

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA



**PREPARACION Y CARACTERIZACION DE MATERIALES ANODICOS A
BASE DE Ni-CGO PARA SER UTILIZADO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE
DE OXIDO SOLIDO (SOFC)**

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR:

CESAR ISRAEL DELGADO HERNANDEZ
MARIO ALEXIS HENRIQUEZ RIVAS

PARA OPTAR AL GRADO DE

LICENCIADO EN QUIMICA Y FARMACIA

ENERO 2018

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, CENTRO AMERICA

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

MAESTRO ROGER ARMANDO ARIAS ALVARADO

SECRETARIO GENERAL

MAESTRO CRISTOBAL HERNAN RIOS BENITEZ

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO

LIC. SALVADOR CASTILLO AREVALO

SECRETARIO

MAE. ROBERTO EDUARDO GARCIA ERAZO

DIRECCION DE PROCESOS DE GRADUACION

DIRECTORA GENERAL

MSc. Cecilia Haydeé Gallardo de Velásquez

TRIBUNAL CALIFICADOR

**ASESOR DE AREA DE CONTROL DE CALIDAD DE PRODUCTOS
FARMACEUTICOS Y COSMETICOS**

MSc. Eliseo Ernesto Ayala Mejía

**ASESORA DE AREA DE APROVECHAMIENTO DE RECURSOS
NATURALES**

MScQ. Sonia Maricela Lemus Martínez

DOCENTES ASESORES

Lic. Marco Antonio Aquino

Ing. Sergio Armando Maravilla

Ing. Raúl Edgardo López

AGRADECIMIENTOS

De manera muy especial queremos agradecer a:

Al tribunal calificador: MSc. Cecilia Haydeé Gallardo de Velásquez, MSc. Sonia Maricela Lemus Martínez, MSc. Eliseo Ernesto Ayala Mejía, por su paciencia, apoyo y orientación.

A nuestros docentes directores: Lic. Marco Antonio Aquino, Ing. Sergio Armando Maravilla e Ing. Raúl Edgardo López, por brindarnos los lineamientos necesarios para la realización de nuestro trabajo de graduación pero sobre todo por el compromiso, la entrega y el apoyo recibido en cada momento de su parte.

A los Laboratorios de Investigación de Energía Renovable y Tecnología SOFC (LaGeo): Por su valiosa colaboración para la ejecución experimental de este trabajo de graduación en especial mención a los Ingenieros Raúl López y Rubén Soriano.

A los laboratorios de CENSALUD y Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Universidad de El Salvador: Por darnos la oportunidad de realizar las caracterizaciones físicoquímicas, etapa fundamental para nuestro trabajo de graduación en tan prestigiosas instalaciones de laboratorios.

DEDICATORIAS

A mi difunto padre Fidel Antonio Delgado Delgado y a mi madre María Ángela Hernández viuda de Delgado, que siempre me han dado su apoyo incondicional y a quienes debo este triunfo profesional, por todo su trabajo y dedicación para darme una formación académica.

A mi hermana Cecibel Delgado, por sus consejos, apoyo incondicional y a toda mi familia por darme todo su apoyo y estar en todo momento pendiente de mí.

A mi Estimado Compañero de trabajo de graduación: Mario Henríquez Por su amistad, por su apoyo y comprensión en cada etapa emprendida a lo largo del desarrollo del trabajo de graduación.

Cesar Isrrael Delgado

DEDICATORIAS

A Dios todo poderoso por haberme dado la sabiduría y determinación para poder culminar mi carrera.

A mis padres, Mario Efraín Henríquez y Emma Elizabeth Rivas, que siempre me han dado su apoyo incondicional y a quienes debo este triunfo profesional, por todo su trabajo y dedicación para darme una formación académica.

A mi compañero de trabajo de graduación, Cesar Delgado, por su apoyo incondicional y por su tiempo dedicado a nuestro trabajo de graduación y a todos mis amigos que me brindaron su apoyo y colaboración.

Mario Alexis Henríquez Rivas

INDICE GENERAL

	Pág. N°
Resumen	
Capítulo I	
1.0 Introducción	xvii
Capítulo II	
2.0 Objetivos	
Capítulo III	
3.0 Marco teórico	22
3.1 Energía limpia y eficiente	22
3.2 Introducción a la electroquímica	23
3.3 Celdas de combustible	24
3.4 Aspectos ambientales de las celdas de combustible	25
3.5 Principio de operación de la celdas de combustible	26
3.6 Termodinámica de las celdas de combustible	27
3.7 Tipos de celdas de combustible	29
3.7.1 Celdas de combustible alcalinas (AFC)	30
3.7.2 Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	32
3.7.3 Celdas de carbonato fundido (MCFC)	33
3.7.4 Celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC)	34
3.7.5 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)	35
3.8 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)	37
3.8.1 Introducción	37
3.8.2 Fundamentos de operación SOFC	38
3.8.3 Estructura cristalina	39
3.8.4 Electrolito	43
3.8.4.1 Requisitos de electrolito	43
3.8.4.2 Materiales utilizados en el electrolito	44
3.8.5 Cátodo	47

3.8.5.1	Requisitos cátodo	47
3.8.5.2	Materiales utilizados en el cátodo	48
3.8.6	Ánodo	49
3.8.7	Requisitos del ánodo	49
3.8.7.1	Materiales utilizados en el ánodo	51
3.8.7.1.1	Materiales anódicos a base de Níquel	52
3.8.7.1.2	Materiales anódicos a base de cobre	54
3.8.7.1.3	Materiales anódicos a base de Cerio	54
3.8.7.2	Técnicas de procesamiento e materiales electrocerámicos	55
3.8.7.2.1	Coprecipitación de hidróxidos	56
3.8.7.2.2	Solución de complejos polimerizables	57
3.8.7.2.3	Conformado del material electrocerámico	58
3.8.8	Caracterización de los materiales electrocerámicos	61
3.8.8.1	Caracterización fisicoquímica de los materiales electrocerámicos	61
3.8.8.2	Caracterización eléctrica de los materiales electrocerámicos	65
Capítulo IV		
4.0	Diseño metodológico	68
4.1	Tipo de estudio	68
4.2	Investigación bibliográfica	68
4.3	Investigación de campo	69
4.4	Parte experimental	70
4.4.1	Obtención del componente anódico Ni-CGO por el método de solución de complejos polimerizables y Coprecipitación de hidróxidos	70

4.4.1.1 Síntesis cermet NI (50%)-CGO (50%) método solución de complejos polimerizables (PCS)	71
4.4.1.2 Síntesis cermet NI (50%)-CGO (50%) método Coprecipitación de hidróxidos	73
4.4.2 caracterización fisicoquímica del material electro-cerámico Ni-CGO. por los métodos de síntesis: solución de complejos polimerizables (PCS) y Coprecipitación de hidróxidos (COH)	75
4.4.2.1 Caracterización fisicoquímica de los polvos electro-cerámicos NI-CGO método solución de complejos polimerizables	76
4.4.2.2 Caracterización fisicoquímica de los polvos electro-cerámicos NI-CGO método Coprecipitación de Hidróxidos	79
4.4.3 Caracterización eléctrica de los polvos electrocerámicos NI-CGO por los métodos de síntesis solución de complejos polimerizables (PCS) y Coprecipitación de hidróxidos (COH)	82

Capítulo V

5.0 Resultados y discusión de resultados	80
5.1 Obtención del componente anódico Ni-CGO por el método de solución de complejos polimerizables y Coprecipitación de hidróxidos	80
5.1.1 Síntesis: Solución de Complejos Polimerizables PCS	80
5.1.2 Síntesis: Coprecipitación de Hidróxidos	82
5.1.3 Proceso de reducción química a métodos de síntesis	84
5.2 Caracterización fisicoquímica del material electro-cerámico Ni-CGO: método de síntesis: solución de complejos polimerizables (PCS).	85
5.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	86
5.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	87
5.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	96
5.3 Propiedades eléctricas Ni-CGO, solución de complejos polimerizables	99

5.4 Caracterización fisicoquímica del material electro-cerámico Ni-CGO: método de síntesis: Coprecipitación de hidróxidos	100
5.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	100
5.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	105
5.4.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	108
5.5 Propiedades eléctricas Ni-CGO, Coprecipitación de hidróxidos	112
5.6 Análisis comparativo de las propiedades fisicoquímicas del material electrocerámico obtenido por los métodos, solución de complejos polimerizables y Coprecipitación de hidróxidos	113
5.6.1 Difracción de rayos X (DRX)	113
5.6.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	114
5.6.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	115
5.7 Análisis comparativo de las propiedades eléctricas del material electrocerámico obtenido por los métodos, solución de complejos polimerizables y Coprecipitación de hidróxidos	115
 Capítulo VI	
6.0 Conclusiones	119
 Capítulo VII	
7.0 Recomendaciones	122
 Bibliografía	
 Anexos	

INDICE DE ANEXOS

ANEXO N°

1. Cálculos
2. Materiales y equipos
3. Marcha analítica PCS
4. Marcha analítica COH
5. Protocolo PCS
6. Protocolo COH

INDICE DE FIGURAS

FIGURA N°	Pág. N°
1. Grafica comparativa de emisiones	26
2. Esquema de una pila de combustible polimérica	27
3. Eficiencia de celdas SOFC	28
4. Tipos de celdas de combustible en función de la temperatura	30
5. Componente de celdas AFCs	31
6. Celdas de combustible de ácido fosfórico	32
7. Funcionamiento de una MCFCs	33
8. Esquema de una celda de combustible de membrana polimérica	34
9. Operación de una celda de combustible de óxido solido	35
10. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible SOFC	39
11. Estructura de óxido de Cerio	41
12. Sustitución de los cationes Ce^{4+} por cationes de Gd^{3+}	42
13. Estructura cristalina de tipo Fluorita	46
14. Ciclo de compactación de pieza simple en tres etapas	61
15. Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos	62
16. Componentes del SEM	64
17. Esquema del montaje para la determinación de la resistividad	66
18. Proceso de síntesis de material electro-cerámico	81
19. Proceso de calcinación de polvo electro-cerámico	82
20. Proceso de síntesis de material electro-cerámico	83
21. Proceso de calcinación de material electro-cerámico	84
22. Proceso de reducción en ambiente de H_2	85
23. Difractograma de rayos X material electro-cerámico calcinado a $800^{\circ}C$	86

24. Difractograma de rayos X material electro-cerámico calcinado a 1200°C	87
25. Difractograma de rayos X material electro-cerámico sinterizado a 1350°C	88
26. Difractograma de rayos X muestra uniaxial electro-cerámica sinterizada a 1350°C	89
27. Difractograma de rayos X muestra uniaxial reducida en ambiente de Hidrogeno	90
28. A) Análisis de FTIR de la muestra a 250°C PCS por el método de película de AgBr. B) Análisis de FTIR de la muestra a 250°C PCS por el método de película KBr	92
29. A) Análisis de FTIR de la muestra a 800°C PCS por el método de película de AgBr. B) Análisis de FTIR de la muestra a 800°C PCS por el método de película KBr	94
30. A) Análisis de FTIR de la muestra a 1200°C PCS por el método de película de AgBr. B) Análisis de FTIR de la muestra a 1200°C PCS por el método de película KBr	95
31. Micrografía (MEB) síntesis de solución de complejos polimerizables A) muestra 250°C B) 800°C	96
32. Micrografía (MEB) síntesis de solución de complejos polimerizables A) muestra 1200°C B) 1350°C	97
33. Micrografía (MEB) síntesis de solución de complejos polimerizables A) muestra uniaxial sinterizada a 1350° B) muestra uniaxial reducida H ₂	98
34. Difractograma de rayos X material electro-cerámico calcinado a 800°C método COH	101
35. Difractograma de rayos X material electro-cerámico sinterizado a 1350°C método COH	102

36. Difractograma de rayos muestra uniaxial sinterizada 1350°C método COH	103
37. Difractograma de rayos X muestra uniaxial reducida en ambiente reductor H ₂ método COH	104
38. A) Análisis de FTIR de la muestra a 250°C COH por el método de película de AgBr. B) Análisis de FTIR de la muestra a 250°C COH por el método de película KBr	106
39. A) Análisis de FTIR de la muestra a 1200°C COH por el método de película de AgBr. B) Análisis de FTIR de la muestra a 1200°C COH por el método de película KBr	107
40. Micrografía (MEB) síntesis de Coprecipitación de hidróxidos A) muestra 250°C B) muestra 800°C	109
41. Micrografía (MEB) síntesis de Coprecipitación de hidróxidos A) muestra 1200°C B) muestra sinterizada 1350°C	110
42. Micrografía (MEB) síntesis de Coprecipitación de hidróxidos A) muestra uniaxial sinterizada 13550°C B) muestra uniaxial reducida en H ₂	111

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se realizó en conjunto con La Geo y la universidad de El Salvador en el marco del desarrollo científico el cual describe los procesos de síntesis de materiales electro-cerámicos a base de Ni-CGO utilizando los métodos de síntesis Solución de Complejos Polimerizables y Coprecipitación de Hidróxidos, para la obtención de un material anódico **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}**.

Para determinar la formación del COMPOSITE **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}** se caracterizaron fisicoquímicamente cada una de las muestras obtenidas por los métodos de síntesis, utilizando las técnicas de Difracción de rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier las cuales fundamentan la formación del COMPOSITE, además el método de Difracción de Rayos X demostró que existe la formación de la fase cristalográfica de tipo Fluorita para ambos métodos de síntesis proporcionando además datos estructurales como el parámetro de red y tamaño de cristal.

La reducción química del COMPOSITE A CERMET para ambos métodos de síntesis se llevó a cabo mediante el tratamiento en una cámara de inyección de gases con un agente reductor N₂ (90%) – H₂ (10%), posterior a la reducción química se realizó la caracterización eléctrica obteniéndose valores de resistividad eléctrica los cuales demuestran que ambos métodos de síntesis poseen características de conducción eléctrica y por ende pueden ser utilizadas como material anódico en una Celda de Combustible de Oxido sólido.

El método de síntesis solución de complejos polimerizables es el método donde se obtuvieron los mejores resultados estructurales y de conducción eléctrica, pero no obstante se recomienda realizar nuevamente las síntesis para ambos métodos para poder ver la reproducibilidad de los resultados. Para conocer la capacidad en la conducción de iones de estos materiales queda abierta la investigación en el acoplamiento de Ánodo, Cátodo y Electrolito.

CAPITULO I
INTRODUCCION

I. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de tecnologías alternativas de generación de energía eléctrica, desde hace algunos años se ha puesto atención en una tecnología que promete ser clave y de mucha importancia en el desarrollo de las energías limpias, tal es el caso de la electroquímica reversible, como son las celdas de combustible de óxido sólido, conocida por sus siglas en inglés como SOFC. Una celda de combustible de óxido sólido es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción en energía eléctrica y está constituida principalmente por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, ambos separados por un electrolito. ⁽⁴⁾ Las Celdas de Combustible son dispositivos que tienen la propiedad de funcionar con alimentación de diferentes combustibles, permitiendo un uso más eficiente en el aprovechamiento de la energía que brindan los hidrocarburos, sin embargo dado que esta tecnología todavía se encuentra en fase de investigación se ha convertido en uno de los temas de investigación a los que mayores esfuerzos se dedican las potencias a nivel mundial como Alemania y Japón. ⁽²⁸⁾

Haciendo un poco de historia sobre esta tecnología, los primeros registros de la existencia de las celdas de combustible datan de aproximadamente 170 años atrás. En 1839 Sir William Grove fue el primero en usar una celda de combustible, demostrando la conversión directa de energía química en energía eléctrica ⁽²⁷⁾. La celda usaba ácido sulfúrico como electrolito y trabajaba a temperatura ambiente. En 1899 Nernst observó que la zirconia dopada con diferentes elementos presentaba conducción iónica entre 750 y 1500 °C y conducción mixta (iónica y electrónica) a 1500 °C. ⁽²⁰⁾ Las celdas de combustible de óxido sólido que operan a temperatura intermedia (500° - 700° C) son las compuestas por electrolitos basados en Cerio dopado con Gadolinio (CGO), el ánodo está conformado por un metal de transición y una base cerámica

(CERMET) las cuales pueden ser distintas aleaciones dependiendo de la naturaleza del elemento, la investigación sería la aleación de **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}**. Que se preparan mediante las técnicas de Solución de Complejos Polimerizables (PCS) y Co-precipitación de Hidróxidos. ⁽¹⁵⁾

Este tipo de celdas de óxido sólido están constituidas de materiales electro-cerámicos que adquieren formas cristalográficas tal es el caso del electrolito que presenta una fase cristalográfica de tipo Fluorita , y el ánodo de una CERMET constituida por una Fluorita y un metal de transición. ⁽¹⁵⁾ Para determinar la formación de la CERMET **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}** se caracterizarán fisicoquímicamente utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR). Todas estas caracterizaciones sirvieron para conocer la composición exacta del material anódico sintetizado y así determinar la fase cristalográfica **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}**. También se realizó el proceso de reducción del COMPOSITE a CERMET mediante el tratamiento del componente anódico en una cámara inerte con un agente reductor que será el Hidrogeno, una vez reducido a CERMET se realizó el análisis de conductividad electrónica.

La investigación consistió en la preparación, síntesis y caracterización de componentes anódicos, para su posible aplicación en celdas de combustible de óxido sólido SOFC que son dispositivos electroquímicos para generación de energía eléctrica.

Dicho proceso de síntesis y caracterización se realizaron en los Laboratorios de Investigación de Energía Renovable y Tecnología SOFC (LaGEO). Además de la colaboración del CIAN, SENSALUD y Laboratorio Físicoquímico de Aguas de Química y Farmacia en el periodo octubre 2015 – noviembre 2016 mediante un convenio LaGEO-UES (PROYECTO GENERA).

CAPITULO II
OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar materiales anódicos a base de Ni-CGO para ser utilizado en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 2.2.1 Sintetizar los materiales anódicos a base de Ni-CGO por los métodos de Solución de Complejos Polimerizables (PCS) y Coprecipitación de Hidróxidos.
- 2.2.2 Determinar fisicoquímicamente los materiales electrocerámicos Ni-CGO, mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)
- 2.2.3 Realizar análisis comparativo de las propiedades fisicoquímicas, de los polvos anódicos Ni-CGO resultante de las síntesis efectuadas por los métodos PCS y Co-precipitación de Hidróxidos.
- 2.2.4 Caracterizar eléctricamente los materiales anódicos obtenidos por los métodos de síntesis, midiendo la resistencia eléctrica con respecto al aumento de temperatura.
- 2.2.5 Analizar comparativamente de las propiedades eléctricas de los materiales anódicos obtenidos por los métodos de Solución de Complejos Polimerizables (PCS) y Co-precipitación de Hidróxidos.

CAPITULO III
MARCO TEORICO

III. MARCO TEÓRICO

3.1 ENERGÍA LIMPIA Y EFICIENTE

En las últimas décadas, el cambio climático y sus consecuencias sobre la vida en nuestro planeta, ⁽²⁸⁾ han suscitado un creciente interés en el desarrollo de fuentes de energía alternativas, a las tradicionales basadas en combustibles fósiles. Asimismo, el fin de las reservas mundiales de estas se producirá muy pronto al ritmo actual de crecimiento en su demanda. La búsqueda de nuevas fuentes de energía se deberá llevar a cabo al margen de ventajas e inconvenientes del modelo actual frente a sus posibles substitutos. ⁽⁵⁾

Sea de una manera u otra, se necesita urgentemente de nuevas formas de obtener la energía de la que depende el bienestar de nuestra sociedad, buscando la medida de lo posible un mayor compromiso con el medio ambiente. Dentro de esas nuevas formas de obtener energía están las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) a base de óxido de zirconio IV estabilizados con itrio, pero su temperatura de operación es demasiado alta (800-1000⁰C). El cerio dopado con el gadolinio tiene las propiedades y características adecuadas para su uso como electrolito, en celdas de combustible y electrolíticas de óxido sólido de temperaturas intermedias (400-600⁰C), las complicaciones que hasta ahora se han tenido son que su temperatura de sinterización es muy elevada (1600⁰C) y que como las temperaturas de trabajo son menores a los 500⁰C la conductividad iónica disminuye.

Debido a eso se empleara un metal de transición para mejorar su conductividad iónica, a temperaturas intermedias, y así disminuir su temperatura de sinterización.

La crisis energética actual ha vuelto a reactivar el interés por las energías renovables, y dentro de estas se encuentran las celdas de combustible. Diferentes científicos creen que serán la solución a medio y largo plazo a los

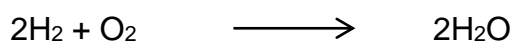
problemas energéticos, ya que podan suministrar energía casi a cualquier tipo de dispositivo.

La energía producida a partir del hidrógeno, consumido en una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), en el cual ha sido generado en una celda electrónica de óxido sólido, a través de la descomposición del vapor de agua.⁽²⁸⁾ Las celdas de combustible, es un dispositivo que permite transformar directamente la energía química, resultante de una reacción de oxidación de un combustible, en energía eléctrica, sin tener que convertirla previamente en energía térmica, es muy similar a una batería, pero a diferencia de esta, una celda de combustible ni se agota ni se requiere recarga, sino que produce electricidad y calor de forma continua, mientras se le administra de manera constante un flujo de combustible. Debido a este motivo, este tipo de dispositivo presenta grandes ventajas con respecto a los comúnmente utilizados en nuestra sociedad, como son: baja contaminación, alto rendimiento energético y la utilización de fuentes alternativas al petróleo, como el hidrógeno, hidrocarburos (gas natural) o biocombustibles (etanol).⁽⁵⁾

3.2 INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía química y el trabajo eléctrico. ⁽¹⁵⁾ Gran parte del área de estudio de la electroquímica trata de los cambios químicos que ocurren cuando existe un paso de corriente eléctrica a través de un sistema, y también la producción de corriente eléctrica por reacciones químicas. Los procesos electroquímicos son reacciones REDOX (Oxidación-Reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad, o la corriente eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química. ⁽²⁰⁾ El objetivo de la electroquímica es el estudio de la interface entre un conductor electrónico y un conductor iónico. Toda

reacción REDOX puede estudiarse desde el punto de vista de los procesos conjugados de oxidación-reducción, por ejemplo la siguiente reacción:



Los átomos de oxígeno se reducen (aceptan electrones), y los átomos de hidrógeno se oxidan (desprenden electrones). Los sistemas electroquímicos conciernen los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interface y entre las fases químicas, por ejemplo entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito). (29)

3.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE

GENERALIDADES

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química de un combustible y de un oxidante en electricidad, con una alta eficiencia energética y una baja emisión de contaminantes. Es muy similar a una batería, pero a diferencia de esta, una pila de combustible ni se agota ni requiere recarga, sino que produce electricidad y calor de forma continua mientras se le suministre de manera constante un flujo de combustible. (15)

La diferencia entre la pila de combustible y la pila eléctrica o batería, es que la esta última es un elemento que almacena energía eléctrica, la energía disponible máxima se determina por la cantidad de reactivos químicos almacenados dentro de la propia batería, mientras que la pila de combustible no almacena energía, sino que necesita de un suministro continuo de combustible y oxidante que

permita mediante reacciones químicas la transformación en energía eléctrica de la energía química que posee el combustible. (20)

Aplicaciones (29)

- **Producción de energía remota:** para casas sin acceso a los servicios públicos como la electricidad, para estaciones climáticas en el campo y para repetidoras de telecomunicaciones.
- **Producción de energía portátil:** para equipos electrónicos pequeños, por ejemplo teléfonos móviles y ordenadores portátiles.
- **Motores vehiculares:** para automóviles, camiones, barcos, etc.
- **Generación distribuida:** para generación estacionaria en el mismo sitio en que se consume.

3.4 ASPECTOS AMBIENTALES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE (26)

Como se ha mencionado anteriormente, una de las mayores ventajas en el uso de las celdas de combustible es el bajo nivel de emisiones contaminantes, siendo esto uno de los principales motivos por lo que se ha impulsado tanto su investigación como su desarrollo. Al utilizar hidrógeno como combustible, el único producto de la reacción electroquímica es vapor de agua y en consecuencia no se emiten contaminantes a la atmósfera, esta ventaja está siendo principalmente aprovechada por la industria automotriz en donde ya se han desarrollado "Vehículo Cero Emisiones", los cuales han demostrado una significativa ventaja sobre los vehículos impulsados por hidrocarburos.

La utilización de Celdas Combustible., reduce sustancialmente las emisiones de CO₂ por unidad de energía producida y prácticamente eliminan los problemas de producción de SO₂ y NO_x, por lo que las emisiones a la atmósfera no representan problema.

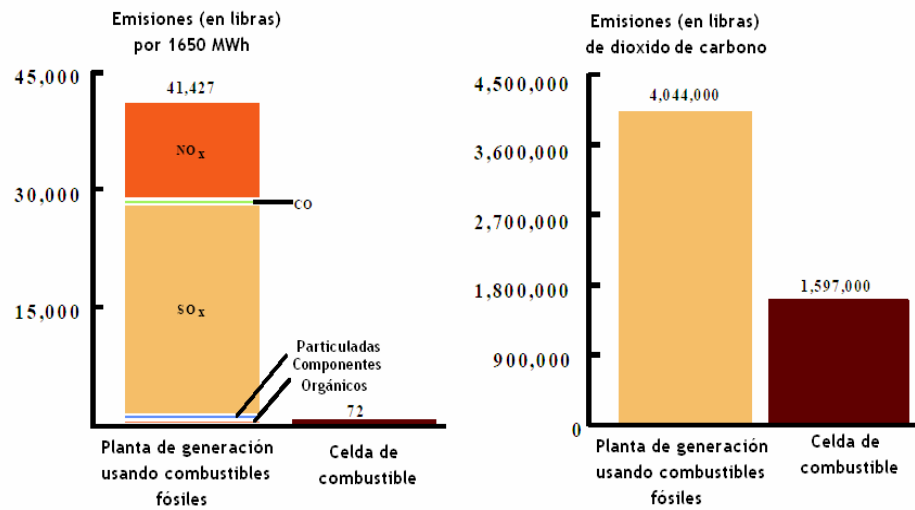


Figura N° 1. Gráfica comparativa de emisiones entre una planta de generación usando combustibles fósiles y una planta a base de celdas de combustible.

La Figura N°1 se muestra la comparación de emisiones contaminantes entre los sistemas convencionales usando combustibles fósiles y un sistema de generación basado en Celdas de Combustible para aplicaciones residenciales tipo. Muestra las emisiones en libras por cada 1659 MWh que se generan y las emisiones de dióxido de carbono que se generan en un periodo de un año.

3.5 PRINCIPIO DE OPERACIÓN DE LA CELDAS DE COMBUSTIBLE

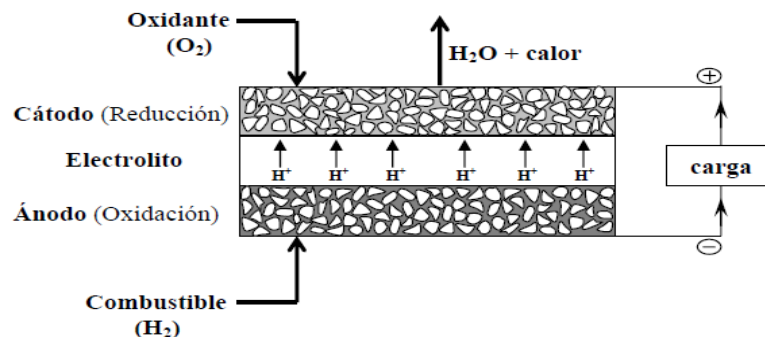


Figura N° 2 Esquema de una pila de combustible polimérica alimentada con Hidrogeno.

Como se muestra en la Figura N° 2 una celda de combustible convencional consta de tres elementos básicos: electrolito, ánodo y cátodo. El electrolito es un conductor iónico rápido y se intercala entre los dos electrodos, los cuales deben ser porosos para permitir la difusión del gas desde y hacia las interfaces electrodo-electrolito. Además, el ánodo y el cátodo deben presentar una alta conducción electrónica y, preferiblemente. ⁽¹⁵⁾ La gama de combustibles utilizables es muy amplia, se puede utilizar hidrógeno, metanol, etanol, gas natural así como gas licuado (LPG). ⁽²⁹⁾

Al sustituirse la combustión a alta temperatura de combustibles fósiles por una reacción electroquímica entre el combustible y el oxígeno, si se utilizan combustibles con una alta pureza no existe emisión de gases contaminantes, con lo que el impacto sobre el medio ambiente es mínimo. ⁽¹⁵⁾ Además, su funcionamiento es silencioso lo que sugiere el uso de estos dispositivos en la generación de energía en asentamientos urbanos.

3.6 TERMODINÁMICA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Estos dispositivos permiten alcanzar valores de rendimientos muy superiores a los que se obtienen en los ciclos clásicos de Carnot; con los cuales alcanzar valores superiores al 40% es muy difícil.

Si se examina la vía de aprovechamiento energético de los combustibles fósiles mediante un sistema convencional, nos encontramos con que la conversión de energía química en eléctrica implica tres transformaciones.

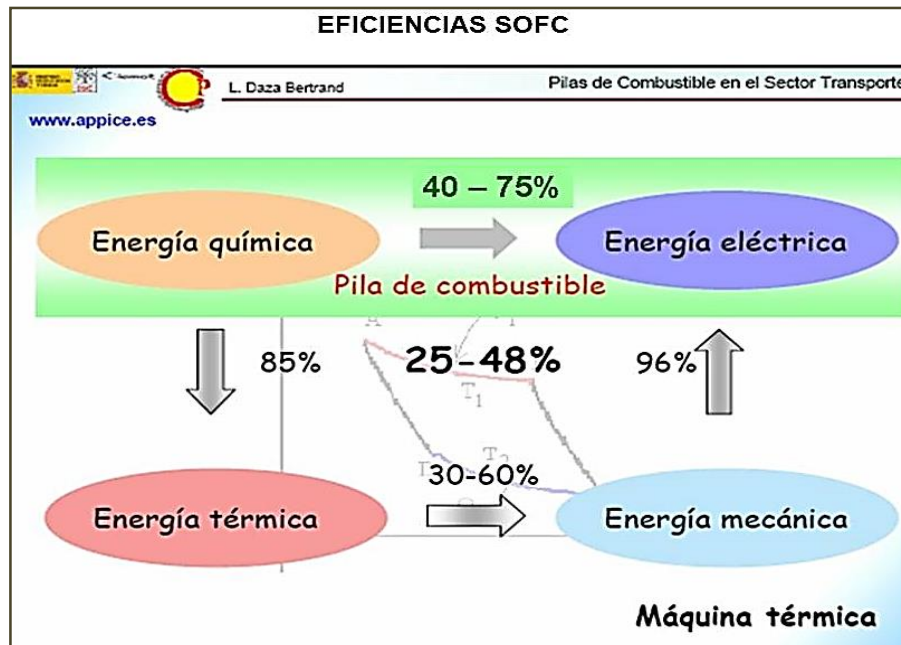


Figura N° 3 eficiencias de celdas SOFC

En primer lugar y con un rendimiento superior al 85% (Figura N°3), la energía química se transforma en energía térmica por la combustión del combustible con oxígeno. El problema aparece cuando se transforma la energía térmica en mecánica, ya que el sistema está limitado por el ciclo de Carnot. De tal forma, la energía liberada en la combustión aumenta la energía cinética de los gases (temperatura T_1) y posteriormente dichos gases chocan contra algún objeto mecánico y móvil produciéndose una transferencia incompleta de cantidad de movimiento de éste y una disminución de la energía cinética de los gases (temperatura T_2). Parte de la energía química no es transferida y permanece almacenada en forma de calor en el gas, que es rechazado y cedida al sumidero de calor. (15) En efecto, el trabajo desarrollado por el sistema está limitado termodinámicamente y lo marca la diferencia entre Q_1 y Q_2 . En este proceso el rendimiento es bajo y está limitado por el rendimiento de las turbinas. La eficiencia de una máquina térmica ideal viene dada por la expresión:

$$\varepsilon = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

en donde W es el trabajo producido, Q_1 el calor el calor cedido por la fuente y Q_2 el calor cedido al sumidero. T_1 y T_2 son las temperaturas de la fuente y del sumidero, respectivamente.

Finalmente la energía mecánica se transforma en eléctrica mediante generadores alcanzándose, nuevamente, valores de rendimientos superiores al 80%. A bajas temperaturas de trabajo el rendimiento global del sistema convencional es teóricamente muy inferior al de la pila de combustible. (5)

3.7 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

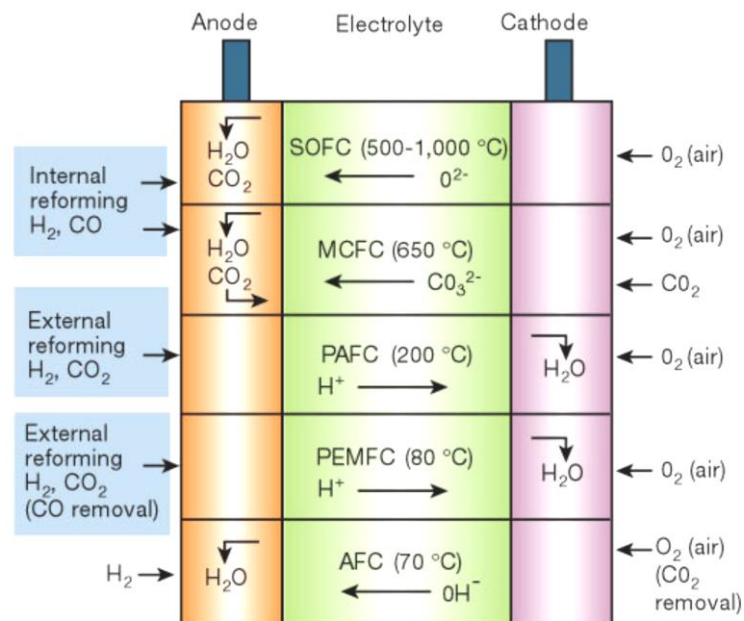


Figura N° 4 Tipos de celdas de combustible en función de la temperatura de trabajo e ión transportado por el electrolito. (05)

Actualmente, las celdas de combustible se clasifican en función del electrolito empleado, variando así las condiciones de funcionamiento, como la temperatura y el combustible utilizado.

En la (Figura N°4) se resumen los cinco grandes grupos de celdas de combustible que existen: alcalinas (AFC), de membrana polimérica (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxido sólido (SOFC). De todas ellas, las celdas de combustible basadas en electrolitos sólidos, pilas de combustible de membrana polimérica y celdas de combustible de óxido sólido, son las que presentan actualmente un mayor interés científico. La eliminación de la utilización de líquidos fuertemente corrosivos es una ventaja fundamental frente a las celdas de ácido fosfórico y de carbonatos fundidos. (15,18)

3.7.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS (AFC)

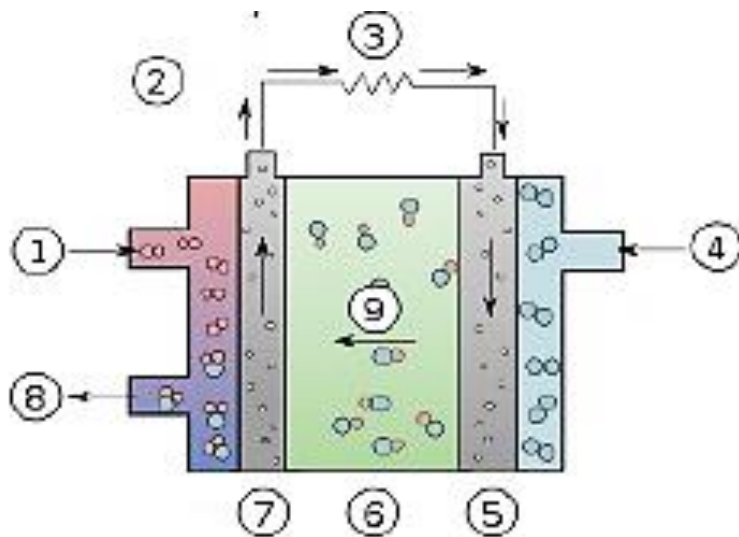


Figura N° 5 Componente de celda AFCs. 1: Hidrógeno 2: Flujo de electrones 3: Carga 4: Oxígeno 5: Cátodo 6: Electrolito 7: Ánodo 8: Agua 9: Iones hidróxido.

El electrolito es hidróxido de potasio del 40-70%, trabaja a una temperatura de 60 a 240 °C, son sistemas utilizados en naves espaciales, esta celda fue utilizada en el transbordador *Apolo*.⁽²⁹⁾ Su tiempo de vida es aproximadamente de 15,000 horas el electrolito puede ser hidróxido de potasio en concentraciones que van desde 35% a 80%.⁽²⁶⁾

El electrolito es retenido en una matriz elaborada de asbesto además una amplia variedad de electrocatalizadores pueden ser usados ejemplo: níquel, plata, óxidos metálicos y otros óxidos minerales similares a la ferrita metales nobles (Figura N°5). El combustible que más favorece a esta celda es el hidrógeno no es recomendable usar otro tipo de combustible ya que no garantiza un buen desempeño.⁽²⁶⁾ Las desventajas que posee esta celda es que es muy sensible a contaminarse con CO₂, y una corta vida. Desarrolla una potencia de 5-150 KW con una eficiencia mayor del 50%.⁽²⁹⁾

3.7.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO (PAFC)

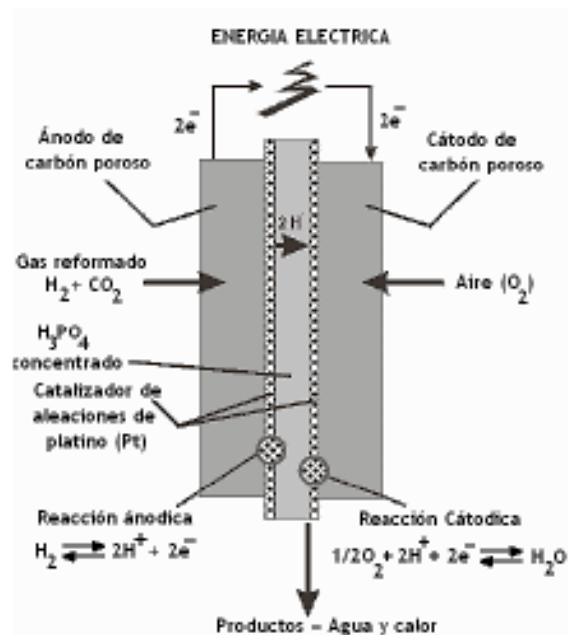


Figura N° 6 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

El electrolito es ácido fosfórico del 85-95% (Figura N°6), trabaja a una temperatura de 180 a 200°C. Puede llegar a desarrollar una potencia de 50KWA 11MW con una eficiencia del 36-45%. Se utiliza como catalizador el platino.(29) A bajas temperaturas el Ácido Fosfórico es un pobre conductor de iones y el envenenamiento con Monóxido De Carbono en el electrocatalizadores de platino llega ser severo. (26)

El uso de ácido fosfórico concentrado como electrolito en este tipo de celda, minimiza la presión de vapor de agua así que el manejo de esta no es complejo. La matriz que se emplea para retener el ácido fosfórico es Carburo de Silicio y el catalizador es Platino tanto en el ánodo como cátodo. (26)

Ventajas: Menos sensibles a la contaminación por CO que las PEM. Desventajas: Gran peso y tamaño y alto precio. Aplicaciones, en generación de energía estacionaria y vehículos. (29)

3.7.3 CELDAS DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC)

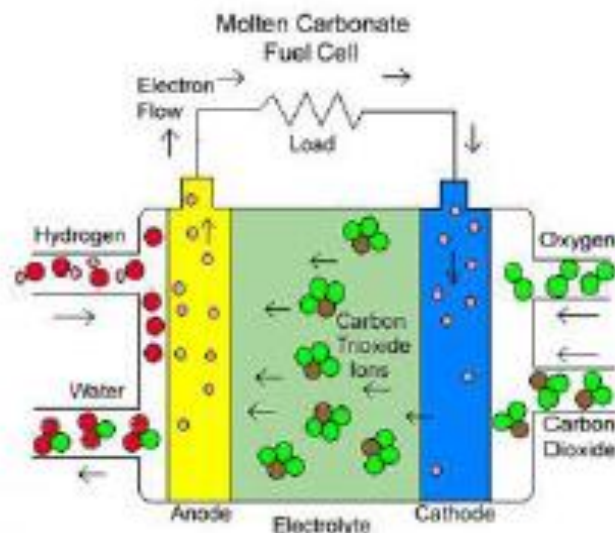


Figura N° 7 Funcionamiento de una MCFCs

El electrolito es una mezcla fundida de carbonato de Sodio, Litio y Potasio dispersa en una matriz cerámica de Óxido De Aluminio y Litio. (26) Trabaja a una temperatura cerca a los 650°C, desarrolla una potencia de 100KW a 2MW con una eficiencia del 43-55% (Figura N°7).

Presentan resistencia a la contaminación por CO y CO₂; pero el arranque es lento y tienen una corta vida útil; las altas temperaturas y el electrolito corrosivo, deteriora los componentes de la pila. Se pueden utilizar catalizadores de metales no nobles. (29)

3.7.4 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEMFC)

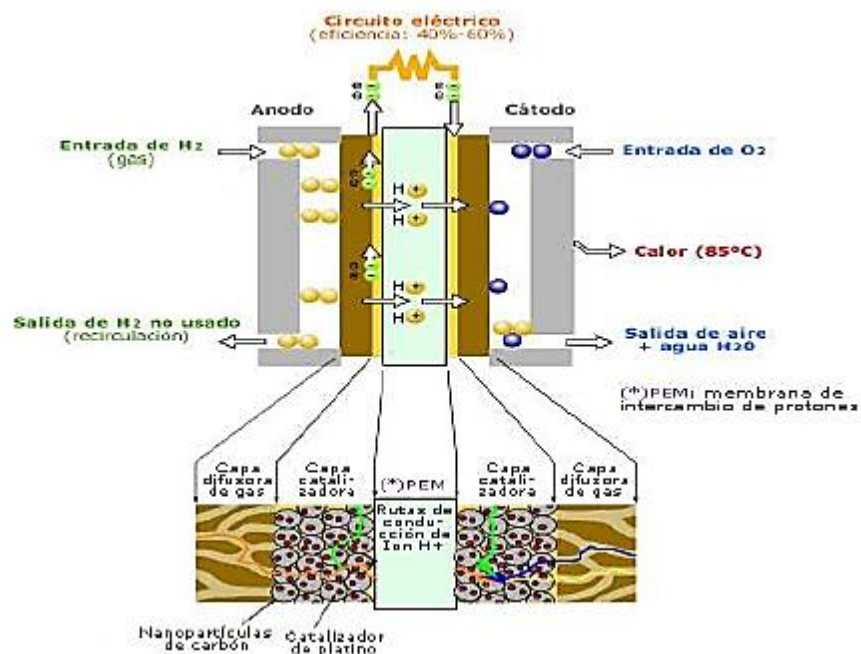


Figura N° 8 Esquema de una celda de combustible de membrana polimérica PEMFC

El electrolito es un polímero sólido conductor, Se utiliza comúnmente como catalizador el platino. Trabaja a una temperatura de 60-100 °C, puede generar una potencia de 5 a 285 KW, con una eficiencia del 32-45% (Figura N°8) .Posee alta velocidad de arranque y operan a bajas temperaturas; es extremadamente sensible a la contaminación con CO. Se utilizan en generación de energía estacionaria y en vehículos. (29)

La membrana de intercambio protónico es una hoja de plástico delgado que permite que iones de hidrógeno pasen a través de ella. La membrana está cubierta en ambos lados con partículas de aleación altamente dispersa (especialmente platino) que funciona como un catalizador. El electrolito utilizado es un polímero de ácido orgánico poli-perfluorosulfónico. El electrolito sólido tiene la ventaja de reducir la corrosión y otros problemas de funcionamiento. El hidrogeno es alimentado en el lado del ánodo de la celda de combustible donde el catalizador promueve que los átomos de hidrógeno liberen electrones y se conviertan en iones hidrógeno (protones). (04)

La primera membrana para celdas de combustibles que generaba 1Kw de potencia, fue construida por primera vez, alrededor de 1960, por General Electric Co. Para el transbordador espacial Gemini. En esta celda fue utilizado un poliestireno sulfonatado como electrolito; los electrodos contenían alrededor de 4mg/cm² de platino como catalizador.

Luego de un periodo de relajación, antes de 1990 hubo grandes avances en las PEMFCs. Modernos modelo fueron desarrollados generando una potencia sobre los 600 a 800 mW/cm², todos los dispositivos no utilizaban más de 0.4 mg/cm² , de platino como catalizador, ofreciendo una vida de servicio de 10 hasta 1000 horas.

3.7.5 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

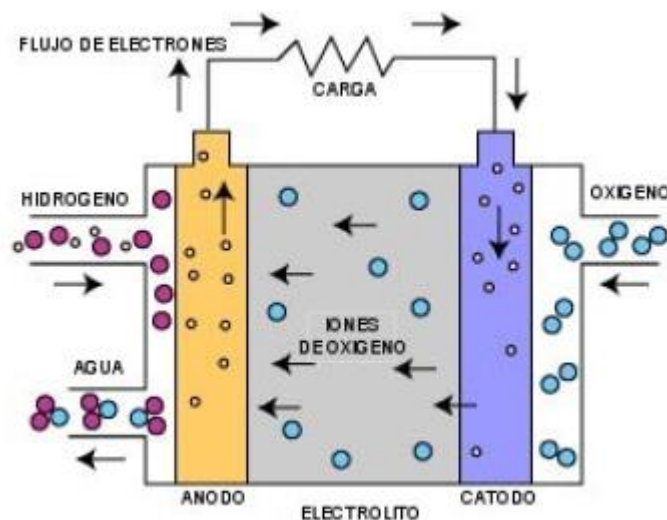


Figura N° 9 Operación de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Son celdas de combustible altamente promisorias, la cual podría ser utilizada en grandes aplicaciones de alta potencia, industrial y estaciones centrales de generación de electricidad a gran escala. (30)

El electrolito es una cerámica sólida de dióxido de zirconio estabilizada con óxido de ytrio y otros metales, trabaja a una temperatura de 800 a 1000°C. También existen las de mediana temperatura 400° a 600° C compuesta por materiales electrocerámicos de Cerio dopado con Gadolinio.

Estas celdas de combustible pueden generar una potencia de 100 a 300 KW con una eficiencia de 43-55% (Figura N°9). Tiene ventajas como no utilizar catalizador (reducción de costos), alto rendimiento en sistema de cogeneración, el electrolito posee una alta resistencia a la contaminación por CO. Algunas desventajas que presentan pueden ser un arranque lento, y que las altas temperaturas dañan los componentes de la celda, afectando su duración.

Tabla N°1 Características generales de las diferentes celdas de combustible.

Tipo	Electrolito	T (°C) de operación	Usos	Eficiencia (%)	Ventajas	Desventajas
AFC	KOH	90-200	Espacial; militar	70	Reacción catódica rápida; mayor eficiencia	Sensible al CO ₂
PEMFC DMFC	NAFION [®]	60-160	Generación estacionaria transporte; portátiles	40-50	Electrolito sólido reduce corrosión y mantenimiento; baja temperatura	Catalizadores costosos; sensible al CO; hidratación de la membrana
PAFC	H ₃ PO ₄	200	Generación estacionaria transporte; militar	40-70	85% de eficiencia en cogeneración electricidad +calor; impurezas en H ₂	Catalizador de Pt; baja corriente y potencia; gran volumen y peso
MCFC	Carbonatos (Li, Na, K)	650	Generación estacionaria	60-70	Mayor eficiencia; catalizadores más baratos	Corrosión debida alta temperatura; vida útil baja
SOFC	YSZ	800-1000	Generación estacionaria	60-80	Ventajas alta temperatura; electrolito	Corrosión debida alta temperatura; vida útil baja

3.8 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

3.8.1 INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son, dispositivos energéticos más eficientes que existen, con rendimientos próximos al 60% y, en el caso de ciclos combinados de cogeneración de electricidad y calor, superiores al 85%. Presentan otras ventajas como es la versatilidad de los combustibles que pueden ser utilizados, que van desde el hidrógeno a los hidrocarburos pesados. La fiabilidad técnica y estabilidad de estas pilas de combustible.

En cuanto a otras ventajas, es importante remarcar que los productos resultantes de la reacción son fundamentalmente H_2O y CO_2 (dependiendo del combustible utilizado) y que los gases eliminados en el proceso poseen un bajo impacto en el medioambiente. Además, el CO_2 resultante puede a su vez hidrogenarse y reciclarse. (15,14)

Estos dispositivos son relativamente sencillos, ya que constan fundamentalmente de un electrolito sólido con dos electrodos adheridos (ánodo y cátodo). Existen una serie de requisitos comunes a todos los componentes de una celda de combustible de óxido sólido:

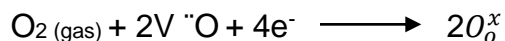
- Los componentes no deben reaccionar entre sí en las condiciones de fabricación y operación (temperatura y presión parcial), para evitar la posible formación de fases secundarias en la interfaz de la celda lo que puede producir caídas óhmicas de la celda.
- La microestructura no debe evolucionar con el tiempo a la temperatura de trabajo, ya que de lo contrario se producirá una variación en la respuesta de la celda durante su funcionamiento.

- Los coeficientes de expansión térmica de los materiales deberá ser semejantes para minimizar roturas o separación de los mismos por fatiga mecánica. (27,19)

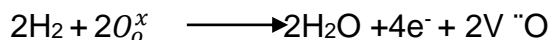
3.8.2 FUNDAMENTOS DE OPERACIÓN SOFC (15, 18, 28,14)

El principio de operación de una celda de combustible de óxido sólido se ilustra en la (Figura N°10). En ella se puede observar que la celda consta de dos electrodos porosos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito cerámico denso, que es un conductor iónico a las temperaturas de trabajo comprendidas generalmente entre 600 y 1000°C. La misión del electrolito es la de transportar los iones óxido entre los dos electrodos y debe ser denso e impermeable para impedir el paso del gas y de los electrones entre los electrodos.

El oxidante, generalmente aire o aire enriquecido con oxígeno, se alimenta al cátodo, responsable de la activación del oxígeno gaseoso, y es en la superficie del electrocatalizador catódico donde se produce la reducción del oxígeno con 4 electrones procedentes del circuito de carga externo.



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



Los electrones liberados en esta reacción se recogen en el circuito externo y este flujo de electrones del ánodo al cátodo es lo que produce directamente la corriente eléctrica.

Se sabe que ambas reacciones electroquímicas tienen lugar en las interfaces de los electrodos o también conocidas como capas funcionales de los electrodos.

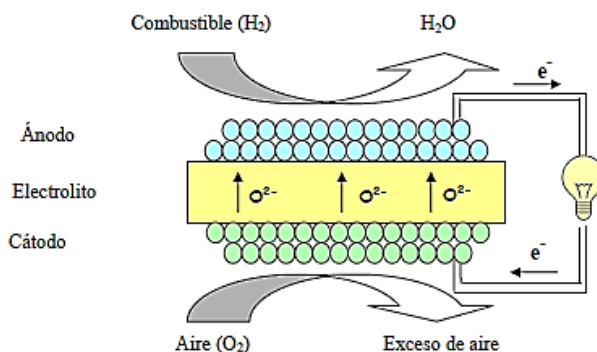


Figura N° 10 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido

La energía electromotriz que hace funcionar el dispositivo viene dada por la ecuación de Nernst y depende de las presiones parciales de oxígeno a uno y otro lado de la pila:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{PO_2 \text{ catodo}}{PO_2 \text{ anodo}} \right]$$

3.8.3 ESTRUCTURA CRISTALINA

El elemento cerio es el más abundante entre los elementos tierras raras, siendo aproximadamente 0.0046% de la corteza terrestre. El cerio tiene dos estados de oxidación +3 y +4, siendo el más común el óxido de cerio IV (CeO₂). Este posee una estructura cubica de tipo Fluorita, entre las aplicaciones podemos citar algunas como: electrolito en celdas de combustible de óxido sólido, catalizador,

material biocompatible (biomaterial), bloqueadores solares de rayos ultra violeta, cobertura para protección de metales, sensor de gases y soporte catalítico para sistema de escapes de combustible. (18)

Las Fluoritas, considerados como típicos conductores iónicos, presentan una alta estabilidad en función de su empaquetamiento atómico y la probabilidad hacia la incorporación de dopantes lantánidos que mejoran sus características catalíticas y de conducción; encontrándose que la conductividad incrementa de forma proporcional con respecto a la concentración de dopante por encima de un valor máximo y decrece rápidamente a lo largo de la serie de tierras raras desde el Iterbio hasta el Lantano, siendo el Samario y el Gadolinio, los elementos que proporcionan los máximos niveles de conductividad en concentraciones de 10 al 20 mol %. Esta fuerte dependencia, puede explicarse en términos de las pequeñas distorsiones generadas por el modificante, junto con aquellas que produce la variación en la energía potencial, donde bajo condiciones reductoras el óxido de cerio CeO_2 , se convierte en un conductor tipo-n, propiedad que incrementa con la presión parcial de oxígeno. (19)

A temperaturas bajas se pueden emplear materiales que presentan estructura tipo fluorita, como los derivados del Óxido Cerio CeO_2 . De modo similar a lo que ocurre con el Óxido de Zirconio, el Óxido de Cerio no contiene vacantes intrínsecas y no es un conductor iónico. Sin embargo al doparlo con especies como Gadolinio, Samario e Itrio. Da lugar a fases que poseen una conductividad iónica 4 ó 5 veces superior a la de YSZ (Zirconio estabilizado con Itrio) en un rango intermedio de temperaturas, lo que permite disminuir la temperatura de trabajo de la celda en torno 700- 1000°C esto se debe a que el Cerio posee una estructura fluorita más abierta que el Zirconio, puesto que el radio iónico de Ce^{4+} (0.87 Å) es superior al de Zr^{4+} (0.72Å), en consecuencia, los iones O^{2-} pueden desplazarse más fácilmente. (05)

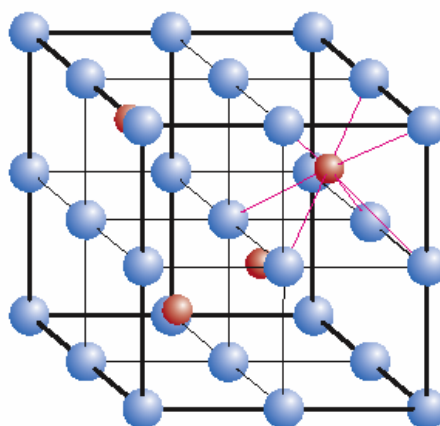


Figura N° 11. Estructura de óxido de cerio, en donde las esferas rojas representan los cationes de cerio y esferas azules aniones de oxígeno. 2CeO_2

La fuerte dependencia de la conductividad iónica con el tipo de dopante se explica en términos de las distorsiones introducidas en la red por el dopante. El radio iónico óptimo del catión dopante, es el que no provoca cambios en el parámetro de red de la estructura tipo Fluorita, es decir, la conductividad puede ser mejorada cuando el radio iónico del Ce^{4+} es similar al del catión dopante. Así, se consigue minimizar la deformación elástica de los entornos del portador de carga (figura N°11).

El valor de la conductividad iónica también depende de la concentración de dopante; existe aumento de la conductividad conforme aumenta el contenido de Gd_2O_3 hasta alcanzar un valor crítico, donde la conductividad es máxima (05)

El Óxido de Gadolinio también tiene una estructura cúbica y posee introducción en la estructura cristalina del Óxido de Cerio que se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación:



Donde de acuerdo con la notación de Kröger-Vink, donde Gd_{Ce}^{\cdot} Representa la sustitución de del ion Ce^{4+} por un ion Gd^{3+} , O_{O}^{\times} representa el ion de oxígeno en su posición normal en la red cristalina (18)

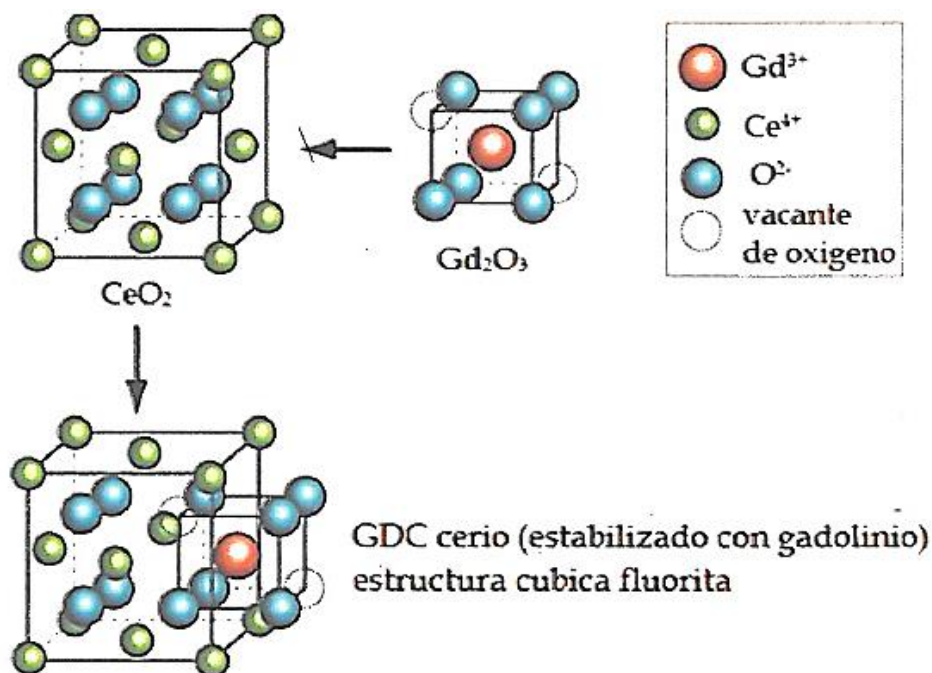


Figura N° 12 Sustituciones de los cationes Ce^{4+} por cationes Gd^{3+} con la formación de vacantes de oxígeno y la sustitución de los oxígenos intersticiales. (5)

Por cada molécula de Gd_2O_3 introducida en la red del CeO_2 se genera una vacante por oxígeno, y son estas las que, siendo móviles dentro de la estructura cristalina, producen la conducción iónica.

La concentración de vacantes aniónicas libres depende de la temperatura de trabajo; es difícil seleccionar una concentración óptima del dopante válida en todas las situaciones. La conductividad iónica del interior del grano presenta un valor máximo en torno 8-12% mol de $GdO_{1.5}$ que corresponde a una concentración de vacantes entorno al 2-3%. Concentraciones de dopante

superiores afectan negativamente la conductividad iónica del interior del grano debido al incremento de interacciones vacante-vacante de oxígeno. En nuestro caso será una composición química de Cerio dopado con Gadolinio (CGO) y el metal de transición interna (Ni, Fe y Cu) ⁽⁵⁾

3.8.4 ELECTROLITO

3.8.4.1 REQUISITOS DEL ELECTROLITO

Para el buen funcionamiento de la celda, el electrolito debe presentar una alta conductividad de iones Oxígeno a la temperatura de trabajo de la celda, con un número de transporte de iones oxígeno próximo a la unidad y un número de transporte de electrones lo más próximo a cero, y permanecer en estas condiciones tanto en atmósfera oxidante como reductora. La presencia de conducción electrónica, aunque deseable en otros componentes de la celda como los ánodos y cátodos, es perjudicial en el electrolito porque genera fugas, disminuyendo el voltaje de la celda y consumiendo un porcentaje del combustible. Además, para que un conductor iónico cerámico pueda ser utilizado como electrolito sólido en SOFC debe cumplir las siguientes condiciones:

- Debe ser estable ante ciclos térmicos, lo que implica que el material debe estar constituido de una fase tal que sea estable en un amplio margen de temperaturas, que no se degrade con el tiempo y tenga buen comportamiento frente a choques térmicos.
- Debe ser un material con una elevada densidad para impedir la permeación del gas de un lado a otro y así asegurar la estanqueidad del sistema.

- Debe poseer un coeficiente de expansión térmica semejante a los de los electrodos para asegurar una buena adherencia de los componentes de la SOFC.
- Por último debe ser un material uniforme y lo más delgado posible para minimizar las pérdidas óhmicas. (15,3)
- Una función fundamental del electrolito es la sinterabilidad que es la separación física entre el ánodo y cátodo, evitando el contacto entre los diferentes gases. Por ello el electrolito debe presentar una densidad relativa próxima al 100%

3.8.4.2 MATERIALES UTILIZADOS EN EL ELECTROLITO

Entre los materiales con potenciales propiedades para ser utilizados como electrolitos en una celda de combustible de Óxido sólido se destacan los Óxidos con estructura tipo fluorita, donde la incorporación de elementos aliovalentes genera vacantes anónicas que permitan el transporte de especies iónicas. Entre ellos se destacan los derivados de ZrO_2 y CeO_2 . (3)

El Óxido de Zirconio (ZrO_2) sin dopar no es un buen conductor iónico y presenta una estructura monocíclica a temperatura ambiente con una transición de fase reversible a $1170^\circ C$. Sin embargo, la incorporación de iones aliovalentes, tales como Y^{3+} , Sc^{3+} o Ca^{2+} , permite una estabilización de la fase fluorita cubica a temperatura ambiente y, además, genera un aumento drástico en la concentración de vacantes iónicas. Convirtiéndolo en uno de los mejores conductores iónicos a alta temperatura. Las denominadas Zirconas estabilizadas son los materiales más empleados como electrolitos en el diseño de dispositivos SOFC (especialmente la composición $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ abreviado como YSZ) debido a su mayor estabilidad a temperaturas de $800 - 1000^\circ C$ y a tiempos de operación elevados. (27)

Hasta ahora, el material más empleado como electrolito en las SOFC es la zircona (ZrO_2) estabilizada en fase cúbica (CSZ). Generalmente se estabiliza con itria (Y_2O_3) por su bajo precio y alta disponibilidad, y se conoce comúnmente como YSZ. Este material posee una conductividad de iones Oxígeno apropiada en un rango de temperaturas de entre $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ y además exhibe una estabilidad adecuada en ambas atmósferas. Las propiedades de la zircona estabilizada han sido ampliamente estudiadas.

La Zirconia pura a temperatura ambiente presenta una estructura cristalina monoclinica (*m*), sin embargo no sirve como electrolito ya que su conductividad iónica es demasiado baja. Por encima de 1170°C la estructura monoclinica se transforma en tetragonal (*t*) y por encima de 2370°C aparece la estructura cúbica (*c*) tipo fluorita. Con la adición de diversos óxidos estabilizadores se puede formar la estructura cúbica de tipo fluorita desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión, y al mismo tiempo, se incrementa la concentración en vacantes de oxígeno. Estas vacantes de Oxígeno en la estructura cristalina son los defectos puntuales dominantes y responsables de la conducción iónica, permitiendo sea uno de los electrolitos más utilizados en las celdas de combustible de óxido sólido. ⁽¹⁵⁾

A temperaturas de operación más bajas se pueden emplear otros materiales que presenten también estructura tipo fluorita: los derivados del CeO_2 . De modo similar a lo que ocurre en las Zirconas, el óxido puro no tiene vacantes intrínsecas y no es un buen conductor iónico. Sin embargo, la introducción de otras especies trivalentes (Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} y Nd^{3+}) o divalentes (Ca^{2+} o Ba^{2+}) da lugar a fases que presentan valores de conductividad iónica superiores a las Zirconias a temperaturas moderadas $400 - 600^\circ\text{C}$. ⁽³⁾

El principal inconveniente de estas fases es la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} por encima de los 600°C y en condiciones reductoras lo que provoca un aumento importante de la contribución electrónica a la conductividad total. Esto trae consigo una caída del potencial que afecta a las prestaciones de la celda. (27)

Numerosos trabajos de investigación en otros electrolitos con estructuras diferentes de la fluorita entre ellos se destacan las perovskitas (formula general ABO_2) en especial derivados del Galato de Lantano ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$) (figura 14), la conductividad iónica de los derivados del Galato de Lantano es mayor que la de las Zirconas a temperaturas intermedias y no presentan los problemas de reducción como los derivados de cerio.

El problema radica, sin embargo, en la extrema dificultad de obtener compuestos monofásicos debido a la formación de fases secundarias durante su síntesis.

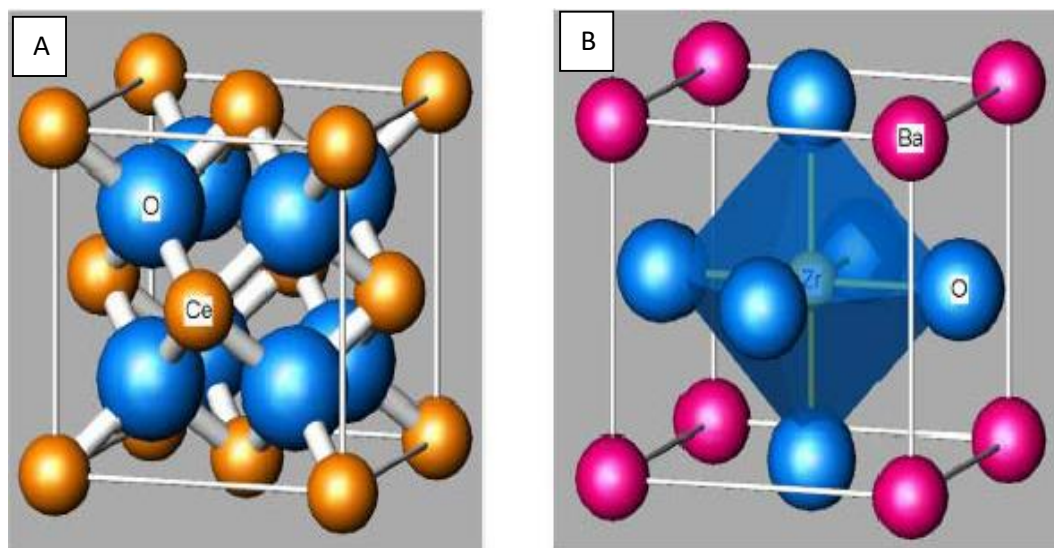


Figura N° 13. A) Estructura cristalina tipo fluorita AO_2 y B) estructura cristalina tipo Perovskita ABO_3 . (18)

3.8.5 CÁTODO

En el cátodo ocurre la reducción del oxígeno, proceso que consta de varias etapas que ocurren en el seno del material y en su superficie, y que depende fundamentalmente de la presión parcial de oxígeno, temperatura y características del electrodo. Asimismo las características del electrolito, sobre el que se deposita el electrodo también pueden afectar a este proceso. (27,18)

3.8.5.1 REQUISITOS DEL CÁTODO

Las características específicas del cátodo son las que se resumen a continuación:

- Debe poseer una elevada conducción electrónica que evite elevados sobre potenciales en el cátodo.
- Igualmente, la conducción iónica debe ser adecuada, para poder hacer llegar los iones óxido O^{2-} , producidos en la semi-reacción de reducción, a la superficie del electrólito.
- Es necesario que posea una microestructura porosa, que permita el transporte rápido del oxígeno a los centros activos, sin problemas de transferencia de materia por difusión.
- Debe poseer una alta actividad electrocatalítica hacia la reducción del oxígeno gaseoso.
- La compatibilidad termomecánica y química con el electrolito y el interconector resulta crucial para alargar el tiempo de vida estimado para la celda.
- Estables a altas temperaturas y a los sucesivos ciclos térmicos de encendido, apagado y variación local de las condiciones de trabajo.
- El cátodo debe ser poroso con el fin de permitir la llegada del flujo del oxidante a los sitios activos. Existen rangos de porosidad dentro de los que se debe trabajar. Fuera de estos límites el dispositivo pierde eficiencia.

- Soportar las condiciones oxidantes extremas que se da en el entorno catódico. (27,15,18)

3.8.5.2 MATERIALES UTILIZADOS EN EL CÁTODO

Las altas temperaturas de trabajo de las celdas de combustible de óxido sólido (400 – 1000°C) hacen que los candidatos a operar como cátodos sean compuestos con conductividad electrónica o mixta. (27)

Los primeros electrocatalizadores utilizados en prototipos de laboratorio de celdas SOFC en la década de los 60 fueron a base de platino poroso. Sin embargo, se trataba de un material muy costoso y además, dado que los componentes de la celdas son de una naturaleza cerámica, especialmente el electrolito.

Uno de los materiales con mejores prestaciones y por tanto más estudiados son las Manganitas de Lantano (LaMnO_3) dopadas con alcalinotérreos y/o elementos de tierras raras. En la actualidad los materiales catódicos más utilizados son las Manganitas de Lantano y Estroncio (LSM) generalmente $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$. (28) Destaca su estabilidad química y compatibilidad termomecánica con la Zircona estabilizada con itria (electrolito habitual de las SOFC de alta temperatura). Dicha Manganita es un óxido semiconductor cuya estructura cristalina pertenece a la familia de las Perovskitas y presenta conductividad electrónica de *tipo p* debido a los cambios de valencia en el manganeso.

Generalmente, se dopa con cationes de menor valencia, como el Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} o Mg^{2+} , o por otros cationes alcalinos o de tierras raras que incrementen la conductividad electrónica. (15)

Los elevados coeficientes de difusión de ion óxido de este material, hacen que presente buenas prestaciones en celdas de combustible que operan a temperaturas entre 800 – 1000°C. Sin embargo existen algunos inconvenientes derivados en su uso. El LSM presenta una resistencia de polarización elevada a baja temperatura, además de cierta incompatibilidad química con el electrólito estándar (YSZ) dando lugar a la formación de fases aislantes como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ que produce una caída del rendimiento tras largos periodos de operación. (27,15)

3.8.6 ÁNODO

En el ánodo se produce la oxidación electroquímica del combustible, que puede ser cualquier especie susceptible a la oxidación aunque generalmente se emplea hidrógeno o hidrocarburos ligeros. Cuando se emplea H_2 como combustible y electrolitos que conducen O^{2-} , se genera como producto H_2O en la interface ánodo-electrolito, mientras que en el caso de usar hidrocarburos de peso ligero los productos en la interface ánodo-electrolito son H_2O y CO_2 aunque también se pueden generar otras especies químicas intermedias con diferentes estados de oxidación como CO y C . (27)

3.8.6.1 REQUISITOS DEL ÁNODO

Las características específicas del ánodo son las que se resumen a continuación:

- Debe presentar una alta conductividad electrónica, en el rango de temperaturas y presiones parciales de oxígeno de trabajo, para minimizar las pérdidas óhmicas. Por otra parte se prefiere que sea un conductor mixto, que pueda conducir tanto electrones como iones óxido, y por tanto mayor eficiencia de la celda de combustible. (27,19)

- El material empleado debe ser poroso para permitir el transporte gaseoso de moléculas de combustible a los sitios de reacción, el límite inferior de la porosidad vendrá dado por consideraciones del transporte de masas, mientras que el límite superior dependerá de la resistencia mecánica de los componentes, así como la presencia de suficientes caminos de conducción, estudios recientes han demostrado que un control preciso de la microestructura puede permitir la obtención de celdas con mayores eficiencias. (27,11,19)
- El empleo de hidrocarburos implica que uno de los intermedios durante la oxidación electroquímica sea el Carbón, la aparición de depósitos de Carbón puede ser beneficioso si se consigue controlar su tamaño, ya que puede mejorar el contacto eléctrico entre las partículas que constituyen el ánodo.⁽⁰³⁾ Sin embargo un crecimiento indiscriminado de depósitos de Carbono puede derivar en un bloqueo de los sitios activos disponibles y la posterior rotura del ánodo y por tanto de la celda de combustible. (11)
- La presencia de actividad catalítica hacia la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo permitirá un uso más eficiente del mismo.
- Resistencia al envenenamiento: los combustibles que se emplean habitualmente presentan una cierta cantidad de impurezas y contaminantes, fundamentalmente sulfuros, así pues un buen material anódico debe operar en presencia de estos compuestos sin disminuir su eficiencia. (22,17)

3.8.6.2 MATERIALES UTILIZADOS EN ÁNODO

El material que actúa como ánodo debe mantener su estabilidad química, térmica y mecánica a elevadas temperaturas y bajo un entorno fuertemente reductor.

Además, en estas condiciones debe ser compatible con el electrolito y con el interconector al menos durante el tiempo de vida estimado para la celda. Así mismo, debe presentar una porosidad elevada, al menos comprendida entre 20-50% en vol., para facilitar el paso del gas hacia el electrodo y poseer un coeficiente de expansión térmica (CET) similar al del electrolito y al de los demás elementos que constituyen la celda para así evitar posibles tensiones que originen incluso grietas durante el proceso de calentamiento o enfriamiento de la celda. (14,21)

Dentro de la lista de posibles materiales para el ánodo que cumplan con todos los requisitos descritos anteriormente no es muy amplia y de hecho, la búsqueda de nuevos materiales eficientes en celdas SOFC centra esfuerzos en decenas de investigadores alrededor del mundo. (3)

Una de las estrategias más empleadas es la de producir composites, es decir nuevos materiales que resultan de la combinación de dos o más materiales con el fin de combinar sus propiedades. (3)

Dentro de los materiales altamente estudiados se encuentra el Platino (Pt) ya que posee excelentes propiedades catalíticas esto hace ser considerado como el candidato componente del ánodo. Sin embargo su elevadísimo costo ha derivado en la búsqueda de nuevos materiales, como metales de transición de bajo costo pero que posean elevada actividad catalítica. (27)

3.8.6.2.1 MATERIALES ANÓDICOS A BASE NIQUEL

El níquel es el material anódico más común, esto se debe a su costo relativamente bajo y a que cumple con la mayoría de los requerimientos para el ánodo. Generalmente, el níquel se encuentra en concentraciones de 40 a 60%

con la finalidad de ser compatible con la expansión térmica del material YSZ. Además, para facilitar la transferencia de masa se recomienda que la porosidad sea entre 20 y 40% (3). A pesar de su popularidad, los ánodos de Níquel se caracterizan por una serie de problemas. Por ejemplo, muestran baja compatibilidad con ciertos electrolitos y algunos combustibles.

De hecho se ha demostrado que los ánodos de Níquel exhiben posibles reacciones desfavorables con electrolitos de Lantano. En el caso del material LSGM, se han utilizado capas protectoras de CeO_2 , GDC, o SDC. Además los ánodos de Níquel son difíciles de utilizar en Metano y algunos otros hidrocarburos debido a la formación de fibras de carbono por encima de los $700\pm\text{C}$.

Cabe mencionar que para el uso de estos combustibles, debe haber la cantidad suficiente de vapor para la reacción entre el agua y el gas, por ejemplo la relación vapor/metano debe ser mayor de 2 ó 3.

Entre los ánodos de Níquel, el material Ni-O/YSZ es el más popular aunque se ha demostrado que se reduce la expansión térmica, se controla el crecimiento de grano y se aumenta el área de la triple frontera de fase. El cermet Ni/YSZ es uno de los ánodos con mayor aceptación, ya que el Ni y la YSZ son esencialmente inmiscibles entre si y no reaccionan en un amplio rango de temperaturas. Esto permite la preparación del compuesto $\text{NiO} + \text{YSZ}$ mediante reacción en estado sólido y sinterizado convencional seguido de la reacción de reducción en H_2 . El ánodo Ni/YSZ anteriormente se aplicaba en el electrolito por medio del siguiente proceso. La solución de polvos de Ni se deposita sobre el electrolito, seguido del crecimiento de la YSZ entorno a las partículas de Ni mediante la técnica de deposición de vapor electroquímico (DVE). Cabe resaltar que, la conductividad eléctrica de Ni/YSZ depende fuertemente de la cantidad de Ni. En el desarrollo de las celdas SOFC, la microestructura del ánodo, ha sido objeto de una intensa investigación para disminuir el sobre potencial

El sobre potencial del CERMET Ni/YSZ es dependiente en gran medida de la cantidad de Ni. El efecto del Ni sobre el sobre potencial anódico se ha documentado ampliamente. Como se puede notar el ánodo debe cumplir varios requerimientos para poder ser usado. El ánodo Ni/YSZ presenta las siguientes desventajas: pobre estabilidad Redox, poca tolerancia al azufre, deposición de carbón cuando se utilizan combustibles de hidrocarburos (CH_4) y aglomeración de Níquel (coalescencia de granos), después de una operación prolongada. Especialmente la baja tolerancia a la deposición de carbón, hace a este material inapropiado para su operación en presencia de combustibles hidrocarburos. ⁽¹⁰⁾ En general, para resolver este problema se han desarrollado varios métodos. Por ejemplo se ha encontrado que manteniendo una temperatura de operación de hasta $\pm 750^\circ\text{C}$, se puede reducir considerablemente la formación de estos depósitos. Otro material que ha demostrado aumentar la conductividad electrónica e iónica, actividad catalítica, estabilidad térmica y reducción de la formación de carbón con metano como combustible es el ánodo Ni-O/GDC. También, otros investigadores han encontrado prominentes resultados utilizando una relación en volumen de 50:50 con el material Ni-O/SDC en una temperatura de sinterizado de $1250\text{-}1300^\circ\text{C}$. Finalmente, el material Ni-O/YDC utilizado en una proporción de volumen 65:35 a temperaturas por debajo de $\pm 650^\circ\text{C}$ ha mostrado buenos resultados ⁽³⁾

3.8.6.2.2 MATERIALES ANÓDICOS A BASE DE COBRE

A pesar de que la aleación de Cobre con Níquel ha demostrado reducir la formación de carbón, lo central en las investigaciones recientes, ha sido remplazar al Níquel por el Cobre. Los CERMETS de Cobre son más baratos que los de Níquel y han demostrado mayor resistencia a la deposición de Carbón y mejor densificación con el ánodo YSZ. Este comportamiento se ha descrito

ampliamente por varios investigadores con los ánodos de Cu/CeO₂/YSZ, Cu/YSZ, y Cu/YZT. Por ejemplo el ánodo YSZ impregnado con Cobre aumenta su rendimiento con la adición de CeO₂ debido a que este material mejora la conductividad iónica y electrónica así como la actividad catalítica para la oxidación del hidrocarburo. También, se reportó que el porcentaje óptimo de Cobre en peso es de 40% que casi el mismo que el Níquel. Cabe resaltar que el Cu no es tan buen electrocatalizador como el Ni, y se ha reportado que las densidades de potencia en electrolitos de YSZ para SOFC con ánodos base Cu son menores que en los ánodos con Ni. Además, el Cu tiene un punto de fusión relativamente bajo ($\pm 1083^{\circ}\text{C}$), y no es compatible con muchas técnicas estándar de fabricación para SOFC ya que operan a altas temperaturas. Una forma de incrementar la actividad y estabilidad de ánodos con Cu es realizando una aleación del Cu con un segundo metal que posea una actividad catalítica mayor, para lo cual el Ni puede ser una mejor opción. (3)

3.8.6.2.3 MATERIALES ANÓDICOS BASE DE CERIO

Otros materiales anódicos que se han propuesto para en celdas SOFC son los basados en Cerio dopado, para SOFC que funcionan a bajas temperaturas.

Los materiales basados en CeO₂; muestran conductividad iónica y electrónica aceptable en atmósferas reductoras, debido a la reducción de Ce⁺⁴ a Ce⁺³. Además se cree que la excelente actividad catalítica de los materiales basados en CeO₂, se deriva de la formación y migración de vacancias de oxígeno asociado a la transición reversible de CeO₂-Ce₂O₃ (15). Se ha reportado que los conductores iónicos basados en Cerio tienen elevada resistencia a la deposición de carbón, lo cual permite el suministro directo de hidrocarburo seco al ánodo. Sin embargo, el método más efectivo es la adición de Ni, Co y algunos metales nobles como Pt, Rh, Pd y Ru, los cuales son benéficos para las reacciones de

reformado de los hidrocarburos, sobre todo para eliminar los enlaces Carbono-Hidrógeno (C-H) más fácilmente. (30)

Las celdas de combustible que utilizan SDC ($\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$) como electrolito han proporcionado máximas densidades de potencia de 0.35 Wcm^2 a $570 \pm \text{C}$; este valor es comparable con otros electrolitos basados en SDC operados con H_2 . Sin embargo, uno de los inconvenientes es que se reduce la velocidad de difusión del combustible en el ánodo, lo cual disminuye la densidad de potencia de la celda. Actualmente se ha mejorado la estructura de las celdas de combustible se han realizado con Cerio $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) dopado con Gadolinio como ánodo a $\pm 900^\circ\text{C}$ en 5% de CH_4 . El resultado reveló que este material es resistente a la deposición de carbón, además, la velocidad de reacción se controló por adsorción lenta del Metano. (3)

3.8.6.3 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO DE MATERIALES ELECTROCERÁMICOS

La necesidad de desarrollar nuevos y/o mejores materiales para aplicaciones como electrodos en pilas de combustible de óxido sólido, plantea la búsqueda de nuevos métodos que permitan reacciones químicas eficientes entre los precursores a diferencia de lo que ocurre con los métodos convencionales de síntesis. En este sentido, la proyección del presente capítulo, está orientada a describir la fundamentación de la principal ruta de síntesis utilizada, así como la naturaleza de los reactivos de partida, preparación de los sólidos, procesamiento de los materiales y las técnicas de caracterización utilizadas. (19)

Dentro de la amplia gama de técnicas de procesamiento por vía química existentes, las basadas en la obtención de partículas sólidas a partir de una fase líquida son potencialmente más adecuadas para obtener polvos cerámicos con

una morfología homogénea y un tamaño de grano controlado. Este hecho se debe, fundamentalmente, a que los precursores se mezclan a nivel atómico.

La homogeneidad de los componentes en dicha disolución y en el polvo precursor permite reducir las temperaturas de calcinación del polvo cerámico. Esto es un primer paso hacia la producción de materiales cerámicos que sintericen a baja temperatura. (15)

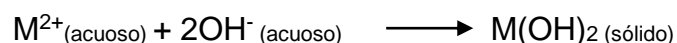
Dichas técnicas son aplicables a la síntesis de los diferentes materiales que componen la celda de combustible de óxido sólido.

3.8.6.3.1 MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS

Las técnicas de Coprecipitación han sido ampliamente investigadas en la preparación de óxidos de alta pureza y tamaño submicromico o incluso nanométrico. (5)

En la síntesis de polvos cerámicos por precipitación química los precursores son sales metálicas en disolución acuosa (nitratos o Cloruros), se mezclan en primer lugar a escala atómica en un medio líquido y posteriormente tras la adición de agente precipitante se obtienen compuestos de baja solubilidad principalmente hidróxidos de dichos metales que son tratados a elevadas temperaturas (pirólisis) para obtener como resultado los respectivos óxidos. (15)

La precipitación global de un óxido metálico hidratado se representa por medio de la siguiente reacción de hidrólisis



La reacción entre el catión y el agua origina la deposición de un precipitado de dicho catión metálico, al tiempo que iones H^+ son liberados en disolución. El pH de la disolución ha de ser controlado añadiendo una base que neutralice los protones débiles, impidiendo así la redisolución del hidróxido.

Solamente en el caso de que los cationes en cuestión tengan unos productos de solubilidad similares, precipitarán cuantitativamente al mismo pH y al proceso en sí se le denominará coprecipitación.

3.8.6.3.2 MÉTODO DE SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS)

Este método de síntesis se basa en la utilización de un polímero orgánico y de agua como disolvente, este método ha demostrado que disminuye la cantidad de compuestos orgánicos lo que implica en una disminución al momento de eliminar toda la materia orgánica lo cual facilita el procesamiento.

Dicho método consiste en la utilización de un compuesto orgánico quelante como es el etilenglicol. ⁽¹⁵⁾ El cual evita el contacto entre cationes limitando la aglomeración y precipitación de los mismos. ⁽⁰⁵⁾ La mezcla tiene lugar a escala atómica durante la formación del gel, momento que se conoce como la polimerización hasta que llega a su final donde se forma la resina.

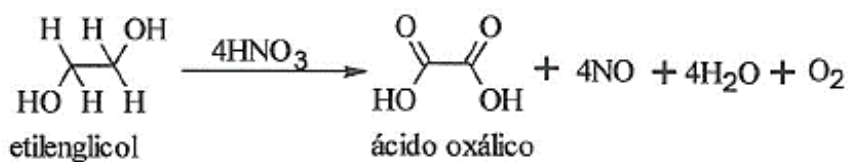
Al igual que en el resto de técnicas basadas en soluciones complejas polimerizables, esta vía genera menos materia orgánica residual que otras técnicas como las basadas en las técnicas de Pechini, lo que demuestra que es muy positivo en la producción de polvo electrocerámico altamente sinterizable. ⁽⁵⁾

Mecanismo de reacción en dos vías Oxalatos y Formiatos

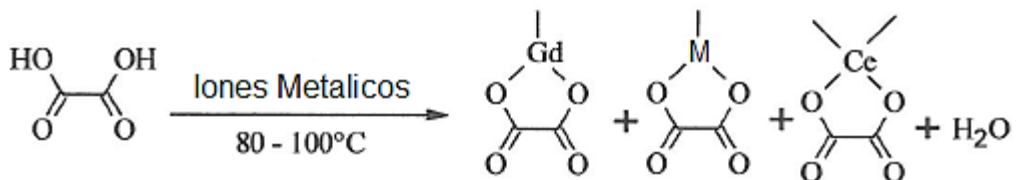
La presencia del ácido nítrico oxida al etilenglicol, reacción que genera dos productos, el Ácido Oxálico y el Ácido Fórmico, lo que permite proponer dos tipos de mecanismos por los cuales se detallan a continuación:

- Deducción de mecanismo Vía oxalatos

1. Oxidación parcial del etilenglicol

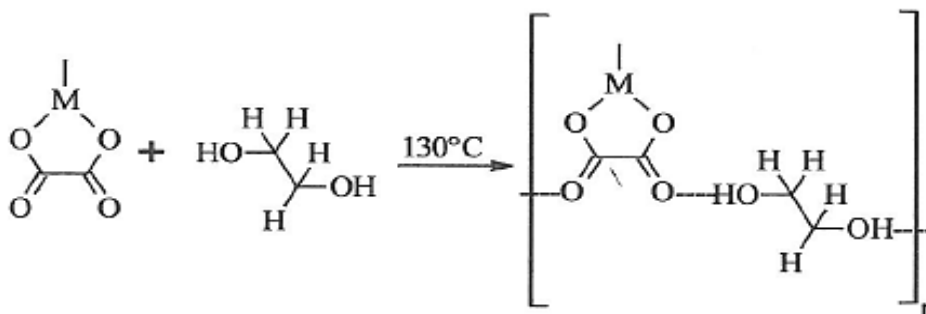


2. Formación de quelatos



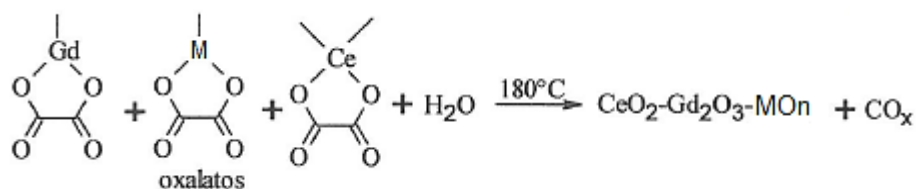
3. Polimerización de quelatos

M= Iones Metálicos



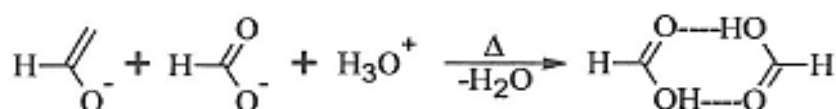
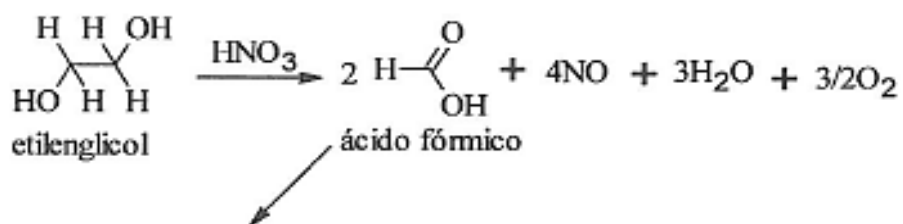
4. Despolimerización y descomposición de quelatos

MOn= Oxido Metálico



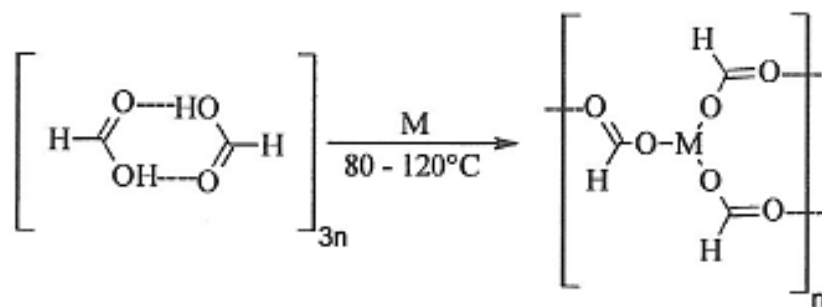
- Deducción de mecanismo Vía formiatos

1. Oxidación parcial del etilenglicol y dimerización del ácido fórmico



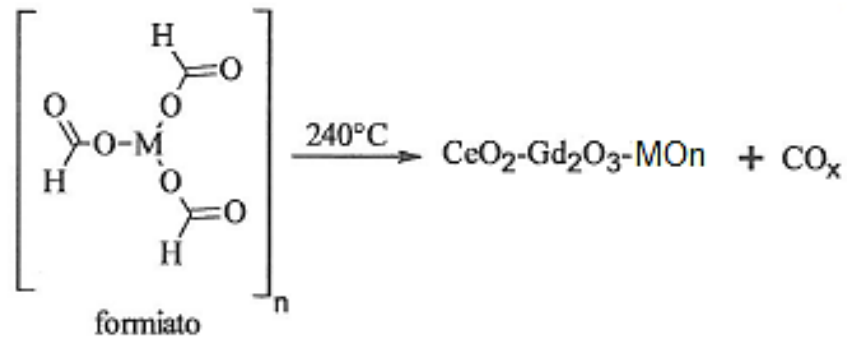
2. Formación y polimerización de complejos quelatos

M= Iones Metálicos



3. Despolimerización y descomposición de quelatos

MO_n= Óxidos Metálicos



3.8.6.3.3 CONFORMADO DEL MATERIAL ELECTROCERÁMICO

El conformado del material electrocerámico se realiza mediante procedimientos mecánicos de prensado uniaxial el cual consiste en la compactación de un polvo o material granulado (polvo semiseco con una gotas de aglomerante), introducido en un molde rígido, al cual se aplica una presión externa por un embolo de una sola dirección, obteniendo piezas en formas de pastillas las cuales son consideradas cilindros (figura N°14)

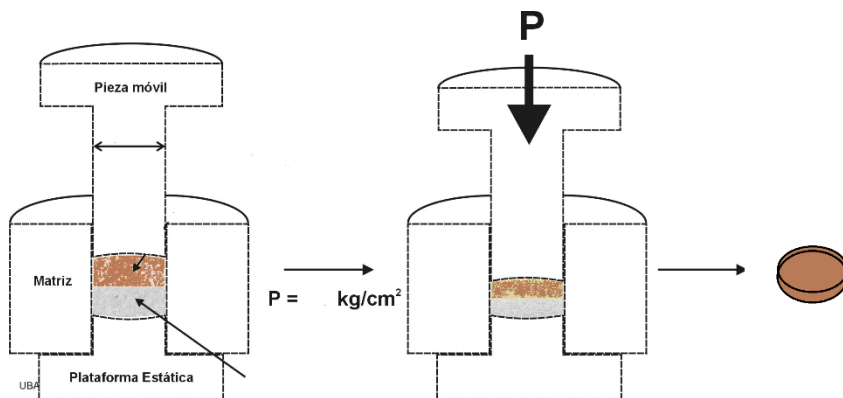


Figura N° 14. Ciclo de compactación de pieza simple en tres etapas llenado de matriz, compactación y expulsión. (5)

3.8.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ELECTROCERÁMICOS

Las técnicas de caracterización permiten verificar:

- La proporción atómica de los metales que componen la aleación.
- La morfología de los mismos y su estado de aglomeración.
- Las estructuras de complejos que contienen aniones identificar y cuantificar los constituyentes de una mezcla.

3.8.7.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES ELECTROCERÁMICOS

A. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

FUNDAMENTO

La difracción de Rayos X constituye una parte de la llamada espectroscopía de Rayos X, que al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura de la materia. (29)

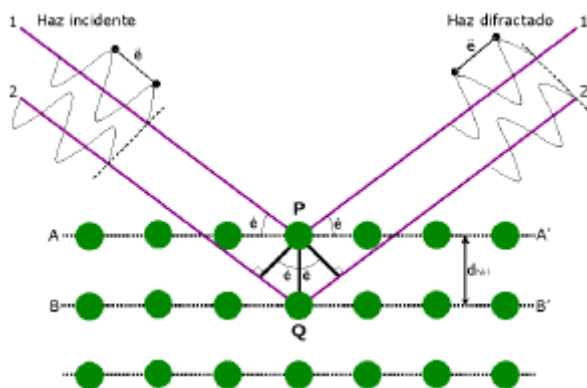


Figura N° 15. Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos.

El fundamento del método de difracción de Rayos X (Figura N° 15), radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los Rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica. El espacio que hay entre dos átomos vecinos en una red cristalina actúa como pequeños agujeros por los que la luz pasa y produce la difracción.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia, como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarlas de una manera inequívoca y definitiva.

B. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

FUNDAMENTO

Es útil para establecer estructuras de complejos que contienen aniones, identificar y cuantificar los constituyentes de una mezcla de varias fases cristalinas, o bien, para seguir una determinada reacción química.

El principio de esta técnica se basa en la absorción de fotones, por parte de la muestra, con energía correspondiente a la región del infrarrojo. Cuando la frecuencia del haz que incide sobre la molécula coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se excita y genera una transición entre niveles de vibraciones de la molécula, dentro del estado electrónico en el que se encuentre. Esta excitación produce un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula, dando lugar a una serie de bandas que configuran el espectro IR. (15)

C. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) (29)

FUNDAMENTO

En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La figura N°16 muestra los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido, que básicamente consiste en un haz fino de electrones con energía de hasta 40 KV que es enfocado y barrido sobre la superficie de una muestra.

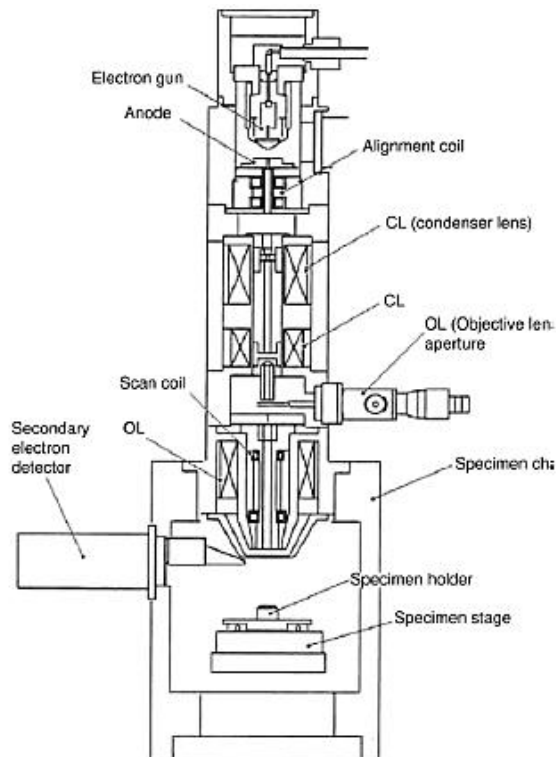


Figura N° 16 Componentes del SEM

Las lentes del SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, si no que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Las ventajas del SEM pueden ser el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que encuentran a diferentes alturas.

3.8.7.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS MATERIALES ELECTROCERÁMICOS

Como ya se ha comentado en numerosas ocasiones el CERMET posee dos caminos de conducción, uno electrónico a través de la fase metálica y un camino iónico a través de la fase cerámica. Puesto que la conductividad de los metales es muy superior a la de la CGO, el camino de conducción del CERMET es a través de la fase metálica (Ni), siempre y cuando dicha fase se distribuya de forma continua a través de la matriz cerámica.

Únicamente así, los granos del metal puedan actuar como un medio continuo que permite a los electrones migrar a través del CERMET.

Para satisfacer dichas condiciones se requiere una cantidad suficiente de fase metálica, tal y como predice la teoría de la percolación. Se estima que la frontera entre conducción esencialmente iónica y electrónica para un CERMET de CGO se localiza en torno a un 27% en volumen del metal. Según esto, la composición en estudio (Ni-CGO) se encuentra por encima del límite de percolación, es decir, la fase metálica es continua en todos los casos y por tanto la conducción de dichos CERMET debe ser puramente electrónica. La vía más fácil para verificar la continuidad de la fase metálica es medir las propiedades eléctricas del CERMET. ⁽¹⁵⁾

Para caracterizar electroquímicamente se medirá la conductividad eléctrica del polvo electro-cerámico, que es una magnitud característica de cada material y se puede determinar conociendo la resistencia al paso de una corriente eléctrica, para un conductor electrónico puro, con una geometría determinada.

La resistencia eléctrica se puede calcular mediante la ley de Ohm. Sin embargo para un conductor iónico puro este método no se puede aplicar, por lo tanto se hace uso del método de Van der Pauw (método de las cuatro puntas).

Este método, consiste en determinar la resistividad específica de una muestra plana en forma arbitraria (figura N°17)

Condiciones para cálculo de resistividad método de Van der Pauw:

- Los contactos deben estar en el perímetro de la muestra
- Los contactos deben ser lo suficientemente pequeños
- La muestra debe ser homogénea en espesor
- La superficie de la muestra está conectada singularmente, es decir la muestra debe tener superficie regular.

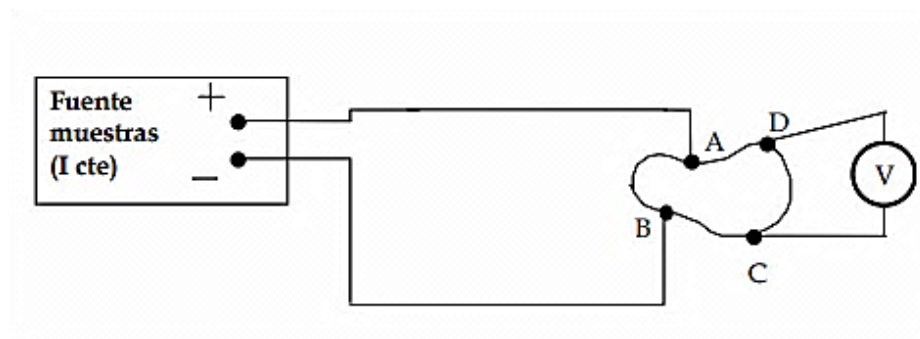


Figura N° 17 Esquema del montaje correspondiente para la determinación de la resistividad (ρ), por el método de Van der Pauw. (5)

De acuerdo con el método de Van der Pauw, la resistividad ρ vendrá dada por la expresión

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \frac{R1 + R2}{2}$$

Donde:

ρ = resistividad, d =espesor de la muestra, $R1$ =resistencia 1, $R2$ =resistencia 2

CAPITULO IV
DISEÑO METODOLOGICO

IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1 TIPO DE ESTUDIO

El presente trabajo de graduación es de carácter Experimental y prospectivo Experimental, porque se realizaron los Procesos de Síntesis de Materiales Anódicos mediante las técnicas de Solución de Complejos Polimerizables y Coprecipitación de Hidróxidos así como las caracterizaciones Fisicoquímicas y eléctricas. Estos procedimientos experimentales se realizaron dentro del laboratorio de investigación y desarrollo de hidrógeno y tecnología electroquímica de óxido sólido, que se encuentra en las instalaciones de LaGeo. Esto gracias a un convenio en el marco del desarrollo del conocimiento científico entre la Universidad de El Salvador, Facultad de Química y Farmacia y LaGeo denominado “PROYECTO GENERA”.

Prospectivo ya que se utilizaron datos de referencia de investigaciones anteriores las cuales han trabajado bajo los mismos parámetros en cuanto a concentraciones y condiciones de trabajo similares a las que utilizamos para los procesos de síntesis de los materiales electro cerámicos.

2.2 INVESTIGACIÓN BIBLIOGRÁFICA

La investigación bibliográfica se realizó en las siguientes bibliotecas:

- Dr. Benjamín Orosco, Facultad de Química y Farmacia, Universidad de El Salvador.
- Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad de El Salvador.
- Consorcio de bibliotecas Universitarias de El Salvador (CBUES)
- Universidad Centroamericana José Simeón Cañas (UCA).
- Internet (Revistas, Artículos Científicos, libros, etc.)

4.3 INVESTIGACIÓN DE CAMPO

La realización de la investigación se llevó a cabo utilizando precursores químicos (nitratos) de los elementos que componen el material electro-cerámico, Níquel, Cerio y Gadolinio; **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}**. Para que puedan ser utilizados como Ánodo en Celdas de Combustible de Alta Temperatura. La síntesis química se hizo por los métodos de Solución de Complejos Polimerizables y Coprecipitación de Hidróxidos posteriormente tratamiento térmico, conformado uniaxial y finalmente reducción química. Para realizar las respectivas caracterizaciones Fisicoquímicas y eléctricas.

Tabla N° 2 Composición química del material electro-cerámico **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}**.

(Ver anexo N° 1)

Precursor Químico	Cantidad en gramos	Porcentaje
Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	38.9195 g	50.0 %
Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	2.6077 g	5.18 %
Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	22.5799 g	44.82 %
TOTAL	63.1071 g	100.0 %

4.4 PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon y caracterizaron materiales electro-cerámicos mediante los métodos de Solución de Complejos Orgánicos Polimerizables (PCS) y Coprecipitación de Hidróxidos (CoH), utilizando un metal de transición (Níquel) y una base cerámica compuesta de Cerio dopado con Gadolinio (CGO), para la construcción de compuestos anódicos (CERMET) con propiedades conductivas, que puedan ser utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

4.4.1 OBTENCIÓN DEL COMPONENTE ANÓDICO Ni-CGO POR LOS MÉTODOS DE SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS) Y COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS (5, 22, 15, 23, 7, 8, 9 10)

4.4.1.1 SÍNTESIS CERMET Ni (50%)-CGO (50%) MÉTODO SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS)

Procedimiento

Para obtener 20.0 g de polvo electro-cerámico **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}**.
(Ver anexo N°3)

- 1- Pesar en balanza analítica las cantidades de las distintas sales metálicas.
- 2- Medir en cristalería volumétrica los líquidos.
- 3- Disolver 38.9195 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O, 22.5799 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O y 2.6077 g de Gd(NO₃)₂·6H₂O con la menor cantidad de agua destilada posible hasta obtener una disolución completa con agitación mecánica (nota: anotar la cantidad de agua destilada utilizada y los tiempos de agitación).
- 4- Añadir a temperatura ambiente 80.0 mL de etilenglicol con agitación mecánica hasta completa disolución.
- 5- Incorporar a temperatura ambiente 20.0 mL de ácido nítrico 65% con agitación mecánica hasta completa disolución.
- 6- Calentar la disolución a 80° C durante 48 horas (nota: hasta la formación de un gel amarillento). Inicio del proceso de polimerización
- 7- Seguir calentando la disolución a 120° C durante 4 horas (nota: el gel se tornará de color rojo oscuro). Formación completa de gel polimérica que mantiene separados los cationes metálicos
- 8- Incrementar la temperatura hasta 250° C por 2 horas (nota: se formará una resina porosa de color negro). Se produce una reacción exotérmica vigorosa y violenta que rompe la estructura polimérica y permite la formación homogénea de óxidos

catiónicos. Se desprenden vapores de agua, gases nitrogenados y carbonatados (CO y CO₂).

- 9- Pulverizar la resina en un mortero de Ágata (nota: pulverizar hasta un tamaño de partícula pequeño 60 μm , coleccionar el precipitado negro)
- 10- Calcinar en horno a 800°C, 1200°C, 1350°C. para la formación el composite NiO – GDC durante 3 horas (nota: las velocidades de calentamiento y enfriamiento deben ser 5° C/ min).
- 11- Someter el polvo calcinado a molienda en un molino de atricción en presencia de etanol durante 2 horas.
- 12- Moler en mortero de Ágata y Tamizar el polvo molido pasándolo por un tamiz con malla 63 μm .
- 13- Construir en troquel plano por compresión mecánica pastillas uniaxiales en prensa mecánica a 5 toneladas métricas, de 2 mm de espesor y medio centímetro de diámetro.
- 14- Pesar la muestra previo a proceso de sinterización
- 15- Sinterizar muestra uniaxial en horno a 1350° C durante 3 horas con rampa de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min.
- 16- Sacar del horno y pesar la muestra para determinar densidades
- 17- Realizar con muestra uniaxial las diferentes pruebas de caracterización instrumental propuestas.
- 18- Reducir la muestra uniaxial para la formación del componente anódico (Ni-CGO).
- 19- Medir propiedades eléctricas en muestra uniaxial anódica con multímetro para determinar continuidad electrónica.
- 20- Realizar pruebas por difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la formación del CERMET, composición química y estructura cristalográfica respectivamente.

4.4.1.2 SÍNTESIS CERMET Ni (50%)-CGO (50%) MÉTODO COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS

Procedimiento

Para obtener 20.0g de polvo electro-cerámico **NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}**.
(Ver anexo N°4)

- 1- Pesar en balanza analítica las cantidades de las distintas sales metálicas.
- 2- Medir en cristalería volumétrica los líquidos.
- 3- Disolver 38.9195 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O, 22.5799 g de Ce(NO₃)₂·6H₂O y 2.6077 g de Gd(NO₃)₂·6H₂O con la menor cantidad de agua destilada posible hasta obtener una disolución completa con agitación mecánica.

NOTA:

- a) Anotar la cantidad de agua destilada utilizada y los tiempos de agitación.
 - b) Anotar la cantidad de agua destilada utilizada y los tiempos de agitación.
 - c) La molaridad de la disolución debe ser 0.1 M.
- 4- Calentar en hotplate la disolución a 60°C durante 20 minutos (nota: hasta disolución transparente).
 - 5- Medir pH de la disolución con pHmetro (nota: el pH debe ser no mayor a 7).
 - 6- Introducir en el vaso de precipitados un agitador magnético y encenderlo a 100 RPM
 - 7- Adicionar gota a gota la solución de NH₄OH/H₂O 50% con una bureta volumétrica de 50 mL.
 - 8- Continuar con la adición de NH₄OH/H₂O 50% hasta formación de un gel observar y anotar el cambio de color que indicara el final de la titulación.
 - 9- Agregar un pequeño exceso de NH₄OH/H₂O 50% Anotar pH y cantidad en exceso agregada.
 - 10- Agitar la disolución durante 4 horas para favorecer la precipitación completa.

- 11- Medir pH de la disolución con pHmetro (nota: el pH debe ser no mayor 10).
- 12- Lavar el precipitado con agua destilada.
- 13- Lavar por segunda vez el precipitado con etanol 90°.
- 14- Secar el precipitado en estufa durante 24 horas.
- 15- Pulverizar el precipitado en un mortero de Ágata (nota: pulverizar hasta un tamaño de partícula pequeño).
- 16- Pasar el polvo pulverizado a un crisol e introducirlo en la mufla.
- 17- Calentar la mufla hasta 800°C y 1200°C para calcinación del polvo cerámico durante 60 minutos (nota: las velocidades de calentamiento y enfriamiento deben ser 5° C/ min).
- 18- Someter el polvo calcinado a molienda en un molino de atracción en presencia de etanol durante 2 horas.
- 19- Tamizar el polvo molido pasándolo por un tamiz con malla 63 µm.
- 20- Preparar el polvo tamizado e introducirlo en un crisol de cerámica en la mufla para la sinterización.
- 21- Calentar la mufla hasta 1350° C para la sinterización del polvo electro-cerámico durante 2 horas (nota: las velocidades de calentamiento 5° C/min y enfriamiento 2°C/min).
- 22- Construir en troquel plano por compresión mecánica pastillas uniaxiales en prensa mecánica a 5 toneladas métricas, de 2 mm de espesor y medio centímetro de diámetro.
- 23- Pesar la muestra previo a proceso de sinterización
- 24- Sinterizar muestra uniaxial en horno a 1350° C durante 3 horas con rampa de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min.
- 25- Sacar del horno y pesar la muestra para determinar densidades
- 26- Realizar con muestra uniaxial las diferentes pruebas de caracterización instrumental propuestas.
- 27- Reducir la muestra uniaxial para la formación del componente anódico (Ni-CGO).

- 28- Medir propiedades eléctricas en muestra uniaxial anódica con multímetro para determinar continuidad electrónica.
- 29- Realizar pruebas por difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la formación del CERMET, composición química y estructura cristalográfica respectivamente.

4.4.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL MATERIAL ELECTRO-CERÁMICO Ni-CGO. POR LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS: SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS) Y COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS (COH)

La caracterización superficial del polvo electro-cerámico consistió en el uso de técnicas que determinan las proporciones de los distintos metales incluidos en dicho material, además se determinaron cada uno de los componentes de la aleación, sus tamaños de partículas y la distribución dentro del polvo electro-cerámico.

Los análisis son difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Esto se llevó a cabo en las instalaciones de La Geo y la Universidad de El Salvador.

4.4.2.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS POLVOS ELECTRO-CERÁMICOS Ni-CGO MÉTODO SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS)

A. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) ⁽²⁹⁾

Se realizó el estudio de difracción de rayos X tomando una pequeña muestra de las resinas y polvos calcinados tratados a diferentes temperaturas en el proceso de síntesis:

- Polvo calcinado a 800° C durante 1 hora
- Polvo sinterizado a 1200° C durante 2 horas
- Muestra uniaxial reducida Ni-CGO

Técnica analítica:

1. Limpiar el porta muestra del equipo.
2. Pulverizar muestra con mortero y pistilo (si es sólido).
3. Colocar el porta muestra en la bandeja del equipo.
4. Con un brazo mecánico ubicado en el interior del equipo llevar a cabo el barrido para la obtención del difractograma.

B. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) ^(15,29)

Se realizó el estudio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier tomando una pequeña muestra de las resinas y polvos calcinados tratados a diferentes temperaturas en el proceso de síntesis:

- Resina tratada a 250° C durante 2 horas
- Polvo calcinado a 800° C durante 2 horas
- Polvo calcinado a 1200°C durante 2 horas

Técnica analítica:

1. Limpiar el equipo.
2. Triturar la muestra y se mezcla con 100 mg de bromuro de potasio (KBr) o bromuro de plata (AgBr).
3. Realizar el prensado de la mezcla para formar la tableta.
4. Colocar la tableta en el porta muestra y se introduce en el equipo para realizar la lectura del espectro infrarrojo.

C. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) ⁽²⁹⁾

Se realizó el estudio de microscopía electrónica de barrido tomando una pequeña muestra de las resinas y polvos calcinados tratados a diferentes temperaturas en el proceso de síntesis:

- Polvo calcinado a 250° C durante 2 horas
- Polvo calcinado a 800° C durante 1 hora
- Polvo sinterizado a 1200° C durante 2 horas
- Muestra sinterizada a 1350° C
- Muestra reducida con H₂

Técnica analítica:

1. Limpiar el porta muestra del equipo.
2. Fijar las muestras en una cinta de carbón adhesiva en el porta muestra
3. Recubrir las muestras con una película conductora de oro.
4. Leer las muestras en el equipo SEM

4.4.2.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS POLVOS ELECTRO-CERÁMICOS Ni-CGO METODO COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS

A. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) ⁽²⁹⁾

Se realizó el estudio de difracción de rayos X tomando una pequeña muestra de las resinas y polvos calcinados tratados a diferentes temperaturas en el proceso de síntesis:

- Polvo calcinado a 800° C durante 1 hora
- Polvo sinterizado a 1200° C durante 2 horas
- Muestra uniaxial reducida Ni-CGO

Técnica analítica:

1. Limpiar el porta muestra del equipo.
2. Pulverizar muestra con mortero y pistilo (si es sólido).
3. Colocar el porta muestra en la bandeja del equipo.
4. Con un brazo mecánico ubicado en el interior del equipo llevar a cabo el barrido para la obtención del difractograma.

B. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) ^(15,29)

Se realizó el estudio de espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier tomando una pequeña muestra de las resinas y polvos calcinados tratados a diferentes temperaturas en el proceso de síntesis:

- Resina tratada a 250° C durante 2 horas
- Polvo calcinado a 1200°C durante 2 horas

Técnica analítica:

1. Limpiar el equipo.
2. Triturar la muestra y se mezcla con 100 mg de bromuro de potasio (KBr) o bromuro de plata (AgBr).
3. Realizar el prensado de la mezcla para formar la tableta.
4. Colocar la tableta en el porta muestra y se introduce en el equipo para realizar la lectura del espectro infrarrojo.

C. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) ⁽²⁹⁾

Se realizó el estudio de Microscopía Electrónica de Barrido tomando una pequeña muestra de las resinas y polvos calcinados tratados a diferentes temperaturas en el proceso de síntesis:

- Polvo calcinado a 250° C durante 2 horas
- Polvo calcinado a 800° C durante 1 hora
- Polvo sinterizado a 1200° C durante 2 horas
- Muestra sinterizada a 1350° C
- Muestra reducida con H₂

Técnica analítica:

1. Limpiar el porta muestra del equipo.
2. Fijar las muestras en una cinta de carbón adhesiva en el porta muestra
3. Recubrir las muestras con una película conductora de oro.
4. Leer las muestras en el equipo SEM

4.4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTRICA DE LOS POLVOS ELECTROCERÁMICOS Ni-CGO, POR LOS MÉTODOS DE SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS) Y COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS (COH).

Se determinaron las propiedades eléctricas utilizando un multímetro para encontrar los valores de resistencia eléctrica específica de cada una de las muestras de Ni-CGO.

Procedimiento

- 1- Colocar a la muestra uniaxial
- 2- Conectar los 2 electrodos de platino a un distancia equidistantes sobre la muestra
- 3- Ajustar los parámetros de uso a V= 0.05 voltios; A=0.001 amperios
- 4- Medir las respuestas eléctricas a temperatura ambiente $\pm 25^{\circ}\text{C}$

CAPITULO V
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 OBTENCIÓN DEL COMPONENTE ANÓDICO Ni-CGO POR EL MÉTODO DE SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS) Y COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS

5.1.1 Síntesis: Solución de Complejos Polimerizables (PCS) ^(5,15,22)

La investigación bibliográfica sirvió de base para seleccionar la proporción de metal adecuada en el CERMET, así como la matriz cerámica utilizada. Además fue determinante para establecer el método de síntesis y la caracterización de los materiales. Fundamentados en la información bibliográfica se determinaron los porcentajes de óxido de Níquel (50%), Cerio y Gadolinio (50%) contenido en la matriz cerámica.

En la figura N° 18. Se observa los pasos del procedimiento de síntesis de material electro-cerámico por el método de síntesis de Solución de Complejos Polimerizables (PCS), el proceso empezando desde el pesado de cada uno de los precursores químicos de Ni, Ce y Gd, se realizó el triturado (Figura N° 18A) de estos y su calentamiento a 80°C durante 48 horas aproximadamente (Figura N° 18B).

El proceso se continuó aumentando la temperatura a 250°C para la generación de la resina (Figura N° 18C), seguido por una reacción exotérmica generando la combustión del material electro-cerámico y dando como resultado una explosión que dificultó la recolección de todo el material, ya que en la cámara de gases donde se llevó a cabo quedaron restos generados por la explosión (Figura N° 18D).

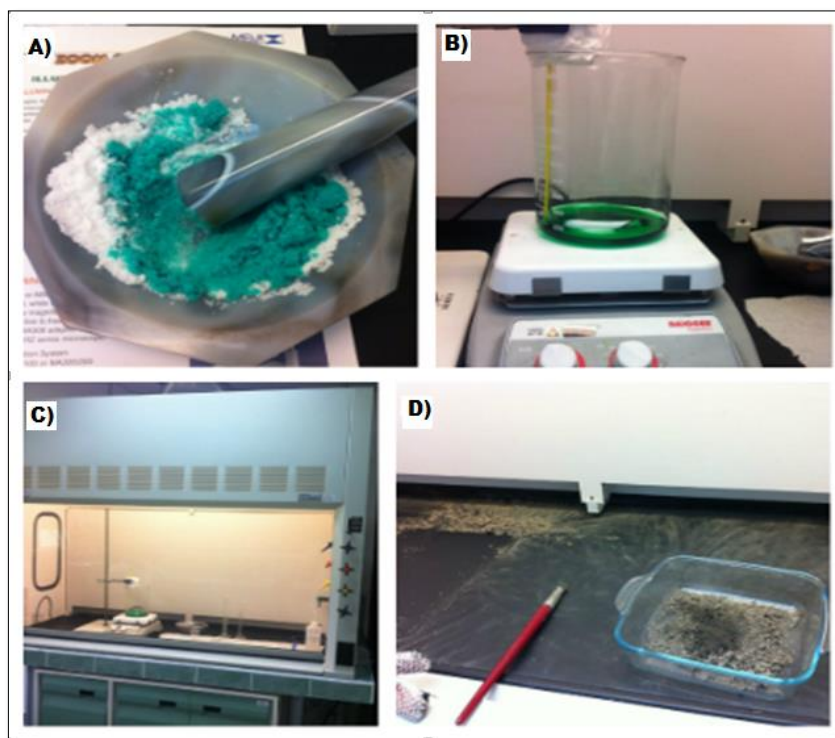


Figura N° 18. Proceso de síntesis de material electro-cerámico, Solución de complejos polimerizables

En la Figura N° 19. Se continúa el proceso PCS, posterior a la explosión generada se recolecto todo el material (Figura N° 19A) esto para poder triturarlo (Figura N° 19B) y realizar el tamizado (Figura N° 19C) obteniendo un material intermedio de color verde oscuro esto debido a que parte del material ha comenzado a transformarse en óxidos metálicos (Figura N° 19D), posterior al tamizado se procedió a realizar las diferentes etapas de calcinación a las diferentes temperaturas 800°C y 1200°C y por último la sinterización a 1350°C (Figura N° 19E) obteniéndose como resultado un material electro-cerámico de color verde, para garantizar que han reaccionado todos los precursores y se han transformado a los respectivos óxidos metálicos se realizaron las pruebas de caracterización fisicoquímicas y eléctricas que garantizan las formación de la CERMET.

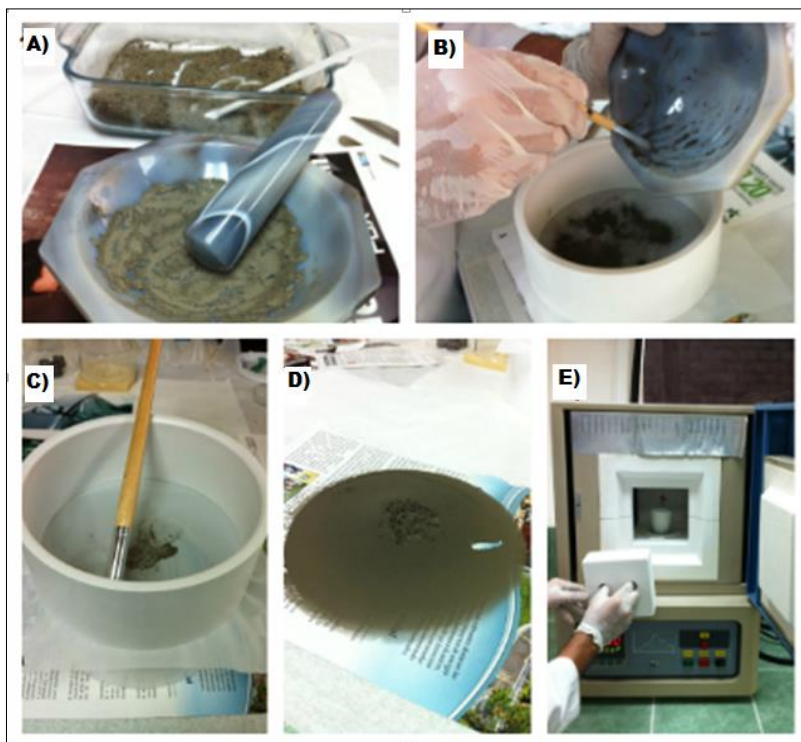


Figura N° 19. Proceso de calcinación de polvo electro-cerámico, Solución de complejos polimerizables.

5.1.2 Síntesis: Coprecipitación de Hidróxidos (COH)

El proceso de Coprecipitación de Hidróxidos como se observa en la figura Figura N° 20. Es un proceso distinto al de PCS iniciando por el tiempo de síntesis, que es menor el proceso inicia con el pesado de los precursores químicos Ni, Ce y Gd adicionando la menor cantidad de agua dando una concentración aproximada de 0.1 M (Figura N° 20A), posteriormente se colocó sobre un Hot-plate (Figura N° 20B) aumentando la temperatura hasta 60°C se adicionó dentro del beacker un agitador magnético y se agito cerca de las 100 rpm (Figura N° 20C). Se utilizó una pipeta volumétrica de 50 mL para adicionar el agente precipitante Hidróxido de Amonio (NH_4OH) hasta un pH cerca de 13 – 14 (aproximadamente 320 mL). Posterior se filtró el precipitado de color verde (Figura N° 20D, 20E) y se colocó en

estufa para que se seque lentamente a 60°C durante 24 horas, obteniéndose el precipitado ya seco (Figura N° 20F).

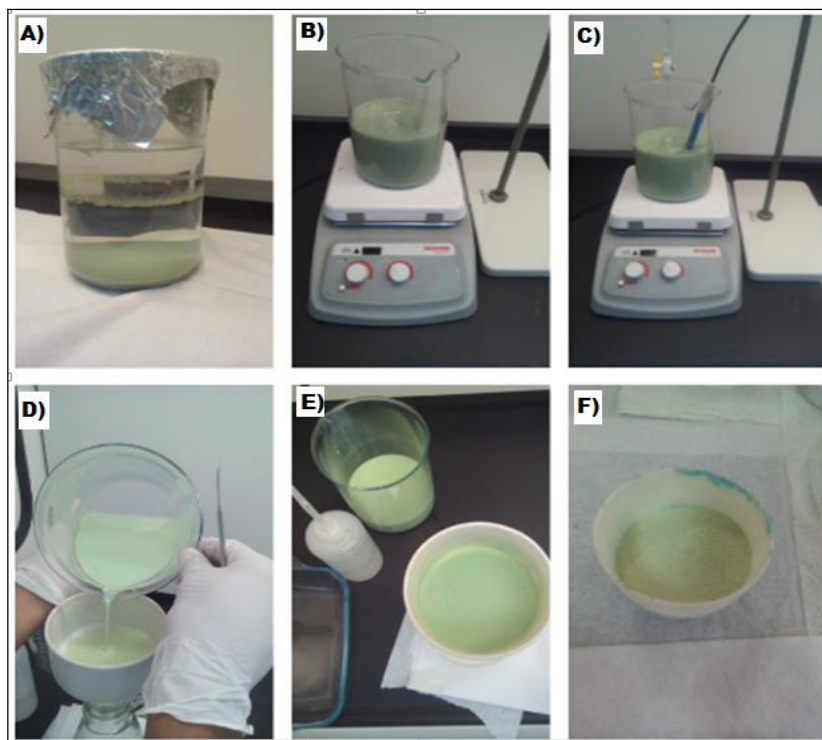


Figura N° 20. Proceso de síntesis de material electro-cerámico, Coprecipitación de Hidróxidos

El proceso de calcinación para la técnica de Coprecipitación de hidróxidos como se observa en la figura N°21. Continúa posterior al filtrado de los hidróxidos metálicos (Figura N° 21A) y haciendo sus respectivos lavados con solución de alcohol en molino de atricción se trituro y se tamizo para obtener un material electro-cerámico bastante fino (Figura N° 21B, 21C) pero para la obtención de los óxidos metálicos es necesario aplicar una temperatura de calcinación adecuada por lo que se calcino a 800°C y 1200°C respectivamente (Figura N° 21D, 21E). Una vez obtenidos los óxidos metálicos se realizó el proceso de sinterización a 1350°C obteniéndose un material con mejores características fisicoquímica el cual se utilizó para la fabricación de las pastillas uniaxiales.

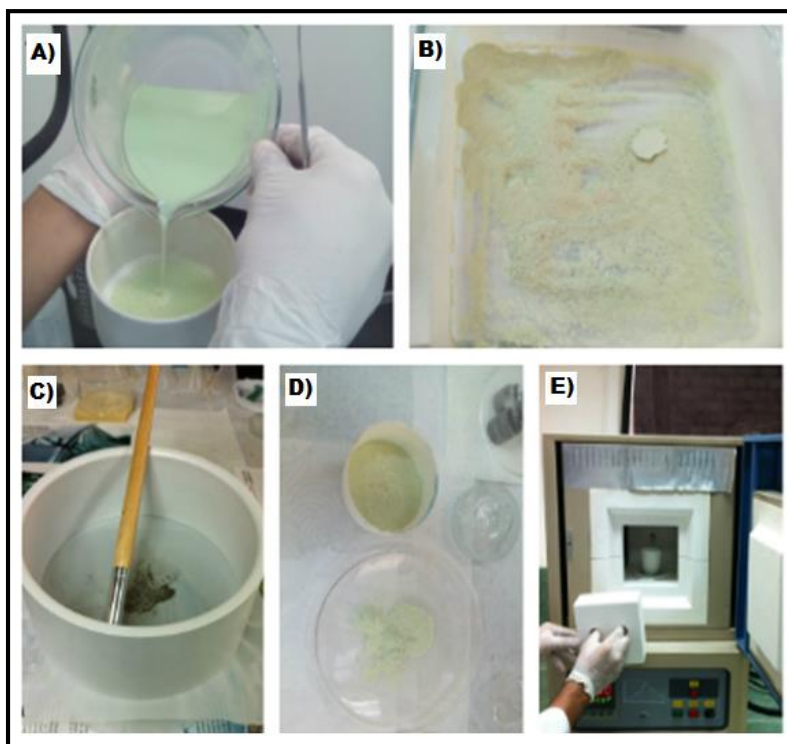


Figura N° 21. Proceso de calcinación de material electro-cerámico, Coprecipitación de Hidróxidos

5.1.3 Proceso de reducción química a métodos de síntesis (PCS, COH)

Los materiales electro-cerámicos obtenidos mediante los métodos de Solución de Complejos Polimerizables y Coprecipitación de hidróxidos hasta este punto aun no pueden ser utilizados como ánodo dentro de una celda de combustible de óxido sólido. Por lo que fueron sometidos al proceso de reducción química como se observa en la figura N° 22. Para ambos métodos las muestras uniaxiales fueron colocadas dentro del dispositivo de inyección de gases (Figura N° 22A). Posteriormente se inyectaron los gases en un ambiente controlado de Hidrogeno (H_2) 10% y de Nitrógeno (N_2) 90% en estado acuoso (Figura N° 22B). Seguido del cierre hermético del dispositivo (Figura N° 22C). Por ultimo fueron sometidas a una temperatura de calentamiento de $\pm 700^\circ C$ durante 2 horas, este paso es de vital importancia ya que se calienta a la temperatura de

trabajo de una Celda de Combustible de Óxido Sólido teniendo el cuidado del manejo del flujo de los gases. Al finalizar el proceso se procedió a realizar las diferentes caracterizaciones fisicoquímicas y eléctricas (Figura N° 22D).

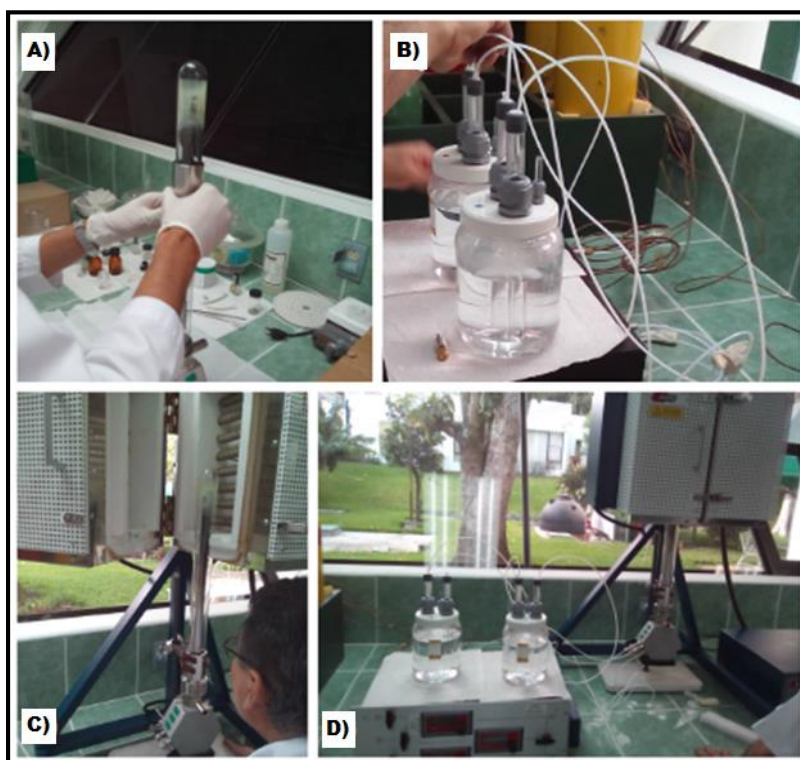


Figura N°22. Proceso de reducción en ambiente de H_2 . Muestras de Solución de Complejos Polimerizables y Coprecipitación de Hidróxidos.

5.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL MATERIAL ELECTRO-CERÁMICO Ni-CGO. MÉTODO DE SÍNTESIS: SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS).

Con el fin de encontrar un material electro-cerámico ideal con una elevada superficie específica y un pequeño tamaño de partícula se caracterizaron fisicoquímicamente para conocer los parámetros de síntesis eficaces y así obtener los resultados óptimos para el funcionamiento del material electro-cerámico y ser utilizado dentro de una Celda de Combustible de Óxido Sólido.

5.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX) ⁽²⁹⁾

La determinación de la fase cristalográfica Ni-CGO, se utilizó un método de análisis que nos permitió determinar dicha formación, además que proporcione valores como el parámetro de red y tamaño de cristal es por ello que nos apoyamos del análisis de Difracción de Rayos X el cual nos permite conocer a ciencia cierta la formación de los componentes, dando una lectura exacta de los óxidos metálicos que componen el COMPOSITE o CERMET ver figura N° 23.

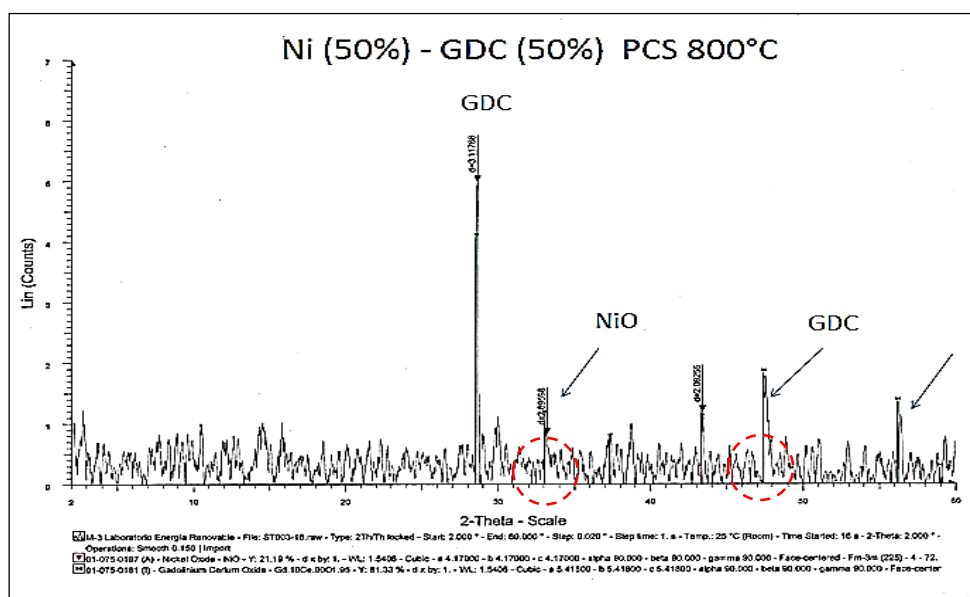


Figura N° 23. Difractograma de rayos x material electro-cerámico calcinado a 800°C por método de solución de complejos polimerizables.

Tabla N° 3. Tamaño de cristal y parámetro de red, material electro-cerámico calcinado a 800°C (PCS).

Parámetro de red :	5.4616 Å
Tamaño de cristal:	6.8732 Å
Observación	Ensanchamiento del pico base para NiO Y GDC

De acuerdo con la figura N° 23. El parámetro de red es 5.4616 y un tamaño de cristal 6.8732 Å. Además en el difractograma podemos observar un ensanchamiento característico de los picos base de NiO y GDC lo que nos indica que se tratan de un tamaño de cristal intermedio esto debido a que aún faltan algunas moléculas por reaccionar.

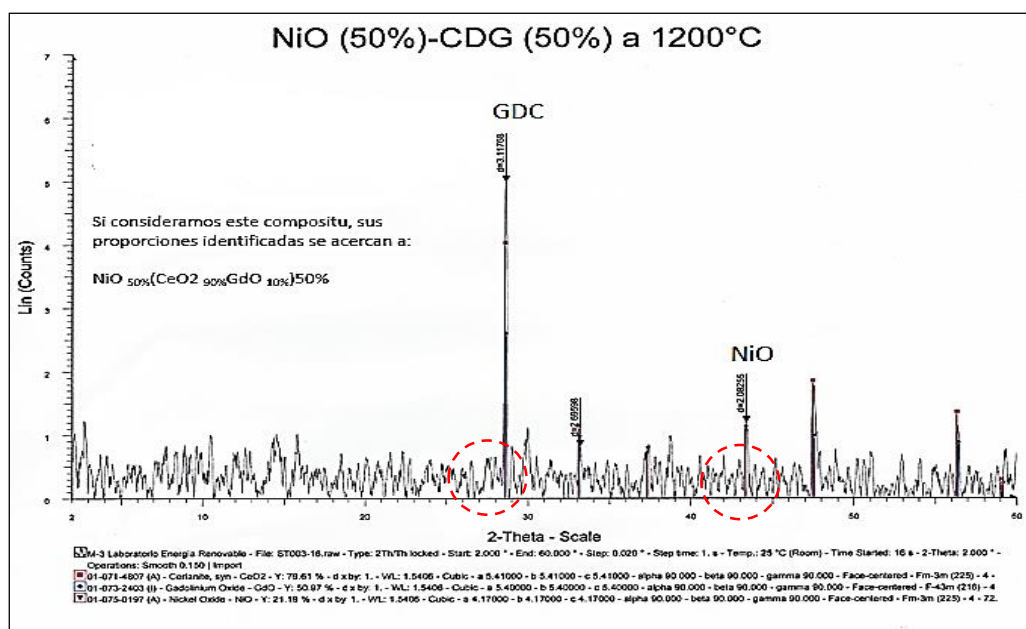


Figura N° 24. Difractograma de rayos X material electro-cerámico calcinado a 1200°C por método de solución de complejos polimerizables.

Tabla N° 4. Tamaño de cristal y parámetro de red, material electro-cerámico calcinado a 1200°C (PCS).

Parámetro de red :	5.4572 Å
Tamaño de cristal:	6.8577 Å
Observación	Ensanchamiento disminuido del pico base para NiO Y GDC

Para la fase cristalina de la Figura N° 24. El parámetro de red es 5.4572 Å y un tamaño de cristal de 6.8577 Å. Dándonos una leve disminución en cuanto al tamaño del cristal formado esto debido a la elevación de la temperatura de calcinación que permite se de una mejor deposición de las partículas en el material cerámico.

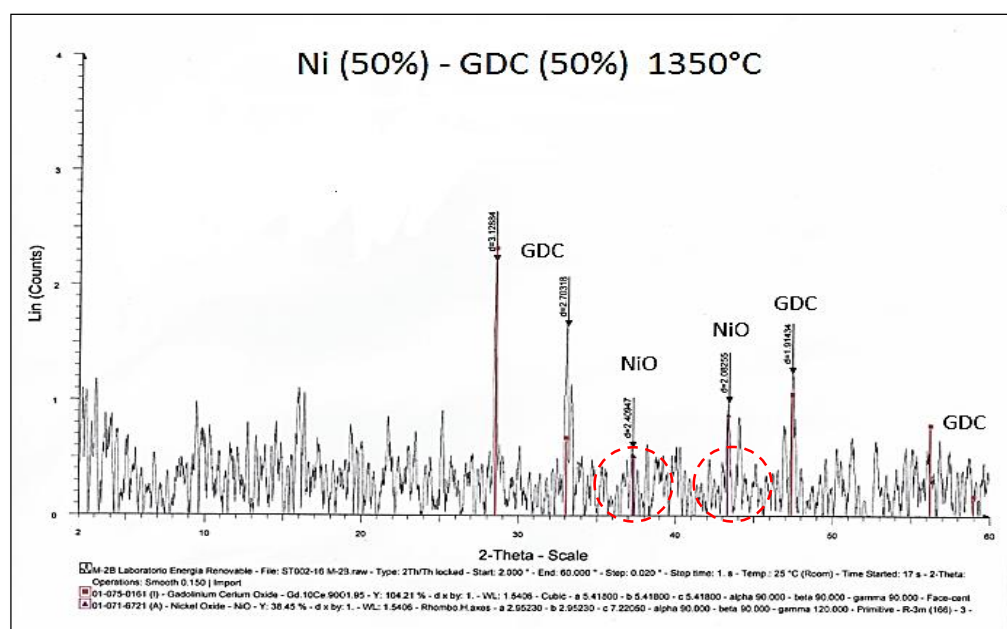


Figura N°25. Difractograma de rayos x material electro-cerámico sinterizado 1350°C por método de solución de complejos polimerizables

Tabla N° 5. Tamaño de cristal y parámetro de red material electro-cerámico sinterizado a 1350°C (PCS).

Parámetro de red :	5.4431 Å
Tamaño de cristal:	6.8329 Å
Observación	Presencia de más picos característicos de la fase cristalográfica NiO.

Como se aprecia en la figura N° 25. El parámetro de red es de 5.4431 Å y un tamaño de cristal 6.8329 Å esto debido al fenómeno físico de la sinterización además del aumento en la temperatura, por lo que se puede determinar que para el método de síntesis de solución de complejos polimerizables las condiciones de calcinación ideales es a 1200° C con una rampa de temperatura de $\pm 5^\circ\text{C}$. Siendo además la temperatura de sinterización 1350°C la que mejora notablemente el parámetro de red disminuyendo los espacios intersticiales entre partículas y desmullendo el tamaño de cristal.

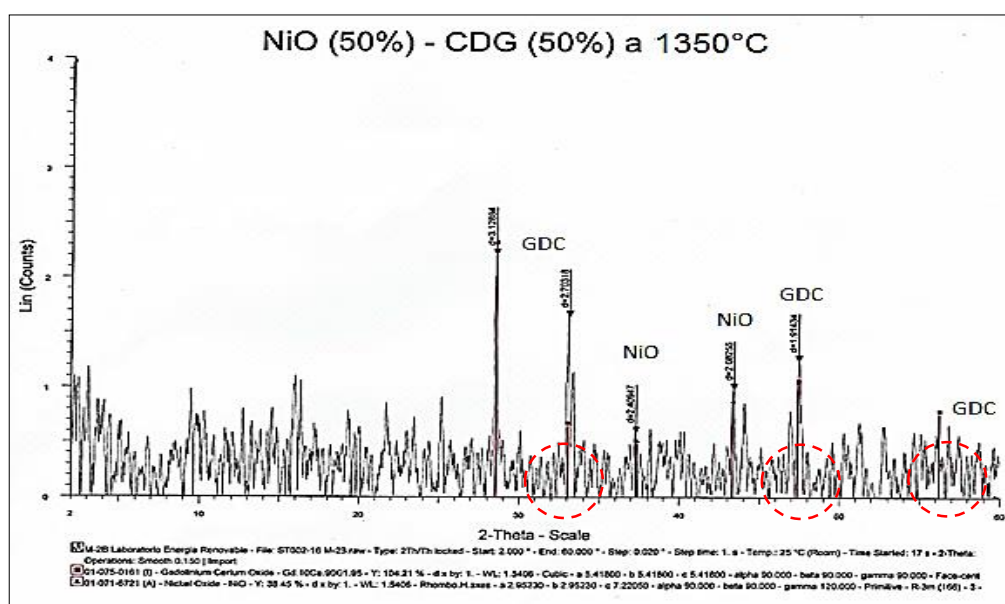


Figura N° 26. Difractograma de rayos X muestra uniaxial electro-cerámica sinterizada a 1350°C

Tabla N° 6. Tamaño de cristal y parámetro de red muestra uniaxial electro-cerámica sinterizada a 1350°C (PCS).

Parámetro de red :	5.4297 Å
Tamaño de cristal:	6.8154 Å
Observación	Presencia de más picos característicos de la fase cristalográfica NiO y GDC

De acuerdo con la figura N° 26. El parámetro de red es de 5.4297 Å y un tamaño de cristal de 6.8154 Å, evidenciando un cambio notorio en comparación con la muestra sinterizada sin compactar ya que al aplicar el fenómeno físico de la compactación seguido de la sinterización se disminuyen los espacios intersticiales dando como resultado un mejor empaquetamiento molecular y dando la formación de la fase cristalográfica de tipo fluorita.

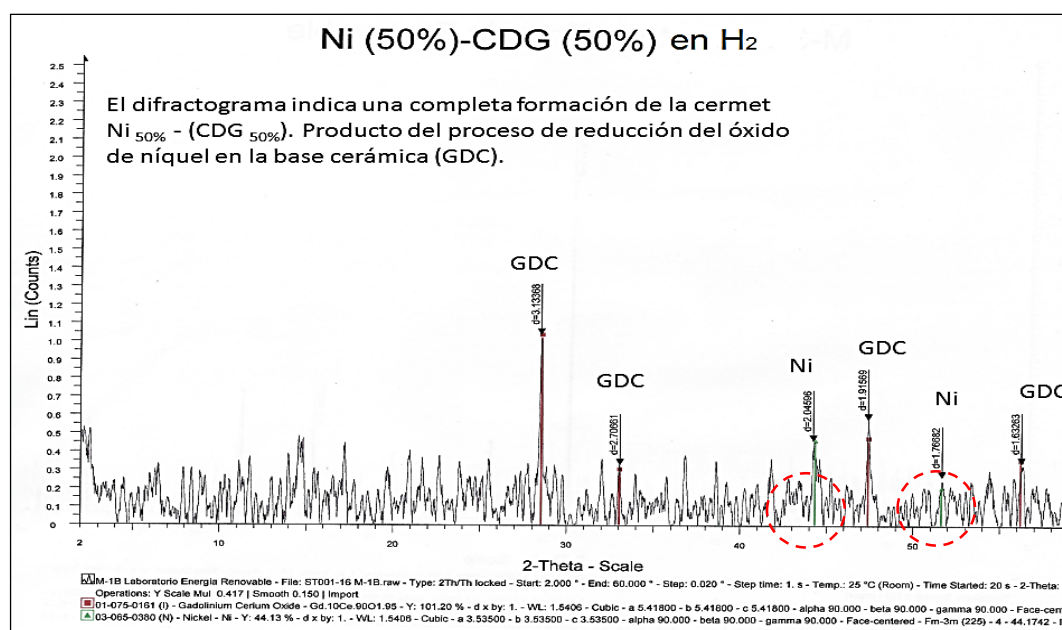


Figura N°27. Difractograma de rayos X muestra uniaxial reducida en ambiente H₂.

Tabla N° 7. Tamaño de cristal y parámetro de red muestra uniaxial reducida (PCS).

Parámetro de red :	5.4193 Å
Tamaño de cristal:	6.6735 Å
Observación	Presencia de picos característicos de la fase cristalográfica Ni metálico.

Sin embargo se puede observar un cambio considerable en la muestra de la figura N° 27. Ya que el parámetro de red se ve disminuido a 5.4193 Å esto debido a la reducción de los óxidos metálicos comparándola con las demás muestras donde se encuentran sin reducir además el tamaño de partícula decrece para esta muestra dándonos un valor de tamaño de cristal de 6.6735 Å el cual se encuentra dentro del rango según datos proporcionados por investigaciones realizadas en LaGeo.

En base a los difractogramas estudiados podemos afirmar que los parámetros de síntesis por el método de PCS son adecuados permitiendo que las diferentes fases del proceso de síntesis se lleven a cabo desde la formación del COMPOSITE (NiO-CGO) hasta la reducción a CERMET (Ni-CGO) obteniendo como resultado una fase cristalográfica de tipo fluorita de Ni-CGO con un tamaño de cristal adecuado para funcionar como ánodo dentro de una celda de Combustible de Óxido Sólido.

5.2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ^(15,29)

El análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) plantea los parámetros de temperatura adecuada para la calcinación del COMPOSITE ya que nos permite conocer la ausencia o presencia de materia orgánica en el proceso. Además de dar un indicio de la ruta orgánica de síntesis que sigue el COMPOSITE de acuerdo con los grupos funcionales presentes en cada uno de los espectros de las muestras analizadas, esto es solamente para el método de Solución de Complejos Polimerizables.

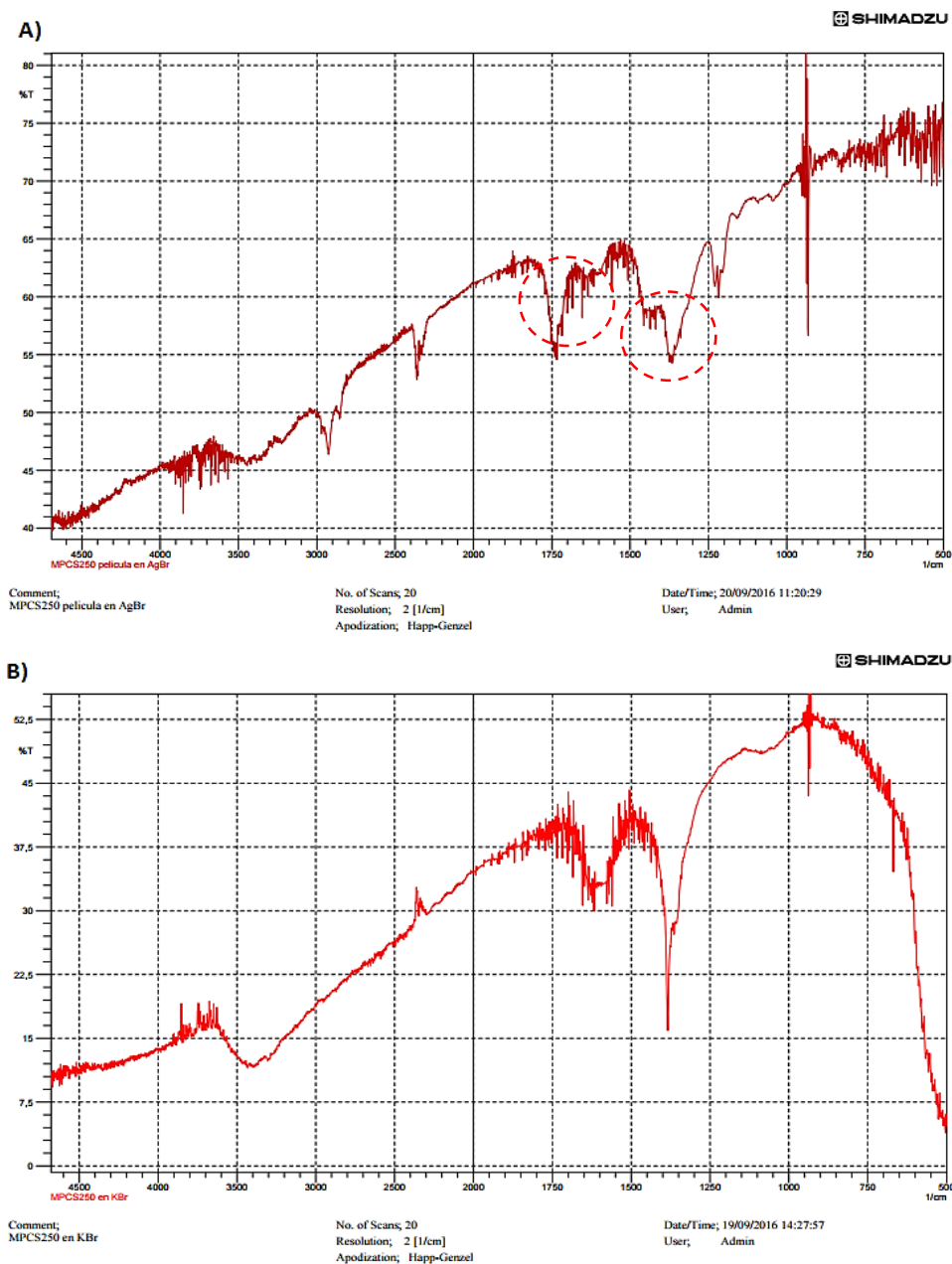


Figura N° 28. A) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 250°C PCS por el método de película AgBr. B) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 250°C PCS por el método de película de KBr.

De acuerdo con el análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de la muestra de polimerización de complejos (PCS) tratada a una temperatura de calcinación de 250°C, demuestra la existencia de materia orgánica presente en el COMPOSITE, esto debido a los precursores químicos y sustancias de reacción utilizadas, por lo que se debe aumentar la temperatura de calcinación y así eliminar todo material orgánico, no obstante demuestra también un indicio en el seguimiento de la ruta orgánica de síntesis.

Este indicio de la ruta de síntesis orgánica es la vía de oxalatos de acuerdo con el pico observado en la figura N° 28.A) entre 1650 – 1750 nm que corresponde a un grupo aldehído además de la banda observada en 1220 – 1350 nm que corresponde al grupo funcional carboxilo.

No obstante este análisis nos proporciona un Indicio de la ruta de síntesis orgánica la cual está sujeta a una investigación de estructuras orgánicas más profunda ya que solamente se hizo el análisis en un punto a la temperatura de 250°C y a esta temperatura el equipo no es capaz de determinar la longitud de onda del grupo funcional oxalato o formiato.

Para determinar que ruta de síntesis sigue el método de PCS se debe analizar mediante FTIR la muestra desde la temperatura de 60°C hasta 250°C para poder encontrar los diferentes picos de los grupos funcionales y así determinar exactamente que ruta de síntesis que sigue la Técnica de Solución de Complejos Polimerizables.

Con respecto a la temperatura de calcinación idónea donde no exista la presencia de materia orgánica presente en el COMPOSITE se realizaron los análisis de FTIR a las temperaturas de 800°C y 1200°C obteniendo los siguientes resultados

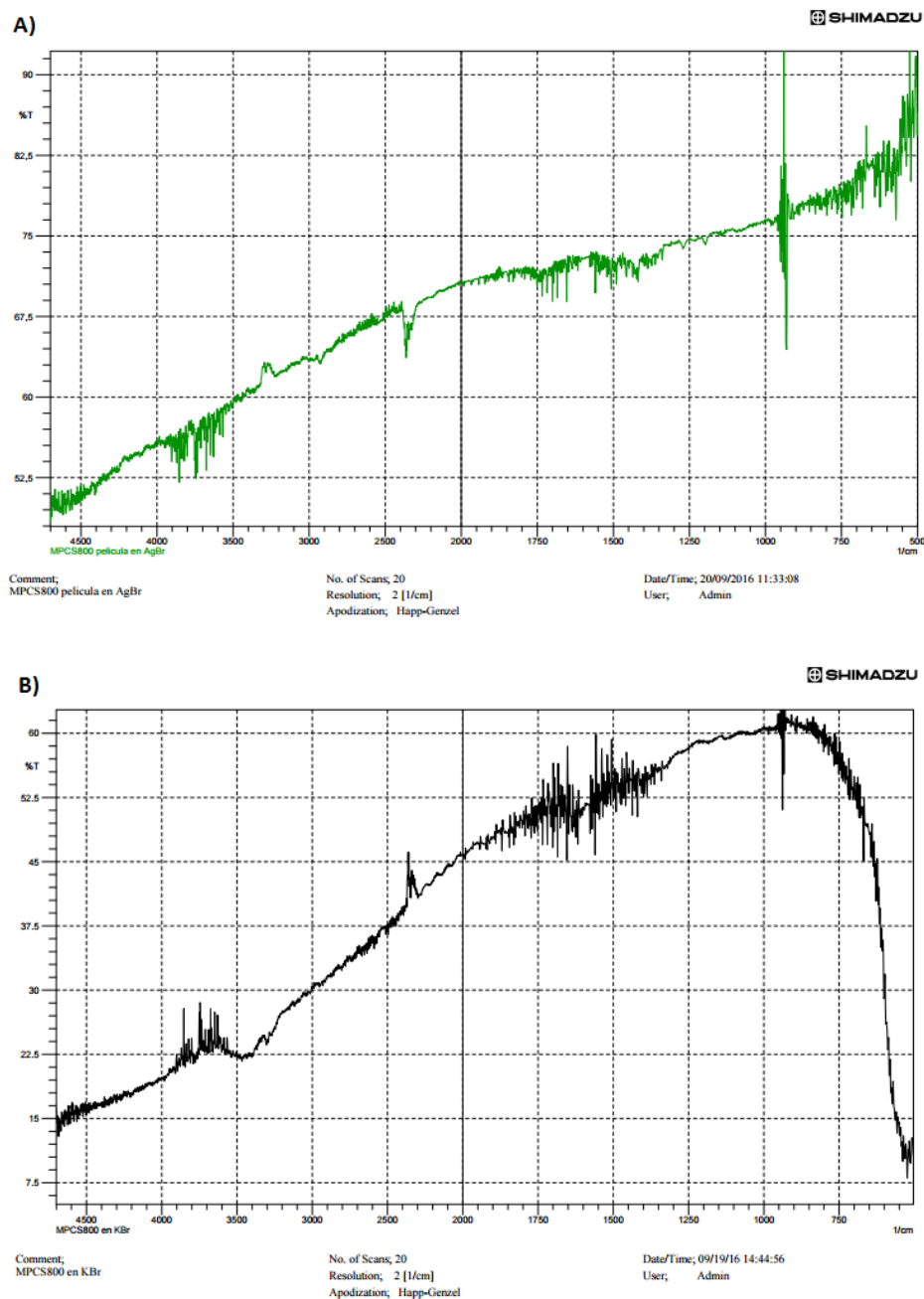


Figura N°29. A) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 800°C PCS por el método de película AgBr. B) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 800°C PCS por el método de película de KBr.

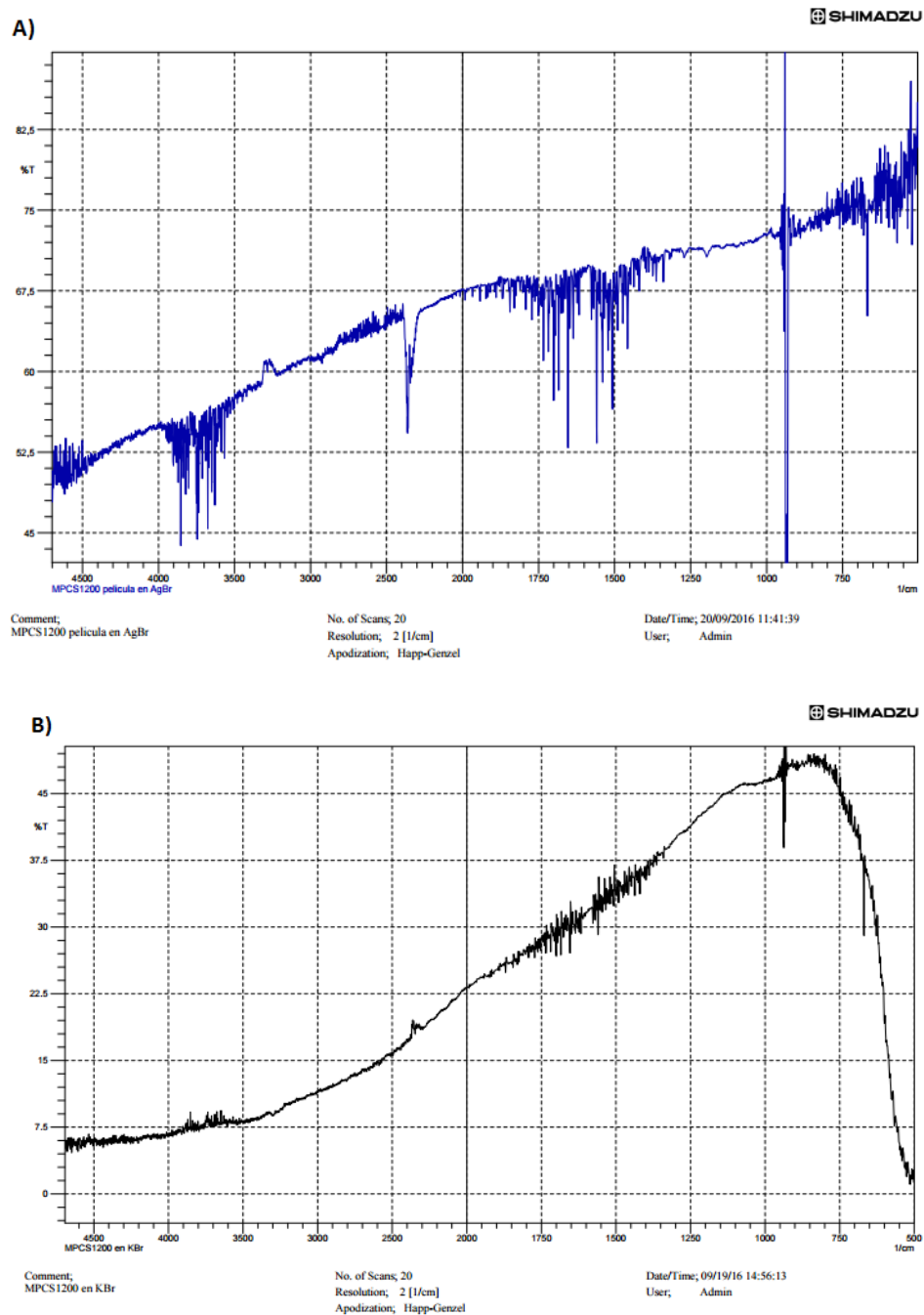


Figura N° 30. A) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 1200°C PCS por el método de película AgBr. B) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 1200°C PCS por el método de película de KBr.

De acuerdo con los espectros obtenidos mediante el análisis de FTIR de la Figura N° 29 y N° 30 demuestran que a partir de la temperatura de calcinación de 800°C no existe evidencia de materia orgánica presente en ninguna de las muestras. Podemos afirmar entonces que la temperatura idónea de calcinación con respecto a materia orgánica presente en el COMPISOTE es por encima de los 800°C ya que se demostró que a 1200°C se obtienen los mismos resultados.

5.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) ⁽²⁹⁾

Uno de los parámetros más importantes a tomar en cuenta en la síntesis de materiales electro-cerámicos es conocer el grado de aglomeración que existe dentro de la matriz del material, por tanto se necesita utilizar un método de análisis que nos pueda dar evidencia visible de la cantidad de aglomerados además de ver los espacios intersticiales. La microscopia Electrónica de Barrido nos permite conocer todos estos aspectos que son de vital importancia pero por la complejidad del análisis solamente se obtuvieron resultados cualitativos debido a que el equipo no posee en su biblioteca resultados de comparación de materiales anódicos Ni-CGO.

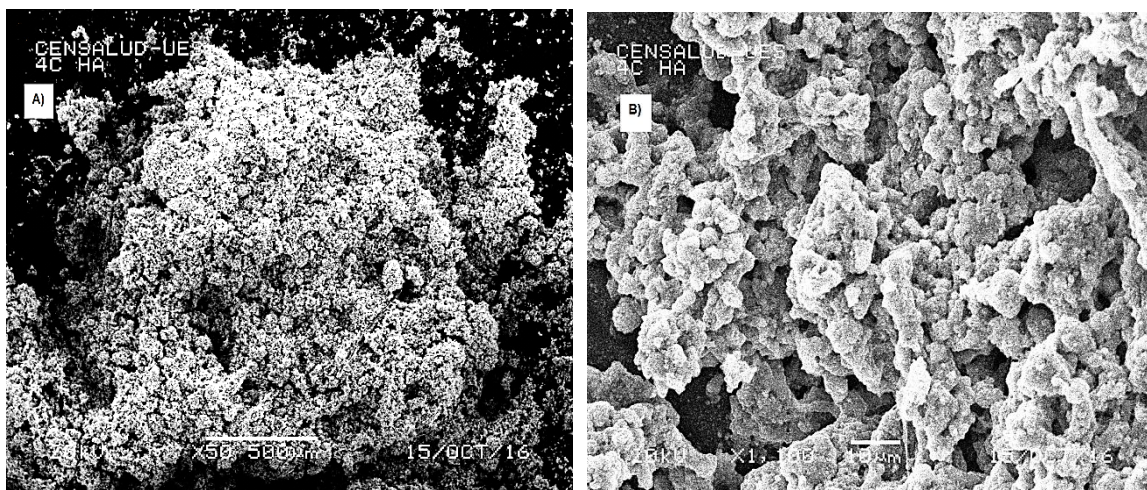


Figura N° 31. Micrografías mediante Microscopia Electrónica de Barrido, síntesis de Solución de Complejos Polimerizables A) muestra calcinada 250°C B) muestra calcinada a 800°C.

En las micrografías obtenidas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se ve evidenciado que al realizar el proceso de calcinación al aumentar la temperatura se favorece la obtención de un material electro-cerámico de apariencia más fina y con una distribución de tamaño estrecho lo cual es una condición determinante para que dicho material funcione correctamente y pueda ser utilizado como ánodo dentro de una celda de combustible.

Como se observa en la figura N°31 A Existe un aglomerado de partículas con un mayor desorden esto debido a que no existe una formación completa de todos los óxidos metálicos por otra parte en la figura N° 31 B el aglomerado de partículas comienza a tener un mejor ordenamiento por lo que se evidencia de la formación intermedia de los óxidos que conforman el COMPOSITE.

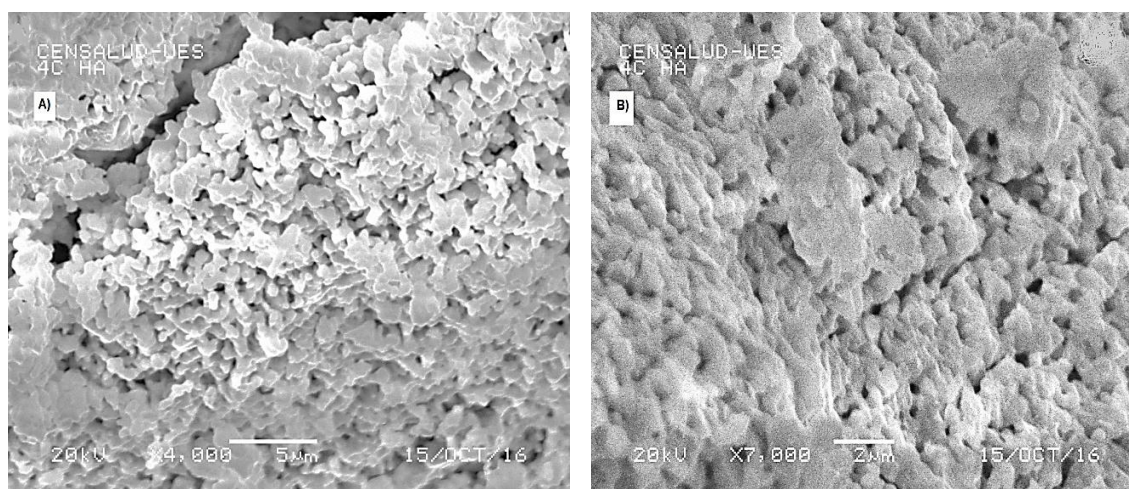


Figura N° 32. Micrografías mediante Microscopia Electrónica de Barrido, síntesis de Solución de Complejos Polimerizables A) muestra calcinada 1200°C B) muestra sinterizada a 1350°C.

Queda evidenciado que el aglomerado de partículas está estrechamente relacionado con el aumento de temperatura de calcinación ya que al aumentar esta se ve disminuido el aglomerado de partículas como se observa en la figura

N° 32. Que a partir de los 1200°C se da una formación completa de los óxidos metálicos de NiO y GDC dándose así una mejor deposición de las partículas disminuyendo los espacios intersticiales evitando así la formación de aglomerados que pueden reducir la conducción iónica y eléctrica a través del material electro-cerámico

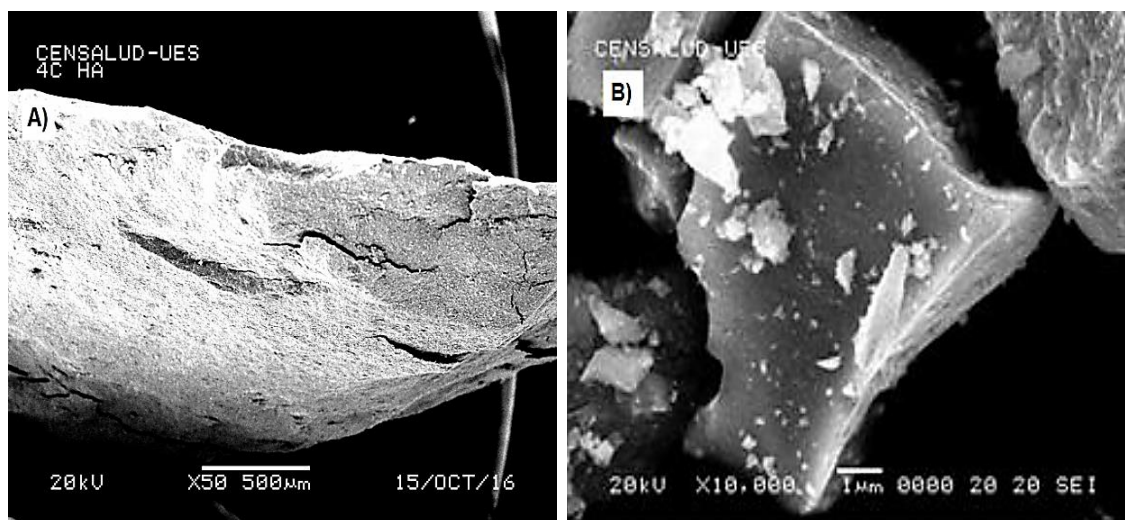


Figura N° 33. Micrografías mediante Microscopía Electrónica de Barrido, síntesis de Solución de Complejos Polimerizables A) muestra uniaxial sinterizada 1350°C B) muestra uniaxial reducida en H₂

En las micrografías de la figura N° 33. se observa una disminución considerable de los aglomerados comparándolos con las micrografías de las muestras calcinadas anteriormente, esto debido a que además de un aumento en la temperatura de calcinación se les aplicó presión para compactarlas y convertirlas en muestras uniaxiales.

Como se observa en la micrografía de la figura N°33 A la muestra uniaxial posee leves grietas esto debido a la aplicación de presión pero se puede notar que la cantidad de aglomerados se ha disminuido casi por completo, en cambio en la figura N° 33B la muestra uniaxial ha sido transformada químicamente mediante

el proceso de reducción en ambiente de H₂ dando como resultado la formación de la CERMET la cual posee tamaños de partículas más pequeños y un mejor ordenamiento dentro de la matriz del material, por otra parte se puede observar que disminuye también los espacios intersticiales de la muestra uniaxial por lo que la reducción de los óxidos metálicos dentro de la CERMET favorece la cohesión entre las partículas mejorando el material anódico. Este es un comportamiento ideal para materiales electro-cerámicos que puedan ser utilizados como ánodo dentro de una Celda de Combustible SOFC.

5.3 PROPIEDADES ELECTRICAS Ni-CGO, SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES ^(5,18)

La resistividad eléctrica es una magnitud de referencia para materiales conductores y semiconductores ya que es la resistencia que opone el material al flujo de electrones, por tanto para determinar la resistividad eléctrica de la CERMET.

Se determinó la resistencia eléctrica de las muestras a temperatura ambiente para las pastillas reducidas en ambiente reductor de H₂. Lo cual se hizo por triplicado para determinar si las muestras poseen la capacidad de conducir la energía eléctrica obteniendo los siguientes valores:

Tabla N° 8. Valores promedio de resistencia eléctrica para de CERMETS obtenidos por el método de Solución de Complejos Polimerizables utilizando un multímetro.

Muestra	Resistencia promedio
CERMET 1	2.8 Ω
CERMET 2	2.7 Ω
CERMET 3	2.8 Ω

Estos valores de resistencia eléctrica indican que cada una de las CERMET sintetizada posee la capacidad de conducir energía eléctrica, pero dicho valor es solamente el de Resistencia Específica en un punto de la pastilla.

5.4 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL MATERIAL ELECTRO-CERÁMICO Ni-CGO. POR LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS: COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS

Para conocer los parámetros específicos de procesamiento y condiciones ideales de síntesis para los distintos métodos de síntesis de los materiales anódicos, es necesario conocer las diferencias que existen entre estos. Por tanto se deben analizar fisicoquímicamente para conocer que material electro-cerámico es idóneo para el funcionamiento dentro de una celda de combustible de óxido sólido, por sus mejores características como el tamaño de cristal, el parámetro de red así como evidenciar el grado de aglomeración y ordenamiento que posea el mismo.

5.4.1 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

Para comparar los métodos de síntesis en la obtención de un material electro-cerámico que sea capaz de conducir iónica y eléctricamente es necesario conocer la huella dactilar del material, para un material electro-cerámico sería conocer la formación de la fase cristalográfica. Por ello se debe caracterizar fisicoquímicamente, uno de los métodos de caracterización que nos proporciona toda esta información es el método de Difracción de rayos X nos permite conocer la formación de la fase cristalográfica de tipo fluorita Ni-CGO además de darnos datos como tamaño de cristal y parámetro de red los cuales son los que definen la idoneidad en el uso de un material anódico dentro de una celda de combustible de tipo SOFC.

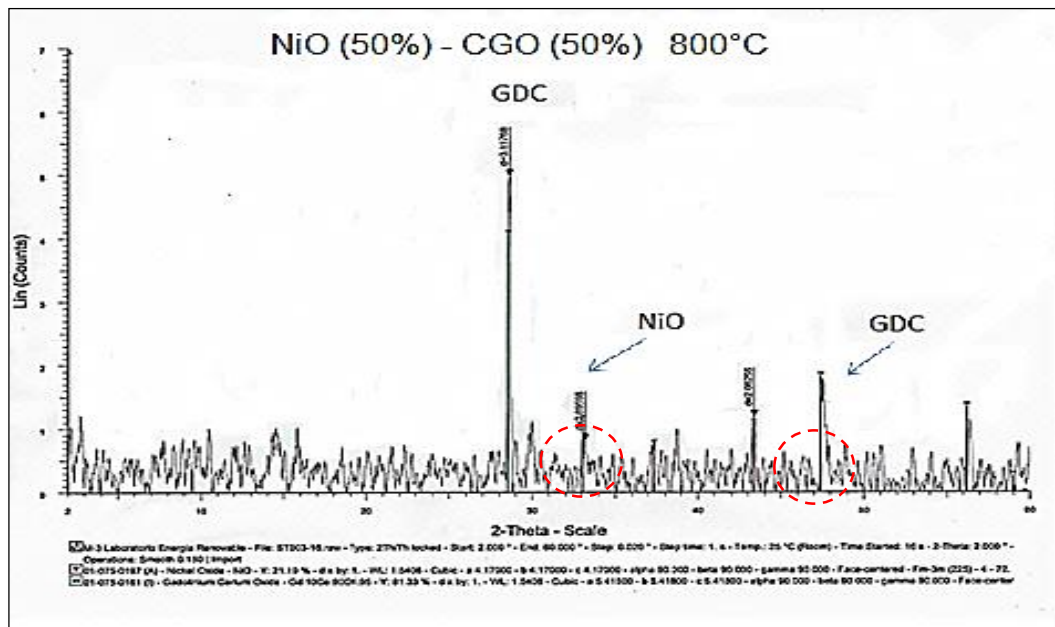


Figura N° 34. Difractograma de rayos x material electro-cerámico calcinado de 800°C por método de Coprecipitación de Hidróxidos.

Tabla N° 9. Tamaño de cristal y parámetro de red material electro-cerámico calcinado a 800°C (COH).

Parámetro de red :	5.4857 Å
Tamaño de cristal:	6.9028 Å
Observación:	Presencia de más picos característicos de la fase cristalográfica NiO y GDC

Como se observa en la figura N° 34. El parámetro de red obtenido a esta temperatura calcinación es de 5.4857 Å y un tamaño de cristal promedio de 6.9028 Å demostrando que de acuerdo al valor de parámetro de red que aún puede existir materia orgánica y moléculas de los materiales precursores sin reaccionar por lo que se continuo elevando la temperatura de calcinación.

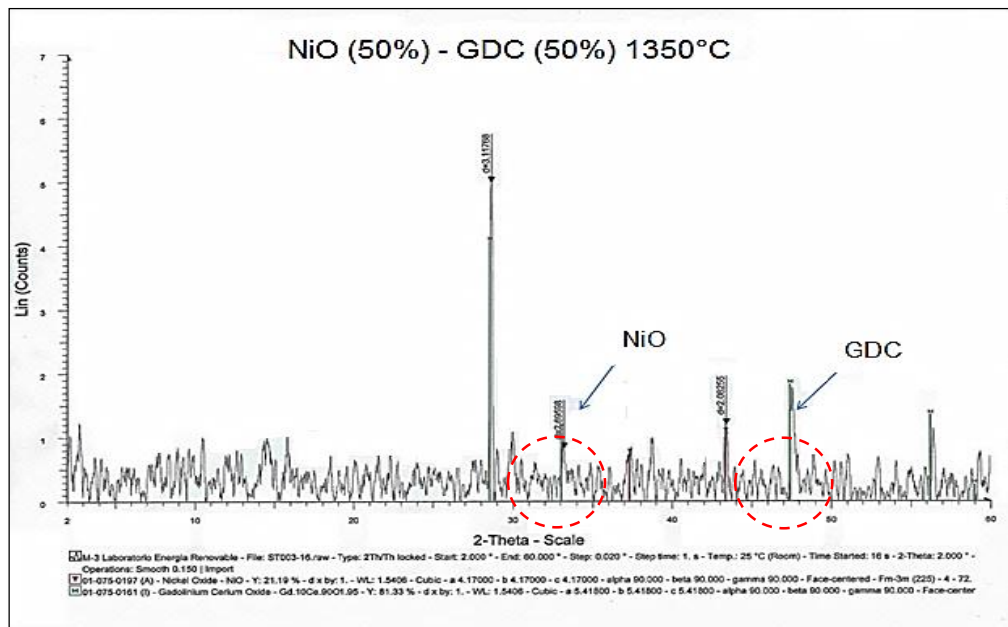


Figura N° 35. Difractograma de rayos X, material electro-cerámico sinterizado 1350°C por método de Coprecipitación de Hidróxidos.

Tabla N° 10. Tamaño de cristal y parámetro de red material electro-cerámico calcinado a 1350°C (COH).

Parámetro de red :	5.4634 Å
Tamaño de cristal:	6.8619 Å
Observación	Presencia de más picos de la fase cristalográfica NiO y GDC

En el figura N° 35. Donde se aplicó una temperatura de sinterización de 1350°C un valor en el parámetro de red 5.4634 Å y un tamaño de cristal de 6.8619 Å. Haciendo una comparación con los resultados obtenidos mediante el método de Solución de Complejos polimerizables podemos decir que existe una pequeña diferencia con respecto al parámetro de red y el tamaño de cristal obteniendo resultados más favorables en cuanto a este análisis para el método de PCS y es posible que funcione mejor dentro de una Celda de SOFC.

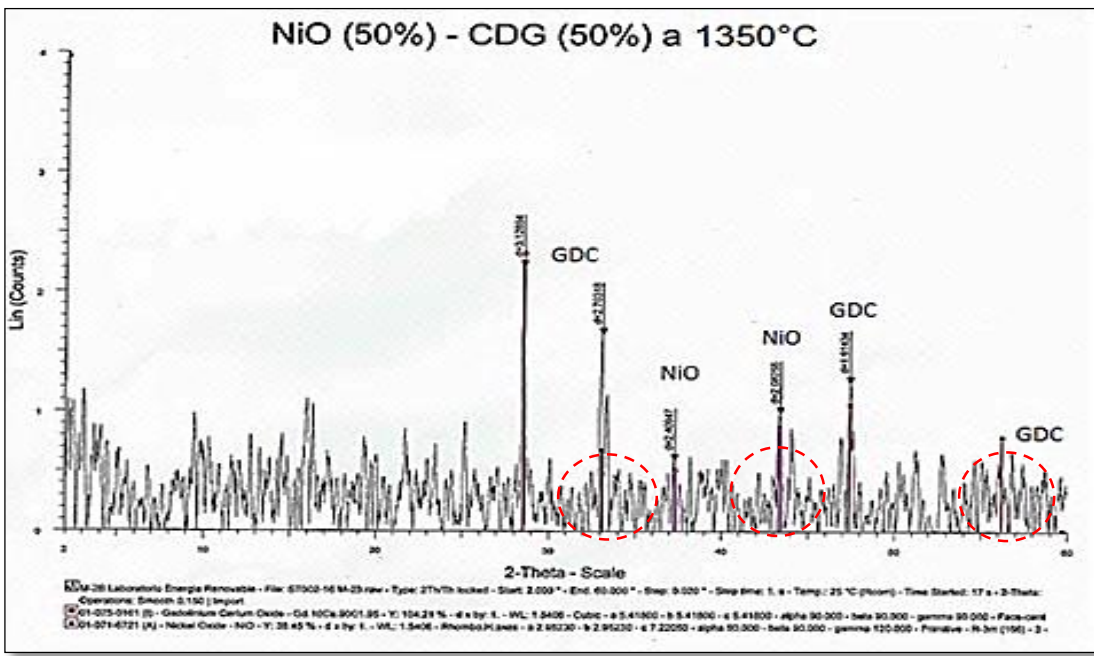


Figura N°36. Difractograma de rayos X muestra uniaxial sintetizada a 1350°C por el método de Coprecipitación de Hidróxidos

Tabla N° 11. Tamaño de cristal y parámetro de red muestra uniaxial sinterizada a 1350°C (COH).

Parámetro de red :	5.4409 Å
Tamaño de cristal:	6.8326 Å
Observación	Mayor presencia de más picos característicos de la fase cristalográfica NiO y GDC

En la figura N° 36. El valor para el parámetro de red para la muestra uniaxial sin reducir es de 5.4409 Å con un tamaño de partícula promedio de 6.8326 Å cambiando considerablemente con respecto a la muestra sin compactar ya que al aplicar presión mejora la unión de partículas además de seguir con el proceso de sinterización que mejora aún más la cohesión entre los cristales disminuyendo los radios atómicos.

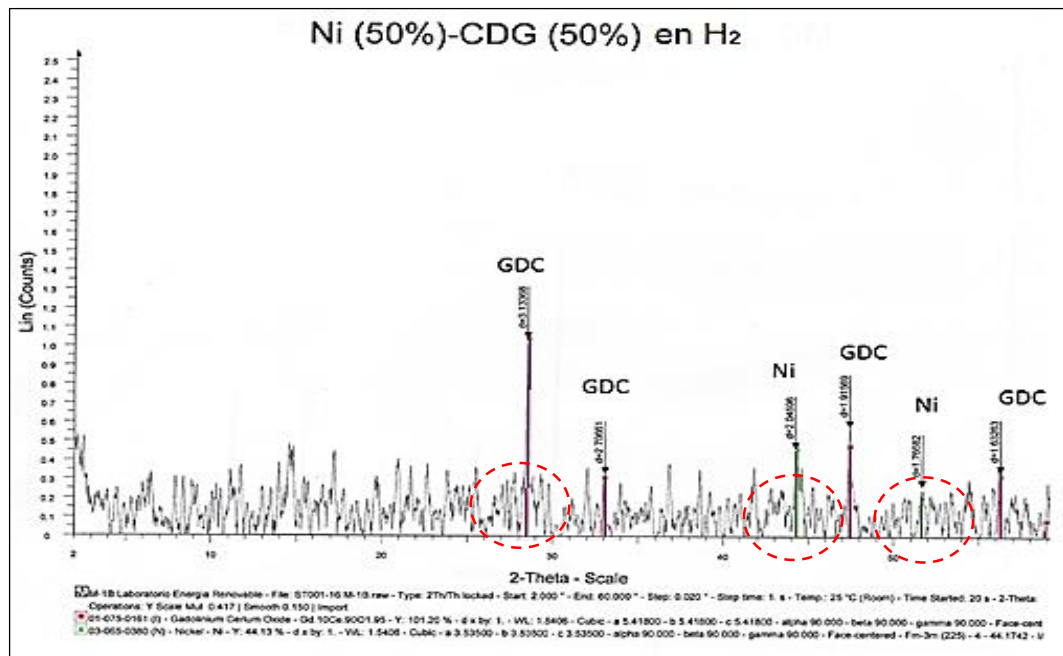


Figura N° 37. Difractograma de rayos X muestra uniaxial reducida en ambiente reductor de H₂, por el método de Coprecipitación de Hidróxidos.

Tabla N° 12. Tamaño de cristal y parámetro de red material electro-cerámico reducido en ambiente reductor de H₂ (COH).

Parámetro de red :	5.4253 Å
Tamaño de cristal:	6.7588 Å
Observación:	Presencia de picos característicos de la fase cristalográfica Ni y GDC

En cambio en la figura N° 37. Se observa un cambio en el parámetro de red y el tamaño de partícula 5.4253 Å y 6.7588 Å respectivamente por lo que se puede concluir que al tratar el COMPOSITE en un ambiente reductor controlado con H₂ se da la formación de la fase cristalográfica NiO-CGO dando como resultado un parámetro de red y un tamaño de cristal que se encuentran dentro del rango para que puedan ser utilizados dentro de un Celda de Combustible SOFC.

Haciendo un análisis comparativo entre las muestras reducidas por los métodos de Solución de Complejos Polimerizables y Coprecipitación de Hidróxidos se puede determinar que existe una pequeña variación entre el parámetro de red y el tamaño de cristal, no obstante el análisis de Difracción de Rayos X no puede determinar que método es el adecuado para la obtención de un material electro-cerámico idóneo por lo que es necesario apoyarse con otros métodos de caracterización además de hacer pruebas de caracterización eléctrica.

5.4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El análisis de espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier para el método de síntesis de Coprecipitación de Hidróxidos nos ayuda a determinar la presencia de materia orgánica involucrada en el procesamiento de las materias primas, además del contenido que pueda haber de NH_4OH por lo que es necesario conocer la temperatura de calcinación donde no se encuentre la presencia de material orgánico.

De acuerdo con el análisis de FTIR de la muestra de Coprecipitación de Hidróxidos tratada a 250°C nos muestra la existencia de material orgánico esto debido a que en el proceso de síntesis se utiliza un papel filtro de celulosa y un solvente orgánico hidróxido de amonio los cuales pudieron haber quedado en forma de trazas al ser tratado a una temperatura de 250°C además esto indica que se debe aumentar la temperatura de calcinación para evitar la presencia de materia orgánica dentro de la matriz del material electro-cerámico.

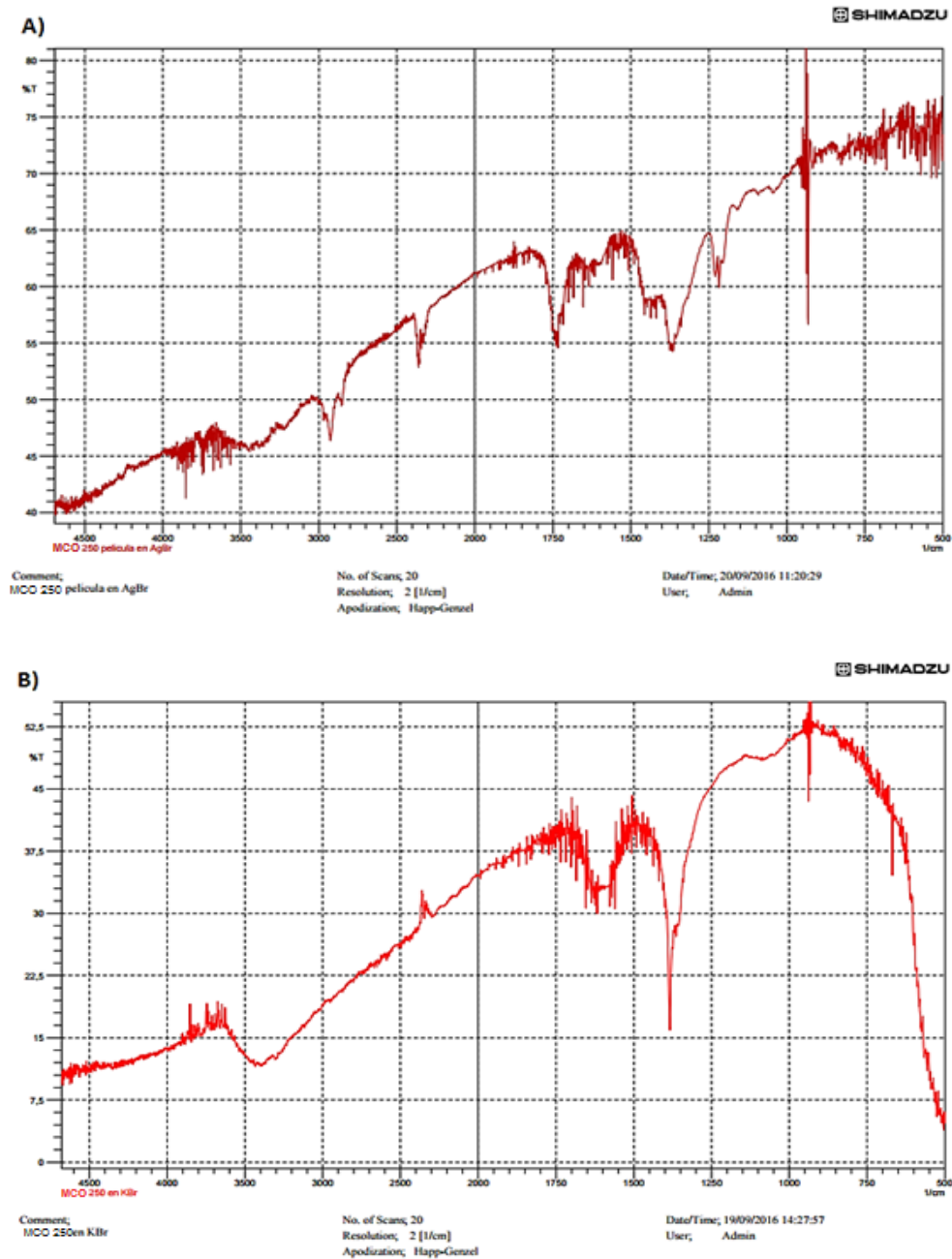


Figura N°38. A) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 250°C (COH) por el método de película AgBr. B) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 250°C (COH) por el método de película de KBr.

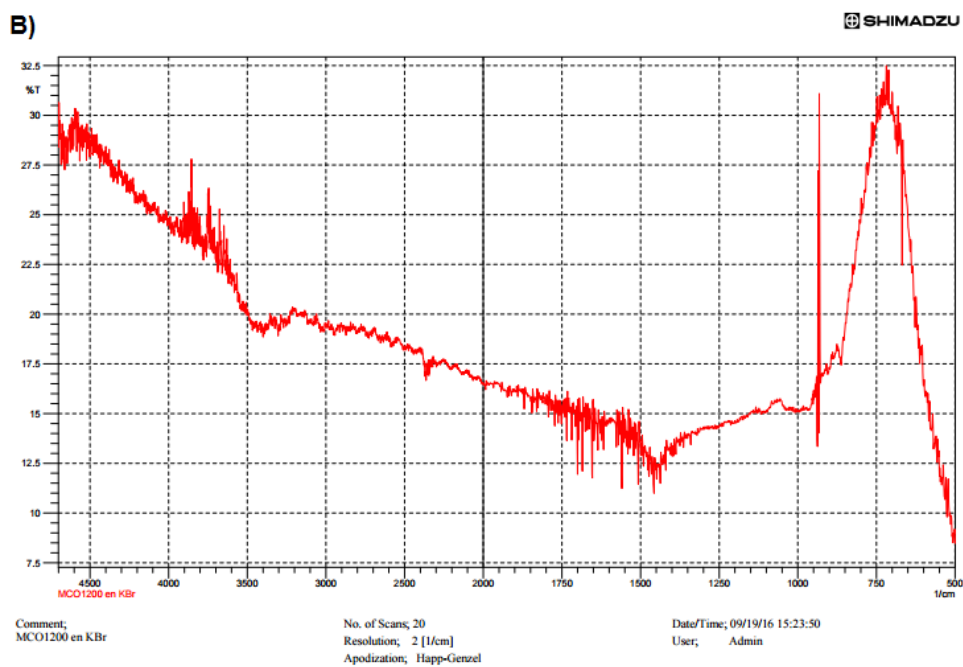
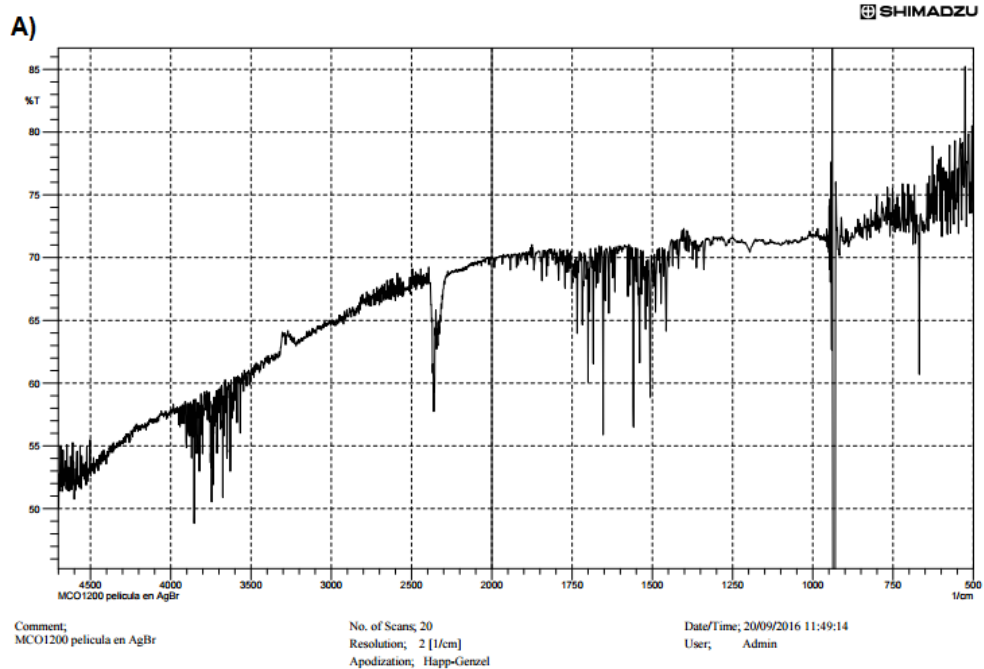


Figura N°39. A) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 1200°C (COH) por el método de película AgBr. B) Análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la muestra a 1200°C (COH) por el método de película de KBr.

De acuerdo a los resultados obtenidos por los difractogramas de FTIR de la muestra calcinada a 1200°C de la figura N°39. Demuestra que ya no existe materia orgánica dentro de la matriz del material electro-cerámico por lo que se puede asegurar que al aplicar una temperatura de calcinación mayor a 1200°C toda materia orgánica es eliminada y por tanto la mayoría de los componentes han sufrido una transformación química en este caso una oxidación dándonos como resultados los óxidos de Ni, Ce y Gd respectivamente.

Comparando los resultados obtenidos por ambos métodos (PCS Y COH) se puede determinar que la temperatura idónea de calcinación para la eliminación de la materia orgánica o algún otro compuesto, es a partir de los 1200°C ya que para ambos métodos a estas temperaturas no existe evidencia de contaminación y podemos pasar a la siguiente fase en el proceso de síntesis del material electro-cerámico. No obstante queda abierto el debate con respecto al mejoramiento en el proceso además del ahorro de los recursos necesarios para la síntesis.

5.4.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

Una de las características principales para que un material electro-cerámico pueda ser utilizado en una celda de combustible de óxido sólido y además pueda conducir iones y electrones es que debe poseer una distribución homogénea de la fase cristalográfica Ni-CGO. Para comparar las fases cristalográficas entre los distintos métodos solamente se logró hacer de manera cualitativa y según la evidencia visual que cada una de las micrografías analizadas.

En las micrografías obtenidas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se ve evidenciado que al realizar el proceso de calcinación al aumentar la temperatura se favorece la obtención de un material electro-cerámico de apariencia más fina y con una distribución de tamaño estrecho.

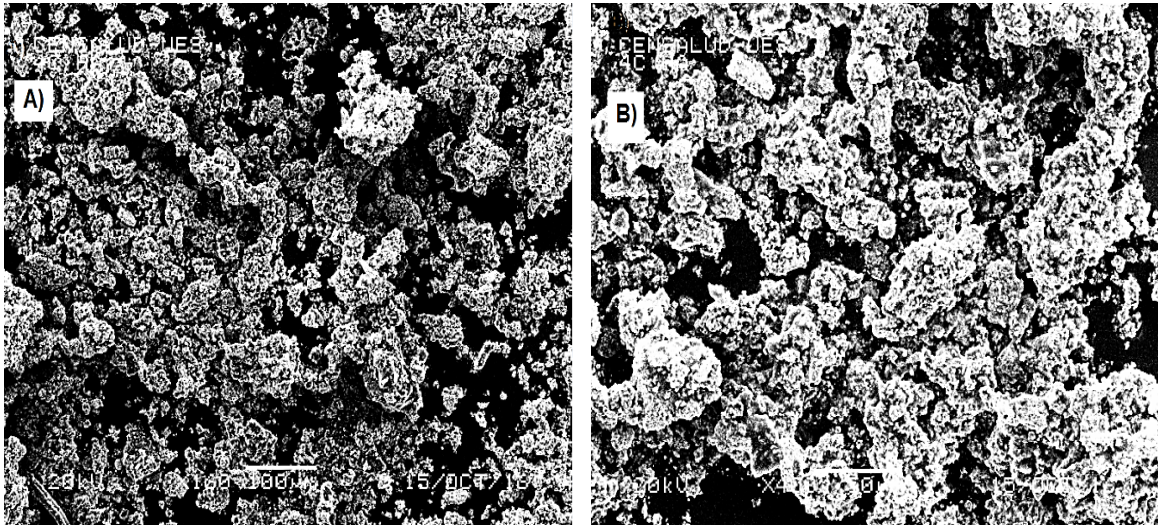


Figura N°40. Micrografías mediante Microscopia Electrónica de Barrido, síntesis de Coprecipitación de Hidróxidos A) muestra calcinada 250°C B) muestra calcinada a 800°C.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las micrografías con Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) realizados a las muestras calcinadas a las temperaturas de 250°C y 800°C como se observa en la figura N° 40. Puede evidenciar que al aumentar la temperatura se favorece la obtención de un material electro-cerámico de apariencia más homogénea y con una distribución de tamaño de partículas más estrecho, lo cual es una condición determinante para que dicho material funcione correctamente y pueda ser utilizado como ánodo dentro de una celda de combustible.

Según la figura N°40A existe un aglomerado de partículas con un mayor desorden esto debido a que no existe una formación completa de todos los óxidos metálicos por otra parte en la figura N° 40B el aglomerado de partículas comienza a tener un mejor ordenamiento por lo que se evidencia de la formación intermedia de los óxidos que conforman el COMPOSITE de NiO-CGO.

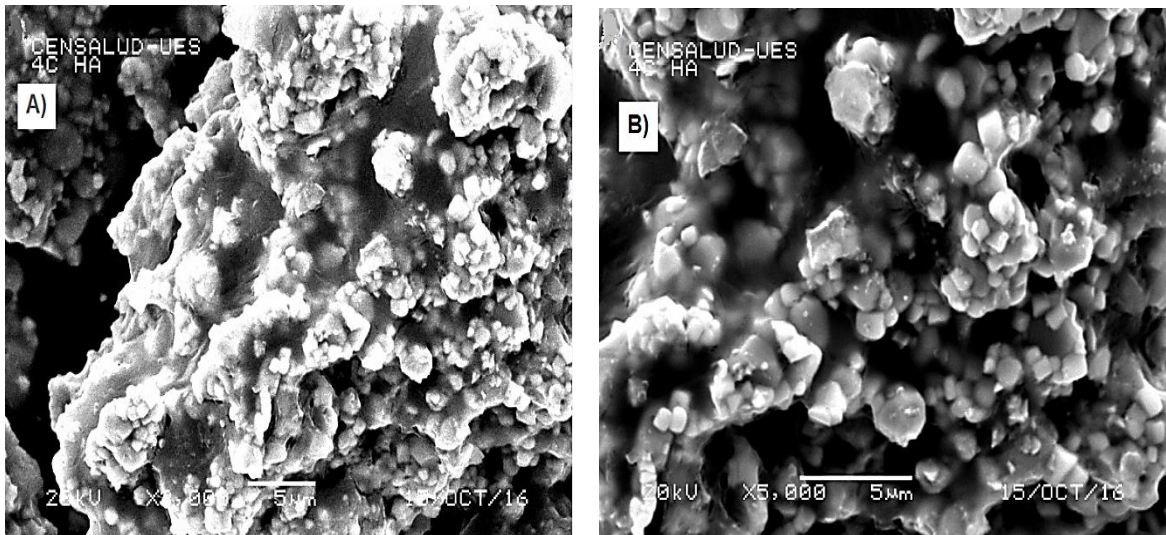


Figura N° 41. Micrografías mediante Microscopia Electrónica de Barrido, síntesis de Coprecipitación de Hidróxidos A) muestra calcinada 1200°C B) muestra sinterizada a 1350°C.

En la figura N° 41A aumentando la temperatura de calcinación a 1200°C se da una reducción considerable en el número de aglomerados esto debido a que casi todo el material o en su totalidad a reaccionado formando los óxidos respectivos de NiO-CGO, mejorando también considerablemente la deposición de cada una de las partículas dentro de la matriz electro cerámica dando como resultado un material más homogéneo.

Además al aplicar un proceso físico como la Sinterización a 1350°C además en la figura N° 41B podemos observar que se da un aumento entre la cohesión entre las partículas mejorando todos lo aspectos como disminución de tamaño de partícula, reducción de aglomerados y menos aglomerados en el material electro-cerámico.

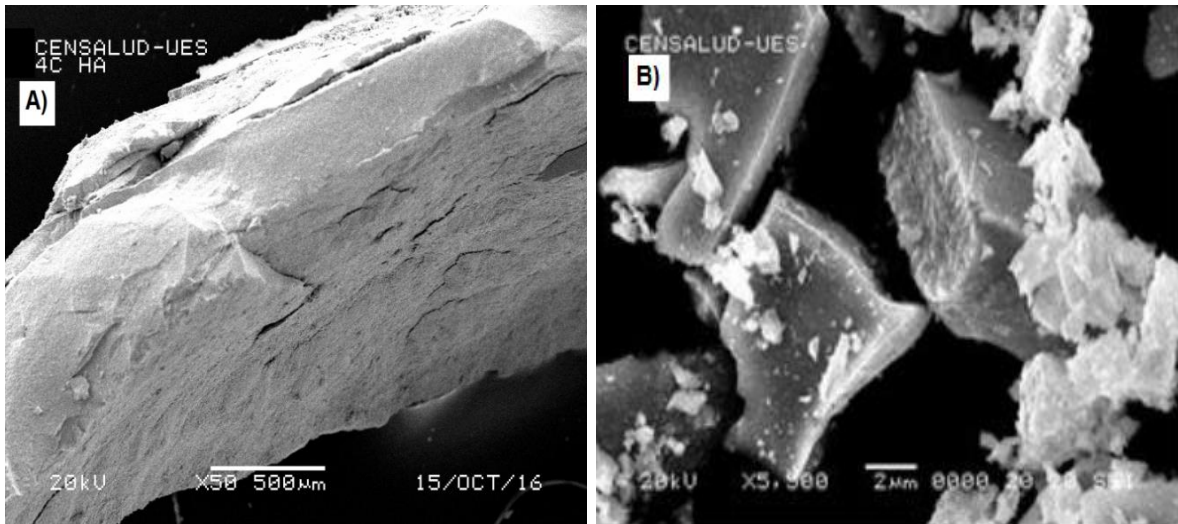


Figura N° 42. Micrografías mediante Microscopia Electrónica de Barrido, síntesis de Coprecipitación de Hidróxidos A) muestra uniaxial sinterizada 1350°C B) muestra uniaxial reducida en H₂

En las micrografías de la figura N° 42 se observa una disminución de los aglomerados comparándolos con las micrografías de las muestras calcinadas anteriormente, esto debido a que además de un aumento en la temperatura de calcinación se les ha aplicado presión para compactarlas y convertirlas en muestras uniaxiales.

En la micrografía de la figura N° 42A la muestra uniaxial ha sido sometida a presión con esto se puede notar que la cantidad de aglomerados se ha disminuido casi por completo, en cambio en la figura N° 42B la muestra uniaxial ha sido transformada químicamente mediante el proceso de reducción en ambiente de H₂ dándonos como resultado la formación de la CERMET la cual posee tamaños de partículas más pequeños y un mejor ordenamiento dentro de la matriz del material, además se puede observar que disminuye también los espacios intersticiales mejorando la cohesión entre las partículas ya que se encuentran en forma de metales. Esto debido a la transformación química de los

componentes de la CERMET Ni-CGO. Por tanto se puede determinar que se obtienen mejores resultados para el método de síntesis Solución de complejos polimerizables.

5.5 PROPIEDADES ELECTRICAS Ni-CGO, COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS

La caracterización eléctrica es la vía definitiva para conocer cuál de los métodos es el que obtiene mejores resultados en cuanto a la conducción de electrones a través de la matriz del material.

Se determinó la resistividad de las muestras a temperatura ambiente para las muestras uniaxiales reducidas, lo cual se realizó para determinar si las muestras tenían la capacidad de conducir energía eléctrica dando los siguientes valores:

Tabla N° 13. Valores promedio de resistencia eléctrica de CERMETS obtenidos por el método de Coprecipitación de Hidróxidos utilizando un multímetro.

Muestra	Resistencia promedio
CERMET 1	2.9 Ω
CERMET 2	2.9 Ω
CERMET 3	3.0 Ω

Los resultados de resistencia promedio obtenidos en la tabla N° 13 reflejan los valores de las muestras uniaxiales reducidas tomadas a temperatura ambiente 22°C los cuales indican que las muestras poseen conducción eléctrica pero este valor es de resistencia específica.

5.6 ANALISIS COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL MATERIAL ELECTROCERAMICO OBTENIDO POR LOS METODOS, SOLUCION DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES Y COPRECIPITACION DE HIDROXIDOS

5.6.1 DIFRACCION DE RAYOS X

Uno de los aspectos fundamentales para determinar si un material posee características idóneas para ser utilizado como ánodo dentro de una celda de combustible SOFC. Es conocer el tamaño de cristal y el parámetro de red obtenido mediante los distintos procesos de síntesis, debido que la estructura cristalina obtenida es una Fluorita con un crecimiento epitaxial específico el parámetro de red es una medición que nos da a conocer la compatibilidad estructural que existe entre las diferentes materiales lo cual nos da referencia a la distancia constante entre cada celda unitaria.

Tabla N° 14. Valores tamaño de cristal y parámetro de red, para los métodos de PCS y MOH

MUESTRA	TAMAÑO DE CRISTAL Å	PARAMETRO DE RED Å
PCS 800°C	6.8732	5.4616
COH 800°C	6.9028	5.4857
PCS Muestra uniaxial	6.8154	5.4297
COH Muestra uniaxial	6.8326	5.4409
PCS CERMET	6.6735	5.4193
COH CERMET	6.7588	5.4253

De acuerdo con los valores de parámetro de red y tamaño de cristal obtenidos en la tabla N° 14 podemos observar que existe una diferencia notable entre el método de solución de complejos polimerizables (PCS) y el método de Coprecipitación de Hidróxidos, esta diferencia puede dar la pauta al momento de elegir un material anódico ya que según la bibliografía el parámetro de red de la CERMET Ni-CGO adecuado es aproximadamente entre 5.2 – 5.3 Å ⁽²⁾ dando un resultado más cercano el método PCS con un valor de 5.4193 Å.

Con respecto al tamaño de cristal obtenido el método de PCS tiene mejores resultados 6.6735 Å ya que según la bibliografía el tamaño debe oscilar 6.50 – 6.60 Å.⁽²⁾ De acuerdo con estos resultados podemos concluir que fisicoquímicamente se han formado las fases cristalográficas por ambos métodos de síntesis pero los mejores resultados en cuanto a parámetro de red y tamaño de cristal el método PCS se ve favorecido no obstante está en debate la reproducibilidad de los resultados. Por tanto podemos afirmar que ambos materiales pueden ser utilizados como ánodo dentro de una celda de tipo SOFC esto debido a que los resultados para ambos métodos se encuentran en un rango no tan alejado de las condiciones ideales.

5.6.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

En cuanto al análisis comparativo de ambos métodos de síntesis utilizando la espectroscopia infrarroja sería una medición un tanto arbitraria ya que para ambos métodos se utilizan los mismos precursores químicos pero no los mismas sustancias químicas dentro de su procesamiento ya que son vías distintas de síntesis solamente se puede poner en debate la temperatura a la cual no existe materia orgánica dentro de la matriz del material.

De acuerdo a lo anterior la temperatura de calcinación para ambos métodos es por encima de los 800° C donde queda evidencia que no existe materia orgánica dentro de la matriz del material electro-cerámico, que pueda alterar la conducta del material anódico y este pueda ser considerado de utilidad en una celda SOFC.

5.6.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Una de las limitantes en la investigación es la antigüedad de los equipos para realizar los análisis fisicoquímicos. En este caso la microscopia electrónica de barrido para ambos métodos debía darnos valores cuantitativos con respecto al tamaño de grano y grado de aglomeración, pero por estas limitantes el análisis SEM se realizó de manera cualitativamente obteniendo solo evidencias visuales de los materiales anódicos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.

Quedando en discusión en cuanto a que método proporciona mejores resultados para ser utilizados dentro de una celda de combustible no obstante apoyándonos en el método de difracción de rayos X deducimos que el método de solución de complejos polimerizables de acuerdo a la leve disminución en cuanto al tamaño de cristal, pero se necesita profundizar más este análisis para poder dar un dictamen definitivo en cuanto a que método de síntesis da mejores resultados.

5.7 ANALISIS COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DEL MATERIAL ELECTROCERAMICO OBTENIDO POR LOS METODOS, SOLUCION DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES Y COPRECIPITACION DE HIDROXIDOS

El parámetro definitivo que determina si un material electro-cerámico es ideal para ser utilizado como ánodo dentro de una celda de combustible SOFC. Es la capacidad de difundir electrones a través de la matriz del material, en nuestro

caso se realizaron las mediciones de la resistividad para cada una de las muestras reducidas obtenidas por los métodos de síntesis (PCS y COH). La medición de resistividad fue realizada en un punto de cada una de las muestras.

Tabla N° 15. Valores de resistividad especifica métodos: de síntesis Solucion de Complejos Polimerizables y Coprecipitacion de Hidroxidos.

MUESTRAS A 22°C	RESISTIVIDAD $\Omega.m$
PCS 1	2.8
PCS 2	2.7
PCS 3	2.8
COH 1	2.9
COH 2	2.9
COH 3	3.0

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla N°15 que muestra los valores de resistividad más bajos obtenidos para las muestras reducidas obtenidas mediante las síntesis de solución de complejos polimerizables (PCS) coprecipitación de hidróxidos (COH). Los valores obtenidos varían entre un método y el otro a pesar de haber utilizado los mismos parámetros para realizar la medición esto puede ser un indicador de que método de síntesis es mejor.

Podemos concluir que de acuerdo a la caracterización eléctrica realizada a las muestras obtenidas por los diferentes métodos de síntesis, el método de Solución de Complejos Polimerizables posee mejores resultados en cuanto a la conducción de electrones lo cual puede estar relacionado directamente a que posee un menor tamaño de cristal y un parámetro de red más estrecho dando como resultado un valor de resistividad menor, pero queda el debate abierto si al aumentar la temperatura de trabajo del material electro-cerámico (800°C) se alcanzarían mejores resultados de resistividad.

Tabla N° 18. Cuadro comparativo de los análisis para los métodos de Solución de Complejos Polimerizables (PCS) y Coprecipitación de Hidróxidos (COH)

ANÁLISIS	CERMET PCS	CERMET COH
Difracción de rayos X: tamaño de cristal	6.6735 Å	6.7588 Å
Difracción de rayos X: parámetro de red	5.4193 Å	5.4253 Å
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	Ausencia de materia orgánica	Ausencia de materia orgánica
Microscopia electrónica de barrido	Ausencia de aglomerados de partículas	Ausencia de aglomerados de partículas
Resistividad	2.7 Ω.m	2.9 Ω.m

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

1. La información técnica científica recopilada acerca de los procesos de síntesis de materiales anódicos a base Ni-CGO, sirvieron para determinar los parámetros indicados de temperatura de calentamiento, calcinación y sinterización así como los reactivos necesarios para la obtención de la fase cristalográfica.
2. El método de Solución de Complejos Polimerizables es un método muy efectivo para obtener polvos homogéneos y permite la formación de la estructura cristalina del Cerio dopado con Gadolinio sin interferir en la formación de la fase cristalina del Oxido de Níquel.
3. El método de Coprecipitación de Hidróxidos es un método con una menor eficacia estructural ya presenta la formación de grumos dentro de la matriz del material, pero se logra la formación de la fase cristalográfica Ni-CGO.
4. La caracterización fisicoquímica para los métodos de PCS y COH, demostró que existe la formación completa de la fase cristalográfica Ni-CGO a partir de la calcinación a 1200°C
5. Los resultados de tamaño de cristal y parámetro red realizados a las muestras, se ven favorecidos para el método de síntesis de Solución de Complejos Polimerizables, obteniendo resultados que podrían ser de utilidad en una Celda de Combustible de Óxido Solido.
6. El proceso de reducción a 700°C durante dos horas en una atmosfera de Nitrógeno (90%) e Hidrogeno (10%) fue efectiva para ambos métodos de síntesis ya que se redujo en su totalidad el óxido de níquel sin descomponer la matriz cerámica.

7. La Resistividad de la muestra de solución de Complejos polimerizables obtiene mejores resultados de conducción eléctrica comparada con la resistividad del método de Coprecipitación de Hidróxidos.
8. El método de Solución de Complejos polimerizables posee mejores características estructurales, iónicas y eléctricas en comparación al método de Coprecipitación de Hidróxidos, de acuerdo a los análisis fisicoquímicos y eléctricos.
9. Ambos materiales electrocerámicos obtenidos por los métodos de PCS y COH poseen características iónicas, estructurales y eléctricas para ser consideradas como ánodo dentro de una celda de combustible SOFC.

CAPITULO VII
RECOMENDACIONES

VII. RECOMENDACIONES

1. En el proceso de síntesis de los materiales anódicos se debe tener un gran control sobre los parámetros de temperatura, velocidad de calentamiento y velocidad de agitación.
2. Utilizar hielo seco para evitar la combustión de la resina en el método de PCS y evitar pérdidas del material electrocerámico.
3. Moler y tamizar antes y después de la calcinación para evitar los aglomerados duros en las muestras.
4. Realizar un análisis orgánico más profundo ya que el análisis de microscopia infrarroja con transformada de Fourier no determina con exactitud la ruta de síntesis orgánica para el método de PCS.
5. Realizar el análisis fisicoquímico de Microscopia electrónica de barrido utilizando un equipo más actualizado que determine tamaños de grano y grado de aglomeración
6. Para el cálculo de la resistividad utilizar electrodos de paladio que resistan las temperaturas de trabajo de una Celda de Combustible SOFC.
7. Es necesario la caracterización de la conductividad iónica del material anódico para determinar la funcionabilidad dentro de una celda de combustible SOFC.
8. Realizar nuevamente las síntesis para ambos métodos para poder ver la reproducibilidad de los resultados estructurales y de conducción eléctrica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Adib, K. Backhaus-Ricoult, M. St.Clair, T. Luerssen, B. Gregoratti, L. A. Barinov. (2008). In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy. *Solid State Ionics*. Volume 179, Issues 21–26, Pages 891–895. USA.
2. Aldinger, F. Datta, P. Majewski, P. (2008). Synthesis and reactivity study of gadolinia doped ceria–nickel: A potential anode material for solid oxide fuel cell. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 455, Issues 1–2, Pages 454–460. Australia.
3. Alvarado Flores, J. Avalos Rodríguez L. (2013). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Revista Mexicana de Física*. 59, 66-87. México.
4. Arias Martínez, A. López, M. Rivas Sánchez, A. K. (2010). Diseño de una unidad de celdas de combustible tipo óxido sólido. Tesis de ingeniería química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. México.
5. Artiga Hernández, M. A. (2014). Preparación de electrolito sólido de cerio estabilizado con gadolinio y aditivo bismuto por métodos no convencionales, para su aplicación en celdas de combustible. Tesis de ciencias químicas. Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad de El Salvador. El Salvador.

6. Belarre Triviño, F. J. (2009). Estudio de cerámicas nano estructuradas mediante difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Alta Resolución. Universidad Autónoma de Barcelona. España.
7. Bananas, N. Hussain, A. Mohammed. Høgh, Jens V.T. Zhang, Wei. (2012). Efficient ceramic anodes infiltrated with binary and ternary electrocatalysts for SOFCs operating at low temperatures. *Journal of Power Sources*. Volume 216, Pages 308–313. Denmark.
8. Cela, B. Macedo, D. A. Souza, G. L. Paskocimas, C. A. Martinelli, do Nascimento, R. M. (2011). NiO–CGO in situ nanocomposite attainment: One step synthesis. *Journal of Power Sources*. Volume 196, Issue 5, Pages 2539–2544. Brazil.
9. Cela, B. de Macedo, D. A. de Souza, G. Rubens, M. do Nascimento. Paskocimas, Carlos A. (2011). NiO–CGO in situ nanocomposite attainment: One step synthesis. *Journal of Power Sources*. Volume 196, Issue 5, Pages 2539–2544. Brazil.
10. Cela, B. Macedo, D. A. de Souza, G. L. Paskocimas, C. A. Martinelli, A. E. Figueiredo M.L. (2013) A versatile route for the preparation of Ni–CGO cermets from nanocomposite powders. *Ceramics International*. Volume 39, Issue 4, Pages 4321–4328. Portugal.
11. Chandra, A. Kim, G. Liu, L. (2012). Modeling of Ni–CGO anode in a solid oxide fuel cell deposited by spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. Volumen 210, Pages 129–137. USA. Revisado en línea 12 de abril de 2015. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312006301>

12. Ding, C. Hongfei, L. Kazuhisa, S. Tatsuya, K. Junichiro, M. Toshiyuki, H. (2010) Improvement of electrochemical performance of anode-supported SOFCs by NiO–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders. *Solid State Ionics*. Volume 181, Issues 25–26, Pages 1238–1243. Japan.
13. Droushiotis, N. Dzarfan Othman, M.H. Wu, Z. Kelsall, G. Li, K. (2010). Morphological studies of macrostructure of Ni–CGO anode hollow fibres for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Membrane Science*. Volumen 360, Issues 1–2, Pages 410–417. USA.
14. Galloway, K.V. Sammes, N.M. (2009). FUEL CELLS – SOLID OXIDE FUEL CELLS | Anodes. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Pages 17–24. USA.
15. Gil Hernández, V. (2006). preparación y caracterización de materiales cerámicos para su uso como componentes: electrolito, ánodo y cátodo, en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. estudio de sus compatibilidades. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. España.
16. Gil, V. Moure, A. Tartaj, J. (2010) Low-temperature preparation by polymeric complex solution synthesis of Cu–Gd-doped ceria cermets for solid oxide fuel cells anodes: Sinterability, microstructures and electrical properties. *Journal of Power Sources*. Volume 195, Issue 9, Pages 2800–2805. España.

17. Gil, V. Moure, C. Tartaj, J. (2007). Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFCs. *Journal of the European Ceramic Society*. Volume 27, Issues 13–15, Pages 4205–4209. España.
18. Godinho Junior, M. (2007). Síntese e caracterização da céria dopada con gadolínio para uso en células combustibles. Tesis Doctorado en Ciencias. Centro de Ciencias Exactas e de Tecnología Universidade federal de são carlos. Brasil.
19. Gómez Cuaspud, J. A. (2010). Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
20. Gómez González, M. (2008) Sistema de generación eléctrica con pila de combustible de óxido sólido alimentado con residuos forestales y su optimización mediante algoritmos basados en nubes de partículas. Tesis Doctoral. Escuela técnica superior de ingenieros industriales, Universidad Nacional de Educación a Distancia. España.
21. Ivas, T. Grundy, A.N. Povoden, E. Zeljkovic S. (2010). Experimental phase diagram determination and thermodynamic assessment of the Gd_2O_3-CoO system. *Acta Materialia*. Volume 58, Issue 12, Pages 4077–4087. Bosnia and Herzegovina.

22. J. Marrero Jerez, A. Murugan, I.S. Metcalfe, P. Núñez. (2014). TPR–TPD–TPO studies on CGO/NiO and CGO/CuO ceramics obtained from freeze-dried precursors. *Ceramics International*, Volume 40, Issue 9, Part B, Pages 15175–15182. España.
23. Kaewvilai, A. Koonsaeng, N. Laobuthee, A. Traversa, E. Veranitisagul, C. Wattanathana W. (2012). Electrolyte materials for solid oxide fuel cells derived from metal complexes: Gadolinia-doped ceria. *Ceramics International*. Volume 38, Issue 3, Pages 2403–2409. Japan.
24. LaGeo Investigación y Desarrollo. Revisado en línea 18 de abril de 2015, disponible: www.lageo.com.sv/?cat=13&title=Investigaci%F3n%20y%20desarrollo&lang=es
25. Li, Tao. Li, K. Wu, Zhentao. (2015). High-efficiency, nickel-ceramic composite anode current collector for micro-tubular solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. Volume 280, Pages 446–452. UK.
26. Ramírez Morales, N. (2004). La tecnología de Celdas de Combustible y su interface electrónica de potencias para aplicaciones domesticas e industriales. Tesis Maestría en Mecatrónica. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico. México.
27. Marrero López, D. Núñez Coello, P. Peña Martínez, J. Pérez, C. Domingo, Ruiz Morales, J. C. (2006). Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, Tenerife. España.

28. Mayén Mondragón, R. (2011). Celdas de combustible de Óxido Sólido.....
¿Una de las soluciones al problema energético?. Concejo de Ciencia y
Tecnología del Estado de Guanajuato. México.
29. Rivera Gavidia, L. M. (2012). Síntesis de catalizadores catódicos de
aleaciones de paladio, hierro e iridio, para su posible utilización en pilas
de combustible de baja temperatura. Tesis Licenciatura en Química y
Farmacia. Facultad de Química y Farmacia, Universidad de El Salvador.
El Salvador.
30. Yoder López, Á. T. (2007). El hidrogeno como fuente alterna de energía.
Tesis Ingeniería Mecánica. Escuela superior de Ingeniería Mecánica y
Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional. México.

GLOSARIO (5,15,18,29)

AFC: Celdas de Combustible Alcalinas

Ágata: El ágata es una variedad del cuarzo utilizada para la fabricación de morteros de laboratorio. Estos instrumentos son ideales para la preparación de muestras de alta pureza mediante la trituración y mezcla de sustancias samiduras y duras gracias a las características del mineral empleado en su fabricación

Ánodo: Electrodo en el que se produce una reacción de oxidación, pérdida de electrones

Calcinación: Proceso de calentar una sustancia a temperatura elevada, (temperatura de descomposición), para provocar la descomposición térmica o un cambio de estado en su constitución física o química.

Cátodo: Electrodo que sufre una reacción de reducción, mediante la ganancia de electrones

Celdas de Combustible: Dispositivo que permite transformar directamente la energía química, resultante de una reacción de oxidación de un combustible, en energía eléctrica

CERMET: Material Electrocerámico Reducido

CGO ó GDC: Cerio Dopado con Gadolinio

Ciclo de Carnot: Ciclo termodinámico que se produce en un equipo o máquina cuando trabaja absorbiendo una cantidad de calor Q_1 de una fuente de mayor temperatura y cediendo un calor Q_2 a la de menor temperatura, produciendo un trabajo sobre el exterior.

CO: Monóxido de Carbono

CO₂: Dióxido de Carbono

COH: Co-precipitación de Hidróxidos

COMPOSITE: Material Electrocerámico No Reducido

Conductividad Electrónica: Es la medida de la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él.

Conductividad: Propiedad natural de los cuerpos que permiten el paso a través de sí del calor o la electricidad.

DRX: Difracción de Rayos X

Electroquímica: Química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química.

Fluoritas: Tipo de materiales, considerados como típicos conductores iónicos, presentan una alta estabilidad en función de su empaquetamiento atómico y la probabilidad hacia la incorporación de dopantes lantánidos que mejoran sus características catalíticas y de conducción.

MCFC: Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos

Multímetro o Tester: Instrumento de medida que ofrece la posibilidad de medir distintos parámetros eléctricos y magnitudes en el mismo equipo.

PAFC: Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico

PCS: Solución de Complejos Polimerizables

PEMFC: Celdas de Combustible de Membrana Polimérica

Resistividad: También conocida como resistividad eléctrica es la resistencia eléctrica específica o resistividad de volumen cuantifica la fuerza con la que se opone un material dado al flujo de corriente eléctrica.

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

Sinterabilidad: Separación física entre el ánodo y cátodo, evitando el contacto entre los diferentes gases.

Sinterización: Tratamiento térmico de un polvo ó compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla.

SOFC: Celdas de Combustible de Óxido Sólido

ANEXOS

ANEXO N°1
CÁLCULOS

PREPACI3N DE 20 GRAMOS DE NODO AL NiO (50%) – CGO (50%); Fe₂O₃ (50%) – CGO (50%); CuO (50%) – CGO (50%)

Cculos Ni

20.0 g ----- 100%

X ----- 50%

X=10.0 g NiO

PM Ni(NO₃)₃.6H₂O = 290.69 g/mol

PM NiO = 74.69 g/mol

74.69 g/mol NiO ----- 290.69 g/mol Ni(NO₃)₃.6H₂O

10.0 g NiO ----- X

X= 38.9195 g Ni(NO₃)₃.6H₂O

Cculos Ce y Gd

20 g ----- 100%

X ----- 50%

X= 10.0 g CGO

$$10.0 \text{ g} = 0.9 \text{ Ce } n + 0.1 \text{ Gd } n + 1.95 \text{ O } n$$

$$10.0 \text{ g} = 0.9 (140.12 \text{ g/mol Ce}) n + 0.1 (157.25 \text{ g/mol Gd}) n + 1.95 (16 \text{ g/mol O}) n$$

$$10.0 \text{ g} = (126.108 \text{ g/mol}) n + (157.25 \text{ g/mol}) n + (31.2 \text{ g/mol}) n$$

$$10.0 \text{ g} = (173.033 \text{ g/mol}) n$$

$$n = 10.0 \text{ g} / (173.033 \text{ g/mol})$$

$$n = 0.05779 \text{ mol}$$

Cálculos Ce

$$0.05779 \text{ mol} \times \frac{140.12 \text{ g Ce}}{1 \text{ mol Ce}} \times \frac{434.12 \text{ g Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{140.12 \text{ g Ce}} \times 0.9 \text{ mol} = \underline{22.5799 \text{ g Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

Cálculos Gd

$$0.05779 \text{ mol} \times \frac{157.25 \text{ g Gd}}{1 \text{ mol Gd}} \times \frac{451.25 \text{ g Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{157.25 \text{ g Gd}} \times 0.1 \text{ mol} = \underline{2.6077 \text{ g Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

CÁLCULOS DETERMINACIÓN DE VOLUMEN DE DISOLUCIÓN MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS 0.1 M

Níquel

$$\text{PM Ni(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.69 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 434.12 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 451.25 \text{ g/mol}$$

$$M = \frac{\# \text{ de moles}}{\text{Litros de disolución}}$$

$$M = \frac{\left(\frac{\text{g}}{\text{PM}}\right)}{\text{Litros de disolución}}$$

$$M_T = M_{\text{Ni}} + M_{\text{Ce}} + M_{\text{Gd}}$$

$$0.1 \text{ M} = \frac{\left(\frac{38.9195 \text{ g Ni(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{290.69 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Ni(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)}{\text{Litros de disolución}} + \frac{\left(\frac{22.5799 \text{ g Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{434.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)}{\text{Litros de disolución}} + \frac{\left(\frac{2.6077 \text{ g Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{451.25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)}{\text{Litros de disolución}}$$

$$0.1 \text{ M} = \frac{\left(\frac{38.9195 \text{ g Ni(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{290.69 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Ni(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right) + \left(\frac{22.5799 \text{ g Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{434.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right) + \left(\frac{2.6077 \text{ g Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{451.25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)}{\text{Litros de disolución}}$$

$$0.1 \text{ M} = \frac{(0.1338 \text{ mol Ni(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + (0.0520 \text{ mol Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + (0.005778 \text{ mol Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{\text{Litros de disolución}}$$

Litros de disolución=

$$\frac{(0.1338 \text{ mol Ni(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + (0.0520 \text{ mol Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + (0.005778 \text{ mol Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{0.1 \text{ mol/l}}$$

Litros de disolución = 1.915 litros de disolución

ANEXO N°2
REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS

ANEXO N°2

REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS

Para la síntesis y formación de la fase cristalográfica y CERMET se utilizaron como precursores de partida compuestos a base de nitratos y otros compuestos orgánicos, tales como:

Reactivos	Material y Equipo
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- Balanza analítica
- $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- Vasos de precipitado de, 50, 100, 250, 600 y 2000 mL.
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- Probeta graduada 50 y 100 mL.
- Etilenglicol	- Pipeta 5 y 10 mL
- Ácido nítrico 65%	- Mortero de Ágata
- Agua destilada	- Horno
- $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 50%	- Mufla
- Agua destilada	- Tamiz 60 μm
- Alcohol etílico	- Agitador de Atricción
	- Difractómetro de Rayos X (SIEMENS D5000)
	- Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier
	- Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL-5510)

ANEXO N° 3
MARCHA ANALITICA PCS

SOLUCIÓN DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES

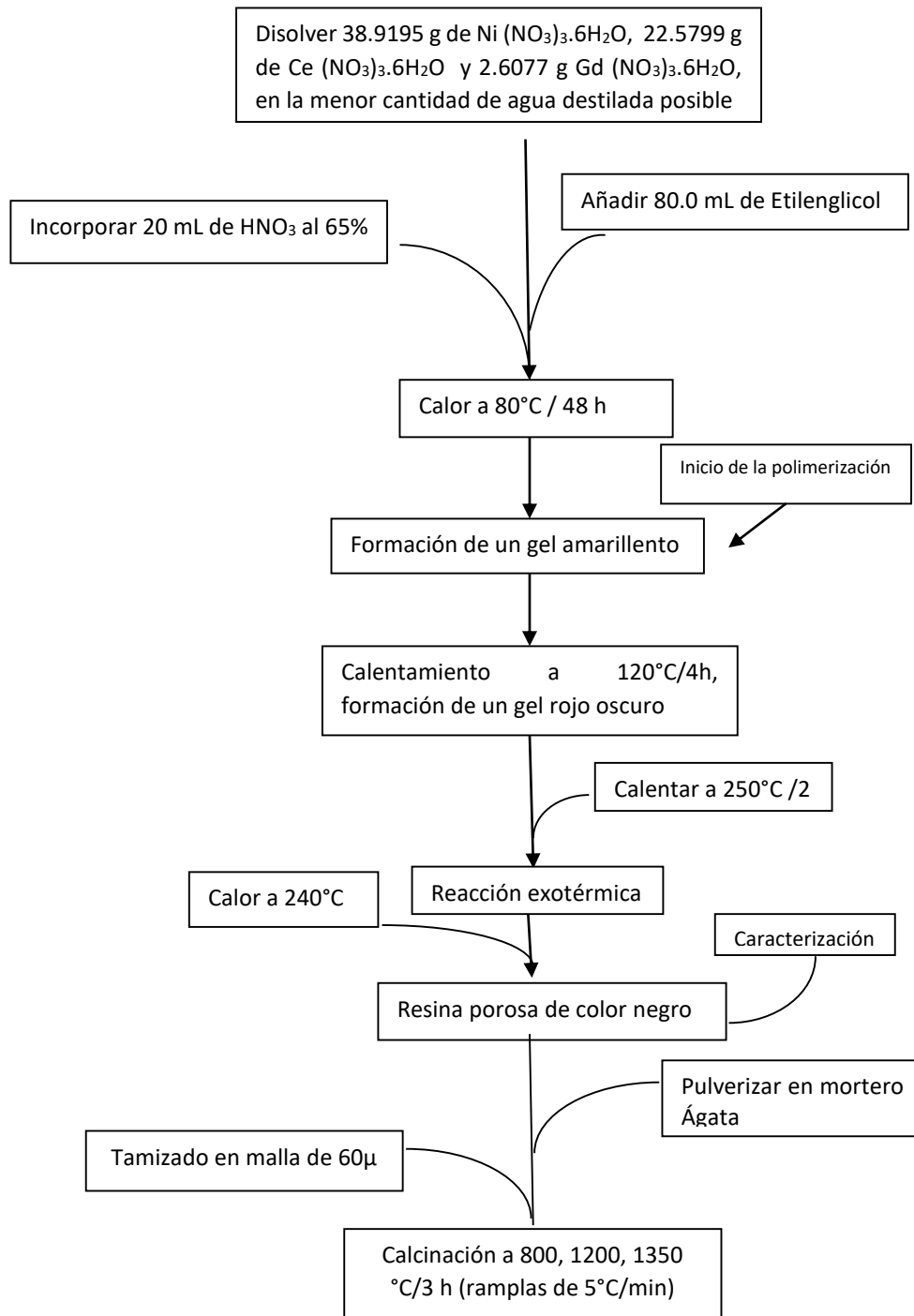
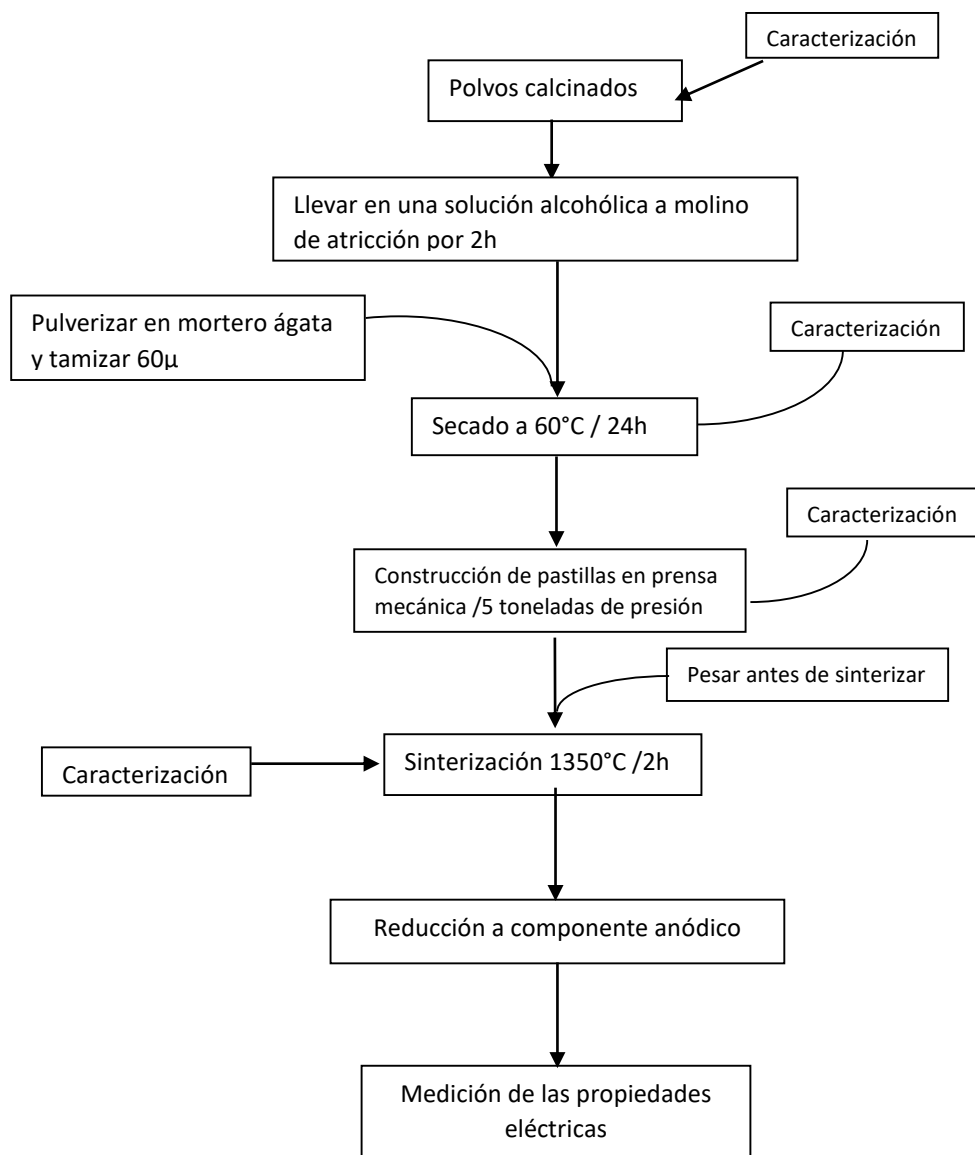


Figura N° 43. Diagrama síntesis solución de complejos polimerizables



Continuación Figura N° 43

ANEXO N° 4
MARCHA ANALITICA COH

COPRECIPITACIÓN DE HIROXIDOS

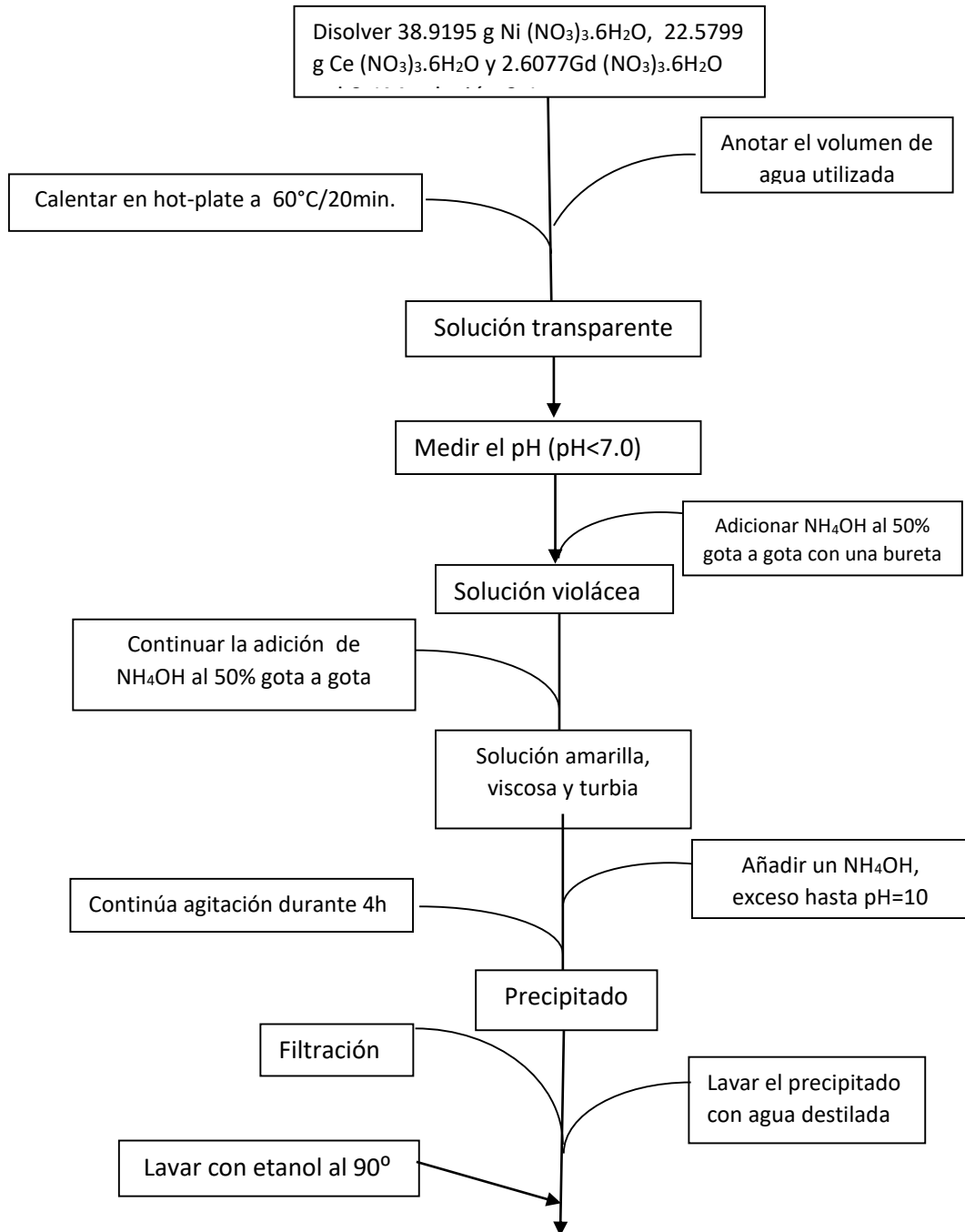
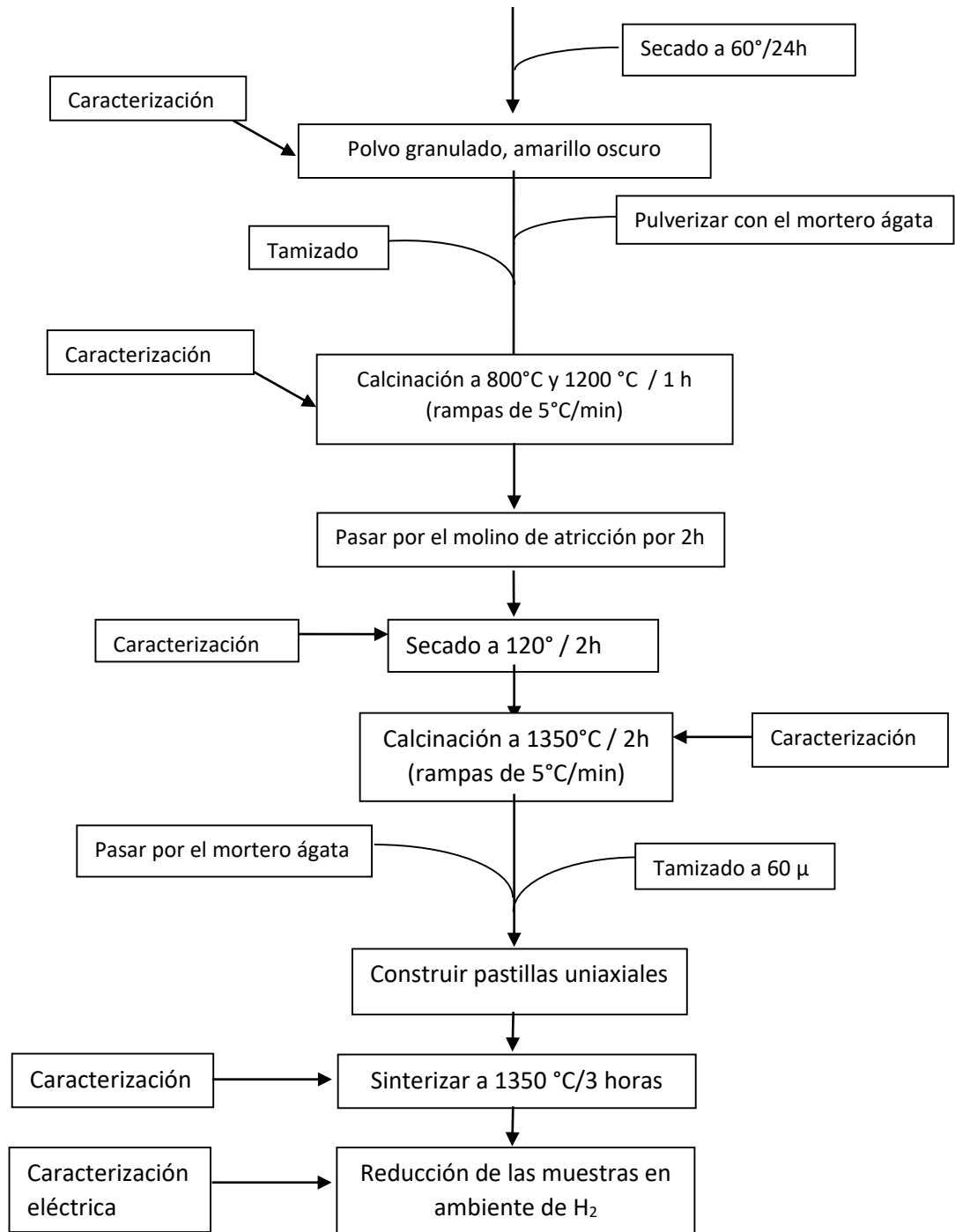


Figura N° 44. Diagrama síntesis coprecipitación de hidróxidos



Continuacion Figura N° 44

ANEXO N° 5
PROTOCOLO PCS



PROTOCOLO DE TRABAJO SINTESIS DE MATERIALES ANODICOS NI-CGO

Nº de síntesis: #1

Método de síntesis: METODO SOLUCION DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES (PCS)

Cantidad Teórica: 20.0 g de polvo electro-cerámico Ni (50%)-CGO (50%)

Fecha: 13-10-15

Parámetros:

Aspecto:

Indicaciones Especiales: Se debe controlar las temperaturas de calentamiento durante todo el proceso.

PROCESO DE PESADO

CODIGO	MATERIA PRIMA	UNIDAD	CANTIDAD	Cantidad Real	Superviso
Merc K	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	g	38.9195	38.919g	R.
Merc K	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	g	22.5799	22.58g	R.
Aldrich	Gd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	g	2.6077	2.607g	R.
Falmer	Etilenglicol	mL	80.0	80.0 mL	R.
Falmer	Ácido nítrico al 65%,	mL	20.0	20.0 mL	R.
N/A	Agua destilada	mL			

CONTROL DE TEMPERATURA Y DIFERENCIALES DE PRESIÓN

Area:	Debe ser	Es	Realizo
Temperatura	Máximo 25°C	26.4°C	R. M. P.
Presión	Documentar	1 atm	R. M. P.

PROCEDIMIENTO (Solución de complejos Polimerizables)			
Operación	Dato Teórico	Dato Real	Observación
1	Pesar en balanza analítica las cantidades de las distintas sales metálicas.		Realizado
2	Medir en cristalería volumétrica los líquidos.		Realizado
3	Disolver el $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ con la menor cantidad de agua destilada posible hasta obtener una disolución completa con agitación mecánica, anotar tiempos de agitación	(nota: anotar la cantidad mínima de agua utilizada.)	Realizado.
4	A temperatura ambiente añadir 80.0 mL de etilenglicol y 20.0 mL de ácido nítrico al 65%, con agitación mecánica hasta completar la disolución.	Temperatura: 25°C Tiempo: constante	La colocación de la Solución Fue Verde Velocidad de Agitación 200rpm
5	Calentar la disolución a 80°C durante 48 horas (nota: se observara la formación de un gel verdusco), lo cual indica el inicio del proceso de polimerización orgánica.	80°C durante 48 h.	llego a la temperatura deseada a las 2:00pm y se suspendio el calor a las 6:00pm
6	Continuar calentando la disolución a 120° C durante 4 horas (nota: el gel se tornara de color rojo oscuro). Formación completa de gel polimérica que mantiene separados los cationes metálicos.	120° C durante 4 horas Tiempo de agitación	Este procedimiento de calentamiento se realiza gradualmente
7	Incrementar la temperatura hasta 250° C por 2 horas (nota: se formara una resina porosa de color negro). Se produce una reacción exotérmica vigorosa y violenta que rompe la estructura	250° C por 2 horas Tiempo de agitación	Cuando se llega a una temperatura de $150 \pm 2^\circ C$ ocurre una Reacción violenta. (Se produce una combustión).




	polimérica y permite la formación homogénea de óxidos catiónicos. Se desprenden vapores de agua, gases nitrogenados y carbonatados (CO, NO ₂ , H ₂ O y CO ₂).			Se produce una Reacción exotérmica violenta en la cual, se da el rompimiento del polímero y se forman los óxidos catiónicos todo esto se realizó en la cámara de extracción. En este punto se tomarán 2 muestras para análisis.
8	Pulverizar la ceniza resultante en un mortero de ágata (nota: pulverizar hasta un tamaño de partícula pequeño 60 µm, recoger el precipitado negro y colectar una alícuota de muestra para análisis).	60 µm	Se paso por una malla 60µ	
9	Tamizar en malla de 60µm y llevar en una solución alcohólica a molino de atrición durante 2 horas, recoger la solución en una bandeja de vidrio y secar a 60°C durante 24 horas	secar a 60°C durante 24 horas	Agitación por 2 horas a 200rpm.	El molino de atrición tenía inconvenientes. Tiempo 2 horas
10	Recoger el material secado, moler y tamizar a 60µm. Luego llevar al horno para su proceso de calcinación.	-----	-----	Se tamizo y se pulverizo se tiene que secar el crisol en la estufa para evitar la
11	Calcinar en horno a 800°C y 1200°C. Para la formación el composite NiO-GDC durante 3 horas (nota: las velocidades de calentamiento y enfriamiento deben ser 5° C/min).	800°C y 1200°C	800°C a 1200°C	- Se calcino primero a 800°C - luego se calcino a 1200°C

12	Documentar características del proceso ejecutado	-----	-----	Fecha 03/11/15 8:20 am hora de inicio.
13	Someter el polvo calcinado a molienda en mortero de ágata, tamizar a 60µm y llevar a agitación mecánica en un molino de atricción en presencia de etanol durante 2 horas. Colectar una alícuota de muestra para análisis.	Agitación horas 2	2 horas de Agitación	Molida en molino de atricción, se pulverizó en mortero ágata.
14	Construir pastillas uniaxiales en troquel plano y comprimir en prensa mecánica a 5 toneladas métricas. La pastilla resultante deberá ser de 2 mm de espesor y 1/2 cm de diámetro.	2 mm de espesor y 1/2 cm de diámetro.	2 mm de espesor 1/2 cm de diámetro.	Fecha 4/12/15 Construcción de pastillas uniaxiales Presión 6 toneladas/5 min. Se pesó la muestra
15	Pesar la muestra previo a proceso de sinterización	Documentar	Peso 6.24933g	
16	Sinterizar muestra uniaxial en horno a 1200° C durante 3 horas con rampa de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min. Colectar una muestra de muestra para análisis.	1200° C durante 3 horas	1300°C/3 horas	
17	Sacar del horno y pesar la muestra para determinar densidades	Documentar		
18	Realizar con muestra uniaxial las diferentes pruebas de caracterización instrumental propuestas.	-----	-----	Se guardara una muestra para análisis del SEM y otras 3 muestras para las otras caracterizaciones.
19	Reducir la muestra uniaxial para la formación del componente anódico (Ni-CGO). Se utilizará un reactor electroquímico y combustible metano o hidrogeno.	Documentar	El combustible es gas metano	Fecha 04-03-16 Segmentos ① 78/min. ③ ② 1208/min

20	Medir propiedades eléctricas en muestra uniaxial anódica con multimetro para determinar continuidad electrónica.	Documentar	
21	Realizar pruebas por difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la formación del CERMET, composición química y estructura cristalográfica respectivamente.		* Se realizaron todos estos pruebas, cuando se tengan todos los muestras

OBSERVACIONES

- ① El proceso de agitación, no fue interrumpido, se dijo en agitación continua por la noche a una temperatura de 60°C y a 200 rpm (Gym) A 10/15
- ② En el paso 5 se incrementó la temperatura de 85°C a 90°C y luego se fue incrementando gradualmente en rangos de 2°C.
- ③ En el paso #7, la gel verde al aumento de incrementar la temperatura generó una explosión el cual indica la formación de los respectivos óxidos, la explosión fue violenta, dando una resaca de color oscuro.
- ④ Se fabricaron 4 pastillas para su respectivos análisis 04-03-16

Equipo de Investigación	Firma	Asesor	Firma
Br. Mario Henríquez		Ing. Raúl López	
Br. Cesar Delgado			

ANEXO N° 6
PROTOCOLO COH



PROTOCOLO DE TRABAJO SINTESIS DE MATERIALES ANODICOS Ni-CGO

N° de síntesis: # 2

Método de síntesis: METODO COPRECIPITACION DE HIDROXIDOS

Cantidad Teórica: 20.0 g de polvo electro-cerámico Ni (50%)-CGO (50%)

Fecha: 08-04-16

Parámetros:

Aspecto:

Indicaciones Especiales: El pH de la disolución debe ser controlado, y documentar los pH.

PROCESO DE PESADO

CODIGO	MATERIA PRIMA	UNIDAD	CANTIDAD	Cantidad Real	Superviso
MERCK	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	g	38.9195	38.9362g	<i>[Signature]</i>
MERCK	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	g	22.5799	22.5918g	<i>[Signature]</i>
Aldrick	Gd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	g	2.6077	2.6116g	<i>[Signature]</i>
Falmar	NH ₄ OH/H ₂ O 50%	mL	50.0	50 mL	<i>[Signature]</i>
N/A	Agua destilada	mL			

CONTROL DE TEMPERATURA Y DIFERENCIALES DE PRESIÓN

Area: Investigación de Energías Renovables de H ₂	Dato Teórico	Dato Real	Realizo
Temperatura	Máximo 25°C	44°C	<i>[Signature]</i>
Presión	Documentar	7 atm	<i>[Signature]</i>

PROCEDIMIENTO (Co-Precipitación de Hidróxidos)

Operación	Dato Teórico	Dato Real	Observación
1	Pesar en balanza analítica las cantidades de las distintas sales metálicas.		Se pulverización las sales metálicas antes de pesar.
2	Medir en cristalería volumétrica los líquidos.		
3	Disolver el $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ con la menor cantidad de agua destilada posible hasta obtener una disolución completa con agitación mecánica, anotar tiempos de agitación	<p>Valores 1.75 litros</p> <p>Tiempo 30 min</p>	<p>pH de inicio 3.53</p> <p>Se agito hasta no observar grumos.</p>
4	Calentar en hotplate la disolución a 60° durante 20 minutos (nota: hasta disolución transparente).	60° C durante 20 minutos	Disolución transparente.
5	Medir pH de la disolución con pHmetro (nota: el pH debe ser no mayor a 7).	pH No mayor a 7,0	Se toma el pH para tener un parámetro
6	Introducir en el vaso de precipitados un agitador magnético y encenderlo a 100 RPM.	100 RPM	Se agitará durante todo el proceso de titulación
7	Adicionar gota a gota la solución de NH_4OH/H_2O 50% con una bureta volumétrica de 50 mL.	Documentar	<p>Durante toda la titulación se va tomando un Verde esmeralda y eso indica que a dado inicio el proceso de precipitación</p>
8	Continuar con la adición de NH_4OH/H_2O 50% hasta formación de un gel observar y anotar el cambio de color que indicara el final de la titulación.	Documentar	<p>- a pH 8.32 se formo un color turquesa claro.</p> <p>- Para lograr una mejor titulación y Formación del precipitado se agrego</p>
9	Agregar un pequeño exceso de NH_4OH/H_2O 50% Anotar pH y cantidad en exceso agregada.	Documentar	<p>$NaOH$ 1N. ya que con el NH_4OH no se logra pasar del pH 9.95.</p>

10	Agitar la disolución durante 4 horas para favorecer la precipitación completa.	Agitar por 4 horas	4 horas	Se adiciono 150 ml de NaOH 1N
11	Medir pH de la disolución con pH-metro.	Documentar	Se uso un pH metro	pH final 12.55.
12	Lavar el precipitado con agua destilada.	-----	-----	OK
13	Lavar por segunda vez el precipitado con etanol 90°.	-----	-----	24/04/16 lavado 3 veces con Etanol en molino de atracción
14	Secar el precipitado en estufa durante 24 horas.	Secar por 24 horas.	OK	Secado por 24 horas.
15	Pulverizar el precipitado en un mortero de Ágata (nota: pulverizar hasta un tamaño de partícula pequeño).	-----	-----	OK
16	Passar el polvo pulverizado a un crisol e introducirlo en la mufla.	-----	-----	Realizada.
17	Calentar la mufla hasta 800° C para calcinación del polvo cerámico durante 60 minutos (nota: las velocidades de calentamiento y enfriamiento deben ser 5° C/ min).	800° C por 60 minutos	800 / min.	OK
18	Someter el polvo calcinado a molienda en un molino de atracción en presencia de etanol durante 2 horas.	Molino por 2 horas	Molido 2 horas	OK
19	Tamizar el polvo molido pasándolo por un tamiz con malla 63 µm.	Malla 63 µm	Malla 63µm	OK

20	Preparar el polvo tamizado e introducirlo en un crisol de cerámica en la mufla para la sinterización.	-----	-----	Pocho Sinterizado
21	Calentar la mufla hasta 1350° C para la sinterización del polvo electro-cerámico durante 2 horas (nota: las velocidades de calentamiento 5° C/min y enfriamiento 2° C/min).	Calentar a 1350° C durante 2 horas	1300C / 2 horas	OK
22	Sacar de la mufla dejar enfriar hasta temperatura ambiente.	Documentar	OK	OK
23	Pesar y determinar porcentajes de rendimiento.	%R documentar	N/A	OK
24	Realizar las diferentes pruebas de caracterización.	-----	-----	Realizadas

OBSERVACIONES

El 22/04/16 Se tomo el PH de la disolución para verificar una completa precipitación PH 12.60.

Durante todo el proceso se tomaron muestras para realizar caracterizaciones de cada uno de los procesos.

Equipo de Investigación	Firma	Asesor	Firma
Br. Mario Henríquez		Ing. Raúl López	
Br. Cesar Delgado			