



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DELGADAS A BASE DE CERIA SINTETIZADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO, COMO ELECTROLITOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Físico

PRESENTA:

Juan Carlos Rodríguez Romo

TUTOR:

Dr. José Álvaro Chávez Carvayar



Ciudad de México, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A la Facultad de Ciencias y a la Universidad, por la formación que me han dado.

Es por ello que es posible el presente trabajo.

En verdad, gracias.

Cuando comencé, el camino parecía infinito. Hoy sé que las rutas se construyen paso a paso y que habrá veces en que alguien me acompañe en mi andar y habrá veces que sólo me verán, pero siempre estaré acompañado.

Hoy me toca seguir caminando para construir más rutas hacia mis sueños.

Agradecimientos

Gracias a mis padres, Esther y Juan José y a mi hermano Daniel por siempre creer en mí y nunca dejarme rendir, así como por todo su apoyo, amor, comprensión y paciencia a lo largo de estos años. Sin la motivación y aliento que me dieron para siempre seguir adelante tal vez no hubiera llegado a este punto.

Al Dr. José Álvaro Chávez Carvayar por haber compartido sus conocimientos, así como por su orientación y motivación a lo largo de este trabajo. A los miembros de mi jurado, Dra. Monserrat Bizarro Sordo, Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga, Dr. Luis Rodríguez Fernández y Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por su apoyo, tiempo y disposición así como por complementar este trabajo con sus ideas y comentarios. Muchas gracias.

A la Dra. Paola Elizabeth Ramos Alvarez por su apoyo, tanto emocional como profesional, así como por enseñarme a utilizar los programas de análisis de resultados, siempre haciendo las cosas lo mejor posible y no conformarme con lo mínimo. Sé que en un futuro tus enseñanzas me ayudarán mucho.

A Carlos Flores por su apoyo en el análisis de MFA, así como a la M. en C. Adriana Tejeda por su apoyo técnico y teórico en el análisis de DRX, siempre dispuesta a ayudar y explicar dudas, así como a enseñar la operación de los equipos. A Rubén Martínez por su apoyo y paciencia, así como por haber desarrollado el equipo que se utilizó para depositar las películas delgadas, sin el cual este trabajo no hubiera sido posible. Finalmente agradezco al Dr. Omar Novelo por su apoyo técnico en MEB.

Declaración de autenticidad

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad.

Juan Carlos Rodríguez Romo. Ciudad de México, 2017

Resumen

Dado el creciente uso a nivel mundial de combustibles fósiles como principal fuente de energía surge, como efecto secundario, una gran cantidad de contaminantes que se liberan al ambiente, principalmente dióxido de carbono generado en el proceso de combustión, proceso utilizado por prácticamente todos los motores en la actualidad. Es por esto que surge la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía, tanto más eficientes, como más limpias.

Entre las nuevas fuentes renovables de energía, encontramos al hidrógeno, el cual al ser procesado mediante una celda de combustible, que produce electricidad directamente de la energía química de un combustible gaseoso por una reacción electroquímica de éste y un oxidante, podemos obtener energía de manera limpia y eficiente, ya que dentro del proceso de la celda, se utiliza el principio químico de la electrólisis y, contrario a la combustión, ésta no genera ningún contaminante, aparte de hacer del método, uno muy eficiente.

El objetivo de esta tesis, es el de realizar la síntesis de películas delgadas de óxido de cerio dopadas con óxido de samario co-dopadas a su vez con óxido de itrio, probando diferentes concentraciones de estos elementos así como distintas temperaturas de depósito para ser utilizadas como electrolitos sólidos en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (*SOFC-IT*). Asimismo, se llevará a cabo una caracterización estructural y morfológica que permita determinar si estos materiales son apropiados para el futuro desarrollo y mejoramiento de las celdas de combustible de óxidos sólidos.

El experimento se realizó en el Laboratorio de Propiedades Físicas y Químicas de Nuevos Materiales Cerámicos Nanoestructurados, NUMACEN, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, depositando mediante rocío pirolítico ultrasónico una película delgada sobre un sustrato de vidrio a 450°C. Las soluciones depositadas se prepararon a partir de nitratos de cerio samario e itrio disueltos en agua desionizada y metanol (75:25) con una concentración 0.4 M.

Mediante difracción de rayos X, en modo de haz rasante, se determinó que la estructura cristalina de las películas depositadas era cúbica tipo fluorita, grupo espacial Fm-3 (225), con un tamaño promedio de cristalito de 12 nm. Analizando las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido, se observó que en el depósito se obtuvieron superficies densas, homogéneas y nanoestructuradas, y en cuanto a su morfología, se observa una rugosidad muy baja. Finalmente, usando las imágenes obtenidas mediante microscopia de fuerza atómica, se determinaron tamaños de partícula en un intervalo de 17 a 33 nm, tamaños de aglomerado en un intervalo de 60 a 164 nm y rugosidades superficiales de 0.9 a 2.5 nm.

Índice general

Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIII
1. Antecedentes	1
1.1. Introducción	1
1.2. Crisis del petróleo	1
1.3. Contaminación y calentamiento global	3
1.4. Nuevas fuentes de energía	5
1.5. El hidrógeno como vector energético	6
1.6. Celdas de combustible, características generales y clasificación.	6
1.7. Celdas de combustible de óxidos sólidos (<i>Solid Oxide Fuel Cell SOFC</i>).	8
1.8. Objetivo general de la tesis	10
1.9. Objetivos particulares de la tesis	11
1.10. Estructura de la tesis	11
2. Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos (<i>SOFC</i>)	13
2.1. Características Generales	13
2.2. Principios de funcionamiento de una <i>SOFC</i>	14
2.3. Propiedades de los diferentes elementos de una <i>SOFC</i>	16
2.3.1. Ánodo	17
2.3.2. Cátodo	17
2.3.3. Interconectores	18
2.3.4. Electrolito	19
3. Desarrollo experimental	21
3.1. Introducción	21
3.2. Rocío pirolítico	21
3.3. Difracción de rayos X	24
3.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	28
3.5. Microscopia de fuerza atómica (MFA)	30

ÍNDICE GENERAL

4. Análisis de resultados	33
4.1. Rocío pirolítico	33
4.2. Difracción de rayos X	33
4.3. Microscopía electrónica de barrido	39
4.4. Microscopía de fuerza atómica	42
5. Conclusiones	49
Referencias	51

Índice de figuras

1.1. Reservas conocidas de petróleo.	2
1.2. Aumento en el consumo de petróleo.	3
1.3. Proporción de contaminantes liberados al ambiente.	4
1.4. Mapa de la temperatura mundial en el año 2015	5
1.5. Esquema del circuito de una <i>SOFC</i>	7
1.6. Celda de combustible de Sir William Grove.	9
1.7. Bombilla incandescente de W. H. Nernst.	10
2.1. Esquema de una <i>SOFC</i>	14
2.2. Esquema de la estructura cristalina de la fluorita.	19
3.1. Sistema automatizado de rocío pirolítico ultrasónico utilizado.	23
3.2. Diagrama de sistema automatizado de rocío pirolítico ultrasónico(1).	23
3.3. Depósito de la solución en los sustratos.	24
3.4. Sustratos en enfriamiento a temperatura ambiente.	24
3.5. Diagrama de la Ley de Bragg.	25
3.6. Diagrama del efecto de <i>Bremsstrahlung</i>	26
3.7. Diagrama de la configuración de haz rasante en un difractómetro.	27
3.8. Diagrama comparativo entre un microscopio óptico, un MET y un MEB.	29
3.9. Señales generadas por un haz de electrones tras la interacción con la muestra.	29
3.10. Esquema del funcionamiento de un MFA.	31
4.1. Difractogramas de las películas delgadas correspondientes a la composición $Ce_{0.7}Sm_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ depositadas a diferentes temperaturas, durante 40 min.	34
4.2. Difractogramas de las películas delgadas correspondientes a las diferentes composiciones depositadas a 450°C, durante 40 min.	35
4.3. Comparación de los difractogramas de ceria con los de ceria dopada con samario e itrio, respectivamente.	36
4.4. Comparación de la posición del plano (220) para la ceria y para los compuestos de ceria dopada con samario e itrio, respectivamente.	37

ÍNDICE DE FIGURAS

4.5. Orientación preferencial de picos (111) y (311) para $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, observados por el intercambio de sus intensidades.	38
4.6. Micrografías SEM de las películas delgadas de: a) $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$, b) $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ y c) $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, depositadas a 450°C durante 40 min.	40
4.7. Micrografías SEM de las películas delgadas de: d) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, e) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ y f) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ depositadas a 450°C durante 40 min.	41
4.8. Topografía superficial, en relieve, de la homogeneidad de la películas de $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ por temperatura de depósito del sustrato depositadas durante 40 min al variar la temperatura de síntesis a: a) 400°C b) 450°C y c) 500°C, durante 40 min.	42
4.9. Perfilometría de: a) $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ y b) $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$	44
4.10. Perfilometría de: c) $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ y d) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	45
4.11. Perfilometría de: e) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ y f) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	46
4.12. Micrografías de las películas delgadas para las diferentes composiciones, depositadas a 450°C durante 40 min.	47

Índice de tablas

4.1. Tamaño promedio de cristalito, calculado por la ecuación de Scherrer modificada, para los compuestos sintetizados.	38
4.2. Rugosidad, tamaño de partícula y de aglomerado de las películas delgadas sintetizadas a 450°C, durante 40 min.	48

Antecedentes

1.1. Introducción

Desde su inicio, el ser humano ha buscado en los recursos naturales fuentes de energía que le permitan cubrir sus necesidades básicas y así lograr un mayor desarrollo como especie. Fue a partir de la revolución industrial a mediados del siglo XVIII que, con el uso del carbón como un combustible de bajo costo, se inició un crecimiento exponencial en el desarrollo de motores a vapor para maquinaria que fue empleada, principalmente, en medios de transporte. Tiempo después, el carbón fue reemplazado en gran parte de sus aplicaciones por el petróleo y sus derivados como diésel, turbosina o gasolina. Actualmente, los recursos no renovables como es el caso de los combustibles fósiles, gas natural, petróleo y carbón mineral, satisfacen aproximadamente el 85 % de la demanda energética mundial (2).

1.2. Crisis del petróleo

El petróleo es un combustible fósil que se encuentra en estado líquido formado a partir de la descomposición de plantas y fósiles principalmente marinos, hace más de 150 millones de años y es uno de los que más se ocupa a nivel mundial. La sustitución del carbón mineral por el petróleo se debió a ciertas ventajas, tales como la facilidad para transportarlo y que posee un mayor poder calorífico, ventajas ampliamente aprovechadas en los motores de combustión interna. Estas características hacen que el petróleo sea difícil de sustituir ya que no sólo se emplea como combustible sino también como materia prima en la industria petroquímica. Algunos ejemplos se observan en el proceso de refinación del petróleo en los cuales se obtienen también otros productos como plásticos, fertilizantes, pinturas, pesticidas y fibras sintéticas utilizadas en la ropa (3), por lo que si se terminara con el uso del petróleo como combustible, sería todavía una parte importante en la industria y en la fabricación de productos útiles a la sociedad.

1. ANTECEDENTES

Actualmente, es muy difícil estimar cuántos años alcanzarán las reservas actuales de petróleo, pues se tienen muchas variables desconocidas. No sabemos cuántos depósitos nuevos se van a descubrir ni tampoco sabemos cuál será el ritmo de consumo debido al funcionamiento de la economía mundial actual, basada en el principio de oferta y demanda, lo que modificará el ritmo de consumo del petróleo.

Por estas consideraciones, las cifras que se suelen dar son muy poco fiables. Por ejemplo, en 1970 había reservas conocidas de petróleo para unos 30 años, es decir, hasta el año 2000; mientras que, para 1990 había suficientes depósitos localizados de petróleo para otros 40 años, es decir, hasta el año 2030. Esto nos indica que en años recientes se ha descubierto más petróleo de lo que se ha consumido. Asumiendo que esta tendencia continúe, junto con el nivel de consumo actual, se calcula que podrían existir reservas para algunas décadas y aún para 100 años (4).

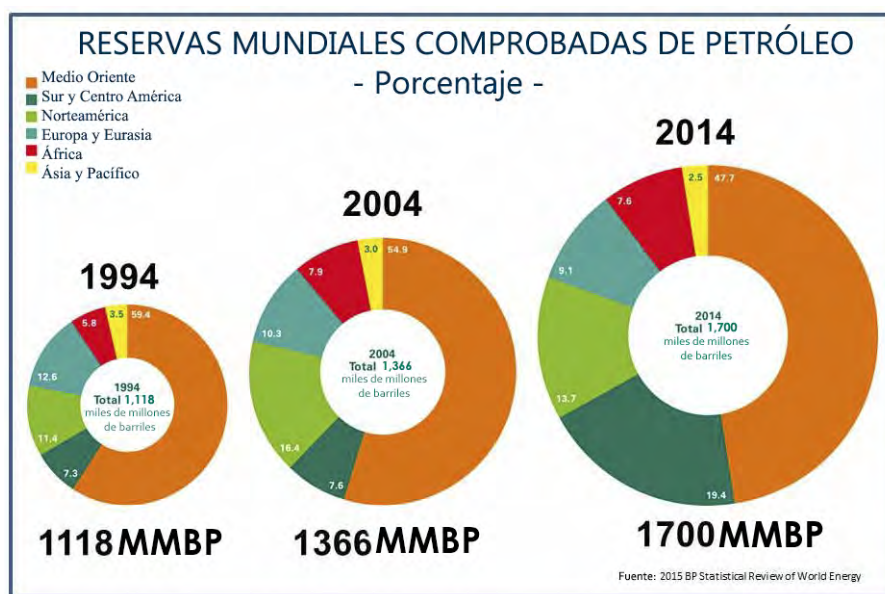


Figura 1.1: Reservas conocidas de petróleo.

Independientemente del tiempo que duren las reservas, lo que sí es un hecho es la gran dependencia del ser humano al petróleo. Por ello, desde principios del siglo XXI, ha iniciado un agotamiento gradual de los combustibles fósiles y, debido a la quema de éstos, se ha incrementado un cambio climático global. Esto surgió por un aumento exponencial en la demanda de energía en el último cuarto del siglo XX, estimándose en más del 50%. En el futuro, la Administración de Información Energética de Estados Unidos (*EIA*, por sus siglas en inglés) estima que en las próximas tres décadas la demanda de energía aumentará en un 60%; aproximadamente el 40% de esta demanda

surgirá de países con economías en desarrollo, como China, India o Brasil(5), como se muestra en la Figura 1.2.

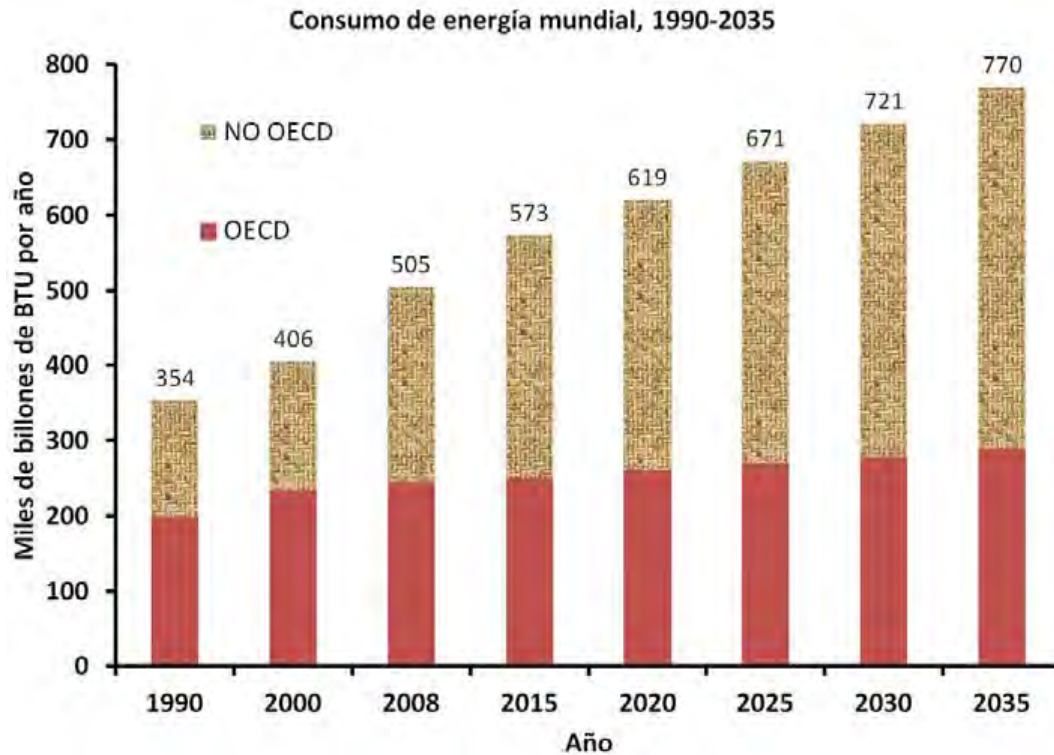


Figura 1.2: Aumento en el consumo de petróleo.

1.3. Contaminación y calentamiento global

El deterioro de la atmósfera y, como consecuencia, el cambio climático se debe principalmente a la emisión de grandes cantidades de contaminantes atmosféricos (6), generalmente residuos de la combustión de combustibles fósiles de coches, fábricas y procesos de generación de energía que atrapan el calor y aumentan la temperatura del aire, los mares y la tierra. Dichos contaminantes se dividen principalmente en cinco tipos los cuales se describen en la Figura 1.3.

El principal gas responsable del calentamiento es el dióxido de carbono, CO₂. Otros gases que contribuyen a este efecto son el metano producido por los vertederos y la actividad agrícola, el óxido nitroso de los fertilizantes, los gases utilizados para la refrigeración y procesos industriales así como la pérdida de bosques que podrían reducir

1. ANTECEDENTES

el nivel de CO_2 . También encontramos contaminantes como el carbono negro, los halocarburos, el CO y el COV en menor medida.

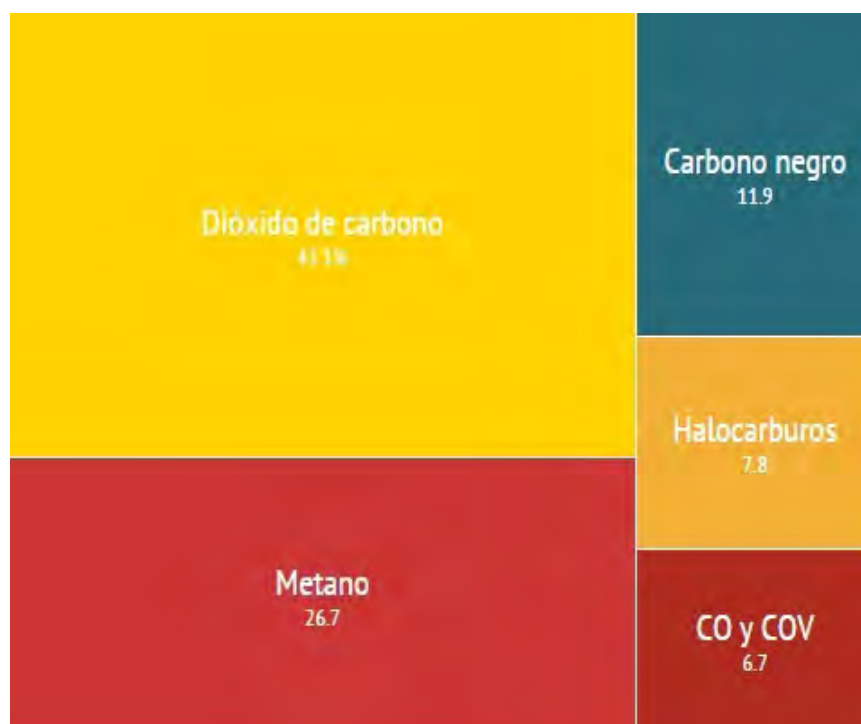


Figura 1.3: Proporción de contaminantes liberados al ambiente.

El problema de los gases de efecto invernadero es que poseen capacidades de retención de calor muy diferentes. Algunos de ellos pueden retener aún más calor que el CO_2 ; por ejemplo, una molécula de metano produce 20 veces más calentamiento que una molécula de CO_2 . Por otro lado el óxido nítrico es 300 veces más contaminante que el CO_2 ; otros gases, como los clorofluorocarbonos (CFC), tienen un potencial de retención de calor miles de veces mayor que el del CO_2 .

Si bien los CFC han sido prohibidos los demás gases son el resultado de procesos naturales como la combustión o la digestión del ganado, por lo que su prohibición no es viable. Un cambio importante que podría revertir esta problemática podría proporcionar la aparición de nuevas fuentes de energía que no generen desechos, y si los generan, que éstos sean mínimos o lo menos contaminantes posible.

El calentamiento global debe de enfrentarse de manera directa y eficaz en un corto plazo pues pone en riesgo no sólo al ser humano sino también a la agricultura, ganadería y pesca. Otro efecto observado es el deshielo de los glaciares árticos, así como una mayor cantidad de desastres naturales como sequías, inundaciones o huracanes, fenómenos con

una intensidad mayor a la antes registrada. Por ejemplo, el año 2015 ha sido, desde 1880, el más caluroso del que se tiene registro. En la Figura 1.4 se muestran algunos efectos de estas anomalías térmicas (7).

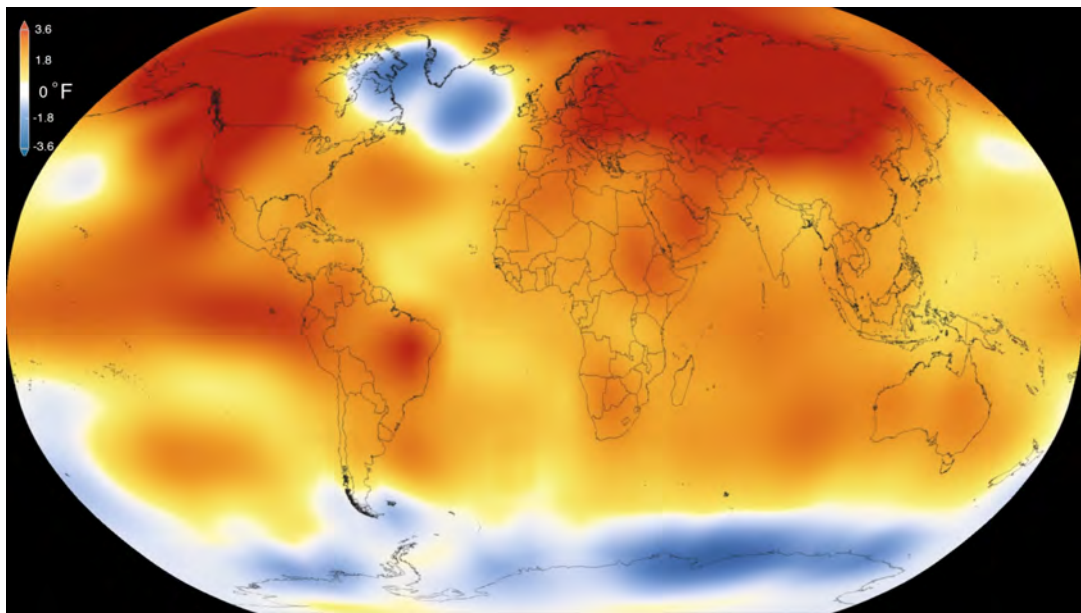


Figura 1.4: Mapa de la temperatura mundial en el año 2015

1.4. Nuevas fuentes de energía

Las energías renovables son aquellas que se obtienen de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen o porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Estas fuentes, aun siendo renovables, no son infinitas; no obstante, podrán ayudar a resolver, en gran medida, los problemas ambientales tales como el cambio climático, los residuos radiactivos, las lluvias ácidas y la contaminación. No se debe de confundir el concepto de energía renovable con el de energía alternativa, pues éste se refiere a un método de obtención de energía que puede reemplazar a uno existente por varias razones como lo son su costo, la posibilidad de su renovación o su menor nivel de contaminación.

Hoy en día, el petróleo y el gas natural proveen cerca del 60% de la energía primaria del mundo, y seguirán siendo indispensables para hacer frente al crecimiento de la demanda energética sin embargo, se busca reducir el uso de estos combustibles fósiles a niveles mínimos. Si bien la energía hidroeléctrica generada por una presa puede proveer de electricidad a una ciudad, no puede hacer que un vehículo como un automóvil o

un avión funcione, por lo que hablar de una total independencia del petróleo es poco realista. Es por esto que, en una economía basada en el desarrollo sustentable, se buscaría mantener el uso de combustibles fósiles exclusivamente para motores y máquinas que funcionen mediante la combustión, mientras que la energía eléctrica se buscaría obtenerla de fuentes menos contaminantes.

Es necesario aclarar que no existe algún tipo de energía que sea cien por ciento limpia pues aún las energías renovables, o verdes, tienen efectos adversos en la ecología. Ejemplos de esto hay muchos, para la hidráulica las grandes presas provocan pérdida de biodiversidad y generan metano por la materia vegetal no retirada; la energía solar se encuentra entre las menos agresivas, salvo la energía fotovoltaica; la termoeléctrica utiliza una gran extensión de terreno. La mareomotriz se ha descontinuado por los altísimos costos iniciales y su impacto ambiental; la biomasa implica usar una gran extensión de superficie que podría usarse para cultivo para consumo humano.

1.5. El hidrógeno como vector energético

Un vector energético es un medio que se utiliza para almacenar energía, de tal manera que ésta se pueda utilizar posteriormente a voluntad y de manera controlada. El ejemplo más común que se encuentra son las baterías utilizadas en los productos electrónicos, principalmente, aunque hay otros ejemplos menos comunes de vectores energéticos como las presas hidroeléctricas o el hidrógeno.

El hidrógeno es un vector energético porque se obtiene a partir de otros procesos primarios. Principalmente se obtiene en un 95 % de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) y sólo un 5 % mediante electrólisis. Para que el hidrógeno en su carácter de vector energético sea considerado limpio debe de provenir de fuentes de energía limpias.

Si se generara hidrógeno mediante hidrólisis proveniente de energías renovables como la energía eólica o similares, la *National Academy of Engineering* estima que la eficiencia del proceso sería sólo del 30 % (8). Esto significa que en el proceso de conversión de electricidad a hidrógeno, se pierde el 70 % de la energía.

1.6. Celdas de combustible, características generales y clasificación.

Una de las principales aplicaciones del hidrógeno como vector energético son las celdas de combustible. Éstas son dispositivos formados por dos electrodos (un cátodo y un ánodo) y un electrolito que permite la conducción de iones entre los electrodos. El prin-

El principio de funcionamiento de una celda de combustible es la conversión directa de energía química en energía eléctrica, combinando de manera electroquímica el hidrógeno como combustible y oxígeno o aire como oxidante. El ánodo, donde ocurre la oxidación del combustible, dispersa al hidrógeno de forma equitativa por toda la superficie del catalizador utilizado, principalmente perovskitas para las *SOFC* (9), y conduce los electrones hacia un circuito externo; mientras que el cátodo, donde se lleva a cabo la reducción del oxidante, distribuye al oxígeno para conducir los electrones de regreso y cerrar el circuito. Figura 1.5

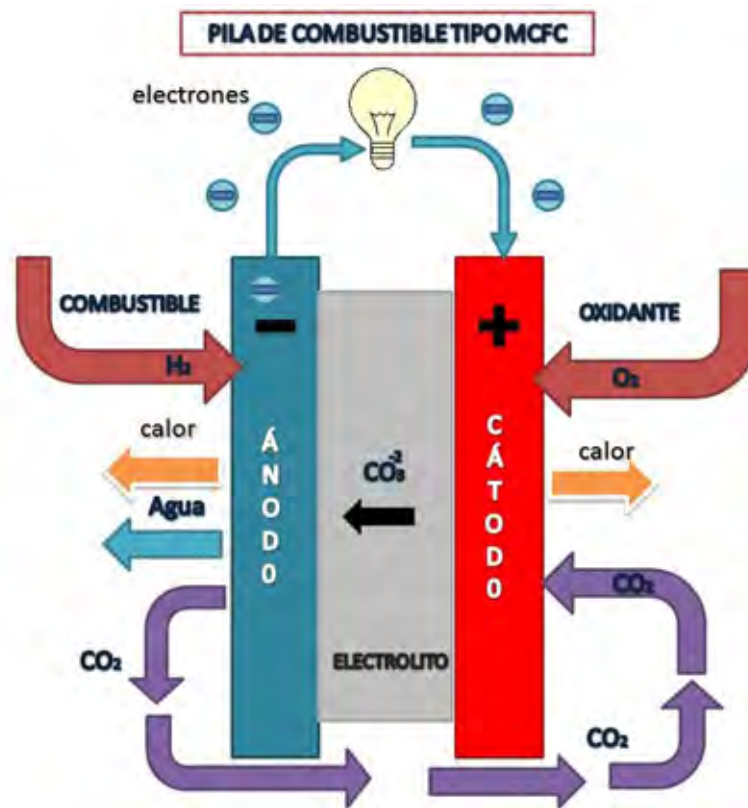


Figura 1.5: Esquema del circuito de una *SOFC*

Una vez armada una celda, se procede a apilarla junto a otras en paquetes en serie (*stack*) para obtener la potencia requerida. Es importante señalar la diferencia que existe entre una batería y una celda. Las celdas de combustible no almacenan energía, sino que la convierten en electricidad a partir del combustible recibido del exterior, mientras éste sea suministrado la celda puede continuar funcionando indefinidamente; por otro lado una batería almacena energía química y la convierte en electricidad, pero una vez que se agota su energía química almacenada queda inutilizada y se deshecha (10).

De acuerdo a las características químicas del electrolito utilizado en las celdas, éstas se clasifican en (11)

- *PEMFC*: Celda de combustible de membrana de intercambio protónico.
- *PAFC*: Celda de combustible de ácido fosfórico.
- *MCFC*: Celda de combustible de carbonato fundido. Utiliza una mezcla fundida de carbonatos de sodio y potasio como electrolito.
- *DMFC*: Celda de combustible de metanol directo. Utilizan una membrana hecha de un polímero como electrolito.
- *SOFC*: Celda de combustible de óxido sólido. Contienen materiales cerámicos como electrolito.

Estas celdas también se clasifican según su aplicación final, la cual depende también de su capacidad de potencia y su temperatura de funcionamiento. La *DMFC* es la de menor potencia, con un intervalo entre 10 y 100 W y una temperatura de operación entre 50°C y 120°C mientras que la *SOFC* que tiene una potencia entre 104 W y 107 W, pero una temperatura de operación entre 600°C y 1,000°C.(12)

Esta temperatura de operación a simple vista parecería un problema, pero en realidad permite el uso de catalizadores que no están basados en metales preciosos, reduciendo el costo del dispositivo y, también, incrementa la eficiencia global en sistemas de cogeneración tanto de calor como de energía, *CHP* por sus siglas en inglés (*Combined Heat and Power*).

1.7. Celdas de combustible de óxidos sólidos (*Solid Oxide Fuel Cell SOFC*).

En el año de 1839, Sir William Grove realizó la primera demostración de una celda de combustible. Operaba con dos electrodos de titanio en atmósferas de oxígeno e hidrógeno y sumergidos en una solución diluida de ácido sulfúrico que hacía el papel de electrolito, que lo condujo a una reacción electrolítica inversa del agua descrita por F. C. Schönbein un año antes (13), Figura 1.6.

En 1897, cuando W. H. Nernst buscaba mejorar las bombillas incandescentes, creía que los filamentos metálicos no eran capaces de producir una luz suficientemente intensa como para hacerlas comercialmente interesantes, se decidió por el uso de combinaciones electrolíticas. El fundamento de esta lámpara electrolítica, en la cual comienza a trabajar en 1898, estaba basado en el hecho de que algunas sustancias, que no son

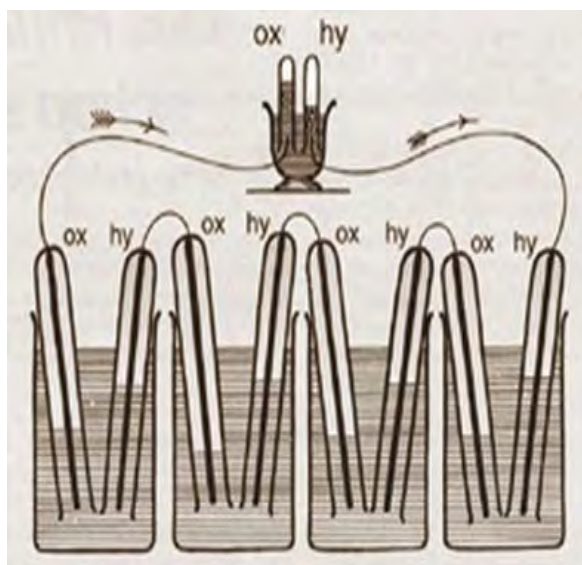


Figura 1.6: Celda de combustible de Sir William Grove.

conductoras a temperatura ambiente como el óxido de magnesio, se tornan conductoras a altas temperaturas debido a una disociación electrolítica interna, emitiendo una luz blanca brillante con el paso de una corriente eléctrica. En 1899, Nernst utilizó una mezcla de ZrO_2 con un 15% en peso de Y_2O_3 , hoy conocida como zirconia estabilizada con itria (*YSZ*, por sus siglas en inglés) para reemplazar los filamentos de carbono en las bombillas incandescentes, Figura 1.7. Fue hasta 1935 cuando se encontró que este compuesto de tierras raras podría ser utilizado como electrolito en celdas de combustible.

A partir de esta idea, en 1937 E. Baur y H. Preis realizaron lo que se considera la primera demostración de una celda de combustible de óxidos sólidos con una temperatura de operación cercana a los $1000^\circ C$ y formada por un crisol tubular de óxido de circonio dopado con MgO o bien Y_2O_3 como electrolito, Fe_3O_4 como cátodo y hierro o carbón como ánodo. (14)

Posteriormente, en 1960 Sir Francis Bacon comenzó el desarrollo de una celda de combustible alcalina basada en oxígeno e hidrógeno con la cual logró una potencia eléctrica de 5 kW con un electrolito alcalino concentrado. Dicha celda trabajaba a una temperatura entre 473 y 513K (15).

Después de estos avances, la tecnología de las celdas de combustible se estancó hasta inicios de la década de los 60s, cuando la carrera espacial entre los Estados Unidos y la Unión Soviética condujo al desarrollo de celdas de combustible como fuente de energía (16). Posteriormente, se comenzaron a desarrollar celdas de combustible cerámicas,

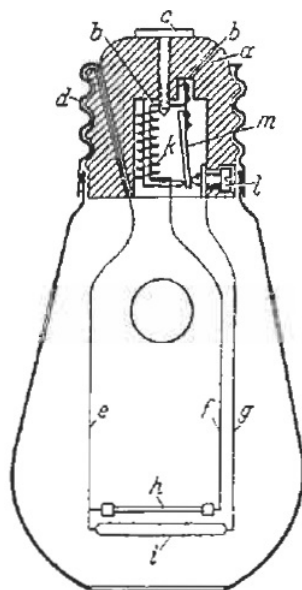


Figura 1.7: Bombilla incandescente de W. H. Nernst.

basadas en diseños planos con electrolitos gruesos, lo que generaba elevadas pérdidas internas. Más tarde, las investigaciones se centraron en perfeccionar las técnicas de producción de electrolitos densos y más finos, así como en las diferentes configuraciones para apilar y conectar las celdas.

Los primeros arreglos de celdas, es decir, los conjuntos de celdas apiladas y conectadas entre ellas (*stacks*), utilizaban platino como electrodos e interconectores, lo que eleva el costo de fabricación. Pronto se reemplazó este elemento por compuestos de níquel y óxidos de circonio para el ánodo, In_2O_3 dopado para el cátodo y CoCr_2O_4 para los interconectores, compuesto que fue reemplazado más tarde por LaCrO_3 . Otros óxidos conductores comenzaron a dominar el abanico de materiales para los cátodos, donde las composiciones $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ fueron las primeras y más utilizadas (17).

1.8. Objetivo general de la tesis

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

1.9. Objetivos particulares de la tesis

- Determinar las condiciones óptimas para el depósito de películas delgadas a base de ceria.
- Obtener una solución sólida de CeSmYO por el método de rocío pirolítico.
- Caracterizar estructuralmente, por difracción de rayos X, los compuestos obtenidos.
- Caracterizar morfológicamente, mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, los compuestos obtenidos.

1.10. Estructura de la tesis

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas a base de ceria dopadas con samario y co-dopadas con itrio.

En el capítulo 1, se muestra un panorama mundial general acerca del uso de combustibles fósiles, su importancia y gran uso, los problemas ambientales que esto conlleva, así como el agotamiento paulatino de estos combustibles y las soluciones que se le han buscado a estos problemas.

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

El capítulo 3 consiste en la descripción de las técnicas experimentales que se utilizaron en este trabajo de tesis, tanto para el análisis estructural como para el análisis morfológico.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos y la discusión.

Finalmente, el capítulo 5 incluye las conclusiones del presente trabajo.

Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos

(*SOFC*)

2.1. Características Generales

Las celdas de combustible de óxidos sólidos (*SOFC*), son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible en electricidad y calor que, en comparación con la generación actual de energía, estos dispositivos son fuertes candidatos para reducir la dependencia del petróleo y sus derivados como combustible y evitar así el impacto de la contaminación sobre el medio ambiente debido a que, en una combustión interna convencional, la energía química del combustible se transforma en energía mecánica, térmica y finalmente en energía eléctrica.

El problema de la transformación de la energía química en energía mecánica es que esta última está limitada por la eficiencia del ciclo de Carnot, dada por

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.1)$$

lo que conduce a una eficiencia muy baja, mientras que en una celda de combustible la transformación electroquímica es isoterma, es decir, la energía química del combustible se convierte directamente en electricidad, tomando la temperatura y la presión como constantes. De esta manera, el máximo trabajo obtenido con esta reacción viene dado por el cambio en la energía libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), donde ΔH es el cambio de entalpía, T es la temperatura y ΔS es el cambio de entropía del sistema. Entonces, nos es posible definir la máxima eficiencia termodinámica de una *SOFC* dependiendo del combustible y su reacción global, dada la ecuación (18)

$$\eta_{FC} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.2)$$

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

Solo como ejemplo, una máquina que trabajara entre los 800°C y 1,000 °C, como la temperatura a la que operan las *SOFC*, tendría una eficiencia de apenas 15.71%. Mientras, en las celdas de combustible, en el año 2012 se reportó una eficiencia del 57% (19) y en 2011 Mitsubishi reportó una eficiencia del 70% con un sistema de triple ciclo combinado (20). Este proceso permite una alta eficiencia en las celdas de combustible ya que la transformación electroquímica no requiere de etapas intermedias en las que se pierde energía y, además, las cantidades emitidas de CO₂ son muy inferiores respecto a los sistemas de combustión interna, además de que tampoco emiten óxidos de nitrógeno.

2.2. Principios de funcionamiento de una *SOFC*

Una *SOFC* está conformada básicamente por tres componentes, éstos son el electrolito y los electrodos, cátodo y ánodo, los cuales contienen en sus extremos una placa bipolar, Figura 2.1. El electrolito, conductor iónico denso, se coloca entre los dos electrodos de manera tal que los reactivos no se mezclen. Los electrodos funcionan como catalizadores pues en ellos se lleva a cabo la reacción química de óxido-reducción. Finalmente, las placas bipolares son placas conductoras que encierran los demás componentes de la celda, y su función es recolectar los electrones liberados por la reacción entre los electrodos y el electrolito. Al estar cada placa en un extremo, se conectan entre ellas, generando así un voltaje. Estas placas son las que permiten el apilamiento (*stack*) de varias celdas y hacer un dispositivo más grande y por ende más potente.

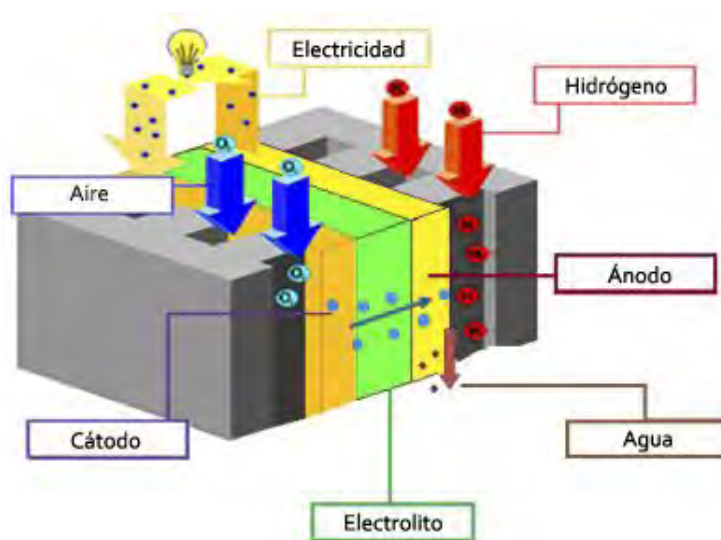
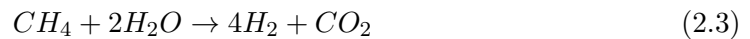


Figura 2.1: Esquema de una *SOFC*.

Las celdas de combustible de óxidos sólidos funcionan como resultado de una reacción química de óxido-reducción en donde uno de los reactivos se reduce, es decir, recibe electrones cedidos por el otro reactivo que se oxida, o sea, que dona electrones, generando una corriente eléctrica. Esta corriente puede conectarse a un circuito externo para alimentarlo y realizar un trabajo.

Por lo general como combustible se utiliza hidrógeno (H_2) con un alto grado de pureza, obtenido de la extracción de combustibles fósiles y como comburente, oxígeno (O_2), aunque generalmente se suministra aire. El H_2 que se alimenta casi siempre se produce mediante el proceso de reformado de vapor, el cual tiene un rendimiento del 65 % y permite obtener hidrógeno a partir de hidrocarburos y, más comúnmente, a partir de gas natural debido a la gran cantidad de metano que contiene. Al combinar gas natural con vapor de agua a alta temperatura y presión moderada, se obtienen hidrógeno y dióxido de carbono y, dependiendo la mezcla que se reformó, también puede obtenerse monóxido de carbono. En caso de que el gas natural contenga azufre, éste debe ser eliminado mediante la desulfuración.

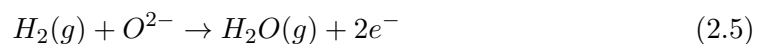
Dada la alta temperatura de funcionamiento de una *SOFC*, también se puede usar metano (CH_4) en lugar de H_2 como combustible pues, a temperaturas de alrededor de $700^\circ C$ a una presión de 1 atm, se logra la reformación de hidrocarburos. Para el caso del metano, la reacción de reformación es:



En ésta reacción de reformado se obtiene un gas rico en dióxido de carbono e hidrógeno y, en menor cantidad, monóxido de carbono. En primer lugar se elimina el monóxido de carbono y se produce una mezcla gaseosa de H_2 , CO_2 , H_2O y un poco de CO y CH_4 . Después de esta etapa se realiza una última purificación, mediante el proceso *PSA* (por sus siglas en inglés, *Pressure Swing Adsorption*), el cual permite obtener hidrógeno puro al 99.99 %, cuyo contenido energético es mayor que el del gas natural del cual precede.

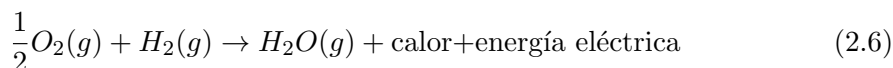
El H_2 , de alta pureza, se introduce a la celda por el lado anódico, mientras que el aire se introduce del lado del cátodo. En el ánodo sucede una reacción de oxidación del H_2 dada por la Ec. 2.5, en la que se producen electrones, mientras que en el cátodo sucede una reacción de reducción del O_2 donde se consumen dichos electrones (Ec. 2.4). Así los electrones viajan del ánodo al cátodo a través de un circuito externo, realizando trabajo útil como energía eléctrica.

Las reacciones parciales son:



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

La reacción total en la celda está dada por



En el ánodo sucede la reacción de oxidación del H_2 descrita en la Ec. 2.5 en la que se producen electrones, mientras que en el cátodo sucede una reacción de reducción del O_2 donde se consumen dichos electrones, Ec. 2.4. Una vez reducido el oxígeno a iones de oxígeno, éstos pasan a través del electrolito sólido denso hacia el ánodo en donde mediante una reacción electroquímica oxidan el combustible, en este caso, H_2 . En esta reacción se obtiene como producto una molécula de H_2O en forma gaseosa junto con un par de electrones libres. Son estos electrones los que se conducen a través de un circuito externo para realizar un trabajo.

En el caso de un generador CHP (por sus siglas en inglés, *Combined Heat and Power*, la temperatura a la que trabaja la *SOFC* (>600 °C) se aprovecha ya que el calor también se utiliza para producir energía, aumentando así la eficiencia total del sistema.

2.3. Propiedades de los diferentes elementos de una *SOFC*

Dentro de las *SOFC*, existen diferentes tipos según su temperatura de funcionamiento, celdas de temperatura elevada (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*, *HTSOFC*) entre 850°C y $1,000^\circ\text{C}$ (21) y celdas de temperatura intermedia (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, *IT-SOFC*) entre 500°C y 700°C .

Esta reducción en la temperatura de operación permitirá aumentar la diversidad de materiales que se pueden utilizar para la fabricación de los interconectores y los elementos aislantes. También, la menor temperatura de operación aumentará la vida útil de la celda y facilitará el arranque. Finalmente, todas estas mejoras permitirán la reducción del costo del kWh comparado con el costo obtenido mediante las celdas *HTSOFC*.

Para conseguir una eficiencia elevada con dispositivos que operen a temperatura intermedia se debe reducir el espesor del electrolito para así disminuir la resistencia específica global de la celda, a la vez que se deben desarrollar nuevos materiales con mejores propiedades de conducción a esas temperaturas, tanto para los electrolitos como para los electrodos.

Como se mencionó anteriormente, las celdas de combustible se componen básicamente de dos electrodos, un electrolito y placas bipolares o interconectores. Las características de estas componentes se describen a continuación.

2.3.1. Ánodo

El ánodo debe estar hecho de un material que sea conductor electrónico para que se produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo. De preferencia se busca que el material sea un conductor mixto, es decir, que a través de él puedan circular tanto iones como electrones. Debe ser estable en los ambientes reductores del combustible, además, debe ser poroso para permitir el paso del gas reactivo hasta la triple frontera de fase electrolito-ánodo-gas, donde ocurre la reacción electrocatalítica de oxidación del H_2 . Al estar en contacto físico con el electrolito, debe ser compatible, desde el punto de vista químico, térmico y mecánico con éste; además, en la interfase la resistencia eléctrica debe ser muy baja para facilitar el transporte electrónico. Otra característica necesaria del material anódico es que no debe ser reactivo con otros componentes de la celda, ser tolerante a la presencia de carbón y resistente al envenenamiento por sulfuros en caso de utilizar H_2 .

Las celdas de combustible, diseñadas para trabajar con hidrógeno como combustible, generalmente tienen un ánodo basado en níquel metálico, debido a la gran capacidad de éste para activar el hidrógeno. Si el níquel se mezcla con el mismo material utilizado para el electrolito, se obtiene una mezcla cerámico-metal llamada cermet.

Cuando el combustible que se suministra a la celda es un hidrocarburo, el níquel metálico puede resultar envenenado tanto por las trazas de azufre presentes en el combustible como por su gran afinidad para la formación de nanofibras de carbono, por lo que para aplicaciones con combustibles distintos del hidrógeno se intenta reemplazar la mezcla Ni/YSZ por un cermet compuesto de cobre y óxido de cerio dopado, en el que el primero aporta la conducción electrónica y el segundo material combina la conducción iónica (22). El inconveniente en este caso es que al tener menor actividad electrocatalítica el cobre respecto del níquel, se busca mejorar el ánodo con el uso de otros metales como el rutenio, rodio o paladio, aumentando considerablemente el costo del dispositivo.

Por otra parte, se está analizando el uso de materiales de una sola fase con una variedad de estructuras, como las perovskitas o los óxidos con estructura tungsteno-bronce, que presenten una conductividad mixta iónica y electrónica en atmósferas reductoras, para ser utilizados como ánodos y que podrían ser más activos y estables que el cermet de níquel/YSZ (23).

2.3.2. Cátodo

Las características del cátodo son muy similares a las del ánodo con la diferencia de que los materiales del cátodo deben poseer actividad catalítica para generar la reducción del O_2 .

En las primeras celdas de combustible, con temperaturas de operación cercanas

2. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS (SOFC)

a 1,000°C, se utilizaba como cátodo la manganita de lantano dopada con estroncio, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), debido a su actividad catalítica y a su compatibilidad con los electrolitos utilizados de óxido de circonio estabilizado con itria, $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) (21). Sin embargo, la necesidad de disminuir la temperatura de operación condujo al empleo de otros cátodos con una actividad electrocatalítica mayor que la del LSM, ya que el desempeño de éste caía abruptamente al bajar la temperatura de operación por debajo de 700°C. Fue entonces que se decidió retomar el uso de cobaltita de lantano dopada con estroncio, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) (24). Una ventaja del uso de este material es que se podía disminuir la temperatura de operación de la celda, y al tener una mayor reactividad con el electrolito se mantenía una buena conductividad mixta comparada con la del LSM.

Es importante tener presente que el coeficiente de expansión térmica del cátodo debe de ser similar al del ánodo y electrolito, por lo que con este cambio de materiales la compatibilidad térmica resultaba un inconveniente, debido a la elevada expansión térmica que sufren los cátodos con un alto contenido en cobalto. Se probó entonces sustituir el cobalto por hierro, reduciendo así el coeficiente de expansión térmica, pero también se redujo la conductividad eléctrica.

El creciente interés en disminuir la temperatura de operación de las celdas requirió entonces la búsqueda de nuevos electrolitos, como los de óxido de cerio dopado con gadolinio $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ (GDC) o samario $\text{CeO}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ (SDC). Para ese nuevo intervalo de temperaturas intermedias, un cátodo prometedor basado en un electrolito de ceria, la composición $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}$ y $\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ ya conocida como material conductor mixto en membranas de separación. (25)

La eficiencia del cátodo depende directamente de la temperatura, del tamaño de grano, de la microestructura, así como del proceso de depósito.

2.3.3. Interconectores

Los interconectores, o placas bipolares, están formados por una capa metálica o cerámica que se coloca en las caras externas de los electrodos en cada celda individual y permite, en un arreglo o *stack*, conectar varias celdas en serie y aumentar así la electricidad generada. Debe ser la pieza más resistente de la celda, pues está expuesta tanto al lado oxidante, como al lado reductor de la celda a altas temperaturas. También deben tener buena conductividad electrónica y que sea constante para las diferentes presiones parciales en las que se vaya a operar. Deben presentar estabilidad química y mecánica, una elevada densidad (mayor del 95 %) y resistencia mecánica, así como compatibilidad mecánica con los electrodos a los que están conectados. Si bien los interconectores cerámicos cumplen estas condiciones tienen en su contra ser más caros que las placas metálicas. Las placas bipolares además de ser el elemento interconector eléctrico, deben permitir la difusión de los gases y evitar la mezcla de los mismos.

Si bien la reducción de la temperatura de operación de las celdas de combustible entre 600°C y 800°C permite el uso de aleaciones metálicas más económicas, basadas en acero y níquel, continúa el desarrollo de materiales compuestos cerámica-metal pues han presentan una gran estabilidad térmica así como una excelente conductividad eléctrica.

2.3.4. Electrolito

El electrolito sólido es un material cerámico por el cual se conducen los iones de oxígeno del cátodo al ánodo y en cuyas interfases con los electrodos se realizan las reacciones de oxidación y reducción, su conductividad electrónica debe de ser baja y tiene que ser químicamente estable a alta temperatura bajo ambientes de reducción y oxidación, debe ser muy denso para evitar la mezcla de los gases reactivos y la reacción de éstos, su expansión térmica debe ser compatible con la de los electrodos y, finalmente, es deseable el uso de materiales de bajo costo para su obtención.

Si bien la circonita estabilizada con itria (YSZ) es un material frecuentemente utilizado como electrolito en celdas *SOFC* de alta temperatura, una alternativa a la YSZ para dispositivos de temperatura intermedia son los electrolitos a base de ceria ampliamente utilizados para *IT-SOFC* y, de hecho, son el principal objeto de estudio del presente trabajo, ya que muestran elevada conductividad cuando se dopan con gadolinio, samario, itrio y calcio (GDC, SDC, YDC y CDC, respectivamente). La estructura que presentan estos electrolitos es la cúbica tipo fluorita, Figura 2.2.

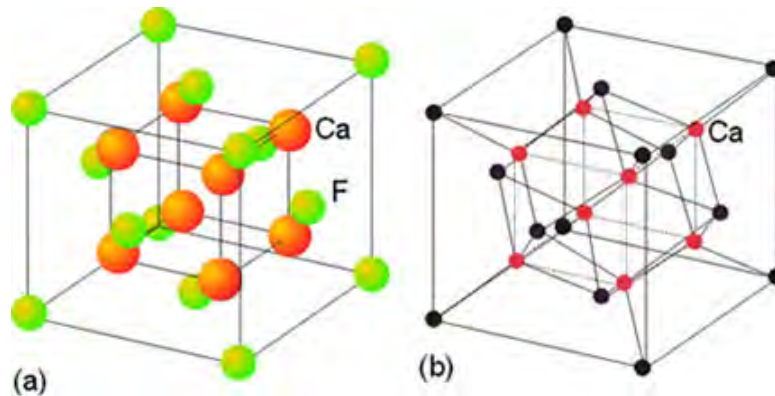


Figura 2.2: Esquema de la estructura cristalina de la fluorita.

Se ha encontrado además que los electrolitos GDC, SDC, YDC tienden a no reaccionar con muchos otros materiales de las celdas *SOFC* (26). Cabe mencionar que, de los cuatro materiales probados para electrolitos, el GDC ha mostrado mayor conductividad iónica que YSZ, con propiedades de expansión térmica cerca al de los interconectores de acero inoxidable ferrítico y una buena compatibilidad con la mayoría de los materiales catódicos. El electrolito SDC muestra alta conductividad iónica a temperaturas de

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

operación por debajo de 700°C y se ha reportado un alto rendimiento de 0.25 Wcm², por debajo de 400°C (22). Ya que el electrolito SDC presenta una relativa compatibilidad con el níquel muchas veces se utiliza en combinación con los ánodos SDC/Ni. Este diseño ha dado rendimientos tan altos como 397 mWcm² a 600°C.

Recientemente se han utilizado materiales con estructuras diferentes a la fluorita, tales como las perovskitas ABO₃, debido a las propiedades que representan considerando que, si hay algún cambio en los sitios A o B, se genera un drástico impacto en las propiedades finales, donde A es un catión grande, tal como lo son las tierras raras, y B es un catión más pequeño en comparación con A, frecuentemente un metal de transición. Es por esto que existen varias razones para estudiar a detalle la relación entre la estructura, propiedades y composición de los materiales tipo perovskita tanto en el cátodo, como en el electrolito.

Es importante mencionar que las propiedades de conducción de los electrolitos no sólo están determinadas por el material utilizado, sino también por el espesor del mismo ya que cuanto más fina sea la capa del electrolito menor será su resistencia.

Desarrollo experimental

3.1. Introducción

Existen distintos métodos para sintetizar electrolitos sólidos: sol-gel, depósito por pulso láser o estado sólido, por mencionar solo algunos. En el presente trabajo se utilizó el método de rocío pirolítico para la síntesis de ceria dopada con samario (SDC) co-dopada con itrio.

3.2. Rocío pirolítico

Existen tres tipos de rocío pirolítico, que son el rocío pirolítico neumático, electrostático y ultrasónico, siendo éste el utilizado en este trabajo. Las ventajas que llevaron a escoger este método de síntesis son

- Sencillez de elaboración y bajo costo.
- La capacidad de producir películas de grosor uniforme en áreas grandes.
- El dopaje y co-dopaje es sencillo, pues sólo se agregan los reactivos apropiados a la solución.
- No es necesario tener un vacío.

Para realizar la síntesis de las películas delgadas mediante el método de rocío pirolítico ultrasónico se siguen unos sencillos pasos. Después de obtener una solución homogénea con los reactivos apropiados, la solución es pulverizada en forma de aerosol mediante un nebulizador ultrasónico, lo que produce una nube de partículas del orden de 1 a 5 micrómetros. A continuación, esta nube de partículas, en un gas atomizado, se dirige hacia el sustrato caliente en donde finalmente, las partículas se depositan en la superficie del sustrato para su cristalización. Ésta técnica permite el depósito de capas de diferentes grosores con una buena uniformidad sobre superficies de diferentes

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

geometrías y tamaños, teniendo siempre un buen control del depósito y calidad de las películas.

Si bien existe poca información sobre la síntesis por rocío pirolítico ultrasónico de películas delgadas de ceria dopada con samario y co-dopada con itrio, en el presente trabajo se logró exitosamente realizar estos depósitos para su posterior análisis.

Las películas de $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Y_xO_{2-\delta}$, $x=0.15, 0.1, 0.2$ y 0.3 se prepararon en el Laboratorio de Propiedades Físicas y Químicas de Nuevos Materiales Cerámicos Nanoestructurados, NUMACEN, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. En un sistema automatizado de rocío pirolítico construido en este laboratorio, Figura 3.1. Los depósitos se efectuaron sobre sustratos de vidrio previamente limpiados con ultrasonido en un baño de tricloroetileno. Una vez limpiados los sustratos, se efectuó el depósito con una solución precursora compuesta por nitrato hexahidratado de cerio III, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, como material precursor, nitrato hexahidratado de samario, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, como dopante y nitrato hexahidratado de itrio III, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, como co-dopante, todos de la marca Sigma-Aldrich (99.99 % de pureza). Todos se disuelven en una solución 75 %-25 % de agua desionizada y metanol de 150 mL, los solventes son de la marca J.T. Baker. La concentración óptima encontrada de la solución precursora es de 0.04 M. Una vez mezclados los precursores, se agitan durante 20 minutos, aproximadamente, hasta que la solución queda completamente transparente y sin residuos sólidos notables.

Una vez que se tiene la solución lista, se vierten 50 mL en un recipiente de teflón dentro de un nebulizador marca Yuehua modelo WH-802 conectado por una manguera a una boquilla donde saldrá el vapor de la solución preparada. La boquilla se coloca a unos 2 cm sobre el sustrato que, a su vez, se encuentra sobre un baño de estaño a 450°C. Se realiza el depósito de la solución en el sustrato, cubriendo de manera uniforme toda la superficie del vidrio durante 40 minutos Figura 3.3. Después de 40 minutos, el sustrato se coloca fuera del baño de estaño y se deja enfriar a temperatura ambiente de manera natural, durante un día, para evitar un choque térmico que pueda fracturar tanto a la película como al vidrio Figura

Posteriormente, las muestras se someten a un tratamiento térmico a 550°C en una mufla Carbolite RHF 1600 durante 12 horas con la finalidad de evaporar los residuos orgánicos y vapor de agua. Una vez concluido el tratamiento térmico, se colocaron las muestras en bolsas herméticas las cuales se colocaron dentro de un desecador para su posterior análisis.

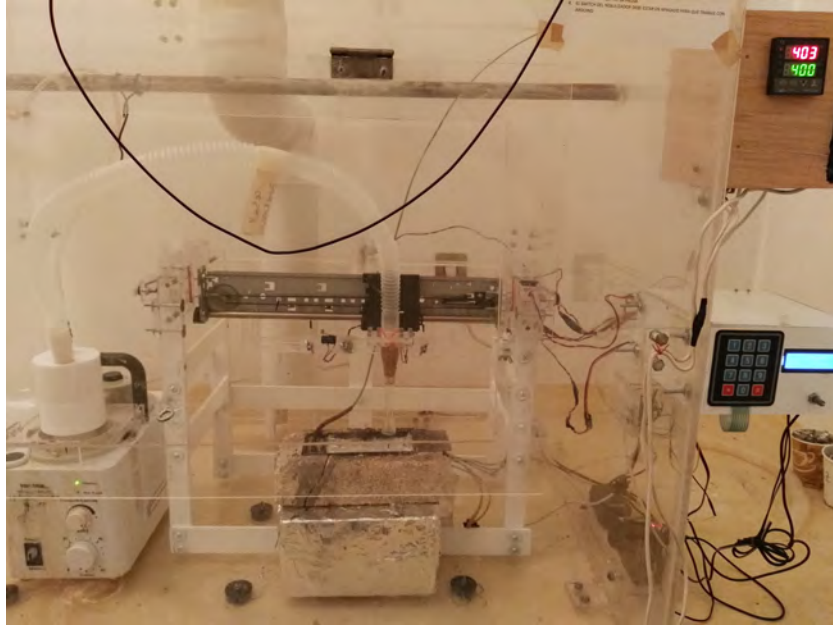


Figura 3.1: Sistema automatizado de rocío pirolítico ultrasónico utilizado.

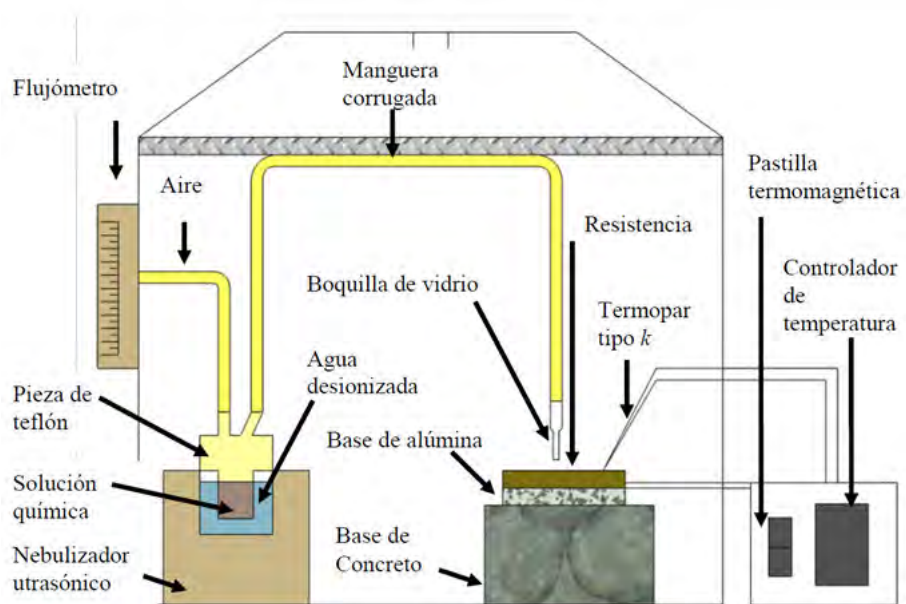


Figura 3.2: Diagrama de sistema automatizado de rocío pirolítico ultrasónico(1).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

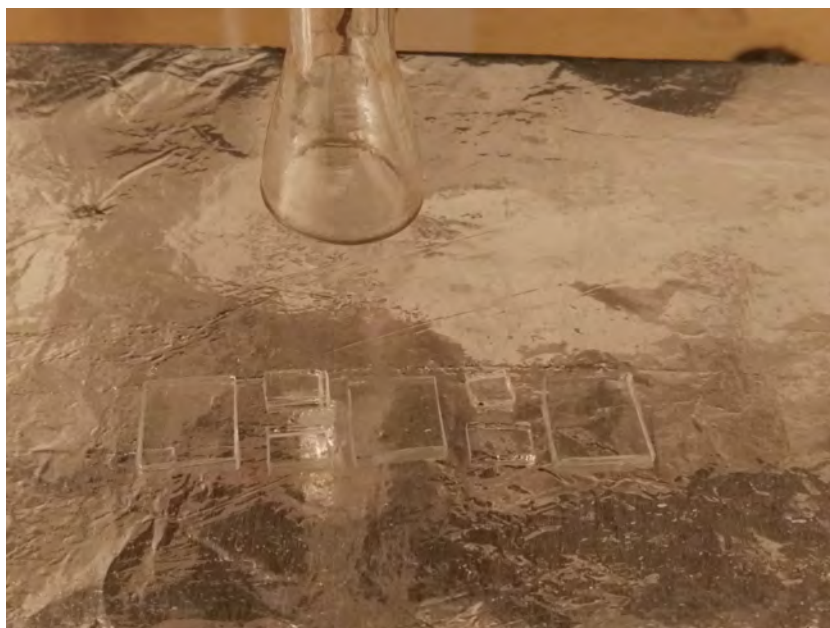


Figura 3.3: Depósito de la solución en los sustratos.



Figura 3.4: Sustratos en enfriamiento a temperatura ambiente.

3.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX o XRD por sus siglas en inglés) es una de las principales técnicas de caracterización de sólidos cristalinos, ya que nos permite identificar

las fases presentes en un material, así como también la obtención de información de la estructura cristalina, el tamaño del grano o cristal, los parámetros de red y los planos cristalinos, entre otros.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de ondas dispersadas como consecuencia de las interacciones electrónicas de los átomos de un material. Para observar la difracción en los sólidos se debe de utilizar radiación cuya longitud de onda sea del mismo orden que la distancia entre los planos atómicos del material. Esto justifica el uso de rayos X, pues la longitud de onda de éstos oscila entre 0.5 \AA y 2.5 \AA y la separación entre los planos atómicos en una red cristalina es del orden de \AA ngstroms (\AA); así, los rayos X son la radiación apropiada para el estudio de la estructura cristalina.

El fenómeno de difracción se describe por la Ley de Bragg, la cual nos proporciona las condiciones para que exista interferencia constructiva entre los rayos X difractados por un cristal y está dada por

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar de las familias de planos atómicos y n es un número entero, $n=1,2,3 \dots$, Figura 3.5.

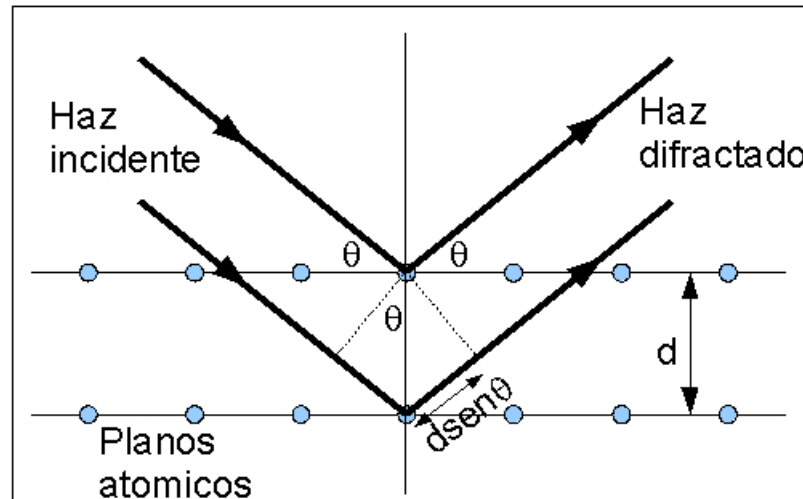


Figura 3.5: Diagrama de la Ley de Bragg.

Un difractómetro consta de un tubo de rayos X el cual posee un filamento de tungsteno que funciona como fuente de electrones. El filamento actúa como un cátodo, mientras que dentro del tubo se encuentra un ánodo. Si entre el filamento y el ánodo se aplica una alta diferencia de potencial, de unos 35 kV , los electrones emitidos por

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

el filamento son fuertemente acelerados hacia el ánodo, pero en su camino a éste, se produce el efecto de radiación de frenado, *Bremsstrahlung*, a causa de la colisión del electrón con una partícula cargada que se encuentra libre. La radiación de frenado es una radiación electromagnética producida por la desaceleración de una partícula cargada, en este caso un electrón, Figura 3.6. De la misma forma, se genera también radiación característica, la cual depende del material del ánodo. Una vez acelerados los electrones por el intenso voltaje, chocan con una placa de cierto metal, cobre o cobalto principalmente. Durante la colisión, esta energía es transmitida a ciertos electrones en los átomos de la placa que los transfieren a estados excitados los cuales, después de algunos nanosegundos regresan a su estado base; así, esta energía excedente genera los rayos X característicos del elemento que conforma la placa metálica. Estos rayos X son emitidos hacia la muestra y, después de ser difractados, las interferencias constructivas forman el patrón de difracción característico del material.



Figura 3.6: Diagrama del efecto de *Bremsstrahlung*.

Los rayos X son producidos en el punto de impacto y radian en todas las direcciones saliendo del tubo a través de unas ventanas de berilio. Ya que la mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean al ánodo es convertida en calor, el ánodo debe de estar en contacto con un sistema de enfriamiento por agua, esto porque solamente alrededor del 1 % de la energía cinética de los electrones se transforma en rayos X.

Los rayos X generados constan de 2 espectros distintos: el espectro continuo y el espectro característico. El primero se caracteriza por aparecer debajo de un valor determinado de la tensión aplicada al tubo de rayos X y, al aumentar la tensión, la intensidad del espectro aumenta, desplazándolo hacia longitudes de onda más cortas.

De acuerdo al material analizado, los difractómetros pueden presentar distintas

configuraciones para su análisis. Los arreglos más comunes son el de Bragg-Brentano para polvos, el modo paralelo para muestras irregulares o no pulidas o el de haz rasante para películas delgadas, siendo éste el arreglo de nuestro interés. En este modo el haz recorre una mayor distancia en el material, por lo que para un ángulo pequeño ($0.1 < \alpha < 5$, aproximadamente) se puede mejorar notablemente el análisis de películas delgadas, reduciendo la contribución del sustrato en la medición, Figura 3.7.

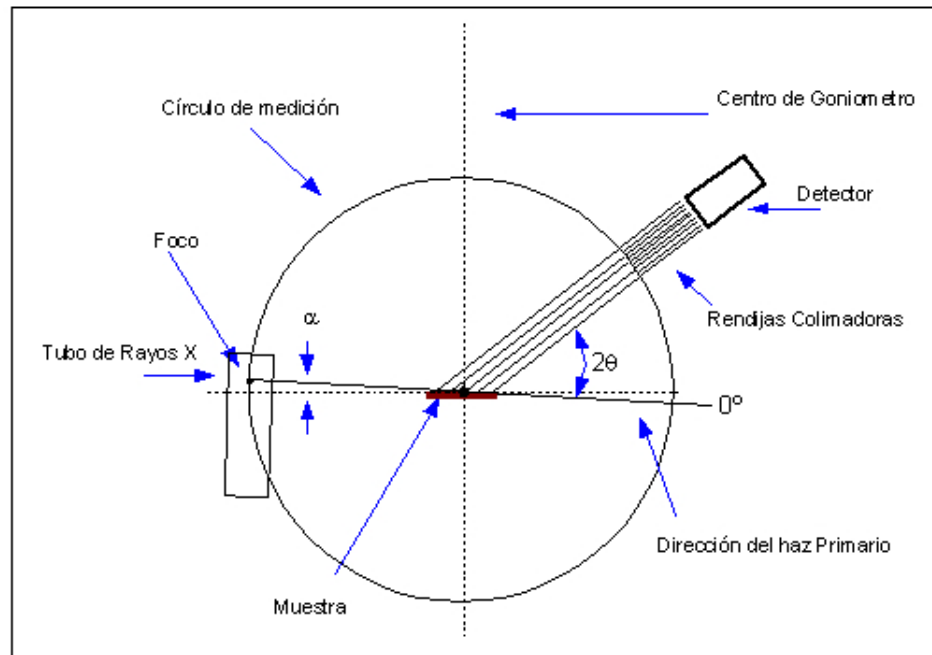


Figura 3.7: Diagrama de la configuración de haz rasante en un difractómetro.

La anchura de los picos de difracción depende de la cristalinidad del material, así como del tamaño de los cristales que conforman a éste. A medida que crece el tamaño medio de los cristales los picos se hacen más angostos, la cuantificación del tamaño medio de los cristales de una muestra puede realizarse a partir de la anchura de picos a una altura media (*FWHM*, por sus siglas en inglés, *Full Width at Half Maximum*). Al sustituir en la ecuación de Scherrer, Ec. 3.2, estos datos obtenidos del difractograma es posible determinar, aproximadamente, el tamaño del cristal. La ecuación de Scherrer está dada por:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

donde D es el tamaño promedio del cristal, que siempre debe ser igual o menor al tamaño de grano, K es un factor adimensional instrumental con un valor típico de 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación y θ es el ángulo de Bragg del pico analizado.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima IV con fuente de Cu ($\lambda K_{\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$) 40kV/44mA con un goniómetro Ultima IV In-plane y *scan mode* continuo en el Laboratorio de Difracción de rayos X del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM. La velocidad de escaneo utilizada fue de 0.2750 deg/min para un ancho de muestra de 0.0200, midiendo de 25°- 70° en 2θ con atenuador abierto. Una vez obtenidos los difractogramas, éstos fueron analizados mediante el software *Evaluation* que es parte del *software* Diffrac Plus 2005. Los datos obtenidos se compararon con la base de datos del *International Center of Diffraction Data* (ICDD) PDF-4 (2004).

3.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para la visualización y el análisis de las características morfológicas nanoestructuradas de la película, se utilizó un microscopio electrónico de barrido. Esta técnica tiene una gran ventaja en cuanto a resolución y profundidad de campo con respecto a la microscopia óptica. En el caso de un microscopio óptico, su resolución está limitada por la longitud de onda de la luz visible, por lo que ningún detalle menor a $0.2 \mu\text{m}$ se podrá observar, mientras que en la microscopia electrónica se utilizan electrones acelerados, que tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible, permitiéndonos una visualización tridimensional de la morfología de la superficie de un material.

El principio de funcionamiento del MEB está basado en el bombardeo de un haz de electrones acelerados a gran velocidad, mediante una diferencia de potencial de 30 keV a 40 keV aproximadamente, sobre la superficie de la muestra analizada. El haz se colima por medio de lentes electromagnéticas y bobinas hasta hacerlo incidir en la parte deseada de la superficie de la muestra; este sistema se encuentra dentro de un tubo al alto vacío, Figura 3.8.

El objetivo de tener el tubo al alto vacío es para dar una mayor estabilidad al haz de electrones, pues de lo contrario estos serían dispersados por la atmósfera al chocar con las partículas de aire dentro del microscopio, así como también para evitar la ionización de los gases. Una vez que interactuaron con la muestra, los electrones provenientes del haz, salen en todas direcciones, por lo que estos se recogen con diferentes sensores colocados en distintos lugares y ángulos respecto a la muestra, logrando así los procesos de emisión y absorción, Figura 3.9.

Estudios realizados por MEB permiten analizar la homogeneidad superficial de un material, la morfología de los granos así como su tamaño y orientación de éstos en algunos casos; también es posible observar la rugosidad y porosidad superficial de la muestra.

Para realizar el análisis morfológico superficial, con un MEB, la señal más recomendada es aquella que se obtiene mediante electrones secundarios. Estas imágenes resultan de la interacción inelástica del haz de electrones con los electrones de la superficie de más baja energía, es decir, de menos de 50 eV.

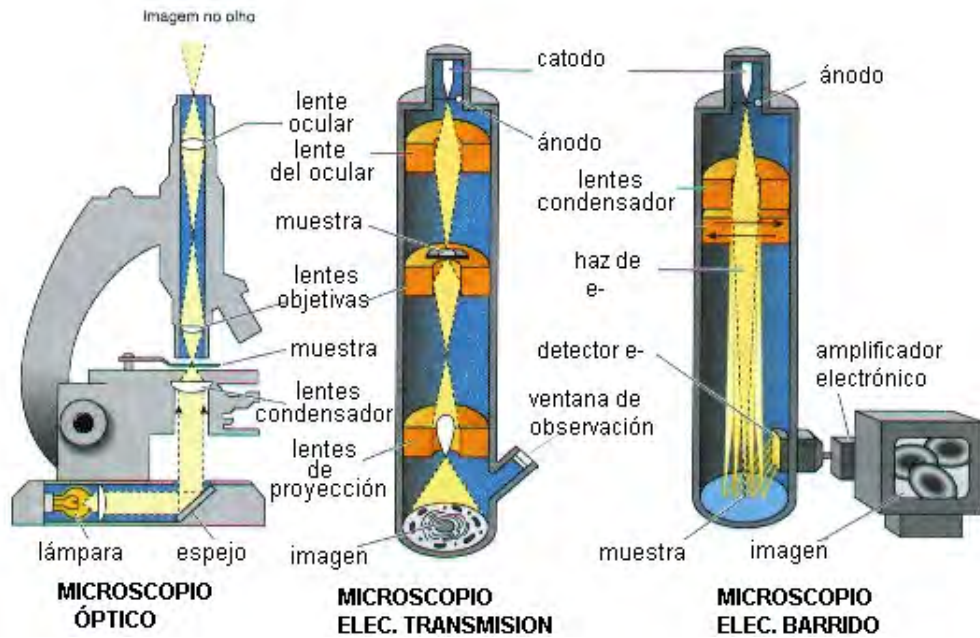


Figura 3.8: Diagrama comparativo entre un microscopio óptico, un MET y un MEB.

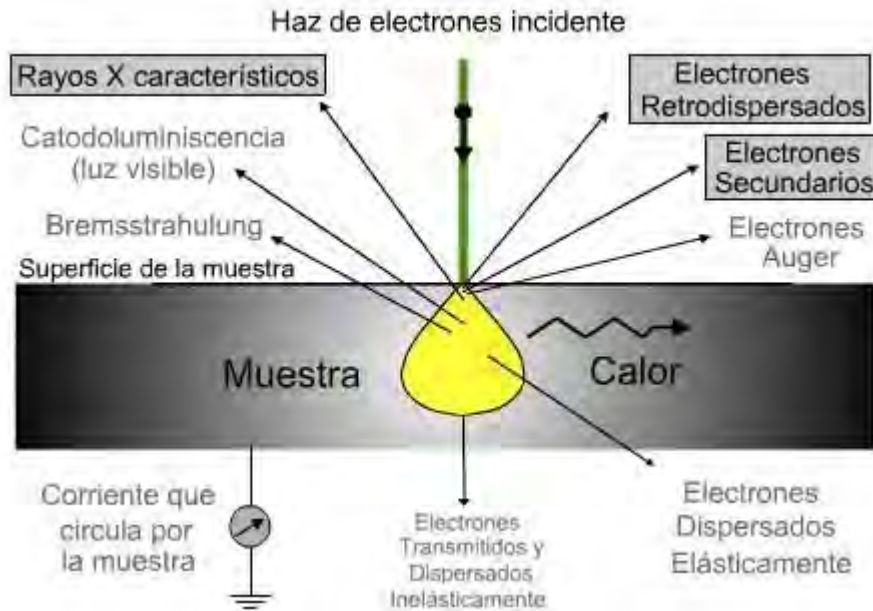


Figura 3.9: Señales generadas por un haz de electrones tras la interacción con la muestra.

El uso de electrones retrodispersados, Figura 3.9, resultantes de la colisión elásti-

ca entre los electrones del haz y los de las primeras capas de la muestra, obtenemos imágenes con una menor resolución. La ventaja de esta señal se debe a que es sensible a las variaciones del número atómico (Z) de los elementos presentes en la muestra, entre menor sea Z para los elementos de la superficie la zona se verá más oscura que aquellas donde los elementos tengan un número Z mayor.

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 7600F operando con electrones secundarios a un voltaje de 0.50kV y una distancia de trabajo $WD = 4.8$ mm para obtener imágenes con aumentos de x25,000, x50,000, x100,000 y x200,000.

3.5. Microscopia de fuerza atómica (MFA)

La microscopia de fuerza atómica (*AFM*, por sus siglas en inglés) se utilizó para realizar una investigación más detallada de la superficie de la muestra a escala atómica. Para esto, el microscopio de fuerza atómica cuenta con varios modos de operación, contacto, no contacto e intermitente. También, dependiendo de la muestra, se puede utilizar la MFA para analizar algunas de sus propiedades físicas, como viscoelasticidad, rugosidad, dominios eléctricos y magnéticos.

Los elementos principales de un microscopio de fuerza atómica son: una punta, un escáner, un detector, un sistema de control electrónico y un sistema de aislamiento de vibración. La punta es la parte más importante para la medición de fuerzas y de la topografía. Puede estar hecha de distintos materiales siendo el más común el silicio. Si la punta se encuentra en contacto con la muestra, se puede medir capilaridad y fuerzas de contacto. Si la punta y la muestra no están en contacto, se pueden medir fuerzas electrostáticas o magnéticas. Finalmente, si la punta está en contacto intermitente con la muestra, se pueden medir fuerzas de Van der Waals. La punta tiene un radio de curvatura de 20 nm a 60 nm que se localiza al final de un *cantilever* que se deflexiona por la fuerza de Van der Waals antes mencionada. Al mismo tiempo, con ayuda de un láser, un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la muestra, generando así una micrografía de la superficie de la muestra, Figura 3.10.

El escáner está hecho de un material cerámico piezoeléctrico, el cual se contrae o expande de manera proporcional a la cantidad de voltaje que recibe. Actualmente, el escáner consiste de un tubo cerámico piezoeléctrico que mueve la muestra en la dirección X , Y y Z . El escáner tiene una forma cilíndrica para minimizar al máximo la interferencia en la medición por vibraciones externas.

Para este trabajo, los análisis se realizaron con un equipo JEOL JSPM-4210. Las imágenes se obtuvieron en modo de topografía con una distancia entre la muestra y la aguja de $0.028\mu m$, con una velocidad de $1\mu s$, un filtro de retroalimentación de 0.50 Hz y un filtro Z de 2 KHz. Se utilizó un valor de ganancia de 2. Se usó una punta NSC15



Figura 3.10: Esquema del funcionamiento de un MFA.

en el laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Análisis de resultados

4.1. Rocío pirolítico

Se sintetizaron películas delgadas de la solución sólida $Ce_{1-x}Sm_{x-y}Y_yO_{2-\delta}$, con $x = 0.1, 0.2, 0.3$ M, de acuerdo a las siguientes composiciones, $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.9}Sm_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.7}Sm_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$. Las películas obtenidas fueron analizadas estructural y morfológicamente mediante difracción de rayos-X, así como microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, respectivamente.

Con el propósito de seleccionar la temperatura óptima de depósito de las películas se realizaron cinco depósitos para cada temperatura (400°C, 450°C, 500°C) resultando un total de 15 películas. Para realizar este experimento se utilizó la composición $Ce_{0.7}Sm_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$, que según la bibliografía consultada, es la más eficiente y la que mejores resultados debería dar, por lo que se utilizará como la composición control para variar las condiciones y comparar los resultados obtenidos con otras composiciones. Las condiciones óptimas se observaron a una temperatura de 450°C con un tiempo de depósito de 40 min. Éste se obtuvo haciendo pruebas para ver cuánto tiempo se tardaba en depositar distintas cantidades de solución. Después de muchas pruebas, se concluyó que el mejor depósito era con 30 mL, los cuales tardaban 40 minutos en depositarse mediante el sistema automatizado que se utilizó.

4.2. Difracción de rayos X

Con el propósito de determinar la estructura de las películas delgadas sintetizadas en este trabajo, fue necesario un análisis mediante la técnica de DRX; esto se llevó a cabo utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV con fuente de Cu ($\lambda K_{\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$) 40kV/44mA con un goniómetro Ultima IV In-plane y *scan mode* continuo. La velocidad de escaneo utilizada fue de 0.2750 deg/min para un ancho de muestra de 0.0200,

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

mediendo de 25° - 70° en 2θ con atenuador abierto. Los difractogramas obtenidos fueron analizados mediante el software *Evaluation* que es parte del *software* Diffrac Plus 2005. Los datos obtenidos se compararon con la base de datos del *International Center of Diffraction Data* (ICDD) PDF-4 (2004).

En la Figura 4.1 se presentan los resultados normalizados para la muestra $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ depositada a diferentes temperaturas. En esta figura es posible observar que la temperatura óptima de depósito es de 450°C , ya que a 400°C se ha iniciado la cristalización de los compuestos, mientras que a 500°C la intensidad de los picos (111), (200) y (220) se ve reducida, mientras que la del pico (331) aumenta.

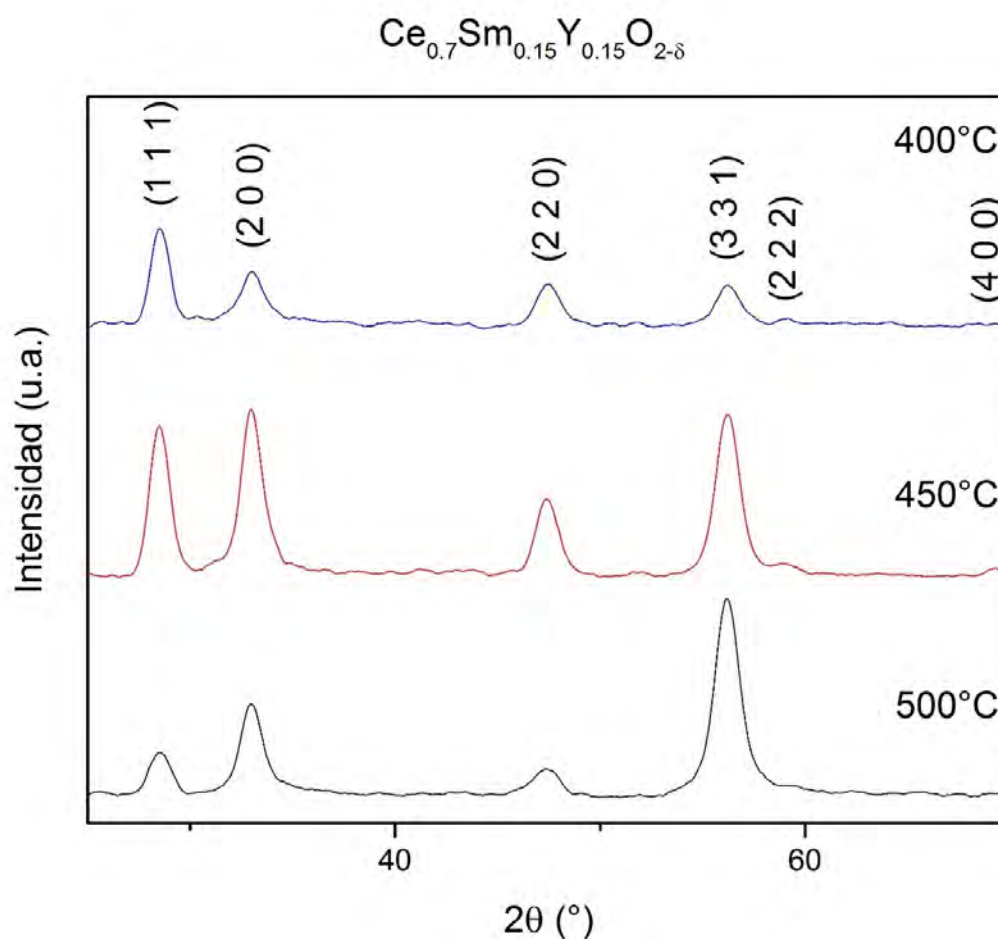


Figura 4.1: Difractogramas de las películas delgadas correspondientes a la composición $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ depositadas a diferentes temperaturas, durante 40 min.

Así, todas las películas fueron depositadas a una temperatura de 450°C , durante 40 minutos bajo un barrido homogéneo. Bajo estas condiciones se puede apreciar, Figura

4.2, que todas las composiciones presentan una intensidad máxima en el pico (111) excepto en las composiciones $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ donde la máxima intensidad corresponde al pico (200), la primera de ellas muestra también un aumento notorio en el pico (311) en comparación con el resto de las composiciones. Los resultados de las composiciones se compararon con el espectro de la ceria con ficha: ICDD 04-013-4361 (27).

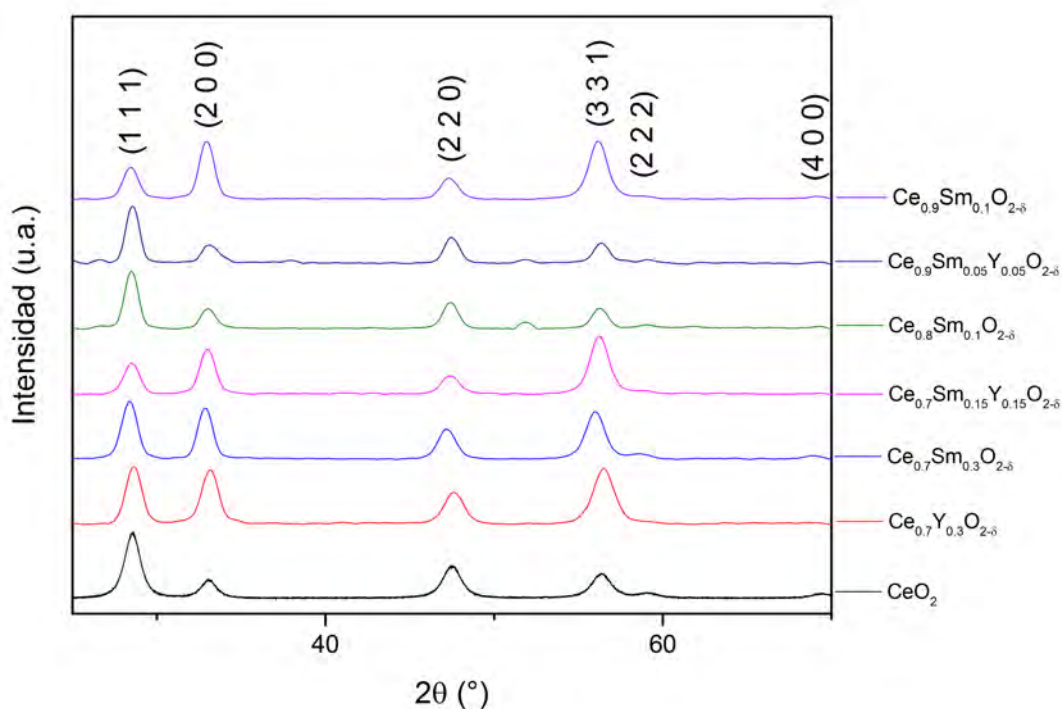


Figura 4.2: Difractogramas de las películas delgadas correspondientes a las diferentes composiciones depositadas a 450°C, durante 40 min.

Con los resultados de DRX y con el mismo *software*, con la opción *tune cell* incluida en éste, se encontró que las películas delgadas sintetizadas tienen una estructura cristalina cúbica tipo fluorita centrada en las caras (F). Con estos resultado es posible indicar que los compuestos forman una solución sólida, Figura 4.3.

Al comparar los patrones de difracción de las muestras sintetizadas, con el de la ceria tarjeta 004-0593, se observa un corrimiento en la posición de los picos debido al dopaje con itrio y samario, mostrando que el corrimiento es causado por la diferencia en los radios iónicos de los dopantes ($r_{\text{Ce}^{4+}}=94$ pm, $r_{\text{Sm}^{3+}}=100$ pm, $r_{\text{Y}^{3+}}=92$ pm).

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

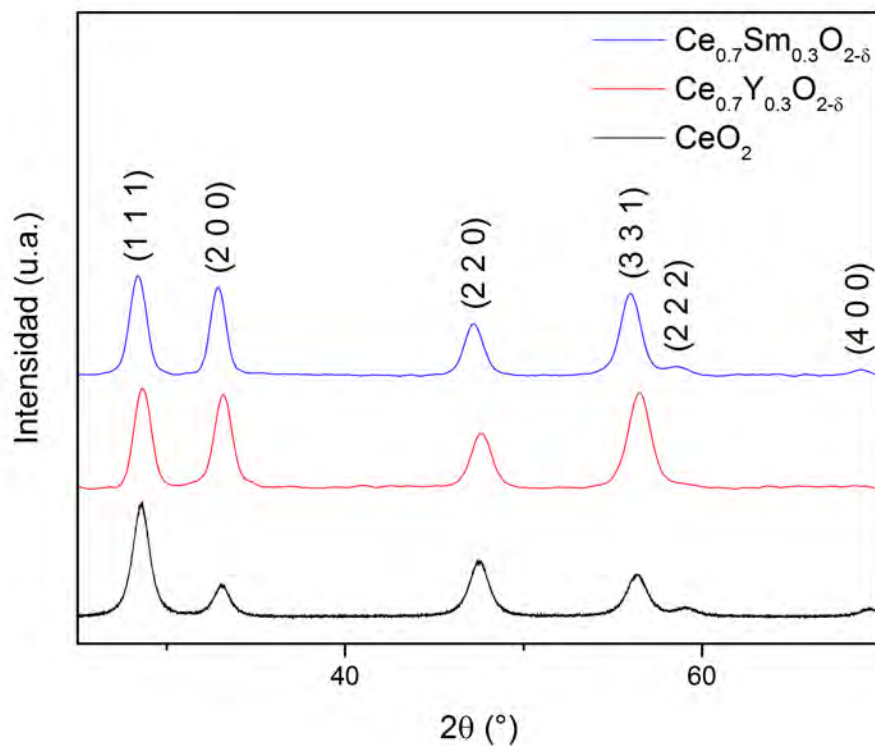


Figura 4.3: Comparación de los difractogramas de ceria con los de ceria dopada con samario e itrio, respectivamente.

También es notorio el hecho de que se observa una orientación preferencial de los picos (111) y (331), esto probablemente se deba a alguna variación no controlada al momento del depósito. Esto se muestra en la Figura 4.5.

Posteriormente, se obtuvo el ancho a la altura media (*FWHM*, por sus siglas en inglés), utilizando el pico (200), para calcular el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Scherrer modificada (28).

$$T = \frac{\lambda}{\sin \Delta\theta \cos 2\theta} \quad (4.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, $\Delta\theta$ es el valor obtenido de *FWHM* y 2θ es el ángulo del pico.

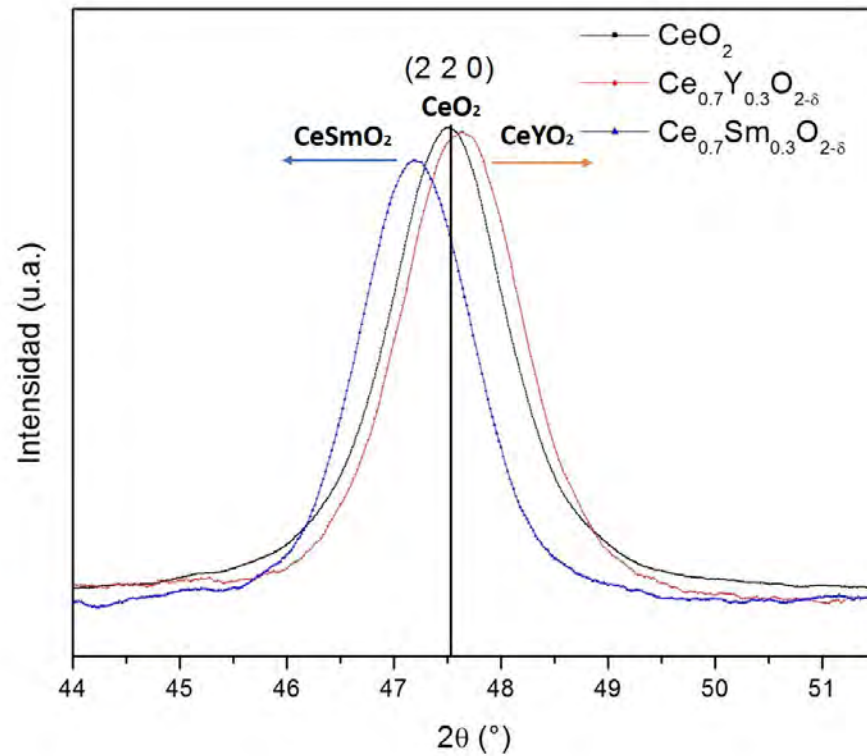


Figura 4.4: Comparación de la posición del plano (220) para la ceria y para los compuestos de ceria dopada con samario e itrio, respectivamente.

Para considerar el valor de 2θ , no se utilizó el punto sobre el eje x, sino que *EVALUATION* calcula el centro de gravedad de cada pico, de manera que se utilizó ese ángulo por ser más preciso que el valor medido directamente sobre el eje.

Así, sustituyendo en la ecuación de Scherrer, los valores para Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-δ} se tiene:

$$T = \frac{1.54059}{\sin(0.993) \cos(28.639)}$$

$T = 101.4\text{\AA}$, equivalente a 10.14 nm.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

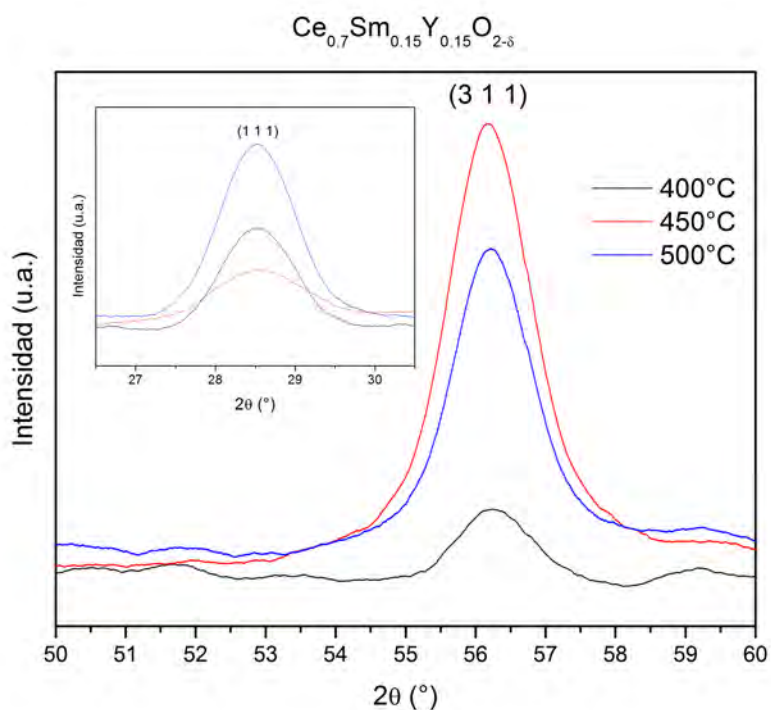


Figura 4.5: Orientación preferencial de picos (111) y (311) para $Ce_{0.7}Sm_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$, observados por el intercambio de sus intensidades.

De manera análoga, se obtuvieron los siguientes tamaños de cristal.

Composicion	2θ (°)	FWHM (°)	Tamaño de cristalito (nm)
$Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$	28.639	0.993	10
$Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-\delta}$	28.369	0.905	11
$Ce_{0.7}Sm_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$	28.516	0.907	11
$Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	28.542	0.748	13
$Ce_{0.9}Sm_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$	28.568	0.675	15
$Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$	32.969	0.820	13

Tabla 4.1: Tamaño promedio de cristalito, calculado por la ecuación de Scherrer modificada, para los compuestos sintetizados.

4.3. Microscopía electrónica de barrido

En el presente trabajo, la microscopía electrónica de barrido (*SEM* por sus siglas en inglés), fue empleada para el análisis morfológico y la determinación del tamaño de partícula de las películas delgadas obtenidas por rocío pirolítico depositadas a 450°C por 40 min.

Para analizar las imágenes obtenidas en el microscopio, se utilizó el *software* ZEN 2012 - *Service Pack 2 (Blue Edition)* versión 2013 de Carl Zeiss.

Como se puede ver en la Figura 4.6 y Figura 4.7, las composiciones presentan buena homogeneidad en cuanto a tamaño promedio de partícula, así como una alta porosidad, y en cuanto a su morfología, se observa una rugosidad muy baja.

En el caso de la composición $Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$ se pudo ver un nódulo al centro de la imagen con el aumento x100,000. Esto probablemente se debe a microtensiones creadas en la superficie de la película a causa del depósito realizado a 450°C seguido de un proceso de enfriamiento a temperatura ambiente que pudo no haber sido lo suficientemente lento.

En la muestra $Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-\delta}$ se observó una mejor homogeneidad, así como una mayor porosidad, sin embargo, la solución $Ce_{0.7}Sm_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ muestra aún más porosidad, manteniendo la homogeneidad obtenida en los depósitos anteriores.

Para la composición $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ se obtuvo la mayor homogeneidad observada en éste trabajo, mientras que su porosidad es bastante baja así como su rugosidad, la que al no verse relieve alguno, parece ser casi nula.

Finalmente, en las muestras $Ce_{0.9}Sm_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$ se observó muy poca porosidad, así como la formación de pequeños aglomerados y una zona de relieve, probablemente causada por el exceso de tensión acumulada en esa región. En este caso, estos últimos dos resultados se atribuyen a fallas con el controlador de temperatura en el equipo de depósito, el cual no permitió controlar la temperatura, elevandola a más de lo requerido, por lo que si bien se realizó el depósito, éste no presentó resultados óptimos.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

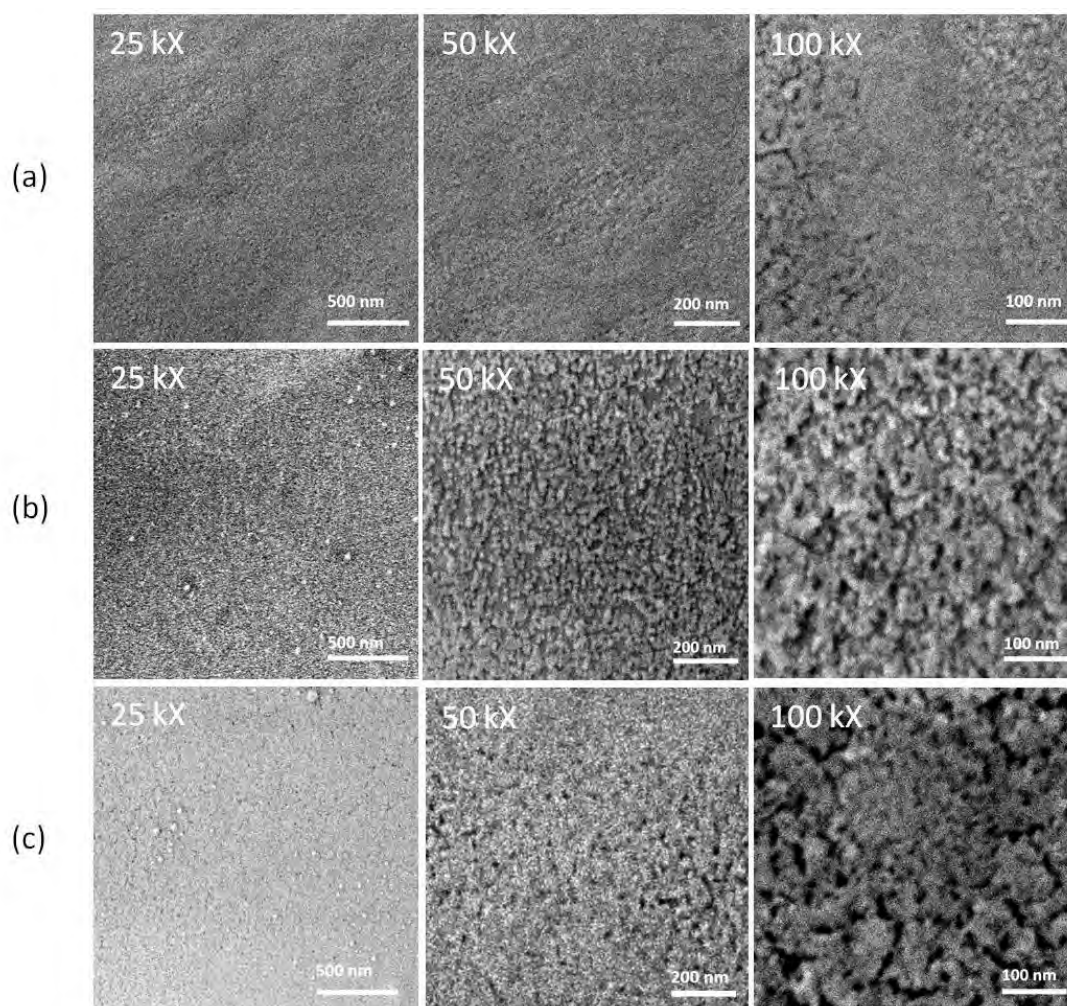


Figura 4.6: Micrografías SEM de las películas delgadas de: a) $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$, b) $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ y c) $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, depositadas a 450°C durante 40 min.

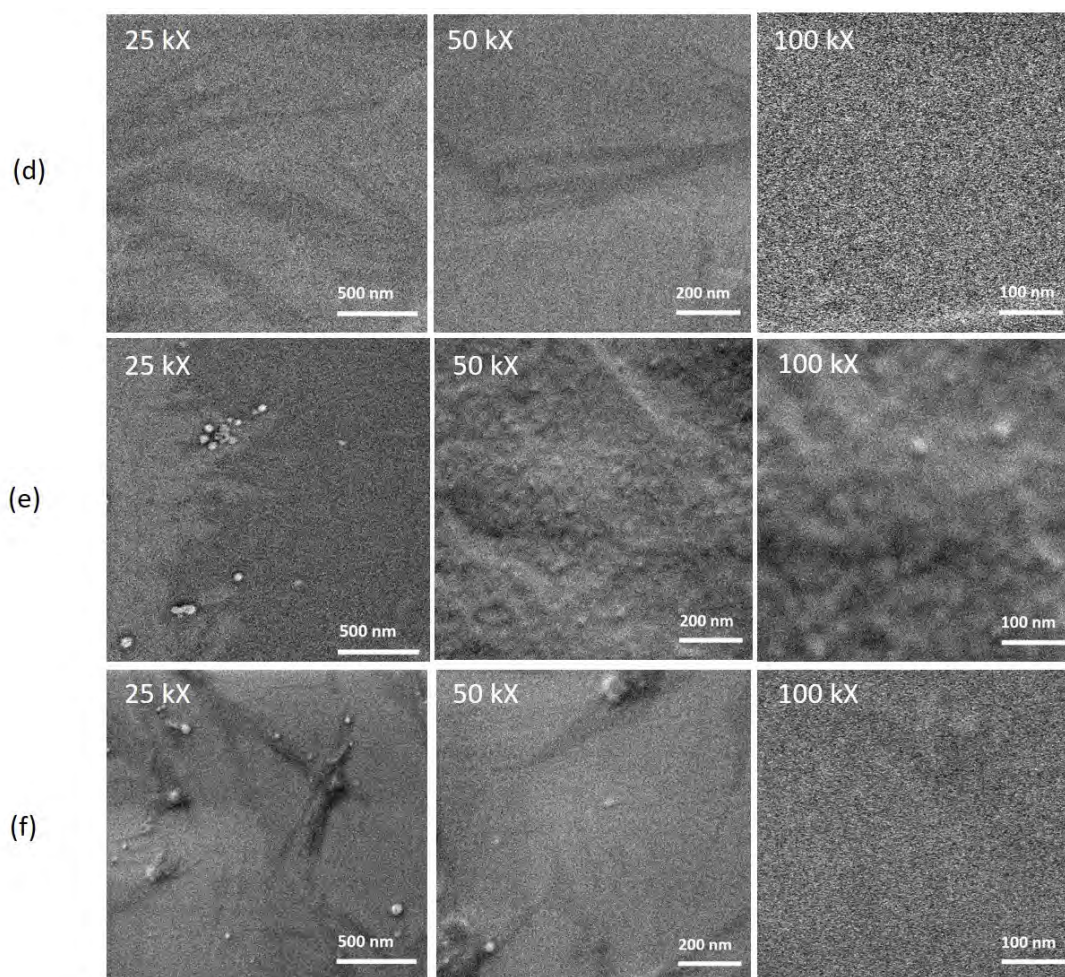


Figura 4.7: Micrografías SEM de las películas delgadas de: d) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, e) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ y f) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ depositadas a 450°C durante 40 min.

4.4. Microscopía de fuerza atómica

Para analizar la rugosidad y morfología superficial de las películas delgadas depositadas, se realizaron estudios morfológicos complementarios mediante microscopía de fuerza atómica. Utilizando el *software WinSPMprocess* se logró medir el tamaño de los cristalitas y aglomerados obtenidos para las muestras sintetizadas. Aparte, se obtuvo información acerca de la rugosidad de las muestras.

A continuación se presentan las micrografías de las películas delgadas del compuesto $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizadas a diferentes temperaturas, confirmando nuevamente que el mejor depósito fue el realizado a 450°C , pues en él, al igual que en MEB, se observa más porosidad y homogeneidad, así como la ausencia de zonas de relieve.

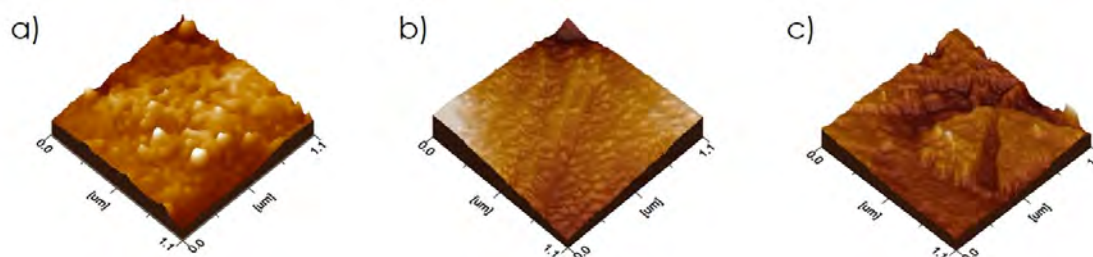


Figura 4.8: Topografía superficial, en relieve, de la homogeneidad de la películas de $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ por temperatura de depósito del sustrato depositadas durante 40 min al variar la temperatura de síntesis a: a) 400°C b) 450°C y c) 500°C , durante 40 min.

En la Figura 4.9 se presenta la micrografía de las películas delgadas hechas con la composición a) $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ y b) $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$, para las que se obtuvo un tamaño de aglomerado que va de 41 nm a 68 nm con una rugosidad de 1.24 nm. y un tamaño de aglomerado en el intervalo de 52 nm a 60 nm y una rugosidad de 2.21 nm respectivamente.

En la Figura 4.10 se presenta la micrografía de las películas delgadas hechas con la composición c) $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ y d) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, para las que se obtuvo un tamaño de aglomerado que va de 64 nm a 69 nm con una rugosidad de 0.937 nm. para la solución $\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, mientras que para la solución $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, se obtuvo un tamaño de aglomerado en el intervalo de 32 nm a 65 nm y una rugosidad de 2.57 nm.

Finalmente, en la Figura 4.11 se presenta la micrografía de las películas delgadas hechas con la composición e) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ y f) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, para las que se obtuvo para la primera, un tamaño de aglomerado que va de 43 nm a 83 nm con una rugosidad de 1.08 nm. y un tamaño de aglomerado en el intervalo de 74 nm a 164

nm y una rugosidad de 1.84 nm para la última.

Finalmente se hizo una comparación entre todas las diferentes composiciones depositadas a 450°C durante 40 minutos para poder ver las diferencias entre ellas al sólo variar la composición de la solución, resultados que se presentan en la Figura 4.12.

Nuevamente se puede apreciar que para las composiciones e) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ y f) $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ se obtuvo un tamaño demasiado grande para los aglomerados, así como la ausencia de porosidad. Esto debido a falla en el equipo de depósito, lo que aumentó la temperatura, y con ello aumento el tamaño de los aglomerados y de los cristalitos obtenidos, así como una directa afectación a la morfología, homogeneidad y porosidad de la muestra.

En el resto de las muestras se puede apreciar con más detalle la homogeneidad y la porosidad de la película depositada, así como una pequeña rugosidad, lo que se puede interpretar como una película con muy pocos relieves, casi nulos.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

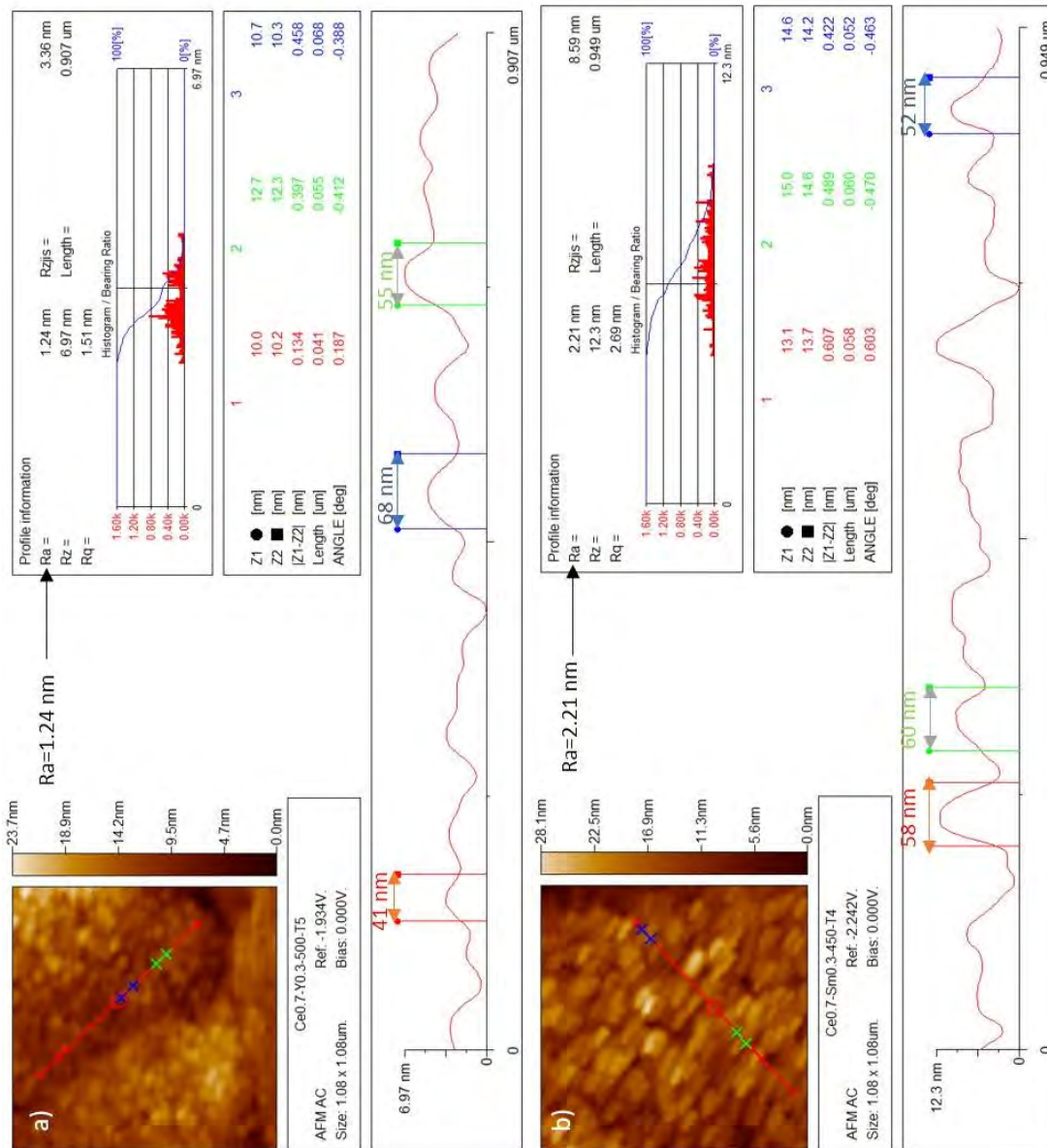


Figura 4.9: Perfilometría de: a) Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-δ} y b) Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-δ}.

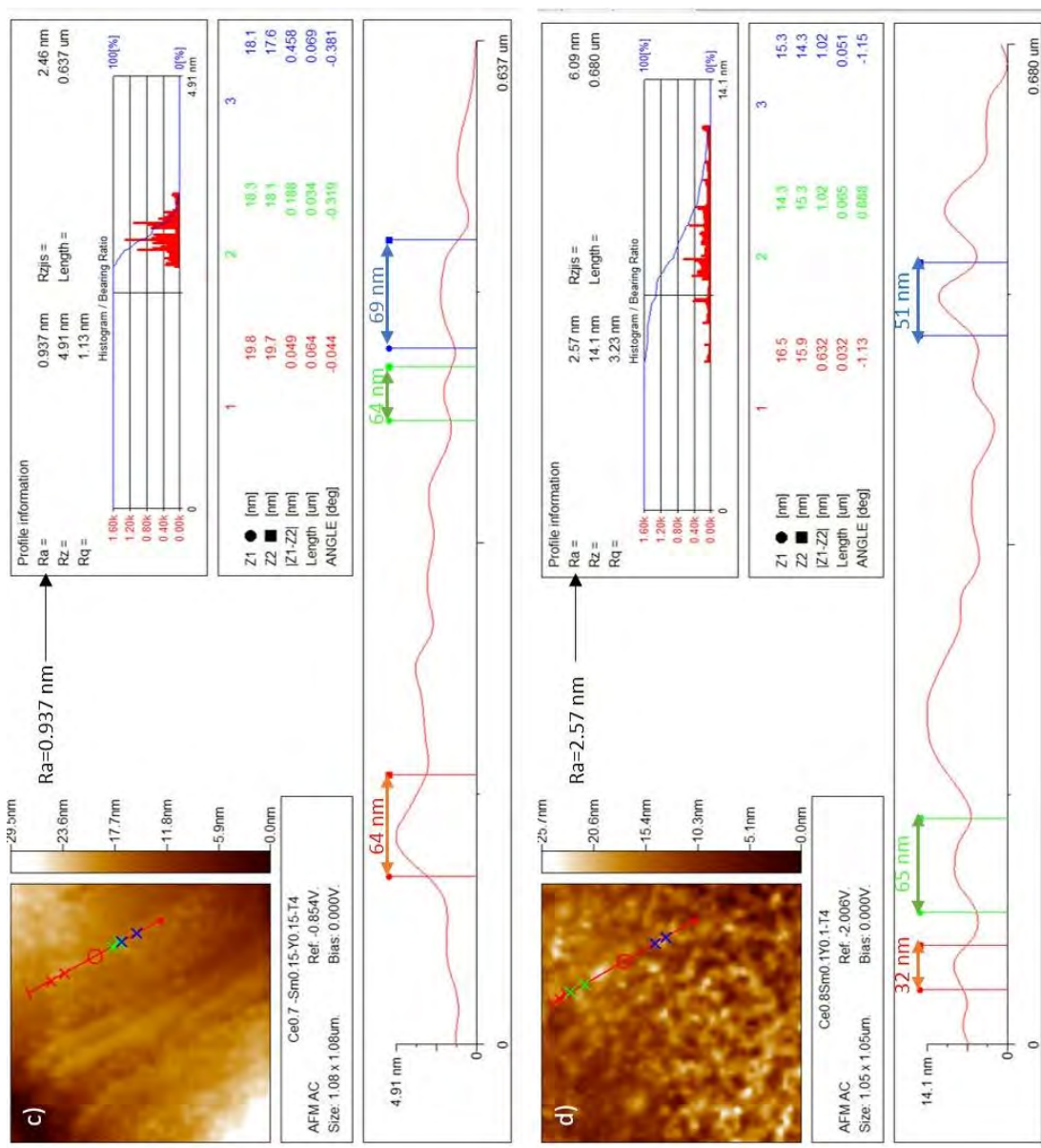


Figura 4.10: Perfilometría de: c) Ce_{0.7}Sm_{0.15}Y_{0.15}O_{2-δ} y d) Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{2-δ}.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

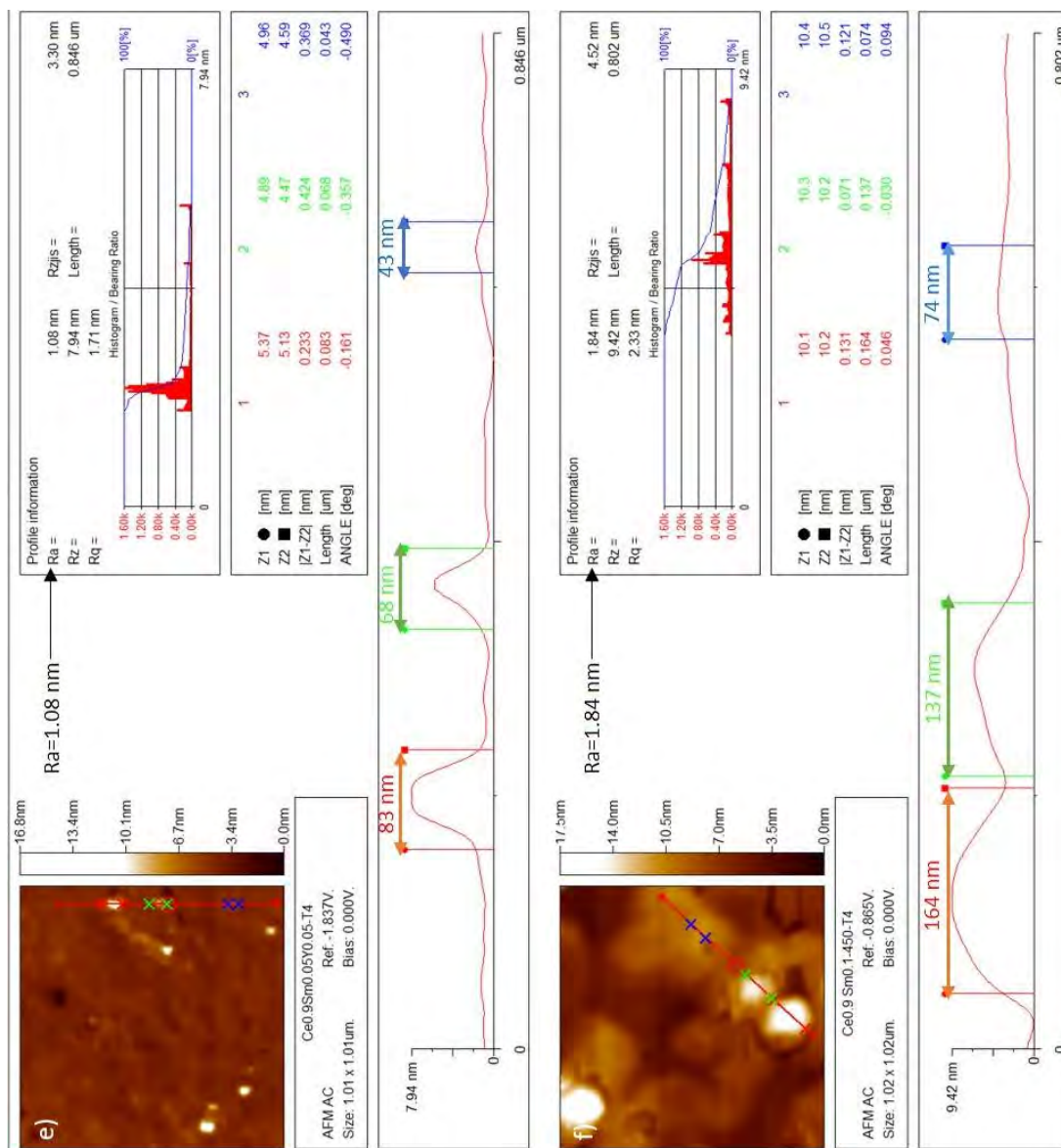


Figura 4.11: Perfilometría de: e) $Ce_{0.9}Sm_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$ y f) $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$.

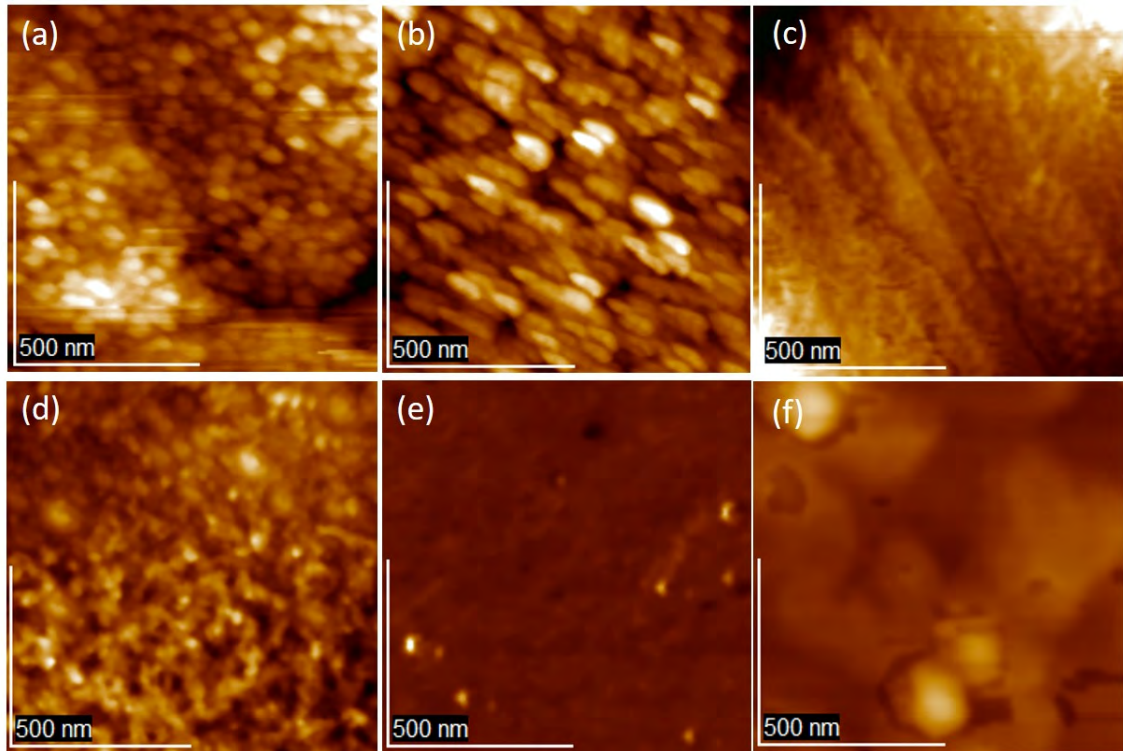


Figura 4.12: Micrografías de las películas delgadas para las diferentes composiciones, depositadas a 450°C durante 40 min.

Además de la obtención del tamaño promedio de cristalito, gracias a la microscopía de fuerza atómica fue posible determinar el valor de la rugosidad, Tabla 4.2. Los datos anteriores tienen considerada una incertidumbre de $\pm 10\%$ que es la incertidumbre asociada al equipo utilizado. (29)

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Composicion	Rugosidad (nm)	Tamaño partícula (nm)	Tamaño aglomerado (nm)
$Ce_{0.7}Y_{0.3}O_{2-\delta}$	1.24	23	68
$Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-\delta}$	2.21	21	60
$Ce_{0.7}Sm_{0.15}Y_{0.15}O_{2-\delta}$	0.937	22	69
$Ce_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{2-\delta}$	2.57	22	65
$Ce_{0.9}Sm_{0.05}Y_{0.05}O_{2-\delta}$	1.08	17	83
$Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$	1.84	33	164

Tabla 4.2: Rugosidad, tamaño de partícula y de aglomerado de las películas delgadas sintetizadas a 450°C, durante 40 min.

Conclusiones

- En éste trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas de ceria dopadas con samario, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{x-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-\delta}$, con $x = 0, 0.5, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.30 mol, obtenidas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio de $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$, depositadas a una temperatura de 400°C , 450°C y 500°C , con tiempo de barrido de 40 minutos y un flujo de aire de 10 L/min .
- Se determinó que un tiempo de 40 min y una temperatura durante el depósito de 450°C eran las condiciones óptimas para lograr películas de buena homogeneidad y adhesión a los sustratos de vidrio utilizados. Al realizar la síntesis por debajo de 400°C , las muestras presentan una estructura amorfa.
- Los resultados de difracción de rayos X muestran películas cristalinas con una sola fase, la cual corresponde a una estructura cúbica tipo fluorita cuyo grupo espacial es $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.
- La estructura observada mediante difracción de rayos X indica que los compuestos forman una solución sólida para las composiciones sintetizadas.
- Los átomos de gadolinio e itrio dopantes, ocupan sitios del cerio en la red por lo que se mantiene la estructura original del compuesto huésped.
- No se lograron observar orientaciones preferenciales en los patrones de difracción de las muestras sintetizadas.
- Para todas las muestras, en los patrones de difracción se observaron picos anchos lo que indica que los materiales que se sintetizaron son nanocristalinos.
- Se calculó el tamaño de cristalito, por medio de la ley de Scherrer, el cual estuvo en el intervalo 10 y 15 nm .
- En general, las imágenes de MEB mostraron buena adherencia y una buena homogeneidad, aunque existen muestras en las que se observan zonas con cierta porosidad y formación de aglomerados.

5. CONCLUSIONES

- Se determinó por MFA el tamaño promedio de los cristalitas el cual fue de unos 21 nm.
- Algunas imágenes obtenidas por MFA revelan la presencia de pequeños aglomerados, con tamaño promedio de unos 65 nm.
- Finalmente se concluye que el co-dopaje genera una mejor película que el dopaje sólo, creando estructuras más homogéneas así como menores tamaños de cristal, lo que significa que el material sintetizado de mejor manera.
- Se espera que en una *SOFC* el co-dopaje ayude a aumentar su eficiencia, aunque para esto se tendrían que hacer pruebas de conductividad fuera del objetivo del presente trabajo.

Referencias

- [1] R. Martínez Bautista. Síntesis y caracterización de películas delgadas a base de ceria, obtenidas por el método de rocío pirolítico, como electrolitos para celdas de combustible de Óxidos sólidos. *Tesis de Maestría, Instituto de Investigación en Materiales, UNAM*, page 44, 2013. [xi](#), [23](#)
- [2] Transport, energy and co₂: Moving toward sustainability. *IEA/OECD*, 418, 2009. [1](#)
- [3] R. A. Spanevello; A. G. Suárez; A. M. Sarotti. Fuentes alternativas de materia prima. *Educación Química, UNAM*, 24 num. extraord. 1:125, 2013. [1](#)
- [4] G. Ellem J. Ward D. Giurco S.H. Mohr, J. Wang. Projection of world fossil fuels by country. *FUEL*, 141:120–135, 2014. [2](#)
- [5] J. Castro. Perspectivas de la demanda energética global. *Petrotecnia*, pages 54–70, 2011. [3](#)
- [6] F. Ballester. Contaminación atmosférica, cambio climático y salud. *Revista Española de Salud Pública*, 79 no. 2:159–175, 2005. [3](#)
- [7] Michael; McCarthy Leslie; Norton Karen Brown, Dwayne; Cabbage. Nasa, noaa analyses reveal record-shattering global warm temperatures in 2015. *NASA*, 2015. Consultado el 20 de enero de 2016. [5](#)
- [8] George Monbiot. *Calor. Cómo parar el calentamiento global*. RBA libros, Barcelona, 2008. [6](#)
- [9] U. C. Castillo. Las celdas de combustible: Verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *Boletín Instituto de Investigaciones Eléctricas*, pages 208–215, 1999. [7](#)
- [10] Fuel Cell & Hydrogen Energy Association. Fuel cell basics, 2010. Consultado en <http://www.fchea.org/fuelcells/> el 17 de abril, 2016. [7](#)
- [11] Fuel Cell Today. Technologies, 2017. Consultado en <http://www.fuelcelltoday.com/technologies> el 13 de enero, 2017. [8](#)

REFERENCIAS

- [12] Pedro Matabuena C. y Omar Solorza F. Salvador Landeros A. Tecnología del hidrógeno, 2006. Consultado en <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/194/Articulos/Tecnologiadelhidrogeno/Tiposdeceldas03.html> el 12 de abril, 2016. 8
- [13] Smithsonian Institution. Solid oxide fuel cell (SOFC): Fuel cell origins: 1840-1890, 2004. Consultado en <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm> el 26 de marzo, 2016. 8
- [14] Smithsonian Institution. Solid oxide fuel cell (SOFC): Collecting fuel cell history, 2004. Consultado en <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/so/sofcmain.htm> el 26 de marzo, 2016. 9
- [15] Dr. Hassan Abdul-Zehra. Fuel cells lectures. *University of Babylon*, page 2. 9
- [16] Fuel Cell Today. History, 2017. Consultado en <http://www.fuelcelltoday.com/history> el 13 de enero, 2017. 9
- [17] J. W. Fergus; R. Hui; X. Li; D. P. Wilkinson; J. Zhang. *Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2016. 10
- [18] J. Larminie; A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained. Second Edition*. Wiley, San Francisco, 2003. 13
- [19] Frances White. New small solid oxide fuel cell researches record efficiency, 2012. Consultado en <http://www.pnnl.gov/news/release.aspx?id=926> el 22 de marzo, 2016. 14
- [20] Kobayashi Yoshinori; Ando Yoshimasa; Kabata Tatsuo; Nishihura Masanori; Tomida Kazuo; Mataka Norihisa. Extremely high-efficiency thermal power system-solid oxide fuel cell (SOFC) triple combined-cycle system, 2011. Consultado en <https://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/e483/e483009.pdf> el 22 de marzo, 2016. 14
- [21] K. Kendall S. C. Singhal. High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications. *Elsevier Science*, 2003. 16, 18
- [22] J. B. Goodenough; Yun-Hui Huang. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 173:1–10, 2007. 17, 20
- [23] S. C. Zhu, W. Z; Deevi. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering*, pages 228–239, 2003. 17
- [24] C. S. Tedmon Jr.; H. S. Spacil; S. P. Mitoff. Cathode materials and performance in high-temperature zirconia electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 116:1170–1175, 1969. 18
- [25] Y. Teraoka; H.M. Zhang; S. Furukawa; N. Yamazoe. Oxygen permeation through perovskite-type oxides. *Chem. Lett.*, 167:1743–1746, 1985. 18

- [26] G. Bryan Balazs; R. S. Glass. Ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria. *Solid State Ionics*, 76:155–162, 1995. [19](#)
- [27] A. Varez; E. Garcia-Gonzalez; J. Sanz. Cation miscibility in ceo₂-zro₂ oxides with fluorite structure. a combined tem, saed and xrd rietveld analysis. *Journal of Materials Chemistry*, 43:4249–4256, 2006. [35](#)
- [28] A. Mikrajuddin; K. Khairurrijal. Derivation of scherrer relation using an approach in basic physics course. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, 1:28–32, 2008. [36](#)
- [29] M. Arroyave Franco. Nanoindentación basada en espectroscopía de fuerzas con un microscopio de fuerza atómica. *Ingeniería Y Ciencia.*, 4 No. 8:85–98, 2008. [47](#)