

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA  
ESCUELA DE QUÍMICA



SÍNTESIS DEL CERMET NÍQUEL Y CERIO DOPADO CON GADOLINIO (NI-GDC)  
CON PROPIEDADES DE ÁNODO PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS  
ELECTROLÍTICAS Y DE COMBUSTIBLE, POR MÉTODO NO CONVENCIONAL.

TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:

VILMA GUADALUPE MÁRTIR RAMÍREZ

PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, MARZO DE 2014.

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA  
ESCUELA DE QUÍMICA



SÍNTESIS DEL CERMET NÍQUEL Y CERIO DOPADO CON GADOLINIO (NI-GDC)  
CON PROPIEDADES DE ÁNODO PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS  
ELECTROLÍTICAS Y DE COMBUSTIBLE, POR MÉTODO NO CONVENCIONAL.

TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:

VILMA GUADALUPE MÁRTIR RAMÍREZ

PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, MARZO DE 2014.

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA  
ESCUELA DE QUÍMICA

SÍNTESIS DEL CERMET NÍQUEL Y CERIO DOPADO CON GADOLINIO (NI-GDC)  
CON PROPIEDADES DE ÁNODO PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS  
ELECTROLÍTICAS Y DE COMBUSTIBLE, POR MÉTODO NO CONVENCIONAL.

TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:

VILMA GUADALUPE MÁRTIR RAMÍREZ

PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS

DOCENTE DIRECTOR  
LCDO. JOSÉ ALFREDO DÍAZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR, MARZO DE 2014.

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**RECTOR**

ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO

**VICERRECTORA ACADÉMICA**

MSC. ANA MARÍA GLOWER DE ALVARADO

**SECRETARIA GENERAL**

DRA. ANA LETICIA ZAVALA DE AMAYA

**DEFENSORA DE LOS DERECHOS UNIVERSITARIOS**

LCDA. CLAUDIA MARÍA MELGAR DE ZAMBRANA

**FISCAL GENERAL**

LCDO. FRANCISCO CRUZ LETONA

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**DECANO**

MSC. MARTÍN ENRIQUE GUERRA CÁCERES

**VICEDECANO**

LCDO. RAMÓN ARÍSTIDES PAZ

**SECRETARIO**

LCDO. CARLOS ANTONIO QUINTANILLA APARICIO

## DEDICATORIA

- ☑ Quiero dedicar este trabajo de investigación con el cual culmino mis estudios de pregrado principalmente a Dios todopoderoso, por haberme dado las fuerzas, a salud y la inteligencia necesaria concluir una meta importante mi vida. Gracias por estar cada día en mi vida bendito y alabado seas por siempre mi señor.
- ☑ A mis padres, Milagro Ramírez y Job Mártir por su amor, su comprensión, por siempre estar conmigo y sobre todo por su amor. Gracias por su sacrificio para que yo lograra esta meta.
- ☑ A Edgar Arévalo, hermanos, hermanas y demás familia, por estar conmigo dando fortaleza para seguir siempre adelante. Por tener la confianza en mí y su apoyo incondicional ayudarme a culminar mis estudios, los amo.
- ☑ A mis amigas por su apoyo a lo largo de nuestra carrera por compartir esas noches de desvelo estudiando, por estar ahí en los momentos difíciles y los buenos tiempos durante nuestra carrera. Gracias por toda su comprensión y cariño.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que de una u otra forma cooperaron y apoyaron en el desarrollo de este proyecto de investigación.

- ☑ Agradezco a la empresa HOLCIM El Salvador por habernos apoyado con los análisis de difracción de rayos x, realizados en el laboratorio d calidad de dicha empresa.
- ☑ Agradezco a la licenciada Claudia Obispo, analista del Laboratorio de Calidad de HOLCIM, por su gran apoyo en la caracterización de las muestras sintetizadas.
- ☑ Un especial agradecimiento al doctor Rafael Gómez Escoto, que estuvo apoyando el proyecto durante todo el desarrollo de este. Gracias por ser un apoyo fundamental durante la investigación.
- ☑ Al centro de investigaciones para la salud de la universidad de El Salvador (CESALUD-UES) y la doctora Vianney Castañeda de Abrego encargada del Microscopio Electrónico de Barrido por brindarnos el espacio y el tiempo para realizar las caracterizaciones de las muestras.
- ☑ Le doy gracias al licenciado José Alfredo Díaz, por realizar la gestión de los recursos necesarios para desarrollar este proyecto y por haberme brindado esa orientación tan profesional como docente director para culminar mi investigación.
- ☑ Y a las personas que directa o indirectamente me apoyaron durante esta investigación.

Gracias a todos.

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
I. INTRODUCCIÓN.....	14
II. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	15
2.1 DEFINICIÓN DE CELDA DE COMBUSTIBLE.....	16
2.2 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	17
2.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).....	19
2.4 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).....	21
2.5 MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	27
2.6 SINTERIZACIÓN.....	31
2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	32
III. METODOLOGÍA.....	40
3.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE NÍQUEL-CERIO DOPADO CON GADOLINIO.....	41
3.2 SINTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE NÍQUEL-CERIO DOPADO CON GADOLINIO.....	43
3.3 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE NÍQUEL A NÍQUEL METÁLICO EN LA MATRIZ CERÁMICA GDC. 44	
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
4.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE NÍQUEL-CERIO DOPADO CON GADOLINIO.....	45

4.2	CARACTERIZACIÓN CON ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS POLVOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL -CERIO DOPADO CON GADOLINIO.....	47
4.3	CARACTERIZACIÓN CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL ÓXIDO DE NÍQUEL Y CERIO DOPADO CON GADOLINIO.....	51
4.4	CARACTERIZACIÓN CON MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS CALCINADAS.....	53
4.5	DENSIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS DE NIO - GDC .....	55
4.6	SINTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE NÍQUEL Y CERIO DOPADO CON GADOLINIO .....	57
4.7	CARACTERIZACIÓN CON MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS .....	59
4.8	CARACTERIZACIÓN CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS ....	61
4.9	REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE NÍQUEL PRESENTE EN LA MATRIZ CERÁMICA.....	63
4.10	CARACTERIZACIÓN CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MUESTRAS REDUCIDAS .....	64
4.11	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DEL Ni-GDC.....	66
V.	CONCLUSIONES .....	70
VI.	RECOMENDACIONES .....	71
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
VIII.	APÉNDICES O ANEXOS.....	75

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Porcentajes de óxido a estudiar y las cantidades adecuadas de los precursores.....	40
<b>Tabla 2.</b> Porcentaje en masa de óxido de níquel contenido en las muestras.....	45
<b>Tabla 3.</b> Cuadro comparativo de valores obtenidos de los difractogramas .....	52
<b>Tabla 4.</b> Valores de las densidades de las pastillas de polvos calcinados.....	55
<b>Tabla 5.</b> Comportamiento de la densidad frente al tratamiento térmico. ....	56
<b>Tabla 6.</b> Densidad de muestras de NiO-GDC antes y después de la sinterización.....	58
<b>Tabla 7.</b> Comparación de densidades de las muestras antes y después de la reducción del NiO....	63
<b>Tabla 8.</b> Cuadro comparativo entre muestras sinterizadas y reducidas.....	65
<b>Tabla 9.</b> Cuadro de comparación de valores de los resultados del método de las cuatro puntas ...	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema de una celda de combustible.....	16
<b>FIGURA 2.</b> Aspectos relevantes de las celdas de combustible. ....	18
<b>FIGURA 3.</b> Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido alimentada con hidrógeno. ....	19
<b>Figura 4.</b> Taxonomía de los materiales que componen las SOFC. [12] .....	21
<b>Figura 5.</b> Límite de la fase triple en el ánodo de SOFC. [14] .....	24
<b>Figura 6.</b> Estructura esquemática del cermet Ni-YSZ. [16] .....	25
<b>Figura 7.</b> Diagrama esquemático del cambio de la estructura de poros durante la sinterización. [22] .....	32
<b>Figura 8.</b> Difractogramas DRX a) polvos calcinados a 800°C durante 60 min, b) polvos sinterizados y reducidos. (•) Fase CGO, (□) fase NiO y (■) fase Ni. [2] .....	33
<b>Figura 9.</b> Micrografías obtenidas por MEB del polvo calcinado a 800°C durante 60 min (a) NiO50-CGO50 y (b) NiO40-CGO60. [2] .....	35
<b>Figura 10 a)</b> Densidad relativa de los composites sinterizados a 1350°C en función del tiempo de sinterización. <b>b)</b> Densidad relativa de los composites sinterizados a 1350°C en función del contenido en peso de NiO. [8].....	37
<b>Figura 11.</b> Espectros infrarrojos de diferentes soluciones precursoras. [8] .....	37
<b>Figura 12.</b> Representación esquemática del método de las cuatro puntas, en dos puntos entra el voltaje y en los otros dos sale corriente. ....	39
<b>Figura 13. A)</b> Solución de los cationes precursores. <b>B)</b> Disminución de volumen de la solución e intensificación del color. <b>C y D)</b> Resina pastosa. <b>E)</b> Resina obtenida después de la autocombustión. <b>F)</b> Polvos precursores triturados. ....	46

<b>Figura 14.</b> Espectro IR de polvos sin calcinar de NiO 45 – GDC 55 secados a 300°C durante 2 horas. .....	47
<b>Figura 15.</b> Espectro IR de polvos de NiO 45 – GDC 55 calcinados a 800 durante 1 horas.....	48
<b>Figura 16.</b> Espectro IR de polvos sin calcinar de NiO 50 – GDC 50 secados a 300°C durante 2 horas. .....	48
<b>Figura 17.</b> Espectro IR de polvos sin calcinar de NiO55-GDC45 secados a 300° C durante 2 horas.	49
<b>Figura 18.</b> Espectro IR de polvos de NiO55-GDC45 calcinados a 800°C durante 1 hora. ....	50
<b>Figura 19.</b> Polvos calcinados a 800°C durante 1 hora. a) NiO45-GDC55, b) NiO50-GDC50 y c) NiO55-GDC45. (•) Fase CGO, (□) fase NiO.....	51
<b>Figura 20.</b> Micrografía electrónica de barrido polvos calcinados a 800°C durante 1 hora. NiO45-GDC55 <b>A)</b> vista a 2 μm y <b>B)</b> vista a 1 μm. NiO50-GDC50 <b>C)</b> vista a 2 μm y <b>D)</b> vista a 1 μm. NiO55-GDC45 <b>E)</b> vista a 2 μm y <b>F)</b> vista a 1 μm. ....	53
<b>Figura 21.</b> Pastillas de NiO- GDC de diferentes cantidades de masa de NiO. A) Pastillas de NiO-GDC calcinas. B) pastillas densificadas a 1400°C.....	55
<b>Figura 22.</b> Gráfico de la variación de la densidad al aumento de temperatura. ....	57
<b>Figura 23.</b> Micrografías de pastillas sinterizadas a 1350°C durante 1 hora. NiO45-GDC55 A) vista externa y B) vista interna, NiO50-GDC50 C) vista externa y D) vista interna, NiO55-GDC45 E) vista externa y F) vista interna.....	59
<b>Figura 24.</b> Difractogramas de las muestras sinterizadas. a) NiO45-GDC55, b) NiO50-gdc50 y c) NiO55-GDC45. (•) Fase CGO, (□) fase NiO.....	61
<b>Figura 25.</b> Muestras reducidas a 700°C en H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . a) muestra correspondiente al NiO45-GDC55, b) muestra correspondiente al NiO50-GDC50 y c) muestra correspondiente al NiO55-GDC45. Fase GDC (●) y fase de Ni (■).....	64
<b>FIGURA 26.</b> Gráfico voltaje versus corriente de una muestra reducida de NiO45- GDC55.....	66

**FIGURA 27.** Gráfico voltaje versus corriente de una muestra reducida de NiO50- GDC50, rango más largo de corriente..... 67

**FIGURA 28 .** Gráfico voltaje versus corriente de una muestra reducida de NiO55 GDC45 por el método de las cuatro puntas. .... 68

## RESUMEN

El presente documento describe el proceso y los resultados de la investigación de la síntesis del cermet formado por níquel y cerio dopado con gadolinio (Ni-GDC) con propiedades de ánodo para su aplicación en celdas electrolíticas y de combustible, por método no convencional. La investigación experimental parte de cationes precursores de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ , donde se da la formación in situ del óxido mixto de cerio dopado con gadolinio y del óxido de níquel; materiales que constituyen el cermet formado por la matriz cerámica de cerio dopado con gadolinio (GDC) y el níquel metálico.

La reducción del óxido de níquel, se realizó en una atmosfera de nitrógeno (92%) e hidrógeno (8%). Con el fin de obtener mayores puntos triples se estudiaron tres muestras variando la cantidad de níquel, se partió de muestras con cantidades de óxido de níquel de 45, 50 y 55 por ciento.

Las muestras obtenidas se caracterizaron por los métodos de microscopia electrónica de barrido, IR, difracción de rayos x y el método de las 4 puntas, para la determinación de las propiedades eléctricas del cermet.

## I. INTRODUCCIÓN

Cada día la demanda de energía por la población tiene una tendencia al crecimiento, lo que conduce a la búsqueda de nuevas alternativas de energía y nuevos métodos de producción, sin olvidar el impacto sobre el medio ambiente, es decir, amigable con el medio ambiente.

A lo largo de la historia se sabe que los desechos o productos secundarios provenientes de la producción y consumo de los combustibles fósiles han causado una grave contaminación en nuestro planeta; provocando un desequilibrio en el efecto invernadero natural.

Esta investigación permitió sintetizar un cermet (material compuesto por una matriz cerámica y partículas de un metal) de níquel y cerio dopado con gadolinio (GDC, Gadolinium Doped Ceria), material novedoso con propiedades adecuadas para aplicarlo como ánodo en celdas de combustión de óxido sólido de temperatura intermedia (600 - 800 °C).

Actualmente existe una diversidad de métodos de síntesis para estos materiales, debido a las condiciones de laboratorio y a la disponibilidad de reactivos, sin perder de vista el rendimiento y la calidad, se sintetizó el cermet de níquel y cerio dopado con gadolinio (Ni-GDC) con diferentes proporciones de metal por el método de soluciones de complejos polimerizables. Posteriormente se llevó a cabo la reducción del óxido de níquel. Finalmente se caracterizó con las técnicas siguientes: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos x (DRX), IR y el método de las cuatro puntas para las propiedades eléctricas; para la comprobación de propiedades y determinar si este es un material adecuado para utilizarse como ánodo en una celda de combustión de óxido sólido.

## II. FUNDAMENTO TEÓRICO

El estudio de las celdas de combustible se ha realizado durante muchos años, en 1839 se conoció una publicación sobre la celda de combustible de hidrógeno realizada por Fredrich Schönbei [1], posteriormente William Grove [2] aportó en esta área de investigación con el descubrimiento para producir electricidad a partir de la reacción de hidrógeno con el oxígeno. El funcionamiento básico de las celdas de combustible que hoy en día se conoce fue un aporte de Grove [3] en el año de 1842. El primer prototipo de celda de combustible fue en 1839 gracias a Schönbei; aunque el desarrollo de las SOFC fue hasta 1899 con el descubrimiento de Nernst [4] el cual utilizaba el zirconio estabilizada como electrolito sólido. Y fue en 1937, cuando Baur y Preis [5] pusieron en funcionamiento la primera celda de combustión de materiales cerámicos.

En las últimas décadas se han estudiado SOFCs basadas en zirconio estabilizado con itrio (YSZ, yttria-stabilized zirconia) como electrolito. Pero este material tiene la dificultad de que su temperatura de trabajo es alta (950-1000°C), aunque a pesar de ello se ha podido optimizar el acoplamiento de los diversos componentes de las SOFCs obteniendo tiempos superiores a las 10000 horas [6], pero este funcionamiento de alta temperatura incrementa significativamente los costos.

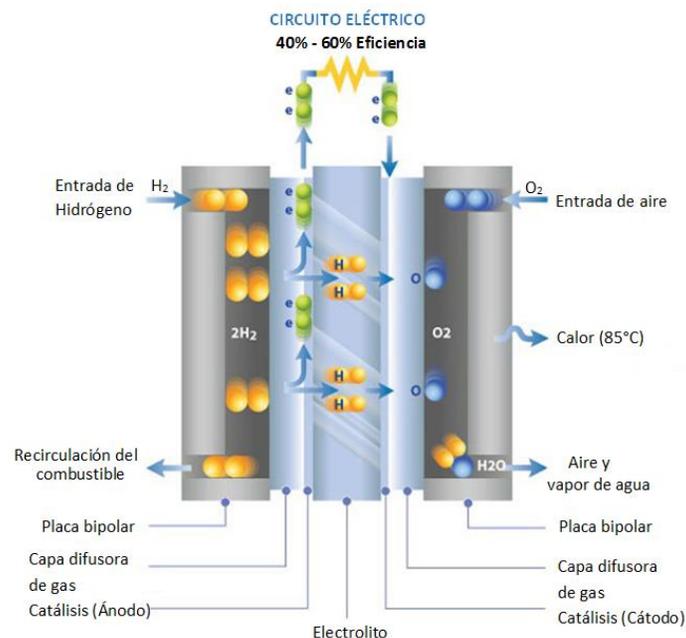
Por lo cual estos sistemas son poco viables, pues no son competitivos en el mercado energético, lo que conlleva a la búsqueda de optimizar las SOFCs; la tendencia para mejorar estos sistemas es la utilización de materiales novedosos en cada componente de las celdas, uno de los materiales que se están utilizando es el cerio dopado con gadolinio (GDC). El propósito de este dopaje es para mejorar las características de los materiales utilizados como electrolitos, y así disminuir las temperaturas de trabajo.

El GDC es un material que en muchas publicaciones de artículos científicos se da a conocer por su considerable disminución de la temperatura de trabajo de 500°C [7]. Según publicaciones este tipo de dopajes en estos materiales, poseen valores altos de conductividad iónica [8].

En una celda de combustible de óxido sólido, utilizar un material cerámico como electrolito dificulta la selección del material a emplear como ánodo, ya que históricamente en las celdas de combustible se usan diversidad de metales por su poder catalítico como níquel, cobalto, platino y paladio. Las desventajas de estos metales se deben a las diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre un metal y un material cerámico, lo que genera un mal acoplamiento en el conformado de la celda de combustión de óxido sólido produciéndose grietas lo que conlleva a una disminución del rendimiento de la celda; otra desventaja es la aglomeración de las partículas de metal lo que disminuye el área de contacto, reduciendo el poder catalítico del ánodo al aumentar la temperatura de trabajo.

## 2.1 DEFINICIÓN DE CELDA DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman de manera continua la energía química de un combustible en energía eléctrica y calor, sin combustión. Las celdas constan de tres partes, que se muestran en la figura 1, el ánodo donde el combustible es oxidado, un cátodo en el que el oxígeno es reducido y el electrolito. El electrolito puede ser sólido o líquido y separa los electrodos, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos. [7]



**Figura 1.** Esquema de una celda de combustible.

El electrolito es un conductor iónico y se coloca entre los dos electrodos, los cuales deben tener una alta porosidad para permitir la difusión del gas desde y hacia las interfaces electrodo/electrolito. Además, una característica vital para los electrodos es que deben poseer una alta conducción electrónica, también una conductividad iónica. La gama de combustibles utilizables es muy amplia, se puede utilizar hidrógeno, metanol, etanol, gas natural y gas licuado.

Las celdas de combustible funcionan bajo el principio de intercambio de carga electrónica entre el ánodo y el cátodo; lo que la hace atractiva es que no se está cargando como es el caso de otros dispositivos, basta con una alimentación de combustible y oxidante para convertir directamente la energía química de estos en electricidad, con una alta eficiencia energética (70%) [8] y una baja emisión de contaminantes dependiendo del combustible utilizado.

## 2.2 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

La figura 2, presenta un resumen de la clasificación de las celdas de combustible, indicando algunos aspectos más destacados que afectan las celdas de combustible. Existen una clasificación basada en el electrolito utilizado, los materiales que las componen y la temperatura de trabajo las cuales son: alcalinas (Alkaline Fuel Cells, AFC), de membrana polimérica (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC), de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC), de carbonatos fundidos (Molten-Cuarbonate Fuel Cells, MCFC) y de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) [9].

	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana Intercambio Protónico	Ácido fosfórico	Carbonato fundido	Óxidos metálicos sólidos
Temperatura (°C)	80	150 – 200	650	1000
Reformado	Externo	Externo	Externo / Interno	Externo / Interno
Oxidante	O <sub>2</sub> / Aire	O <sub>2</sub> / Aire	CO <sub>2</sub> / O <sub>2</sub> / Aire	O <sub>2</sub> / Aire
Eficiencia (sin cogeneración)	30 – 45%	40 – 45%	45 – 60%	45 – 60%
Eficiencia máxima (con cogeneración)	75%	85%	85%	85%
Rango de potencia	0,1 – 500 kW	5 – 200 kW	800 – 2.000 kW	2,5 – 100.000 kW
Aplicaciones del calor radiado	Calefacción o calentamiento de agua	Calefacción o calentamiento de agua	Vapor de alta presión	Agua caliente o vapor
Tiempo de arranque	segundos - minutos	1 – 4 horas	5 – 10 horas	30 – 50 minutos
Densidad de potencia (kW/m <sup>2</sup> )	3,0 – 7,0	1,0 – 2,5	1,0 – 3,0	2,0 – 20
Catalizador	Pt, Pt/Ru	Pt	Ni	Ni, Perovskitas

FIGURA 2. Aspectos relevantes de las celdas de combustible.

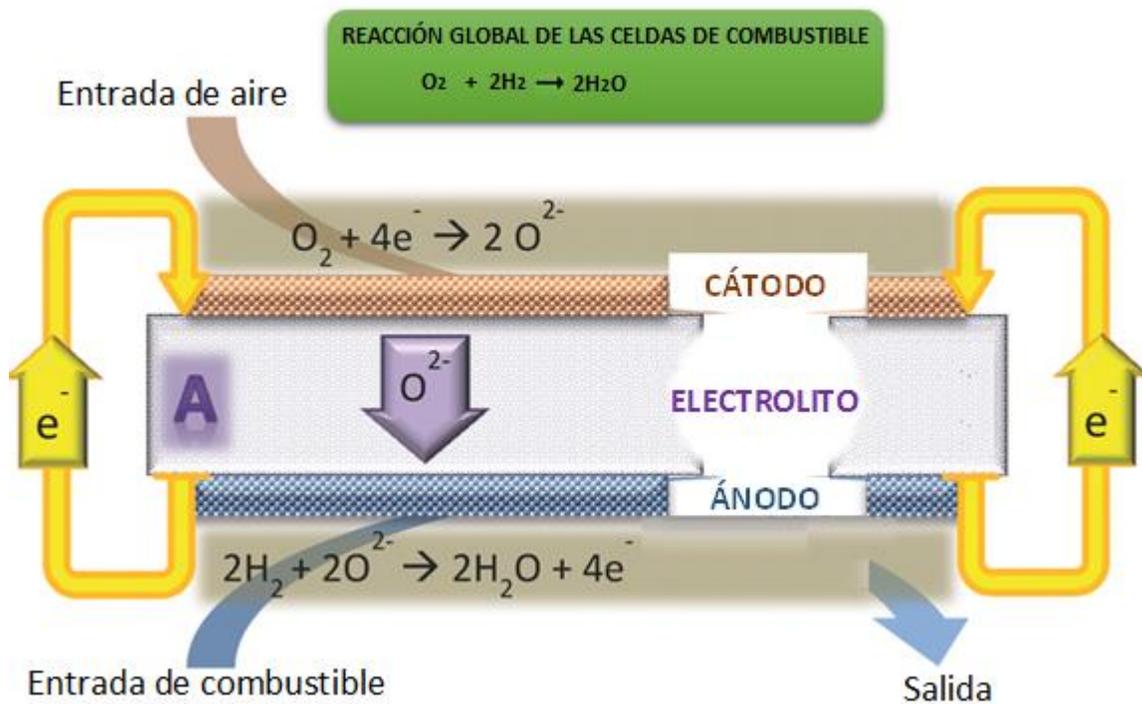
### Ventajas y desventajas de las celdas de combustible [8]

- ✓ Alcalina (AFC): tienen un buen rendimiento pero la dificultad es que son susceptibles a la contaminación con dióxido de carbono.
- ✓ Membrana polimérica (PEMFC): son buenas candidatas para aplicaciones en el transporte, como en sistemas estacionarios y dispositivos portátiles; la desventaja más importante es la baja tolerancia al monóxido de carbono que presentan los catalizadores que las forman, ya que se disminuye enormemente el rendimiento de la celda.
- ✓ Carbonato fundido (MFCF): su principal aplicación es en sistemas estacionarios de generación de potencia eléctrica y calor; la desventaja es la temperatura ya que a altas temperaturas, aumenta la corrosión y fallan los componentes de la celda.
- ✓ Ácido fosfórico (PAFC): tienen muy buen rendimiento, la desventaja es que utiliza líquidos fuertemente corrosivos.

- ✓ Óxido sólido (SOFC): son sistemas muy prometedores, operan a elevadas temperaturas lo que implica no utilizar metales nobles como catalizadores, reduciendo el costo, utiliza una diversidad de combustibles; una desventaja que presentan es que su arranque es lento y necesita abundante protección para evitar que el calor se escape y proteger el entorno.

### 2.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

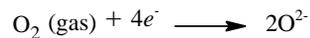
La operación de una celda de combustible de óxido sólido se ilustra en la figura 3. En ella se observa que la celda tiene electrodos (ánodo y cátodo) porosos, separados por un electrolito denso, que es un conductor iónico a las temperaturas de trabajo. La función del electrolito es el transporte de los 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.



**FIGURA 3.** Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido alimentada con hidrógeno.

### 2.3.1 Procesos que tienen lugar en las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

- ✓ Reducción del oxígeno molecular a iones óxidos en el cátodo, para este proceso se utiliza un flujo de aire o aire enriquecido con oxígeno, el cual es introducido al cátodo, este electrodo es el encargado de la activación del oxígeno gaseoso; en su superficie, es decir, donde se produce la reducción del oxígeno con 4 electrones procedentes del circuito de carga externo.



- ✓ El electrolito es el medio por donde son transportado los iones óxido. Los cuales 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.
- ✓ En el ánodo se lleva a cabo la reacción del combustible con los iones óxido, donde el hidrógeno molecular es oxidado a iones hidrógeno.



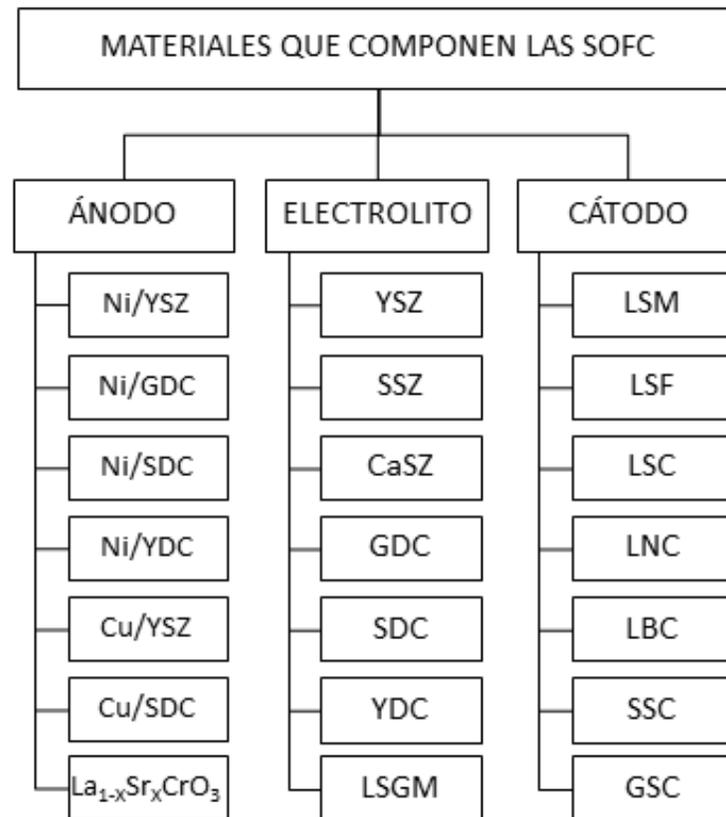
Si generalizamos la reacción química para el hidrógeno y el oxígeno en una celda de combustible obtenemos la siguiente ecuación química.



Los electrones libres de esta reacción son los generadores de corriente eléctrica, mediante el movimiento de estos en un circuito externo. Estas reacciones electroquímicas se generan en las interfases de cada electrodo [10].

## 2.4 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Existe una gran variedad de materiales que se utilizan en las SOFC, alguno de esos se muestran en la figura 4. Al inicio los electrolitos eran a base de circonio (dióxido de circonio,  $ZrO_2$ ) estabilizada con óxido de itrio (YSZ, "Yttria Stabilized Zirconia") con una estructura cristalina de fase cúbica, el porcentaje de dopante generalmente esta entre 8-10% molar de  $Y_2O_3$ , este composite tiene una gran ventaja ya que es muy estable químicamente y a altas temperaturas poseen muy buena conductividad iónica [11].



**Figura 4.** Taxonomía de los materiales que componen las SOFC. [12]

Las desventajas de los ánodos y electrolitos basados en YSZ es que necesitan una temperatura de trabajo alta aumentando así los costos operacionales, además la síntesis también necesita de altas temperaturas lo que conlleva al aumento de los costos de producción. La disminución de la temperatura de trabajo de las SOFCs conduce a que los materiales que las componen sean limitados, ya que disminuye la conductividad iónica del electrolito; y en consecuencia baja la efectividad de los electrodos. Para optimizar este tipo de celdas es necesario que los componentes cumplan con ciertos requisitos [13] los cuales se resumen brevemente a continuación:

- ✓ No deben reaccionar entre sí durante su operación (temperatura y presión parcial de oxígeno), ya que la eficiencia de la celda disminuiría por la posible formación de fases secundarias en las interfases, produciendo caídas óhmicas en la celda.
- ✓ La microestructura no debe cambiar en el tiempo, ni con la temperatura de trabajo, de lo contrario se produciría una variación de la efectividad de la celda durante su funcionamiento.
- ✓ Presentar coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar fisuras o grietas en los componentes.
- ✓ Es importante que los materiales que constituyen la celda tenga costos bajos.
- ✓ Utilizar rutas de síntesis en las que se obtengan las características necesarias de cada uno de los componentes de la celda como también una baja emisión de productos secundarios contaminantes, puesto que uno de los objetivos de este tipo de investigaciones es disminuir los contaminantes para no seguir afectando el equilibrio natural del planeta.

### **2.4.1 Electrolito**

El electrolito tiene la función de conducir los iones óxidos, permite la difusión de estos desde el cátodo hasta el ánodo, donde se realiza la oxidación electroquímica del combustible. Las condiciones de trabajo de las SOFC exigen una serie de requisitos, entre los cuales está, una elevada conductividad iónica [11]. Además durante el funcionamiento de la celda el electrolito no debe de reaccionar con los electrodos.

### **2.4.2 Cátodo**

En él ocurre la reducción del oxígeno, depende de la presión parcial del oxígeno, temperatura y características del electrodo. El uso de conductores iónicos como electrodos, ayuda a mejorar las áreas de reacción disminuyendo las pérdidas por polarización [13].

### **2.4.3 Ánodo**

En el ánodo se lleva a cabo la oxidación electroquímica del combustible (ecuación 2), generalmente se emplea hidrogeno, aunque puede utilizarse cualquier especie susceptible a la oxidación. El papel del ánodo en una SOFC es proporcionar al combustible los centros activos o frontera triple (Triple Phase Boundary, TPB) [8] necesarios para que la reacción electroquímica tenga lugar, como transportar los electrones desde los TPB hasta el circuito externo.

En un cermet (material compuesto por una matriz cerámica y partículas de un metal) es en la frontera triple donde se realiza la reacción del combustible, los iones oxido son proporcionados por el electrolito o por la matriz cerámica; son los que permiten la conducción iónica. La parte metálica del cermet es la encargada de la conducción de los electrones hacia el circuito externo, como se muestra en la figura 5 a. La diferencia entre un cermet y un conductor mixto, es que, el conductor mixto es un solo material que presenta conductividad iónica y electrónica (figura 5 b) pero en el cermet la fase cerámica se encarga de la conducción iónica y la metálica de la conducción electrónica.

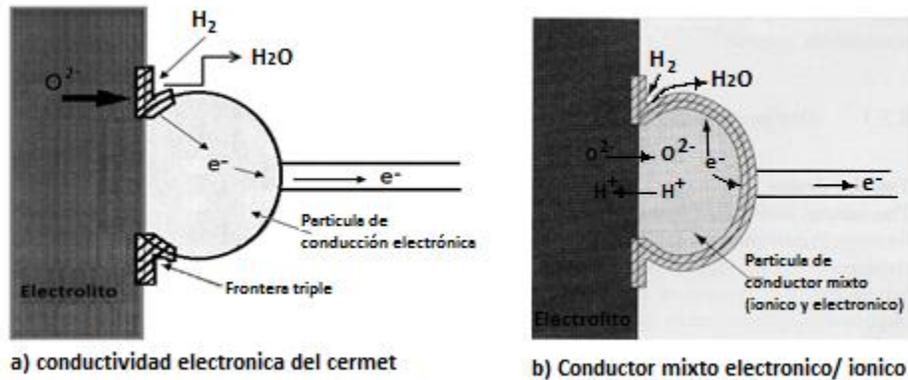


Figura 5. Límite de la fase triple en el ánodo de SOFC. [14]

### Requisitos necesarios para materiales anódicos

- ✓ Conductividad. Debe presentar una alta conductividad electrónica, en el rango de temperaturas y presiones parciales de trabajo, para minimizar las pérdidas óhmicas.

Una alta actividad catalítica para la oxidación del combustible. El ánodo tiene el papel de transportar los electrones al circuito externo, lo que refleja una alta conductividad eléctrica pero a la vez debe poseer conductividad iónica para transportar los iones óxido a la frontera triple.

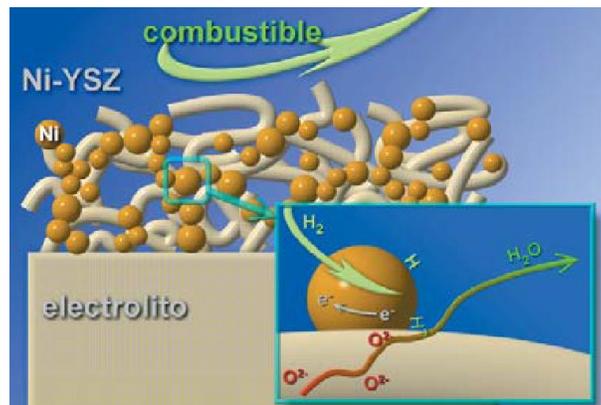
- ✓ Porosidad. El material empleado debe presentar una porosidad elevada, al menos comprendida entre 20-50% en volumen, para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de combustible a los sitios de reacción. Un coeficiente de expansión térmica similar al del electrolito y al de los demás elementos que constituyen la celda, para evitar tensiones que originen grietas durante el proceso de calentamiento o enfriamiento de la pila.

Estas características especiales del ánodo, reduce la lista de materiales que se pueden aplicar como ánodo, ya que no se pueden utilizar metales, como níquel, cobalto y metales nobles, por poseer valores de coeficientes de expansión térmica muy diferentes a los de los electrolitos normalmente utilizados en las SOFC.

Además a las altas temperaturas de trabajo del ánodo, los metales generarían conglomerados de las partículas lo que implicaría la disminución de las superficies de contacto, es decir, disminución del poder catalítico. Para una compatibilidad adecuada es necesario incorporar una matriz que impida el crecimiento de grano; esto se logra agregando un cerámico al ánodo, este vendría a evitar los aglomerados metálicos, debido a su estructura ya que forma una red tridimensional sobre la cual se dispersan las partículas metálicas, obteniendo también una distribución de forma continua. Así pues, el material más utilizado como ánodo es un cermet poroso de metal y cerámica.

La incorporación de un metal a la matriz cerámica permite obtener una conductibilidad electrónica suficiente así como un alto rendimiento [15].

Por las altas temperaturas de trabajo, los metales se limitan a níquel, cobalto y metales nobles. El metal más utilizado, por su alta actividad catalítica y por su bajo coste en comparación con otros metales como el Co, Pt y Pd, es el níquel, y como cerámico, la YSZ, formando por tanto cermets porosos de Ni/YSZ (figura 6). Estos materiales son estables químicamente bajo atmósferas reductoras y poseen un coeficiente de expansión térmica similar al del electrolito YSZ [8].



**Figura 6.** Estructura esquemática del cermet Ni-YSZ. [16]

En esta figura se puede apreciar cómo están distribuidas las partículas metálicas en la matriz cerámica y esta característica viene a beneficiar grandemente el control de la actividad catalítica del ánodo. Además se observa la importancia de la superficie de contacto pues es ahí donde se da la oxidación del hidrógeno molecular.

Así como se determina el metal a utilizar debido a sus propiedades y costos, también se tiene que analizar el cerámico más idóneo para una SOFC. Aunque la composición Ni/YSZ da resultados satisfactorios tiene la dificultad que los costos son muy elevados tanto de fabricación como de procesamiento, además las temperaturas de procesamiento y funcionamiento son elevadas las cuales rondan los 1000°C, estos son motivos suficientes para seguir investigando cual es el composite más adecuado. También se tienen que tomar en cuenta que la matriz cerámica debe ser la misma para el electrolito.

Otros materiales estudiados como ánodos en las SOFC es el (La, Sr) (Cr, Mn)O<sub>3</sub> propuestos por Scott Barnett y John Irvine, [10] los resultados de estos materiales son muy similares a los obtenidos en los cermets Ni-YSZ. La combinación de Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub>, es un material recientemente estudiado, el cual presenta una buena conductividad electrónica, resistencia al azufre y rendimientos apreciables, [16] pero la presencia de molibdeno podría plantear problemas de compatibilidad con los otros componentes de la celda.

Al investigar los componentes de las IT-SOFC, se determinó que los electrolitos con mejores propiedades son los electrolitos basados en cerio dopado, en especial los dopados con gadolinio, de composición Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>[2] (GDC), no olvidemos que el ánodo debe tener similar coeficiente de expansión térmica que el electrolito, así que utilizar la matriz cerámica del GDC proporciona las propiedades adecuadas para la utilización de este como ánodo, en una celda de combustible con electrolito de GDC. Pues la matriz cerámica juega un papel muy importante, y evita los aglomerados de las partículas de níquel durante el funcionamiento de la celda.

Al comparar los ánodos metálicos frente a los ánodos basados en níquel-GDC se encuentra la ventaja de que el composite GDC es capaz de impedir la deposición de carbono sobre los electrodos en atmósferas ricas en metano [17]. Las similitudes entre el electrolito GDC y el ánodo Ni/GDC mejora la compatibilidad termomecánica, puesto que los coeficientes de expansión térmica son muy similares entre sí, otra característica muy beneficiosa es la alta concentración de vacantes y la alta movilidad de los iones oxígeno en la red del conductor mixto lo que haría posible extender la reacción que se produce en los puntos triples (TPF) a toda la superficie del conductor [18].

La microestructura del material y el tamaño de grano de GDC y el Ni son variables de las que depende el comportamiento eléctrico del composite Ni-GDC, por lo que entre más pequeños sean esos granos de Ni y mejor distribuidos estén en la matriz de GDC, se obtendrá una mejor eficiencia del ánodo. El electrodo Ni-GDC puede presentar una conductividad electrónica suficiente y un alto rendimiento [19, 20].

## 2.5 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Al analizar las características que debe tener el ánodo, según la determinación bibliográfica se determinó que el cermet compuesto de cerio dopado con gadolinio y níquel (Ni-GDC), es el que se debe preparar por ser un material viable a las condiciones de trabajo que tenemos.

La preparación de los materiales que forman los ánodos de las celdas de combustible de óxido sólido tienen diversas rutas de síntesis desde procesos simples de vía química hasta la utilización de equipo adecuado para depositar películas delgadas.

El proceso de síntesis es vital para las propiedades de los materiales; por ello es importante controlar diversas variables y también seleccionar el método más adecuado para su síntesis, pues de este dependerán las características del ánodo; entre los procesos de síntesis más comunes tenemos:

### **2.5.1 Método de Co-precipitación**

Es un proceso muy simple que parte de una disolución acuosa que contiene los precursores de los cationes deseados, los que se precipitan con hidróxido de amonio, para lograr una precipitación completa, se tiene que tener un control muy riguroso del pH. Los polvos obtenidos por este método son muy densos, propiedad necesaria para el electrolito pero para los electrodos es necesaria la obtención de polvos de alta porosidad. [8]

### **2.5.2 Método de Pechini o de citratos**

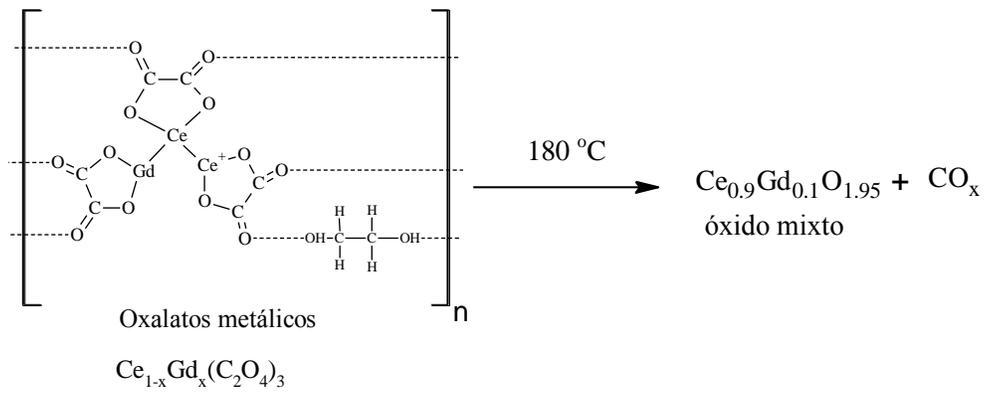
Consiste en la reacción entre un precursor metálico soluble en agua tipo alcóxidos, óxidos hidratados o carbonatos, y el ácido cítrico. Se da una reacción de poliesterificado en caliente con etilenglicol y ácido cítrico, el cual se lleva a descomposición térmica obteniéndose polvos muy finos. La desventaja de este método son los productos secundarios ya que genera una gran cantidad de materia orgánica. Debido a esta desventaja han surgido modificaciones a este método [15].

### **2.5.3 Método de soluciones de complejos Polimerizables**

Es una modificación al método de Pechini, se basa en una reacción a partir de soluciones acuosas de los precursores, se utiliza etilenglicol y ácido nítrico al 65% para realizar una reacción de poliesterificación, y posterior auto-ignición de una resina resultante, este método tiene las ventajas de que genera menor cantidad de materia orgánica durante el proceso, además genera polvos precursores con porosidad adecuada. En este método hay dos vías posibles de mecanismos de reacción para obtener los óxidos metálicos mixtos [8], en uno se forman oxalatos y en el otro formiatos.

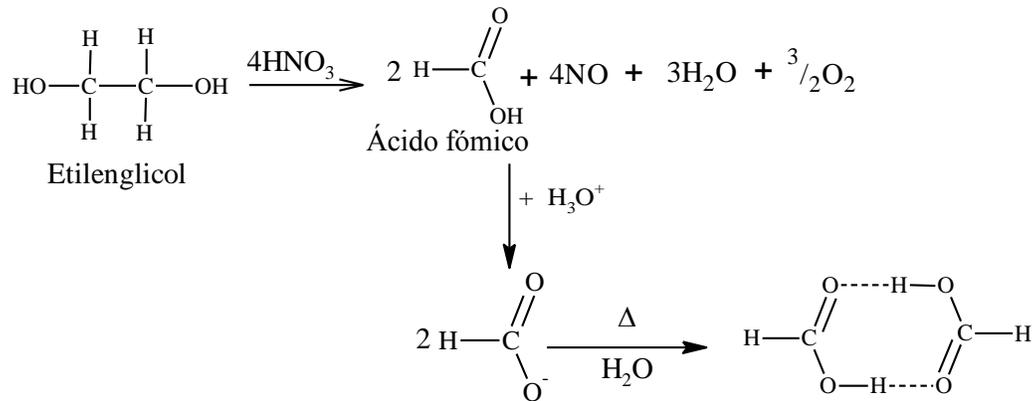


#### 4. Despolimerización y descomposición de quelatos

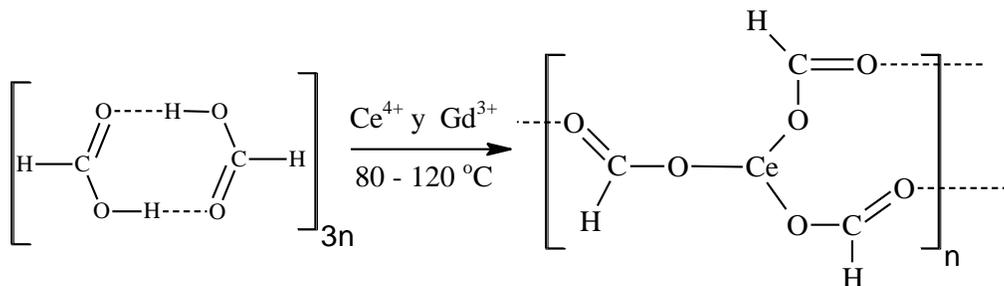


#### MECANISMO VÍA FORMIATOS

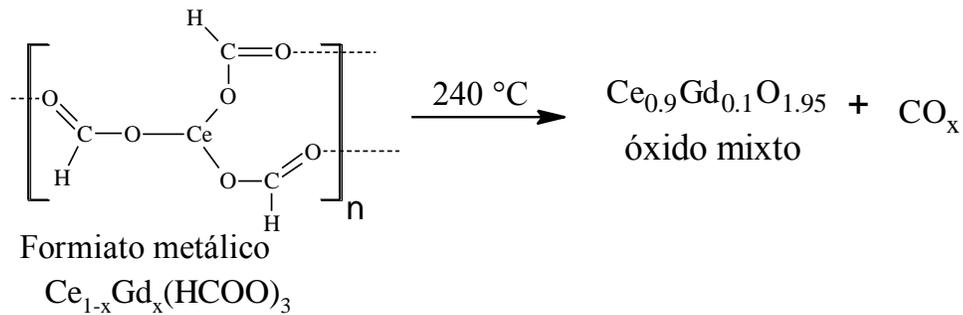
##### 1. Oxidación parcial del etilenglicol y dimerización del ácido fórmico.



##### 2. Formación y Polimerización de complejos quelatos.



### 3. Despolimerización y descomposición de quelatos.



En ambos mecanismos de reacción el etilenglicol es parcialmente oxidado a ácidos carboxílicos (ácido fórmico para el mecanismo de formiatos y ácido oxálico para el mecanismo de los oxalatos), los que tienen la función de ser agente quelante. Después de este proceso aumentar la temperatura produce una descomposición de los polímeros resultando un óxido mixto de cerio y gadolinio ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ) el cual constituye la estructura cerámica. La otra fase del cermet es el óxido de níquel el cual se obtiene según la siguiente reacción.

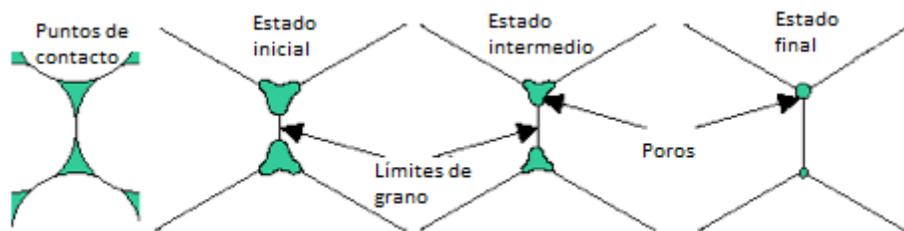


El óxido de níquel obtenido es independiente del óxido mixto por lo que no hay ninguna interacción. [21] Esto se debe a que el cerio dopado con gadolinio presenta una estructura cristalina tipo fluorita (GDC) que no interviene con la fase cristalina del níquel, debido a la diferencia existente entre los radios iónicos que son:  $\text{Ni}^{2+}$  de 0.69,  $\text{Ce}^{4+}$  de 0.92 y  $\text{Gd}^{3+}$  0.94 Å.

### 2.6 SINTERIZACIÓN

La sinterización permite el acercamiento de las partículas cuando se activan por los procesos de difusión a alta temperatura. A escala microscópica esta unión ocurre por la formación de cuellos cohesivos en la zona de contacto entre partículas, que van creciendo. [22]

La sinterización puede dividirse en varios estados o etapas. Considerando un modelo básico de sinterización basado en partículas esféricas este proceso se puede describir como lo muestra la figura número 7, la cual contempla tres etapas:



**Figura 7.** Diagrama esquemático del cambio de la estructura de poros durante la sinterización. [22]

- ✓ Estado inicial, produce los contactos entre partículas y comienza el crecimiento de los cuellos (en este estado se empieza a formar los límites de grano entre partículas y los compactos no han sufrido aún contracciones importantes).
- ✓ Estado intermedio. Involucra el aislamiento de los canales, y aparece porosidad cerrada y el material empieza a densificar de manera importante.
- ✓ Estado final, los poros se esferoidizan y su tamaño disminuye.

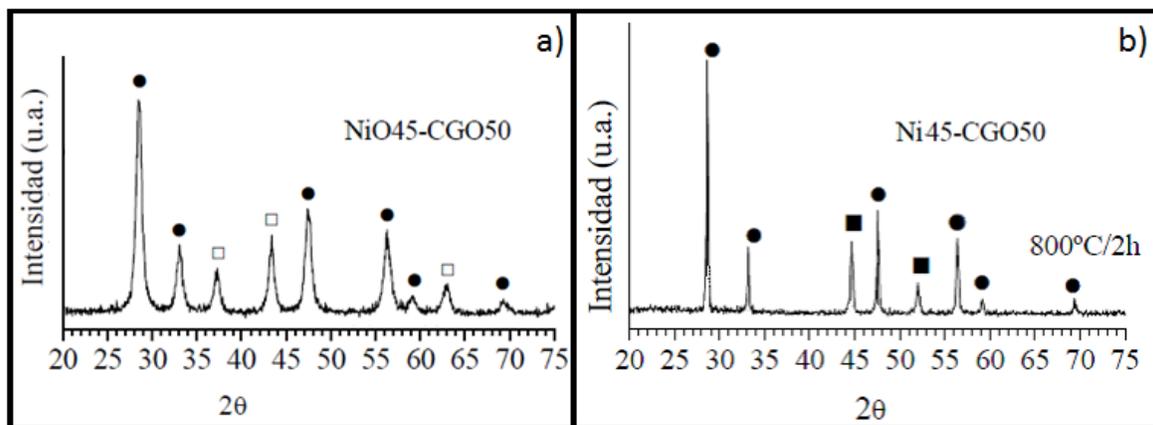
## 2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.7.1 Difracción de rayos x (DRX)

La difracción de rayos x es una técnica versátil, no-destruktiva y analítica para la determinación de fases, estructura, textura y tensiones; que pudieran estar presentes en materiales sólidos. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. [23]

Funcionamiento: La condición para que exista difracción de un haz de rayos X en un cristal, está dada por la ley de Bragg. Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal, determinan la intensidad del haz difractado. La potencia dispersora de un átomo para la difracción x depende del número de electrones que posee. Así la posición de los haces difractados por la celda unidad depende únicamente del tamaño y la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda de la radiación incidente. [24]

La figura 8 muestra dos difractogramas de polvos con composición del 45% de NiO y 55% de GDC sometidos a calcinación (figura 8 a), sinterizados y reducido el óxido de níquel (figura 8 b), en ambos se observan picos de difracción característicos de la fluorita GDC, los picos correspondientes al NiO y al níquel metálico. [8]



**Figura 8.** Difractogramas DRX a) polvos calcinados a 800°C durante 60 min, b) polvos sinterizados y reducidos. (●) Fase CGO, (□) fase NiO y (■) fase Ni. [2]

La técnica de difracción de rayos x es importante en el desarrollo de esta investigación, ya que es fundamental para conocer la densidad teórica del material sintetizado la cual se obtiene con la ecuación 1.

$$\rho_T = \frac{Z \times M}{N \times V_{\text{celda unitaria}}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde Z es el número de unidades atómicas por celda unidad, M es la masa molecular de la muestra en análisis, N es el número de Avogadro, V el volumen de la celda unitaria.

### Tamaño del cristal

La determinación del tamaño de cristal en un difractograma se obtiene con la ecuación de Scherrer, en la cual la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra, el tamaño promedio de cristal se calcula empleando la fórmula de Scherrer:

$$T = \frac{C \times \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde C es una constante con valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda del equipo, B es el ancho medio del pico más alto a la mitad de su altura,  $\theta$  es el ángulo al que aparece el pico de difracción [25].

### Ecuación para calcular el parámetro de red

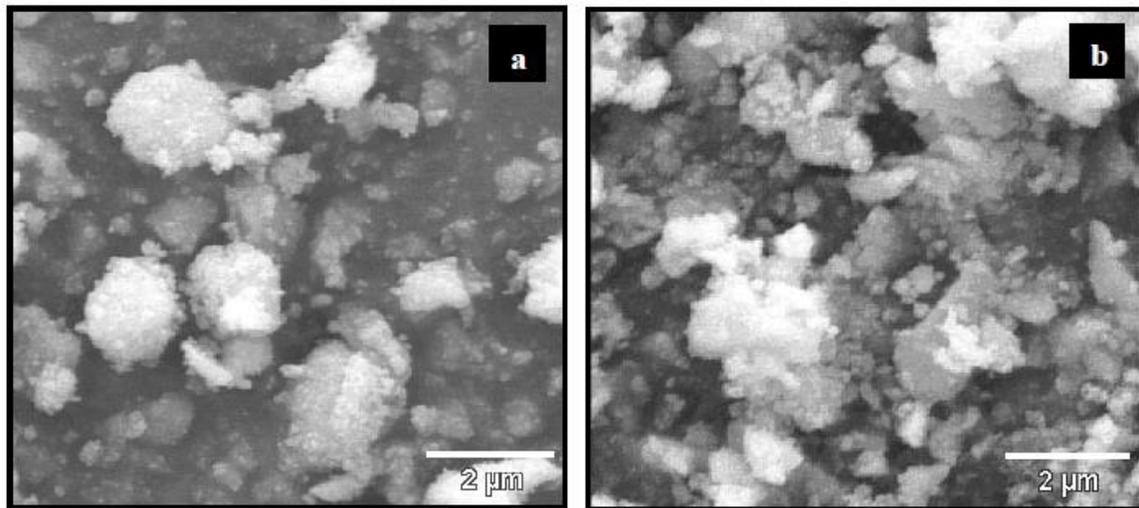
$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 k^2 l^2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde “a” es el parámetro de red,  $d_{hkl}$  es el espaciamiento interplanar, h, k, l es la representación de los planos de difracción [25].

### 2.7.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas características. Las principales utilidades de MEB es la alta resolución, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. En un MEB la superficie del sólido se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia se produce en la superficie diferentes tipos de señales. [23]

Fundamento: la MEB hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que se realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. [23]



**Figura 9.** Micrografías obtenidas por MEB del polvo calcinado a 800°C durante 60 min (a) NiO50-CGO50 y (b) NiO40-CGO60. [2]

En la figura 9 se tiene la referencia de micrografías de polvos de óxido de níquel y cerio dopado con gadolinio, calcinados a 800°C en las cuales se observa unos aglomerados esféricos y blandos. [8]

### 2.7.3 Densidad aparente

La densidad aparente es una medida del rendimiento de ocupación del volumen disponible por los polvos del material, lo que significa que estará afectada por variables geométricas. Así pues es evidente que la densidad aparente es una función de las características geométricas del polvo, que esencialmente es definido por:

- a) La forma del grano
- b) Tamaño del grano

- ✓ Influencia de la forma del grano: para tamaños homogéneos de partículas, la máxima densidad aparente se consigue con formas de mayor simetría, esféricas, siendo ésta independiente del tamaño.
- ✓ Influencia de la distribución de tamaño de grano: la densidad aparente puede incrementarse por la adición de tamaños grandes de determinadas proporciones de partículas pequeñas, con la condición de que la dimensión de estas sea inferior a la de los huecos que se observan en el empaquetamiento de las grandes.

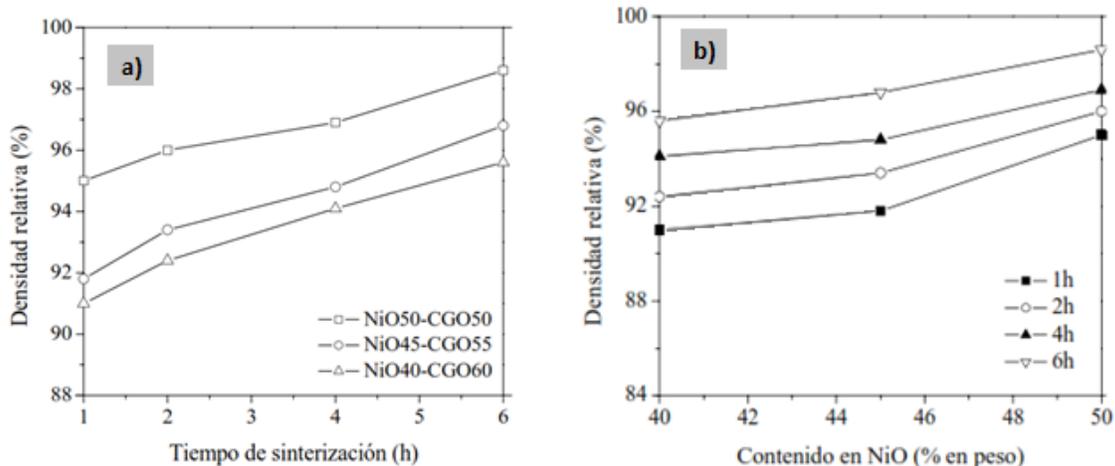
La densidad aparente de los compactos en verde (material sintetizados sin tratamiento térmico), se calculó a partir de las dimensiones geométricas de la muestra. Se supone que las muestras son como cilindros, la densidad en verde viene dada mediante la ecuación 4.

$$\rho_{verde} = \frac{m}{\pi r^2 \cdot h} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $m$  es la masa de la muestra,  $r$  es el radio de la muestra y  $h$  su altura. La densidad aparente de los compactos sinterizados ( $\rho$ ), se determina mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua destilada. La expresión de la densidad aparente viene dada por:

$$\rho = \rho_{agua} \frac{m_{aire}}{m_{saturado} - m_{agua}} \quad \text{Ecuación 5}$$

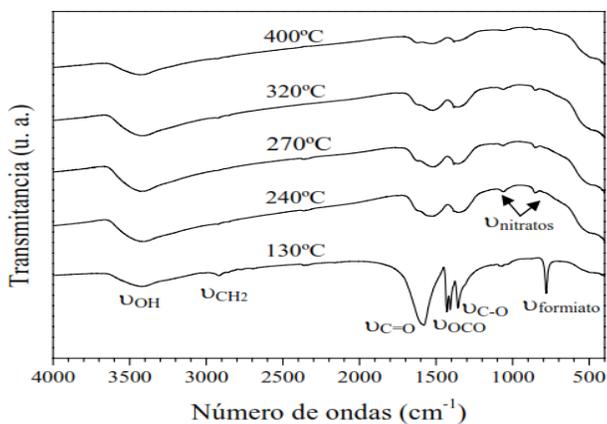
El comportamiento de la densidad del óxido mixto frente al proceso de densificación varía en el sentido que a mayor tiempo de sinterización el porcentaje de la densidad relativa aumenta (figura 10 a). El comportamiento de diferentes composiciones de óxido de níquel tiene igual tendencia (figura 10 b).



**Figura 10 a)** Densidad relativa de los composites sinterizados a 1350°C en función del tiempo de sinterización. **b)** Densidad relativa de los composites sinterizados a 1350°C en función del contenido en peso de NiO. [8]

#### 2.7.4 Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier

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. En el método de soluciones de complejos poliméricos es necesaria esta técnica para determinar residuos de materia orgánica, en la figura 11, se observan las bandas características a la materia orgánica formada durante el procesamiento, que con el proceso de calcinación se descomponen.



**Figura 11.** Espectros infrarrojos de diferentes soluciones precursoras. [8]

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.

### 2.7.5 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una magnitud que caracteriza a cada material, se puede determinar conociendo la resistividad del material.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación 6}$$

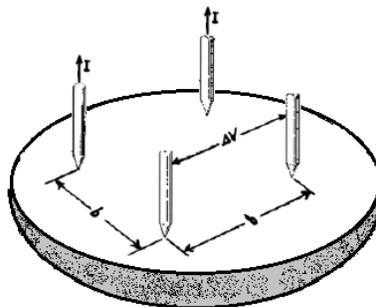
Para un conductor electrónico puro, con una geometría determinada, la resistencia eléctrica se puede calcular mediante la ley de ohm.

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde I es la corriente a través del conductor en unidades de amperios, V es la diferencia de potencial medida a través del conductor en unidades de voltios, y R es la resistencia del conductor en unidades de ohmios

Sin embargo, para un conductor mixto o iónico, este método de dos contactos no se puede utilizar; ya que al aplicar un potencial constante los iones óxidos se mueven hacia el positivo y las vacantes a la parte negativa, lo cual provoca que a la resistencia del material se sume una resistencia de polarización. Debido a esto se recurre a otras técnicas como la espectroscopia de impedancia compleja o el método de Van Der Pauw.

Método de Van der Pauw: este método consiste en hacer pasar a través de un material, conductor o semiconductor de superficie plana y limpia, una corriente eléctrica entre dos puntos equidistantes, y medir entre otros dos puntos equidistantes el potencial fluctuante, el cual es directamente proporcional a la resistividad del material bajo estudio, la geometría y el espesor de la muestra son de vital importancia en la medida (figura 12). Este método ha sido implementado en la medición de la resistividad de materiales a diferentes temperaturas y atmósferas de trabajo. Su uso es particularmente interesante en materiales de electrodo para pilas de combustible, puesto que es imprescindible evaluar su capacidad como colector de corriente en atmósfera reductora (ánodo) o atmósfera oxidante (cátodo). Al ser un método no destructivo permite evaluar la conductividad de dichos electrodos con la microestructura que presentarán en el dispositivo final. Esto es de gran relevancia pues las propiedades de conducción generalmente dependen de la porosidad y superficie específica que poseen las muestras. [26, 27]



**Figura 12.** Representación esquemática del método de las cuatro puntas, en dos puntos entra el voltaje y en los otros dos sale corriente.

### III. METODOLOGÍA

En esta etapa se realizó un estudio retrospectivo de los diferentes tipos de celdas de combustible, sus ventajas y desventajas desde un punto de vista económico y ecológico, con el objeto de conocer los diferentes métodos de síntesis y los diversos métodos de caracterización; para tomar la decisión de los materiales de partida y porque se elige el níquel como metal y el cerio dopado con gadolinio como material anódico. A la vez, determinar los porcentajes del óxido de níquel y de la matriz cerámica, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 1.** Porcentajes de óxido a estudiar y las cantidades adecuadas de los precursores

Composición	% en masa de NiO	Masa de Nitrato de níquel hexahidratado	% en masa de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	Masa de Nitrato de cerio hexahidratado	Masa de Nitrato de gadolinio hexahidratado
NiO45-GDC55	45	8.7570g	55	5.9675g	0.7172g
NiO50-GDC50	50	9.7300g	50	5.4482g	0.6520g
NiO55-GDC45	55	10.7030g	45	4.9034g	0.5868g

Además se presentan las masas de los precursores que se utilizaron en cada una de las composiciones de óxido de níquel y cerio dopado con gadolinio.

### 3.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE NÍQUEL-CERIO DOPADO CON GADOLINIO

El proceso experimental se inició con la optimización de los parámetros de procesamiento, tiempo de calentamiento, temperatura y velocidad de agitación. Después se realizó la síntesis de óxido de níquel y cerio dopado con gadolinio (NiO-GDC) iniciando con la proporción del 45 por ciento hasta obtener las muestras del 55% de óxido de níquel.

Se disolvieron las cantidades establecidas en la tabla 1 de nitrato de cerio, gadolinio y níquel hexahidratado y se homogenizaron por medio de agitación, después se adicionó 4 ml de etilenglicol y 10 ml ácido nítrico al 65% y se calentó a una temperatura de 80°C hasta evaporación y se aumentó la temperatura a 120°C por 4 horas. Después se calentó en un rango de temperatura de 250 - 350°C para obtener la resina; luego se dejó en calentamiento a 300°C durante dos horas. Los polvos se trituraron en un mortero de ágata y se tamizaron en una malla de 53 micrómetros. Este procedimiento se realizó para las diferentes relaciones de óxido de níquel.

#### **3.1.1 Caracterización con espectroscopia infrarroja de las resinas y polvos calcinados.**

Las muestras obtenidas, se caracterizaron con espectroscopia infrarroja, según el siguiente procedimiento:

Se pesó 0.1 g de bromuro de potasio y 0.03 g de la muestra. Luego se mezclaron en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea. Una parte de la mezcla se colocó en el portamuestra y se llevó a la prensa (manual) y se aplicó una presión hasta obtener una pastilla. Para las muestras restantes se realizó el mismo procedimiento.

### 3.1.2 Calcinación de los polvos



Luego del proceso de tamizado de las muestras obtenidas, los polvos se calcinaron a una temperatura de 800°C durante una hora, con una rampa de calentamiento de 5 grados por minuto. Los polvos calcinados se molieron en etanol durante dos horas en un molino de atricción. Después de la evaporación del etanol a una temperatura de 80°C, se tamizaron los polvos calcinados en un tamiz de 63 micrometros. Se realizó el mismo procedimiento para la obtención de los polvos con las cantidades de 45, 50, 55 por ciento en masa de óxido de níquel.

### 3.1.3 Caracterización con difracción de rayos X de las muestras calcinadas.

Se caracterizaron las muestras obtenidas por DRX, con este análisis se identificó la fase cristalina. El procedimiento consistió en colocar polvos de NiO45-GDC55 en el portamuestra, llevar al equipo y obtener el difractograma. Se repitió el procedimiento para las muestras que contenían 50 y 55 por ciento de óxido de níquel.



### 3.1.4 Caracterización con microscopia electrónica de barrido de las muestras calcinadas.



Para determinar la morfología del cermet a obtener fue necesario conocer el tamaño de grano y el tipo de aglomerados, es por ello que se aplicó este método de análisis; el cual consiste en recubrir las muestras con una capa de oro y posteriormente se realizó la lectura en el microscopio. Obteniendo diferentes micrografías de las muestras.

### 3.1.5 Densificación de las muestras

Para obtener la temperatura óptima de sinterización se analizó el comportamiento de las muestras después de ser sometidas a diferentes temperaturas hasta que la muestra no presente cambios significativos de densidad aparente.

Para los polvos calcinados, molidos y tamizados, se formaron pastillas en forma de cilindros, a los que se le determinó la densidad inicial, utilizando la ecuación 8.

$$\rho_{verde} = \frac{m}{\pi r^2 \cdot h} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $m$  es la masa de la muestra,  $r$  es el radio de la muestra y  $h$  su altura.

Después se sometieron a calentamiento de 800°C por una hora con velocidad de calentamiento de 5°C/min midiendo el diámetro, la altura y la masa de las muestras después del proceso de calentamiento; para determinar la nueva densidad. Este procedimiento se repitió varias veces aumentando cada vez la temperatura en 100 grados hasta una temperatura de 1400°C.

### 3.2 SINTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE NÍQUEL-CERIO DOPADO CON GADOLINIO

Luego de optimizada la temperatura y el tiempo de densificación se prosiguió a sinterizar las muestras obtenidas en las proporciones dadas en la tabla número 1.

Las muestras se sometieron a una temperatura de sinterización de 1350°C durante una hora con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto y con 10 minutos de reposo cada 200°C.

### 3.3 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE NÍQUEL A NÍQUEL METÁLICO EN LA MATRIZ CERÁMICA GDC.

En esta etapa de la investigación se tuvo dificultad en el laboratorio de investigación de la Escuela de Química para llevar a cabo la reducción, pues no se contaba con las medidas de seguridad necesarias para la instalación de sistema de gases al horno tubular MTI.

Es por ello que hubo necesidad de enviar las muestras a otro laboratorio (laboratorio del instituto de nanomateriales, INT, Alemania) para la realización de la reducción de óxido de níquel a níquel metálico; siguiendo el siguiente procedimiento.

Las muestras se colocaron en el portamuestra y se introdujeron en el horno. Se cerró herméticamente y se inició el calentamiento con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto y una mezcla de gases de 5% hidrogeno molecular y 95% de nitrógeno molecular.

El calentamiento se llevó hasta los 700°C durante dos horas. Este procedimiento se repitió para las muestras obtenidas en el cuadro número 1.

#### **3.3.1 Determinación de la conductividad eléctrica del cermet níquel-cerio dopado con gadolinio (Ni-GDC)**

Posterior a la reducción del óxido de níquel a níquel metálico se realizó la técnica de las 4 puntas según lo detallado a continuación.

Las muestras se pusieron en contacto con las cuatro puntas, dos puntas en paralelo para inyectar variaciones de voltaje y las otras dos para medir corriente en diferentes configuraciones. Se varió el voltaje en 0.001 para obtener diferentes mediciones de corriente. Se grafican los resultados colocando corriente versus voltaje. Luego de hacer los ajustes correspondientes, se determina la pendiente de la curva de ajuste la cual equivale a la resistencia de la muestra a temperatura ambiente. El mismo procedimiento se realizó a todas las muestras obtenidas.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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 contenido en la matriz cerámica estudiada, los cuales se muestran en la tabla 2.

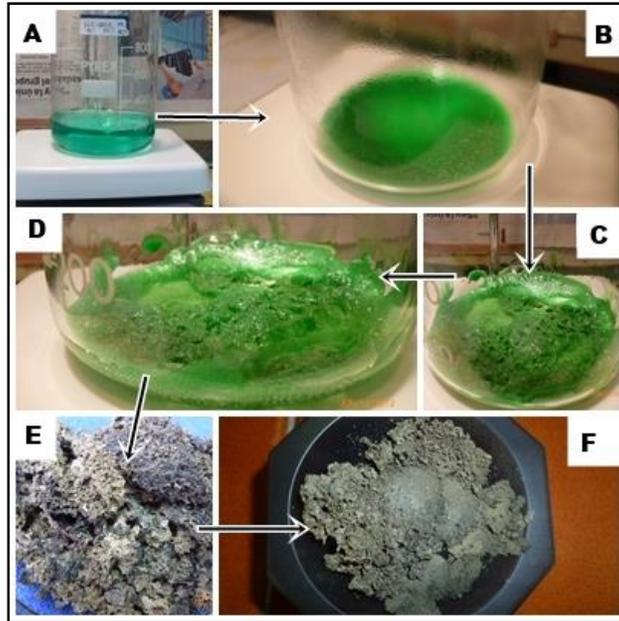
**Tabla 2.** Porcentaje en masa de óxido de níquel contenido en las muestras.

Composición	% en masa de NiO	% en masa de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$
NiO45-GDC55	45	55
NiO50-GDC50	50	50
NiO55-GDC45	55	45

### 4.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE NÍQUEL-CERIO DOPADO CON GADOLINIO.

Para la síntesis del óxido de níquel y cerio dopado con gadolinio se optimizaron las condiciones de temperatura, velocidad de agitación y tiempo de calentamiento. Para establecer las condiciones se realizaron varias pruebas hasta obtener los polvos adecuados.

En la figura 13 A, se observa que la mezcla de los cationes precursores fue homogénea de color verde. Cuando se calentó a una temperatura de 80°C con agitación durante 14 horas, se disminuyó el volumen de la solución intensificándose el color verde de la solución (figura 13 B).

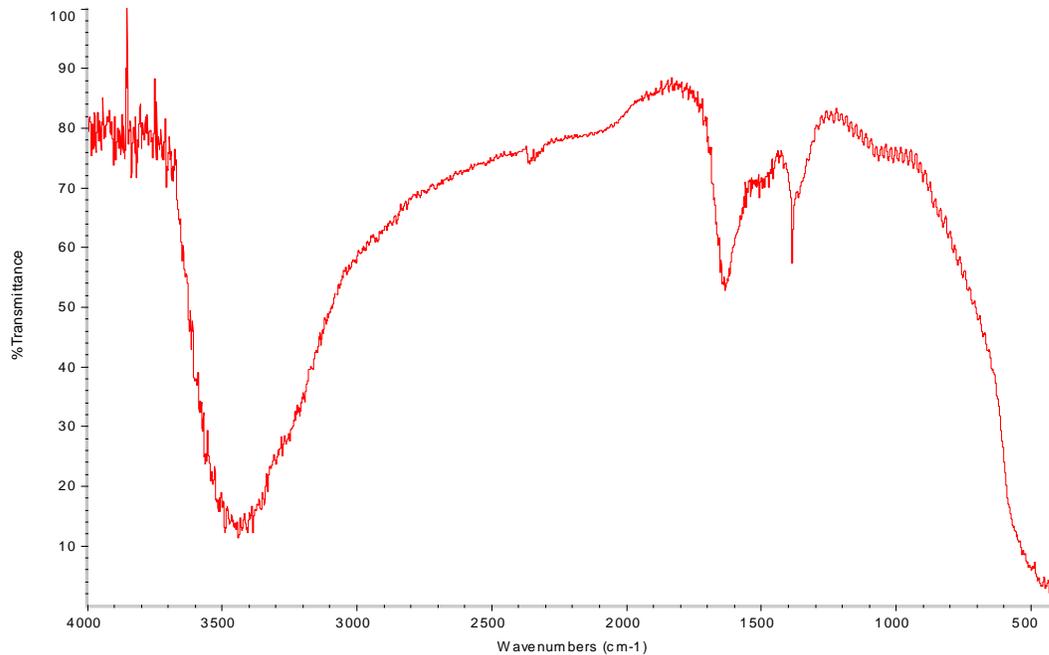


**Figura 13. A)** Solución de los cationes precursores. **B)** Disminución de volumen de la solución e intensificación del color. **C y D)** Resina pastosa. **E)** Resina obtenida después de la autocombustión. **F)** Polvos precursores triturados.

Luego de evaporarse la mayor parte del líquido se forma una resina con consistencia pastosa (figura 13 D y C) y pegajosa dificultando la agitación. En este momento se aumentó la temperatura cinco grados por minuto hasta una temperatura de aproximadamente 120°C, desprendiendo gases de color marrón y blancos; A esta temperatura la resina auto-combustionó, obteniéndose una resina porosa y voluminosa de color gris como se observa en la figura 13, la cual se dejó secar aproximadamente dos horas a 300°C. El cambio de color de la resina de verde a gris se debió a la formación del óxido de níquel. Posteriormente se trituró en un mortero de ágata y se tamizó en un tamiz de 53 micrómetros.

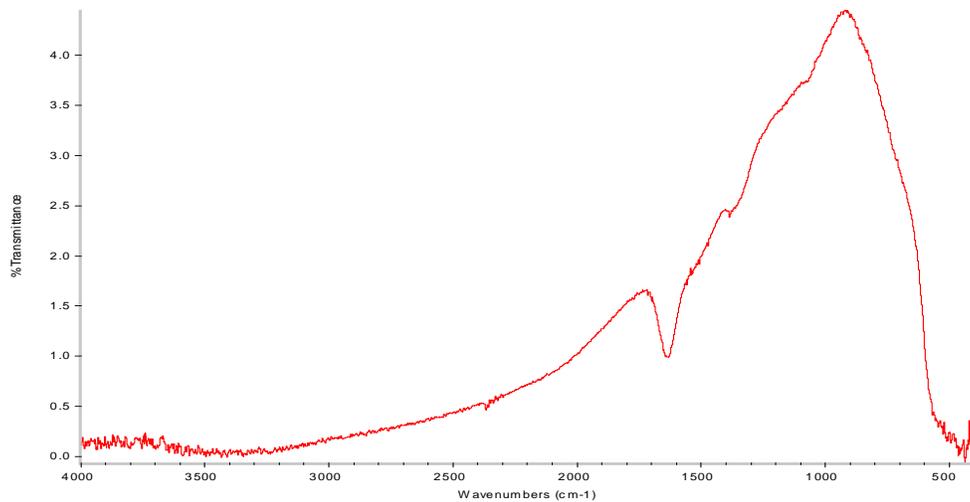
Se realizó el mismo procedimiento para la obtención de los polvos con las cantidades de 50, 55 por ciento en masa de óxido de níquel.

#### 4.2 CARACTERIZACIÓN CON ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS POLVOS DE ÓXIDO DE NÍQUEL -CERIO DOPADO CON GADOLINIO.



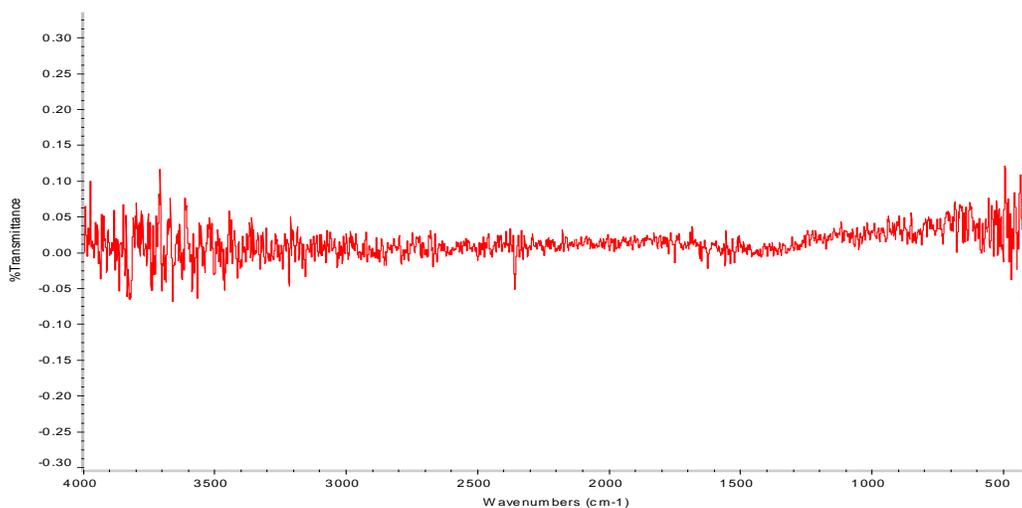
**Figura 14.** Espectro IR de polvos sin calcinar de NiO 45 – GDC 55 secados a 300°C durante 2 horas.

El objetivo del análisis con espectroscopia infrarroja fue determinar la existencia de materia orgánica proveniente de los residuos de oxalato u formiatos formados durante la síntesis de los polvos. En la figura 14 se puede observar una banda ancha de absorción cerca de los 3450 cm<sup>-1</sup>, corresponde a la vibración de tensión de los grupos hidroxilos de los puentes de hidrógeno. Otra banda menos ancha observada a los 1600 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la vibración de tensión de grupo carboxilo. Además una banda localizada a 1400 cm<sup>-1</sup>, asociada a vibraciones de tensión del enlace carbono oxígeno.



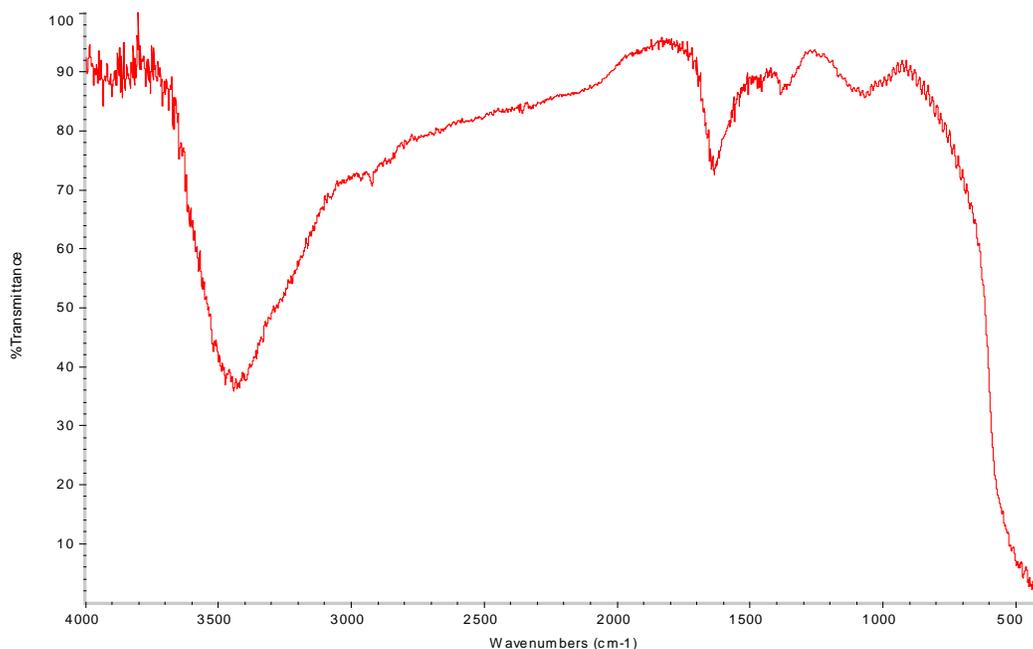
**Figura 15.** Espectro IR de polvos de NiO 45 – GDC 55 calcinados a 800 durante 1 horas

El espectro mostrado en la figura 15 muestra a los  $1600\text{ cm}^{-1}$  la existencia de una señal correspondiente a la vibración de tensión de grupo carboxilo. Comienza a aparecer una señal a los  $500\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia del enlace oxígeno- metal. Esto muestra que si bien no se ha eliminado completamente la materia orgánica, se ha disminuido enormemente, con lo que, se puede esperar que con la sinterización desaparezca por completo.



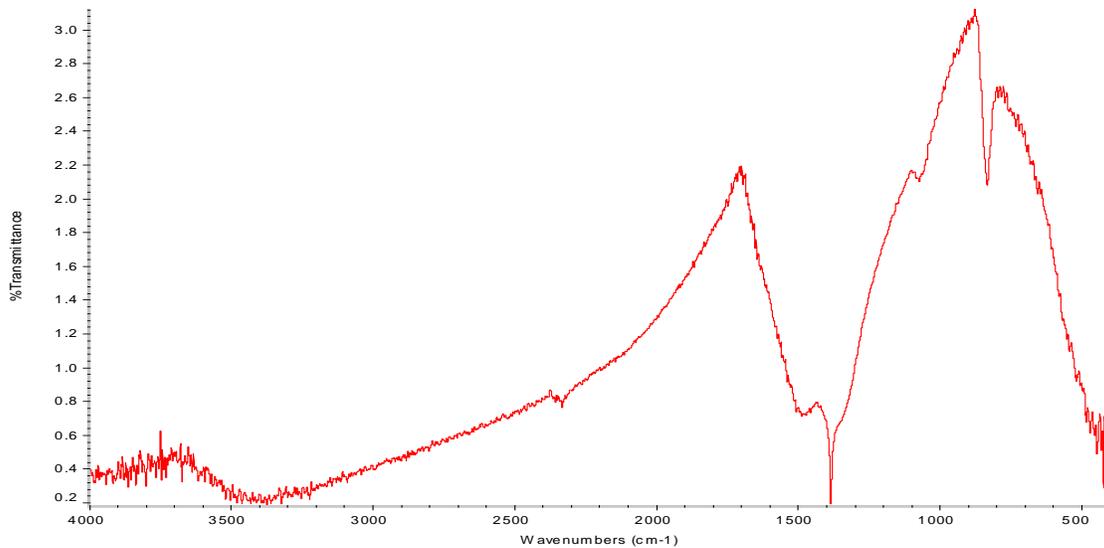
**Figura 16.** Espectro IR de polvos sin calcar de NiO 50 – GDC 50 secados a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas.

En el espectro de IR de la figura 16 se observa que no hay presencia de señales por lo que en el material sintetizado hubo una excelente auto combustión, no dejando residuos de materia orgánica.



**Figura 17.** Espectro IR de polvos sin calcinar de NiO55-GDC45 secados a 300° C durante 2 horas

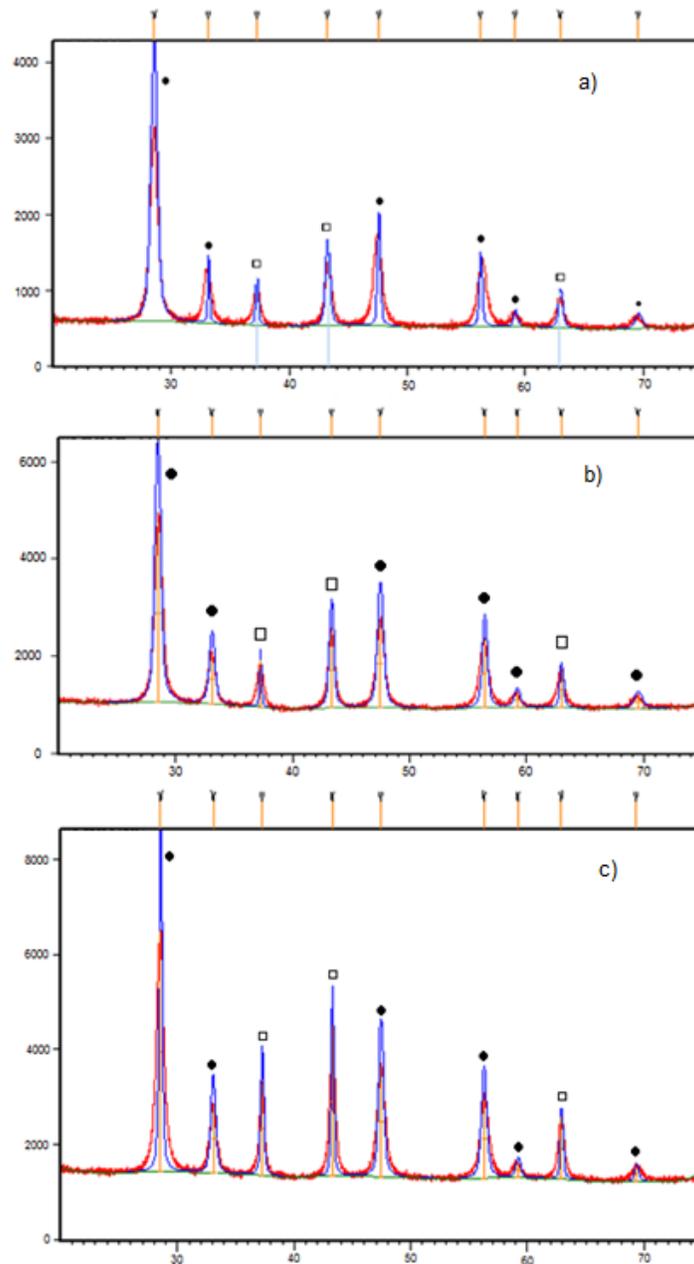
El espectro de la figura 17 muestra una banda ancha de absorción situada cerca de los 1400 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a vibraciones de tensión del enlace carbono oxígeno. A los 700 cm<sup>-1</sup> se tiene presencia de una banda fina un poco pronunciado que indica la presencia de iones formiato u oxalato y finalmente comienzan a aparecer bandas cerca de los 500 cm<sup>-1</sup>, que caracteriza la presencia de enlaces oxígeno - metal.



**Figura 18.** Espectro IR de polvos de NiO55-GDC45 calcinados a 800°C durante 1 hora.

En el espectro IR de la figura 18 se puede analizar que a 3450  $\text{cm}^{-1}$  hay una banda ancha correspondiente a la vibración de tensión de grupos hidroxilos provenientes de puentes de hidrogeno, por lo que la muestra pudo haber tomado humedad del ambiente. Al comparar el espectro de los polvos calcinados y sin calcinar se observa que la intensidad del pico que corresponde a vibraciones de tensión del enlace carbono oxígeno ha disminuido, pero aún existe la presencia de grupos carboxilos por lo que el tiempo o la temperatura de calcinación no fue lo suficiente para eliminar por completo la materia orgánica. Es decir que el proceso de calcinación a 800°C durante 1 hora no es el óptimo por lo que se debe modificar el tiempo de calcinación.

#### 4.3 CARACTERIZACIÓN CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL ÓXIDO DE NÍQUEL Y CERIO DOPADO CON GADOLINIO.



**Figura 19.** Polvos calcinados a 800°C durante 1 hora. a) NiO45-GDC55, b) NiO50-GDC50 y c) NiO55-GDC45. (•) Fase CGO, (□) fase NiO

En el difractograma de la figura 19 a) se calculó un parámetro de red de 5.4214 angstroms para la fase cristalina correspondiente al cerio dopado con gadolinio; valor calculado por medio de la ecuación número 3. Se tiene un tamaño de cristal de 2.2715 Å calculado con la ecuación 2 y una densidad teórica de 7.2162g/cm<sup>3</sup>.

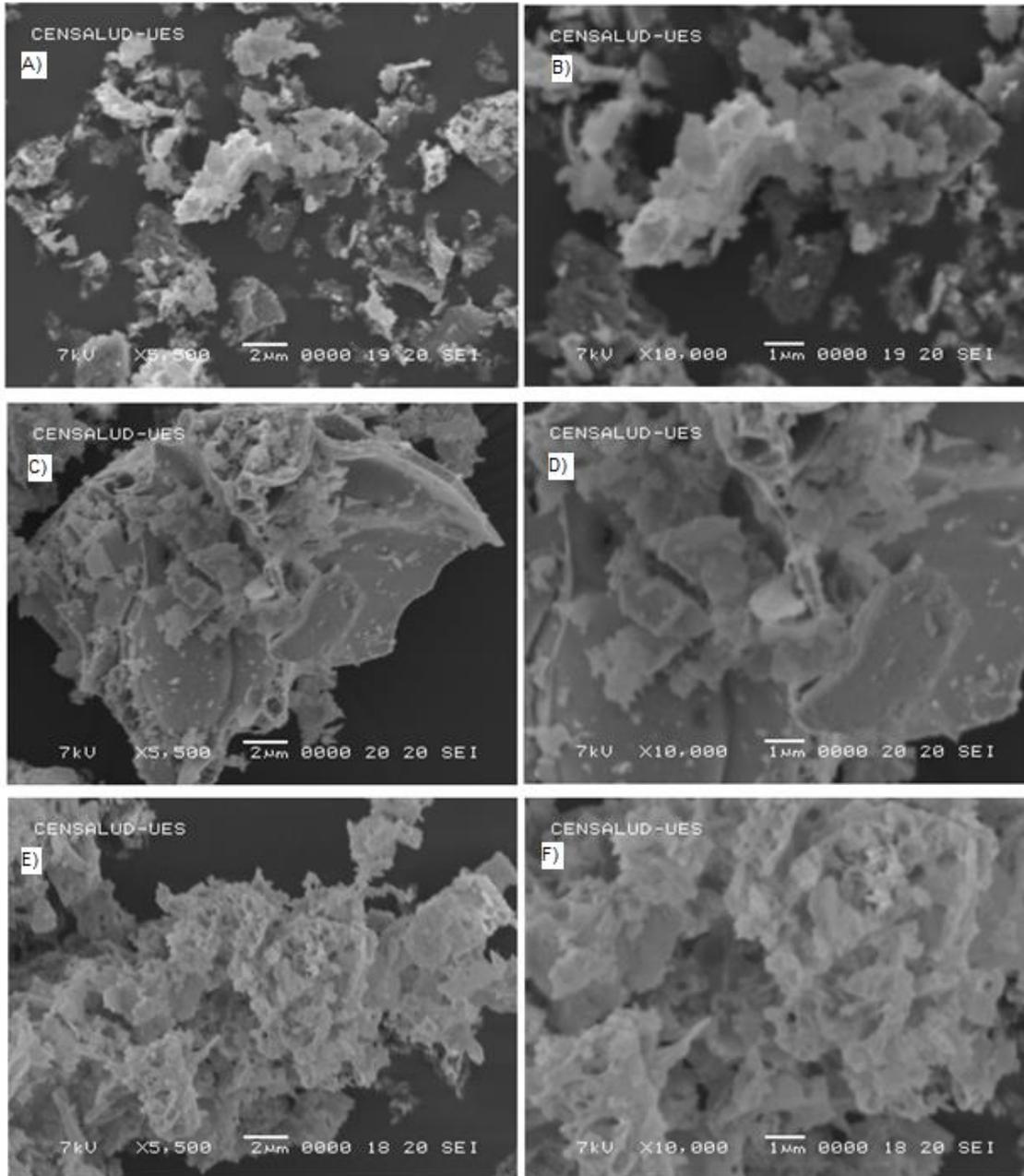
Para la fase cristalina del difractograma de la figura 19 b) se obtuvo un tamaño de cristal de 2.4227 Å, una densidad teórica de 7.1633g/cm<sup>3</sup> y un parámetro de red de 5.4347 Å para la fase cristalina del GDC. En el tercer difractograma (figura c) se obtuvo para la fase cristalina del GDC un parámetro de red 5.4177 Å, una densidad teórica de 7.2312g/cm<sup>3</sup> y un tamaño de cristal de 4.8465 Å.

**Tabla 3.** Cuadro comparativo de valores obtenidos de los difractogramas

Muestras	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Tamaño de cristal (Å)	Parámetro de red (Å)
NiO45GDC55	7.2162	2.2715	5.4214
NiO50GDC50	7.1633	2.4227	5.4347
NiO55GDC45	7.2312	4.8465	5.4177

Al analizar los valores de la tabla 3 correspondientes a las muestras que contienen diferentes proporciones de óxido de níquel, por los datos se puede determinar que la fase cristalina corresponde a una estructura cristalina cubica centrada en las caras tipo fluorita y se presentan tres picos que corresponden a la fase cristalina del óxido de níquel. Además la intensidad de los picos aumenta en función al contenido en cada una de las fases, a mayor óxido de níquel mayor intensidad. La posición del ángulo donde aparecen los picos, no presenta un desplazamiento drástico entre los diferentes difractogramas de las muestras que contienen diferentes cantidades de óxido de níquel, lo que significa que la cantidad de níquel no influye en la posición de los picos.

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN CON MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS CALCINADAS



**Figura 20.** Micrografía electrónica de barrido polvos calcinados a 800°C durante 1 hora. NiO45-GDC55 **A)** vista a 2 µm y **B)** vista a 1 µm. NiO50-GDC50 **C)** vista a 2 µm y **D)** vista a 1 µm. NiO55-GDC45 **E)** vista a 2 µm y **F)** vista a 1 µm.

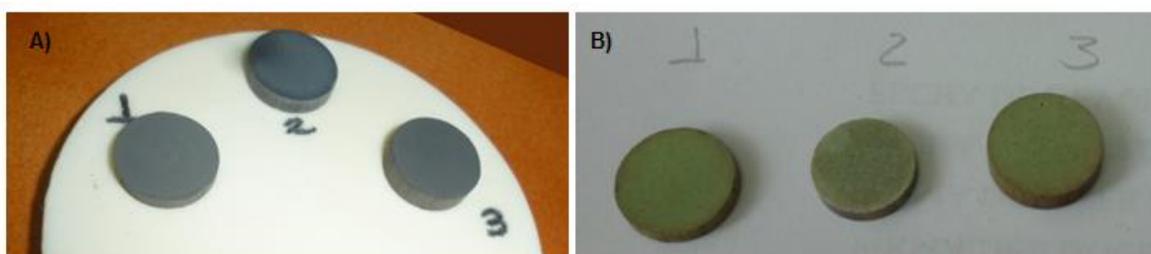
En las micrografías presentadas en la figura 20 A y B se observan que los polvos forman aglomerados blandos, en la micrografía A se observan una heterogeneidad en los polvos calcinados; en la B se observa que los aglomerados son blandos por lo que en el proceso de trituración y tamizado son eliminados.

Los resultados del análisis microscópico realizado a muestras de NiO50 –GDC50 (figura 20 C y D) dieron a conocer la presencia de aglomerados duros. Se confirma que son aglomerados duros ya que en una micrografia previo al tamizado y calcinado (anexo 5) se observan tamaños de grano muy similares. Además en la muestra se observa menor grado de porosidad y su estructura no se ve esponjosa como es el caso de la micrografía NiO45 – GDC55 y se observan tamaños de grano muy grandes en formas de placas.

La micrografía de la figura 20 E y F presenta unos polvos muy esponjosos y con aglomerados blandos al igual que las micrografías A y B. Al analizar las micrografías de las tres muestras a diferentes cantidades de óxido de níquel se observa que cuando hay una proporción del 50 por ciento de NiO los polvos se ven más compactos que las dos restantes, si se toma en cuenta el resultado de la caracterización por espectroscopia infrarroja (figura 16) para esta muestra no se presentó materia orgánica en la muestra antes de calcinarla a diferencia de las otras dos muestras, lo que muestra que en el proceso de la reacción de autocombustión esta muestra lo realizó de tal forma que se liberó la materia orgánica bruscamente formándose después conglomerados duros. Además estas micrografías (figura 20 C y D) indican que en el proceso de trituración y tamizado no fue posible deshacer estos aglomerados.

#### 4.5 DENSIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS DE NIO - GDC

Luego de calcinados los polvos se sometieron a un proceso de conformación de pastillas para realizar el tratamiento térmico. Primeramente se sometieron los polvos a un prensado uniaxial bajo una presión de 2000 psi, obteniéndose las pastillas mostradas en la figura 24 A, en la cual se observan que a pesar de la diferencia de la cantidad de óxido de níquel presente en las muestras estas no cambia el color en los polvos calcinados. Pero después de someterlas al tratamiento térmico si cambio su coloración (figura 24 B).



**Figura 21.** Pastillas de NiO- GDC de diferentes cantidades de masa de NiO. A) Pastillas de NiO-GDC calcinas. B) pastillas densificadas a 1400°C.

Para la determinación de la densidad de cada una de las pastillas, se trataron como cilindros, obteniéndose las densidades presentadas en la tabla número 3:

**Tabla 4.** Valores de las densidades de las pastillas de polvos calcinados

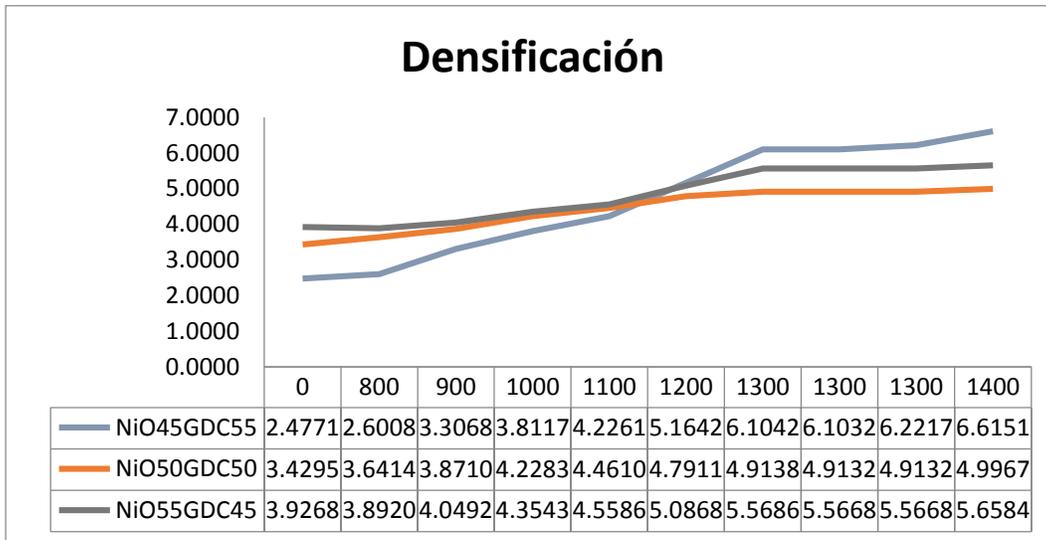
Muestras	NiO45GDC55	NiO50GDC50	NiO55GDC45
Densidad	2.4771	3.4295	3.9268

Estas densidades varían dependiendo del tiempo y presión a las que fueron sometidas las muestras. Posterior al cálculo de las densidades de las pastillas se realizó el tratamiento térmico; se midió nuevamente el diámetro y la altura para verificar si había algún cambio en la densidad. Este proceso se realizó varias veces aumentando cada 100 grados la temperatura hasta llegar a una temperatura de 1400°C. Los datos obtenidos para la densidad se presentan en la tabla 4.

**Tabla 5.** Comportamiento de la densidad frente al tratamiento térmico.

Muestras	NiO45GDC55	NiO50GDC50	NiO55GDC45
Temperatura (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
800	2.6008	3.6414	3.8920
900	3.3068	3.8710	4.0492
1000	3.8117	4.2283	4.3543
1100	4.2261	4.4610	4.5586
1200	5.1642	4.7911	5.0868
1300	6.1042	4.9138	5.5686
1300	6.1032	4.9132	5.5668
1300	6.2217	4.9132	5.5668
1400	6.6151	4.9967	5.6584

La densidad teórica de muestras con similares proporciones de óxido de níquel consultas bibliográficamente ronda los 7.2 g/cm<sup>3</sup> [9], lo que indica que la muestra que presenta mayor densificación es la que contiene un 45 por ciento de óxido de níquel y la muestra que presenta menor densificación es la que contiene igual cantidad de óxido de níquel y GDC. Sí comparamos los datos de densificación con lo observado en las micrografías se puede ver que las muestras que contienen conglomerados blandos se densifican en mayor grado que la muestra con aglomerados duros (figura 20 C y D), además los cambios en la densidad, observados en el gráfico se ve que para los porcentajes de 45 y 55 de óxido de níquel este es más significativo a diferencia del comportamiento que tiene el porcentaje del 50 por ciento de óxido de níquel que durante el tratamiento térmico varía en menor grado, esto se debe a la presencia de aglomerados duros y poca porosidad de la muestra. Ya que la densificación de las muestras está relacionada con la homogeneidad del tamaño de los granos y su distribución.



**Figura 22.** Gráfico de la variación de la densidad al aumento de temperatura.

En los gráficos mostrados en la figura 22 se observa el comportamiento de la densidad con respecto a la temperatura de densificación; se puede observar que a medida que se aumenta la temperatura la densidad tiende a aumentar de forma gradual, la muestra de NiO 45- GDC55 presenta un aumento más significativo a los 1300°C; temperatura a la que las otras dos muestras tienden a mantenerse constante.

#### 4.6 SINTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE NÍQUEL Y CERIO DOPADO CON GADOLINIO

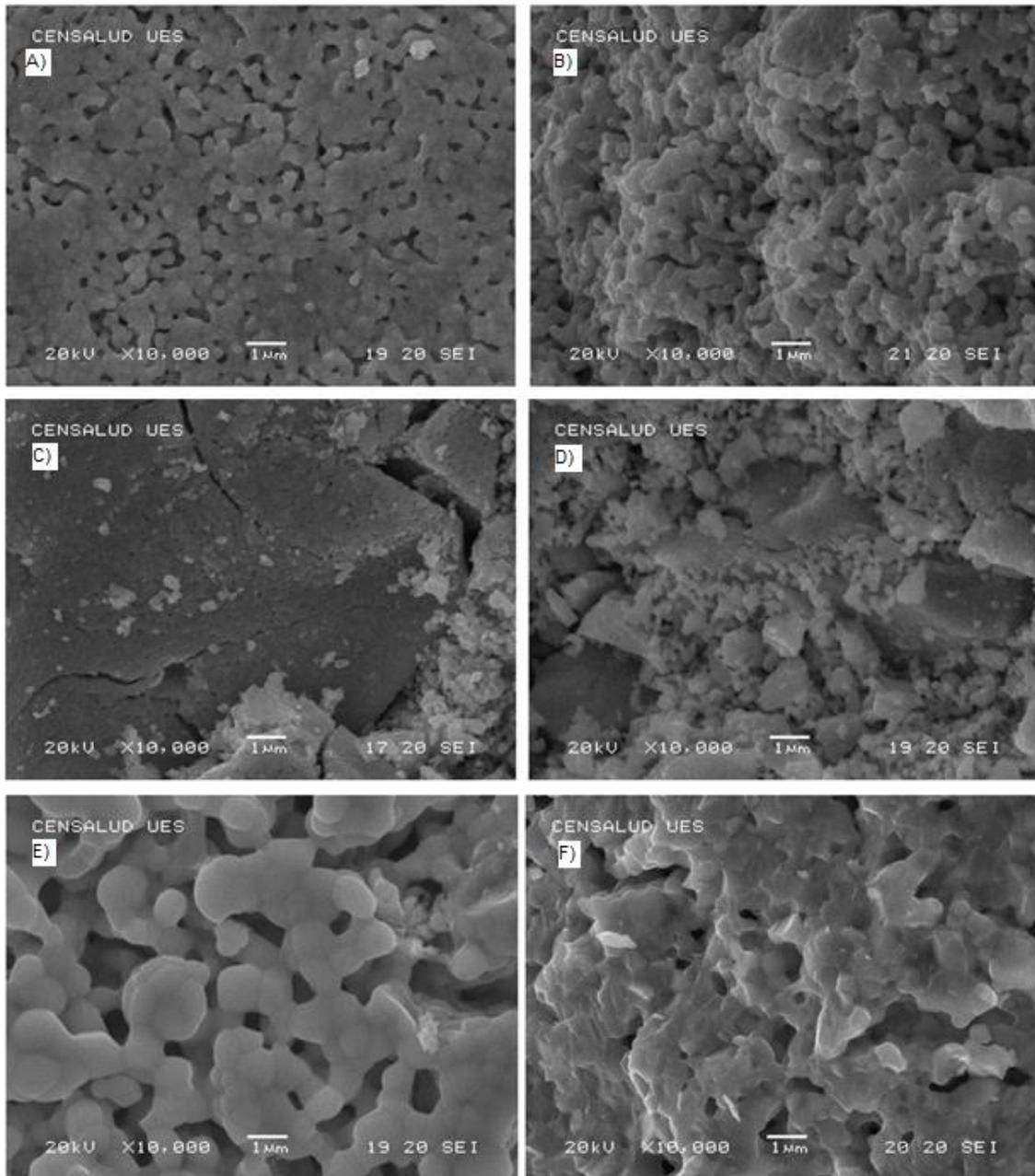
La densificación de las muestras fue una etapa muy importante en la que se determinó que la temperatura óptima para sinterizar las muestras es de 1350°C, para esto también se tomó en cuenta datos obtenidos en investigaciones paralelas realizadas en la escuela de química donde están estudiando materiales para utilizarlos como cátodo y como electrolito, puesto que el objetivo de sintetizar estos materiales, es para utilizarlos en la formación de una celda de combustible de óxido sólido. Otro parámetro importante tomado en cuenta fue un análisis dilatométrico obtenido en la bibliografía consultada, el cual indica que esta es la temperatura donde se tiene la máxima velocidad de densificación. [2]

**Tabla 6.** Densidad de muestras de NiO-GDC antes y después de la sinterización.

<b>Muestras</b>	<b>Densidad inicial</b>	<b>Densidad final (1350°C)</b>	<b>Densidad teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porcentaje de densidad relativa (%)</b>
<b>NiO45GDC55</b>	2.6008	6.6151	7.7500	85.35
<b>NiO50GDC50</b>	3.6414	4.9967	7.5875	65.85
<b>NiO55GDC45</b>	3.8920	5.6584	7.7662	72.86

Los datos mostrados en la tabla 6 se observa que la muestra que contiene menor cantidad de óxido de níquel en el cerio dopado con gadolinio presenta valores de densificación mayores, pero es muy importante mencionar que estos datos de densidad no es la densidad real del material si no una densidad aparente porque no se toma en cuenta el espacio debido a los poros.

#### 4.7 CARACTERIZACIÓN CON MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS



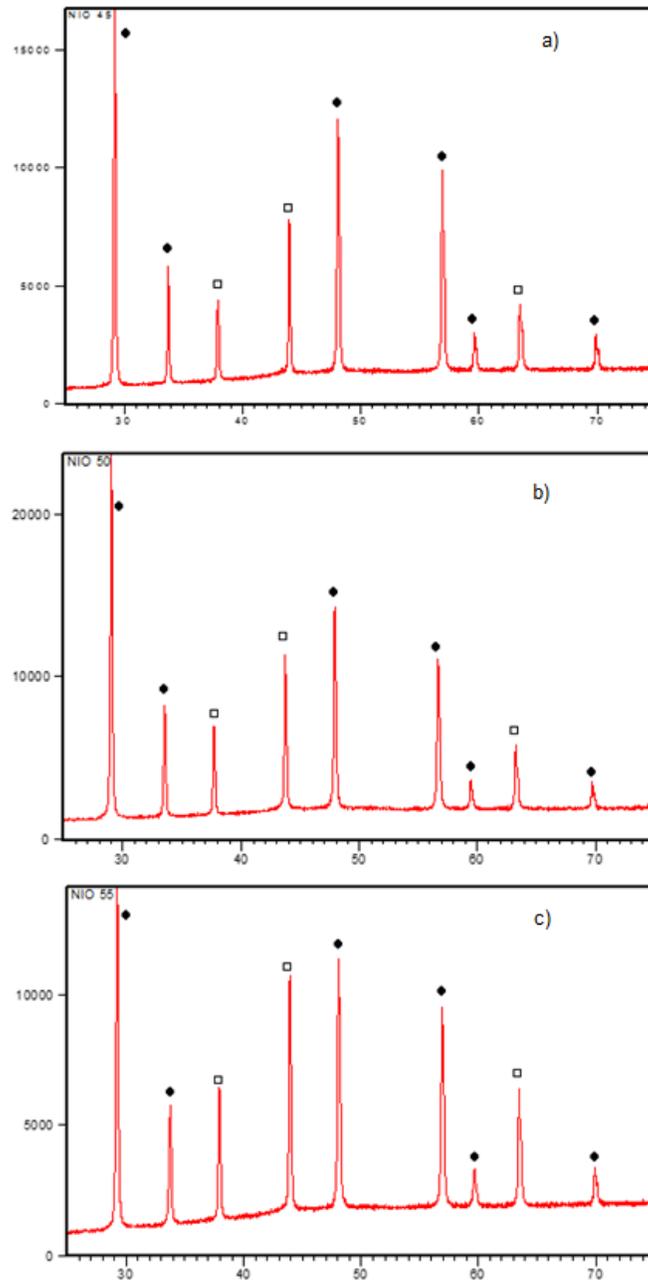
**Figura 23.** Micrografías de pastillas sinterizadas a 1350°C durante 1 hora. NiO45-GDC55 A) vista externa y B) vista interna, NiO50-GDC50 C) vista externa y D) vista interna, NiO55-GDC45 E) vista externa y F) vista interna

La micrografía de la figura 23 A es una vista de la superficie de la pastilla sinterizada a 1350°C en ella se observa una distribución de grano muy uniforme y una superficie con excelente porosidad. La micrografía B es la vista del interior de la pastilla en la que también se observa que la distribución de grano es uniforme y la porosidad es muy similar. Al hacer esta comparación, se ve que tanto el exterior como el interior de la pastilla son homogénea y no hay grietas en la microestructura.

La micrografía presentada en la figura 23 C la cual es una vista externa de la pastilla de composición de NiO50 –GDC50 se observa que hay varias grietas en la estructura, aunque esta micrografía presenta granos continuos con poca porosidad y en la micrografía D se puede observar el interior en el que hay una distribución heterogénea de los granos con aglomerados blandos y duros los cuales no se dispersaron en el proceso de molienda. Las grietas presentadas tanto en la parte externa de la pastilla como en su interior puede ser consecuencias de los aglomerados duros que estaban presentes antes del proceso de sinterización, ya que por tener un tamaño de grano heterogéneo y aglomerados duros, al momento del conformado de la pastilla se pudieron formar las grietas, así como también durante el proceso de sinterificación.

En la figura 23 E y F se observa una distribución de grano homogénea y un mayor tamaño de grano, por consecuencia poros grandes en comparación con las micrografías A y B resultando menor cantidad de poros en la muestra.

#### 4.8 CARACTERIZACIÓN CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS



**Figura 24.** Difractogramas de las muestras sinterizadas. a) NiO45-GDC55, b) NiO50-gdc50 y c) NiO55-GDC45. (•) Fase CGO, (□) fase NiO

En el difractograma de la figura 24 se observan picos más estrechos en comparación a los obtenidos en las muestras calcinadas y un incremento en las intensidades de los picos. Teóricamente el tamaño de cristal debe aumentar y se comprueba con los datos obtenidos por medio de la ecuación 2. En el difractograma a) se calcula un tamaño de cristal de 8.0499 Å. El parámetro de red para esta estructura cristalina del GDC es de 5.2936 Å, y una densidad teórica de 7.7500 g/cm<sup>3</sup> teniendo un aumento en la densidad teórica de 0.59 puntos.

Para la muestra de NiO50 GDC50 (figura 24 b) se obtuvo un parámetro de red 5.3312 Å para el GDC, tamaño de cristal 7.498 Å para este valor hubo un cambio muy significativo entre la muestra calcinada (figura 19 b) y la sinterizada puesto que la diferencia entre los tamaños de cristal rondan los 5 puntos. Pero la densidad teórica no cambia significativamente de 7.5875 g/cm<sup>3</sup>.

En la figura 24 c) se observa en el difractograma de la muestra de NiO55 GDC45 un parámetro de red 5.2900 Å, tamaño de cristal 6.2578 Å y una densidad teórica de 7.7662 g/cm<sup>3</sup>.

Si se analizan los difractogramas de todas las muestras calcinadas y se comparan con los de las muestras sinterizadas se observa una tendencia a disminuir la anchura de los picos así como la intensidad de estos lo que resulta en un aumento en el tamaño de cristal. Los parámetros de red no cambian drásticamente por lo que la estructura cristalina tipo fluorita no se deforma y también la densidad no cambia significativamente, estos pequeños cambios pudieron ser consecuencia de la forma del análisis.

#### 4.9 REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE NÍQUEL PRESENTE EN LA MATRIZ CERÁMICA

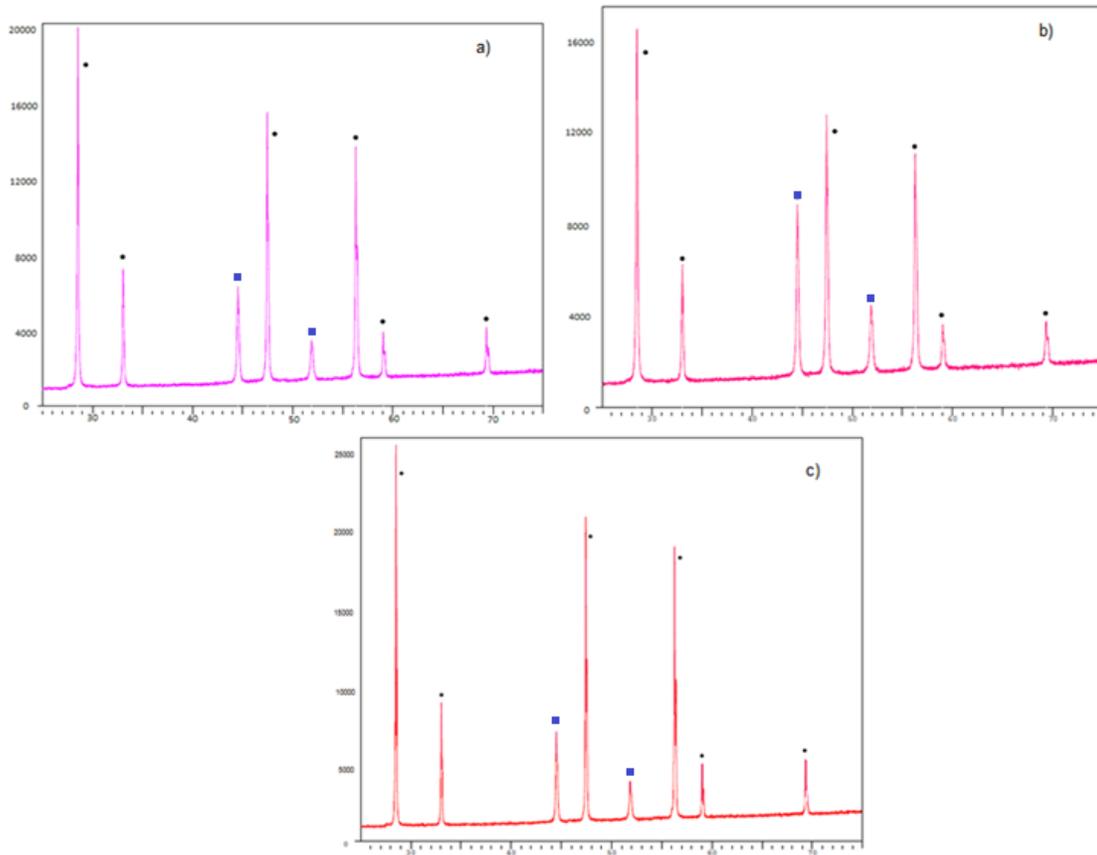
El proceso de reducción de las muestras consistió en someter las muestras a una temperatura de calentamiento de 700 °C durante dos horas en una atmósfera de 92 % de nitrógeno y 8% de hidrogeno.

**Tabla 7.** Comparación de densidades de las muestras antes y después de la reducción del NiO.

<b>Muestras</b>	<b>Densidad muestra sinterizada</b>	<b>Densidad muestra reducida</b>	<b>Densidad teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porcentaje de densidad relativa</b>
<b>NiO45GDC55</b>	6.6151	5.2521	7.2426	72.52
<b>NiO50GDC50</b>	4.9967	4.3217	7.2426	59.67
<b>NiO55GDC45</b>	5.6584	5.2624	7.2426	72.66

Al analizar la tabla 7 se observa que la muestra que posee menor densidad es la que contienen un porcentaje de óxido de níquel de 50%, esto es favorable para un material que se utilizara como ánodo, también se deben tomar en cuenta otros parámetros como la homogeneidad de la muestra, situación que no cumple esta muestra según la figura 20 C y D. Además para determinar cuál es la cantidad de níquel en el cermet es necesario analizar los resultados de la caracterización de las muestras. Las muestras que contienen un 45 y 55 por ciento de óxido de níquel tienen densidades muy similares, al igual que micrografías con características similares.

#### 4.10 CARACTERIZACIÓN CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MUESTRAS REDUCIDAS



**Figura 25.** Muestras reducidas a 700°C en  $H_2/N_2$ . a) muestra correspondiente al NiO45-GDC55, b) muestra correspondiente al NiO50-GDC50 y c) muestra correspondiente al NiO55-GDC45. Fase GDC (●) y fase de Ni (■)

En la figura 25 a) se tiene un difractograma en el cual se ha reducido el óxido de níquel a níquel metálico. Los picos observado son estrechos al igual que la muestra NiO45 GDC55 sinterizada. El parámetro de red para la fase GDC de este difractograma es de 5.4146 Å el cual es típico para una estructura cristalina tipo fluorita, por lo que se puede ver que el proceso de reducción del óxido de níquel no influye en la estructura. Además la aparición de nuevos pico que corresponden al níquel metálico y los picos de óxido de níquel no están presentes. El tamaño del cristal es 8.7235 Å y una densidad teórica de 7.2426 g/cm<sup>3</sup>.

En el difractograma de la figura 25 b) se obtuvo un parámetro de red para el GDC de 5.4145 Å, un tamaño de cristal de 7.0475 angstrom y una densidad teórica de 7.2426 g/cm<sup>3</sup>. Este difractograma presenta igual número de picos y los mismos ángulos de los picos que los mostrados en la figura 25 a), es decir que ambas muestras tienen las mismas fases cristalinas.

El mismo comportamiento se obtuvo en el difractograma mostrado en la figura 25 c) en el que se presentan un parámetro de red para el GDC 5.4146 Å, un tamaño de cristal 10.8382 angstrom y una densidad teórica de 7.2426.

**Tabla 8.** Cuadro comparativo entre muestras sinterizadas y reducidas

Muestras	Densidad teórica muestra (g/cm <sup>3</sup> )		Tamaño de cristal (Å)		Parámetro de red (Å)	
	sinterizada	reducidas	sinterizada	reducidas	sinterizada	reducidas
NiO45GDC55	7.7500	7.2426	8.0499	8.7235	5.2936	5.4146
NiO50GDC50	7.5875	7.2426	7.4980	7.0475	5.3312	5.4145
NiO55GDC45	7.7662	7.2426	6.2578	10.8382	5.2900	5.4146

Al comparar los tres difractogramas de las muestras reducidas se observa que los picos son estrechos pero ya no se cumple con la tendencia de las intensidades, aunque no hay desplazamiento de los picos en los tres difractogramas. Al analizar los parámetros de los tres difractogramas de las muestras reducidas se observan que su valor es de 5.41 angstrom, valores muy similares fueron calculados en los difractogramas de las muestras calcinadas (figura 19) y sinterizadas (figura 24) es decir que la estructura cristalina de la matriz cerámica no ha sufrido deformaciones durante la densificación y la reducción del óxido de níquel. Un punto muy importante es que los picos de la fase del óxido de níquel no aparecen por lo que el proceso de reducción fue realizado efectivamente.

Es importante tener en cuenta que el NiO y el GDC no forman soluciones sólidas, es decir que cada fase sinteriza de manera independiente, por lo que una cantidad pequeña de óxido de níquel formaría una fase discontinua del metal y una cantidad alta produciría una fase continua debido a la coalescencia de las partículas de níquel, es decir, tiene lugar un crecimiento de grano excesivo de las partículas de níquel; ambos casos produciría un efecto negativo en el material al momento de formar una SOFC porque conlleva a la degradación de la actividad catalítica. Para poder confirmar las características del cermet formado se estudiara el comportamiento de la conducción eléctrica.

4.11 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DEL Ni-GDC

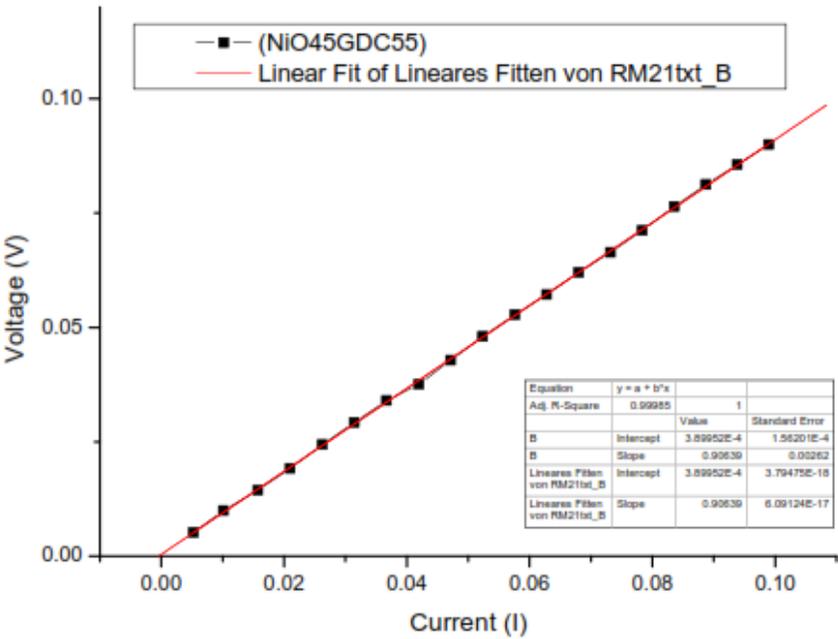
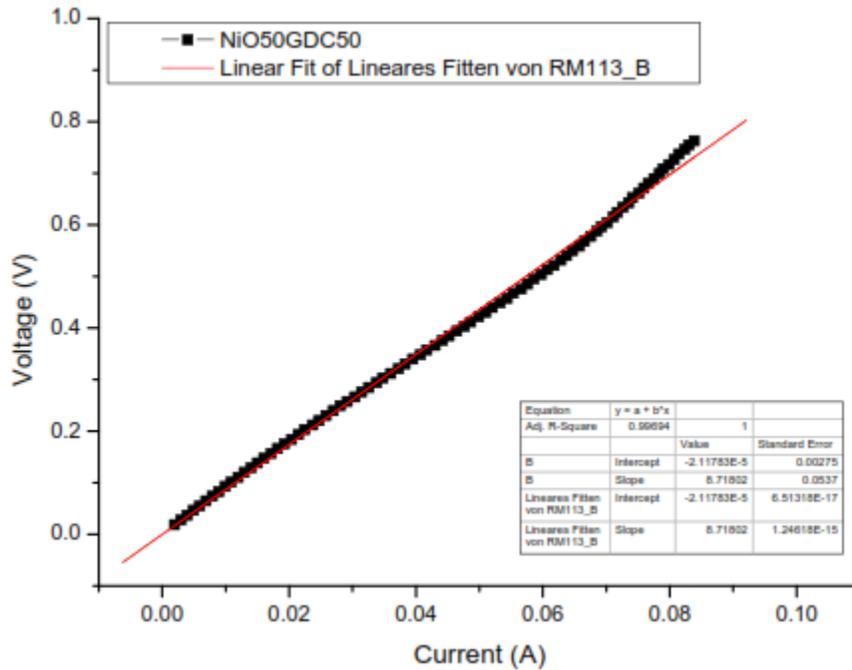


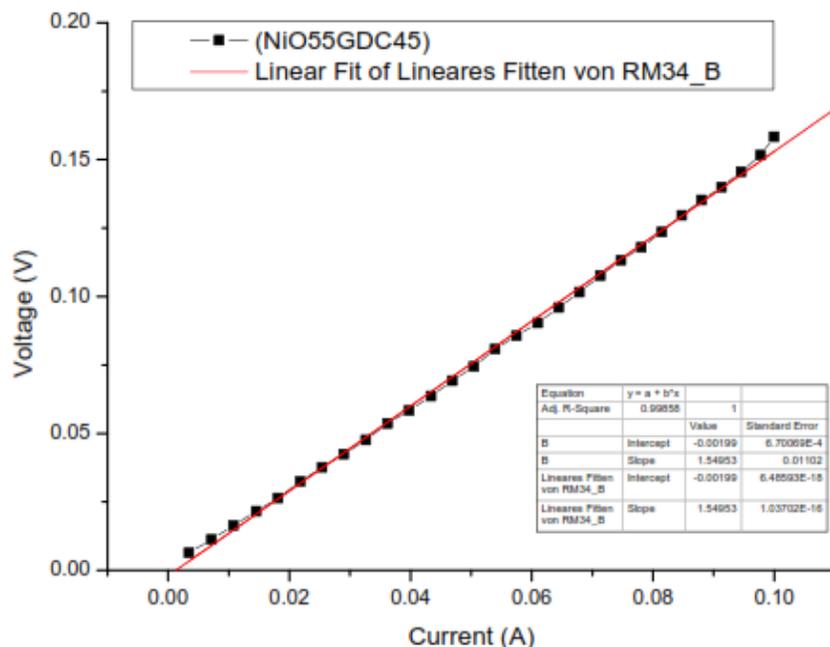
FIGURA 26. Gráfico voltaje versus corriente de una muestra reducida de NiO45- GDC55

En la figura 26 se observa un comportamiento lineal de la muestra, al aumentar el voltaje se obtienen un aumento en la corriente, presentando un coeficiente de correlación de 0.999; lo que indica un comportamiento óhmico del material en este punto de la muestra, es decir, que la muestra presenta una distribución de la fase metálica de forma continua en esos puntos analizados. La resistencia del material al paso de corriente es de 0.906 Ω.



**FIGURA 27.** Gráfico voltaje versus corriente de una muestra reducida de NiO50- GDC50, rango más largo de corriente.

En el gráfico de la figura 27 se observa que la muestra tiene un comportamiento no óhmico, lo que significa que la conducción de la fase metálica está siendo interferida por la fase de cerámica la cual no presenta conductividad eléctrica. El valor obtenido para la resistencia es de  $8.718 \Omega$ , dato que confirma la influencia de la matriz cerámica en la muestra. Otro resultado importante que cabe relacionar con este comportamiento de la muestra, es lo observado en las micrografías de NiO50-GDC50 en las que se observaba varias grietas y una distribución heterogénea de los granos, estos parámetros disminuyen la conductividad electrónica del cermet.



**FIGURA 28** . Gráfico voltaje versus corriente de una muestra reducida de NiO55 GDC45 por el método de las cuatro puntas.

En la figura 28 se observa un comportamiento lineal de la muestra que contenía un 55% de óxido de níquel, obteniendo una resistencia de  $0.513 \Omega$ , este comportamiento va cambiando en los extremos de la curva lo que indica que la muestra va perdiendo su carácter óhmico. Esta muestra presenta menor resistencia al paso de la corriente eléctrica comparada con la muestra que contenía 45% de óxido de níquel, este comportamiento va de acorde con la teoría, que a mayor cantidad de níquel en la muestra presenta menor resistencia a la corriente eléctrica.

**Tabla 9.** Cuadro de comparación de valores de los resultados del método de las cuatro puntas

Muestras	Resistencia ( $\Omega$ )
NiO45GDC55	0.906
NiO50GDC50	8.717
NiO55GDC45	0.513

Al analizar el comportamiento de todas las muestras se tiene una tendencia que a mayor contenido de níquel en el cermet la conductividad eléctrica aumenta ya que hay mayor probabilidad de una conexión entre partículas de níquel, pero una cantidad muy grande puede generar aglomerados de partículas de níquel en el material situación que es negativa durante el funcionamiento de la celda ya que este provocaría coalescencia de los granos de níquel y disminuye los puntos triples donde se realiza la oxidación del combustible[9].

La muestra reducida que presenta mayor resistencia al paso de corriente es la que contenía un porcentaje de óxido de níquel del 50%, esto es probable que sea consecuencia de la heterogeneidad de la muestra ya que en el análisis de micrografía (figura 23 C y D) se observó varias grietas, lo que provoca discontinuidad en la muestra una distribución de grano heterogénea; parámetros que durante el funcionamiento de la celda disminuyen la conductividad eléctrica. Teniendo en cuenta el análisis estructural de las muestras estudiadas se tiene que la muestra que presento una mejor porosidad y tamaños de grano más pequeños es el cermet proveniente del NiO45 –GDC55 (figura 23 A y B), y presenta valores de resistencia aceptables, al igual que el cermet proveniente de las muestras que contenían un 55 por ciento de óxido de níquel. Pero no se considera adecuada para utilizarlo como ánodo ya que presenta menor porosidad y tamaños de grano mayor (figura 23 C y D), estos son parámetros que definen si un cermet es bueno como electrodo en una SOFC; es decir que los ánodos cuyas microestructuras presenten un empaquetamiento de partícula anisotrópico, una porosidad insuficiente o una pobre interconectividad así como la ausencia de porosidad interconectada, conducirán a la reducción drástica del rendimiento del ánodo. [30, 31] Por lo tanto tomando en cuenta el análisis de las caracterizaciones realizadas y lo investigado bibliográficamente se determina que el mejor cermet obtenido es el que proviene de la muestra que contenía un porcentaje de óxido de níquel de 45% y 55% de GDC.

## V. CONCLUSIONES

- ☑ El método de soluciones de complejos poliméricos 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 óxido de níquel, comprobado con los difractogramas correspondientes.
- ☑ El aumento de la cantidad de óxido de níquel con respecto al GDC hace que se disminuya la porosidad y aumente el tamaño de grano en la muestra esto reflejado en las micrografías de las muestras sinterizadas.
- ☑ La cantidad de óxido de níquel que presento mejor homogeneidad de poros y de tamaño de grano, en el rango de los nanómetros fue la que contenía un 45 por ciento de óxido de níquel; característica que permite el movimiento del combustible a los puntos triples.
- ☑ El proceso de reducción a 700°C durante una hora en una atmosfera de nitrógeno e hidrogeno fue efectiva ya que se redujo en su totalidad el óxido de níquel y la composición de matriz cerámica no cambia.
- ☑ Los materiales utilizados como ánodos en las celdas de combustible tienen que presentan alta porosidad y buen tamaño de grano, condiciones que se cumplen en la muestra que contenía 45 por ciento de óxido de níquel.

## VI. RECOMENDACIONES

- En el proceso de síntesis de los materiales se debe tener un gran control sobre los parámetros de temperatura, velocidad de calentamiento y velocidad de agitación.
- Moler y tamizar antes de la calcinación y después de este proceso para evitar los aglomerados duros en las muestras.
- Contar con un sistema de seguridad adecuado en el laboratorio de investigaciones de la Escuela de Química y el equipo óptimo para realizar la reducción de las muestras, con una atmosfera controlada de hidrógeno molecular (8%) y nitrógeno molecular (92%).
- Realizar una caracterización con microscopia electrónica de barrido a las muestras reducidas, ya que al cierre de esta investigación no se pudo realizar debido a fallas de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.
- Realizar una caracterización con microscopia electrónica de transmisión a las muestras reducidas, para conocer la estructura interna de las pastillas de muestra y la distribución de las partículas de níquel.
- Determinar la resistividad de la muestra para realizar un mejor análisis del comportamiento eléctrico.

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schönbein C. F., On the Voltaic Polarization of certain solids and fluid substances, Philosophical magazine, 14 (3), 1839, 43-45.
2. Grove W. R., On voltaic series and the combination of gases by platinum, Philosophical magazine, 14 (3), 1839, 127-130.
3. Grove W. R., On a Gaseous Voltaic Battery; Philosophical magazine, 21 (3), 1842, 417-420.
4. Nernst W., Zeitung Elektrochemical, 6, 1899, 41-43.
5. Baur E. & Preis H., Uber Brennstoff-Ketten mit Festleitern, Zeitung Elektrochemical, 43, 1937, 727-732.
6. Morales M., Preparación y evaluación de pilas de combustible de óxido sólido en una sola cámara operadas con hidrocarburos, Tesis Doctoral, 2006.
7. Steele B.C.H., Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 degrees C, Solid State Ionics, **129** (1-4), 2000, 95-110.
8. Minervini L., Zacata M.O., R.W. Defect cluster formation in  $M_2O_3$ -doped  $CeO_2$ . Grimes, Solid State Ionics 116 (1999) 339.
9. Gil V., 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 2006.
10. Badwal S.P.S. & Foger K., "Solid oxide electrolyte fuel cell review", Ceramics International, **22** (3), 1996, 257-265.
11. Dell R.M. & A. H., "Solid Electrolytes: General principles, characterization, materials, applications", ed. Hagenmuller P. & Van Gool W., 1978, New York: Academic Press, 291-311.

12. Brown M., Primdahl S. & Mogensen M., Structure/performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **147** (2), 2000, 475-485.
13. KC Wincewicz, JS Cooper. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources* 2005 vol. 140 issue 2, p. 280 - 296.
14. Minh N.Q., and Takahashi T., *Science and technology of ceramic fuel cells*. Elsevier, Amsterdam (1995).
15. A.L Dicks, Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells - *Journal of power Sources* 1998 vol. 71 p. 111 – 122.
16. Ruiz J. C., Canales J., Peña J, et al, Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos, *Anales de Química* 2006, vol.102(4), p.5-14.
17. Pérez D., Morales J., Martínez J., López D., Coello N. Pérez B. Gómez P., Canales J. Pila de combustible de óxidos sólidos (SOFC), *Real Sociedad Española de Química*, 2006, 102 (4), 5-14
18. Grove W. R., On voltaic series and the combination of gases by platinum, *Philosophical magazine*, **14** (3), 1839, 127-130.
19. Singhal S.C. & Kendall K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cell: Fundamentals, Design and Applications*, 2003.
20. Belyaev V.D., Politova T.I., Marina O.A. & Sobyenin V.A., "Internal steam reforming of methane over Ni-based electrode in solid oxide fuel cells", *Applied Catalysis a-General*, **133** (1), 1995, 47-57.
21. Holtappels P., Bradley J., Irvine J.T.S., Kaiser A. & Mogensen M., Electrochemical characterization of ceramic SOFC anodes, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (8), 2001, A923-A929.

22. Rosch B., Tu H.Y., Stormer A.O., Muller A.C. & Stimming U., Electrochemical characterization of Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, **175** (1-4), 2004, 113-117.
23. Shannon R.D., "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, 32 (SEP1), 1976, 751-767.
24. Montes J., Martínez L., del Real J., *Procesos industriales para materiales no metálicos*, Editorial visión net, Madrid 2006
25. Douglas A. Skoog, F. James Holler, *Principios de Análisis Instrumental*, quinta edición, Ed. McGraw Hill.
26. James R. Robinson, *Principios de Análisis Instrumental*, primera edición, Ed. McGraw Hill.
27. 20E. Smart, A. Moore; *Solid State Chemistry*, tercera edición, Taylor & Francis Group, New York, 2005.
28. Van Der Pauw, L.J. (1958). "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape" (PDF). *Philips Research Reports* 13: 1-9.
29. Taracón R., Alberto, *Diseño de una estación de medida de propiedades eléctricas*, Tesis de maestría, Universidad Politécnica de Cataluña, 2007
30. Kawada T., Sakai N., Yokokawa H., Dokiya M., Mori M. & Iwata T., "Structure and Polarization Characteristics of Solid Oxide Fuel-Cell Anodes", *Solid State Ionics*, 40-1, 1990, 402-406.
31. Kawada T., Sakai N., Yokokawa H., Dokiya M., Mori M. & Iwata T., "Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel-Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (10), 1990, 3042-3047.

## VIII. APÉNDICES O ANEXOS

### MATERIALES Y EQUIPOS

- ✓ Hot plate con agitación magnética
- ✓ Mortero de agata
- ✓ Tamizador de 63 micrometros
- ✓ Crisol de alúmina
- ✓ Perlas de circonio
- ✓ Balanza analítica (ubicación: laboratorio de instrumental de la Escuela de Química)
- ✓ Horno Barnstead international modelo FD1500M capacidad de 1200°C (ubicación: laboratorio de la Escuela de Física)
- ✓ Prensa uniaxial Carver Inc. Modelo 4350.LI (ubicación: laboratorio de polímeros de la Escuela de Química)
- ✓ Espectroscopio infrarrojo con Transformada de Fourier, ThermoNicolet, Avatar 330 FT-IR (ubicación: laboratorio de polímeros de la Escuela de Química)
- ✓ Microscopio electrónico de barrido, JOEL JSM-5510, (ubicación: laboratorio de CENSALUD)
- ✓ Bal-Tec Sputter Coater SCD 050 (ubicación: laboratorio de CENSALUD)
- ✓ Difractometro de Rayos X, PANalytical (ubicación: laboratorio de Calidad de HOLCIM)
- ✓ Horno tubular MTI corporation, GSL1600X (ubicación: laboratorio de investigación de la Escuela de Química)
- ✓ Molino de atricción, motor GT Series Stirrer variable speed- reversible 333rpm-4000rpm, Fuente GHK-GT motor Glas-Col (ubicación: laboratorio de investigación de la Escuela de Química)
- ✓ Estufa ISCO (ubicación: laboratorio de investigación de la Escuela de Química)

### REACTIVOS

- ✓ Nitrato de cerio III hexahidratado  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
- ✓ Nitrato de gadolinio III hexahidratado de  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
- ✓ Nitrato de níquel II hexahidratado
- ✓ Ácido nítrico al 65% ( $HNO_3$ )
- ✓ Etilenglicol
- ✓ Alcohol etílico



Anexo 1. Solución de cationes precursores

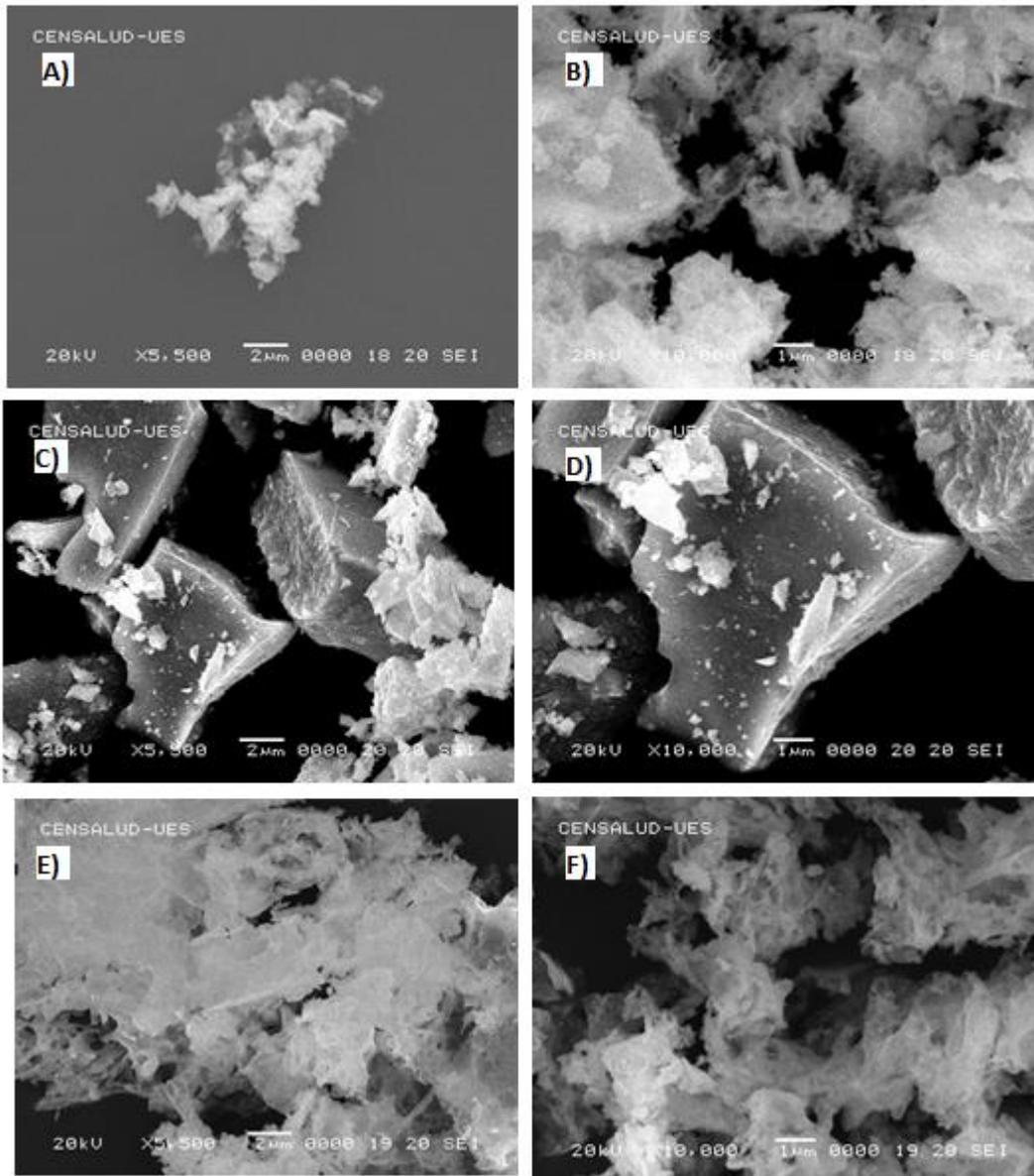
Anexo 2. Resina que contiene los cationes precursores antes de la autocombustión



Anexo 3. Resina después de la autocombustión

Anexo 4. Resina de NiO-GDC





Anexo 5. Micrografía electrónica de barrido polvos sin calcinar. NiO45-GDC55 **A)** vista a 2 μm y **B)** vista a 1 μm. NiO50-GDC50 **C)** vista a 2 μm y **D)** vista a 1 μm. NiO55-GDC45 **E)** vista a 2 μm y **F)** vista a 1 μm.



Anexo 6. Proceso de trituración de polvos precursores

Anexo 7. Polvos precursores triturados

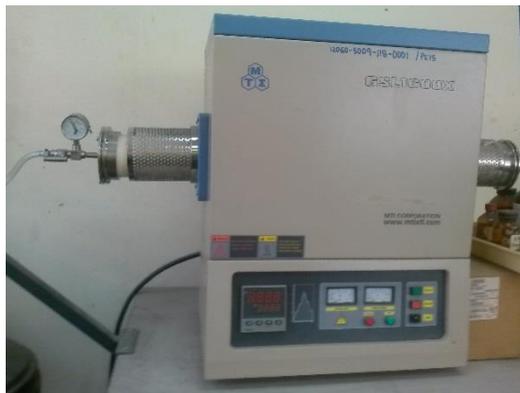


Anexo 8. Proceso de calcinación de los polvos precursores.

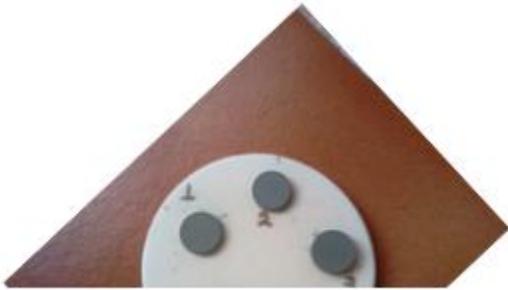


Anexo 9. Proceso de molienda de los polvos calcinados.

Anexo 10. Prensa uniaxial para el conformado de las pastillas de los polvos calcinados.



Anexo 11. Horno tubular para el proceso de sinterización de las muestras.



Anexo 12. Pastillas sinterizadas.

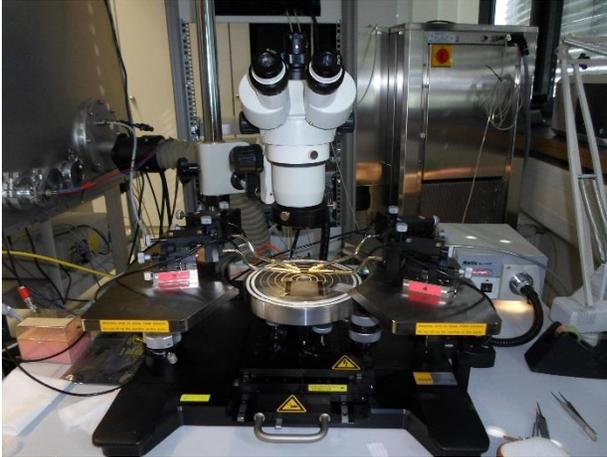
Anexo 13. Recubrimiento de oro de las muestras.



Anexo 14. Preparación de las muestras para microscopia electrónica de barrido

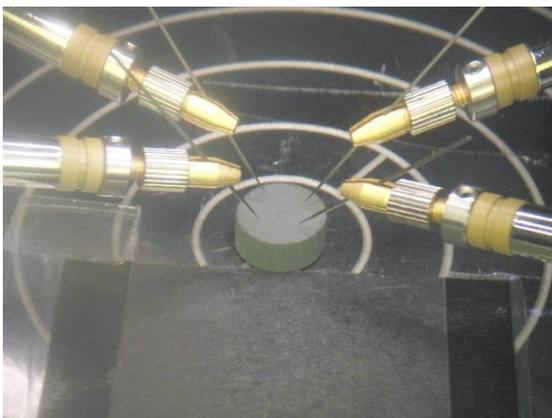
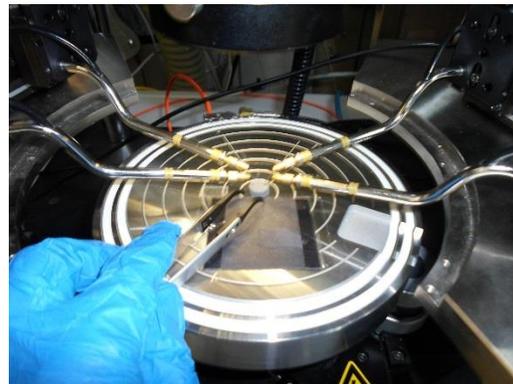
Anexo 15. Microscopio electrónico de barrido





Anexo 16. Equipo para el método de las cuatro puntas

Anexo 17. Preparación de la muestra para medir las propiedades eléctricas.



Anexo 18. Proceso de medición de las propiedades eléctricas.