



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS, OBTENIDOS POR ROCÍO
PIROLÍTICO, PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

M. en C. JUAN DE DIOS CASTRO ROBLES

Director de tesis
Dr. José Á. Chávez Carvayar
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, Ciudad de México 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A mi comité tutoral: Dr. José Á. Chávez Carvayar, Dr. Manuel García Hipólito y Dr. Arturo Maldonado Álvarez por su apoyo para la realización de este proyecto.

A M. en C. Adriana Tejeda por su apoyo en la técnica de Difracción de rayos-X.

A Ing. Carlos Flores por su apoyo en la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica.

A Fis. Josué Romero y Dr. Omar Novelo por su apoyo en la Técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

A Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis (CICATA (IPN) unidad Legaria) por su apoyo en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

A CONACYT por el apoyo económico (34598), CV131852.

A mi Familia por su incondicional apoyo moral y económico.

Resumen

La que ma de combustibles fósiles, tales como el petróleo, carbón y gas natural para satisfacer las necesidades energéticas mundiales, ha causado serios problemas de contaminación debido a la emisión de gases de efecto invernadero tales como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxidos nitrosos (NO_x), dióxido de azufre (SO₂), entre otros, hacia la atmósfera. La emisión de estos gases ha provocado un desbalance ambiental conocido como cambio climático, aunado a los graves problemas de salud que experimentan las poblaciones asentadas en las grandes urbes debido a la inhalación de dichos gases. Debido a esto, es necesario desarrollar tecnología que genere energía de una manera eficiente, barata y respetuosa con el medio ambiente y así evitar la quema de combustibles fósiles y el consecuente problema de emisión de gases de efecto invernadero. En los últimos años, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) han despertado mucho interés a nivel mundial, ya que son dispositivos que generan energía eléctrica de una manera amigable con el medio ambiente. Son altamente eficientes, ya que convierten la energía química del hidrógeno en electricidad a través de un proceso electroquímico. Al final de dicho proceso, se genera energía eléctrica y vapor de agua, evitándose así la emisión de gases de efecto invernadero.

El objetivo principal de este trabajo es contribuir en el desarrollo de celdas de combustible de óxidos sólidos, mediante la optimización del rendimiento de electrodos aplicables a dichas celdas. Se pretende el mejoramiento de las propiedades electroquímicas de la perovskita LaFeO_{3-δ} como cátodo por medio de dopaje con estroncio y cobalto en sitios de lantano y hierro.

Abstract

The main aim of this study is to improve the electrochemical properties of $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ perovskite as cathode by strontium and cobalt doping in lanthanum and iron sites. Ultrasonic spray pyrolysis (USP) following sintering process in air was utilized to synthesize $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) with $0 \leq x \leq 0.4$. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and impedance spectroscopy techniques were used to study the structure, surface morphology and transport properties of the deposited films. Contrary to what might expect, up to $x=0.4$, single orthorhombic phase of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ have been obtained for all deposited films. Impedance spectroscopy results at intermediate temperatures indicated that by increasing of strontium, the conductivity increases, and activation energy decreases from 0.41 eV for $x=0$ to 0.24 eV for $x=0.4$.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación	2
Referencias.....	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Fuentes de energía alternativas	6
2.1.1 Energía eólica	6
2.1.2 Energía geotérmica	7
2.1.3 Energía solar fotovoltaica.....	8
2.1.4 Biocombustibles	11
2.1.5 Hidrógeno (H ₂).....	13
2.2 Celdas de Combustible	14
2.2.1 Tipos de Celdas de Combustible	15
2.2.2 Termodinámica de Celdas de Combustible.....	18
2.3 Celdas de combustible de óxidos sólidos.....	21
2.4 Métodos de síntesis	28
2.4.1 Sol-gel	29
2.4.2 Recubrimiento por inmersión (<i>dip coating</i>)	31
2.4.3 Recubrimiento por centrifugado (<i>spin coating</i>)	32
2.4.4 Rocío pirolítico ultrasónico (RPU).....	33
Referencias.....	35
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
3.2 Técnicas de caracterización.....	41
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	41
3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	41
3.2.3 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	42
3.2.4 Espectroscopia de impedancias (EI)	42
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1 Análisis estructural mediante Difracción de Rayos X (DRX)	43

4.1.1	Solución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, para el cátodo LSCF, con $(0 \leq x \leq 0.4)$	43
4.1.2	Ánodo $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	53
4.2	Análisis morfológico mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	54
4.3	Análisis morfológico mediante Microscopia de Fuerza Atómica	66
4.4	Propiedades de transporte mediante Espectroscopia de Impedancias (EI).	69
	Referencias.....	78
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....		79
	Apéndice A	81
	Apéndice B.....	83
	Apéndice C.....	86
	Apéndice D	89
	Referencias.....	93

Índice de Figuras

Figura 1.1. Consumo mundial de energía, por fuente primaria.....	3
Figura 1.2. Generación mundial de energía eléctrica, por fuente primaria.....	4
Figura 2.1. Parque eólico generador de energía.....	7
Figura 2.2. Complejo geotérmico Cerro Prieto en Mexicali, Baja California, México.....	8
Figura 2.3. Semiconductor tipo <i>n</i>	9
Figura 2.4. Semiconductor tipo <i>p</i>	10
Figura 2.5. Imagen de paneles fotovoltaicos.....	11
Figura 2.6. Esquema que muestra de dónde provienen algunos biocombustibles.....	13
Figura 2.7. Procesos para obtener hidrógeno.....	14
Figura 2.8. Aplicaciones de las celdas de combustible, <i>CHP</i> indica cogeneración de calor y energía (<i>combined heat and power</i>).....	17
Figura 2.9. Procesos de generación de energía entre dispositivos regidos por el ciclo de Carnot y una celda de combustible.....	17
Figura 2.10. Eficiencias y potencias de algunas fuentes de energía.....	18
Figura 2.11. Esquema de una celda de combustible de óxidos sólidos.....	22
Figura 2.12. Estructura ABO_3 de los óxidos tipo perovskita.....	24
Figura 2.13. Elementos que pueden ocupar los sitios A y B de una perovskita.....	25
Figura 2.14. Posibles mecanismos de reacción de reducción del oxígeno.....	26
Figura 2.15. Diversos procesos para el depósito de películas delgadas.....	28
Figura 2.16. Esquema del proceso sol-gel.....	29
Figura 2.17. Esquema del proceso (<i>dip coating</i>).....	32
Figura 2.18. Esquema del proceso de recubrimiento por centrifugado (<i>spin coating</i>).....	33
Figura 2.19. Descripción esquemática del proceso de depósito, con la temperatura.....	34
Figura 3.1. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico utilizado.....	39
Figura 4.1. Comparativo de la muestra L95 del grupo G1 con la fase ortorrómbica $LaFeO_3$	44

Figura 4.1a. Patrones de DRX del primer grupo de óxidos, G1, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados a 400 °C, 20 min de depósito y tratamiento térmico a 500 °C por 2 h.....	44
Figura 4.2. Comparativo de la muestra L60 del grupo G2 con la fase ortorrómbica LaFeO_3	46
Figura 4.2a. Patrones de DRX del segundo grupo de óxidos, G2, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados a 450 °C, 20 min de depósito y tratamiento térmico a 500 °C por 2 h.....	46
Figura 4.2b. Patrones de DRX del grupo G2 que muestran los picos (111), (102) y (031) característicos de la fase ortorrómbica.....	48
Figura 4.3. Comparativo de la muestra L100 del grupo G3 con la fase ortorrómbica LaFeO_3	49
Figura 4.3a. Patrones de DRX del tercer grupo de óxidos, G3, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados a 400 °C, 20 min de depósito y tratamiento térmico a 750 °C por 2 h.....	49
Figura 4.4. Comparativo de la muestra L95 del grupo G1 con la fase ortorrómbica LaFeO_3	51
Figura 4.4a. Patrones de DRX del grupo de óxidos, G4, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados a 450 °C, 20 min de depósito y tratamiento térmico a 750 °C por 2 h.....	51
Figura 4.5. Patrón de DRX del óxido anódico $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	53
Figura 4.6. Micrografías de la muestra L60, del grupo G1, con 5 minutos de depósito obtenidas por: a) Electrones secundarios), b) electrones retrodispersos y c) un aglomerado formado por granos nanométricos.....	54
Figura 4.7. Micrografías MEB de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas a una temperatura de depósito de 400 °C, por 20 minutos, y un tratamiento térmico de 500 °C.....	56
Figura 4.8. Micrografías MEB de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas a una temperatura de depósito de 450 °C, por 20 minutos, y un tratamiento térmico de 500 °C.....	57
Figura 4.9. Características morfológicas típicas de las películas G2. Muestran una superficie homogénea, continua, porosa y de tamaño de grano nanométrico.....	59
Figura 4.10. Secciones transversales de las películas L100, L85 y L60.....	60
Figura 4.11. Aglomerados formados por partículas nanométricas.....	61
Figura 4.12. a) Zona densa de la película L60. b) Cristalitos nanométricos que forman la zona en a.....	61
Figura 4.13. Espectros EDS de algunas muestras del grupo G2 de óxidos sintetizados.....	62

Figura 4.14. Micrografías de muestras del grupo G4, en la que se observa la porosidad en las películas después del tratamiento térmico.....	64
Figura 4.15. Variación morfológica de las películas G4.....	64
Figura 4.16. Morfología de la muestra Ni-GDC sintetizada.....	65
Figura 4.17. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de las muestras L65, L80 y L100 del grupo G1 de óxidos sintetizados.....	66
Figura 4.18. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de las muestras L75, L80 y L100 del grupo G2 de óxidos sintetizados.....	67
Figura 4.19. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de las muestras L75, L80 y L100 del grupo G3 de óxidos sintetizados.....	67
Figura 4.20. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de las muestras L75, L80 y L100 del grupo G4 de óxidos sintetizados.....	68
Figura 4.21. Diagramas de impedancia para las muestras del grupo G2.....	70
Figura 4.22. Diagramas de Impedancia a 250 ° C del segundo grupo de óxidos sintetizados. La resistividad disminuye con respecto al aumento en el contenido de dopante.....	72
Figura 4.23. Conductividad del grupo G2, en función de la temperatura.....	73
Figura 4.24. Gráficas $\log f$ vs Z'' mostrando asimetrías a valores de $\log f \approx 4.5-6$	76
Figura 4.25. Energías de activación de las muestras analizadas.....	77
Figura A1. Fenómeno de difracción, al incidir rayos X sobre un sólido cristalino.....	81
Figura B1. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	85
Figura C1. Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.....	87
Figura D1. Corriente y voltaje dependientes del tiempo.....	90
Figura D2. Representación del vector de impedancia, en el plano de impedancias.....	91
Figura D3. Circuito equivalente de las muestras sintetizadas.....	92

Índice de tablas

Tabla 2.1. Características de los diferentes tipos de celdas de combustible.....	16
Tabla 3.1. Parámetros de síntesis de cada grupo.....	40
Tabla 3.2. Composición química de las muestras sintetizadas.....	40
Tabla 4.1. Ángulo de difracción del pico más intenso y tamaño de grano del grupo G1.....	45
Tabla 4.2. Ángulo de difracción del pico más intenso y tamaño de grano del grupo G2.....	47
Tabla 4.2b. Parámetros de red de muestras del grupo G2, de terminados mediante refinamiento Rietveld.....	48
Tabla 4.3 Ángulo de difracción del pico más intenso y tamaño de grano del grupo G3.....	50
Tabla 4.4. Ángulos de difracción del pico más intenso y tamaño de grano del grupo G4.....	52
Tabla 4.5. Comparación de los valores de la composición teórica y real del grupo G2 de óxidos sintetizados.....	63
Tabla 4.6. Tamaños promedio de partículas (en nanómetros) del grupo G1 de óxidos.....	68
Tabla 4.7. Tamaños promedio de partículas (en nanómetros) del grupo G2 de óxidos.....	68
Tabla 4.8. Tamaños promedio de partículas (en nanómetros) del grupo G3 de óxidos.....	68
Tabla 4.9. Tamaños promedio de partículas (en nanómetros) del grupo G4 de óxidos.....	69
Tabla 4.10. Valores de la conductividad para el grupo G2 de óxidos sintetizados.....	74
Tabla 4.11. Valores de conductividad obtenidos a 250 °C.....	74
Tabla 4.12. Energías de activación de las muestras del grupo G2.....	77

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos siglos, principalmente a partir de la revolución industrial, se ha recurrido a la quema de combustibles fósiles para satisfacer las demandas energéticas mundiales. Debido a la emisión de gases de efecto invernadero, la composición química de la atmósfera se ha visto afectada. La mayor concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, provoca que la cantidad de calor que sale hacia el espacio sea menor y por consiguiente la temperatura promedio terrestre aumente. A este fenómeno se le conoce como calentamiento global y está provocando un importante cambio climático en varios lugares del planeta ^[1,2].

El uso de combustibles fósiles no solamente es la causa del calentamiento global, los gases emanados de la quema de dichos combustibles provocan serios problemas de contaminación ya que deterioran la calidad del aire y causan la llamada “lluvia ácida”. Así también, los derrames de petróleo y aceites derivados de hidrocarburos contaminan suelos, ríos y océanos provocando gran deterioro en la calidad de vida de los seres vivos.

Por otra parte, la demanda energética a nivel mundial cada vez es mayor y las reservas de petróleo disminuyen y, además, cada vez es más complicado y costoso extraerlo del subsuelo ya que se encuentra en lechos marinos profundos lo que requiere del desarrollo de nuevas tecnologías para extraerlo, con el peligro intrínseco de derrames y la consiguiente destrucción de los ecosistemas circundantes a las zonas de extracción. Por lo tanto, es necesaria la búsqueda de fuentes alternativas de generación de energía que sustituyan a los combustibles fósiles y que sean amigables con el medio ambiente.

Hay varias propuestas de fuentes de energía que no dependen de los combustibles fósiles, tales como la energía nuclear, los biocombustibles, las celdas solares, etc. Las ventajas y desventajas de cada una de ellas no se discutirán aquí, sin embargo, el sustituto de los combustibles fósiles, que tiene un futuro prometedor, es el **hidrógeno**. Los dispositivos altamente eficientes, que utilizan la energía química del hidrógeno para la generación directa de energía eléctrica de manera no contaminante, son las **celdas de combustible** ^[3]. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos de conversión de energía ya que en estas se llevan a cabo reacciones de óxido-

reducción para generar energía. Comparadas con un motor de combustión interna, las celdas de combustible son altamente eficientes, pues realizan directamente la conversión de energía eléctrica a partir de la energía química del combustible.

Hay varios tipos de celdas de combustible tales como las poliméricas (*Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEFC*), celdas de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC*), de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC*), alcalinas (*Alkaline Fuel Cells, AFC*) y de óxidos sólidos (*Solid Oxide Fuel Cells, SOFC*). De todas estas, las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS, conocidas como *SOFC* por sus siglas en inglés) son las más eficientes y versátiles debido a la variedad de combustibles que se pueden utilizar en ellas además del hidrógeno (H_2), como metano (CH_4) o metanol (CH_3OH), entre otros [4-7].

En este proyecto de investigación se propone el desarrollo de materiales cerámicos sintetizados por el método de **rocío pirolítico ultrasónico** con el objetivo de obtener películas delgadas de óxidos cerámicos de la familia $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) con $0 \leq x \leq 0.4$, con estructura cristalina tipo perovskita, tamaño de grano nanométrico y con una alta relación área-volumen para maximizar los puntos de reacción del gas oxidante. Se busca que este tipo de óxidos sean aplicados como electrodos catódicos en **celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia** (CCOS-TI, *SOFC-IT*) ($\sim 500-700$ °C). Asimismo, se sintetizará un óxido de composición $NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ que será aplicado como electrodo anódico.

1.1 Justificación

El carbón fue el principal combustible utilizado en el siglo XIX cuando se llevó a cabo la revolución industrial, posteriormente, con el subsiguiente desarrollo tecnológico, el petróleo sustituyó al carbón como principal fuente de energía primaria. Esto provocó la construcción de una gran infraestructura, requerida para la extracción y procesamiento de petróleo (ductos, plataformas, refinerías, et c.), para satisfacer las necesidades energéticas a nivel mundial, convirtiendo así a la industria del petróleo en una de las principales economías del mundo. El petróleo, junto con el gas natural y el carbón, han sido las tres principales fuentes primarias de energía desde el inicio de la revolución industrial hasta la actualidad.

La creciente demanda energética a nivel mundial implica un mayor consumo de combustibles y, por consiguiente, una mayor inversión para la construcción de nueva infraestructura o bien hacer más eficiente la ya existente con el objetivo de satisfacer dicha demanda energética. En su gran mayoría, la infraestructura está diseñada para la extracción y procesamiento de los ya mencionados combustibles fósiles. Un aumento en el consumo de estos combustibles provoca una mayor emisión de CO₂ y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera, aumentando los problemas ambientales y de contaminación a nivel mundial.

En los últimos años se ha construido infraestructura para generar energía que es totalmente amigable con el medio ambiente, pero es muy poca en comparación con la infraestructura diseñada para el procesamiento de los combustibles fósiles y, en un futuro cercano, no se vislumbra un cambio significativo.

La Administración de Información de Energía de Estados Unidos (*U.S. Energy Information Administration, EIA*), estima que al rededor del 11% del consumo mundial de energía comercializada proviene de fuentes de energías renovables (biocombustibles, biomasa, geotérmica, hidroeléctrica, solar y eólica), y estima que para el 2040 será del 15%, Figura 1.1 [8].

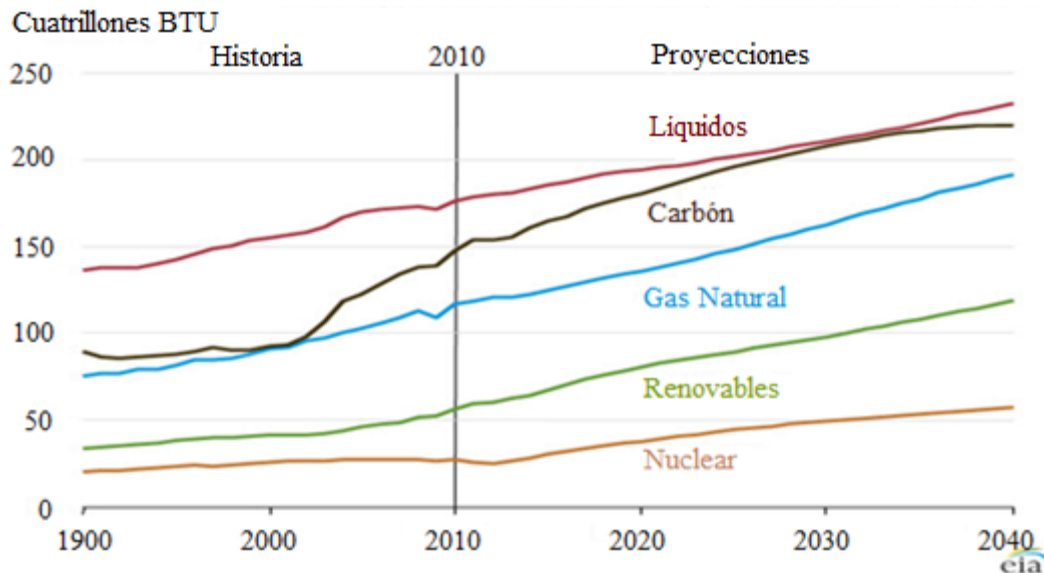


Figura 1.1. Consumo mundial de energía, por fuente primaria [8].

Los combustibles fósiles (petróleo y sus derivados, gas natural y carbón) seguirán siendo la principal fuente primaria generadora de energía. Dentro de los combustibles líquidos considerados, se encuentran algunos que no son derivados del petróleo tales como el biodiesel, etanol, hidrógeno líquido, etc.

La EIA pronostica que para el año 2040 la generación mundial de energía eléctrica se incrementará aproximadamente 70% con respecto al año 2015, sin embargo las principales fuentes generadoras de energía seguirán siendo los combustibles fósiles como el carbón y el gas natural, Figura 1.2.

Por lo anterior, se deduce que no habrá una disminución significativa con respecto a las emisiones de CO₂ en el futuro ya que si bien es cierto que se predice un aumento en la generación de energía eléctrica proveniente de energías renovables, principalmente de la energía hidroeléctrica y eólica, no será suficiente para sustituir a los combustibles fósiles.

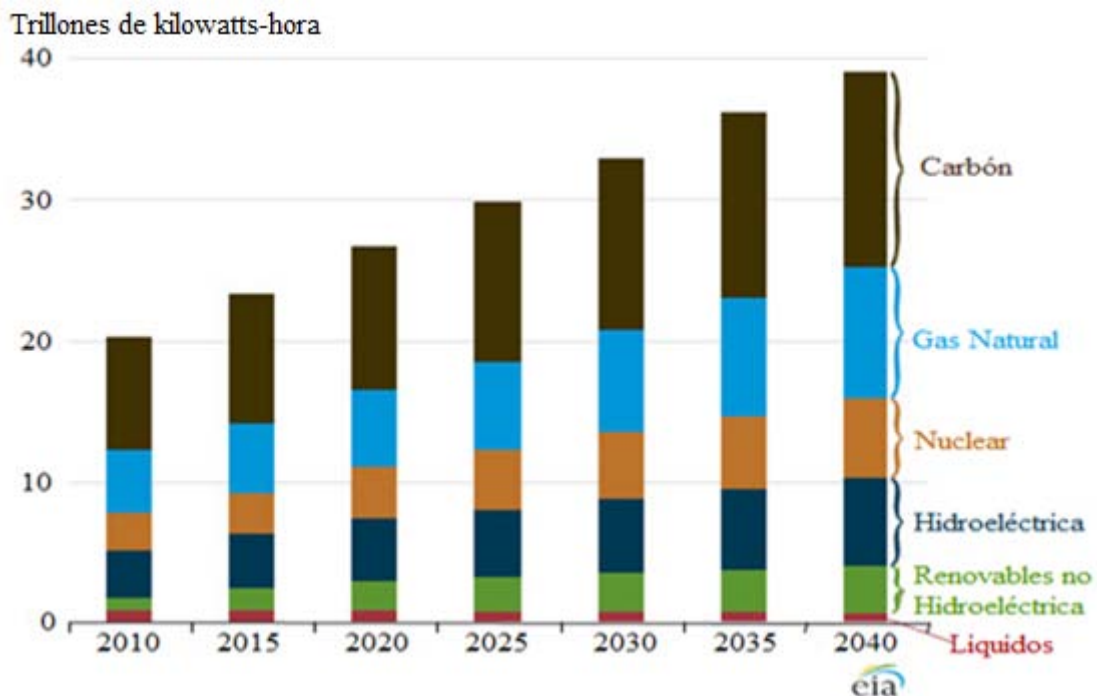


Figura 1.2. Generación mundial de energía eléctrica, por fuente primaria ^[9].

Debido a esto, es necesario buscar otras alternativas para la generación de energía eléctrica altamente eficientes que sean amigables con el medio ambiente y que reduzcan al máximo la emisión de gases contaminantes a la atmósfera.

Referencias

- [1] Los Alamos Laboratories. *Fuel Cells Green Power*.
- [2] www.centromariomolina.org/cambio-climatico
- [3] F. J. Barclay, *fuel cells, engines and hydrogen an exergy approach*, Wiley 2007.
- [4] V. Bagotsky, *Fuel Cells problems and solutions*, Wiley 2009.
- [5] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer 2009.
- [6] D. Pérez, *Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustible: propiedades de transporte iónico y electrónico*, tesis doctoral 2006.
- [7] V. B. Vert, *Electrodos avanzados para pilas de combustible de óxidos sólidos*, tesis doctoral 2011.
- [8] <http://www.eia.gov/tools/faqs/faq.cfm?id=527&t=1>.
- [9] http://www.eia.gov/forecasts/archive/ieo13/more_highlights.cfm.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Fuentes de energía alternativas

Las fuentes de energía alternativas representan una opción importante a las fuentes de energía convencionales, es decir, son aquellas fuentes de generación de energía que no dependen de la quema de combustibles fósiles para generar energía y que han sido desarrolladas no sólo con la finalidad de satisfacer las demandas energéticas mundiales, sino que además son fuentes de energía amigables con el medio ambiente que contrarrestan el daño ecológico provocado por las fuentes de energía convencionales ^[1].

A continuación, se describen brevemente sólo algunas de las fuentes de energía alternativas para las cuales, en los últimos años, se han hecho inversiones para promover su desarrollo.

2.1.1 Energía eólica

La energía eólica es la energía obtenida a partir del viento, es decir, se produce electricidad a partir de la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire. Cuando el viento sopla, las aspas giran, y esto acciona un generador eléctrico que convierte la energía mecánica de la rotación de las aspas en energía eléctrica, Figura 2.1.

Según el Consejo Mundial de Energía Eólica (*Global Wind Energy Council, GWEC*), en el año 2016 se generaron 486.8 GW de energía eólica a nivel mundial. Con la instalación de nuevos parques eólicos, en el año 2017 dicha producción aumentó a 59.4 GW y, para el año 2021, se alcanzará una producción global de 817 GW. Los países que más han crecido en cuanto a generación de energía eólica son: Dinamarca, donde el 40% de la energía que genera proviene de parques eólicos; seguido por Uruguay, Portugal e Irlanda con poco más de 20%; España y Chipre

con 20% ; Alemania con 16% ; China, Estados Unidos y Canadá con 4% , 5.5% y 6 %, respectivamente. En México, los parques eólicos más grandes se encuentran en Coahuila, Oaxaca, Tamaulipas y Yucatán y se tiene previsto que para el año 2020 México generará 12,823 MW de energía con esta tecnología [2].



Figura 2.1. Parque eólico generador de energía.

2.1.2 Energía geotérmica

La energía geotérmica es aquella que produce el calor interno de la Tierra y que se ha concentrado en el subsuelo en lugares conocidos como reservorios geotermales. Dichos reservorios geotermales son creados debido a la descomposición natural de elementos radioactivos que se encuentran en el interior de la tierra; cuando un elemento se descompone radiactivamente, genera una gran cantidad de calor, calentando así el agua contenida en el área circundante.

Cuando un reservorio geotérmico excede los 100 °C, el vapor de agua que se produce es extraído por medio de tuberías, y por medio de intercambiadores de calor, el calor contenido en el vapor proveniente del reservorio es transferido a otro fluido que circula por un circuito; este fluido se vaporiza y, el nuevo fluido hecho vapor es dirigido hacia una turbina, que transforma el flujo de vapor en energía mecánica a través de un intercambio de cantidad de movimiento entre el flujo de vapor y el rodete; el rodete está formado por álabes que realizan el intercambio de movimiento,

generándose así energía mecánica. Posteriormente, la energía mecánica generada por la turbina es transferida hacia un generador, en donde la energía mecánica es transformada en energía eléctrica.

Actualmente se producen alrededor de 14.5 GW de energía geotérmica a nivel mundial y se prevé que para el 2021 se alcancen los 18.4 GW. En la actualidad los países con mayor capacidad para producir energía geotérmica son Estados Unidos con 3.5 GW; Filipinas con 1.9 GW; Indonesia con 1.4 GW y México con un poco más de 1 GW. En México, el mayor complejo geotérmico produce 820 MW, Figura 2.2 ^[3].



Figura 2.2. Complejo geotérmico Cerro Prieto en Mexicali, Baja California, México.

2.1.3 Energía solar fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica, es una fuente de energía renovable que mediante el efecto fotovoltaico produce electricidad a partir de la energía suministrada por el sol, es decir, los fotones emitidos por el sol son utilizados para producir energía eléctrica. Para este fin, se utiliza un dispositivo semiconductor llamado celda fotovoltaica o celda solar.

Entre otras cosas, una célula fotovoltaica está constituida principalmente por dos placas semiconductoras de silicio dopado, una debe ser un semiconductor tipo n y la otra un semiconductor tipo p .

El silicio tiene cuatro electrones de valencia formando enlaces covalentes en el cristal. Para obtener un semiconductor tipo n , el silicio se tiene que dopar con un elemento de la familia VA que provoque un exceso de electrones en el material que, por lo general, es fósforo (P) el cual tiene cinco electrones de valencia. Así, por cada átomo de fósforo introducido se tendrá un electrón no enlazado (electrón libre), Figura 2.3, y al final del proceso de dopado se obtendrá un material semiconductor tipo n (de carga negativa) con los electrones libres en su estructura. Los electrones libres se comportan como miembros permanentes de la banda de conducción del cristal que siempre están dispuestos a ser parte de una corriente eléctrica

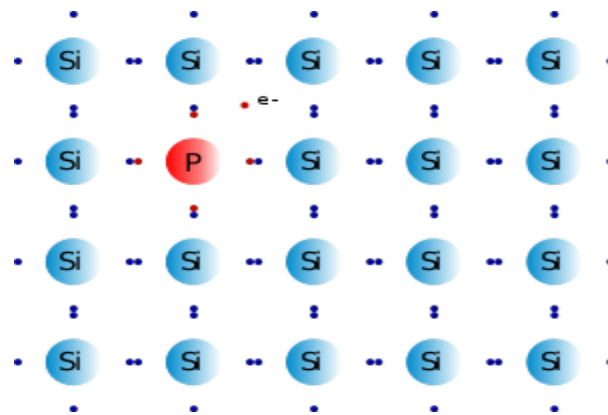


Figura 2.3. Semiconductor tipo n .

Por otro lado, para obtener un semiconductor tipo p el silicio se tiene que dopar con un elemento de la familia IIIA que provoque una carencia de electrones en el material, es decir, que genere huecos en la estructura cristalina, para lo cual se utiliza el boro (B) que tiene tres electrones de valencia. La intrusión de un átomo de boro en la red cristalina provocará que no se forme un cuarto enlace con el silicio, por lo tanto, se generará un hueco, Figura 2.4. Al final del proceso de dopado se obtendrá un semiconductor tipo p (de carga positiva) con exceso de huecos en su estructura.

Cuando ambas placas se unen, en la zona de contacto entre las placas se genera una barrera de potencial, dicha barrera de potencial es esencial para el funcionamiento de la celda solar. A los electrones que lograron pasar al lado tipo p , así como también a los huecos que lograron pasar al lado tipo n , se les conoce como portadores de carga minoritarios.

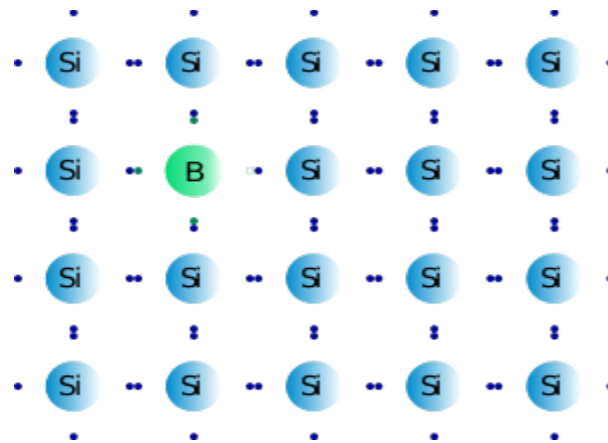


Figura 2.4. Semiconductor tipo p .

Normalmente, sin alguna iluminación, hay tan pocos portadores minoritarios en sus respectivos lados que su movimiento es nulo. Esta barrera de potencial selectiva generada en la unión, es el medio de separar las cargas durante la generación de pares electrón-hueco cuando la celda es iluminada por el sol. Esta es la clave para la producción corriente eléctrica fotovoltaica.

Supongamos que la luz que golpea a la celda solar tiene suficiente energía para crear pares electrón-hueco, es decir, un electrón libre y un hueco; debido a que la iluminación y la separación de cargas provocan un exceso de cargas negativas no combinadas en el lado tipo n y huecos positivamente cargados en exceso en el lado de tipo p , existe un desequilibrio de cargas en la celda. Si se conectan el lado tipo n al lado tipo p de la celda por medio de un circuito eléctrico externo, los electrones en el lado tipo n fluyen a través del circuito hacia el lado tipo p , ya que esto reduce el desequilibrio de cargas existente en la celda, produciéndose así la corriente eléctrica. La luz crea continuamente más pares electrón-hueco y, por lo tanto, más desequilibrio de cargas, de manera que el desequilibrio de cargas es aliviado por el flujo de corriente ^[4].

Una vez construidas las celdas solares, estas son ensambladas en serie y se obtiene el producto final que se le conoce como panel solar, Figura 2.5. Expertos financieros en energía renovable esperan que las instalaciones crezcan a 80 GW anuales (2020), 143 GW (2030) y 206 GW (2040) [5].



Figura 2.5. Imagen de paneles fotovoltaicos.

2.1.4 Biocombustibles

Todo material combustible tal como bioetanol, biodiesel, biogás, etc., que es obtenido a partir de residuos orgánicos se le conoce como biocombustible. Tienen gran potencial de desarrollo debido a que la utilización de éstos disminuye la emisión gases de efecto invernadero, Figura 2.6.

El bioetanol es un alcohol que es obtenido a partir de maíz, sorgo o caña de azúcar. Brasil es el principal productor de bioetanol con 45% de la producción mundial, seguido por Estados Unidos con 44%, China 6%, la Unión Europea con 3% y otros países con 2%.

El biodiesel se obtiene a partir de grasas animales o aceites vegetales. Alemania es el principal productor de biodiesel en el mundo con 63%, Francia produce un 17%, Estados Unidos 10%, Italia 7% y Austria 3% [6].

El biogás se obtiene a partir de biomasa, la cual es previamente tratada con el objetivo de hacer solubles los azúcares contenidos en ésta y que puedan estar disponibles para los microorganismos. Posteriormente, se aplica un proceso de digestión anaerobia en la cual la materia orgánica es transformada en metano y dióxido de carbono por dichos microorganismos [7]. El biogás es utilizado principalmente en dispositivos tales como motores, turbinas y sistemas de cogeneración (eléctrica/térmica). Junto con el biogás se obtienen también compuestos contaminantes que provocan daños a los dispositivos anteriormente mencionados. El principal contaminante contenido en el biogás es el H_2S (ácido sulfhídrico), que en presencia de agua genera H_2SO_4 (ácido sulfúrico) el cual es un compuesto muy corrosivo. Actualmente en México, en el Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados en Tratamiento de Aguas (LIPATA) se realizan investigaciones con el objetivo de liberar el biogás del H_2S . Para tal fin, se utilizan microorganismos sulfuro-oxidantes, que en un bioreactor, oxidan el H_2S y lo transforman en azufre elemental. Al final del proceso, se obtiene un biogás no corrosivo y azufre elemental que es utilizado como materia prima en otros procesos [8].



Figura 2.6. Esquema que muestra de dónde provienen algunos biocombustibles.

2.1.5 Hidrógeno (H₂)

El hidrógeno (H₂), es el elemento más abundante del universo; tiene una densidad de energía tres veces mayor a la de los combustibles fósiles. No es una fuente primaria de energía, ya que se obtiene a partir de hidrocarburos y también por electrólisis del agua, entre otros procesos ^[9]. Es particularmente atractivo porque su alta densidad energética lo hace viable para ser usado como combustible en sustitución de los combustibles fósiles de una manera mucho más eficiente en dispositivos tales como, motores de combustión interna, turbinas de aeronaves, barcos, etc. Cuando estos dispositivos son puestos en marcha con hidrógeno, después del proceso de combustión solamente se obtiene como subproducto vapor de agua, en lugar de los gases tóxicos CO₂, NO_x, SO₂, etc., obtenidos con la quema de combustibles fósiles. En complejos residenciales o en la industria del transporte, se utilizan dispositivos tales como celdas de combustible, los cuales convierten al hidrógeno directamente en energía eléctrica, generando también como subproducto, solamente vapor de agua.

Esto es lo que hace que el hidrógeno sea un fuerte candidato para sustituir a los combustibles fósiles en lo que respecta a la producción de energía. El hidrógeno se puede producir principalmente a partir del agua, a través del proceso de electrólisis, en el cual el agua (H₂O) se disocia en oxígeno (O₂) e hidrógeno (H₂), o bien de los combustibles fósiles a través del proceso de reformado. Otras posibles formas de producir hidrógeno son mediante fotoelectrólisis, biofotólisis, termólisis de agua, fermentación de biomasa, etc. La energía necesaria para llevar a cabo estos procesos, puede obtenerse de diversas fuentes, como los combustibles fósiles, la energía nuclear y las fuentes de energías renovables, incluidos los biocombustibles. Figura 2.7 ^[9-11].

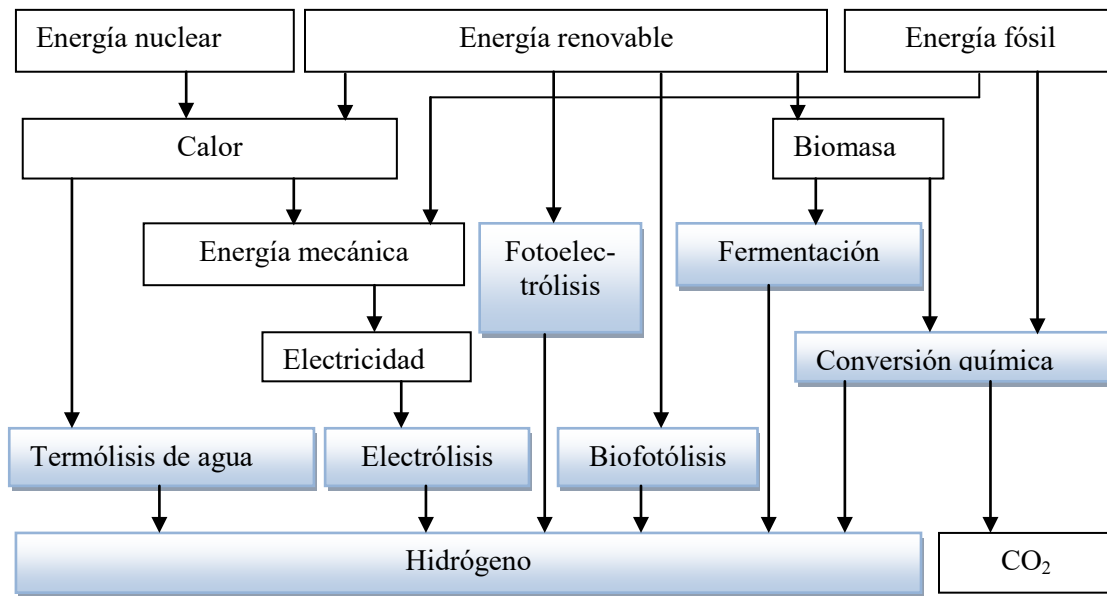


Figura 2.7. Procesos para obtener hidrógeno.

En la actualidad no existe una infraestructura suficientemente sólida como para producir hidrógeno (H_2) en tal cantidad, que este sustituya a los combustibles fósiles definitivamente. Los procesos mostrados en la Figura 2.7, son los más utilizados en la producción de H_2 , pero se requiere de una mayor inversión para que los costos de producción, almacenamiento, transporte, distribución, así como los dispositivos que vayan a requerir hidrógeno para su funcionamiento, sean costeables.

2.2 Celdas de Combustible

Entre el gran número de iniciativas enfocadas a la sustitución de los combustibles fósiles, el hidrógeno y las celdas de combustible se presentan como una de las alternativas más prometedoras y de gran potencial para el desarrollo de tecnología destinada a la generación de energía eléctrica y, con esto, ayudar a satisfacer la creciente demanda energética a nivel mundial. Las celdas de combustible producen muy pocas o nulas emisiones contaminantes dependiendo del combustible que se use. Además, lo que las hace particularmente atractivas es el hecho de que son dispositivos de generación de energía altamente eficientes.

En términos generales, una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica y calor ^[12]. Básicamente, está constituida por un ánodo, un electrolito y un cátodo. El gas reductor se suministra directamente hacia el ánodo, en donde se oxida. Dicha reacción de oxidación genera electrones; dichos electrones fluyen hacia el cátodo por medio de un circuito externo generándose así una corriente eléctrica. Sobre el cátodo se suministra gas oxidante, en donde el oxígeno se reduce ganando los electrones generados por la reacción de oxidación. El electrolito es un aislante electrónico que permite el paso de iones entre los dos electrodos.

2.2.1 Tipos de Celdas de Combustible

Las celdas de combustible se clasifican principalmente por el electrolito que usan, así como por su temperatura de operación. Por ejemplo, las celdas que utilizan electrolitos que permiten el paso de cationes son las de membrana de intercambio protónico, metanol directo y ácido fosfórico; las celdas que utilizan electrolitos que permiten el paso de aniones son las alcalinas, carbonatos fundidos y las de óxidos sólidos. En la Tabla 2.1 se muestran los diferentes tipos de celdas de combustible, electrolito que utilizan, temperatura de operación, eficiencia y sus aplicaciones ^[13,14].

Tabla 2.1. Características de los diferentes tipos de celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Portador de carga	Temperatura de operación (°C)	Eficiencia eléctrica	Aplicación
Membrana de intercambio protónico (<i>PEMFC</i>)	Polímero sólido (Nafión)	H ⁺	30-100	35-45%	Vehículos y aplicaciones móviles
Metanol Directo (<i>DMFC</i>)	Polímero Sólido (Nafión)	H ⁺	50-120	35-45%	Vehículos y aplicaciones móviles
Alcalinas (<i>AFC</i>)	Disolución acuosa de hidróxido de potasio	OH ⁻	50-200	35-55%	Vehículos espaciales, industria automotora
Ácido fosfórico (<i>PAFC</i>)	Ácido fosfórico	H ⁺	150-200	40%	Transportación eléctrica
Carbonatos fundidos (<i>MCFC</i>)	Litio y carbonatos de potasio	CO ₃ ²⁻	600-700	> 50%	Fuentes de poder estacionarias
Óxidos sólidos (<i>SOFC</i>)	Óxido sólido YSZ, GDC	O ²⁻	700-1000	> 50%	Fuentes de poder estacionarias

Asimismo, la Figura 2.8 incluye información referente a la potencia que genera cada tipo de celda, sus ventajas y posibles aplicaciones ^[15].

El proceso de generación de energía que se lleva a cabo en las celdas de combustible está exento de cualquier proceso térmico o mecánico intermedio, por esta razón estos dispositivos pueden alcanzar eficiencias mayores que las máquinas térmicas, las cuales están limitadas por la eficiencia del ciclo de Carnot ^[15-20], Figura 2.9.

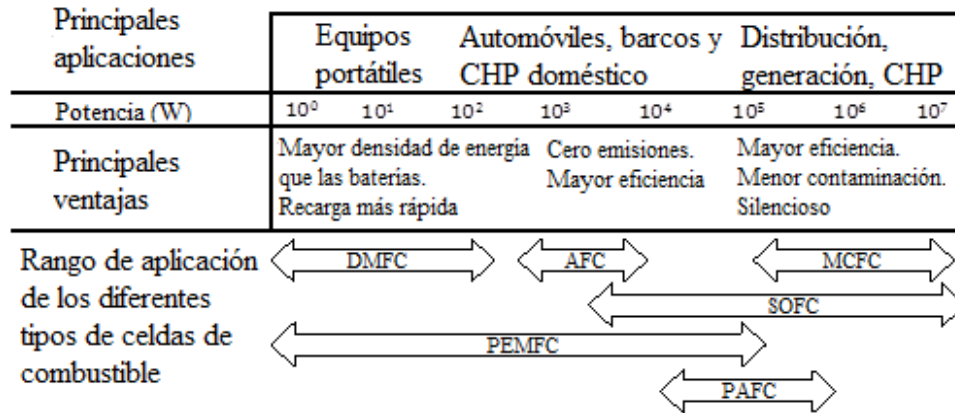


Figura 2.8. Aplicaciones de las celdas de combustible, *CHP* indica cogeneración de calor y energía (*combined heat and power*) ^[15].

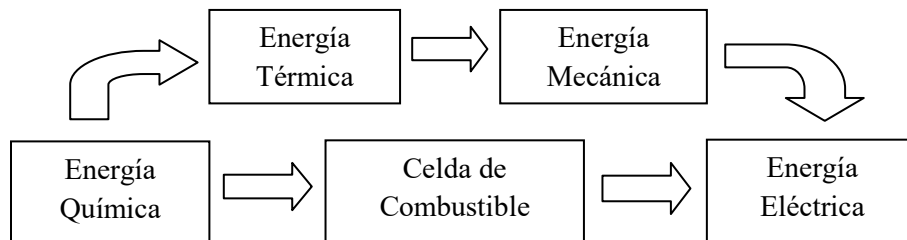


Figura 2.9. Procesos de generación de energía entre dispositivos regidos por el ciclo de Carnot y una celda de combustible.

Si bien la eficiencia energética variará según el dispositivo utilizado, en algunos casos, con celdas de combustible de óxidos sólidos la eficiencia puede llegar hasta un 80% mediante cogeneración, es decir, si se aprovecha también el calor residual, Figura 2.10.

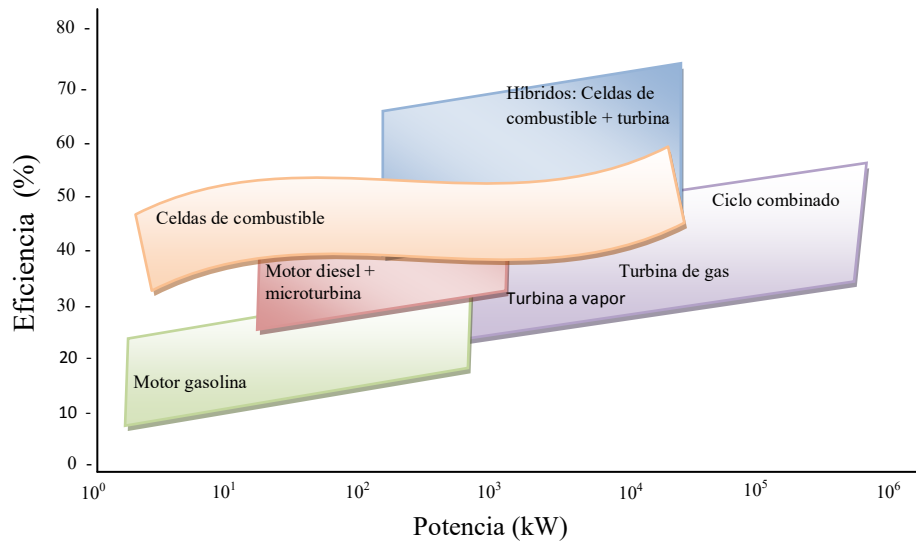


Figura 2.10. Eficiencias y potencias de algunas fuentes de energía.

2.2.2 Termodinámica de Celdas de Combustible

La eficiencia de un sistema está definida como la relación entre el trabajo generado con respecto al calor desprendido, Ecuación 2.1.

$$\eta = \frac{\text{Trabajo}}{\text{Calor}} = \frac{W}{Q} \quad (2.1)$$

En un sistema de generación de energía que se basa en la combustión, la energía química del combustible es convertida en energía calorífica ésta, a su vez, es convertida en energía mecánica y, posteriormente, se genera en energía eléctrica, Figura 2. 9. La eficiencia de estos sistemas se determina a través del ciclo de Carnot, en donde T_a es la temperatura ambiente y T_c es la temperatura de combustión, Ecuación 2.2.

$$\eta = \left(1 - \frac{T_a}{T_c}\right) \times 100 \quad (2.2)$$

En una celda de combustible, en donde la energía química del combustible es transformada directamente en energía eléctrica, Figura 2.9, el trabajo máximo generado por la reacción de oxidación del combustible viene dado por el cambio en la energía libre de Gibbs, Ecuación 2.3

$$W_{\text{máximo}} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.3)$$

De la misma reacción, el calor desprendido se obtiene del cambio en la entalpía estándar, ΔH .

De lo anterior se deduce que la eficiencia termodinámica de la celda de combustible se obtendrá de la relación entre la energía libre de Gibbs y la entalpía de reacción, Ecuación 2.4.

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \times 100. \quad (2.4)$$

El trabajo máximo realizado por una celda de combustible será en forma de energía eléctrica. Por lo tanto, la energía eléctrica suministrada por la celda estará dada por la Ecuación 2.5.

$$E_{\text{eléctrica}} = -W_{\text{máximo}}. \quad (2.5)$$

La energía eléctrica suministrada por una celda depende de la carga que pasa a través de ella, así como también del potencial estándar de la misma, Ecuación 2.6.

$$E_{\text{eléctrica}} = Q * E^{\circ}_{\text{celda}}. \quad (2.6)$$

Por lo tanto, tenemos la relación entre la energía libre de Gibbs y el potencial estándar de reacción, Ecuación 2.7.

$$\Delta G = -Q * E^{\circ}_{\text{celda}}. \quad (2.7)$$

La carga Q es el producto de los electrones intercambiados en la reacción de oxidación y la constante de Faraday.

Por lo tanto, el voltaje máximo, en función del trabajo eléctrico, generado por la reacción de oxidación que puede alcanzar una celda de combustible viene dado por la Ecuación 2.8 ^[21-23].

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2.8)$$

Sin embargo, hay algunos factores que reducen la eficiencia eléctrica de la celda, en tanto menor sea el voltaje de la celda menor será la eficiencia eléctrica de la celda, es decir, la mayoría de la energía química es liberada en la formación de agua y transferida en calor.

Los principales factores que contribuyen a la reducción en el voltaje de celda son:

- **Pérdidas por activación.** Las pérdidas por activación son un resultado de la energía requerida para iniciar la reacción. Entre más electrocatalítico sea el electrodo, menor será la energía de activación requerida para que se lleve a cabo la reacción. Otro factor limitante para la eficiencia de la celda es la velocidad a la que las reacciones se llevan a cabo. La reacción catódica (reducción de oxígeno) es alrededor de 100 veces más lenta que la reacción anódica (oxidación de hidrógeno), por lo tanto, es la reacción catódica la que limita la densidad de potencia final de la celda.

- **No adsorción de gas y corrientes internas.** La no adsorción de gas y las corrientes internas traen como resultado que el gas se dirija directamente hacia el electrolito sin ceder los electrones hacia el circuito externo requeridos para la reacción de reducción, reduciéndose así la eficiencia de la celda.

- **Pérdidas óhmicas.** Las pérdidas óhmicas son un resultado de las resistencias combinadas de los componentes de la celda. Esto incluye la resistencia al flujo de iones de la interfase entre el electrolito y los electrodos así como también la contribución de la resistencia de cada electrodo y el electrolito en lo individual.

- **Pérdidas por concentración** (también referida como transporte de masa). Esto resulta de la disminución de la concentración de hidrógeno y oxígeno en los electrodos; por ejemplo, después de la reacción, gas entrante debería estar inmediatamente disponible en el sitio catalítico de reacción. Con la generación de agua en la interfase ánodo-electrolito, los sitios de reacción se verían disminuidos, restringiendo así el flujo de hidrógeno ^[24].

2.3 Celdas de combustible de óxidos sólidos

Entre los diferentes tipos de celdas, las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS, conocidas como *SOFC*, por sus siglas en inglés) son las más eficientes para la conversión de la energía química del combustible en energía eléctrica, Tabla 2.1.

Una CCOS está formada por tres elementos básicos, un ánodo, un electrolito y un cátodo, Figura 2.11. En el ánodo, se suministra el gas reductor (H_2 , CH_4 , etc.) donde se llevará a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno; el hidrógeno molecular se transforma en hidrógeno iónico $2H^+$. Ecuación 2.9. Con la reacción de oxidación del hidrógeno se liberan electrones que son transportados por un conductor eléctrico hacia el cátodo (generándose así la corriente eléctrica) donde estos electrones liberados son utilizados para la reacción de reducción del oxígeno. Asimismo en el lado del cátodo se suministra gas oxidante (aire) y es el sitio en donde se llevará a cabo la reacción de reducción, es decir, se realizará la transformación del oxígeno molecular a oxígeno iónico O^{2-} , Ecuación 2.10. El electrolito sólido, es un material cerámico de nso responsable de conducir los iones de oxígeno provenientes del cátodo hacia el ánodo. Mientras que, como resultado del proceso completo, se producirá vapor de agua y energía eléctrica, Ecuación 2.11.



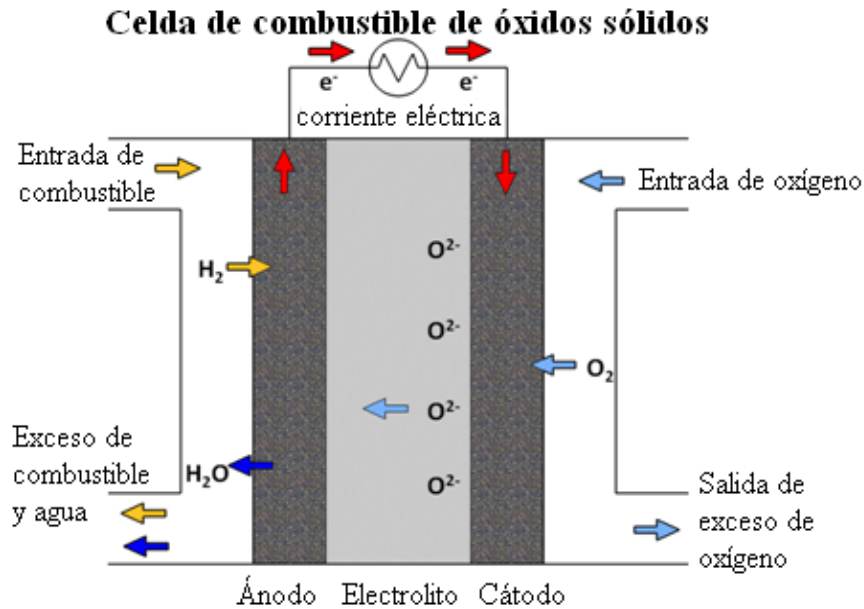


Figura 2.11. Esquema de una celda de combustible de óxidos sólidos.

La celda de combustible de óxido sólido trabaja a altas temperaturas (800 - 1000 °C) debido a las propiedades del electrolito empleado. Los materiales tradicionalmente utilizados son ^[25-28]:

Electrolito: ZrO_2 , óxido de zirconio, dopado con iones aliovalentes tales como Y^{3+} , Sc^{3+} o Ca^{2+} . Los dopantes estabilizan de fase cúbica y generan una gran cantidad de vacancias iónicas provocando que el electrolito sea un buen conductor iónico a altas temperaturas. Asimismo el CeO_2 , óxido de cerio, dopado con iones aliovalentes tales como Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} o Nd^{3+} ; dichos dopantes provocan la formación de compuestos con una fase cúbica tipo fluorita con una conductividad iónica superior a la del zirconio a temperaturas más bajas (400-600 °C).

Ánodo: compuesto cerámico-metálico (*cermet*) de níquel con YSZ (Itrio estabilizado con Zirconio) (Ni-YSZ) o con GDC (Cerío dopado con Gadolinio) (Ni-GDC).

Cátodo: manganita del antano $LaMnO_{3-\delta}$ y, posteriormente, dopada con estroncio $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) ^[29]; cobaltita del antano $LaCoO_{3-\delta}$, posteriormente dopada con estroncio $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) ^[30]; ferrita del antano $LaFeO_{3-\delta}$, posteriormente dopada con estroncio $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ (LSF), cobaltita del antano dopada con estroncio y hierro $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF).

Interconector: cromita de lantano dopada con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$.

LSM tiene buena compatibilidad con el electrolito de zirconio (YSZ) y es muy catalítico a altas temperaturas, pero cuando es sometido a temperaturas intermedias su rendimiento disminuye considerablemente, así como también se contamina con el cromo del interconector.

LSC fue el primer óxido tipo perovskita que fue probado como cátodo en una *SOFC*. Se encontró que se degrada rápidamente debido a que reacciona con el electrolito de zirconio YSZ a altas temperaturas. Debido a esto, la mayoría de la investigación que se realizó con respecto al desarrollo de cátodos se enfocó en los cátodos LSM.

La reciente tendencia de disminuir la temperatura de operación de las celdas ha provocado que se retome el estudio de los cátodos LSC, así como el desarrollo de cátodos tales como LSF y LSCF que tienen buena eficiencia a temperaturas intermedias debido a su conductividad mixta, además de que no presentan reactividad con electrolitos base cerio, que es el electrolito base para las celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia.

Un electrolito sólido debe de presentar una alta conductividad iónica. Recientemente se han utilizado materiales a base de cerio, dopados con tierras raras, con estructuras cristalinas tipo fluorita con una buena conductividad iónica cuya función primordial es la de permitir el transporte de los iones oxígeno desde la interfase del electrolito con el cátodo hasta la interfase con el ánodo. Esta alta conductividad iónica es necesaria para evitar las caídas óhmicas y, al mismo tiempo, debe de presentar una conductividad eléctrica nula ya que el paso de corriente eléctrica a través de él produciría una caída de voltaje. También debe ser altamente denso para evitar el contacto de los gases que se suministran a través de los electrodos.

Un cátodo debe poseer características peculiares que le permitan ser altamente catalítico con respecto a la reducción de las moléculas de O_2 a iones O^{2-} , así como también que le permitan una rápida difusión de los iones hasta la interfase cátodo-electrolito. Por otro lado, el ánodo también debe poseer características morfológicas que le permitan un rápido transporte de los electrones generados y una rápida difusión de los iones H^+ hasta la interfase ánodo-electrolito, así como también una rápida desorción del vapor de agua generado para mantener una alta densidad de corriente.

Los materiales que serán aplicados a una CCOS no solamente deben de cumplir los requisitos anteriormente mencionados, sino que también deben tener compatibilidad con los demás elementos constituyentes de la celda, es decir, deben de tener coeficientes de expansión similares para evitar tensiones que a la larga puedan provocar fisuras en la celda, así como también las fases de cada componente deben ser térmicamente estables, ya que se debe evitar que a altas temperaturas de operación de la celda se lleve a cabo la difusión de elementos a través de la interfase que pudiesen generar fases secundarias que interfieran en el rendimiento de la celda.

Un punto fundamental para alcanzar dichos objetivos, es el sintetizar electrodos con una estructura cristalina que sea altamente estable y catalítica. La estructura cristalina que presenta estas propiedades se le conoce como Perovskita, cuya fórmula es ABO_3 , Figura 2.12. Dicha estructura es estable aun cuando esté formada por elementos con estados de valencia distintos o cuando presente un alto grado de deficiencia de oxígeno. La alta actividad catalítica de los óxidos tipo perovskita en parte se debe a la alta actividad superficial para la reacción de reducción del oxígeno, que es producto de la gran cantidad de vacancias de oxígeno presentes ^[28].

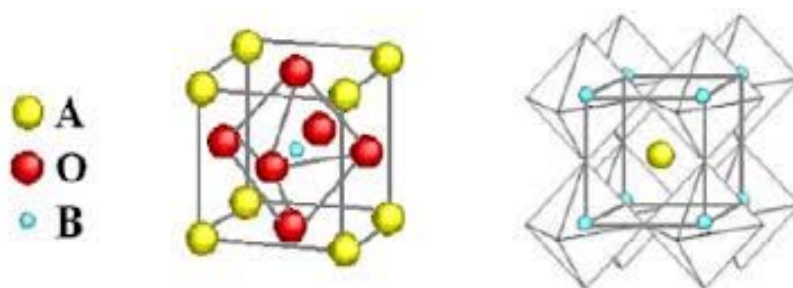


Figura 2.12. Estructura ABO_3 de los óxidos tipo perovskita.

Debido a la gran estabilidad de la estructura perovskita, se puede obtener una gran cantidad de óxidos, $AA'BB'O_6$, con muy variadas propiedades. En la Figura 2.13 se muestran los elementos de la tabla periódica que pueden ser utilizados en los sitios A y B de la perovskita.

1	IA	H	IIA																	0	He
2		Li	Be																		Ne
3		Na	Mg	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IB	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	Ar				
4		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7		Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
					Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figura 2.13. Elementos que pueden ocupar los sitios A y B de una perovskita.

Otro punto importante para incrementar la eficiencia de una celda es sintetizar electrodos que tengan una morfología porosa y de tamaño de grano nanométrico. Esto con el objetivo de incrementar los puntos activos de reacción, es decir, los sitios en donde se llevarán a cabo las semireacciones de óxido-reducción, y que no solamente sea donde convergen el electrodo, el electrolito y el gas. A estos sitios se les conoce como frontera trifásica (*TPB*, *three phase boundary*), Figura 2.14. En tanto mayor sea la relación área-volumen, así como la cantidad de fronteras trifásicas del material, mayor será la ocurrencia de las semireacciones y mayor será la energía eléctrica generada por la celda.

El proceso de reducción del oxígeno en el cátodo puede ser descrito en varias etapas, difusión del gas, adsorción, disociación, difusión dentro del cátodo superficial y la incorporación de los iones en el electrolito [28]. En la figura 2.14 se describen algunos de los posibles mecanismos de reacción.

En la Figura 2.14.a se ejemplifica el caso en el que el oxígeno molecular llega a la superficie del cátodo, se adsorbe y migra a lo largo de dicha superficie hasta llegar al punto trifásico (*TPB*) en donde se ioniza y, posteriormente, se transporta a través del electrolito. En la Figura 2.14.b se muestra el mecanismo en el cual el oxígeno molecular llega a la superficie del electrodo, se disocia y en ese mismo punto se ioniza y, posteriormente, se transporta a través del interior del cátodo hasta llegar a la interfase con el electrolito en donde se interna en éste y se transporta hacia la

interfase con el ánodo. En la Figura 2.14 se muestra cuando el oxígeno molecular llega directamente a la superficie del electrolito, se adsorbe y, posteriormente, se transporta hacia la frontera trifásica en donde se ioniza y se transporta a través del electrolito [31].

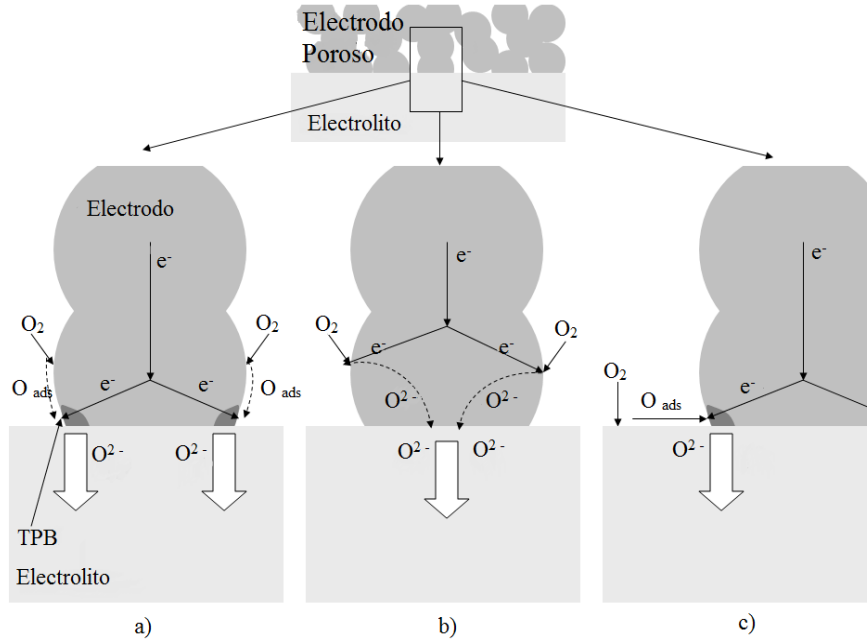


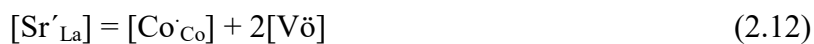
Figura 2.14. Posibles mecanismos de reacción de reducción del oxígeno.

Para que se lleve a cabo el proceso de reducción del oxígeno, se requiere que el oxígeno, los electrones, así como también que los iones generados sean transportados desde el sitio de reacción hasta el interior del electrolito. Cuando el cátodo es solamente conductor electrónico, por ejemplo LSM, estos requerimientos son cumplidos en la vecindad de la frontera trifásica (*TPB*) entre el electrodo, el electrolito y el gas oxidante, es decir, solamente los puntos *TPB* son los sitios electroquímicamente activos para la reacción de reducción. Si el cátodo es conductor mixto, iónico y electrónico, por ejemplo LSC, LSF o LSCF, los iones pueden ser transportados a través del interior del cátodo y la zona de reacción podría ser extendida hasta la superficie del electrodo y no solamente en la interfase electrodo-electrolito, de manera que son más electrocatalíticos.

La sustitución en la posición A de los iones La^{3+} por los iones aliovalentes Sr^{2+} en los óxidos tipo perovskita ABO_3 provoca un exceso de cargas negativas en el cristal. Para que se obtenga la electroneutralidad de carga en el cristal, ocurrirán dos procesos, uno de los cuales es la formación de vacancias aniónicas que provocará huecos positivamente cargados y el segundo proceso será la oxidación de los metales de transición situados en la posición B del cristal. Este par de procesos provocan la conductividad mixta en el material. A un c uando a mbos pr ocesos oc urren simultáneamente, el proceso de oxidación de los metales de transición en los sitios B del cristal dependerá de la estabilidad de la valencia de los iones.

Por ejemplo, para el caso del óxido $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), el ion de manganeso tetravalente es más estable en la red perovskita, de manera que el dopaje con Sr^{2+} provoca la oxidación de los iones Mn^{3+} a Mn^{4+} y muy pocas vacancias de oxígeno. Como resultado el óxido es un gran conductor eléctrico pero muy débil conductor iónico.

Los óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) se caracterizan por incrementar la formación de vacancias de oxígeno en la red, lo cual provoca una modificación del oxígeno estequiométrico al aumentar la temperatura. El cambio en la concentración de vacancias es acompañada por el cambio en la valencia promedio de los cobaltos, de Co^{3+} a Co^{4+} , ya que adquiere una configuración $3d^5$, que lo hace más estable. La alta concentración de vacancias de oxígeno, aunada a su relativamente alta movilidad, provoca que este tipo de óxidos presenten alta conductividad iónica. La conductividad electrónica es también alta y presenta carácter metálico a altas temperaturas. En notación de Kröger-Vink ambos procesos se muestran en la Ecuación 2.12.



En los óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), el ion Fe^{3+} sustituirá al ion Co^{3+} , lo cual disminuirá el coeficiente de expansión térmica del óxido. Esto es debido a que el Fe^{3+} tiene configuración electrónica $3d^5$ lo cual lo hace más estable que el Co^{3+} [32].

Por lo tanto, el dopaje con Sr^{2+} y Fe^{3+} provoca que el óxido obtenido sea conductor mixto, altamente catalítico a temperatura intermedia y más compatible con electrolitos a base de cerio, evitándose así problemas de degradación a altas temperaturas, así como también problemas de reactividad entre el cátodo y electrolitos base zirconio YSZ [33]. Tales propiedades han provocado

que en los últimos años dichos óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) sean ampliamente usados en las celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia ^[34,35].

2.4 Métodos de síntesis

Existen diversos métodos para sintetizar películas delgadas conocidas como procesos de depósito químico, algunos se realizan en fase gas y otros parten de una disolución, Figura 2.15 ^[36]. A continuación, se describen brevemente algunos métodos que parten de una disolución apropiada.

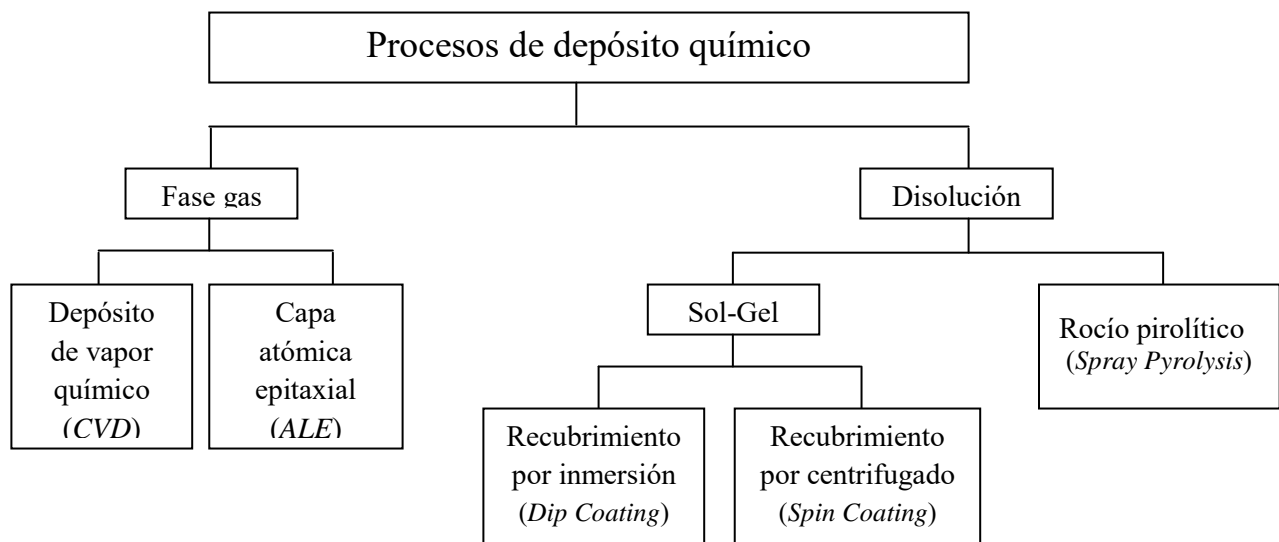


Figura 2.15. Diversos procesos para el depósito de películas delgadas.

2.4.1 Sol-gel

El método sol-gel, es un procedimiento químico que consiste en transformar una disolución que contiene un ion metálico disuelto (sol) en una gelatina (gel) mediante reacciones químicas en condiciones normales de temperatura y presión, Figura 2.16.

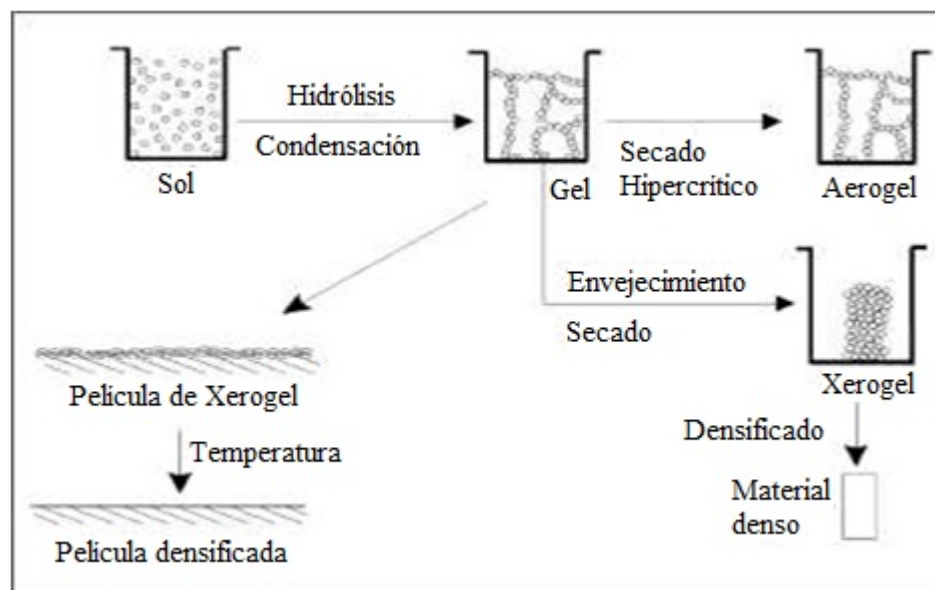


Figura 2.16. Esquema del proceso sol-gel.

En un proceso típico sol-gel, el precursor (sal que contiene el ion metálico) es disuelto en el respectivo disolvente para formar una suspensión coloidal o “sol”. Posteriormente dicho sol es sometido a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización con el objetivo de obtener un gel.

En el proceso de depósito de una película delgada por el método sol-gel, la disolución química inicial debe ser lo más estable posible con el tiempo, así como también con las condiciones ambientales existente para que el proceso sea reproducible. Entre las características que debe tener la disolución, es que los precursores deben estar totalmente disueltos en el disolvente en fase líquida, para formar así disoluciones homogéneas. También, es importante que la capa intermedia seca contenga sólo las especies necesarias para la formación de la película final, es decir, todos los demás componentes de la disolución deben ser eliminados ya sea durante la evaporación o por descomposición. Por lo tanto, para obtener una disolución de estas características, debe de haber

una buena combinación entre disolvente, precursores, agentes reactivos, agentes estructurantes y agentes adicionales.

El disolvente debe ser capaz de dispersar a los precursores, así como también debe mojar la superficie del sustrato sobre el cual va a ser depositada la película. Debe ser más volátil que los precursores disueltos o dispersos que necesitan ser retenidos en la película seca. Por lo general se utilizan disolventes con una baja tensión superficial. La mayor parte del tiempo, los medios de dispersión preferidos son alcoholes porque son buenos disolventes y tienen baja tensión superficial; el etanol y el propanol son los más populares. Si los precursores necesitan estabilizarse mediante enlaces de coordinación, se puede usar ácido acético. El agua, en la mayoría de los casos, está presente como un agente de hidrólisis.

Los precursores, son habitualmente compuestos organometálicos moleculares consistentes en un catión metálico y ligandos orgánicos tales como alcóxidos ($M(OR)_n$ con $M = Si, Ti, Zr, Al$, etc.) o acetatos ($M(Ac)_n$ con $M = Zn, Mg$, etc.). Entre los precursores, también se incluyen agentes estructurantes tales como nanopartículas o sales. En el caso de las sales, deben combinarse con un contra ión que se elimine fácilmente, como cloruro, nitrato o sulfato.

Los agentes reactivos son principalmente agua para iniciar la hidrólisis, y ácido o base para ajustar el pH que es crítico en soluciones sol-gel. También pueden incluir inhibidores de condensación para reducir la velocidad de crecimiento, modificadores de superficie que estabilizan entidades intermedias y agentes iónicos para aumentar la fuerza iónica y ajustar interacciones electrostáticas. Su papel es crítico porque controlan la cinética relativa de hidrólisis, nucleación, crecimiento y percolación, entre otros, antes de la deposición. La mayoría de los agentes no deben estar presentes en las películas depositadas y, por lo tanto, deben eliminarse naturalmente durante el procesamiento. Idealmente, todos estos agentes deben ser más volátiles que los precursores y los agentes estructurantes. El pH de la disolución preferiblemente se puede ajustar con ácido clorhídrico, ácido acético y amoníaco. Si el cloruro no es adecuado, entonces puede usarse ácido nítrico, pero el nitrato permanecerá en la película hasta la descomposición térmica.

Los agentes estructurantes pueden ser añadidos a la disolución para ayudar a la organización de la red en una estructura específica. Pueden usarse muchos tipos diferentes de agentes estructurantes a partir de sólidos moleculares a sólidos duros (por ejemplo, cadenas poliméricas,

organogeles, micelas, separadores de fases y nanopartículas), y pueden desempeñar el papel de plantillas o modificadores de interfaz. No necesitan ser volátiles porque tienen que ser retenidos en la película depositada. Otra cuestión importante es la aplicación de las condiciones de procesamiento adecuadas para permitir el co-ensamblaje de la red con ellas, lo cual ocurre generalmente durante la etapa de evaporación.

Los agentes adicionales se utilizan para ajustar las características físico-químicas de la disolución. Por ejemplo, se pueden añadir tensioactivos o copolímeros anfifílicos para facilitar el humedecimiento homogéneo de los sustratos de baja energía, mientras que la viscosidad de la disolución puede aumentarse con la adición del polietilenglicol u otros polímeros con diferentes grados de polimerización.

Una vez obtenida la disolución con las propiedades físicas y químicas requeridas, se procede a depositar la película delgada. Varias técnicas se han desarrollado con el objetivo de sintetizar películas delgadas partiendo de soluciones sol-gel dentro de las cuales se encuentran las técnicas de recubrimiento por inmersión (*dip coating*) y Recubrimiento por centrifugación (*spin coating*). A continuación se presenta una breve descripción de ellas.

2.4.2 Recubrimiento por inmersión (*dip coating*)

En el método de recubrimiento por inmersión, el sustrato es inmerso en la disolución precursora a una velocidad constante, después de cierto tiempo el sustrato se extrae de la disolución depositándose así la película delgada. El espesor de la película dependerá de la velocidad de extracción del sustrato; si el sustrato es extraído lentamente, la película será gruesa, de manera contraria, si la velocidad de extracción del sustrato es rápida, el espesor de la película será menor. Posteriormente, se evapora el disolvente, Figura 2.17.

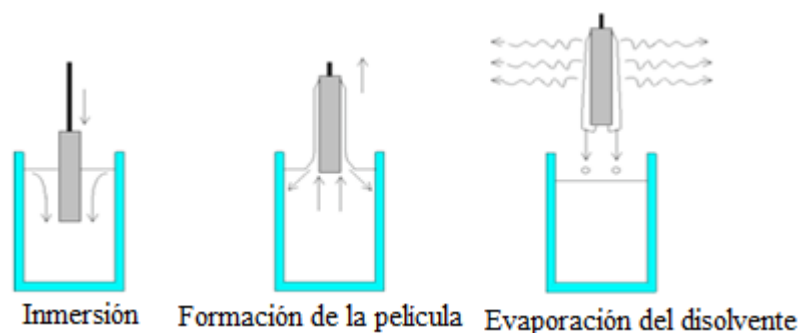


Figura 2.17. Esquema del proceso (*dip coating*)

2.4.3 Recubrimiento por centrifugado (*spin coating*)

En el recubrimiento por centrifugado de soluciones sol-gel, se coloca un sustrato plano sobre una base rotatoria horizontal usando vacío. El sustrato, se coloca de tal manera que el eje de rotación de la base coincida con del centro gravitatorio del sustrato. Posteriormente, la disolución es colocada en el centro del sustrato e inmediatamente después comienza la rotación. En algunos casos, la rotación se inicia antes de colocar la disolución sobre el sustrato. Es de suma importancia que se distribuya suficiente cantidad de disolución de tal manera que todo el sustrato esté mojado durante el proceso. Las velocidades de rotación se ajustan usualmente entre 1000 y 10000 rev/seg, dependiendo de la viscosidad de la disolución y del espesor final deseado. La rotación se mantiene hasta que se obtiene un grosor homogéneo de película en la parte superior del sustrato. El tiempo típico depende principalmente de la evaporación del disolvente y de la velocidad de condensación de la especie no volátil, y se encuentra usualmente entre 20 segundos y unos pocos minutos, Figura 2.18^[37].



Figura 2.18. Esquema del proceso de recubrimiento por centrifugado (*spin coating*).

2.4.4 Rocío pirolítico ultrasónico (RPU)

El método de rocío pirolítico parte de una disolución que contiene sales de sueltas. Dicha disolución es transformada en aerosol por medio de un material piezoeléctrico que genera vibraciones ultrasónicas [36, 38, 39] y, posteriormente, el aerosol es transportado mediante un gas de arrastre (aire) hacia la superficie del sustrato caliente en donde se lleva a cabo la reacción pirolítica. Cuando la gota se aproxima al sustrato se pueden presentar varios procesos que determinarán las propiedades de la película, Figura 2.19.

Proceso A. La gota de disolvente que contiene el precipitado llega al sustrato en donde se evapora y, posteriormente, ocurre la reacción pirolítica.

Proceso B. La gota de disolvente se evapora completamente y el precipitado seco llega al sustrato llevándose a cabo la reacción.

Proceso C. La gota de disolvente se evapora, el precipitado sólido se funde y vaporiza sin que ocurra alguna reacción y llega al sustrato donde ocurre la reacción.

Proceso D. El precursor se vaporiza antes de que llegue al sustrato y, después de la reacción química que se lleva a cabo en la fase vapor, se forman partículas sólidas que se depositan sobre el sustrato [36].

Los procesos A y B corresponden al método de rocío pirolítico ya que aún no se tiene vapor. Los procesos C y D corresponden al método *CVD* ya que se tiene vapor antes de que el material llegue al sustrato.

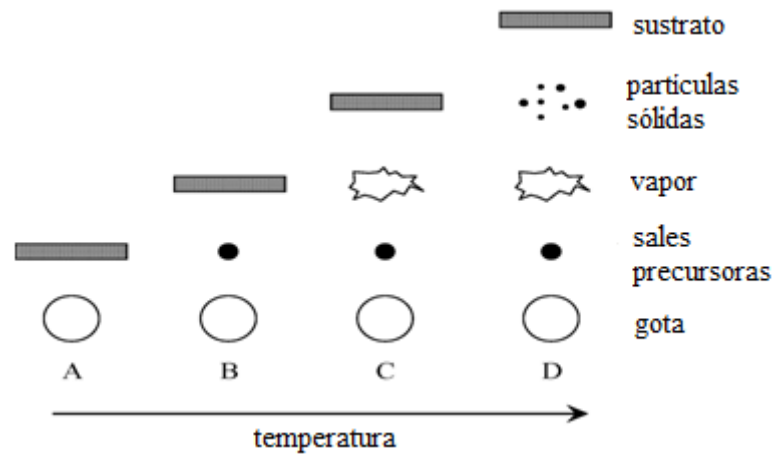


Figura 2.19. Descripción esquemática del proceso de depósito, con la temperatura.

El método de rocío pirolítico ultrasónico tiene varias ventajas:

- 1) Es una técnica en la que se tiene un buen control de la composición química de las películas delgadas, ya que simplemente las sales se agregan a la disolución precursora.
- 2) No se requieren sustratos caros, de alta calidad, ni se requiere de cámaras de vacío para el depósito de las películas, lo cual es una gran ventaja si se quiere utilizar la técnica a escala industrial.
- 3) La velocidad de depósito y el espesor de la película pueden ser fácilmente controlados, librándose así del inconveniente de algunos métodos químicos de síntesis que producen películas de un solo espesor.
- 4) Cambiando la composición química de la disolución durante el proceso de depósito, se pueden producir películas con un gradiente de composición a lo largo del espesor.

Referencias

- [1] K. Myer, *Alternative Energy Production*, Wiley 2007.
- [2] <http://www.gwec.net/global-figures/graphs/>.
- [3] <http://elperiodicodelaenergia.com/las-10-mayores-plantas-geotermicas-del-mundo/>.
- [4] Solar Energy Research Institute, *Basic Photovoltaic Principles and Methods*.1982.
- [5] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pip.2885>
- [6] <https://es.wikipedia.org/wiki/Biocarburante>.
- [7] R. Capilla Vilchis, *Biocombustibles gaseosos, energía a partir de biomasa*, Agencia Informativa Conacyt, 25 de Julio 2017.
- [8] P. Lopez, *Tratan y purifican biogas como energía removable*, Gaceta Digital UNAM. 15 de junio 2017
- [9] R. H. Jones, G. J. Thomas, *Materials for the Hydrogen Economy*, CRC Press, 2009.
- [10] <http://www.climatetechwiki.org/technology/hydrogen>.
- [11] J. I. Linares, B. Y. Moratilla, *El hidrógeno y la energía*, Universidad Pontificia Comillas. ISBN: 978-84-932772-9-1, Depósito legal: M-8685-2007.
- [12] P. J. Gellings, H. J. Bouwmeester, *Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press 1997.
- [13] F. J. Barclay, *Fuel Cells, Engines and Hydrogen an Exergy Approach*, Wiley 2007.
- [14] Fuel Cell Handbook (7th Edition), EG & G Technical Services, Inc. 2004.
- [15] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd (2003)
- [16] S. C. Singhal, K. Kendall, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Science (2003).
- [17] L.J. Blomen, M.N. Mugerwa, *Fuel Cell Systems*, Springer Science & Business Media, 1993.
- [18] B. Suddhasatwa, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Springer 2007.

- [19] N.Q. Minh, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier 1995.
- [20] M. M. Mench, *Fuel Cells Engines*, Wiley 2008.
- [21] D. Pérez, *Materiales nanoestructurados a base de ceria para pilas de combustible: propiedades de transporte iónico y electrónico*, tesis doctoral 2006.
- [22] V. B. Vert, *Electrodos avanzados para pilas de combustible de óxidos sólidos*, tesis doctoral 2011.
- [23] S. Thomas, *Fuel Cells Green Power*, Los Alamos Laboratories.
- [24] B. Cook, *An introduction to fuel cells and hydrogen technology*, 2001.
- [25] J. C. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez Coello, B. Ballesteros Pérez, J. Canales-Vázquez, P. Gómez-Romero, *Pilas de Combustible de Óxidos sólidos*, An. R. Soc. Esp. Quím. 102 (2006) 4.
- [26] Aleksandra Mielewczyk-Gryn, *Advanced materials in Solid Oxide Fuel Cell technology*.
- [27] N. Sammes, *Fuel Cell Technology, Reaching Towards Commercialization*, Springer.
- [28] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer 2009.
- [29] H. Yokokawa, T. Horita, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Application*, S.C. Singhal and K. Kendall Eds., Elsevier (2003).
- [30] C.S. Tedmon, Jr., H.S. Spacil, S.P. Mitoff, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1170.
- [31] J. D. Fehribach, R. O'Hayre, *Triple Phase Boundaries in Solid-Oxide Cathodes*.
- [32] J. W. Fergus, R. Hui, *Green Chemistry and Chemical Engineering SOFC, Materials, properties and Performance*.
- [33] J. M. Ralph, C. Rossignol, and R. Kumar, *Cathode Materials for Reduced-Temperature SOFCs*, Journal of The Electrochemical Society, 150 (11) (2003) A1518-A1522.

- [34] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, H. Yamazoe, *Mixed ionic-electronic conductivity of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ perovskite-type oxides*, Mater. Res. Bull. 23 (1988) 51
- [35] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Stability at $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d}$ cathode/ $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$ electrolyte interface under current flow for solid oxide fuel*, Solid State Ionics 138 (2000) 143.
- [36] D. Perednis & L. J. Gauckler, *Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis*, Journal of Electroceramics, 14 (2005) 103–111.
- [37] M. Langlet, J. C. Joubert, Chemistry of Advanced Materials, edited by C.N.R., Oxford, England, 1993.
- [38] G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde, *Thin layers deposited by the pyrosol process*, Thin Solid films 77 (1981) 81-90.
- [39] H. A. Hamedani. *Investigation of deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis for fabrication of solid oxide fuel cell cathode*. Georgia Institute of Technology 2008

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Durante el desarrollo de la etapa experimental de este proyecto se sintetizaron diversos compuestos por el método de rocío pirolítico ultrasónico para obtener electrodos compatibles con un electrolito sólido a base de ceria:

- 1) Una solución sólida LSFC con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ con $0 \leq x \leq 0.4$.
- 2) Una solución sólida de composición $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Para la síntesis de la familia de cátodos se partió de una disolución precursora hecha de nitratos, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99.9\%$), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.9%) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), los cuales fueron disueltos en una disolución formada por el 75% de agua desionizada y 25% de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Para la síntesis del electrodo anódico, la disolución precursora también fue hecha a base de nitratos, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa-Aesar 99%) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 95%), los cuales también fueron disueltos en una disolución formada por 75% de agua desionizada y 25% de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). La concentración final de iones metálicos en ambas soluciones fue 0.04 M.

Estas disoluciones fueron convertidas en aerosol por medio de un nebulizador ultrasónico YueHua, modelo WH802. El nebulizador tiene un transductor piezoeléctrico, el cual vibra de tal manera que se generan ondas de sonido ultrasónico de alta frecuencia en la disolución precursora, cuando estas ondas ultrasónicas viajan a través de la disolución y llegan a la superficie, rompen la tensión superficial de dicha disolución, generándose así el aerosol. De manera simultánea, al nebulizador se le inyecta aire con el fin de arrastrar el aerosol hacia la superficie de un sustrato.

El sistema de calentamiento del equipo de depósito, consiste de un recipiente rectangular de acero inoxidable de volumen ($10 \times 20 \times 7$ cm), el cual contiene dos resistencias cilíndricas (de cartucho) y estaño. Las resistencias elevan la temperatura hasta fundir el estaño, y sobre el estaño fundido se coloca el sustrato. Cuando el aerosol llega a la superficie del sustrato caliente, el disolvente se evapora y los precursores disueltos se depositan en la superficie caliente en donde se

lleva a cabo la reacción pirolítica, formándose así una película delgada. El estaño fundido sobre el cual está soportado el sustrato, suministra la energía requerida para que ocurra la descomposición de los materiales orgánicos y la cristalización del material, Figura 3.1.

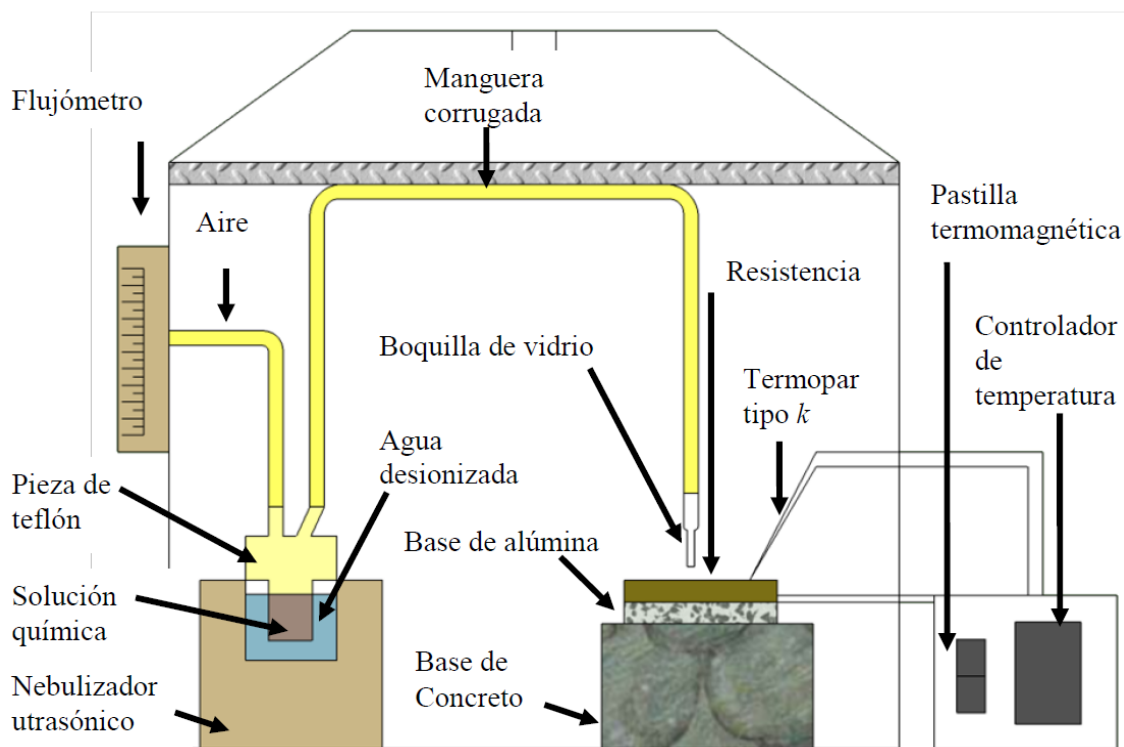


Figura 3.1. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico utilizado.

Es importante mencionar que la temperatura del sustrato es un parámetro importante en el depósito de películas por este método, ya que la temperatura determina las propiedades del material depositado, por ejemplo, la cristalinidad y tamaño de partículas; por otro lado, debe de ser lo suficientemente alta para evaporar el disolvente.

Se sintetizaron cuatro grupos de óxidos (9 muestras por cada grupo), con diferentes temperaturas de depósito y un tratamiento térmico adicional de 500°C y 750 °C por 2 h, como se muestra en la Tabla 3.1. El tratamiento térmico adicional para las películas depositadas se realizó

con el propósito de evaporar todo disolvente potencialmente remanente y así obtener óxidos puros y, también, para mejorar la cristalinidad de los materiales obtenidos después del depósito.

Tabla 3.1. Parámetros de síntesis de cada grupo.

Grupo	Temperatura de depósito (°C)	Tratamiento térmico (°C)
G1	400	500
G2	450	500
G3	400	750
G4	450	750

Asimismo, el contenido de dopante, Sr^{2+} , para las muestras sintetizadas se indica en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Composición química de las muestras sintetizadas.

Muestra	Composición
L100	$\text{LaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
L95	$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
L90	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
L85	$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
L80	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
L75	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
L70	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
L65	$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
L60	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

En este trabajo se modificaron las condiciones de síntesis (dopaje, temperaturas de depósito y de tratamiento térmico), para obtener los parámetros óptimos de síntesis, es decir, con que los parámetros se obtienen las películas con las mejores propiedades estructurales, morfológicas y electrocatalíticas.

Una vez sintetizados estos óxidos, fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y espectroscopia de impedancias, con el objetivo de determinar sus propiedades estructurales, morfológicas y electrocatalíticas. Para lo cual se emplearon las siguientes técnicas.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización se utilizó para determinar la estructura cristalina, las fases presentes y un cálculo preliminar del tamaño del cristal en los compuestos sintetizados. Para tal fin se utilizó un difractómetro RIGAKU ULTIMA IV, sin monocromador, con radiación CuK_α con $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, en el intervalo de 20 a 70 grados 2θ , con un paso entre mediciones de $1^\circ/\text{min}$, un voltaje de 40 kV y una corriente de 44 mA. El fundamento teórico de la técnica se describe en el Apéndice A.

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica se utilizó para determinar la morfología superficial, el tamaño de grano, porosidad así como la composición química de las películas sintetizadas. Para estos análisis, se utilizó un microscopio electrónico JEOL JSM-7600F de emisión de campo, con un voltaje de operación de 20 kV y una distancia de trabajo en el intervalo 7.8 – 8 mm. Los estudios de composición química se realizaron con ayuda de un equipo EDS Oxford INCA. El fundamento teórico de la técnica se describe en el Apéndice B.

3.2.3 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

Con microscopia de fuerza atómica se complementó la caracterización morfológica realizada por microscopia electrónica de barrido, ya que algunos supuestos granos observados por MEB al analizarlos por MFA se encontró que en realidad dichos granos son aglomerados o *clusters* formados por granos de tamaño nanométrico. Para realizar estos análisis se utilizó un microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-4210, *Scanning Probe Microscope*, con puntas NSC14 en modo contacto intermitente. El fundamento teórico de la técnica se describe en el Apéndice C.

3.2.4 Espectroscopia de impedancias (EI)

Las propiedades de transporte de los componentes de una celda de combustible de óxidos sólidos, ánodo, cátodo y electrolito sólido, pueden ser determinadas mediante la técnica de espectroscopia de impedancias. Con esta técnica se midió la conductividad de los electrodos sintetizados, así como también su energía de activación.

Las propiedades de transporte de las películas depositadas, se realizaron con ayuda de un analizador de impedancias Solartron 1260. Las mediciones se realizaron a presión normal de oxígeno en el intervalo de frecuencia de 0.1 Hz a 3.2 MHz, con una amplitud de señal de voltaje de 100 mV y 10 puntos por década. Se utilizó el método de dos puntas; para lo cual sobre la superficie de la película se colocaron dos electrodos de oro, colocados por la técnica de Sputtering, paralelos entre sí. Posteriormente los alambres de platino del analizador de impedancias fueron colocados sobre los electrodos de oro y con una gota de pintura de plata fueron pegados a la superficie de dichos electrodos. El fundamento teórico de la técnica se describe en el Apéndice D.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de realizar la síntesis por rocío pirolítico ultrasónico de los cuatro grupos de cátodos pertenecientes a la familia de óxidos denominados $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) LSCF, así como también de un electrodo anódico de composición $\text{NiO}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$, estos compuestos fueron caracterizados por los métodos anteriormente descritos. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

4.1 Análisis estructural mediante Difracción de Rayos X (DRX)

4.1.1 Solución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, para el cátodo LSCF, con ($0 \leq x \leq 0.4$).

Es importante mencionar que una de las contribuciones de este trabajo es la implementación de un método de síntesis sencillo, económico y confiable, ya que todas las películas depositadas presentan picos de difracción característicos de los óxidos denominados LSCF, consistentes con los estándares *JCPDS* números 37-1493, 89-1268 y 74-2203. En todos ellos, el sistema cristalino es ortorrómbico con grupo espacial *Pbnm* (62).

En este trabajo, la muestra denominada L60 representa la película cuya composición química es $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, la muestra L65 tiene la composición química $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ y así sucesivamente hasta que la muestra L100 contiene el 100% de La, es decir está libre de Sr^{2+} , $\text{LaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$.

La Figura 4.1, muestra que la fase resultante de la muestra L95 del grupo G1 es isoestructural con la fase ortorrómbica LaFeO_3 , reportada en la ficha 37-1493. Los picos no difractan en los mismos ángulos debido a que la muestra L95 ya está dopada con Sr^{2+} y Co^{3+} . La Figura 4.1a, muestra que todos los óxidos del grupo G1 presentan la misma fase.

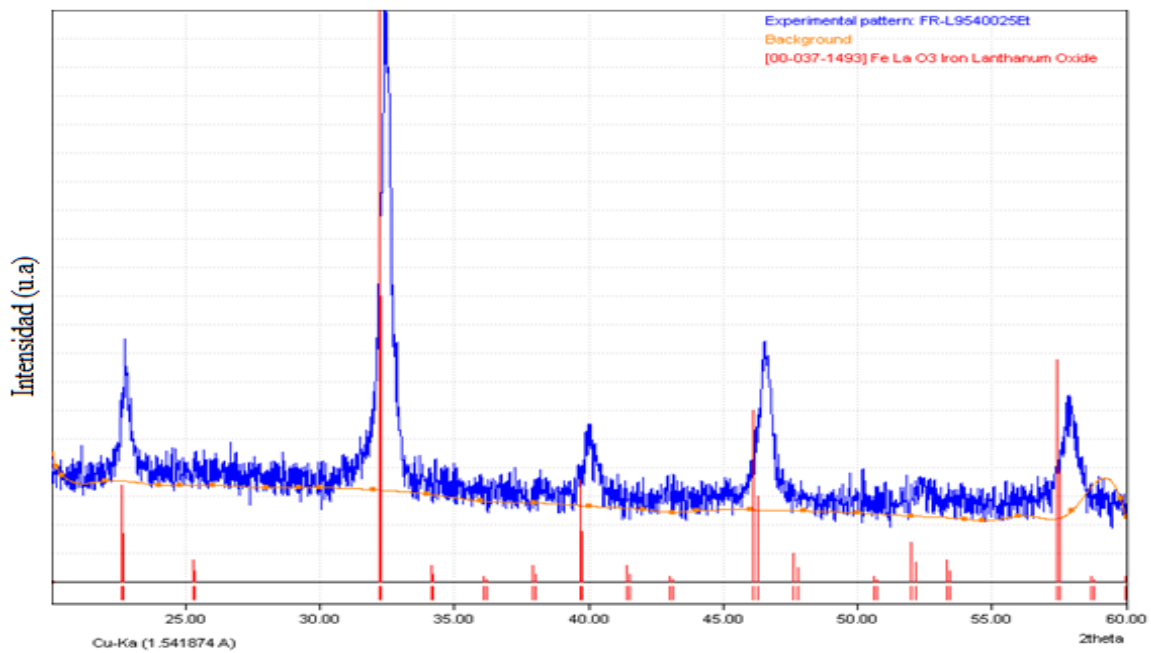


Figura 4.1. Comparativo de la muestra L95 del grupo G1 con la fase ortorrómbica LaFeO_3 .

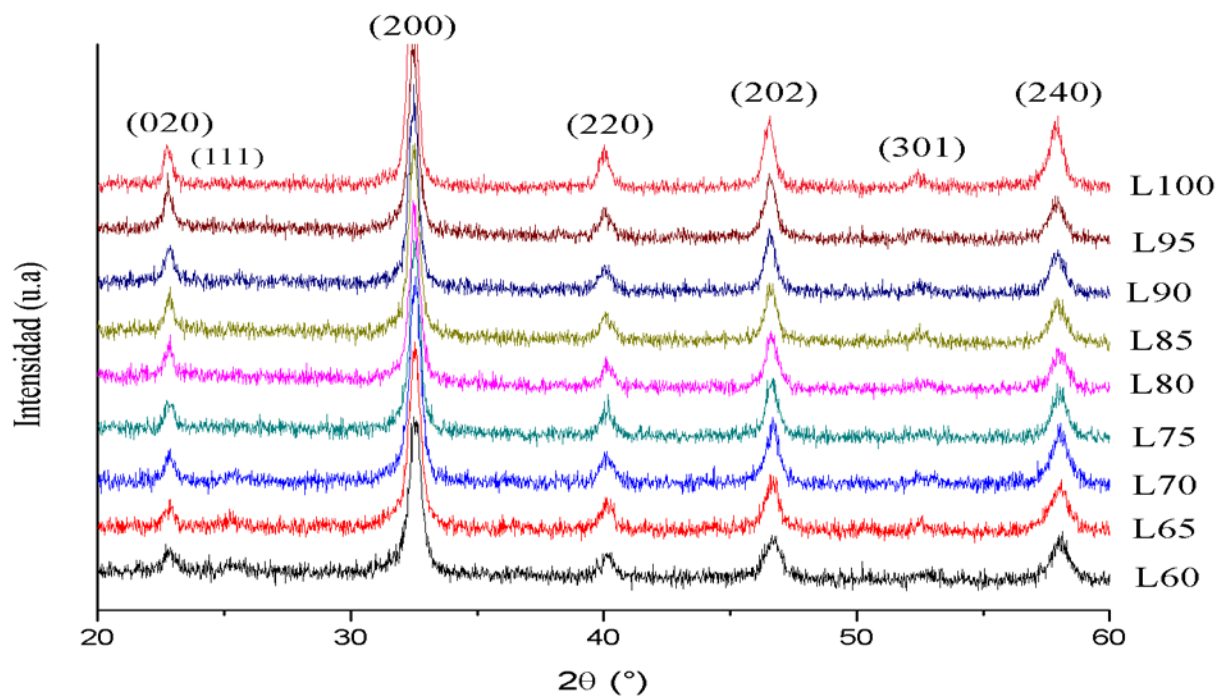


Figura 4.1a. Patrones de DRX del primer grupo de óxidos, G1, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados a 400°C , 20 min de depósito y tratamiento térmico a 500°C por 2 h.

La Tabla 4.1 indica el ángulo 2θ en el cual difracta el pico más intenso, (200), del grupo G1, así como también el tamaño de grano calculado mediante la fórmula de Scherrer.

Tabla 4.1. Ángulo de difracción del pico más intenso y tamaño de grano del grupo G1.

Grupo G1	Ángulo de difracción 2θ plano (200)	Tamaño de grano (nm)
L60	32.55°	17
L65	32.52°	17
L70	32.54°	17
L75	32.52°	19
L80	32.52°	20
L85	32.49°	19
L90	32.47°	19
L95	32.40°	21
L100	32.44°	18

La Figura 4.2, muestra que la fase resultante de la muestra L60 del grupo G2 es isoestructural con la fase LaFeO_3 . La figura 4.2a muestra que todos los óxidos del grupo G2 presentan la misma fase.

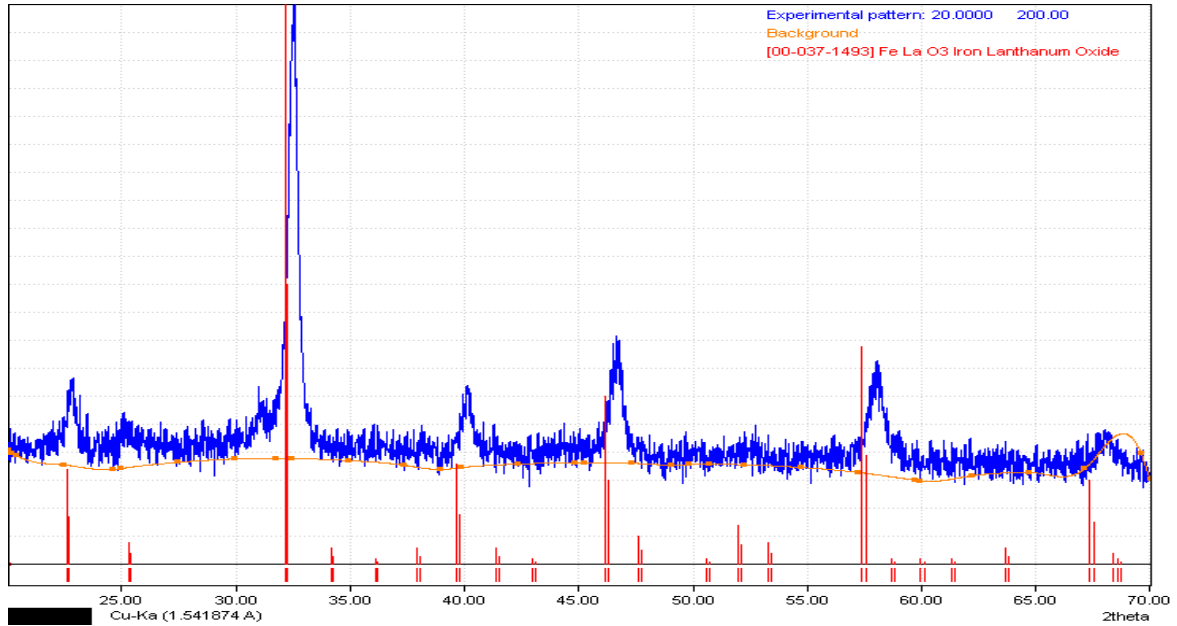


Figura 4.2. Comparativo de la muestra L60 del grupo G2 con la fase ortorrómbica LaFeO_3 .

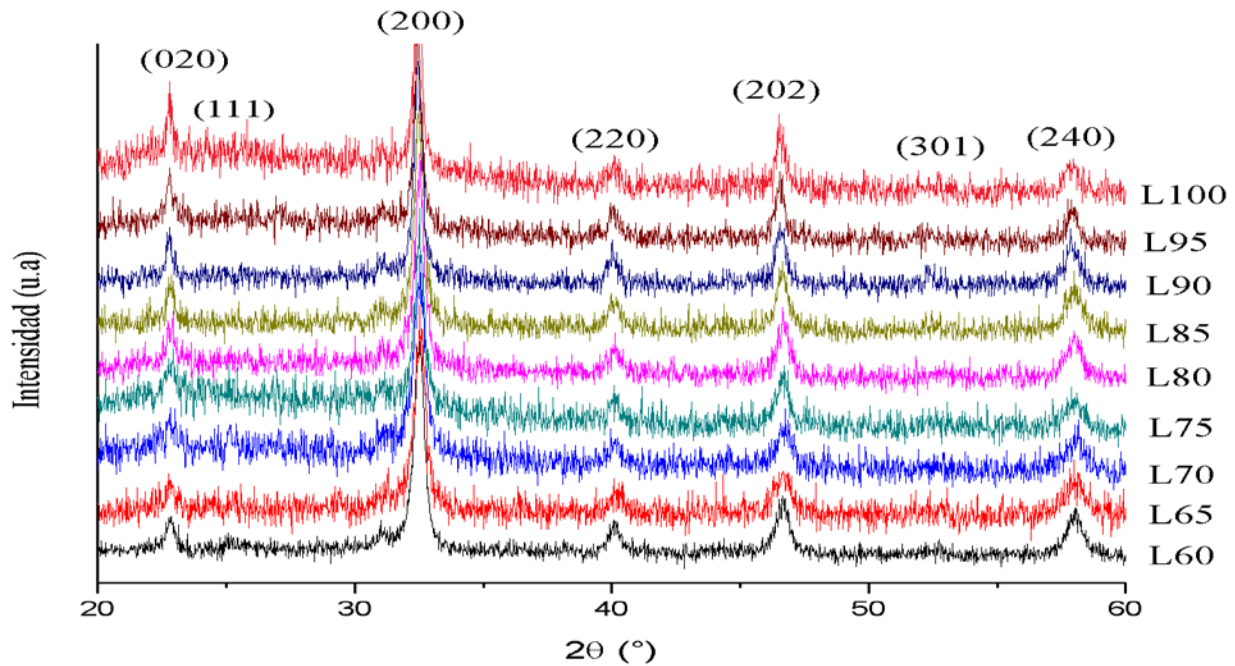


Figura 4.2a. Patrones de DRX del segundo grupo de óxidos, G2, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados a 450°C , 20 min de depósito y tratamiento térmico a 500°C por 2 h.

En la Tabla 4.2 se muestran los ángulos de difracción del pico (200) así como el tamaño de grano calculado, para el grupo de óxidos G2.

Tabla 4.2. Ángulo de difracción del pico más intenso y tamaño de grano del grupo G2.

Grupo G2	Ángulo de difracción 2θ plano (200)	Tamaño de grano (nm)
L60	32.50°	19
L65	32.54°	20
L70	32.51°	17
L75	32.51°	24
L80	32.52°	25
L85	32.50°	21
L90	32.46°	23
L95	32.45°	25
L100	32.46°	29

Si bien en trabajos previos han reportado que para $x \geq 3$, en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ existe una transformación estructural de ortorrómbica a romboédrica [26, 27]. Con el objetivo de demostrar esto, algunas muestras con los mayores y menores porcentajes de dopante fueron analizadas más a detalle.

En la Figura 4.2.b, se observan los patrones de difracción de las muestras L60, L70, L90 y L100, del grupo G2, después de 12 horas de medición en el difractómetro. En dichos difractogramas, se observan los picos (111), (102) y (031) de muy baja intensidad, pero que son característicos de la fase ortorrómbica. Lo cual fue corroborado mediante refinamiento Rietveld, mediante el uso del *software* Topaz 4. Específicamente las muestras L60 y L70, deberían tener una estructura romboédrica, sin embargo también poseen una estructura ortorrómbica. Por lo cual se concluye que en este trabajo no se llevó a cabo dicha transformación.

Asimismo, mediante dicho refinamiento también se determinó que los parámetros de red de los óxidos obtenidos disminuyen conforme aumenta el porcentaje de dopante, Tabla 4.2.a.

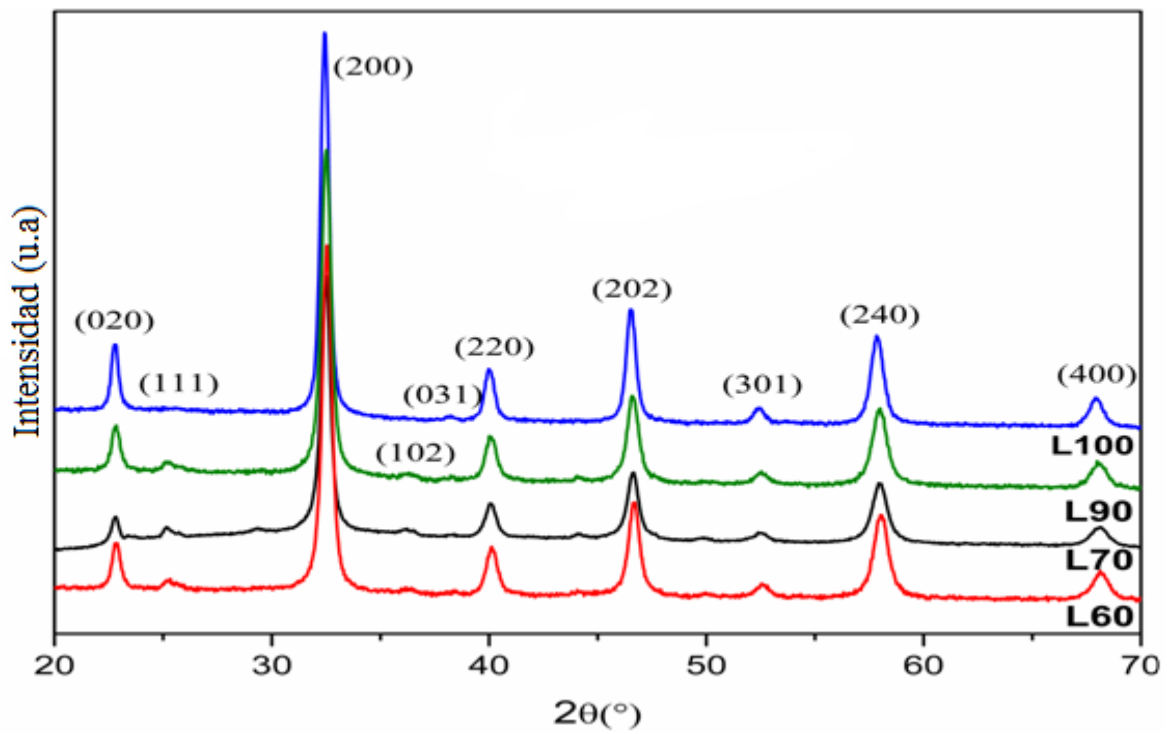


Figura 4.2b. Patrones de DRX del grupo G2 que muestran los picos (111), (102) y (031) característicos de la fase ortorrómbica.

Tabla 4.2a. Parámetros de red de muestras del grupo G2, determinados mediante refinamiento Rietveld.

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
L60	5.50177 ± 0.00105	7.78598 ± 0.00081	5.50661 ± 0.00073
L70	5.50367 ± 0.00072	7.78648 ± 0.00057	5.50638 ± 0.00052
L90	5.51816 ± 0.00057	7.80748 ± 0.00049	5.52041 ± 0.00044
L100	5.52265 ± 0.00042	7.81207 ± 0.00034	5.52210 ± 0.00036

La Figura 4.3, muestra que la fase resultante de la muestra L100 del grupo G3 es isoestructural con la fase LaFeO_3 . La figura 4.3a muestra que todos los óxidos del grupo G3 presentan la misma fase.

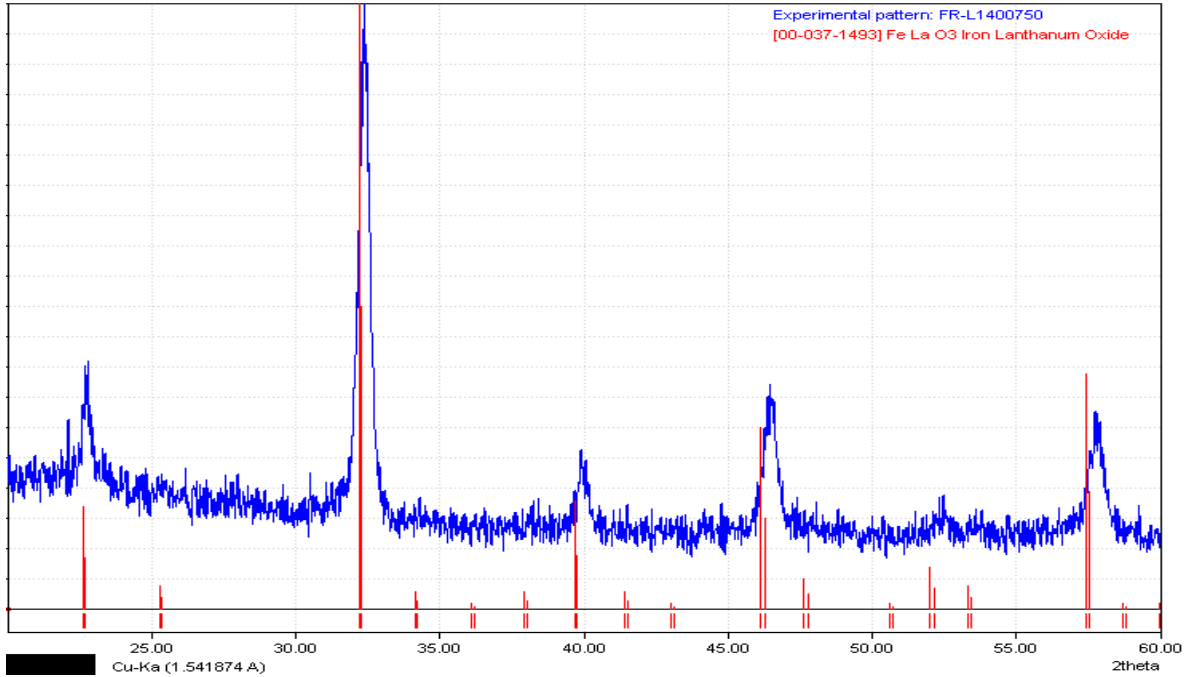


Figura 4.3. Comparativo de la muestra L100 del grupo G3 con la fase ortorrómbica LaFeO_3 .

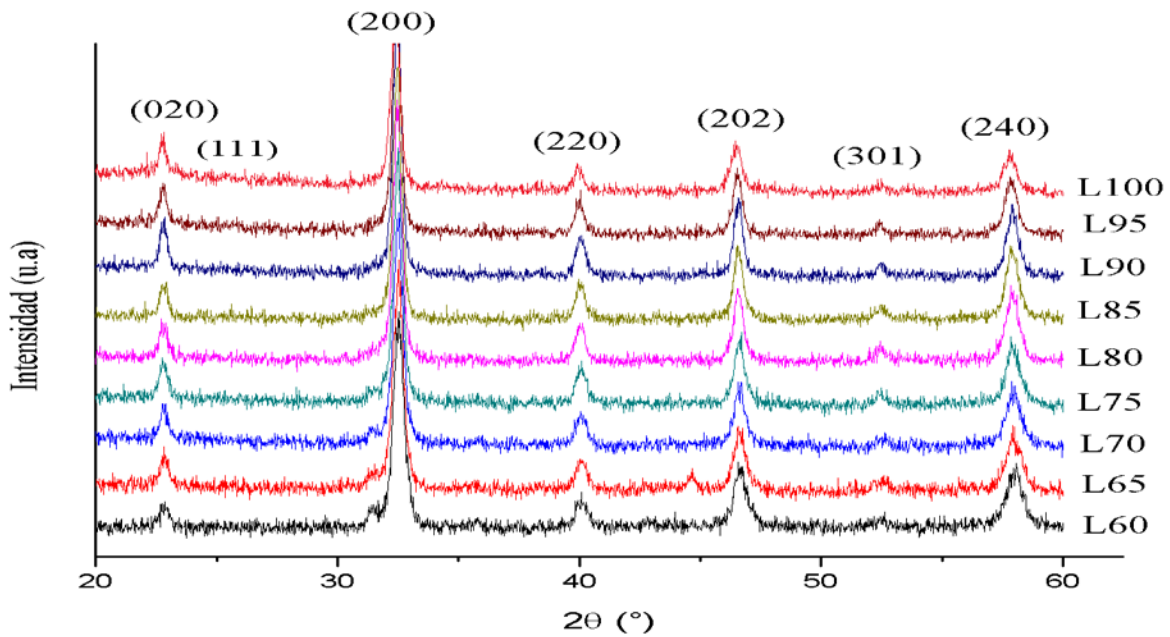


Figura 4.3a. Patrones de DRX del tercer grupo de óxidos, G3, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados a 400°C , 20 min de depósito y tratamiento térmico a 750°C por 2 h.

La Tabla 4.3 se muestran los ángulos de difracción del pico (200) así como el tamaño de grano calculado, para el grupo de óxidos G3.

Tabla 4.3 Ángulo de difracción del pico más intenso y tamaño de grano del grupo G3.

Grupo G3	Ángulo de difracción 2θ plano (200)	Tamaño de grano (nm)
L60	32.51°	17
L65	32.50°	18
L70	32.49°	20
L75	32.48°	21
L80	32.47°	21
L85	32.46°	22
L90	32.45°	22
L95	32.43°	21
L100	32.38°	19

La Figura 4.4, muestra que la fase resultante de la muestra L100 del grupo G4 es isoestructural con la fase LaFeO_3 . La figura 4.4a muestra que todos los óxidos del grupo G4 presentan la misma fase.

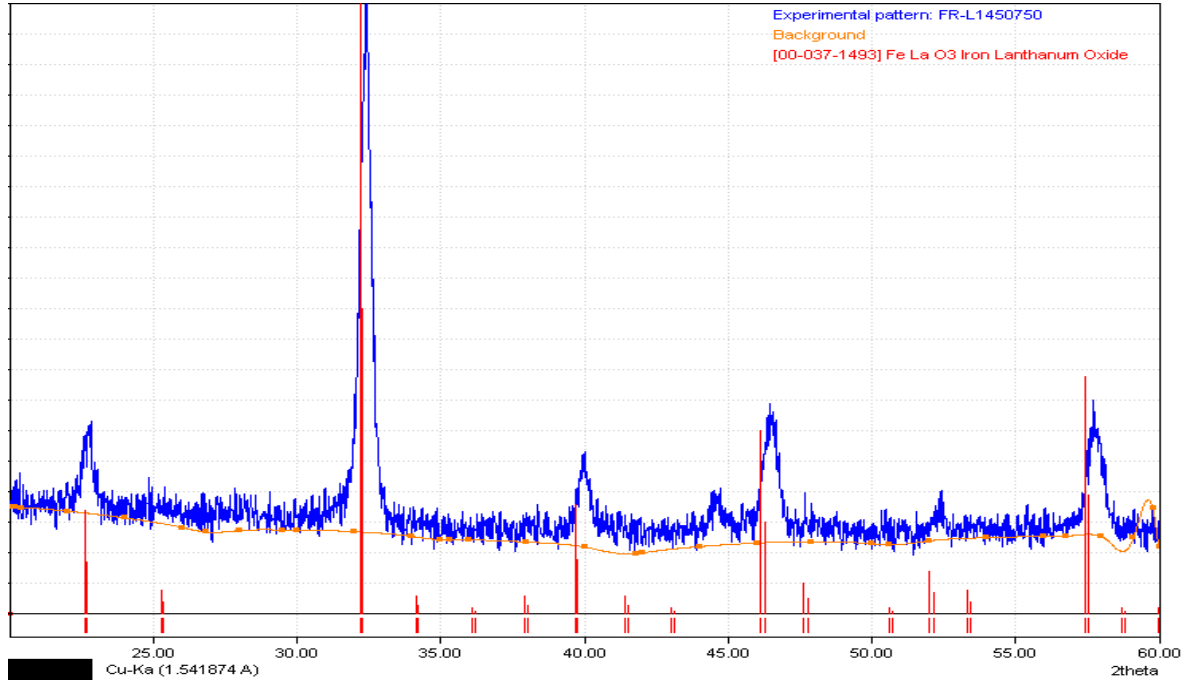


Figura 4.4. Comparativo de la muestra L100 del grupo G4 con la fase ortorrómbica LaFeO_3 .

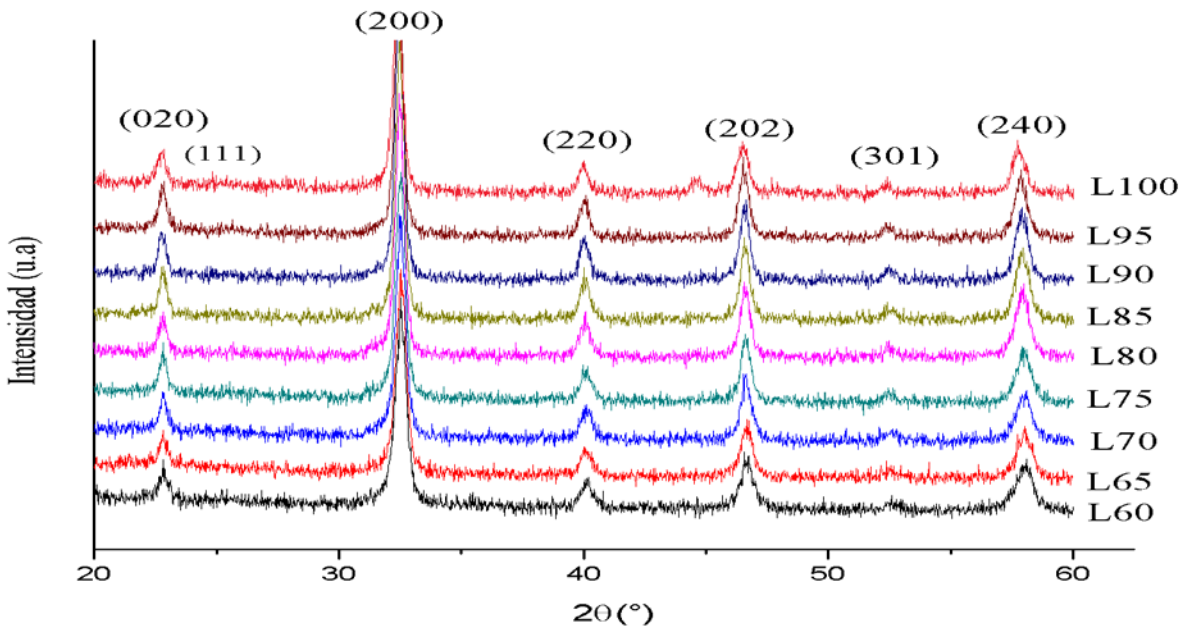


Figura 4.4a. Patrones de DRX del grupo de óxidos, G4, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados a 450°C , 20 min de depósito y tratamiento térmico a 750°C por 2 h.

La Tabla 4.4 se muestran los ángulos de difracción del pico (200) así como el tamaño de grano calculado, para el grupo de óxidos G4.

Tabla 4.4. Ángulos de difracción del pico más intenso y tamaño de grano del grupo G4.

Grupo G4	Ángulo de difracción 2θ plano (200)	Tamaño de grano (nm)
L60	32.52°	17
L65	32.52°	17
L70	32.51°	19
L75	32.50°	18
L80	32.40°	21
L85	32.48°	21
L90	32.46°	21
L95	32.44°	21
L100	32.39°	20

En las cuatro tablas anteriores, 4.1 -4.4, es posible observar, una ligera tendencia de desplazamiento hacia ángulos mayores de los picos difractados conforme aumenta el contenido de Sr^{2+} . Esto es congruente, ya que el dopaje con Sr^{2+} provoca un decremento en el parámetro de red de la perovskita, ya que la sustitución de La^{3+} ($r = 1.34\text{\AA}$) por Sr^{2+} ($r = 1.44\text{\AA}$) en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, incrementa el radio promedio de los iones A, así como también, como se ha mencionado, provoca un desbalance de carga. Con el objetivo de que en el material se mantenga la neutralidad eléctrica, algunos iones B^{3+} se oxidarán a B^{4+} , lo cual resulta en el decremento en el radio promedio de los iones B. De acuerdo con las reglas de fuerza de enlace de Pauling, el Fe^{4+} y el Co^{4+} fortalecerán los enlaces B-O en el bloque BO_6 de la perovskita. Como resultado, el tamaño del octaedro BO_6 disminuirá y como consecuencia el volumen total de la perovskita decrecerá en tanto en contenido de estroncio aumente.

4.1.2 Ánodo NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}

A continuación, en la Figura 4.5 se presenta el patrón de DRX del ánodo NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ} sintetizado a 350 °C, por 20 min de depósito y tratamiento térmico a 750 °C por 2 h.

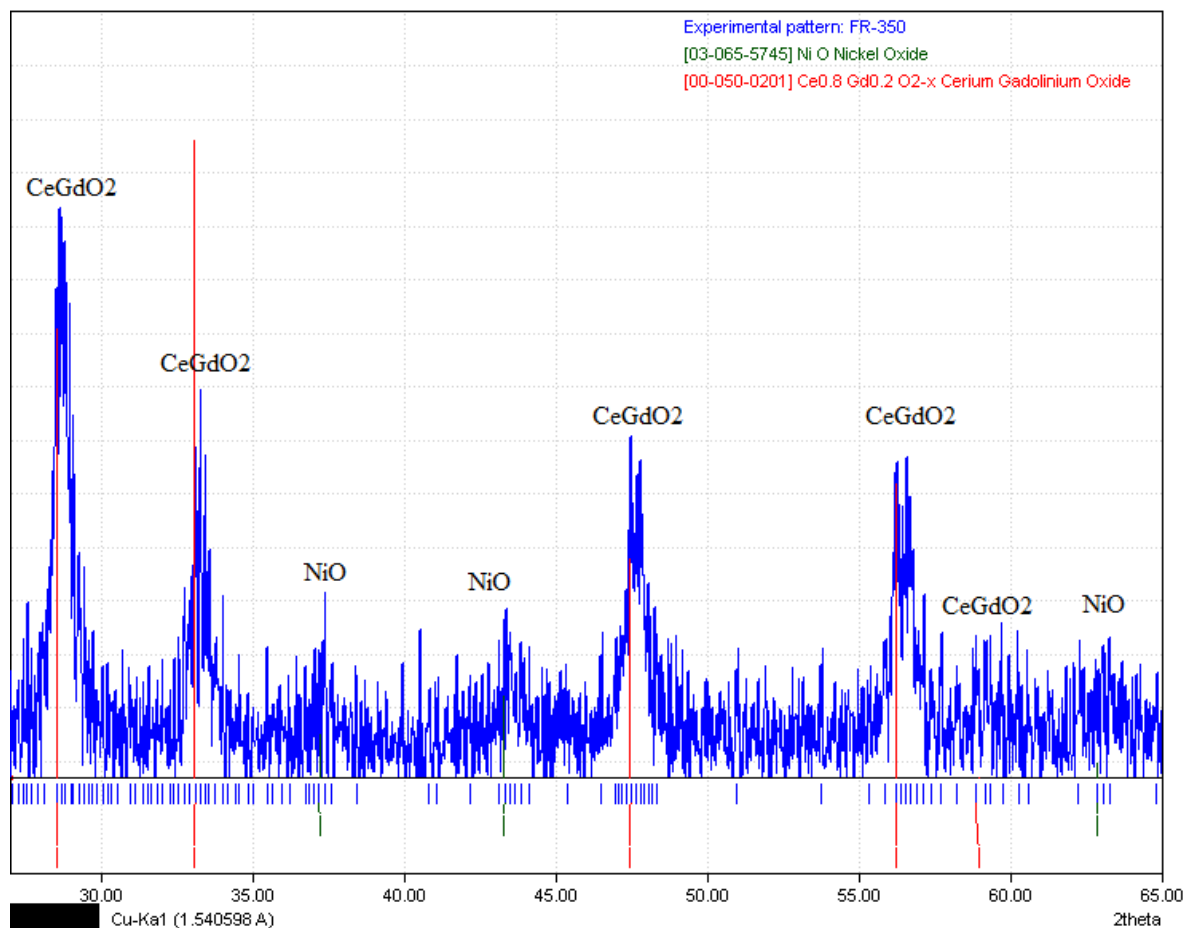


Figura 4.5. Patrón de DRX del óxido anódico NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}.

Es importante indicar que los picos de difracción mostrados en la Figura 4.5 coinciden con aquellos del estándar *JCPDF* 03-065-5745 el cual corresponde al óxido de níquel (NiO), mientras que el estándar *JCPDF* 50-0201 corresponde a la fase del GDC, específicamente a la composición Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}, la cual es muy similar a la composición química sintetizada en este trabajo. Una vez más es posible señalar que el método de síntesis utilizado también es factible para la obtención del electrodo anódico. Asimismo, la estructura cristalina del compuesto obtenido es la buscada, congruente con la estructura presentada por Jing-Chiang Chen ^[1].

4.2 Análisis morfológico mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 4.6 muestra las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de la muestra L60, del grupo G1 de óxidos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), sintetizados por el método de rocío pirolítico ultrasónico con una temperatura de depósito de 400°C y que corresponden a pruebas iniciales con cinco minutos de depósito. En las Figuras 4.6a y 4.6b, se observa que no se obtuvo una película homogénea sobre la superficie del sustrato ya que éste no fue cubierto totalmente, formándose solamente pequeños aglomerados de óxido de forma irregular. Por este motivo se incrementó el tiempo de depósito a 20 minutos.

Aun cuando la superficie del sustrato no está totalmente cubierta, en la Figura 4.6c se observa que sobre la superficie están depositados aglomerados formados por granos de tamaño nanométrico.

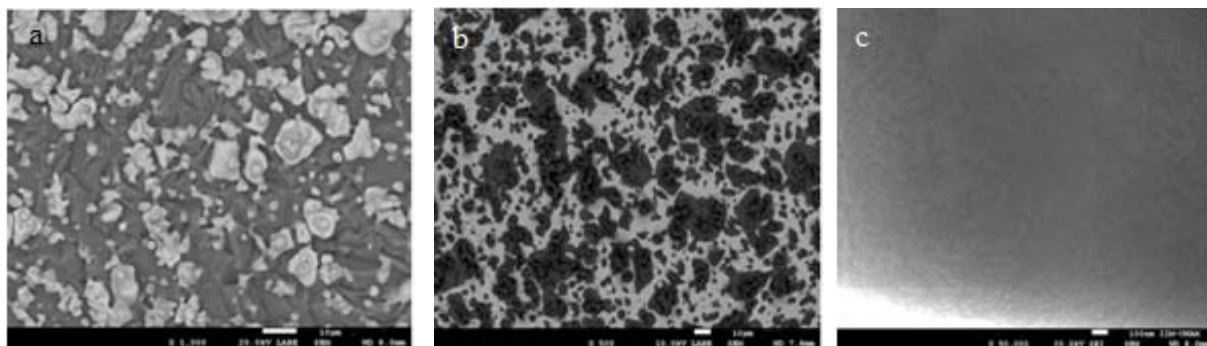


Figura 4.6. Micrografías de la muestra L60, del grupo G1, con 5 minutos de depósito obtenidas por: a) Electrones secundarios), b) electrones retrodispersos y c) un aglomerado formado por granos nanométricos.

El disolvente, utilizado para disolver los nitratos precursores, fue una mezcla de 75% agua desionizada y 25% etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). La adición de etanol, provocó que el disolvente fuera más volátil lo que trajo como consecuencia que una mayor cantidad de aerosol se evaporara antes de su arribo a la superficie del sustrato caliente; esto causó que las gotas de aerosol que lograron llegar a la superficie del sustrato humedecieran una menor área, resultando en una cobertura incompleta de la superficie y, como consecuencia, una película parcial del compuesto.

Se observa entonces que, con el arribo simultáneo de las sales precursoras (algunas cubiertas por disolvente y otras secas) a la superficie, y con la subsecuente reacción pirolítica, se forman

pequeños a glomerados aislados de forma y tamaño irregular de óxido LSCF. Por lo tanto, si el proceso de depósito de la película no se le da tiempo suficiente, se obtienen películas incompletas.

Al repetir el proceso de síntesis, con 20 minutos de depósito, se obtuvo una serie de compuestos del primer grupo de óxidos, $G1, La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). La Figura 4.7 muestra las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido donde se observa que los parámetros de síntesis no son adecuados en lo que a morfología se refiere. Si bien en la hora las películas cubren totalmente el sustrato, éstas presentan muchas fisuras, lo cual no las hace apropiadas para lograr buenas propiedades de conductividad, además, gran parte del área que presentan es muy densa, lo que no cumple la condición inicial de obtener películas porosas y de tamaño de nanométrico para ser utilizadas como electrodos.

A continuación se procedió a sintetizar otro grupo de óxidos ahora con una temperatura de depósito de 450 °C, durante 20 minutos y un tratamiento térmico de 500 °C.

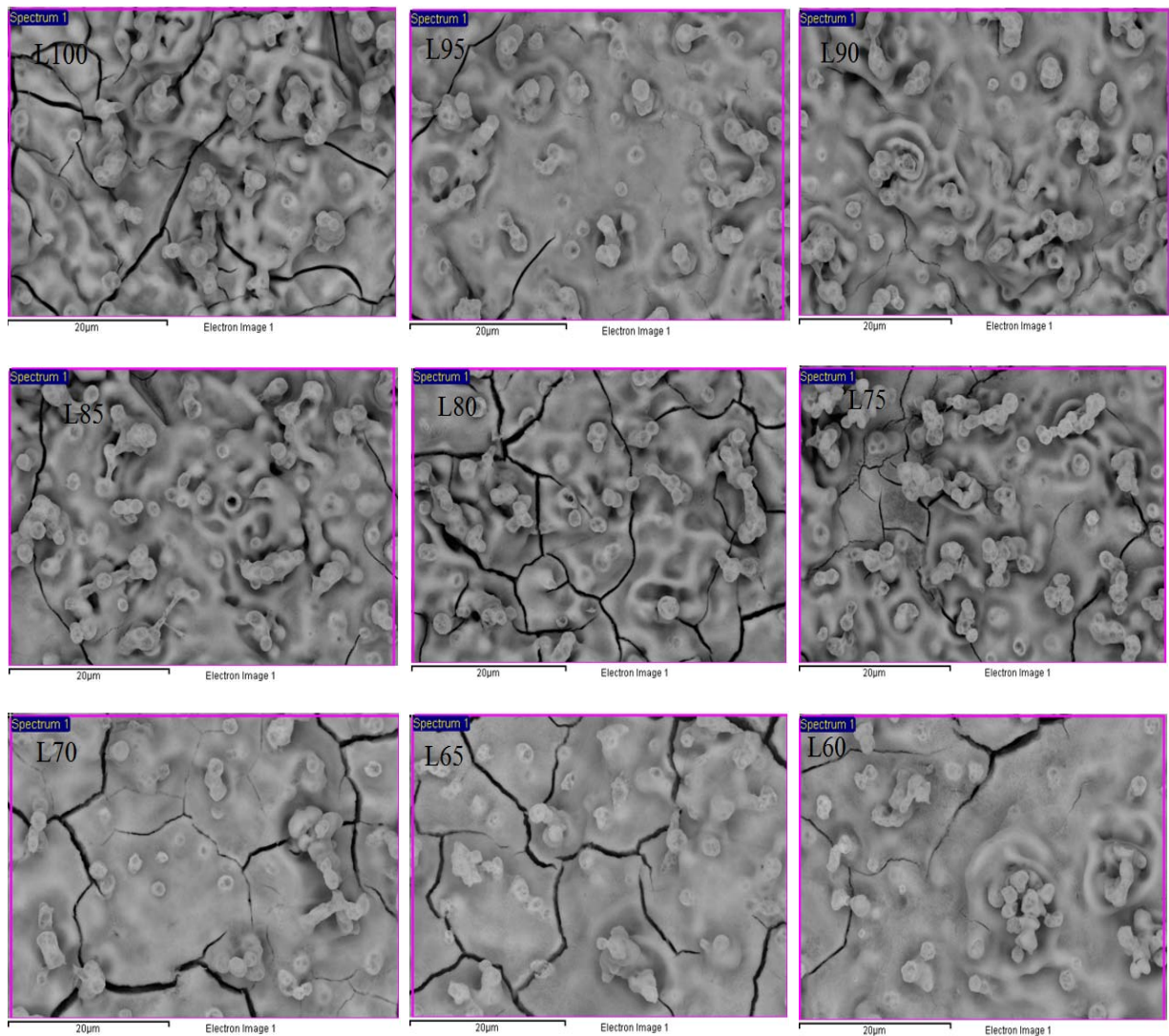


Figura 4.7. Micrografías MEB de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas a una temperatura de depósito de $400\text{ }^\circ\text{C}$, por 20 minutos, y un tratamiento térmico de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Quando el tiempo de depósito de la película se prolonga, el arribo continuo de las gotas de aerosol provoca una ligera disminución de la temperatura superficial del sustrato por lo que una mayor cantidad de disolvente logra llegar a la superficie, cubriéndose así la superficie total del sustrato. El continuo arribo de gotas y sales secas, así como la reacción pirolítica simultánea, conlleva a que durante el proceso de depósito, se formen más aglomerados sobre los ya existentes cubriéndose así la superficie total del sustrato. Cuando el arribo de aerosol es muy rápido y la temperatura del sustrato no es lo suficientemente alta, gran parte del disolvente permanece en la película después del proceso de depósito, formándose así una combinación de aglomerados formados irregularmente y adyacentes a zonas densas formadas por el disolvente remanente.

Posteriormente, con el tratamiento térmico, el disolvente remanente se evapora en forma de SO_x y NO_x provocando en el proceso de evaporación, contracción de la película y por lo tanto una serie de importantes fisuras, Figura 4.7.

La Figura 4.8, muestra la morfología de las películas pertenecientes al grupo G2 de óxidos sintetizados. Ahora se observa que las morfologías de las películas son muy similares, en cierta medida debido a que el proceso de síntesis fue el mismo para todas ellas pero también es posible inferir que la variación en el porcentaje de dopante no provocó un cambio significativo en las propiedades morfológicas de las películas.

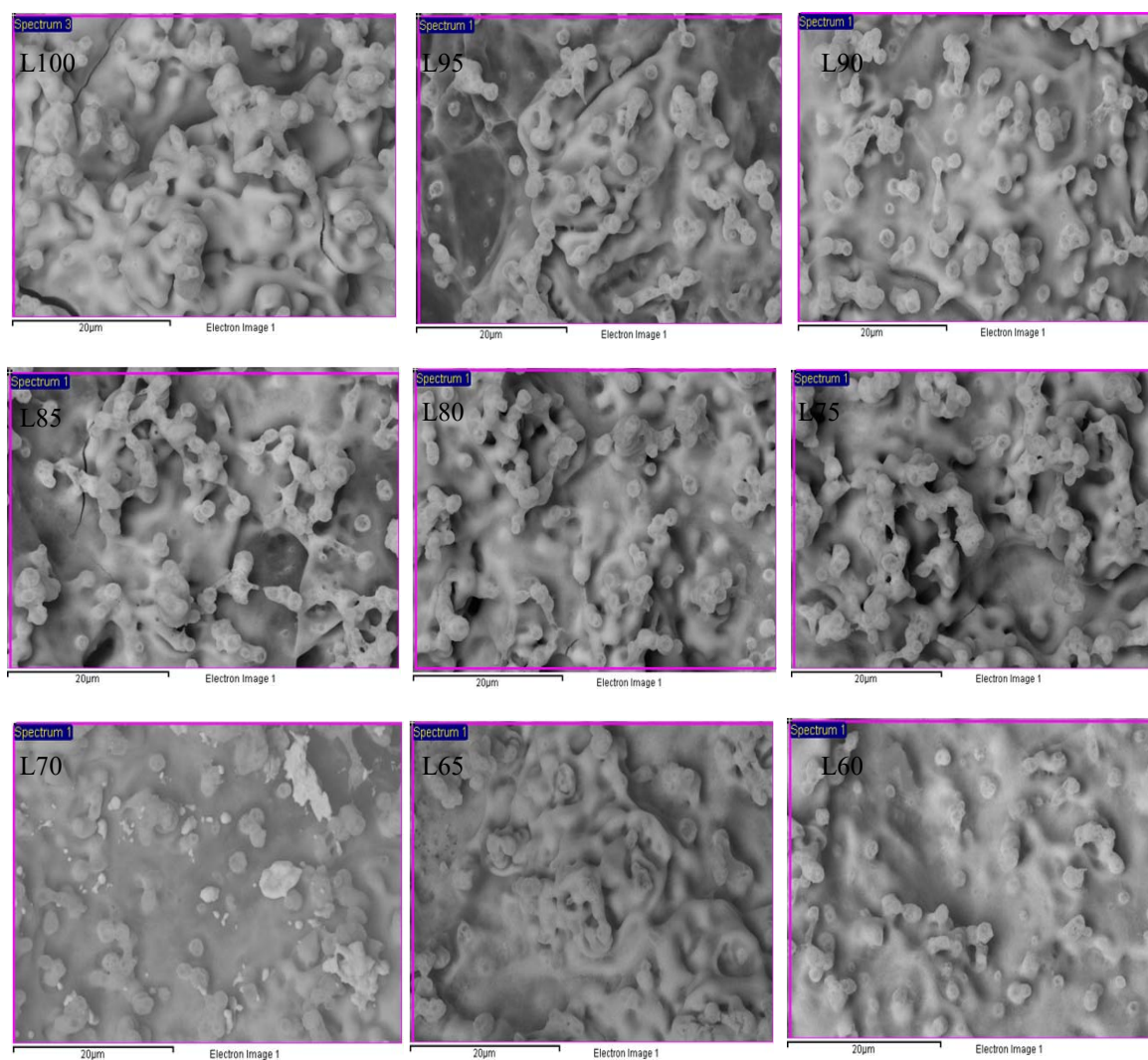


Figura 4.8. Micrografías MEB de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas a una temperatura de depósito de $450\text{ }^\circ\text{C}$, por 20 minutos, y un tratamiento térmico de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Cuando la temperatura del sustrato se incrementa, una mayor cantidad de disolvente se evapora antes de llegar a la superficie del sustrato, es decir, una mayor cantidad de sales precursoras llegan secas a la superficie del sustrato, y después del tratamiento térmico se obtiene una película con una mayor cantidad de aglomerados, menor cantidad de zonas densas, más porosa, sin fisuras y con una buena cristalinidad, como lo muestran las Figuras 4.1 y 4.8.

Debido a que las películas obtenidas del grupo G2 de óxidos sintetizados muestran una morfología superficial homogénea, sin fisuras y buena cristalinidad (difractogramas presentados en la Figura 4.2), con una estructura cristalina tipo perovskita ABO_3 , característica de los materiales LSCF, estas condiciones se tomaron en consideración como los valores óptimos de síntesis. Así, se procedió a realizar un análisis morfológico de una manera más profunda con el objetivo de determinar la porosidad y tamaño de grano obtenidos con los parámetros de síntesis utilizados.

La Figura 4.9 muestra las micrografías MEB, obtenidas mediante electrones secundarios, de la muestra L60 del segundo grupo de óxidos sintetizados, en donde se observa una película homogénea, continua y libre de fisuras, Figura 4.9a. Asimismo, se observa la existencia de zonas constituidas por granos de tamaño nanométrico y zonas un poco más densas, Figura 4.9b. Esta zona, donde se observan los granos nanométricos, es la representación de la morfología ideal que se desea obtener después del proceso de síntesis, es decir, una zona altamente porosa y formada por cristalitas de tamaño nanométrico. Estas características de la película provocan una alta relación área-volumen en el material y, entre mayor sea esta relación área-volumen del material, mejores propiedades catalíticas tendrá de manera que este material podría ser potencialmente aplicable como cátodo en una celda de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia.

Lo anterior se debe a que un material con la morfología descrita podría incrementar por mucho el número de sitios donde se llevaría a cabo la reacción de reducción del oxígeno, provocando con esto un compuesto altamente catalítico. Esta propiedad del cátodo, altamente catalítico, le permitiría tener una alta eficiencia aun cuando la temperatura de operación del dispositivo disminuyera. Las zonas densas son producto del disolvente remanente en la película después del proceso de depósito. Al momento de la reacción pirolítica y evaporación del disolvente remanente, las sales embebidas en dicho disolvente remanente no logran separarse de manera tal que se formen granos nanométricos o pequeños aglomerados, permaneciendo algunas zonas densas después del tratamiento térmico.

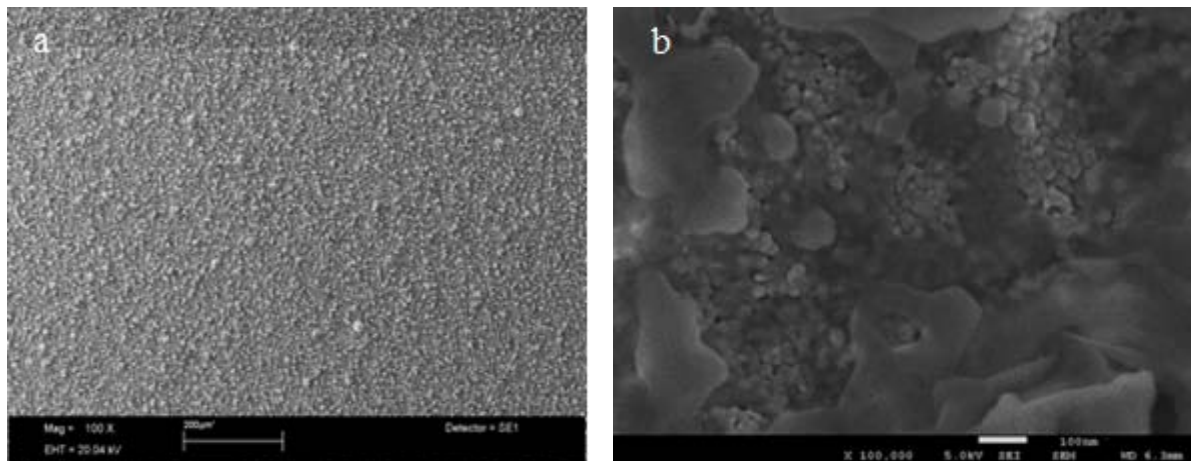


Figura 4.9. Características morfológicas típicas de las películas G2. Muestran una superficie homogénea, continua, porosa y de tamaño de grano nanométrico.

La Figura 4.10, muestra las secciones transversales de tres películas pertenecientes al grupo G2, con diferentes porcentajes de dopante, L100, L85 y L60. Se observa que la superficie de las películas presenta una morfología similar, son homogéneas, continuas, porosas, pero no uniformes, ya que se obtienen distintos espesores. Se observa también la formación de aglomerados de forma irregular sobre los ya existentes, provocando la porosidad de la película.

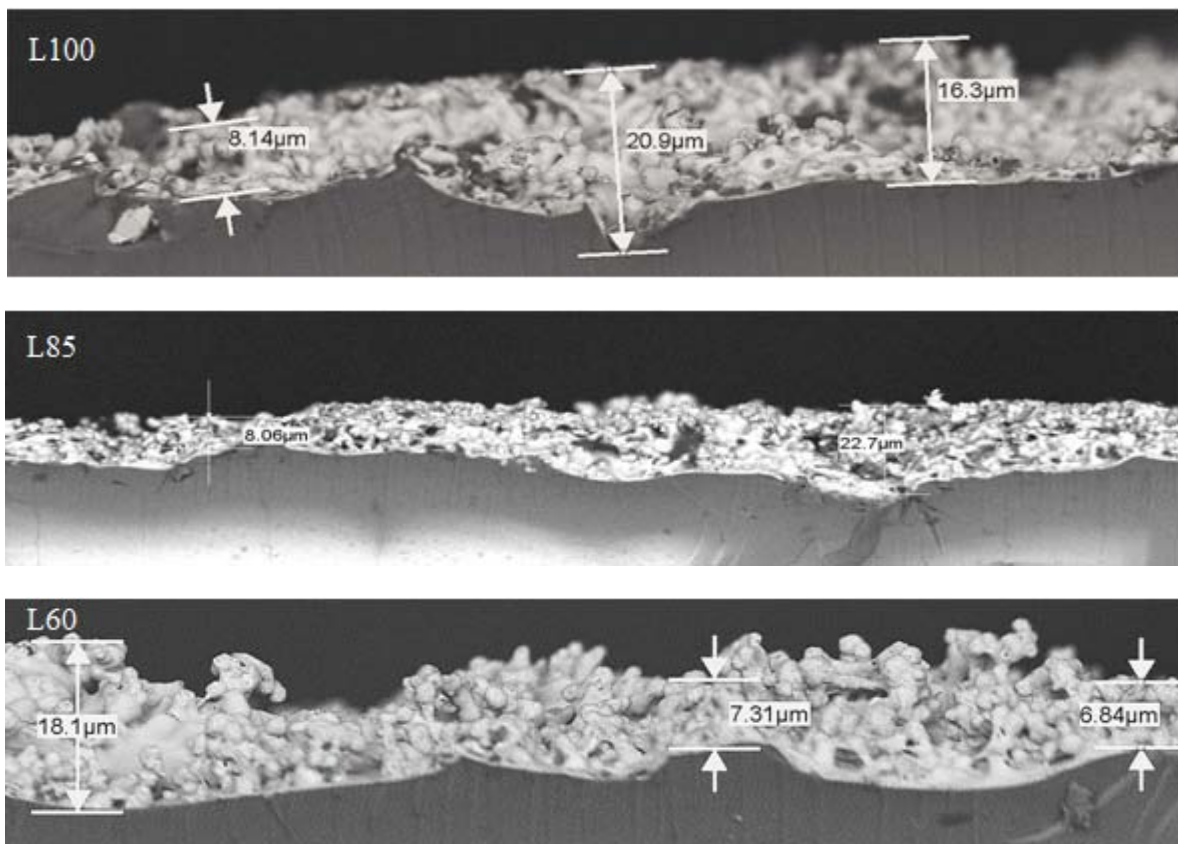


Figura 4.10. Secciones transversales de las películas L100, L85 y L60.

En realidad, dichos aglomerados están constituidos por partículas o cristalitas de tamaño nanométrico, Figura 4.11. La Figura 4.11a muestra un aglomerado de forma irregular formado por granos nanométricos y que corresponde a la muestra L60; de manera similar, la micrografía de la Figura 4.11b corresponde a la muestra L100. Se presentan estas imágenes para mostrar las similitudes de la morfología característica de las películas, independientemente del contenido de dopante que, en este caso, es estroncio.

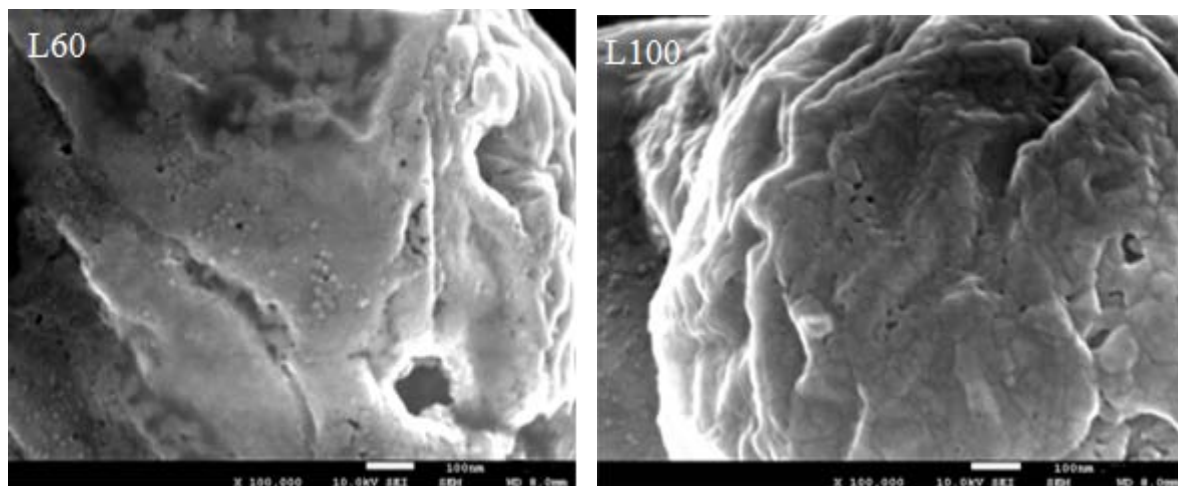


Figura 4.11. Aglomerados formados por partículas nanométricas.

Como se ha mencionado, en todas las películas sintetizadas se observan zonas densas las cuales también están constituidas por cristalitas de tamaño nanométrico. La flecha en la Figura 4.12a, muestra una zona densa de la muestra L60 y la Figura 4.12b muestra que, efectivamente, dicha zona en realidad está constituida por granos nanométricos.

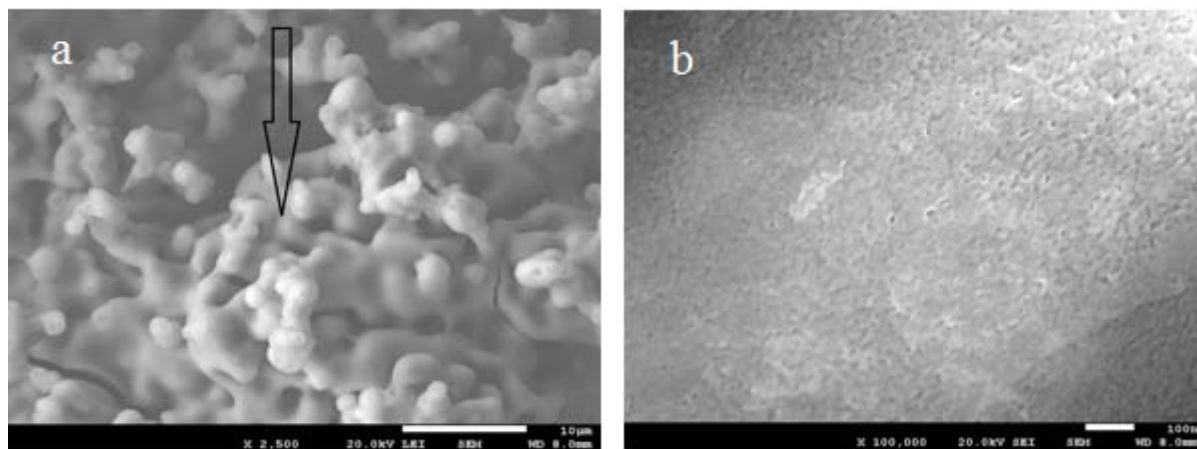


Figura 4.12. a) Zona densa de la película L60. b) Cristalitas nanométricas que forman la zona en a).

Básicamente, de las figuras 4.7, 4.8, 4.10 y 4.11 se puede concluir que el porcentaje de dopante no juega un papel significativo en la morfología final de las películas, ya que no se observa un

cambio notorio en la superficie de las muestras al cambiar la composición química, es decir, no se puede afirmar que el dopante haya provocado que la muestra L60, con mayor cantidad de dopante, presente una mayor porosidad y una mayor cantidad de granos nanométricos con respecto a la muestra L100, sin dopante. Lo mismo sucede con respecto a los grupos G3 y G4 de óxidos sintetizados.

Simultáneamente, con el estudio morfológico de las muestras del grupo G2 por microscopía electrónica de barrido, se realizó el análisis EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) para determinar la composición química elemental de los óxidos obtenidos. La Figura 4.13, muestra los espectros EDS de las muestras a) L60, b) L80 y c) L100. Los resultados indican la variación del dopante (Sr^{2+}), de manera que en el espectro correspondiente a la muestra L100, no se observa la presencia de estroncio, ya que la muestra L100 no lo contiene; sin embargo, en los espectros correspondientes a las muestras L80 y L60 ya se observa el contenido de estroncio en las películas.

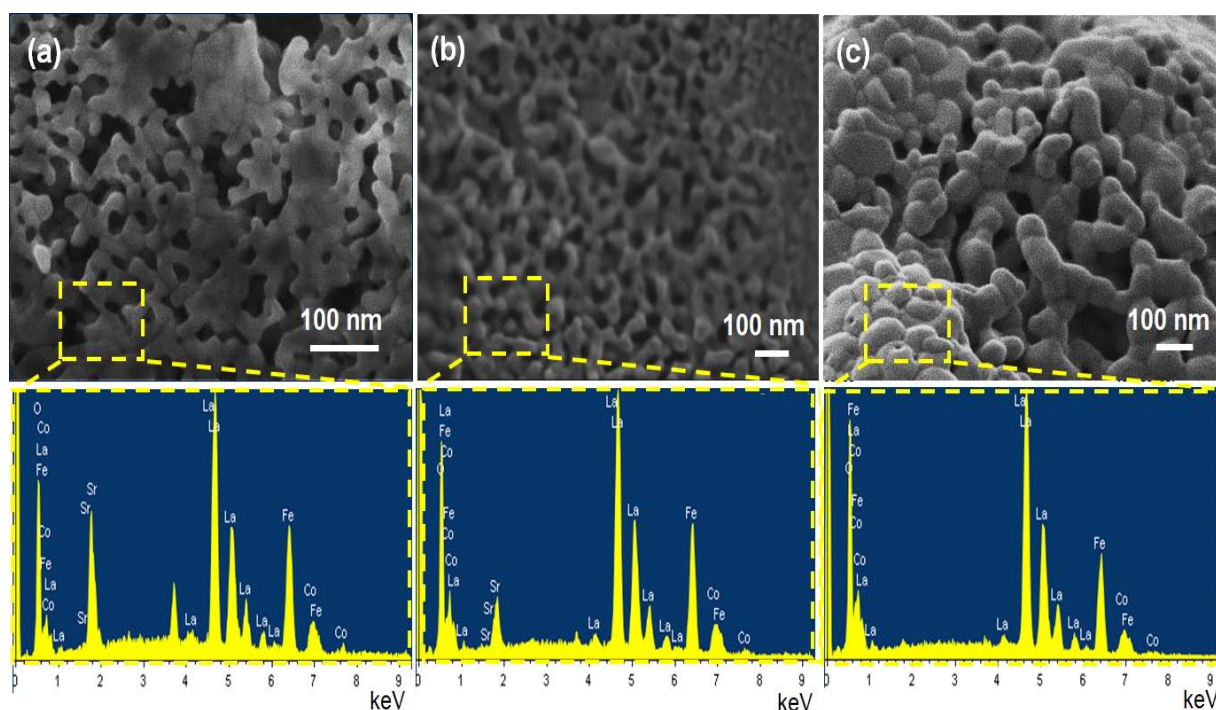


Figura 4.13. Espectros EDS de algunas muestras a) L60, b) L80 y c) L100 del grupo G2 de óxidos sintetizados.

Una vez realizados los análisis EDS de todas las muestras del grupo G2, se compararon los valores teóricos y reales, estos resultados se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Comparación de los valores de la composición teórica y real del grupo G2 de óxidos sintetizados.

	L60		L65		L70		L75		L80		L85		L90		L95		L100	
	%At. teórico	%At. real	%At. teórico	%At. real	%At. teórico	%At. real	%At. teórico	%At. real	%At. teórico	%At. real	%At. teórico	%At. real	%At. teórico	%At. real	%At. teórico	%At. real	%At. teórico	%At. real
La	12	12	13	12	14	13	15	14	16	15	17	16	18	17	19	18	20	19
Sr	8	7	7	7	6	5	5	4	4	3	3	3	2	2	1	1	0	0
Co	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	3
Fe	16	15	16	15	16	15	16	16	16	16	16	15	16	13	16	13	16	15
O	60	63	60	61	60	63	60	62	60	62	60	63	60	65	60	62	60	63

De la Tabla 4.5 se deduce que, en cuanto a composición química se refiere, el método de síntesis utilizado es confiable, ya que las composiciones químicas reales son similares a las composiciones químicas teóricas.

Con respecto al grupo G3 de óxidos sintetizados, de igual manera que con el grupo G1, la temperatura de depósito de 400 °C provocó que una gran cantidad de disolvente se depositara sobre la superficie del sustrato, y con la evaporación del disolvente después del tratamiento térmico a 750 °C, se obtengan películas con una gran cantidad de fisuras. Por esta razón, no se realizó un análisis más profundo del grupo G3 por microscopía electrónica de barrido.

En el cuarto grupo de óxidos sintetizados, G4, de igual manera que con el grupo G2, de temperatura de depósito de 450 °C provocó una mayor evaporación del disolvente, permitiendo que una mayor cantidad de sales precursoras secas reaccionaran pirolíticamente sobre la superficie del sustrato. El tratamiento térmico realizado a estas muestras, a 750 °C, provocó que las películas obtenidas fueran más porosas que las películas del grupo G2, Figura 4.14.

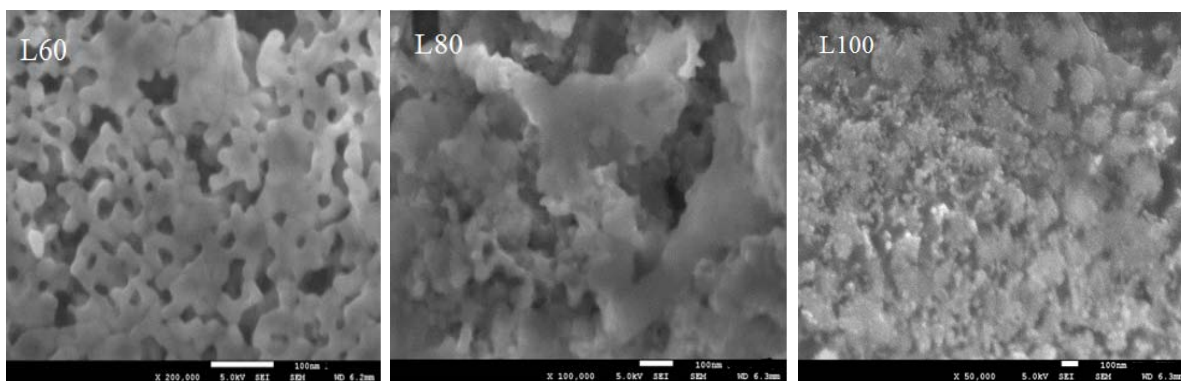


Figura 4.14. Micrografías de muestras del grupo G4, en la que se observa la porosidad en las películas después del tratamiento térmico.

Debe notarse, que las morfologías mostradas en la Figura 4.14 son, también, el prototipo de la morfología ideal que se desea obtener con este proceso de síntesis, películas altamente porosas y de tamaño de grano nanométrico. Asimismo, la porosidad mostrada por las imágenes de la Figura 4.14, no se presenta en la totalidad de la película, es decir, sólo algunas zonas aisladas presentan una alta porosidad mientras que otras son menos porosas y algunas otras regiones presentan fisuras, Figura 4.15.

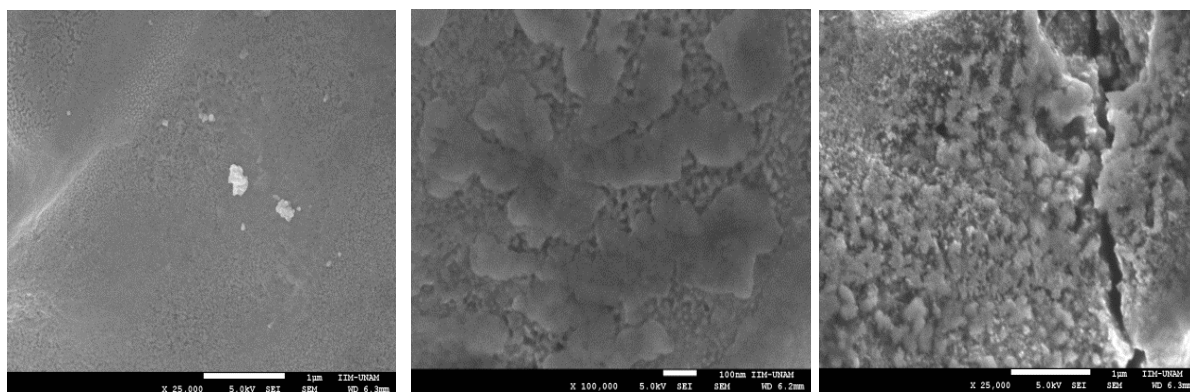


Figura 4.15. Variación morfológica de las películas G4.

Durante los 20 minutos de depósito para la síntesis las películas, se trató de que el aerosol cubriera toda la superficie del sustrato. La acción de mover la boquilla sobre la superficie del sustrato, provocó pequeñas diferencias en la distancia entre la boquilla y el sustrato, fluctuando

aproximadamente entre 1 y 2 centímetros. Dicha fluctuación, provocó que la cantidad de aerosol depositado sobre la superficie del sustrato, no fuera constante, obteniéndose así, al final del proceso de depósito, películas de espesor no uniforme, y zonas con diferentes concentraciones de disolvente, mismo que al evaporarse durante el tratamiento térmico, provoca la variación morfológica de las películas y en ocasiones fisuras.

Con respecto al electrodo anódico se deduce, de igual manera, que con los electrodos catódicos, que en lo que a estructura del material se refiere, el método de síntesis es factible y confiable ya que el difractograma correspondiente al ánodo presenta picos característicos de las fases NiO (óxido de níquel) y GDC (cerio dopado con gadolinio), pero en lo que a morfología se refiere, los parámetros de síntesis no son los adecuados ya que se obtiene una película con fisuras, Figura 4.16. Se debe tomar en cuenta que los precursores son distintos y que la cinética de la reacción pirolítica es distinta, por lo que se debe hacer toda una combinación de disolventes, concentración de precursores, temperaturas de depósito, etc.

Para poder remediar esta limitante, se ha iniciado el proceso de automatización del sistema de RPU utilizado, sin embargo en este trabajo no será posible incluir estos resultados.

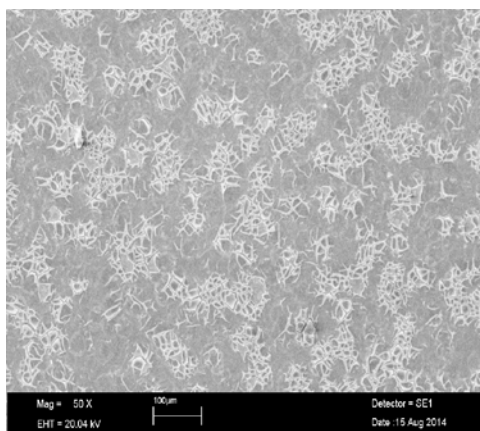


Figura 4.16. Morfología de la muestra Ni-GDC sintetizada.

4.3 Análisis morfológico mediante Microscopia de Fuerza Atómica

Las imágenes obtenidas mediante microscopia de fuerza atómica del grupo G1 de óxidos sintetizados, muestran de una manera clara que los granos que se observan en la superficie de las muestras, Figura 4.17, en realidad son aglomerados constituidos por partículas de tamaño nanométrico.

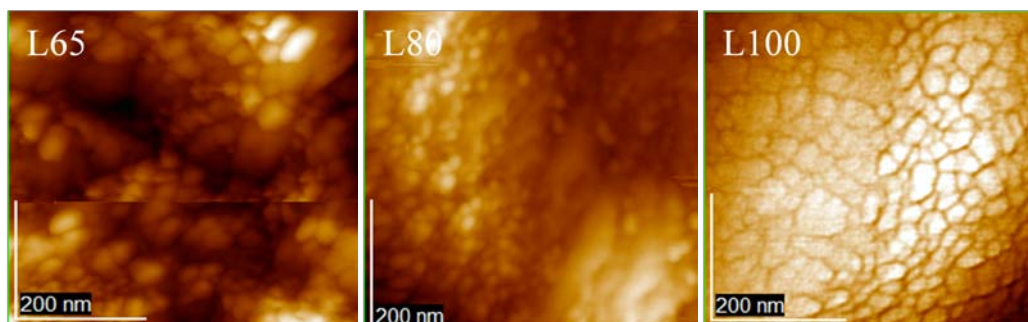


Figura 4.17. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de las muestras L65, L80 y L100 del grupo G1 de óxidos sintetizados.

La Figura 4.17 muestra que si se logró el objetivo de obtener películas con partículas nanométricas, con los parámetros de síntesis señalados: una temperatura de depósito de 400 °C y un tratamiento térmico de 500 °C.

Con respecto al grupo G2 de óxidos sintetizados, se observan también aglomerados formados por granos nanométricos, Figura 4.18. Al realizar una comparación de las imágenes mostradas en las Figuras 4.18 a 4.20, se podría inferir que en todas ellas se obtienen partículas nanométricas y que a mayor porcentaje de dopante, los aglomerados que constituyen la película son más porosos pero de igual manera que con el grupo G1 no hay una tendencia clara en el cambio morfológico de las películas con respecto a la composición química.

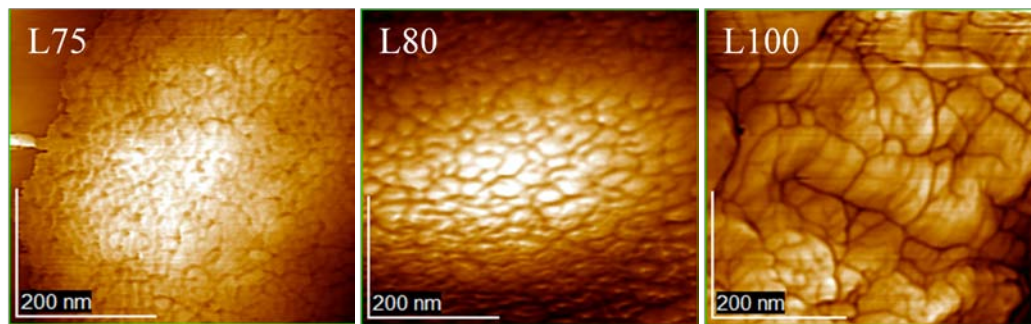


Figura 4.18. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de las muestras L75, L80 y L100 del grupo G2 de óxidos sintetizados.

En este trabajo, no se presentaron imágenes de microscopia electrónica de barrido del grupo G3 de óxidos, puesto que presentaban demasiadas fisuras, la Figura 4.19 muestra que los aglomerados presentes en las películas también están constituidos por granos de tamaño nanométrico.

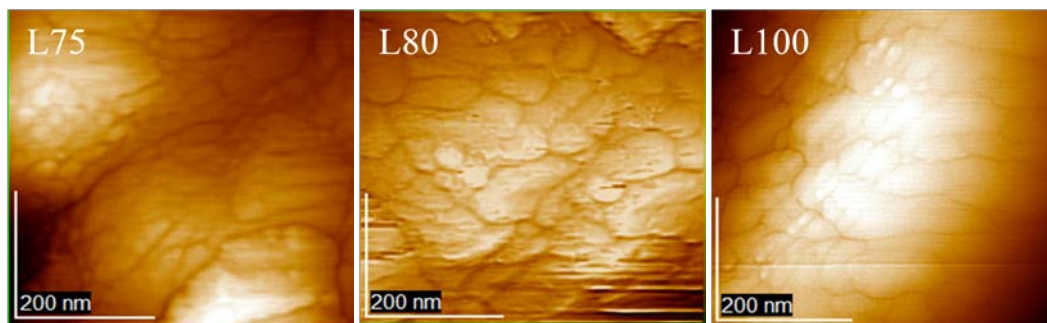


Figura 4.19. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de las muestras L75, L80 y L100 del grupo G3 de óxidos sintetizados.

Las imágenes de la Figura 4.20 muestran aglomerados de algunas muestras del grupo G4 de óxidos, e n donde t ambién s e obs erva que di chos aglomerados están formados por pa rículas nanométricas.

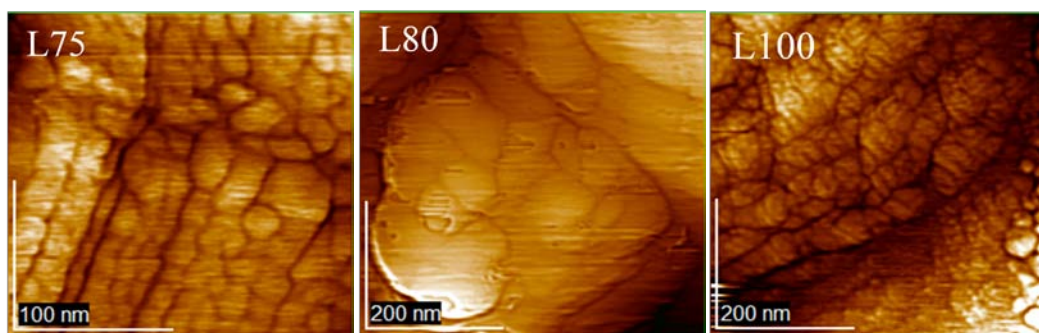


Figura 4.20. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de las muestras L75, L80 y L100 del grupo G4 de óxidos sintetizados.

Para los cuatro grupos de óxidos sintetizados, en todas las imágenes obtenidas por microscopia de fuerza atómica se observa la presencia de partículas nanométricas. Los tamaños de grano promedio se presentan en las Tablas 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 los cuales se obtuvieron mediante la medición de los granos observados en las Figuras 4.17, 4.18, 4.19 y 4.20, mientras que los valores obtenidos mediante la fórmula de Scherrer se obtuvieron sustituyendo el ancho del pico (200) mostrado en las Tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4

Tabla 4.6. Tamaños promedio de partículas (en nanómetros) del grupo G1 de óxidos.

Muestra Método	L60	L65	L70	L75	L80	L85	L90	L95	L100
MFA	30	21	31	31	32	35	21	35	28
Scherrer	17	17	17	19	20	19	19	21	18

Tabla 4.7. Tamaños promedio de partículas (en nanómetros) del grupo G2 de óxidos.

Muestra Método	L60	L65	L70	L75	L80	L85	L90	L95	L100
MFA	16	24	19	19	28	31	41	22	20
Scherrer	19	20	17	24	25	21	23	25	29

Tabla 4.8. Tamaños promedio de partículas (en nanómetros) del grupo G3 de óxidos.

Muestra Método	L60	L65	L70	L75	L80	L85	L90	L95	L100
MFA	22	28	66	24	19	46	35	28	29
Scherrer	17	18	20	21	21	22	22	21	19

Tabla 4.9. Tamaños promedio de partículas (en nanómetros) del grupo G4 de óxidos.

Muestra Método	L60	L65	L70	L75	L80	L85	L90	L95	L100
MFA	24	33	62	22	49	33	42	19	20
Scherrer	17	17	19	18	21	21	21	21	20

4.4 Propiedades de transporte mediante Espectroscopia de Impedancias (EI).

Ya que los valores obtenidos, mediante medidas *dc* (corriente directa), contienen la información de todos los componentes involucrados en el proceso de conducción que tiene lugar en la muestra, no se pueden distinguir las respuestas características de cada región del sistema policristalino de prueba; por ejemplo, granos, fronteras de grano, segundas fases, capas superficiales, interfaces electrodo-electrolito o reacciones electroquímicas, por esto se utilizan medidas *ac* (corriente alterna), para diferenciar la contribución de cada región del sistema al proceso de conducción total.

En la Figura 4.21, se muestran todos los diagramas de impedancias de las muestras correspondientes al grupo G2 de óxidos sintetizados.

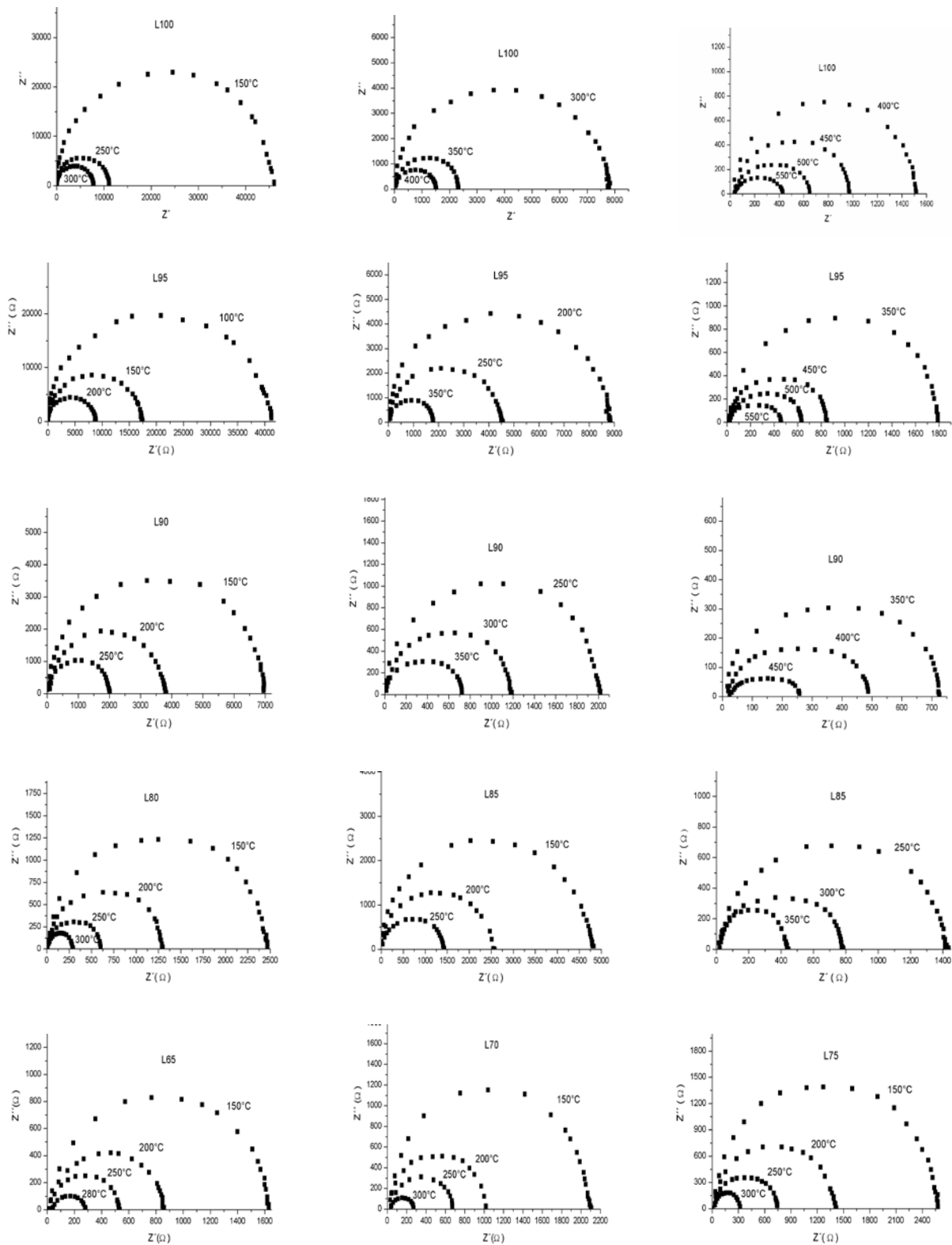


Figura 4.21. Diagramas de impedancia para las muestras del grupo G2.

De la Figura 4.21 se observa, que para todas las composiciones, el valor de la resistividad disminuye conforme el porcentaje de dopante Sr^{2+} y la temperatura aumentan. Esto se debe a que, como se ha mencionado, la sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} provoca vacancias de oxígeno, las cuales se incrementan con el aumento de dopaje en la estructura, asimismo hay una mayor relación de oxidación de los elementos B de la perovskita provocando a sí una mayor conductividad de l material. Las frecuencias de cada punto de los diagramas, se muestran en la Figura 4.24.

No todas las muestras se caracterizaron en el mismo intervalo de temperatura; las muestras L100 y L95 se caracterizaron en un intervalo de $150^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$, la muestra L90 $150^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$, L85 $150^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$, L80, L75 y L70 $150^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$, L65 y L60 $150^{\circ}\text{C} - 280^{\circ}\text{C}$. La diferencia en la temperatura máxima de caracterización es debido a que por encima de esta temperatura ya no se obtuvo respuesta de impedancia de la muestra correspondiente.

Normalmente en este tipo de materiales, los diagramas de impedancias que se obtienen muestran de manera clara dos semicírculos que representan las contribuciones del grano y de la frontera de grano a las propiedades de transporte de la muestra. Se debe tomar en cuenta que los materiales analizados en esos trabajos, las muestras se preparan en forma de pastilla altamente densificada, en otros casos, las películas de ligadas porosas son depositadas sobre electrolitos altamente densificados en forma de pastilla, en ambos casos para obtener una buena respuesta del equipo de medición. En este trabajo, las mediciones de impedancias se realizaron sobre películas porosas depositadas sobre sustratos de vidrio, motivo por el cual, no se obtiene la misma respuesta del equipo a la hora de la medición; un ejemplo de esto, es que conforme aumentaba la temperatura de medición, algunas muestras dejaron de dar respuesta de impedancia; de cualquier manera, los valores de la capacitancia asociados a los semicírculos obtenidos de todas las mediciones, son del orden de $\approx 10^{-12}$ Faradios, lo que nos lleva a concluir que el proceso principal de transporte se lleva a cabo en los granos del material.

Por otro lado, se observa cierta asimetría en los semicírculos (o arcos) de impedancias. En realidad hay una superposición de mecanismos de conducción involucrados, a bajas frecuencias se lleva a cabo un proceso mientras que a altas frecuencias se lleva a cabo otro proceso, por lo tanto, es posible indicar que no sólo la conductividad en el grano está involucrada en el proceso global de conductividad de la muestra, característico del arco correspondiente a altas frecuencias, sino que también es posible que el arco presente a más bajas frecuencias es también relacionado a l a

conductividad en la frontera de grano, o también a la reacción de intercambio de oxígeno en la superficie de la muestra.

La Figura 4.22, muestra que a una misma temperatura (250 °C) la resistividad disminuye conforme la cantidad de dopante aumenta, lo que concuerda con lo ya mencionado, pues a mayor cantidad de dopante, mayor será el desbalance de cargas en el material, y por lo tanto, mayor será la cantidad de vacancias (Vö) generadas y mayor será la cantidad de elementos B que se oxiden con el objetivo de alcanzar la electroneutralidad del óxido. Asimismo se muestra el circuito equivalente que muestra el proceso de transferencia y almacenamiento de carga que se lleva a cabo de manera paralela en la muestra.

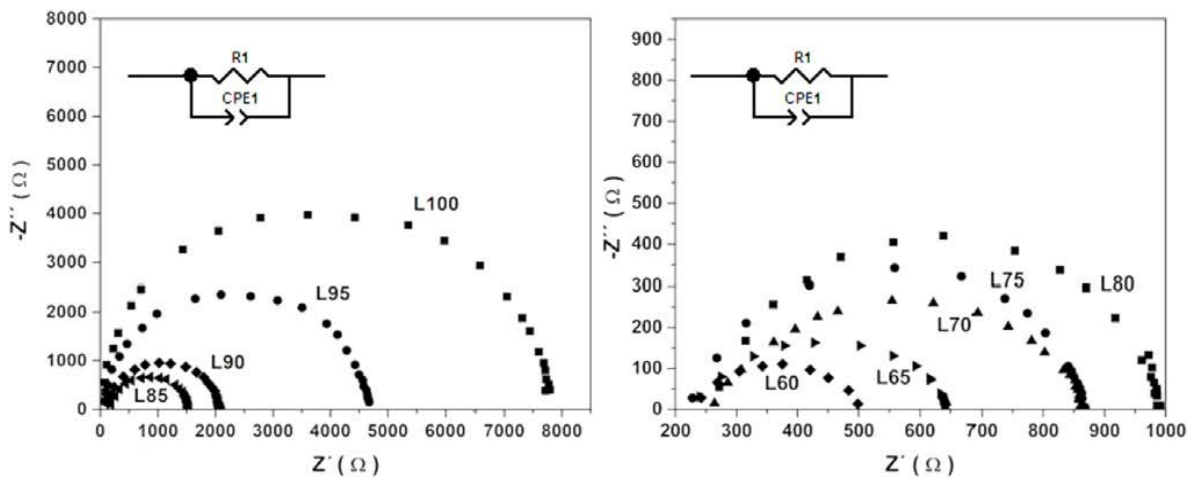


Figura 4.22. Diagramas de Impedancia a 250 °C del segundo grupo de óxidos sintetizados. La resistividad disminuye con respecto al aumento en el contenido de dopante.

Los valores de la conductividad de cada muestra, se muestran en la Figura 4.23, y se obtuvieron de la expresión^[2]:

$$\sigma = \frac{d}{Rtl}$$

donde d es la distancia que separa los electrodos paralelos de oro, R la resistividad de cada muestra (obtenida de los diagramas de la Figura 4.21), t el espesor promedio de la película y l la longitud de los electrodos de oro. En [3] se muestra un esquema de los electrodos sobre la película delgada.

En la Figura 4.23 se observa que en cada composición, la conductividad aumenta conforme aumenta la temperatura, así como también, a una misma temperatura, la conductividad aumenta conforme aumenta el porcentaje de dopante.

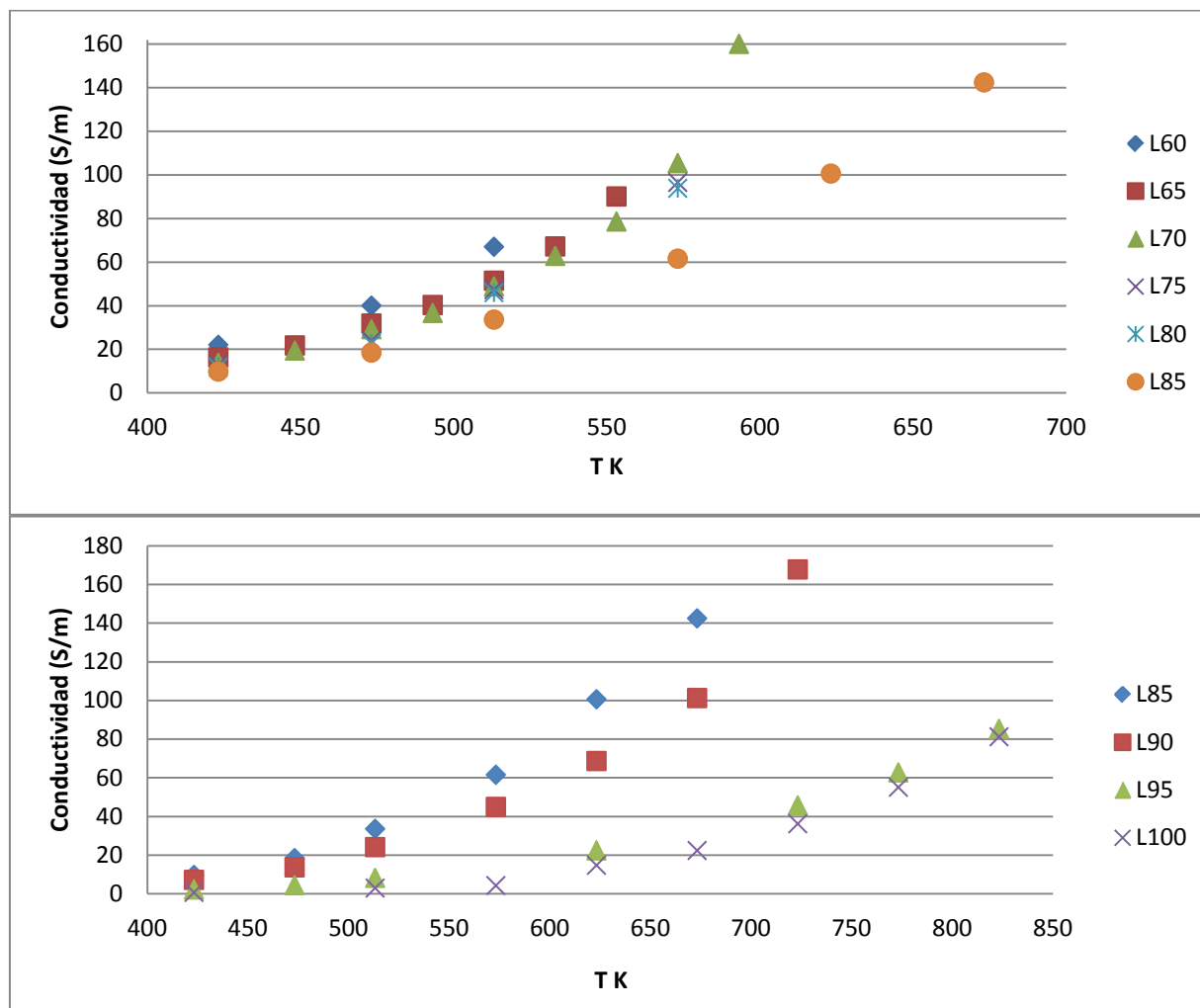


Figura 4.23. Conductividad del grupo G2, en función de la temperatura.

Las gráficas de conductividad nos muestran la conductividad total de las muestras, es decir, la conductividad electrónica, la conductividad iónica del oxígeno, así como también la conductividad tipo *p* de las vacancias.

Como se mencionó anteriormente, las conductividades de las muestras aumentan conforme el dopaje de estroncio aumenta, concordando así con la teoría de que a mayor porcentaje de estroncio, se generará una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, así como también aumenta el proceso de

oxidación de los elementos B de la perovskita hasta alcanzar la mayor electroneutralidad de la fase LSCF. La conductividad también aumenta con respecto al aumento de la temperatura, esto es debido a que, a mayor temperatura, la cantidad de vacancias de oxígeno aumenta en el material, y simultáneamente, una mayor cantidad de elementos B se oxidan. Esto se refleja también en las energías de activación de las muestras, ya que a mayor porcentaje de dopante, la energía de activación disminuye, lo que quiere decir que el electrodo es más electrocatalítico con respecto a la reacción de reducción del oxígeno.

Los valores de conductividad para las muestras del grupo G2, se muestran en la Tabla 4.10 y en la Tabla 4.11. en [4] y [5] se reportan valores similares.

Tabla 4.10. Valores de la conductividad para el grupo G2 de óxidos sintetizados.

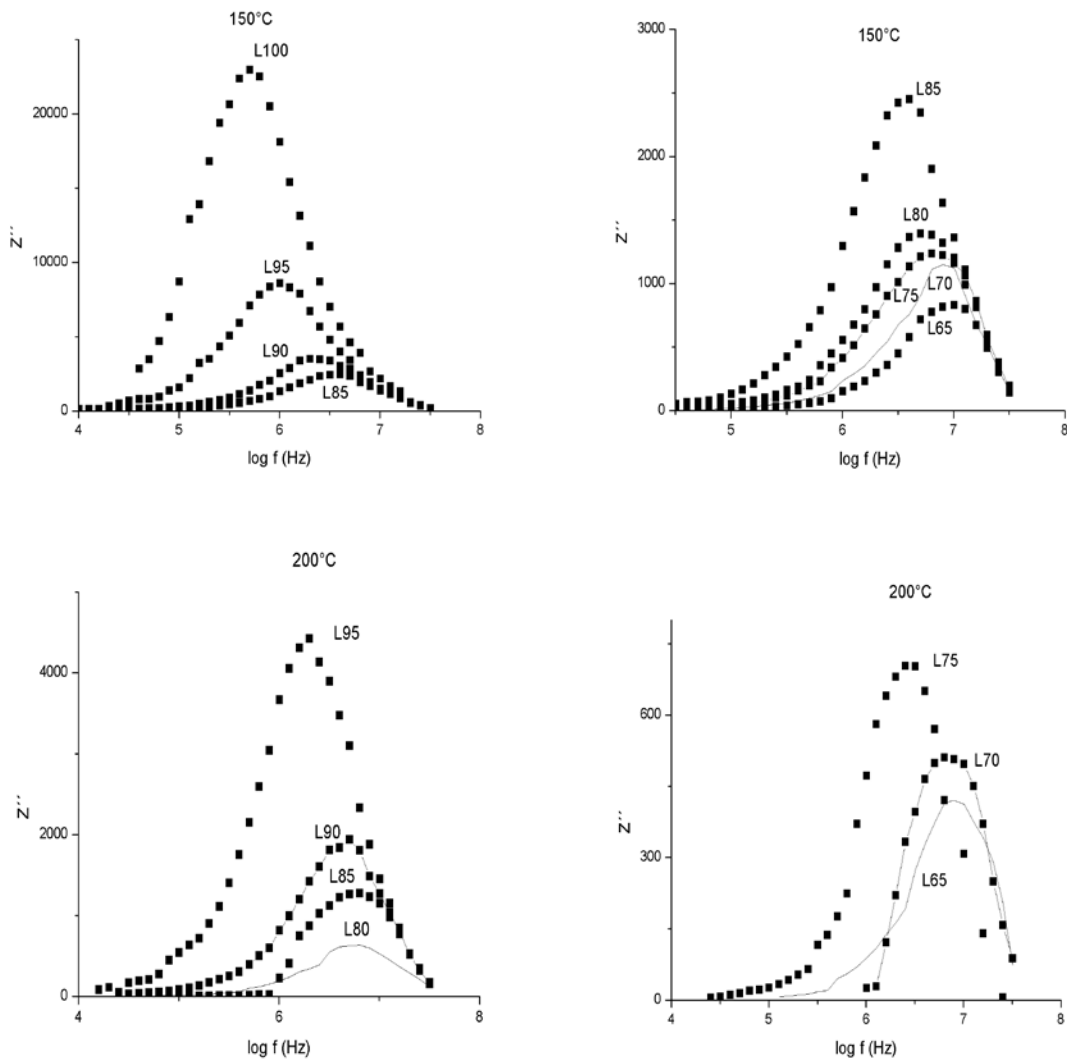
T (K)	σ (S/m)								
	L60	L65	L70	L75	L80	L85	L90	L95	L100
823.15 K								85.27	81.17
773.15 K								62.74	55.06
723.15 K							167.68	45.70	36.20
673.15 K						142.38	101.19		22.38
623.15 K						100.50	68.64	22.43	14.73
573.15 K			105.37	96.50	93.80	61.52	44.91		4.25
523.15 K	67.14	51.40	48.82	47.33	45.90	33.57	24.12	8.22	2.96
473.15 K	40	31.78	29.21	23.85	22.60	18.45	13.67	4.44	
423.15 K	22.44	16.24	13.75	12.82	11.73	9.73	7.18	2.22	0.76

Tabla 4.11. Valores de conductividad obtenidos a 250 °C.

Muestra	L60	L65	L70	L75	L80	L85	L90	L95	L100
(S/m)	67.1	51.4	48.8	47.3	45.9	33.5	24.1	8.2	4.2

Como parte complementaria a los diagramas de impedancias mostrados en las Figuras 4.21 y 4.22, se muestran las gráficas de $\log f$ (Hz) vs parte imaginaria de la impedancia compleja Z'' , Figura 4.24, con el objetivo de mostrar de una manera más clara las asimetrías mostradas en los

semicírculos de impedancias. Dichas gráficas nos muestran que el proceso principal en la conductividad de las muestras es la difusión de cargas a través del grano, ya que los picos principales se presentan a altas frecuencias. Cada pico en las gráficas $\log f$ vs Z'' corresponde a un arco en las gráficas Z' vs $-Z''$. Se observa también que a menores frecuencias ($\log f \approx 4.5-6$) algunas gráficas presentan asimetrías, lo que corrobora la presencia de otros procesos que están involucrados en la conducción del material, muy probablemente sea el mecanismo de conducción en la frontera de grano. Se observa también que a mayores porcentajes de dopante, el pico disminuye y se desplaza hacia la derecha, lo que implica una menor resistividad y una mayor difusión de cargas en el grano del material.



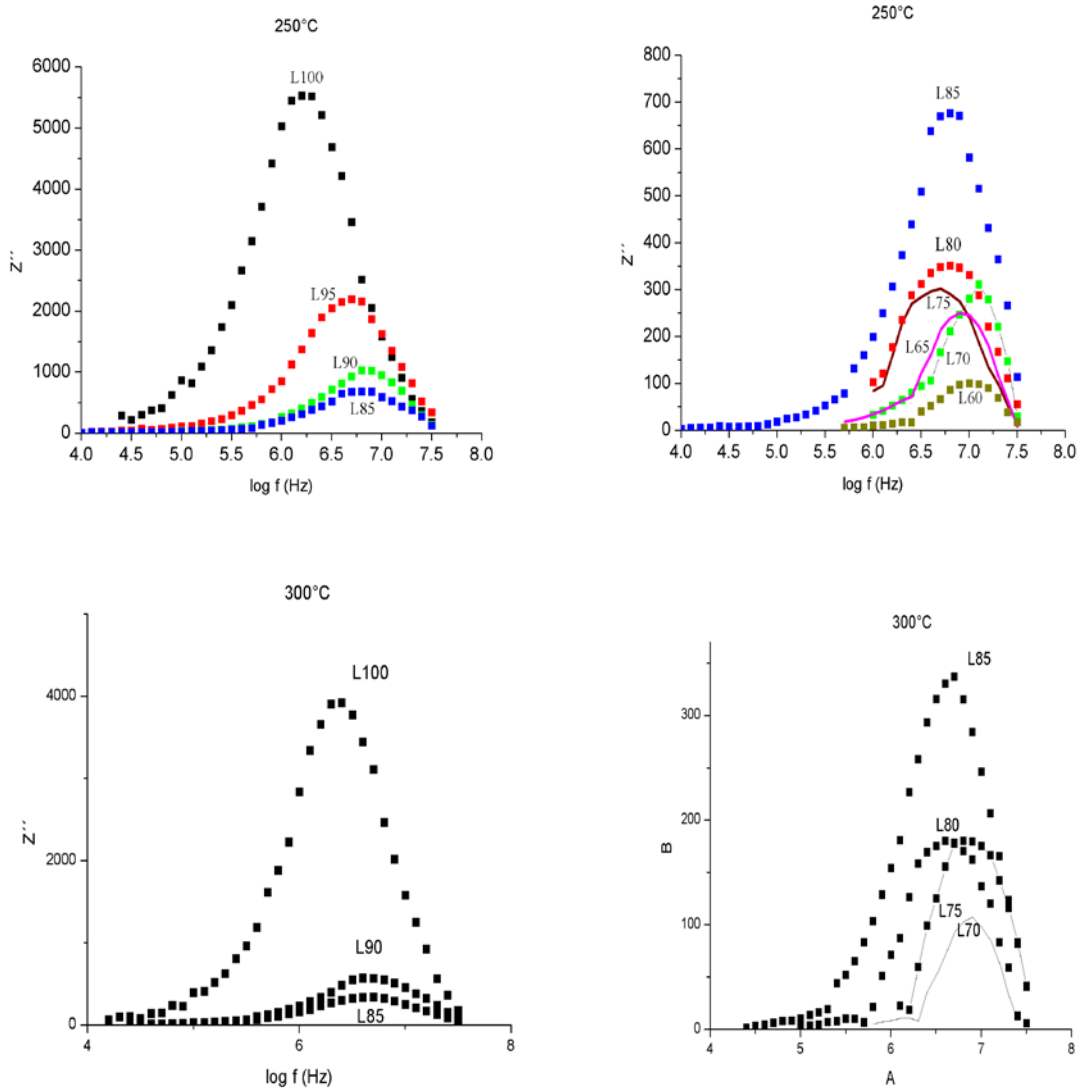


Figura 4.24. gráficas $\log f$ vs Z'' mostrando asimetrías a valores de $\log f \approx 4.5-6$.

La conductividad, en función de la temperatura, puede ser expresada por medio de la ecuación de Arrhenius^[2].

$$\sigma T = (A / kT) \exp(-E_a / kT)$$

donde E_a es la energía de activación para la migración iónica, A es una constante del material que contiene la concentración de portadores de carga, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura en Kelvin.

De la gráfica $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$, Figura 4.25, y de la tabla 4.12, se observa que los valores de la energía de activación a 250 °C obtenidos para cada concentración, tienden a disminuir conforme aumenta la cantidad de dopante (Sr^{2+}). Esto implica que la muestra es más conductora en tanto que la cantidad de dopante Sr^{2+} aumenta.

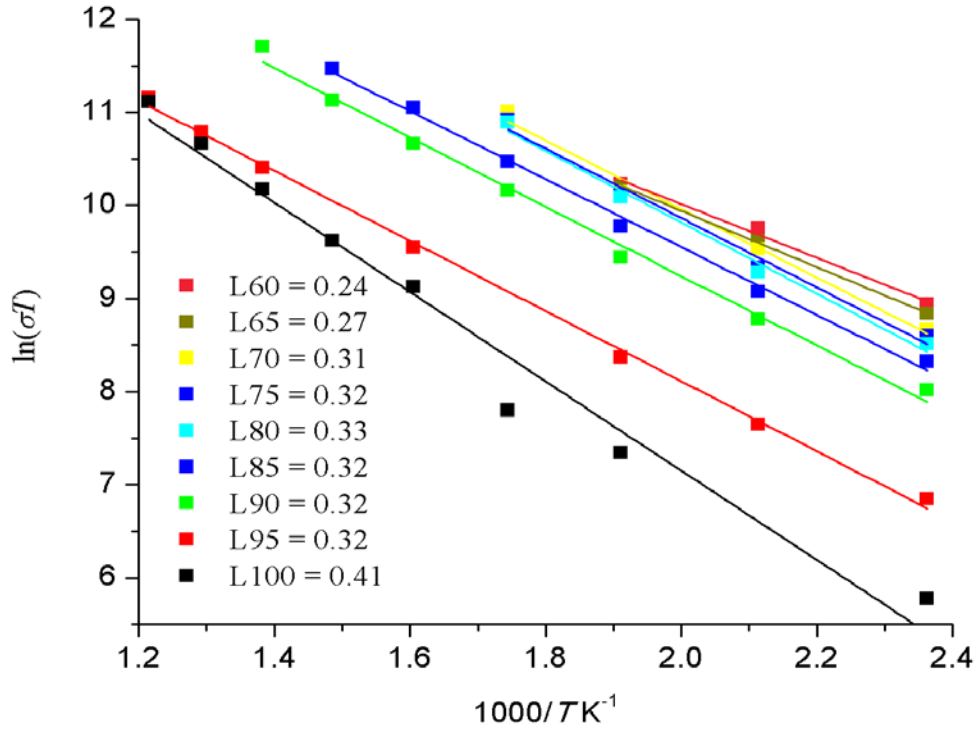


Figura 4.25. Energías de activación de las muestras analizadas

Tabla 4.12. Energías de activación de las muestras del grupo G2.

Muestra	L60	L65	L70	L75	L80	L85	L90	L95	L100
Energía de activación (eV)	0.24	0.27	0.31	0.32	0.33	0.32	0.32	0.32	0.41

Valores similares de energías de activación se reportan en [4] y [5].

Referencias

- [1] Jing-Chiang Chen, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1674-1682.
- [2] G. Abbas, R. Raza, *Int. J. Energy Res.* (2013) DOI: 10.1002/er.3090
- [3] A. Ramirez-Duverger, *Solid State Ionics* 96 (1997) 89-93
- [4] Lubini, Chinarro, Moreno, *J. Phys. Chem C* 120 (2015) 64-69.
- [5] L.W.Tai, M.M. Nasrallah, *Solid State Ionics* 76 (1995) 273-283.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Las celdas de combustible de óxidos sólidos son una interesante alternativa para la generación de energía eléctrica amigable con el medio ambiente. Los inconvenientes de estos dispositivos son su alta temperatura de operación y su poca durabilidad. Esto nos obliga a proponer o crear metodologías que nos permitan ensamblar o manufacturar celdas de combustible más eficientes que sean económicamente atractivas para su comercialización.

El objetivo de este proyecto es proponer una metodología sencilla y barata para sintetizar materiales en forma de película delgada, porosa y altamente catalíticos, que sean aplicables a celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia. El método de rocío pirolítico ultrasónico, nos permite sintetizar materiales con las características anteriormente mencionadas, ya que no requiere de equipamiento caro para su funcionamiento.

Debemos destacar que este método presenta ciertas desventajas con respecto a las propiedades morfológicas obtenidas en las películas depositadas, debido a que el sistema utilizado, fabricado en el laboratorio NUMACEN (nuevos materiales cerámicos nanoestructurados), se encuentra en una primera etapa. El hecho de que en el proceso de depósito no se conserve una distancia constante entre la boquilla de salida del aerosol y la superficie del sustrato, provoca una acumulación no homogénea de disolvente sobre la superficie del sustrato de manera que, después del tratamiento térmico, no se observa una película totalmente porosa, sino que se encuentran también zonas densas y en algunas muestras se presentan fisuras.

Si bien es cierto, que en los cuatro grupos de óxidos sintetizados, se alcanza el objetivo de obtener películas porosas constituidas por granos nanométricos, como lo muestran las imágenes de microscopía de fuerza atómica, el hecho de que los grupos G1, G3 y G4 presenten fisuras, no las hace aptas para realizarles la prueba de transporte. Determinándose así que las mejores condiciones de síntesis son las correspondientes al segundo grupo de óxidos sintetizados G2, ya que con estas condiciones se obtiene una película delgada porosa, de tamaño de grano nanométrico y libre de fisuras. Debido a esto solamente al grupo G2 se le caracterizó más a profundidad, es decir, se

utilizaron muestras de este grupo para los análisis de DRX por 12 horas para la determinación de la fase ortorrómbica, así como los análisis de impedancias solamente se le realizaron a este grupo.

Al final de todo el proceso de síntesis y de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y de transporte realizadas a todas las películas depositadas, podemos concluir que el método de rocío pirolítico ultrasónico es factible para obtener materiales cerámicos nanoestructurados en forma de película delgada que pueden ser aplicados como electrodos en celdas de combustible de óxidos sólidos.

Apéndice A

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda entre 0.1 y 100 \AA , de alta energía, que se generan por medio de la aplicación de un voltaje entre un filamento catódico de tungsteno y una placa metálica anódica que puede ser de cobre, cobalto, molibdeno o a algún otro material adecuado. Un alto voltaje, entre 30 y 40 kV acelera los electrones hacia la placa anódica provocando que electrones de capas internas de átomos de la placa metálica experimenten transiciones hacia niveles excitados que, después de intervalos del orden de 10^{-8} s , regresen a su estado base y, como consecuencia, la energía adicional sea emitida en forma de fotones, rayos X, con una longitud de onda del orden de Ångströms.

Debido a su naturaleza ondulatoria, los rayos X experimentan el fenómeno de difracción, el cual consiste en la dispersión de un frente de onda cuando éste encuentra un obstáculo, Figura A1. Cuando las ondas interfieren entre sí superponiéndose y provocando interferencias constructivas y destructivas dan como resultado un patrón de difracción. Es posible observar el fenómeno de difracción en un sólido cristalino debido a que las distancias interplanares son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación incidente ^[1].

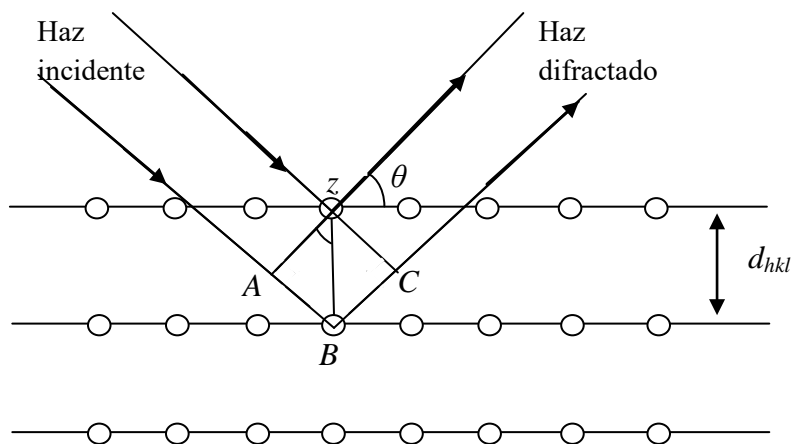


Figura A1. Fenómeno de difracción, al incidir rayos X sobre un sólido cristalino.

La condición para que ocurra interferencia constructiva se describe en la siguiente expresión

$$n \lambda = 2d \sin \theta . \quad (\text{A1})$$

A la ecuación A1 se le conoce como la Ley de Bragg, donde d es la distancia entre dos planos sucesivos en el cristal, θ el ángulo de incidencia del haz, λ la longitud de onda de la radiación incidente y n el orden de reflexión. La difracción producida por una estructura cristalina cumple con la Ley de Bragg, la cual considera a este fenómeno como una reflexión pura en los planos paralelos de un cristal perfecto. El ángulo bajo el cual se difracta un haz depende principalmente de la estructura del cristal y de la longitud de onda de la radiación que se utiliza.

Ventajas de la técnica

- Es una técnica no destructiva, rápida, confiable y sencilla.

Desventajas de la técnica

- No nos permite realizar análisis por elementos.

No identifica fases en la muestra que se encuentren en una cantidad menor al 3%.

Apéndice B

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones inicialmente generado por un filamento metálico, comúnmente de tungsteno, conocido como emisora termiónica. Dicho filamento es calentado con el fin de alcanzar el valor de la función de trabajo y así arrancar electrones de la superficie del metal. Actualmente son más comunes los equipos MEB de emisión de campo. Una vez desprendidos del filamento, los electrones son acelerados por medio de una diferencia de potencial entre 2 y 40 kV, produciéndose así el haz de electrones requerido para interactuar con la muestra.

Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras dieléctricas. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas ya que éstas, en general, no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la radiación con una longitud de onda menor para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes magnéticas (condensadora y objetiva) para tener así una buena resolución. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea, Figura B1.

Una vez que el haz de electrones interactúa con la muestra se genera una serie de diferentes radiaciones, entre ellas electrones secundarios y retrodispersos son expulsados de la muestra los cuales son registrados por detectores que convierten la señal en una imagen que es presentada en una pantalla de TV. Cuando el haz impacta la muestra también se generan transiciones energéticas entre los electrones de la muestra que provocan la emisión de fotones (rayos X) con energías características de cada elemento presente. Para registrar los fotones emitidos se utiliza un detector de rayos X con el fin de hacer un análisis de la composición por elementos de la muestra o espectroscopia de dispersión de energía (*EDS*, por sus siglas en inglés).

Los electrones secundarios son producto de una colisión inelástica en la cual se transfiere energía del haz primario a un electrón del átomo y tienen una energía típica menor a 50 eV. Con los electrones secundarios es posible determinar el tamaño y forma de las partículas y realizar así un estudio de la morfología superficial de la muestra.

Los electrones retrodispersos son producto de colisiones elásticas del haz primario con los átomos de la muestra, es decir, son electrones del haz primario que rebotan. Tienen una energía cercana al 80% o más de la energía original del haz primario de electrones. La intensidad de la señal de los electrones retrodispersos, depende del número atómico del elemento que contenga la muestra analizada (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir regiones de un material con diferente composición química. Las zonas que contengan elementos de menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que contengan elementos con mayor número atómico ^[2,3].

Ventajas de la técnica

- Se obtienen imágenes con una muy buena resolución (≈ 10 nm).
- Se obtiene un mayor número de señales, por lo tanto se obtiene mayor información de la muestra.
- Se obtienen imágenes con detalles profundos de la superficie de la muestra, 3D.

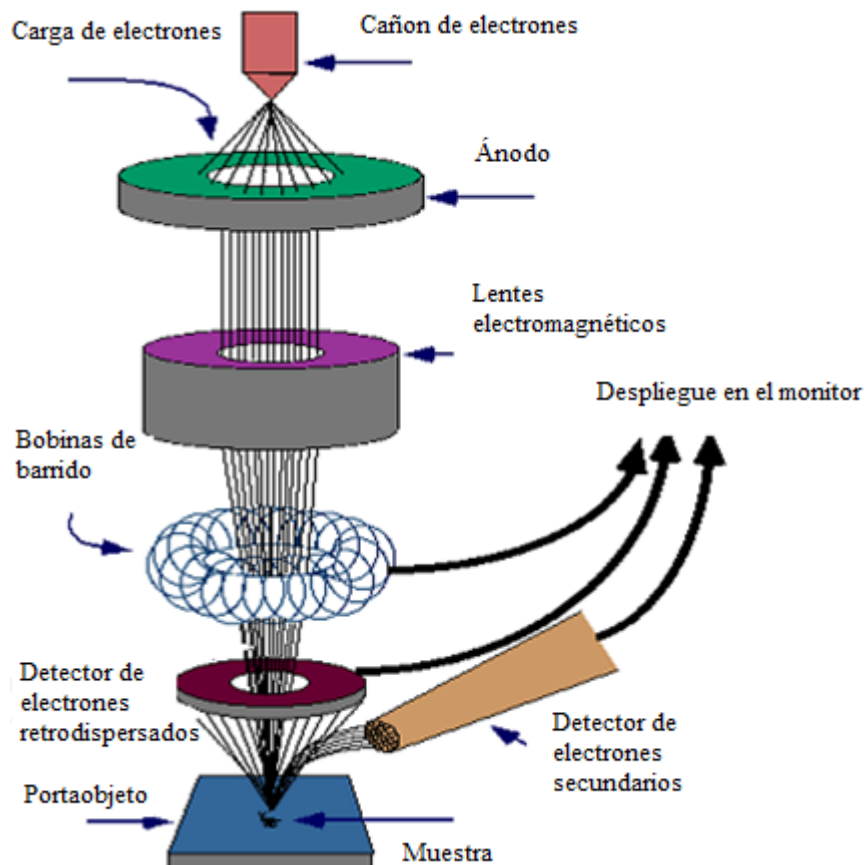


Figura B1. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Desventajas de la técnica

- Es muy importante que haya un buen sistema de vacío, ya que si está rodeado por aire el filamento se quemaría.
- Se debe producir un haz coherente. Se debe tomar en cuenta que la trayectoria libre media de los electrones a presión atmosférica es de 1 cm, mientras que a 10^{-6} Torr pueden viajar casi 6.5 m. Si la columna estuviera llena de aire, los electrones se colapsarían con las moléculas de gas y nunca alcanzarían la muestra.
- Si las moléculas de gas reaccionaran con la muestra se podrían formar diferentes compuestos y se condensarían sobre la muestra. Esto podría modificar la composición química de la muestra.

Apéndice C

Esta técnica se basa en el uso de algunos dispositivos electrónicos tales como transductores piezoeléctricos (también conocidos como escáneres piezoeléctricos), transductores de fuerza (sensores de fuerza) y controles de retroalimentación. Básicamente, el transductor piezoeléctrico mueve la punta sobre la superficie de la muestra; el transductor de fuerza, detecta la fuerza entre la punta y la superficie y el control de retroalimentación envía la señal al transductor de fuerza en el piezoeléctrico, para mantener una fuerza fija entre la punta y la muestra.

Una punta aguda, generalmente de silicio o Si_3N_4 , es colocada en el vértice de un cantiléver, el cual se monta sobre un cristal piezoeléctrico con el propósito de que la punta se pueda mover sobre la muestra. Cuando la punta realiza el barrido sobre la superficie de la muestra, la deflexión del cantiléver es monitoreada por medio del cambio de la trayectoria de un haz de luz láser que es reflejado de la parte superior del cantiléver, y que es registrado por un fotodetector, Figura C1. Mientras que la punta esté en contacto con la superficie de la muestra por el movimiento del cristal piezoeléctrico, su deflexión será monitoreada y utilizada para calcular las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra.

El microscopio de fuerza atómica tiene tres modos de operación:

Modo contacto. En el modo contacto, la interacción punta-muestra ocurre en el régimen repulsivo. Hay dos variaciones en esta técnica: fuerza constante y fuerza variable. Bajo el modo de fuerza constante, se utiliza un mecanismo de retroalimentación para mantener la deflexión y por lo tanto la fuerza del cantiléver constante. En tanto el cantiléver es deflectado, la altura-Z es alterada para causar un retorno a la deflexión original o “punto de referencia”. El cambio en la posición-Z es monitoreado, y esta información es usada para crear una imagen topográfica de la superficie de la muestra como una función de la posición X, Y. Para modo de fuerza variable los mecanismos de retroalimentación son apagados de manera que la altura-Z permanece constante y la deflexión es monitoreada para producir una imagen topográfica. Este modo solamente puede ser usado con muestras que son relativamente suaves y con pocos defectos superficiales, pero para superficies para las cuales es aplicable, este método proporciona imágenes con mayor resolución que las proporcionadas por el modo de fuerza constante.

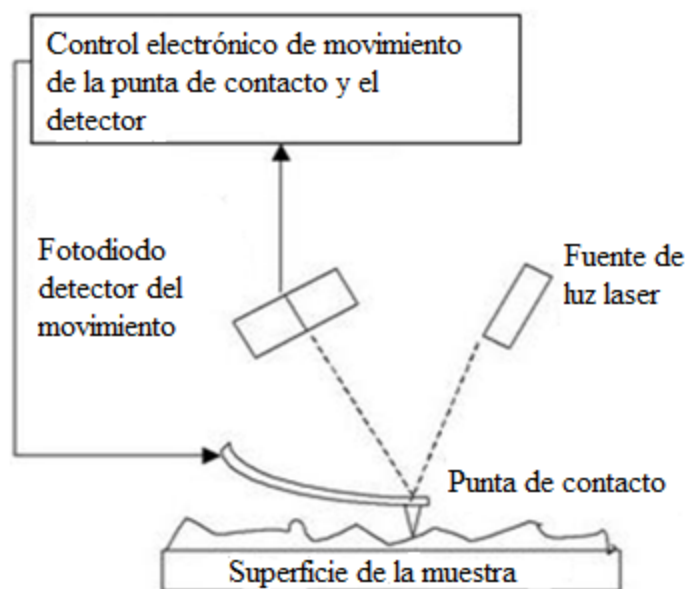


Figura C1. Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.

Modo de contacto intermitente (*tapping*). En este modo, el cantiléver oscila a un valor cercano a su frecuencia de resonancia. Cuando las oscilaciones suceden cerca de la superficie de la muestra, la punta repeatedly se conecta y se desconecta con la superficie, restringiendo la amplitud de la oscilación. Mientras la superficie sea escaneada, la amplitud oscilatoria del soporte de la punta (*cantilever*) cambiará en tanto encuentre diferentes topografías. Se puede obtener una imagen de la topografía de la superficie de una manera similar que con el modo contacto, usando un mecanismo de retroalimentación para alterar la altura-Z del cristal piezoeléctrico y mantener una amplitud constante. De esta manera, mientras que la punta sea escaneada a través de la superficie, las fuerzas laterales son considerablemente reducidas comparadas con el modo contacto.

En tanto que superficies con diferentes propiedades mecánicas y adhesivas sean escaneadas, la frecuencia de oscilación cambiará, causando un cambio en la señal de fase entre la frecuencia de conducción y la frecuencia con la cual el cantiléver está oscilando. Este fenómeno ha sido usado para producir imágenes de fase junto a imágenes topográficas, las cuales muestran cambios en las propiedades del material cuando se analiza la superficie de éste.

Sin embargo, mientras que los datos cualitativos proporcionados por las imágenes de fase son útiles, es difícil extraer información cuantitativa de éstas, debido a que esta información es un resultado complejo de parámetros incluyendo adhesión, velocidad de barrido, fuerza de carga, topografía y, especialmente, propiedades elásticas de la muestra y la punta.

Modo de no contacto. En el modo de no contacto, el cantiléver nuevamente oscila como en el modo de contacto intermitente, pero a un amplitud menor. Cuando la punta se aproxima a la muestra, ocurren interacciones de largo alcance tales como fuerzas electrostáticas y de Van der Waals entre la punta y la muestra. Esto provoca un cambio detectable en la frecuencia de las oscilaciones de la *cantilever*. La detección del cambio de fase entre las frecuencias conductora y oscilante, permite que sea ajustada la posición-Z del cantiléver para permitir a éste permanecer fuera de contacto con la superficie por la operación de un ciclo de retroalimentación. Debido a que la punta no hace contacto con la superficie en el modo repulsivo, el área de interacción entre la punta y la superficie es minimizada permitiendo potencialmente una mayor resolución de superficie. Como un resultado, en este modo, la imagen está en mejores condiciones para alcanzar la resolución atómica ^[4,5].

Ventajas de la técnica

- Se pueden analizar una gran diversidad de muestras.
- No requiere de sistemas de vacío.
- Tiene resolución atómica.

Desventajas de la técnica

- No se puede analizar la porosidad de la muestra.
- Solamente se obtiene información de la morfología superficial de la muestra.

Apéndice D

Con el fin de identificar y analizar la contribución de cada región del sistema al resultado total, es esencial contar con técnicas que permitan separar las partes que componen el todo. En este sentido, las medidas en corriente alterna (*ac*, por sus siglas en inglés) explotan su capacidad de barrer en un dominio amplio de frecuencias permitiendo una excitación independiente de fenómenos con tiempos de relajación diferentes. Esta técnica permite separar procesos lentos, como reacciones químicas ($\tau \sim 0.01-1$ s), de procesos más rápidos como fenómenos de conducción iónica ($\tau \sim 10^{-4}-10^{-6}$ s). Tomando en cuenta que hay un tiempo característico para cada proceso y que la espectroscopia de impedancias (*Impedance Spectroscopy*, *IS*) tiene la capacidad de separar las diferentes contribuciones a la impedancia en el dominio de frecuencias, esta técnica es valiosísima para el estudio de las propiedades de transporte de los materiales sintetizados en este trabajo.

Los diferentes procesos implicados pueden ser analizados mediante la aplicación de una señal dependiente del tiempo, típicamente sinusoidal, de la forma:

$$E(t) = E_0 \text{sen}(\omega t) = E_0 \exp(i\omega t). \quad (\text{D1})$$

La corriente obtenida al aplicar dicho voltaje normalmente presenta una cierta diferencia de fase φ respecto a $E(t)$, Figura D1, dada por la ecuación D2:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) = I_0 \exp(i\varphi) \exp(i\omega t). \quad (\text{D2})$$

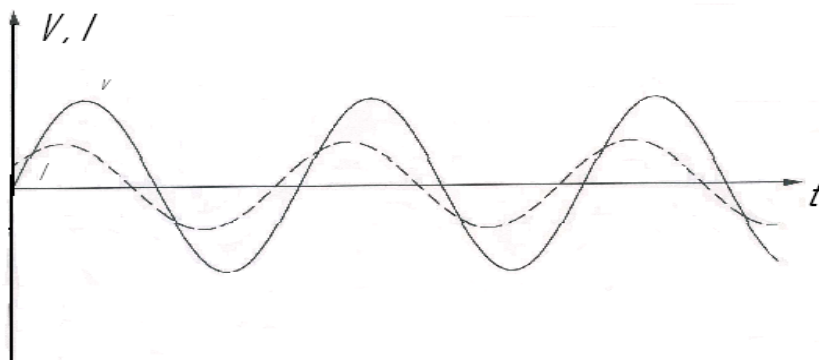


Figura D1. Corriente y voltaje dependientes del tiempo.

De esta manera, es posible definir la impedancia mediante la combinación de las ecuaciones D1 y D2, para obtener

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} \exp(i\varphi). \quad (\text{D3})$$

Expresión que denota la impedancia como la resistencia al flujo de carga en el sistema.

La impedancia obtenida puede expresarse como un número complejo, con una parte real (Z') y parte imaginaria (iZ'') dependientes de la frecuencia (ω), Ecuación D4.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega), \text{ o bien } Z^* = Z' - iZ'', \quad (\text{D4})$$

donde $i = \sqrt{-1}$. La parte real de la impedancia, Z' , representa la componente resistiva R , mientras que la parte imaginaria, Z'' , incluye los elementos reactivos y los componentes capacitivos e inductivos.

Los datos de impedancia pueden ser representados en coordenadas cartesianas sobre un plano complejo Z' contra $-Z''$. En esta representación, conocida como diagrama de Argand, ambos ejes

están en una escala lineal y, además, $-Z''$ es la parte superior del eje imaginario en lugar de Z'' , como se muestra en la Figura D2 [6-9].

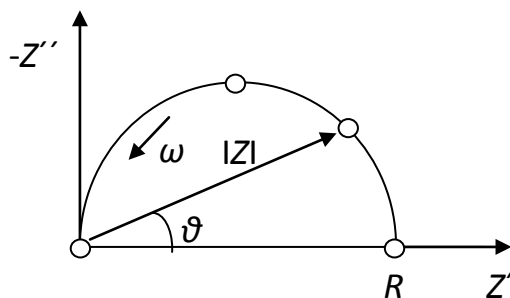


Figura D2. Representación del vector de impedancia, en el plano de impedancias.

Las propiedades de transporte de los materiales cerámicos policristalinos pueden ser descritas por **circuitos equivalentes**, en los cuales las componentes R C representan los procesos macroscópicos involucrados en el transporte de carga debido a las inhomogeneidades en la estructura del material, por ejemplo, granos y fronteras de grano. El efecto de las interfaces electrodo/sólido debe ser incluido en el circuito propuesto, debido a que forman parte de sistema de medición. Algunas veces, el circuito equivalente puede, inclusive, incluir elementos inductivos, L , para caracterizar completamente la respuesta del material.

Es importante tener una idea clara de los procesos físicos que están ocurriendo, esto ayudará a utilizar las combinaciones de elementos eléctricos, y la combinación de interconexiones, que mejor simulen el comportamiento del material.

Tomando en cuenta solamente la contribución en la muestra de los granos y fronteras de grano, R_g (resistencia del grano) y R_{f_g} (resistencia de las fronteras de grano), éstas deberían estar conectadas en paralelo con C_g (capacitancia del grano) y C_{f_g} (capacitancia de las fronteras de grano), para describir ambas contribuciones en el proceso. Ya que los granos y fronteras de grano están uno al lado del otro, es decir son vecinos, entonces los circuitos RC que los describen deben de conectarse en serie.

En general, el circuito eléctrico equivalente asociado consta de dos mallas RC en paralelo, conectadas en serie, Figura D3.

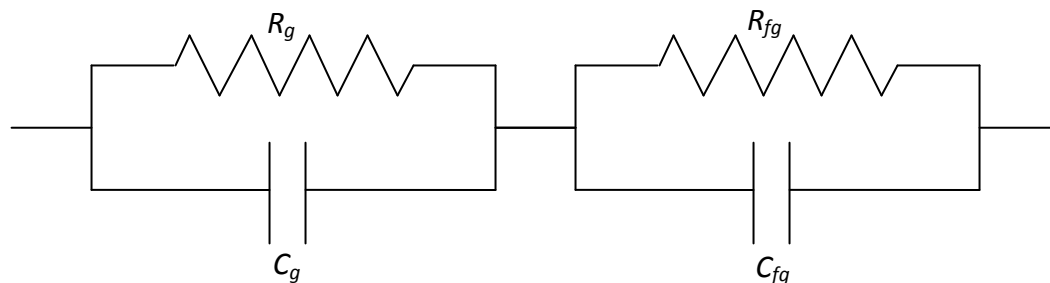


Figura D3. Circuito equivalente de las muestras sintetizadas.

Si bien, en ocasiones es necesario incluir en el circuito componentes *CPE* (*constant phase elements*) que pueden actuar simultáneamente como resistores y capacitores, este modelo de capas supone la ausencia de polarización debido a los electrodos así como la distribución de procesos de relajación dentro del cristal, lo que incluiría arreglos adicionales en el circuito. En sólidos en los cuales son difíciles de obtener como monocristales, las propiedades de bulk son estudiadas en su forma policristalina; ya que los materiales heterogéneos generalmente tienen granos desorientados y su densidad teórica es menor, es posible observar reducciones en la conductividad con respecto a aquella de un monocristal. Además, en algunos casos, con esta técnica, podrán ser estudiados fenómenos adicionales como la aparición de capas superficiales o reacciones electroquímicas en los materiales.

Por lo tanto, para este proyecto, la espectroscopia de impedancias es una técnica de gran importancia que permitirá analizar las propiedades de transporte de los materiales sintetizados. Finalmente, con ayuda de esta técnica podrá ser determinado el tipo de conducción que ocurre en el material, si la conducción se realiza por granos con fronteras de grano bloqueadoras, o bien si ocurre una baja resistividad en granos con una alta conductividad en las fronteras de grano.

Referencias

- [1] B. D. Cullity S.R. *Stock Elements of X-Ray Diffraction* 3rd Ed. Prentice Hall 2001.
- [2] V. Poblete, M. Pilleux, *Ciencia de los materiales II “Microscopia electrónica de barrido”*, U de Chile 2001.
- [3] G. González Mancera, M.E. Noguez A maya, *Principios de Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. Facultad de Química 2009.
- [4] Eaton Peter, West Paul, *Atomic Force Microscopy*, Oxford 2010.
- [5] R. Bowen, N. Hilal, *Atomic Force Microscopy in process engineering*, Elsevier 2009.
- [6] A. Huanosta, *Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos*, Revista Mexicana de Física 34 No. 2(1988) 279-295.
- [7] A. Huanosta, *Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis*. Revista Mexicana de Física 38 No. 4(1992) 667-689.
- [8] J.L. Vázquez Gutierrez, *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación de una aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. Universidad Politécnica de Valencia. 2007.
- [9] E. Barsoucov, J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, 2nd. Edition.