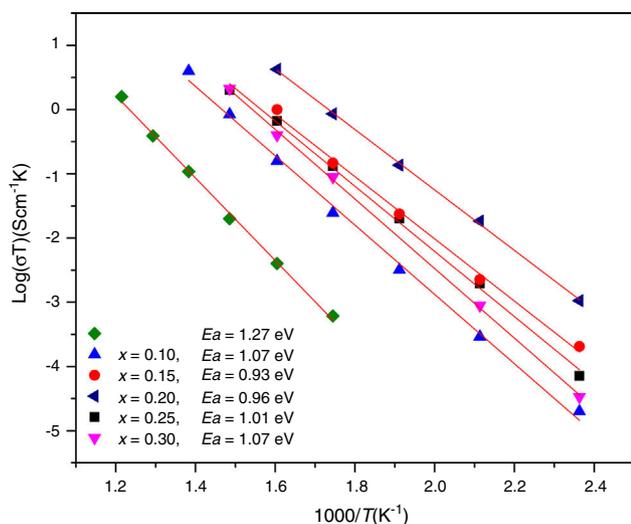


Fig. 12 – Arrhenius plots of total ionic conductivity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films, synthesized at 450°C and sintered at 500°C for 2 h.

of arcs, the use of a simple capacitor was not sufficient to model the electrical response of thin films, thus a CPE was used to fit these results [44].

Conclusions

The ultrasonic spray pyrolysis technique was satisfactory to deposit nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin films on glass substrates by simple and low cost ultrasonic spray pyrolysis technique. Uniform and dense films were synthesized at temperatures as low as 450°C , and based on the behavior of the most intense peak, (200), well crystallized compounds were obtained with a further annealing at 500°C . For all compounds, XRD results showed single phase products with cubic fluorite type structure with space group Fm-3m ; it was possible to determine the lattice parameters, and a slight shift to

higher angles was observed with composition, i.e. at higher concentration of the dopant the lattice parameter of the compound increased systematically. The average crystalline size calculated by the Scherrer equation was 35 nm. The SEM morphological characterization of thin films depicted uniform homogeneous and crack-free surfaces with pop-corn like structure for all compositions with grain sizes between 23 and 37 nm. For all the films, AFM results showed homogeneous surfaces composed of agglomerates with average sizes in the range 90–210 nm. The transport properties of thin films, which were analyzed by impedance spectroscopy, indicated that the conductivity of these compounds, from 1.71×10^{-1} to $4.43 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 450°C , was dominated by grains, with activation energies in the range 0.93–1.27 eV. Results suggest that these films, in particular those with $x = 0.15$ and 0.20 , may be used as solid electrolytes in intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC).

Acknowledgments

RMB (366093) thanks CONACyT for the 245587 scholarship. Authors acknowledge the technical assistance of O. Novelo-Peralta, C. Flores-Morales and M. Garcia-Hipolito (IIM-UNAM), and also PAPIIT-IN119010 (DGAPA-UNAM) and ECOS 229381 (ANUIES-CONACYT) projects for financial support.

REFERENCES

- [1] B.B. Patil, S.H. Pawar, Structural, morphological and electrical properties of spray deposited nano-crystalline CeO_2 thin films, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 414–420, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.045>.
- [2] K. Amarsingh Bhabu, J. Theerthagiri, J. Madhavan, et al., Cubic fluorite phase of samarium doped cerium oxide (CeO_2)_{0.96}Sm_{0.04} for solid oxide fuel cell electrolyte, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 1566–1573, <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-3925-z>.
- [3] J.J. Alvarado Flores, Análisis de la estructura perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 56 (2) (2017) 73–82, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.003>.
- [4] S.A. Acharya, V.M. Gaikwad, S.W. D'Souza, S.R. Barman, Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria, *Solid State Ionics* 260 (2014) 21–29, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2014.03.008>.
- [5] S. Ramesh, G. Upender, K.C.J. Raju, et al., Effect of Ca on the properties of Gd-doped ceria for IT-SOFC, *J. Mod. Phys.* 4 (2013) 859–863, <http://dx.doi.org/10.4236/jmp.2013.46116>.
- [6] M. Vestli, M. Maide, G. Nurk, E. Lust, Characterization of doped ceria films as SOFC electrolyte prepared by using ultrasonic spray pyrolysis method, *ECS Trans.* 57 (1) (2013) 1159–1165, <http://dx.doi.org/10.1149/05701.1159ecst>.
- [7] J.A. Gómez-Cuaspué, E. Vera-López, Síntesis and caracterización del sistema $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) por el método de combustión, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 56 (6) (2017) 273–282, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.05.004>.
- [8] G. Nurk, P. Möller, M. Vestli, et al., Mobility of Sr in gadolinia doped ceria SOFC chemical barrier layers prepared using spray pyrolysis, pulsed laser deposition and magnetron

- sputtering methods, *ECS Trans.* 68 (2015) 1757–1763, <http://dx.doi.org/10.1149/06801.1757ecst>.
- [9] M. Jamshidijam, R.V. Mangalaraja, A. Akbari-Fakhrabadi, et al., Effect of rare earth dopants on structural characteristics of nanoceria synthesized by combustion method, *Powder Technol.* 253 (2014) 304–310, <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.032>.
- [10] O.S. Khalipova, V. Lair, A. Ringuedé, Electrochemical synthesis and characterization of gadolinia-doped ceria thin films, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 183–187, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.022>.
- [11] T. Deng, C. Zhang, Y. Xiao, et al., One-step synthesis of samarium-doped ceria and its CO catalysis, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 1149–1154, <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-015-0994-9>.
- [12] M. Sriubas, G. Laukaitis, The influence of the technological parameters on the ionic conductivity of samarium doped ceria thin films, *Mater. Sci.* 21 (2015) 105–110, <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.21.1.5700>.
- [13] D. Virbukas, M. Sriubas, G. Laukaitis, Structural and electrical study of samarium doped cerium oxide thin films prepared by e-beam evaporation, *Solid State Ionics* 271 (2015) 98–102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.036>.
- [14] D. Virbukas, K. Bočkutė, G. Laukaitis, The electrical and microstructural properties of Zr-doped LaNbO₄ thin ceramic films, *Mater. Sci.* 21 (2015) 439–443, <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.21.3.9535>.
- [15] T.-S. Oh, S.M. Haile, Electrochemical behavior of thin-film Sm-doped ceria: insights from the point-contact configuration, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (20) (2015) 13501–13511, <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP05990E>.
- [16] M.K.M. Ali, K. Ibrahim, E.M. Mkawi, Ag-Al alloy thin film on plastic substrate by screen printing for solar cell back contact application, *Mater. Sci. Semicond. Process* 16 (2013) 593–597, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2012.10.006>.
- [17] J.-H. Song, S.-I. Park, J.-H. Lee, H.-S. Kim, Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC, *J. Mater. Process. Technol.* 198 (2008) 414–418, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.07.030>.
- [18] N. Yang, Y. Shi, S. Schweiger, et al., Role of associated defects in oxygen ion conduction and surface exchange reaction for epitaxial samaria-doped ceria thin films as catalytic coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 14613–14621, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b03909>.
- [19] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 203–218, [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00566-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00566-1).
- [20] R. Suresh, V. Ponnuswamy, R. Mariappan, N. Senthil Kumar, Influence of substrate temperature on the properties of CeO₂ thin films by simple nebulizer spray pyrolysis technique, *Ceram. Int.* 40 (2014) 437–445, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.020>.
- [21] M.D. Garza, I. López, I. Gómez, In situ synthesis and deposition of gold nanoparticles with different morphologies on glass and ITO substrate by ultrasonic spray pyrolysis, *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2013) 1–5, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/916908>.
- [22] D. Perednis, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, L.J. Gauckler, Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 474 (2005) 84–95, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.014>.
- [23] C.Y. Chen, Y.R. Lyu, Effect of NiO addition on properties of bulk yttria-doped ceria sintered from their spray pyrolyzed powder, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3291–3300, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.036>.
- [24] S.-J. Shih, Y.-Y. Wu, C.-Y. Chen, C.-Y. Yu, Controlled morphological structure of ceria nanoparticles prepared by spray pyrolysis, *Proc. Eng.* 36 (2012) 186–194, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.029>.
- [25] M. De la Garza, I. López, I. Gómez, M.D. Garza, I. López, I. Gómez, In situ synthesis and deposition of gold nanoparticles with different morphologies on glass and ITO substrate by ultrasonic spray pyrolysis, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013 (2013) 1–5, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/916908>.
- [26] D. Beckel, U.P. Muecke, T. Gyger, et al., Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis, *Solid State Ionics* 178 (2007) 407–415, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2007.01.019>.
- [27] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 185–198, [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00049-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00049-8).
- [28] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin film deposition using spray pyrolysis, *J. Electroceram.* 14 (2005) 103–111, <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>.
- [29] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review. *Progress in Materials Science*, Elsevier Ltd., 2015 July 28, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>.
- [30] Y. Xie, R. Neagu, C.-S. Hsu, et al., Thin film solid oxide fuel cells deposited by spray pyrolysis, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 7 (2010) 21007, <http://dx.doi.org/10.1115/1.3176401>.
- [31] Y. Jiang, N. Bahlawane, Changes in the structural and optical properties of CeO₂ nanocrystalline films: effect of film thickness, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 52–55, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.118>.
- [32] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, et al., Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 379 (2000) 23–27, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01404-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01404-8).
- [33] J. De Souza, A.G.P. da Silva, H.R. Paes Jr., Synthesis and characterization of CeO₂ thin films deposited by spray pyrolysis, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 18 (2007) 951–956, <http://dx.doi.org/10.1002/crat.201000549>.
- [34] A. Boultif, D. Louër, Powder pattern indexing with the dichotomy method, *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 724–731, <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889804014876>.
- [35] A. Boultif, D. Louer, Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 987–993, <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889891006441>.
- [36] A.M.T. Bell, C.M.B. Henderson, R.F. Wendlandt, W.J. Harrison, Rietveld refinement of Sr₅(AsO₄)₃Cl from high-resolution synchrotron data, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* 65 (2009) i16–i17, <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536809005054>.
- [37] M. Langlet, J.C. Joubert, *The pyrosol process or the pyrolysis of an ultrasonically generated aerosol*, in: C.N.R. Raim (Ed.), *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell, Oxford, 1993, p. 55.
- [38] N.W. Kwak, W.C. Jung, Analysis of the grain boundary conductivity of singly and doubly doped CeO₂ thin films at elevated temperature, *Acta Mater.* 108 (2016) 271–278, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.032>.
- [39] X. Li, G. Shao, X. Yu, et al., Sintering and electrical properties of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} film prepared by spray pyrolysis and tape casting, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 189–192, <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-010-0112-0>.
- [40] D.J. Seo, K.O. Ryu, S. Park, Bin, et al., Synthesis and properties of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} solid solution prepared by flame spray pyrolysis, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 359–366, <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.012>.

- [41] B. Steele, Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C, *Solid State Ionics* 129 (2000) 95–110, [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00319-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00319-7).
- [42] R. Torrens, N.M. Sammes, G. Tompsett, Characterization of Pr- and Sm-doped $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$, *J. Electroceram.* 13 (2004) 683–689, <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-004-5176-x>.
- [43] M.J. VerK, A.J.B.M.J.V Keizer, High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 – Dy_2O_3 system, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 75, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2127391>.
- [44] V. Tudić, AC impedance spectroscopy of a-nc-Si:H thin films, *Engineering* 6 (2014) 449–461, <http://dx.doi.org/10.4236/eng.2014.68047>.