

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

METALURGIA Y MATERIALES

ELECTRODOS METAL NOBLE-ZrO₂ PREPARADOS POR CVD

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y MATERIALES

P R E S E N T A

AIDE MINERVA TORRES HUERTA



Director de Tesis: DR. J. ROBERTO VARGAS GARCIA

México, D. F. JULIO DEL 2004




INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México. D. F. el día 1 del mes Julio del año 2004, el (la) que suscribe Aidé Minerva Torres Huerta alumno (a) del Programa de Doctorado en Metalurgia y Materiales con número de registro A000025, adscrito a Escuela Superior de Ing. Quím. e Ind. Extractivas (ESIQIE), manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Dr. J. Roberto Vargas García y ceden los derechos del trabajo intitulado Electrodos metal noble-ZrO₂ preparados por CVD _____, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección atohuer@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Aidé Minerva Torres Huerta

Nombre y firma



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 18 del mes de Junio 2004 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:
"ELECTRODOS METAL NOBLE-ZrO₂ PREPARADOS POR CVD"

Presentada por el alumno:

TORRES

HUERTA

AIDÉ MINERVA

Apellido paterno

materno

nombre(s)

Con registro: A

0	0	0	0	2	5
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. JOSE ANTONIO ROMERO SERRANO DRA. SILMA M. FERNÁNDEZ VALVERDE

DR. GERARDO ARRIAGA HURTADO DR. HECTOR JAVIER DORANTES ROSLES

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

INDICE

	Página
Lista de figuras	i
Lista de tablas	v
Resumen	vi
Abstract	vii
Introducción	1
Capítulo I. Antecedentes	4
I.1. Técnica CVD (Chemical Vapor Deposition)	4
I.2. Simulación Termodinámica en CVD	6
I.3. Materiales utilizados para dispositivos electroquímicos de estado sólido	9
I.3.1. Electrolito: Zirconia (ZrO_2)	9
Películas de Zirconia estabilizada con itria (YSZ) preparadas por CVD	11
I.3.2. Electrodo	13
Electrodo tipo cermet	13
I.3.3. Propiedades electroquímicas de materiales electrodo	15
Capítulo II. Simulación Termodinámica para obtención de películas de ZrO_2	18
Resumen	18
II.1. Introducción	18
II.2. Método de Simulación	20
II.2.1. Método de minimización de la energía libre de Gibbs	20
II.3. Cálculo de C_p° , ΔH° y S°	21
II.3.1. Cálculo de la función C_p° para el $Zr(acac)_4$	21
II.3.2. Cálculo de las funciones ΔH°_{298K} y S°_{298K} para el $Zr(acac)_4$	23
II.4. Construcción de los diagramas CVD- ZrO_2	26

II.5. Resultados y análisis de resultados	28
Conclusiones	35
Capítulo III. Producción y caracterización de películas delgadas por CVD	36
Resumen	36
III.1. Introducción	36
III.2. Desarrollo experimental	38
Preparación de películas electrodo	38
Caracterización de estructura y morfología	41
III.3. Resultados y Análisis de resultados	42
Películas de ZrO_2	42
Películas de Platino (Pt)	45
Películas de Iridio (Ir) y óxido de Ir (IrO_2)	47
Películas de Pt- ZrO_2	49
Películas IrO_2 - ZrO_2	51
Películas Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ)	52
Películas electrodos M-YSZ	53
Conclusiones	62
Capítulo IV. Caracterización electroquímica de películas compósito CVD usadas como electrodos	63
Resumen	63
IV.1. Introducción	63
Impedancia electroquímica	65
Pendientes de Tafel	68
IV.2. Desarrollo Experimental	69
Compactación y sinterización de pastillas ZrO_2 - Y_2O_3 8% (YSZ)	70
Evaluación de las películas compósito por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización	72
IV.3. Resultados y análisis de resultados	73

Pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica	73
Respuesta electroquímica de las películas compósito Pt-YSZ	74
Respuesta electroquímica de las películas compósito Pt-IrO ₂ -YSZ	78
Respuesta electroquímica de las películas compósito IrO ₂ -YSZ	81
Curvas de polarización (Tafel). Películas compósito Pt-YSZ	85
Curvas de polarización (Tafel). Películas compósito IrO ₂ -YSZ	86
Curvas de polarización (Tafel). Películas compósito Pt-IrO ₂ -YSZ	88
Conductividad eléctrica	94
Conclusiones	97
Conclusiones Generales	98
Referencias	99

Lista de figuras.

No.	Figura	Página
I.1	Reactor CVD horizontal de pared caliente	5
I.2	Ilustración mostrando los pasos fundamentales en el CVD de una molécula metal-orgánica.	5
I.3	Diagrama de fase CVD para el sistema Ti-Si calculado como una función de las presiones parciales de SiH ₄ y TiCl ₄ .	8
I.4	Esquema de un electrodo cermet	14
I.5	Esquema de un electrodo tradicional	14
II.1	Fórmula desarrollada de la molécula de Zr(acac) ₄	24
II.2	Puntos en los que se efectuó el cálculo del equilibrio termodinámico.	28
II.3	P _T = 0.1 Torr (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C	31
II.4	P _T = 1.0 Torr (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C	32
II.5	. P _T = 10.0 Torr (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C	33
II.6	P _T = 100.0 Torr (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C	34
III.1	Procedimiento experimental	39
III.2	Reactor CVD de pared caliente	41
III.3	Patrones de DRX de películas de zirconia obtenidas a 600 °C	43
III.4	Micrográficas MEB de películas de zirconia obtenidas a 600 °C, (a) superficie; (b) sección transversal.	44
III.5	Micrográficas TEM de películas de zirconia obtenidas a 600 °C, cristal; con su respectivo patrón de difracción	45
III.6	Patrones de DRX de Películas de Platino obtenidas a 500 y 550 °C	46
III.7	Micrografía y patrón de difracción de anillos obtenidos por TEM	47

No.	Figura	Página
	de películas de Pt	
III.8	Patrones de DRX de Películas de Iridio obtenidas a 500 y 550 °C	48
III.9	Micrografía y patrón de difracción de anillos obtenidas por TEM de películas de IrO ₂	48
III.10	Patrones de DRX de películas de Pt-ZrO ₂ obtenidas a 600 °C.	50
III.11	Micrografía de película de Pt-ZrO ₂ obtenida a 600 °C.	50
III.12	Patrones de DRX de películas de IrO ₂ – ZrO ₂ obtenidas a 600 °C.	51
III.13	Micrografías de películas de IrO ₂ – ZrO ₂ obtenidas 600 °C.	52
III.14	Patrones de DRX de películas de Y ₂ O ₃ – ZrO ₂ obtenidas a 550 y 600 °C	53
III.15	Patrones de DRX de películas de Pt – YSZ, IrO ₂ – YSZ y Pt – IrO ₂ - YSZ obtenidas a 600 °C	54
III.16	Micrografía de la superficie (a-c) y sección transversal (d) de película Pt-YSZ	55-56
III.17	Micrografía obtenidas por MEB de la superficie (a-c) y sección transversal (d) de película IrO ₂ -YSZ	57-58
III.18	Micrografía obtenida por TEM, con su respectivo patrón de difracción de anillos de película IrO ₂ -YSZ	59
III.19	Micrografía obtenidas por MEB de la superficie (a) y sección transversal (b) de película Pt-IrO ₂ -YSZ	59-60
III.20	Micrografía obtenida por TEM, con su respectivo patrón de difracción de anillos de película Pt-IrO ₂ -YSZ	60
IV.1	Esquema del procedimiento experimental para la obtención, depósito y caracterización electroquímica de películas electrodo	70
IV.2	Sinterización de las pastillas de YSZ	71
IV.3	Pastillas preparadas para las mediciones electroquímicas	72
IV.4	Patrón de DRX de película de Pt-IrO ₂ -YSZ antes de las pruebas de impedancia y Tafel	73
IV.5	Espectro de impedancia de película de Pt-YSZ a 500 °C	75
IV.6	Espectro de impedancia de película de Pt-YSZ a 600 °C	76

No.	Figura	Página
IV.7	Espectro de impedancia de película de Pt-YSZ a 700 °C	77
IV.8	Espectro de impedancia de película de Pt-YSZ a 800 °C	77
IV.9	Espectro de impedancia de película de Pt-IrO ₂ -YSZ a 300 °C	78
IV.10	Espectro de impedancia de película de Pt-IrO ₂ -YSZ a 400 °C	79
IV.11	Espectro de impedancia de película de Pt-IrO ₂ -YSZ a 500 °C	79
IV.12	Espectro de impedancia de película de Pt-IrO ₂ -YSZ a 600 °C	80
IV.13	Espectro de impedancia de película de Pt-IrO ₂ -YSZ a 700 °C	80
IV.14	Espectro de impedancia de película de Pt-IrO ₂ -YSZ a 800 °C	81
IV.15	Espectro de impedancia de película de IrO ₂ -YSZ a 300 °C	82
IV.16	Espectro de impedancia de película de IrO ₂ -YSZ a 400 °C	82
IV.17	Espectro de impedancia de película de IrO ₂ -YSZ a 500 °C	83
IV.18	Espectro de impedancia de película de IrO ₂ -YSZ a 600 °C	83
IV.19	Espectro de impedancia de película de IrO ₂ -YSZ a 700 °C	84
IV.20	Curvas de polarización para película de Pt-YSZ en el intervalo de temperatura de 300-800 °C	85
IV.21	Patrón de DRX de película de Pt-YSZ sobre YSZ después de las pruebas de impedancia y Tafel.	86
IV.22	Curvas de polarización para película de IrO ₂ -YSZ en el intervalo de temperatura de 300-600 °C	87
IV.23	Patrón de DRX de película de IrO ₂ -YSZ sobre YSZ después de las pruebas de impedancia y Tafel	88
IV.24	Curvas de polarización para película de Pt-IrO ₂ -YSZ en el intervalo de temperatura de 300-800 °C	89
IV.25	Patrón de DRX de película de Pt-IrO ₂ -YSZ sobre YSZ después de las pruebas de impedancia y Tafel	90
IV.26	Curvas para obtener las pendientes catódicas de Tafel para Pt-YSZ	91
IV.27	Curvas para obtener las pendientes catódicas de Tafel para IrO ₂ -YSZ	91
IV.28	Curvas para obtener las pendientes catódicas de Tafel para Pt-	92

No.	Figura	Página
	IrO ₂ -YSZ	
IV.29	Curvas para obtener las pendientes anódicas de Tafel para Pt-YSZ	93
IV.30	Conductividad eléctrica, en función de la temperatura, de diferentes tipo de electrodos	95

Lista de tablas.

		Página
Tabla I.1	Precursores utilizados en CVD para la obtención de películas delgadas de ZrO ₂	11
Tabla I.2	Condiciones CVD representativas para películas delgadas de YSZ	12
Tabla II.1	Constantes de capacidad calorífica de acuerdo al tipo de enlace	23
Tabla II.2	ΔH°_f y S°_{298} para los grupos funcionales en la molécula de Zr(acac) ₄ .	25
Tabla II.3	Especies químicas consideradas en la construcción de los diagramas CVD-ZrO ₂ .	27
Tabla III.1	Condiciones de depósito CVD	61
Tabla IV.1	Valores de capacitancia y su posible interpretación	68
Tabla IV.2	Valores de las corrientes de intercambio (I_0) y pendientes de Tafel (m), parte catódica	92
Tabla IV.3	Valores de las corrientes de intercambio (I_0) y pendientes de Tafel, parte anódica para Pt-YSZ	93

Resumen.

En este trabajo, se realizó la simulación termodinámica para la obtención de películas delgadas de ZrO_2 por la técnica CVD. Posteriormente, se realizó el depósito de compósitos Pt-YSZ, IrO_2 -YSZ y Pt- IrO_2 -YSZ, los cuales se caracterizan mediante DRX, MEB y TEM. Por último, se evalúan estas películas, como electrodos sobre pastillas de YSZ, utilizando impedancia electroquímica y curvas de Tafel.

De la simulación termodinámica obtenemos como resultado que se debe de utilizar una gran cantidad de oxígeno respecto a la cantidad de precursor utilizado, además de que la fase de ZrO_2 a obtenerse es la monoclinica, lo cual discrepa de los resultados experimentales, donde las fases obtenidas son la tetragonal y cúbica.

De los estudios de DRX y TEM, se concluye que los tamaños de partícula obtenidos son nanométricos (< 50 nm), las películas presentan microestructura porosa y de las evaluaciones electroquímicas, la mejor película electrodo resulta ser la de Pt-YSZ, las películas preparadas por CVD presentan conductividades mejores que las de otras películas electrodos.

Abstract

A CVD-ZrO₂ thin films thermodynamic study was done. Pt-YSZ, IrO₂-YSZ and Pt-IrO₂-YSZ composites were obtained and analyzed by XRD, SEM and TEM. These composites were used as electrodes on zirconia and their electrochemical properties evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel slopes.

From thermodynamic study results that the partial pressure of oxygen has to be more than double of the precursor in order to obtain the ZrO₂ pure film.

From XRD, SEM, TEM, EIS and Tafel slope, the particle size is nanometric order (< 50nm), the films have a porous microstructure and the best film electrode is Pt-YSZ, further the films prepared by CVD have higher conductivity than the others electrode films.

Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials
<http://www.scientific.net/jmm>

São Carlos, December 4th, 2003.

J. R. Vargas Garcia
National Polytechnic Institute
Dept. Metallurgical Eng.,
ESIQIE-IPN
07300, A.P. 75-875
Mexico

Ref. Manuscript: *Preparation and characterization of nano-composite electrodes by mocvd;*
M. A. Torres-Huerta and J. R. Vargas-Garcia

Dear Dr. Garcia:

We have a pleasure to inform you that your manuscript was accepted for publication in a special issue (ISMANAM-2003 Proceedings) of the Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials by Trans Tech Publication Ltd in Switzerland.

Enclosed the referee's comments. After correcting the text according to the referee's comments, please send us a **hard copy and a 3,5" floppy disk or CD with a .doc document**. The hard copy must have a very good quality print. Use a glossy paper or equivalent for printing pages with photos.

Prepare the final version manuscript according to the enclosed instructions.

Deadline for receiving the final version manuscript : 5th january 2004.

Please return to:

Prof. Claudemiro Bolfarini
DEMa - UFSCar
Rod. Washington Luis, km 235
13.565-905 - São Carlos – SP, Brazil
cbolfa@power.ufscar.br

Best regards

Claudemiro Bolfarini
Guest Editor

Claudio S. Kiminami
Guest Editor

Walter José Botta Filho
Guest Editor

ISMANAM-2003 Proceedings

Professor Alain Reza Yavari, *Editor-In-Chief*, euronano@ltpcm.inpg.fr
Institut National Polytechnique de Grenoble, LTPCM (CNRS umr 5614)
Domaine Universitaire, 1130 rue de la Piscine, BP 75, Campus, FR-38402
St-Martin-d'Hères, France

Professor Akihisa Inoue, *Editor for Asia-Pacific*, ainoue@imr.tohoku.ac.jp
Tohoku University, Institute of Materials Research
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

Professor David Morris, *Editor for Europe*,
david.morris@cenim.csic.es, CENIM-CSIC
Av Gregorio del Amo, 8, ES-28040 Madrid, Spain

Dr. Robert Schulz, *Editor for the Americas*, schulz@ireq.ca
IREQ, Hydro-Québec Research Institute, Technologies Emergentes
1800 Blvd Lionel-Boulet, Varennes, Québec J3X 1S1, Canada



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 18 del mes de Junio 2004 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"ELECTRODOS METAL NOBLE-ZrO₂ PREPARADOS POR CVD"

Presentada por el alumno:

TORRES

HUERTA

AIDÉ MINERVA

Apellido paterno

materno

nombre(s)

Con registro: A

0	0	0	0	2	5
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis


DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA


DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA


DR. JOSE ANTONIO ROMERO SERRANO


DRA. SULMA M. FERNÁNDEZ VALVERDE


DR. GERARDO ARRIAGA HURTADO


DR. HECTOR JAVIER DORANTES ROSLES

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS




INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México. D. F. el día 1 del mes Julio del año 2004, el (la) que suscribe Aidé Minerva Torres Huerta alumno (a) del Programa de Doctorado en Metalurgia y Materiales con número de registro A000025, adscrito a Escuela Superior de Ing. Quím. e Ind. Extractivas (ESIQIE), manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Dr. J. Roberto Vargas García y ceden los derechos del trabajo intitulado Electrodos metal noble-ZrO₂ preparados por CVD, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección atohuer@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Aidé Minerva Torres Huerta

Nombre y firma

Introducción

Los dispositivos sólidos base zirconia (ZrO_2) están constituidos por el conductor de iones oxígeno (ZrO_2) que actúa como electrólito y por dos electrodos que permiten las reacciones de intercambio de cargas eléctricas, en la interfase electrodo-electrólito. Por ejemplo, en un dispositivo sensor de oxígeno estas reacciones permiten la oxidación y reducción del oxígeno y el correspondiente flujo de electrones. Un gradiente de potencial de oxígeno entre los electrodos genera la conducción iónica a través del electrólito. Para permitir un fácil intercambio de cargas eléctricas en la interfase electrodo – electrólito, el electrodo debe ser poroso para la absorción o desorción del oxígeno gaseoso. Además, el electrodo debe ser conductor y catalítico para promover las reacciones de intercambio que se llevan a cabo en los contactos triples (electrodo – oxígeno gaseoso – electrólito), localizados en la interfase electrodo – electrólito¹. Para garantizar suficiente transporte de iones oxígeno a través de la ZrO_2 las temperaturas de operación deben ser entre 800 °C y 1000 °C². A medida que disminuye la temperatura, la dificultad al paso de los iones o electrones a través de la interfase electrodo – electrólito (polarización) limita el uso de los dispositivos base ZrO_2 . Además de las bajas temperaturas, los problemas de polarización generalmente están asociados al tipo y estructura de los materiales electrodo. En la actualidad se utiliza una variedad de materiales y procesos para preparar los electrodos para electrólitos sólidos.³⁻²⁷

Se han estudiado diferentes materiales para su aplicación como electrodos en celdas combustibles de óxido sólido (SOFC) base zirconia, los cuales van desde metales (Ni, Pt, Au, Ag) hasta mezcla de óxidos metálicos (CoO-NiO). También, se han propuesto otro tipo de materiales (ceria – zirconia) para mejorar la conductividad iónica de la zirconia, con el fin de disminuir la temperatura de operación^{13 - 27}.

Para mejorar la utilidad de los dispositivos base zirconia, se ha propuesto disminuir el espesor del electrólito sólido así como utilizar materiales electrodos que presenten una resistencia de polarización baja. El platino es uno de los materiales más ampliamente usados como electrodo en este tipo de dispositivos. Este metal tiene alta conductividad eléctrica, actividad catalítica y se aplica tradicionalmente como una pasta sobre la superficie del electrólito para generar una capa porosa formada por partículas pequeñas después de un tratamiento apropiado de sinterización. Los electrodos de platino exhiben un buen desempeño electroquímico a las temperaturas tradicionales de operación de los dispositivos (800 – 1000 °C). Sin embargo, a más bajas temperaturas presentan problemas de polarización. Una alternativa para disminuir el problema de polarización es incrementar el número de contactos triples a través de disminuir el tamaño de partícula metálica que forma el electrodo. Esto se ha logrado con el empleo de técnicas como “Chemical Vapor Deposition (CVD)” para la fabricación de electrodos.⁵⁻⁷ Actualmente, la técnica CVD se está utilizando en la producción de electrodos ya que ofrece la posibilidad para depositar películas uniformes constituidas por partículas ultrafinas que pueden ser utilizadas como electrodos porosos. Los electrodos producidos por CVD presentan un alto desempeño electroquímico al disminuir su resistencia de polarización. Los electrodos CVD fabricados hasta la fecha son metales nobles del grupo Pt porque son estables en los ambientes y temperaturas de operación de los dispositivos base zirconia, además de exhibir alta conductividad electrónica y actividad catalítica.

Otra de las alternativas para mejorar el desempeño del electrodo es la optimización de la estructura. Los materiales cermet (metal activo – YSZ) promueven el aumento de los contactos triples donde las tres fases, electrodo-electrólito-gas, se encuentran, incrementando así el número de sitios activos para las reacciones de intercambio de cargas.⁸ Un ejemplo de ello son los electrodos tipo Ni/YSZ que reducen la resistencia de polarización catódica y aumentan la duración de vida de los dispositivos.⁹ Por otra parte, el uso de los electrodos cermets ha mejorado la utilidad de los dispositivos base zirconia al poder disminuir

su temperatura de operación alrededor de 650 °C. El proceso más común para la fabricación de electrodos cermet es la mezcla y sinterización de los polvos cerámicos y metálicos.

La literatura también reporta electrodos cermet constituidos por óxidos metálicos que presentan conductividad electrónica en conjunto con la zirconia (NiO – YSZ). Estos electrodos pueden usarse como materiales para cátodos²⁸⁻³⁰.

El uso de electrodos cermet tiene que ver con la estabilidad y compatibilidad con el electrólito, además del aumento de sitios activos (puntos triples) en el cuerpo del electrodo. El desempeño electroquímico de estos electrodos está muy relacionado con el tamaño de partícula, la microestructura y la distribución de las fases metálica y electrólito sólido (YSZ). La microestructura y la distribución de las fases están muy relacionadas a la técnica y procedimiento de fabricación. Como se mencionó anteriormente, hasta la fecha, la técnica CVD ha sido utilizada para preparar electrodos metálicos, pero no ha sido explorada para sintetizar electrodos tipo cermet.

En este trabajo, se propone el uso de esta técnica (CVD) para producir películas compósitos de Platino (Pt) – zirconia estabilizada con itria (YSZ), óxido de iridio (IrO₂)-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ, las cuales se evaluarán como electrodos tipo cermet sobre pastillas de YSZ utilizando impedancia electroquímica y curvas de Tafel. También, se lleva a cabo la caracterización morfológica y estructural de las películas, además de determinar el tamaño de partícula que las componen. Adicionalmente, se realiza una simulación termodinámica de la obtención de películas de zirconia (ZrO₂) por la técnica Chemical Vapor Deposition (CVD).

I. Antecedentes

I.1. Técnica CVD (Chemical Vapor Deposition)

La técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) más elemental es donde la reacción química promotora de la película sólida es activada por una fuente térmica, generalmente un horno de resistencias eléctricas. En la técnica CVD, los reactivos en fase vapor se transportan a la cámara del reactor donde se descomponen sobre un sustrato calentado para formar una película sólida y otros productos volátiles¹⁻⁶ que se eliminan. Los reactivos deben ser compuestos químicos volátiles inorgánicos o metal-orgánicos.

Generalmente, como gases de transporte se utilizan Ar o N₂. Sin embargo, también se usan otros gases portadores reactivos como H₂, NH₃ y O₂, que participan en la reacción química de descomposición que sucede sobre la superficie del sustrato y ayudan a formar la película sólida. La Fig. I.1, muestra esquemáticamente un reactor horizontal típico CVD calentado por resistencias eléctricas. En este tipo de reactor, la energía para promover la reacción química de depósito es suministrada por el calentamiento desde las resistencias al sustrato a través de las paredes del reactor (reactor de paredes calientes). La eficiencia del depósito en este tipo de reactores es relativamente baja, ya que el depósito sucede tanto en la superficie del sustrato como en las paredes internas del reactor.

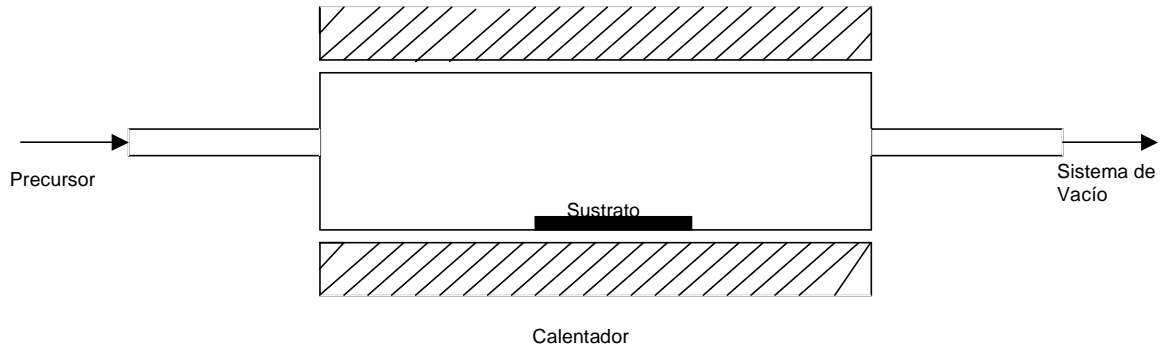


Fig. I.1. Reactor CVD horizontal de pared caliente.

La Fig. I.2 muestra esquemáticamente los pasos fundamentales para la formación de la película sólida en la técnica CVD partiendo de un reactivo (precursor) tipo metal-orgánico².

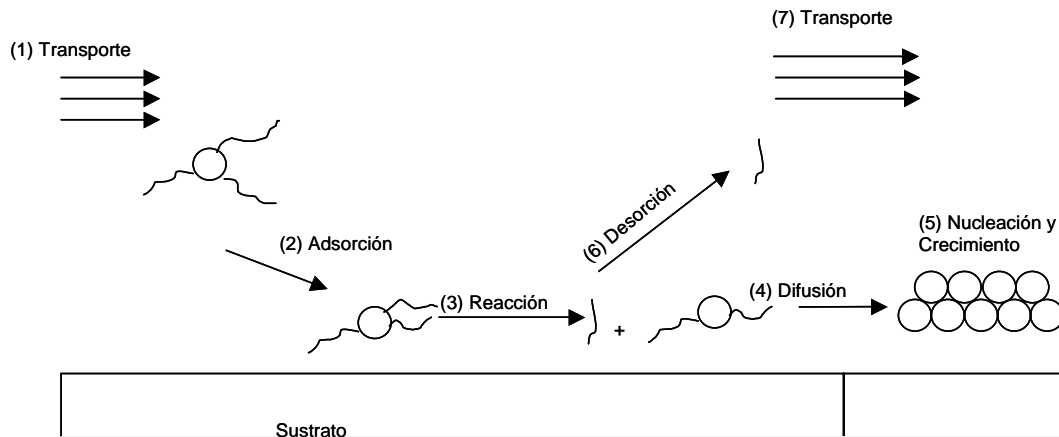


Fig. I.2. Ilustración mostrando los pasos fundamentales en el CVD de una molécula metal-orgánica.

La alta pureza que puede alcanzarse por CVD se reconoció a principios de 1890, cuando Ludwig Mond desarrolló un proceso para purificar níquel mediante la descomposición de tetracarbonilo de níquel. La naturaleza química de la técnica CVD proporciona una ventaja adicional de depósito direccionado para áreas selectas de un sustrato.⁵⁻⁶

La técnica CVD permite el uso de uno o más reactivos precursores al mismo tiempo para generar la película sólida. Con un control adecuado de la adición de los reactivos a la cámara de reacción pueden generarse películas de composición química controlada.

Otra de las ventajas de la técnica CVD es el control de la morfología de las películas sólidas. Por ejemplo, para aplicaciones en dispositivos electrónicos, la técnica CVD es altamente aceptada ya que produce películas uniformes, de alta pureza con una alta calidad superficial. En contraste, CVD también puede producir películas porosas constituidas por partículas ultrafinas para su aplicación como electrodos en electrólitos sólidos.¹⁻⁶

Adicionalmente, CVD permite la fabricación de películas compósito formadas por fases diferentes por ejemplo, cerámico / metal.⁷⁻⁸

I. 2. Simulación termodinámica en CVD

Aunque CVD, en general, es un proceso de no-equilibrio controlado por la cinética química y los fenómenos de transporte, el análisis de equilibrio es útil para entender la técnica CVD. La reacción química y los equilibrios de fase determinan la viabilidad de un proceso particular y el estado final obtenido. Los cálculos de equilibrio con una cantidad de reactantes limitada pueden dar indicios de los mecanismos de reacción. El análisis de equilibrio también puede usarse para estimar las concentraciones de defectos en la fase sólida y la composición de películas aleadas.

El análisis termodinámico ha sido la herramienta tradicional para modelar la técnica CVD debido a la relativa facilidad de determinar el estado del sistema mediante cálculos de equilibrio relativos a los experimentos o modelos cinéticos detallados. La composición de equilibrio a temperatura constante y presión, generalmente se calcula de dos formas: (i) por minimización directa de la energía

libre de Gibbs del sistema, sujeta a las constantes no negativas de abundancia de elementos y número de moles; o (ii) por transformación de las variables del número de moles de las especies en un nuevo grupo de variables de reacción y, entonces, minimizar la energía libre de Gibbs en términos de estas nuevas variables⁴.

Existe una amplia literatura acerca del sistema CVD Si-Cl-H⁹ y los procesos de hidruros y haluros para el crecimiento de compuestos semiconductores¹⁰. Además, se dispone de datos de los compuestos semiconductores de los grupos III-V y II-VI¹¹⁻¹⁴. Adicionalmente, se tiene un número de base de datos¹⁵⁻¹⁷ que son útiles para el análisis termodinámico de procesos CVD. En casos donde los datos termodinámicos son escasos y para especies inestables, los cálculos preliminares son una herramienta útil, como se ha demostrado para el sistema Si-H-Cl/F¹⁸⁻²⁰.

En el crecimiento de películas aleadas y multicomponentes, es de interés ser capaz de predecir la composición de la película sólida a partir del conocimiento de la composición de la fase gaseosa. Para ello, se requiere información detallada acerca de las velocidades de transporte y velocidades de incorporación en las superficies de especies individuales, pero los datos cinéticos necesarios rara vez están disponibles. Por otro lado, el análisis de equilibrio sólo requiere datos termodinámicos. Las predicciones termodinámicas de la composición de la fase sólida han sido favorables para el crecimiento OMVPE (organometallic vapour phase epitaxy) de compuestos semiconductores de los grupos III-V y II-VI, aun cuando las reacciones en la fase gaseosa están lejos del equilibrio²¹⁻²². En la Fig. I.3 se muestra un diagrama de fase CVD para el sistema Ti-Si, el cual indica los diferentes dominios de las fases sólidas que se espera que se depositen. El uso e interés en estos diagramas de fase CVD surge, en parte, por la amplia variedad de topologías que no pueden predecirse por el estudio de diagramas clásicos de fases condensadas²³.

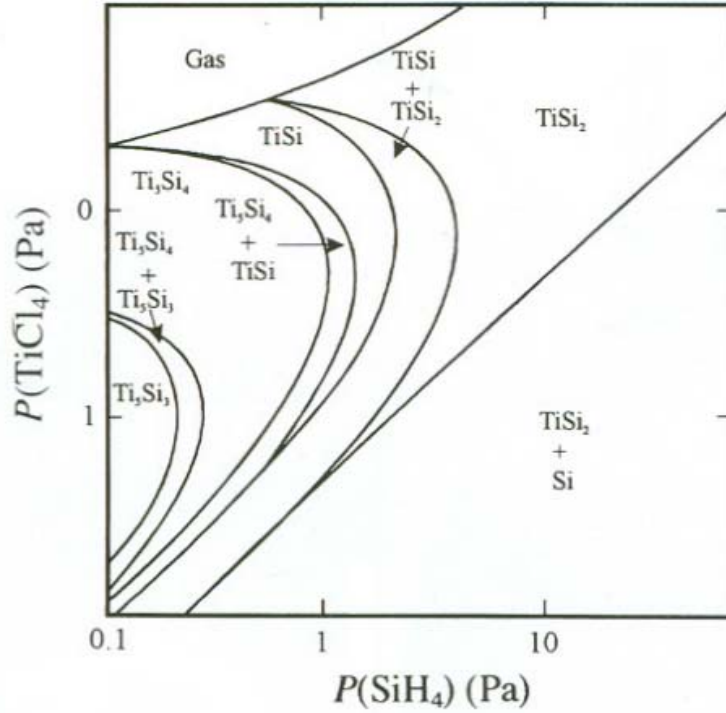


Fig. I.3. Diagrama de fase CVD para el sistema Ti-Si calculado como una función de las presiones parciales de SiH_4 y TiCl_4 . Presión total, $P_t = 330 \text{ Pa}$, $T = 1100 \text{ K}$.

Las predicciones termodinámicas son muy sensibles a la calidad de los datos termodinámicos²⁴. A la fecha, no se dispone de datos termodinámicos experimentales para los compuestos acetilacetonatos de Pt, Ir, Zr e Y; sólo se cuenta con estimaciones de las propiedades termodinámicas para el compuesto precursor de acetilacetonato de Ir²⁵. Además, debido a que CVD es inherentemente un proceso de no-equilibrio, los cálculos termodinámicos rara vez pueden extenderse más allá de los estudios de viabilidad del proceso. Una predicción del proceso exacta debe incluir consideraciones de cinética química y transporte⁴.

I. 3. Materiales utilizados para dispositivos electroquímicos de estado sólido.

El alto desempeño en un dispositivo electroquímico de estado sólido se define en diferentes formas: en bombas de oxígeno y celdas combustibles, se logra cuando la resistencia interna global del dispositivo disminuye de tal forma que se pueden obtener grandes valores de corriente a bajos sobrepotenciales. En sensores, el alto desempeño se define como la velocidad de respuesta con la cual la señal eléctrica cambia para un cambio dado en la concentración de las especies que se miden. Por esto, se deben tener en cuenta las consideraciones siguientes para sistemas de alta temperatura²⁶:

1. La optimización de la densidad de energía y la resistencia requiere materiales con morfologías estables y resistentes a las reacciones en las interfases, permitiendo que se mantengan buenas densidades de corriente con pérdidas mínimas.
2. La vida de operación satisfactoria en ciclos térmicos requiere estabilidad termo-mecánica en las interfases.

I.3.1. Electrólito: Zirconia (ZrO_2)

Varias propiedades físicas y químicas interesantes hacen de la zirconia un material tecnológicamente importante para varios propósitos. Su baja conductividad térmica permite su uso como una barrera de calor en hornos, reactores, turbinas, etc. La estabilidad química y la dureza pueden mejorarse al añadir intencionalmente impurezas, permitiendo la producción de materiales cerámicos con alta dureza, rigidez y estabilidad térmica. Por otra parte, la alta conductividad de ión oxígeno en intervalos amplios de temperatura y presión parcial de oxígeno hace de la zirconia un importante electrólito sólido para un número de aplicaciones electroquímicas. Así, los sensores de oxígeno basados en zirconia se aplican para el control de procesos de combustión en máquinas de vehículos u hornos, o para controlar la concentración de oxígeno en fusiones

metálicas. Publicaciones recientes indican que la zirconia es un electrólito sólido muy apropiado para celdas combustibles. También en catálisis heterogénea, la zirconia es de importancia creciente, tanto como material de soporte de catalizadores metálicos y como un óxido metálico activo catalíticamente por sí mismo. Todas estas aplicaciones requieren un conocimiento detallado de la estructura, transiciones de fase y morfología de la zirconia, así como los métodos apropiados para influir en ellas intencionalmente. Junto con la adición de otros cationes, la elección de precursores apropiados y el control de las condiciones de preparación, son factores determinantes de las propiedades estructurales y morfológicas de la zirconia.

La zirconia pura existe a presión atmosférica en tres fases diferentes. La fase monoclinica (Baddeleyita) es estable desde temperatura ambiente hasta 1170 °C. Más allá de esta temperatura, ocurre una transformación martensítica reversible a la forma tetragonal. En el intervalo de temperatura de 2370 °C al punto de fusión a 2680 °C, la zirconia existe en su fase cúbica.

Para aplicaciones como electrólito sólido de alta temperatura, es necesaria la fase cúbica de zirconia, que es normalmente estable a 1000 °C. Al añadir otros cationes (Y^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.) durante la síntesis de la zirconia, por ejemplo $ZrO_2 - 8\% \text{ mol } Y_2O_3$, las formas tetragonal o cúbica pueden estabilizarse a temperatura ambiente²⁷⁻²⁸.

En la literatura se describen diferentes materiales de inicio y métodos para la preparación de zirconia cúbica metaestable, tal como precipitación de una disolución acuosa de zirconia con amoníaco, descomposición térmica de hidrato de sulfato de zirconio, síntesis sol – gel iniciando con zirconio – n – propóxido en n- propanol, oxidación de zirconio metálico por sputtering²⁷.

El depósito de zirconia es posible por técnicas de aspersión de plasma, CVD (chemical vapor deposition) o ECVD (electrochemical vapor deposition). Por

ejemplo, por aspersión de plasma se pueden generar fácilmente películas gruesas (de 0.1 a varios mm), con propiedades aceptables para aplicaciones particulares como barreras térmicas. Por otra parte, el método ECVD genera películas muy delgadas, ya que las velocidades de depósito son muy pequeñas en el intervalo de algunas $\mu\text{m}/\text{min}$.

Películas de Zirconia estabilizada con Itria (YSZ) preparadas por CVD

En particular el método CVD es apropiado para la obtención de zirconia cúbica estabilizada con itria (YSZ), ya que CVD ofrece la posibilidad para depositar capas de alta calidad con el control de la composición química. Desde hace unas tres décadas, un buen número de investigaciones han sido enfocadas a la fabricación de películas delgadas de YSZ por medio de la técnica CVD para su aplicación como electrólito sólido²⁸.

La aplicación del proceso CVD depende en gran parte de la disponibilidad de los precursores, los cuales aportarán los elementos que se depositarán en el sustrato. Un compuesto apropiado debe tener una presión de vapor alta, a temperaturas de hasta 300 °C y debe ser estable en su fase gas a estas temperaturas. Por otra parte, a la temperatura de depósito, el precursor debe descomponerse rápida y completamente sin el depósito de residuos, los cuales disminuirían la calidad de la película²⁸. En la tabla I.1 se muestran algunos de los precursores que se han usado para la obtención de películas delgadas de zirconia en el proceso CVD.

Tabla I.1. Precursores utilizados en CVD para la obtención de películas delgadas de ZrO_2 .

Material	Precursores en CVD
ZrO_2	ZrCl_4 [29-30]
	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ [31-32]
	$\text{Zr}(\text{acac})_4$ [33-34]
	$\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ [35]
	$\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ [36]
	$\text{Zr}(\text{thd})_4$ [28,37]

acac: acetilacetato; NEt_2 : dietilamido; thd: 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato

De estos precursores, los β -dicetonatos (a los cuales pertenece el $Zr(acac)_4$) son compuestos metalorgánicos con propiedades físicas y químicas apropiadas para su uso en CVD, ya que tienen una temperatura de evaporación baja y buena estabilidad térmica²⁸.

Las películas YSZ preparadas por CVD han utilizado los reactivos precursores reportados en la Tabla I.2 y han generado películas de composición convenientemente controlada.

Tabla I.2. Condiciones CVD representativas para películas delgadas de YSZ

Proceso	precursores	Temperatura de depósito (K)	Fase	Contenido de Y_2O_3 (% mol)	Velocidad de depósito ($\mu m h^{-1}$)	Espesor de película (μm)	Ref.
CVD	$Zr(O-t-C_4H_9)_4$, $Y(dpm)_3$	873-1173		3-5		0.2-2.5	38,39
CVD	$Zr(O-n-C_4H_9)_4$, $Y(thd)_3$	873-1123	cúbica	5	5-9	1-4	40
AACVD	$Zr(acac)_4$, $Y(acac)_3$	823-973	cúbica	8	1	0.3	41
PECVD	$Zr(thd)_4$, $Y(thd)_3$	773	cúbica		0.3-0.8		42
PECVD	$Zr(dpm)_4$, $Y(dpm)_3$	773	m + c	4-5	3-6		43
		773	cúbica	>7	3-6		43
CVD	$Zr(dpm)_4$, $Y(dpm)_3$	773-1023	cúbica	>5		0.3-2	44
CVD	$ZrCl_4$ YCl_3				1.5-2.0		45
					25		46
CVD	$Zr(thd)_4$, $Y(thd)_3$	923-1123	cúbica		0.7-1.2		47
AACVD	$Zr(dpm)_4$, $Y(dpm)_3$	773-1173	cúbica	>8	2	0.5-1	48
CCVD	Y 2-EH, Zr 2-EH		(tetragonal 8 wt% Y_2O_3)	2.5-7.5	1.2-5.2		49

CVD: thermal-activated CVD, AACVD: aerosol-assisted CVD, PECVD: plasma enhanced CVD, CCVD : combustion CVD, dpm= dipivaloilmetanato, acac= acetilacetato, thd= tetrametil-heptanodionato, (O-t-C₄H₉)= ter - butóxido, (O-n-C₄H₉)= normal butóxido 2-EH= 2-etilhexanoato

I.3.2. Electroodos

Se han estudiado diferentes materiales para su aplicación como electrodos en SOFC (celda combustible de óxido sólido) base zirconia, los cuales van desde metales hasta mezcla de óxidos metálicos, entre los que se incluyen los siguientes^(26,50-67): Pt, Ag, Au, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, Ni/YSZ, Ru, LaCrO_3 puro y dopado con Sr y V, Ir, manganitas de tierras raras (Pr, Nd, Sm), ceria dopada con gadolinia, manganita lantano dopada con estroncio, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $(\text{U}_{0.5}\text{Sc}_{0.5})\text{O}_{2\pm x}$, cromato de lantano y titanato de estroncio, Ti, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, Pd, Pd – C, Pt – C, Pt – ZrO_2 , Ni/Y – TZP.

Se han utilizado metales del grupo Pt, además de Ni y algunos óxidos eléctricamente conductores como electrodos para electrólitos sólidos. Últimamente, se están empleando compositos metal-cerámicos (cermets), de entre los cuales, el más utilizado es el Ni-YSZ, para los electrólitos de YSZ.

Electrodos tipo cermet

Los cermets Ni/YSZ (zirconia estabilizada con itria) son los más ampliamente usados para ánodo de SOFC. El ánodo bifásico consiste del componente YSZ y Ni metálico que tiene una buena actividad electrocatalítica para la oxidación de H_2 . Se sabe que el componente YSZ en cermets extiende la profundidad de la zona efectiva del electrólito dentro de la capa del ánodo, permitiendo que los iones de óxido se transporten desde el electrólito a los sitios de contacto triple (TPB) donde el electrodo de Ni, el componente YSZ y el H_2 de la fase gas, convergen. La YSZ en cermets también actúa como una matriz soporte para las partículas de Ni, asegurando su dispersión uniforme y previniendo la coalescencia. A fin de que los electrodos cermets tengan buena actividad anódica, la capa cermet debe tener una estructura de red continua de los componentes Ni e YSZ, sitios ricos en contactos triples (TPB) y buena adherencia al electrólito. Además de estos requerimientos, los cermets deben tener estabilidad contra la sinterización del Ni.

La microestructura del cermet está determinada por varias variables de preparación tales como el tamaño/distribución de partícula de los polvos precursores (NiO + YSZ), composiciones relativas y condiciones de calentamiento para la fabricación del electrodo⁶⁸.

En las Fig. I.4 y I.5, se esquematizan un electrodo tipo cermet (Fig. I.4) y un electrodo tradicional (Fig. I.5) para ilustrar las diferencias entre uno y otro; además de resaltar la importancia que tiene la microestructura en los cermets.

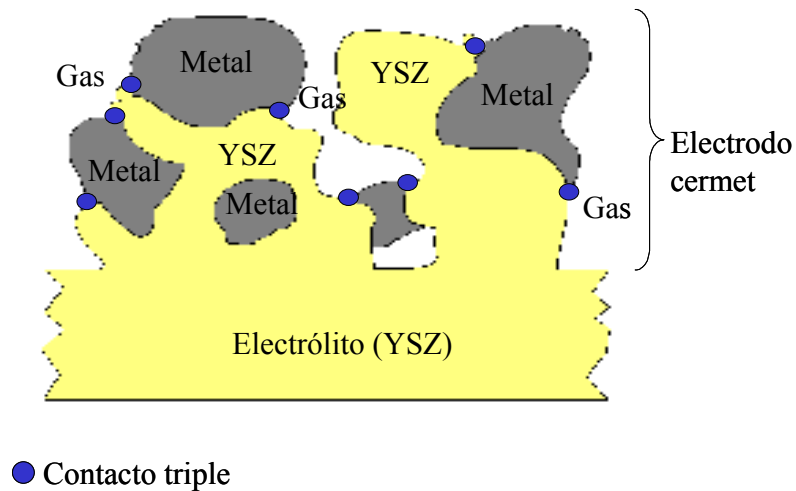


Fig. I. 4. Esquema de un electrodo cermet.

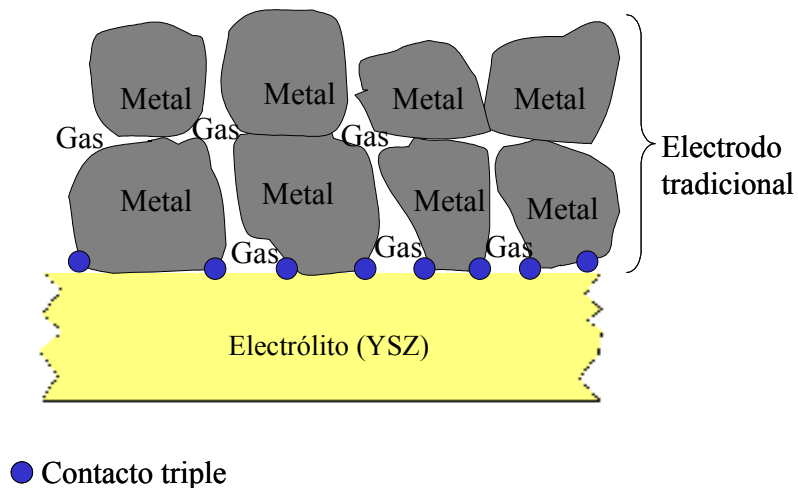


Fig. I.5. Esquema de un electrodo tradicional.

I.3.3. Propiedades electroquímicas de materiales electrodo

El análisis de dispersión de impedancia compleja se ha aplicado para estudiar la relación entre el platino y un óxido cerámico iónicamente conductor. Una interpretación física basada en los resultados obtenidos y las observaciones de reacciones entre metales nobles y óxidos cerámicos, sugiere la creación de una capa polarizada compleja en la interfase electrodo – electrólito que involucra una proliferación de especies iónicas como la causa posible de pérdida de energía irreversible en las reacciones faradaicas⁵².

Matsui⁶⁹ examinó la impedancia compleja de electrodos de Pt, Au y Ag en contacto con un electrólito sólido, zirconia estabilizada – itria, en un intervalo de 300 – 1000 °C, para investigar los efectos de YSZ y electrodo metálico sobre las propiedades del sensor de oxígeno. Encontró que con un electrodo interno Pt – Ag, la resistividad obtenida por dc es muy pequeña. Esta celda exhibe un alto valor de fem a bajas temperaturas comparada con un electrodo de Pt.

Vernoux, et al.⁷⁰ propusieron un catalizador y un electrodo para el reforming interno y progresivo del metano en pilas a combustible a alta temperatura (SOFC); usaron como material de ánodo un óxido que pertenece al sistema LaCrO_3 (LC) puro o dopado con Sr y V (LSCV), y como catalizador Ru dispersado en el electrodo o insertado dentro del polvo usando la técnica “Pyrosol”. Determinaron las características electroquímicas mediante la impedancia electroquímica.

Gibson, et al.⁷¹ desarrollaron un sensor de oxígeno para monitorear altas concentraciones, el electrólito sólido es zirconia estabilizada con itria y usan platino como electro-catalizador.

Vargas, et al.⁵⁵ prepararon recubrimientos metálicos de iridio y platino por MOCVD sobre pelets de ZrO_2 . Los recubrimientos de iridio mostraron propiedades electroquímicas superiores como electrodos para electrólitos sólidos tipo ZrO_2 . Se

investigaron las propiedades electroquímicas mediante espectroscopía de impedancia y curvas de polarización. La morfología se analizó por microscopía electrónica de barrido y transmisión.

Wen, et al.⁷² estudiaron materiales para cátodos de manganita de tierras raras (Pr, Nd, Sm), con la fórmula $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. El resultado de las mediciones de conductividad eléctrica muestran que las tres manganitas de tierras raras tienen de 0.5 a un orden de magnitud mayor en conductividad que la presentada por $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Usaron la técnica de spin-coating para formar películas de manganitas sobre electrólito sólido de zirconia estabilizada con itria.

Marina, et al.⁷³ prepararon un ánodo para celda combustible de óxido sólido, el ánodo es ceria dopada con gadolinia ($\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{O}_{1.8}$), el electrólito sólido usado fue zirconia estabilizada con itria y el cátodo fue manganita lantano dopada con estroncio. Observaron un rendimiento estable de larga duración en atmósferas de hidrógeno húmedo y metano húmedo en un tiempo de prueba global de 1450 H. La actividad electrocatalítica del material anódico (ceria dopada con gadolinia) fue baja en la oxidación del metano.

Christie, et al.⁷⁴ evaluaron el rendimiento de electrodos porosos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) al usarse con electrólitos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, en aire. El rendimiento de los electrodos LSCF es significativamente mejor a altos sobrepotenciales que a bajos sobrepotenciales. La impregnación del cátodo con partículas microcristalinas de platino aumenta significativamente el rendimiento del electrodo a bajos sobrepotenciales.

Zipprich, Pudmich, et al.⁷⁵ sintetizaron e investigaron materiales basados en cromato de lantano y titanato de estroncio para su aplicación como ánodos de SOFC, y que puedan reemplazar el cermet Ni/YSZ usado comúnmente. Las propiedades electroquímicas se estudiaron usando espectroscopía de impedancia

electroquímica; observaron la influencia de la microestructura y especialmente de la interfase electrodo / electrólito.

Zhitomirsky y Petric⁷⁶ usaron las técnicas de depósito electroforético y depósito electrolítico y presentan sus resultados de materiales avanzados usados en aplicaciones de celdas combustibles. Los sustratos usados fueron acero inoxidable, Ni y cermet Ni-YSZ.

Sato y otros⁷⁷, encontraron que los estados de valencia específica de óxidos metálicos de transición $H_xMn_2O_4$ y $PdCoO_2$, exhiben una actividad catalítica excelente para la oxidación anódica de metano en celdas combustibles de óxido sólido. Presentan los resultados obtenidos para una solución de sólido óxido, $Co_xNi_{1-x}O$, como un catalizador anódico para la oxidación directa de metano en una SOFC. Como cátodo usaron pasta de platino puro e YSZ como electrólito. Sus resultados muestran que la solución sólida del sistema $CoO - NiO$ tiene una alta actividad para la oxidación electroquímica del metano.

Vargas y otros⁵⁵ prepararon un sensor de oxígeno para determinar el grado de oxidación del vidrio. Este sensor fue base zirconia estabilizada con itria y se cubrió con platino mediante la técnica CVD. Mencionan que con este sensor se obtuvo una señal de voltaje estable, el cual puede relacionarse con el grado de oxidación del vidrio.

Jiang y Badwal⁶ estudiaron la oxidación de H_2 en electrodos cermet Ni/3% mol $Y_2O_3 - ZrO_2$ (Ni/Y-TZP) en ambientes de H_2 húmedo. Los resultados de su estudio mostraron que la Y-TZP en los electrodos cermet de Ni tienen un efecto pequeño sobre el mecanismo de reacción, pero tienen un papel importante en la modificación de la microestructura del electrodo y la cinética de la reacción de oxidación del combustible.

II. Simulación Termodinámica para obtención de películas de ZrO₂

Resumen

En esta sección se presenta un análisis termodinámico para determinar la naturaleza de las fases en las películas delgadas de ZrO₂ obtenidas por la técnica CVD, utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs. El compuesto precursor de Zr considerado en el cálculo fue acetilacetonato de zirconio. Los datos termodinámicos para el precursor se estimaron a partir de métodos empíricos, ya que no se cuenta con datos disponibles en la literatura. A partir de los resultados obtenidos, se construyeron diagramas de fase CVD – ZrO₂. Estos diagramas presentan dos zonas: una zona monofásica de ZrO₂ pura (fase monoclinica) y otra bifásica de ZrO₂ (monoclinica) más carbono (grafito). La predicción indica que la presión parcial de O₂ debe ser mucho mayor a la presión parcial del precursor (acetilacetonato de zirconio) para obtener ZrO₂ pura.

II.1. Introducción

Las películas de zirconia (ZrO₂) han sido investigadas ampliamente para aplicaciones en barreras térmicas¹, filtros ópticos de alta temperatura² y sensores de oxígeno³ debido a su baja conductividad térmica, alto índice de refracción y conductividad iónica. La ZrO₂ pura a presión atmosférica presenta tres fases alotrópicas. La fase monoclinica (Baddeleyita) es estable hasta 1170 °C. A esta temperatura, ocurre una transformación martensítica reversible a la forma tetragonal. En el intervalo de temperatura de 2370 °C al punto de fusión 2680 °C, la ZrO₂ presenta una estructura cúbica. Para aplicaciones en dispositivos electroquímicos, se requiere la fase cúbica debido a su mayor conductividad iónica^{4,5}. Algunas técnicas usadas para producir películas de ZrO₂ incluyen sol – gel⁶, evaporación⁷, sputtering⁸, atomic layer deposition, ALD⁹ y chemical vapor

deposition, CVD¹⁰. La calidad y propiedades de las películas de ZrO₂ dependen fuertemente del método de depósito y los parámetros del proceso de producción. La técnica CVD, en particular, se ha usado ampliamente para preparar películas de ZrO₂ útiles en dispositivos electroquímicos y, recientemente, para barreras térmicas¹. Para garantizar la estabilidad de la fase cúbica a temperatura ambiente, se añaden cationes como Ca²⁺, Mg²⁺, e Y³⁺, durante la síntesis de las películas de ZrO₂¹¹⁻¹². Los resultados experimentales indican la estabilización de una mezcla de las fases cúbica y tetragonal¹³⁻²¹. Sin embargo, algunas investigaciones han reportado la obtención de la fase cúbica sin la utilización de otros cationes, a pesar de su inestabilidad a temperatura ambiente²¹⁻²⁴. Esto ha sido explicado por la presencia de tensiones internas y/o tamaño de grano ultrafino en las películas. Así entonces, un estudio termodinámico de la técnica CVD ayudará a predecir su viabilidad y a definir las especies sólidas que formarán la película bajo condiciones dadas de temperatura, presión y cantidades iniciales de reactantes²⁵⁻²⁶. A pesar de que CVD es una técnica atractiva, es difícil de optimizar con respecto al rendimiento del producto, composición, morfología superficial y otros parámetros. Por esto, se requiere de un gran número de experimentos para determinar las condiciones de operación óptimas (temperatura de depósito, presión total, presiones parciales de diferentes especies gaseosas, naturaleza y composición de los gases precursores, etc.); entonces, la simulación termodinámica es una manera de optimizar la técnica CVD, evitando el trabajo que representa la experimentación de prueba y error²⁷. Debido a que en la literatura se reporta la obtención de ZrO₂ tanto en su fase monoclinica como en sus fases tetragonal y cúbica, y además no se encuentra reportada la simulación termodinámica para la obtención de películas CVD de ZrO₂, en esta sección se realiza un análisis termodinámico para predecir la naturaleza de las fases que constituyen la película de ZrO₂. En el cálculo se considera el precursor acetilacetonato de Zr, para el cual no se tienen datos termodinámicos. Por ello, se pretende estimar, las funciones termodinámicas de este compuesto a partir de métodos empíricos apropiados. Con los resultados obtenidos, se construyen diagramas de fase CVD-ZrO₂ y se predicen las condiciones que promueven la obtención de ZrO₂ pura.

II.2. Método de simulación

El análisis termodinámico se realizó utilizando el paquete de cómputo FACTSAGE²⁸ 5.1. Dicho software realiza el cálculo de la concentración en el equilibrio de las especies químicas involucradas por medio de la minimización de la energía libre de Gibbs. Los datos necesarios para trabajar en este programa son la entalpía estándar de formación (ΔH°), la entropía estándar (S°) y la capacidad calorífica (C_p°) de todas las especies químicas, además, de la presión y la temperatura del sistema. También, se deben especificar las cantidades iniciales de las sustancias a reaccionar, así como la naturaleza y tipo de las especies químicas presentes en el equilibrio. En nuestro caso, las sustancias reaccionantes fueron oxígeno (O_2)_(g) y el compuesto metalorgánico, acetilacetonato de zirconio [$Zr(acac)_4$]_(s). El $Zr(acac)_4$ se eligió debido a que posee una alta volatilidad y estabilidad térmica que lo hacen adecuado para la técnica CVD. Sin embargo, la revisión de la literatura indica que las funciones ΔH° , S° y C_p° no se encuentran reportados para este compuesto, por lo que es necesario recurrir a métodos teóricos y empíricos para estimarlos.

II.2.1. Método de minimización de la energía libre de Gibbs

Dado que el cambio de energía libre ΔG puede aproximarse por el cambio de energía libre estándar ΔG° , pueden entenderse muchas consecuencias de termodinámica con respecto a CVD.

El método de minimización de energía libre se basa en el hecho de que la energía libre de Gibbs total de un sistema en equilibrio, tiene su valor mínimo de acuerdo a la expresión:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j} = 0 \quad (II.1)$$

donde n_i es el número de moles de un componente del sistema. En general, la energía libre total de un sistema a temperatura y presión constantes dependerá de las cantidades de todos los componentes en las diferentes fases. En un sistema dado, las especies pueden formar parte de soluciones químicas (sólidas, líquidas o gaseosas) o estar en estado puro. La energía libre total del sistema puede expresarse en términos de las energías libres molares parciales, o potenciales químicos, y del número de moles de cada componente mediante:

$$G = \sum n_i g_i \quad (II.2)$$

donde g_i es la energía libre molar parcial de la especie i , la cual se relaciona con la actividad mediante $g_i = g_i^\circ + RT \ln(a_i)$. Evidentemente, si la especie es pura, el potencial químico será exactamente igual a su energía libre molar estándar: $g_i = g_i^\circ$. La expresión general de energía libre total de cualquier sistema se puede expresar como:

$$G = \sum n_i^g g_i^{o,g} + RT \sum n_i^g \ln(p_i^g) + \sum n_i^l g_i^{o,l} + RT \sum n_i^l \ln(a_i^l) + \sum n_i^s g_i^{o,s} + RT \sum n_i^s \ln(a_i^s) \quad (II.3)$$

donde los superíndices γ , λ y σ denotan las fases gas, líquido y sólido, respectivamente; p_i^g es la presión parcial de un componente en la fase gaseosa. La ecuación (II.3) es la base del método de minimización de la energía libre total del sistema.

II.3. Cálculo de C_p° , ΔH° y S°

II.3.1. Cálculo de la función C_p° para el $Zr(acac)_4$

El C_p° se estimó a partir del método de Meghreblian, Crawford y Parr (ec. II.4), el cual es una modificación de la ecuación de Dobratz²⁹. Este método toma en cuenta frecuencias vibracionales de estiramiento y flexión (ν, δ), características de

los tipos de enlace en una molécula, que llevan a valores de C_p cercanos a los estimados experimentalmente para un amplio grupo de compuestos orgánicos.

$$C_p^\circ = 4R + (m/2)R + \sum q_i C_{v_i} + [(3n - 6 - m - \sum q_i) / \sum q_i] \sum q_i C_{\delta_i} \quad (II.4)$$

donde,

C_p° = capacidad calorífica del gas (cal/mol-K)

R = constante de los gases, 1.987 cal/mol-K

m = número de enlaces simples donde los grupos funcionales pueden sufrir rotación interna (p. e. C - C, C- O en ésteres y éteres)

q_i = número de enlaces del tipo "i"

n = número de átomos en la molécula

$\sum q_i$ = número total de enlaces en la molécula

C_{v_i} , C_{δ_i} = funciones de Einstein para enlaces del tipo "i", $f(T) = A + BT + CT^2$, donde A, B y C son las constantes de capacidad calorífica

ν = frecuencia característica para vibraciones longitudinales, s^{-1}

δ = frecuencia característica para vibraciones transversales, s^{-1}

T = temperatura, K

En la Fig. II.1 se muestra la fórmula desarrollada de la molécula del $Zr(acac)_4$ con todos los tipos de enlace presentes en su estructura³⁰. La tabla II.1 indica los valores de las constantes de capacidad calorífica (A, B y C) reportados previamente por Reid²⁹ para cada uno de los enlaces en la molécula $Zr(acac)_4$. El enlace O - Zr se sustituyó con el enlace O - H debido a que no se encuentran reportados enlaces O - metal .

Tabla II.1. Constantes de capacidad calorífica de acuerdo al tipo de enlace²⁹.

Enlace	ω_v , número de onda, cm^{-1}	C_{v_i} , extensional			ω_δ , número de onda, cm^{-1}	$C\delta_i$, flexional		
		A	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$		A	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$
C – C	910	-0.339	3.564	-1.449	650	0.343	2.707	-1.150
C = C	1200	-0.740	3.730	-1.404	910	-0.339	3.564	-1.449
C – O	1030	-0.458	3.722	-1.471	1120	-0.665	3.757	-1.449
C = O	1740	-0.778	2.721	-0.759	780	-0.034	3.220	-1.341
C – H	3000	-0.139	0.168	0.447	1050	-0.579	3.741	-1.471
O – Zr	3500	0.000	-0.240	0.560	1350	-0.819	3.563	-1.267

Los valores para el enlace O - Zr corresponden al enlace O - H.

De la molécula del $\text{Zr}(\text{acac})_4$ se tiene que: $m = 16$, $n = 57$ y $\sum q_i = 56$. Tomando los valores A, B y C de la tabla II.1, se determinan las funciones C_{v_i} y $C\delta_i$. Por lo tanto,

$$\sum q_i C_{v_i} = -15.864 + 7.38048 \times 10^{-2} T - 1.7168 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{II.5})$$

$$\sum q_i C\delta_i = -19.524 + 19.3648 \times 10^{-2} T - 7.7012 \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{II.6})$$

Así entonces, sustituyendo (II.5) y (II.6) en (II.4), se tiene la expresión C_p° en función de la temperatura para la molécula $\text{Zr}(\text{acac})_4$:

$$C_p^\circ = -24.4438 + 395.3988 \times 10^{-3} T - 145.0630 \times 10^{-6} T^2 \text{ [cal/mol-K]} \quad (\text{II.7})$$

II.3.2. Cálculo de las funciones ΔH_{298K}° y S_{298K}° para el $\text{Zr}(\text{acac})_4$

Los valores ΔH° y S° del $\text{Zr}(\text{acac})_4$ se estimaron a partir del método de Benson³¹, el cual además de considerar los tipos de enlace también incluye los grupos funcionales presentes en la molécula. De acuerdo a Reid²⁹, con este método se obtienen resultados muy aproximados a los valores experimentales para la mayoría de los compuestos orgánicos.

En la Fig. II.1 también se muestran los grupos funcionales identificados en la molécula de $\text{Zr}(\text{acac})_4$, que contribuyen a la estimación de ΔH° y S° . La tabla II.2 presenta la descripción de cada grupo (datos tomados de tablas de Benson)³¹, su

nomenclatura y sus valores correspondientes ΔH_{298K}° y S_{298K}° . En algunos casos, los grupos no se encuentran reportados en las tablas de Benson, como es el caso del grupo *III* (CO unido a un C y un C con doble ligadura), el cual fue sustituido por el grupo CO-(C)₂ (CO unido a dos C); el grupo *VI* (O unido a un C doble ligadura y a un Zr) sustituido por el enlace O – (Ti)(C); y, el grupo *VII* (Zr unido a 4 O), sustituido por el grupo Ti-(O)₄ (Ti unido a 4 O). De acuerdo a Benson, se pueden sustituir grupos que tienen el mismo tipo de enlace o elementos del mismo grupo de la tabla periódica como es el caso del Zr y el Ti.

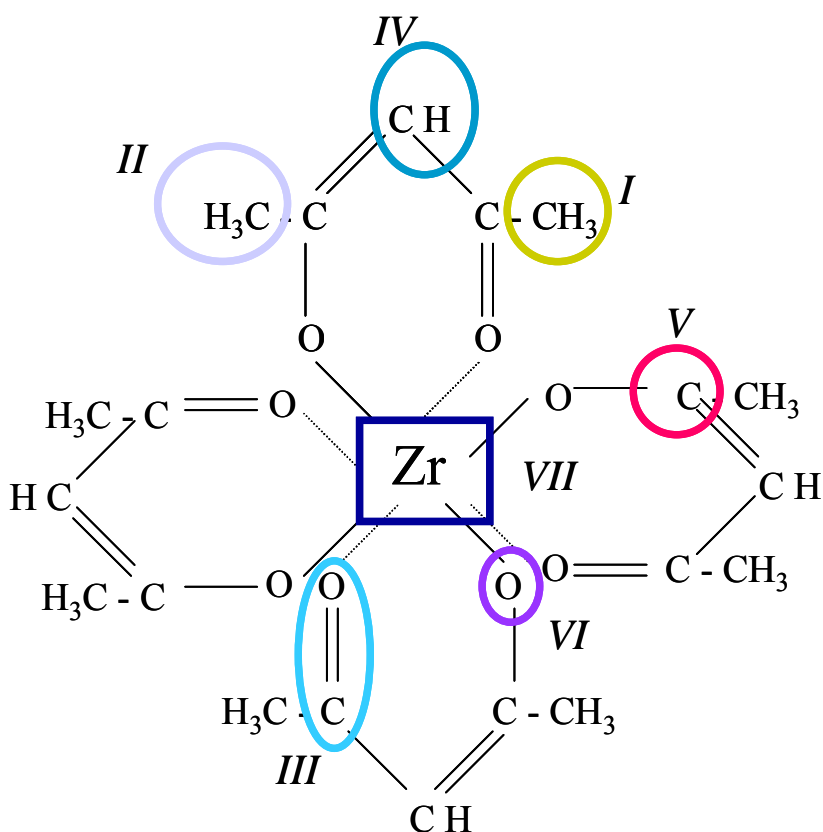


Fig. II.1. Fórmula desarrollada de la molécula de Zr(acac)₄³⁰.

Tabla II.2. ΔH°_f y S°_{298} para los grupos funcionales en la molécula de $Zr(acac)_4$.

Grupos	Descripción	Número de grupos en la molécula	Nomenclatura	$\Delta H^\circ_{f, 298}$ [kcal/mol]	S°_{298} [cal/gmol-K]
<u>I</u>	C unido a un grupo CO y a 3 H	4	C – (CO)(H) ₃	-10.1	30.41
<u>II</u>	C unido a C con doble ligadura y a 3 H	4	C-(C _d)(H) ₃	-10.08	30.41
<u>III</u>	Grupo CO unido a un C y un C con doble ligadura	4	CO-(C _d)(C)	-31.5	15.01
<u>IV</u>	C con doble ligadura unido a un CO y a un H	4	C _d -(CO)(H)	8.5	--
<u>V</u>	C con doble ligadura unido a un O y a un C	4	C _d -(O)(C)	10.3	---
<u>VI</u>	O unido a un C doble ligadura y a un Zr	4	O-(C _d)(Zr)	-23.5	---
<u>VII</u>	Zr unido a 4 O	1	Zr-(O) ₄	-157.0	---

El grupo *III* se substituyó por el grupo CO-(C)₂.

El grupo *VI*, O-Zr, por el enlace O – (Ti)(C), que corresponde al grupo O-P

El grupo *VII*, Zr con 4 Oxígenos, se substituyó por el grupo Ti-(O)₄.

Así entonces, empleando los valores ΔH° de la tabla II.2, se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298K} &= 4(-10.1) + 4(-10.08) + 4(-31.5) + 4(8.5) + 4(10.3) + 4(-23.5) + 1(-157.0) \\ &= -382,520 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Para los valores S° se requiere un factor de corrección $(-R \ln \sigma)$. Donde σ es el número total de permutaciones independientes de átomos idénticos (o grupos) en una molécula que por rotaciones simples puede llegar a representar la molécula total. No se permite la inversión. La función σ se separa en dos componentes; $\sigma = \sigma_{\text{ext}} \sigma_{\text{int}}$. De la molécula $Zr(acac)_4$ se tiene que, $\sigma_{\text{ext}} = 4$ y $\sigma_{\text{int}} = 3^8$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} S^\circ_{298K} &= 4(30.41) + 4(30.41) + 4(15.01) - (1.987)(\ln 4 + \ln 3^8) \\ &= 283.102 \text{ cal/mol} - K \end{aligned}$$

Adicionalmente, se tiene que

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298.15K}^\circ + \int_{298.15K}^T C_p dT \quad (II.8)$$

$$\Delta H_T^\circ = -391524.6947 - 24.4438T + 0.1977T^2 - 4.8354 \times 10^{-5} T^3 \text{ cal/mol}$$

$$S_T^\circ = S_{298.15K}^\circ + \int_{298.15K}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (II.9)$$

$$S_T^\circ = 310.9323 - 24.4438 \ln T + 395.3988 \times 10^{-3} T - 7.2531 \times 10^{-5} T^2 \text{ cal/mol-K}$$

por lo que, sustituyendo (II.8) y (II.9) en la ecuación para ΔG° en función de la temperatura:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - TS_T^\circ \quad (II.10)$$

se tiene,

$$\Delta G_T^\circ = -391524.6947 - 335.3761T + 24.4438T \ln T - 0.1977T^2 + 2.4177 \times 10^{-5} T^3 \text{ cal/mol}$$

Las ecuaciones (II.8) y (II.9), particulares para el $Zr(acac)_4$, al igual que las correspondientes para todas las sustancias consideradas en el sistema, son la base para calcular las cantidades de las especies químicas en el equilibrio termodinámico, siguiendo el método de minimización de energía libre de Gibbs.

II.4. Construcción de los diagramas CVD-ZrO₂

En la tabla II.3 se muestran todas las especies químicas consideradas en la construcción de los diagramas CVD-ZrO₂. Las especies producto de la descomposición del $Zr(acac)_4$ se tomaron a partir de los productos más significativos de la descomposición térmica de varios acetilacetonatos metálicos³²⁻

Tabla II.3. Especies químicas consideradas en la construcción de los diagramas CVD-ZrO₂.

Fase	Especie
Gas Ideal	H ₂
	H ₂ O
	CO ₂
	CH ₄
	CO
	CH ₃ COOH
	CH ₂ CO
	O ₂
	C
	ZrO ₂
	Zr(acac) ₄
Sólido puro	C_grafito(s)
	C_diamante(s2)
	ZrO ₂ _monoclínica(s)
	ZrO ₂ _tetragonal(s2)
	ZrO ₂ _cúbica(s3)
	Zr(s)
	Zr(s2)

Los datos termodinámicos de las especies químicas (excepto para el Zr(acac)₄) se encuentran disponibles en la base de datos del programa de cómputo FACTSAGE.

Los diagramas de fase CVD reportados en la literatura muestran típicamente las fases sólidas depositadas en función de las presiones parciales de los gases reactantes, en nuestro caso O₂ y Zr(acac)₄. Para calcular la presión parcial de los gases reactantes (P_i) se utilizó la Ley de Dalton:

$$P_i = x_i P_T \quad (\text{II.11})$$

donde x_i = fracción mol de la especie gaseosa "i".

Los diagramas CVD se construyeron de la siguiente manera:

1. Se determinó el intervalo de presiones parciales a explorar.
2. Se efectuó un barrido de presiones parciales dividiendo cada eje en pequeños incrementos como se indica en la figura II.2 y se realizó el cálculo del equilibrio termodinámico para cada punto de coordenadas.

3. De la hoja de resultados del equilibrio termodinámico de cada punto se determinó cuál o cuáles son las fases sólidas que se depositan y se asignan estas fases al punto de coordenadas correspondiente.
4. Cuando se encontró un cambio en las fases sólidas de un punto a otro se retrocedió al punto de origen y se realizó el cálculo con incrementos mucho más pequeños para determinar con mayor precisión las coordenadas en las que existe un cambio en la fase sólida depositada.

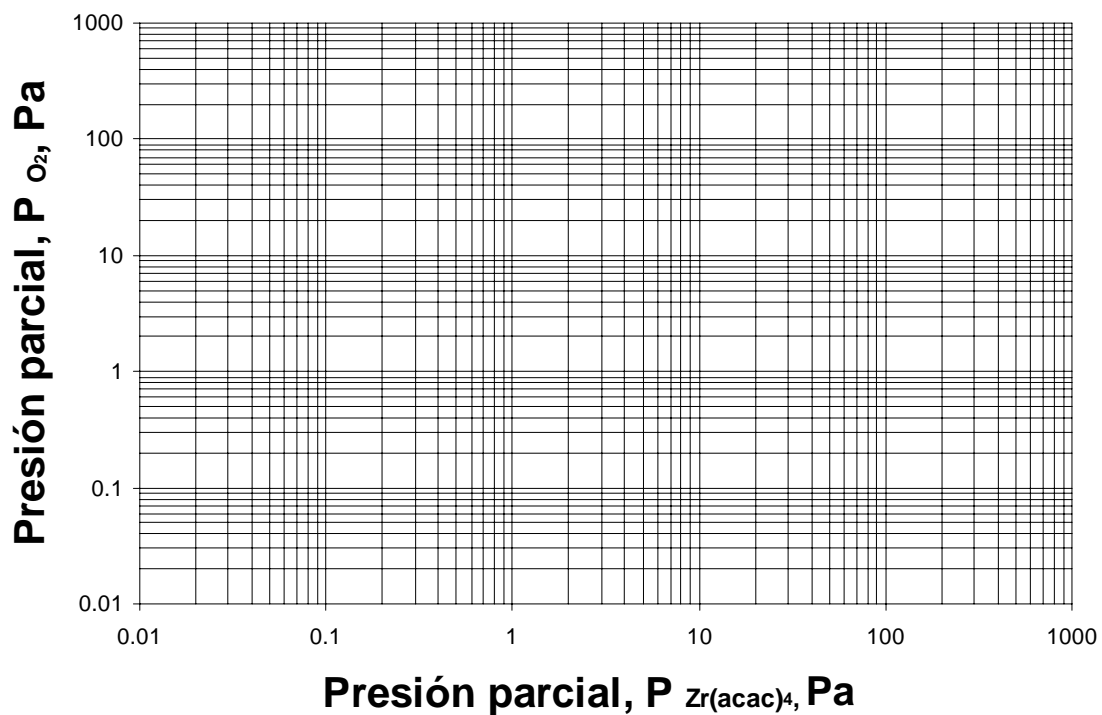


Figura II.2. Puntos en los que se efectuó el cálculo del equilibrio termodinámico.

II.5. Resultados y análisis de resultados

Las Fig. II.3 – II.6 muestran los diagramas CVD-ZrO₂ en el intervalo $T_{\text{dep}} = 573 - 1073$ K (300 – 800 °C) y $P_T = 13.33 - 13332$ Pa (0.1 – 100 Torr). Todos los diagramas muestran claramente dos zonas: una zona monofásica correspondiente a la fase monoclinica de ZrO₂ y otra zona bifásica constituida por ZrO₂ monoclinica y C grafito. Esto implica que las películas de ZrO₂ crecidas bajo las condiciones

típicas de la técnica CVD estarán invariablemente constituidas por la fase monoclinica, que es la fase estable a bajas temperaturas. Estos resultados son consistentes con los resultados experimentales de varios autores^{1,21,23}. Estos autores reportan la presencia de las fases monoclinica y tetragonal de la ZrO_2 en las películas.

Por otra parte, algunos autores, incluyendo resultados propios (punto experimental mostrado en la Fig. 2.4d), reportan la presencia de las fases cúbica y tetragonal en películas de ZrO_2 ^{22,24,36}. Estos autores coinciden en reportar que las películas de ZrO_2 están constituidas por partículas de tamaño nanométrico (~20 nm) y atribuyen la estabilidad de las fases cúbica y tetragonal al tamaño ultrafino de las partículas y a las tensiones internas en las películas. La discrepancia entre los resultados experimentales y la predicción termodinámica puede asociarse a la naturaleza intrínseca de los materiales nanoestructurados que presentan una alta densidad de interfases. Generalmente, los efectos de la superficie se desprecian cuando una fase condensada consiste de partículas grandes en donde la relación área/volumen es pequeña. Sin embargo, los efectos llegan a ser importantes cuando la relación área/volumen llega a ser significativamente grande. En este caso, la energía libre de la interfase y la tensión superficial son cantidades termodinámicas que adquieren considerable importancia. Adicionalmente, los esfuerzos originados por la presencia de interfases coherentes, presentes en películas y en sistemas multicapa, pueden llevar a violaciones de la regla de las fases de Gibbs y a la regla de la tangente común, utilizadas para determinar el equilibrio multifásico a partir de los diagramas de energía libre versus composición³⁷⁻³⁸. En este trabajo no se consideró la contribución de las cantidades termodinámicas de superficie en el cambio de la energía libre de Gibbs, lo cual podría explicar la discrepancia con los resultados experimentales.

Los diagramas CVD- ZrO_2 calculados son útiles para conocer los intervalos de presión, temperatura y cantidades de reactantes que promueven la formación de películas de ZrO_2 pura. La incorporación de carbono en las películas de ZrO_2 se

puede evitar con una relación $P_{O_2}/P_{Zr(acac)_4} > 100$, debido principalmente a la formación de CO y CO₂ gaseosos. De acuerdo a la predicción termodinámica, esto es válido para un amplio intervalo de presión total (13.33 - 13332 Pa) y temperatura de depósito (573 - 1073 K).

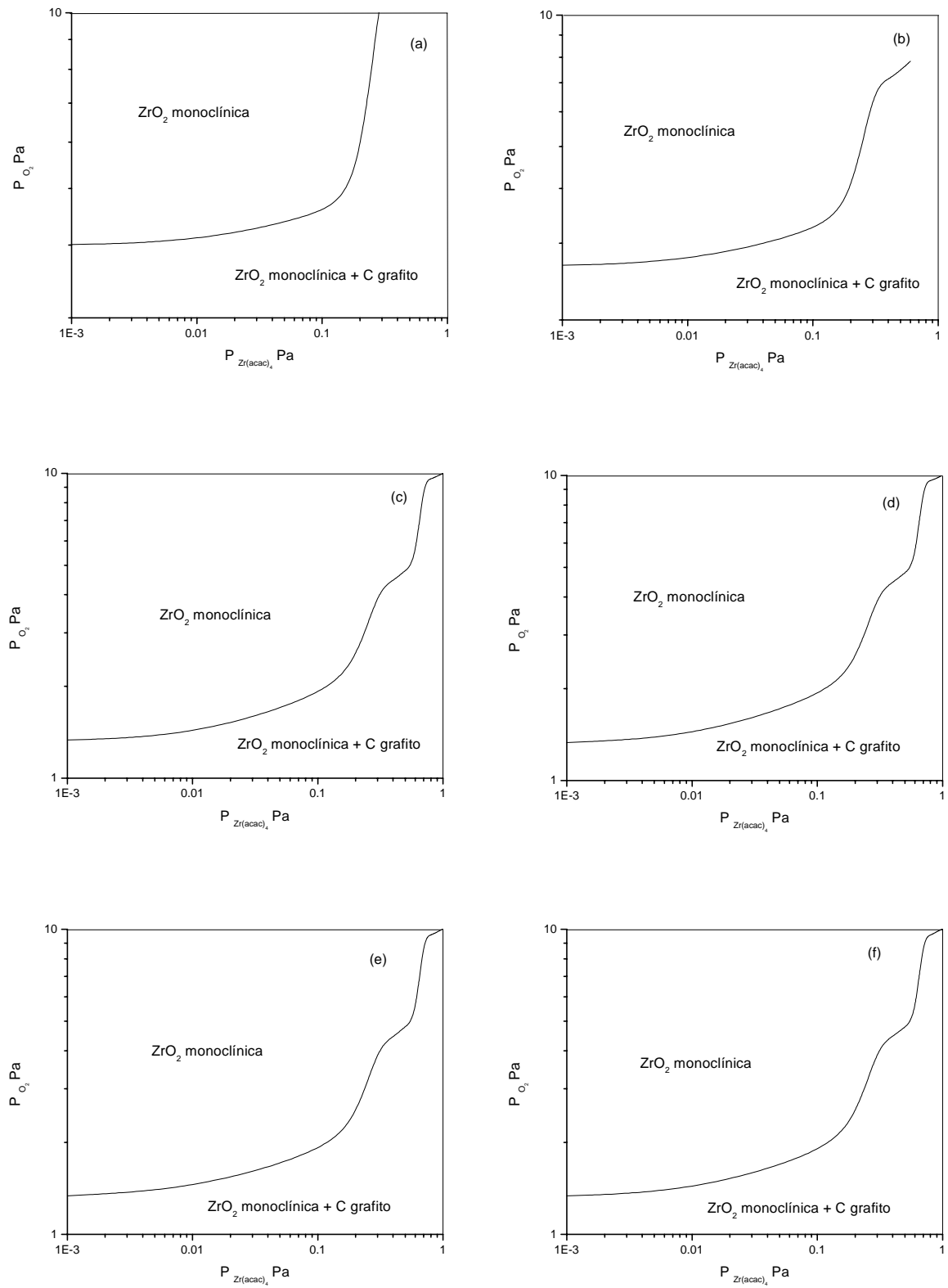


Fig. II.3. $P_T = 0.1$ Torr (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C

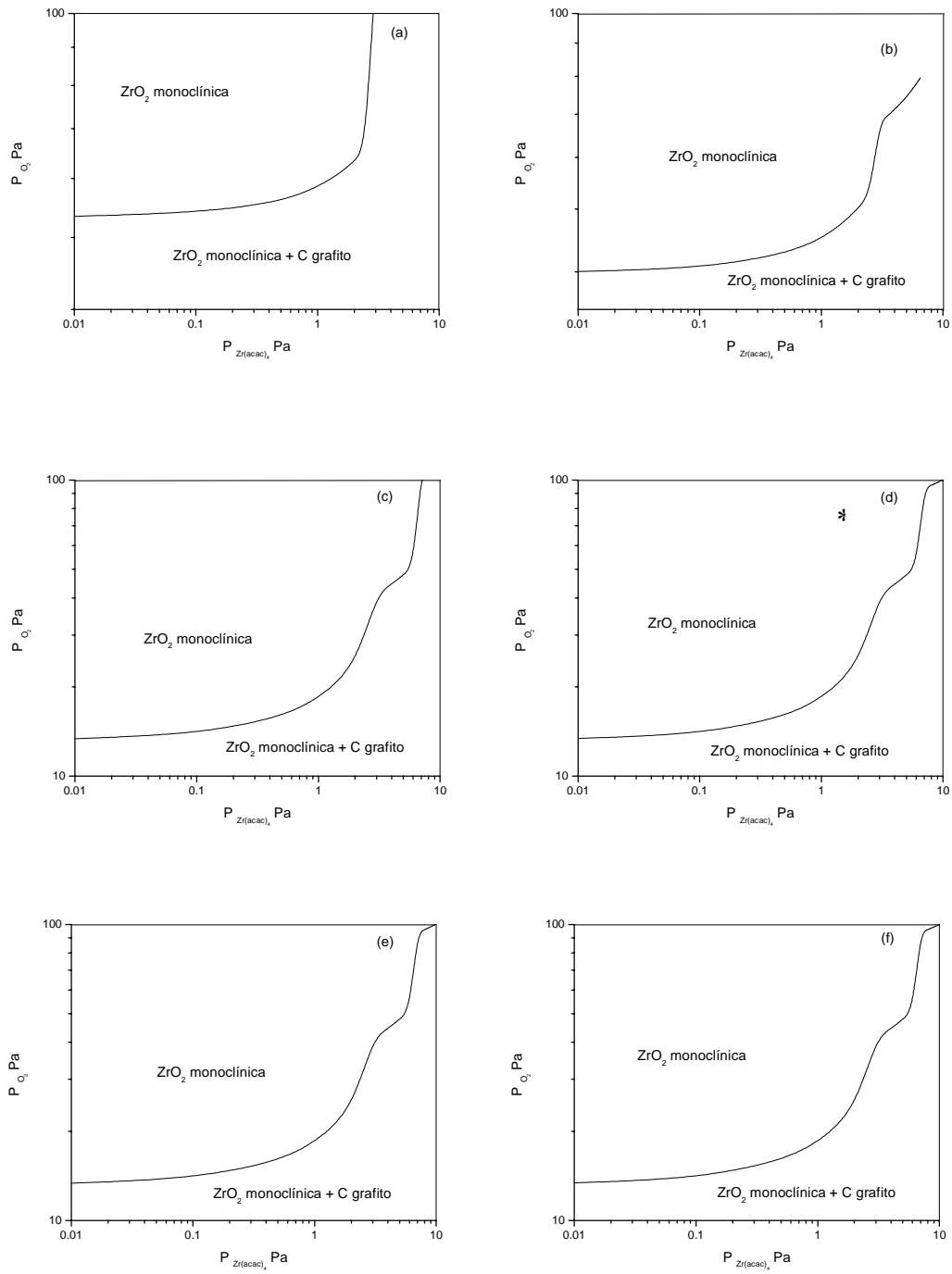


Fig. II.4. $P_T = 1.0$ Torr (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C
 * Punto experimental

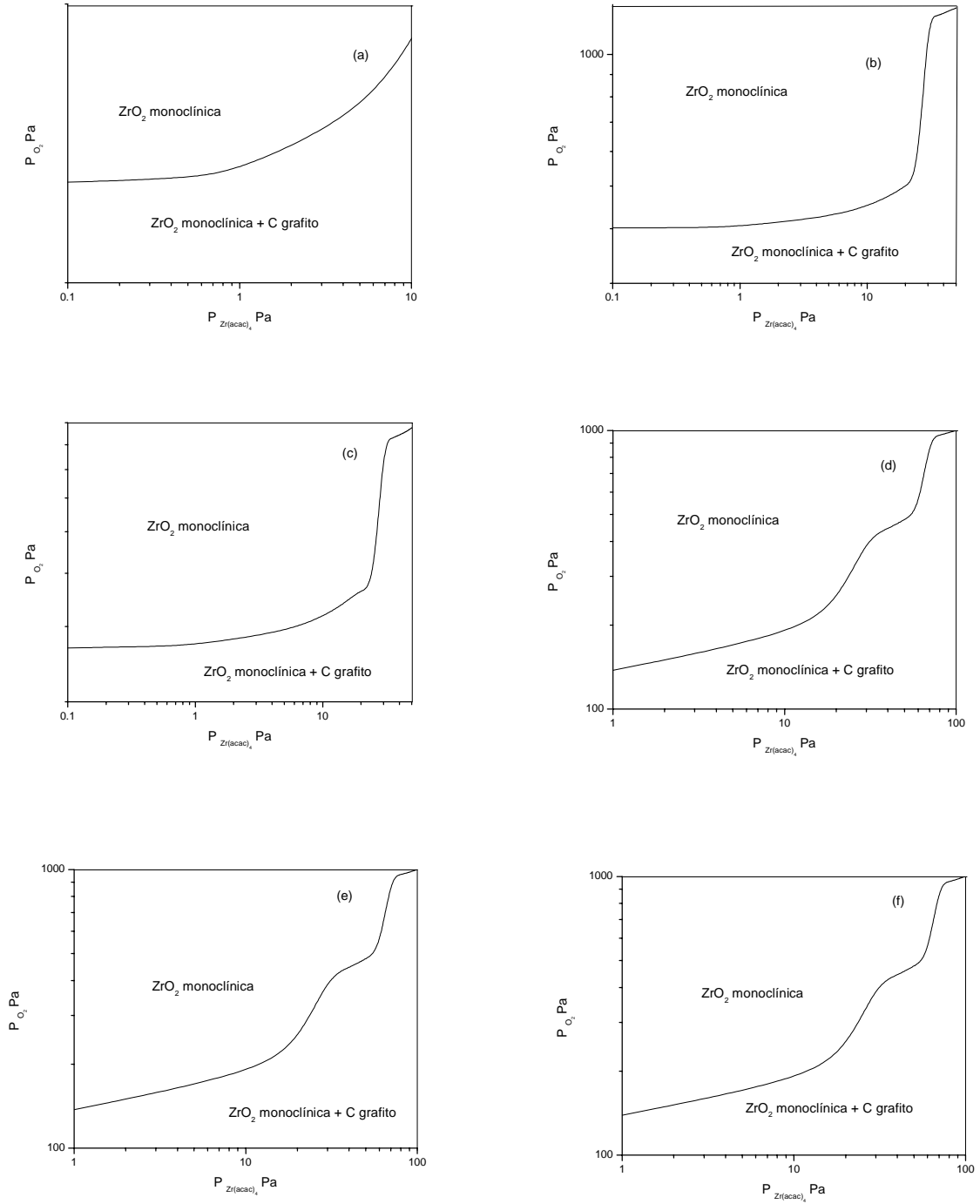


Fig. II.5. $P_T = 10.0$ Torr (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C

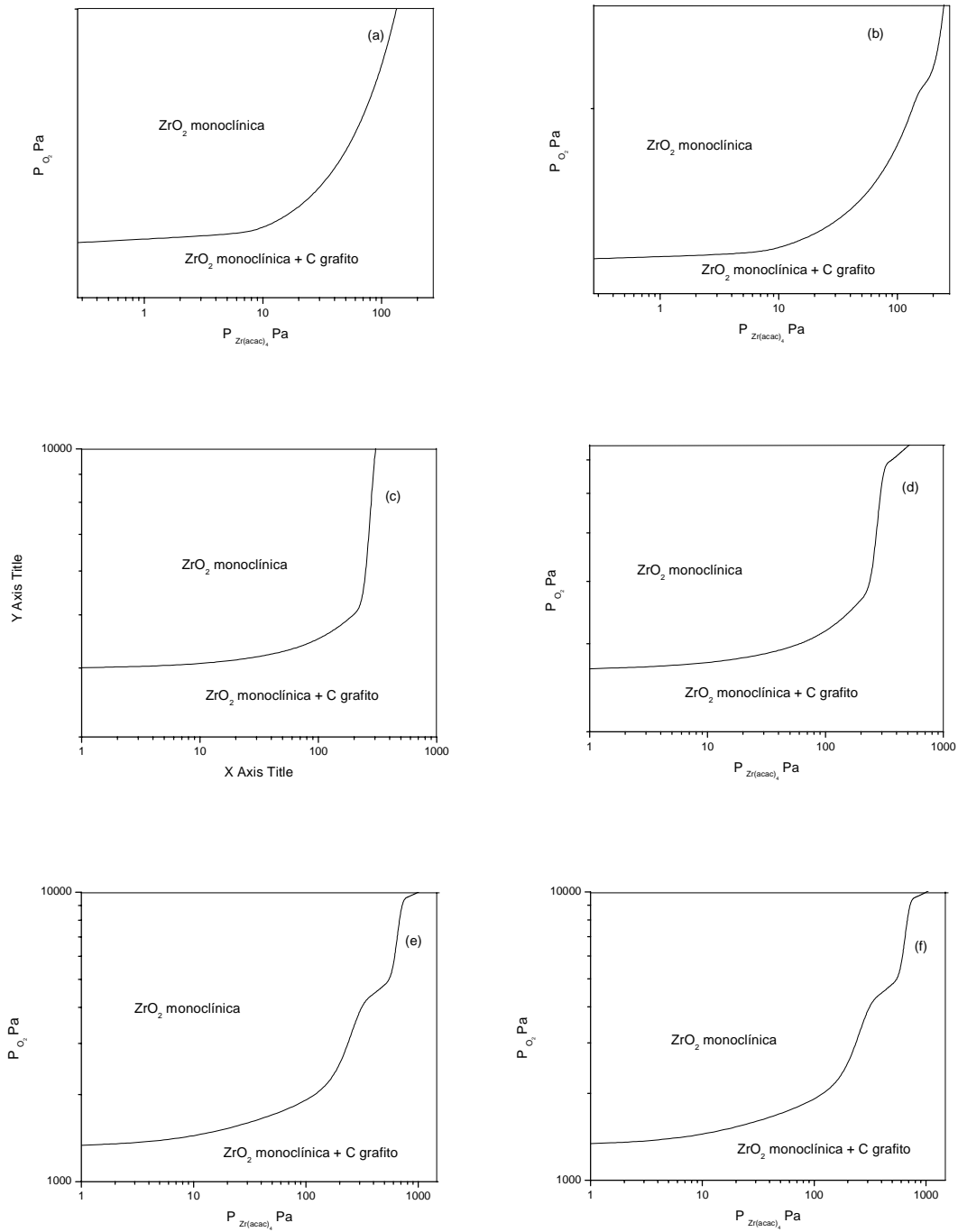


Fig. II.6. $P_T = 100.0$ Torr (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C; (e) 700 °C; (f) 800 °C

Conclusiones

Se construyeron diagramas CVD-ZrO₂, utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs. Se estimaron las funciones termodinámicas del precursor Zr(acac)₄ en base a los métodos de Meghreblian y Benson. Los diagramas predicen que las películas serán constituidas por la fase monoclinica exclusivamente. Adicionalmente, indican que es posible obtener películas puras de ZrO₂, sólo si la presión parcial de O₂ rebasa la del precursor en su estado gaseoso.

III. Producción y caracterización de películas delgadas por CVD

Resumen

Por medio de la técnica Chemical vapor deposition (CVD) se obtuvieron películas delgadas de compósitos (o cermets) Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ, mismos que posteriormente se evaluarán como electrodos en dispositivos de estado sólido base ZrO₂. Las películas obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). El tamaño promedio de partícula que forman las películas compósito es menor a 20 nm. La dispersión de las partículas en los compósitos es uniforme.

III.1. Introducción

Actualmente, la técnica CVD se está utilizando en la producción de electrodos ya que ofrece la posibilidad para depositar películas uniformes constituidas por partículas ultrafinas que pueden ser utilizadas como electrodos porosos. Los electrodos producidos por CVD presentan un alto desempeño electroquímico al disminuir su resistencia de polarización. Los electrodos CVD fabricados hasta la fecha son metales nobles del grupo Pt porque son estables en los ambientes y temperaturas de operación de los dispositivos base zirconia, además de exhibir alta conductividad electrónica y actividad catalítica.

Entre las alternativas para mejorar el desempeño del electrodo se encuentra la optimización de la estructura. Los materiales cermet (metal activo – YSZ) promueven el aumento de los contactos triples donde las tres fases: electrodo – electrólito – gas se encuentran, incrementando así el número de sitios activos para las reacciones de intercambio de cargas.¹ Un ejemplo de ello son los electrodos

tipo Ni/YSZ que reducen la resistencia de polarización catódica y aumentan la duración de vida de los dispositivos.² Por otra parte, el uso de los electrodos cermets ha mejorado la utilidad de los dispositivos base zirconia al poder disminuir su temperatura de operación alrededor de 650 °C. El proceso más común para la fabricación de electrodos cermets es la mezcla y sinterización de los polvos cerámicos y metálicos.

La literatura también reporta electrodos cermets constituidos por óxidos metálicos que presentan conductividad electrónica en conjunto con la zirconia (NiO – YSZ). Estos electrodos pueden usarse como materiales para cátodos.³⁻⁵

Algunos dispositivos base zirconia como sensores de oxígeno ya han producido un impacto tecnológico importante, mientras que las celdas combustibles de óxido sólido (SOFC) están en la etapa de desarrollo. Estos últimos se están estudiando con interés renovado ya que ofrecen una tecnología de generación de energía limpia, con bajos niveles de emisión de contaminantes^{1,2,6-13}. Esto justifica el gran número de grupos que dedican sus esfuerzos al desarrollo de la ciencia básica y la tecnología para desarrollar nuevos materiales útiles en dispositivos SOFC.

A fin de que los electrodos cermets tengan buena actividad, el material debe tener una estructura de red continua de ambos componentes (metal, YSZ), rico en sitios de contacto triple y buena adherencia al electrólito. La conductividad del cermet depende fuertemente de la microestructura y el contenido del metal. La YSZ también proporciona un coeficiente de expansión térmico a los electrodos aceptablemente cercano a los otros componentes del dispositivo, además de que actúa como una matriz soporte para las partículas metálicas, asegurando su dispersión uniforme y previniendo la coalescencia¹⁴⁻¹⁷.

Un área que recientemente ha recibido atención seria es la estabilidad a largo plazo del electrodo bajo los ambientes probables a presentarse. El electrodo M-YSZ se degrada si el área de contacto en la interfase electrólito / electrodo

disminuye provocando la sinterización del metal. Kawada et al. han sugerido que el control de la técnica de preparación es un factor muy importante en el control de la estabilidad y desempeño del electrodo^{14,18}.

La optimización del electrodo involucra aumentar los puntos triples gas-M-YSZ, lo cual puede lograrse al disminuir el tamaño de las partículas M¹⁴.

Tomando en consideración los antecedentes reportados en la literatura sobre los materiales y procesos para la fabricación de los electrodos para electrólitos sólidos tipo zirconia, en esta parte del trabajo se propone el uso de la técnica CVD para fabricar electrodos tipo cermet (metal u óxido metálico – YSZ), para su aplicación en dispositivos SOFC. Se pretende preparar compuesto tipo Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ con buena adherencia al sustrato, tamaño de partícula nanométrica, microestructura porosa y componentes bien distribuidos en el electrodo, aumentando así, los puntos de contacto triple. En consecuencia, se espera obtener electrodos con mejor desempeño electroquímico, al aumentar la actividad electrocatalítica, optimizar la estructura y, por consiguiente, presentar una resistencia de polarización baja.

III.2. Desarrollo experimental

Preparación de películas-electrodo

En la siguiente figura (III.1) se esquematiza el procedimiento experimental para la producción de los compósitos Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ. Al estar buscando las condiciones óptimas de experimentación, primero se obtuvieron películas individuales de los diferentes componentes; es decir, se obtuvieron las películas de Pt, Ir, ZrO₂, para después obtener las películas compuesto de Pt-ZrO₂, IrO₂-ZrO₂, y por último, YSZ. Una vez obtenidas estas películas se procedió a obtener los compósitos de Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ.

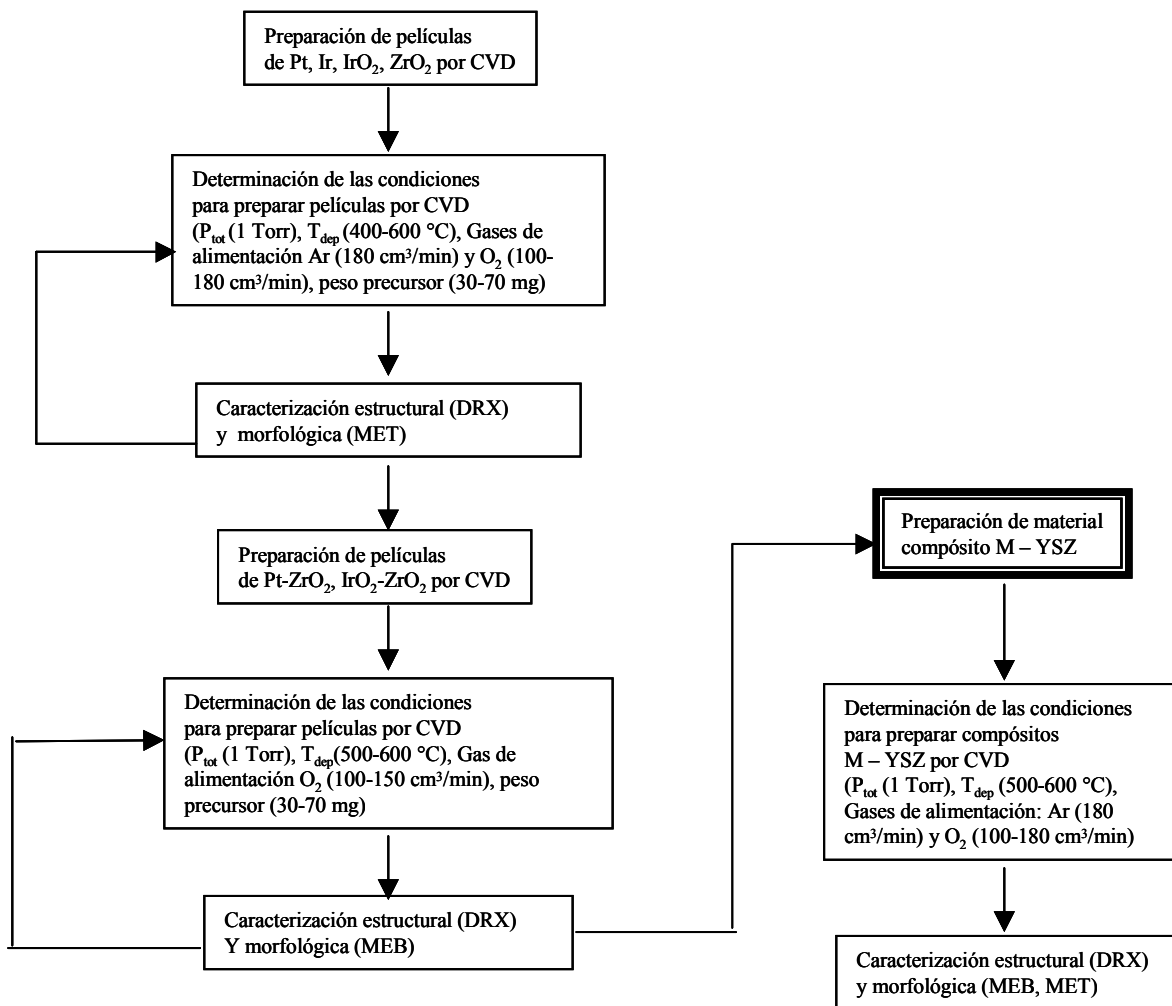


Fig. III.1. Procedimiento experimental.

Donde, M = Pt, IrO₂ o Pt-IrO₂.

Precusores

Como precusores se utilizaron metal-acetilacetatos, ya que son compuestos metalorgánicos de alta volatilidad y estabilidad térmica apropiadas para su uso en CVD. Los precusores para el depósito de las películas electrodos usados fueron:

Acetilacetato de zirconio, Zr(acac)₄

Acetilacetato de platino, Pt(acac)₂

Acetilacetato de itrio, Y(acac)₃

Acetilacetato de iridio, Ir(acac)₃

En la obtención de los compósitos, los precusores se mezclaron mecánicamente y se colocaron en la misma cápsula porta-precursor. La cantidad de precursor se varió desde 30 mg hasta 70 mg a fin de determinar el peso adecuado para obtener los compósitos.

Gases

En el proceso CVD para el depósito de las películas electrodos se usa oxígeno como gas de reacción y arrastre para la obtención de películas de zirconia e itria, así como para la mezcla de ambas, zirconia estabilizada con itria (YSZ). Se utiliza gas argón como gas de arrastre para la obtención de películas de Pt e Ir. En el caso de las películas de Pt-ZrO₂, IrO₂-ZrO₂ y Pt-IrO₂-YSZ, se utiliza sólo oxígeno, ya que como se mencionó anteriormente, los precusores se mezclaron y se colocaron en la misma cápsula.

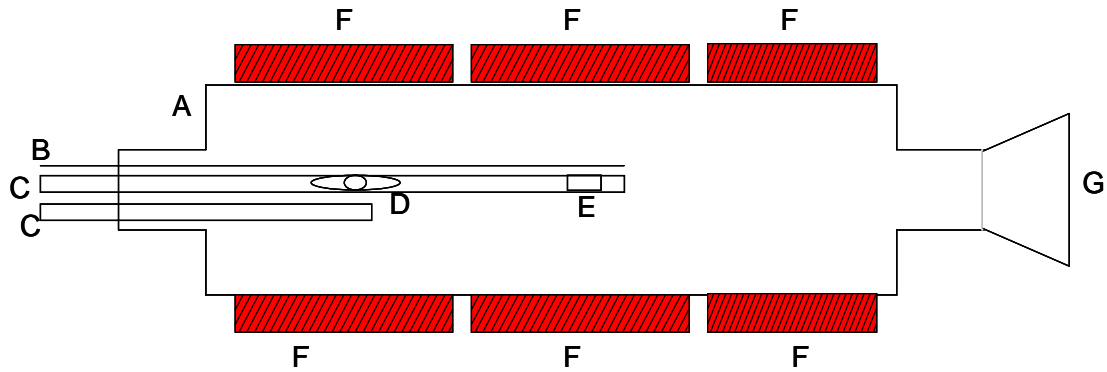
Sustratos

Como sustratos se usa vidrio amorfo para explorar la zona de depósito dentro del reactor. Esto se realiza cuando se inicia la experimentación y no se tienen determinadas las condiciones para obtener la película. Una vez encontrada la zona de depósito, el cuarzo amorfo se utiliza para determinar las condiciones de obtención de la película. Posteriormente, se depositan las películas y se realizan los análisis de DRX y MEB para la caracterización estructural y morfológica.

Equipo CVD

El diagrama del equipo CVD de pared caliente que se usa para la obtención de las películas se muestra en la Fig. III.2. El equipo consta de un reactor de cuarzo de 5 cm de diámetro y 120 cm de largo, tres resistencias, una bomba de vacío y accesorios para colocar el termopar y tubos de cuarzo de 2.5 cm de diámetro para entrada de gases de arrastre y reacción.

Para producir las películas, el sustrato se introdujo en el mismo tubo que contenía a la cápsula con el precursor, con esto se logró la reducción del área geométrica de reacción. Por otra parte, también se tuvo que realizar la experimentación de esta forma, ya que la obtención de las películas de ZrO_2 sólo pudo realizarse utilizando este arreglo. Para lograr obtener la película en toda la superficie del sustrato, éste se colocó de modo que estuviera paralelo al flujo de los gases; ya que, cuando se colocaba perpendicular a este flujo, se obtenía película en la parte del sustrato que lo recibía de frente.



- A : Reactor de cuarzo
- B : Termopar
- C : Entrada de gas de reacción o de transporte
- D : Porta precursor
- E : Sustrato
- F : Resistencias
- G : Salida de gases al sistema de vacío

Fig. III.2. Reactor CVD de pared caliente.

Caracterización de Estructura y Morfología

Se utiliza difracción de rayos X (DRX) para la caracterización estructural de las películas electrodo, usando un difractómetro Siemens D5000 con radiación $K_{\alpha 1}$ de Cu (1.5405 Å). Se determina el tamaño promedio de cristal usando el ancho de los picos de difracción a partir de la fórmula de Scherrer (ecuación III.1).

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{III.1})$$

donde t es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5405 Å para Cu $K_{\alpha 1}$), B es el ancho del pico tomado a la mitad de la intensidad del mismo, y θ es el ángulo de Bragg.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se usa para la caracterización morfológica de las películas. Se utiliza un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300. Como las películas se depositaron sobre vidrio y cuarzo, en algunos

casos se tuvieron que recubrir con Au-Pd para que toda la superficie fuera conductora y evitar que la película se cargara al momento de estar analizando la muestra. Para observar la sección transversal de las películas, se fracturó el cuarzo aproximadamente por la mitad, y se adhirió a un sustrato de cobre en forma de cubo mediante cinta de grafito, dejando expuesta la sección transversal. Una vez hecho esto, la muestra se recubrió con Au-Pd para hacerla conductora.

Por último, por medio de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se determina el tamaño de partícula que constituye a las películas electrodo, además de la morfología de las mismas. Se usa un microscopio electrónico de transmisión JEOL-2000 FX-II. En este caso, las películas se depositaron sobre cristales de NaCl, para posteriormente disolver estos cristales y obtener únicamente la película. Después, la película se coloca en un vial con alcohol, se agita ultrasónicamente para disgregar las partículas que forman la película y mediante una jeringa, se toma una muestra de la solución de alcohol + partículas y se coloca sobre una rejilla de cobre. Sobre esta rejilla quedan las partículas, una vez que se ha evaporado el alcohol.

III.3. Resultados y Análisis de resultados

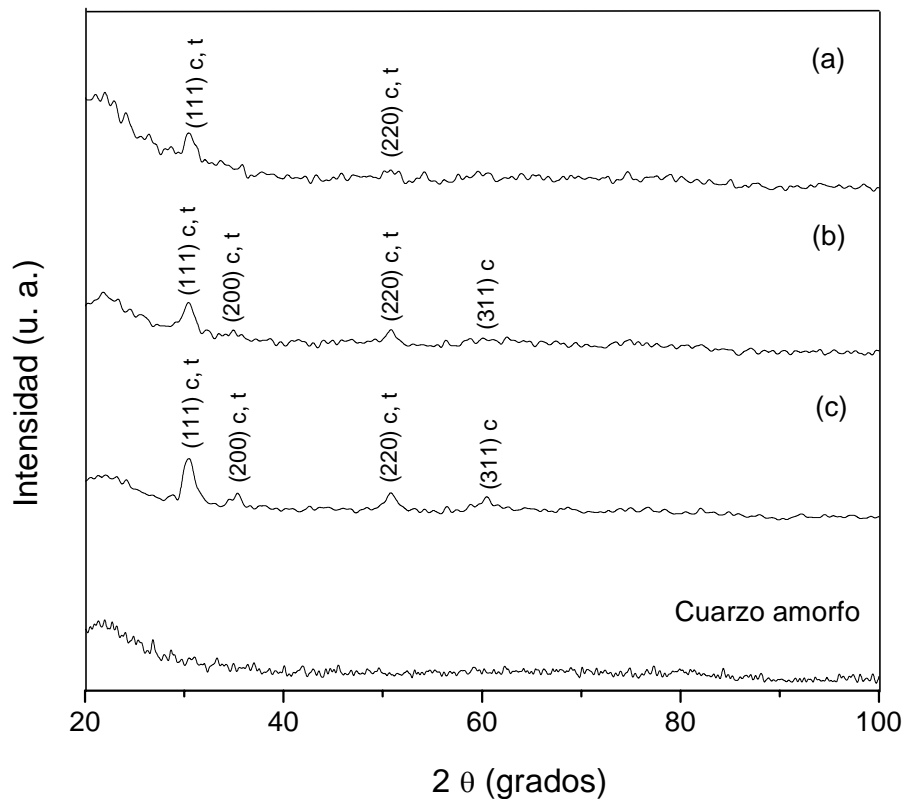
Películas de ZrO₂.

En la Fig. III.3 se muestran patrones de DRX de películas de ZrO₂ obtenidas a 600 °C. Estos patrones se obtuvieron a un voltaje de 35 kV y una corriente de 25 mA. De acuerdo a la carta JCPDS No. 27-0997, las reflexiones más intensas para la fase cúbica aparecen en $2\theta = 30.484^\circ$ (111), 35.164° (200), 50.643° (220) y 60.283° (311), y, para la fase tetragonal, las reflexiones más intensas aparecen en $2\theta = 30.167^\circ$ (111), 34.466° (002), 35.307° (200), 49.785° (202), 50.373° (220), 58.559° (113), 59.725° (311), según la carta JCPDS No. 17-0923. Las reflexiones más intensas que aparecen en la Fig. III.3, se ubican en $2\theta = 30.4^\circ$, 35.2° , 50.7° y 60.3° . Al parecer, la fase de zirconia obtenida por CVD es predominantemente

cúbica, sin descartar la posibilidad de que exista también la fase tetragonal, ya que los picos de ambas fases están muy cercanos y podrían traslaparse; la obtención de estas fases puede deberse al tamaño de partícula. No se observa la presencia de la fase monoclinica. Estas películas delgadas se obtuvieron sin añadir itria. De acuerdo a las variables exploradas, las películas de ZrO_2 no pudieron obtenerse a temperaturas menores de $600\text{ }^\circ\text{C}$. El tamaño de partícula calculado a partir de los patrones de DRX, usando la reflexión del pico (111) y la ecuación de Scherrer (ec. III.1) fue de aproximadamente 20 nm .

Fig. III.3 Patrones de DRX de películas de ZrO_2 obtenidas a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Fig. III.4 se muestran micrográficas obtenidas por MEB de la superficie de las películas y la sección transversal de las películas de zirconia. Como se puede ver, la película presenta morfología superficial perteneciente a la categoría tipo coliflor, no es densa y el espesor es alrededor de 600 nm . La sección transversal muestra una microestructura columnar, donde las columnas crecen dejando ciertos espacios, lo cual produce la superficie observada.



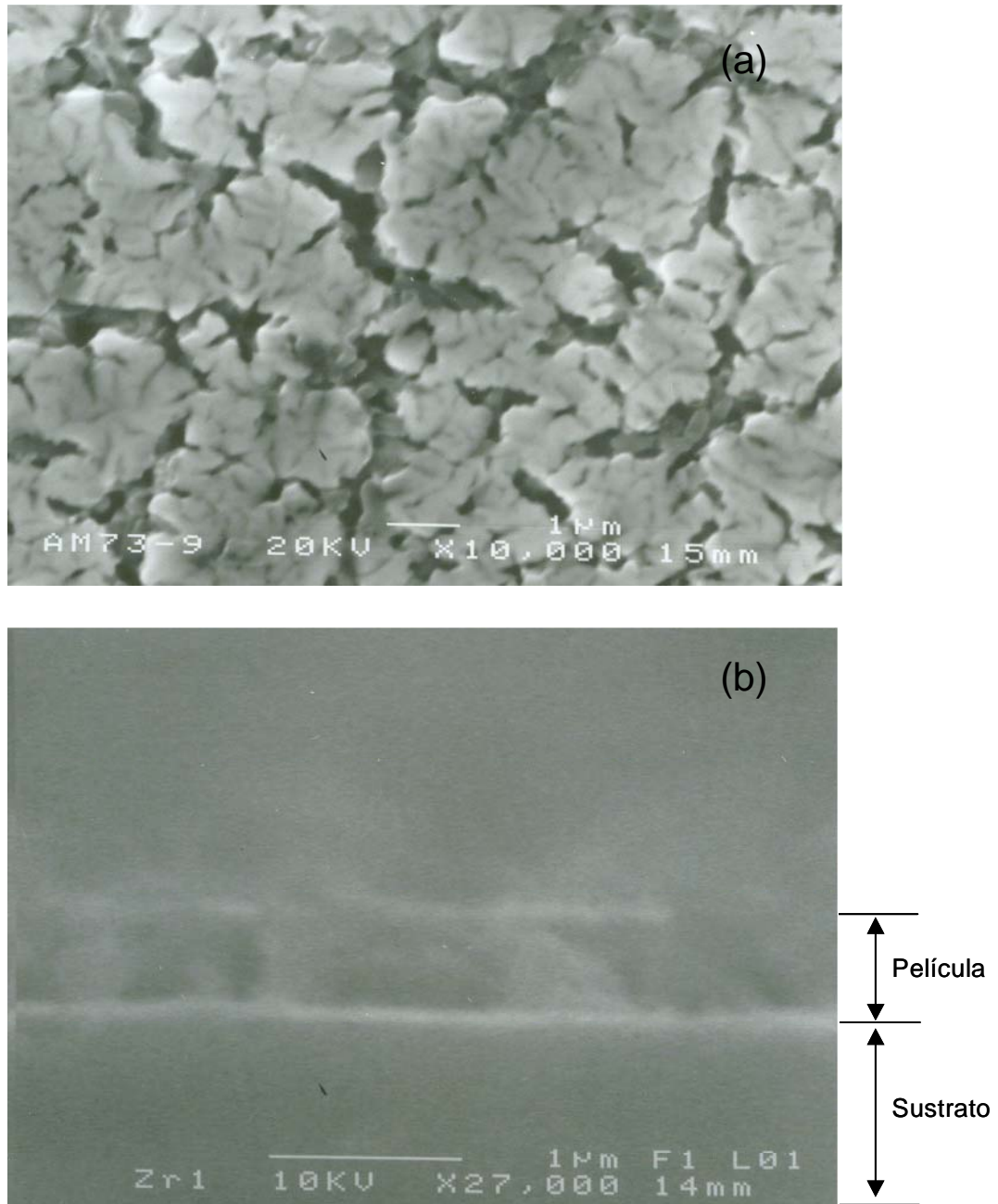


Fig. III.4 Micrografías MEB de películas de zirconia obtenidas a 600 °C, (a) superficie; (b) sección transversal.

La Fig. III.5 muestra micrografías obtenidas por MET de un cristal de zirconia y su patrón de difracción. En este patrón se observa únicamente la estructura cúbica de la zirconia, lo cual confirma los resultados obtenidos por DRX, donde la fase cúbica parece ser la fase predominante; aunque el patrón de difracción obtenido

por MET no indica la presencia de nanopartículas, ya que es un patrón de puntos, con eje de zona en [001].

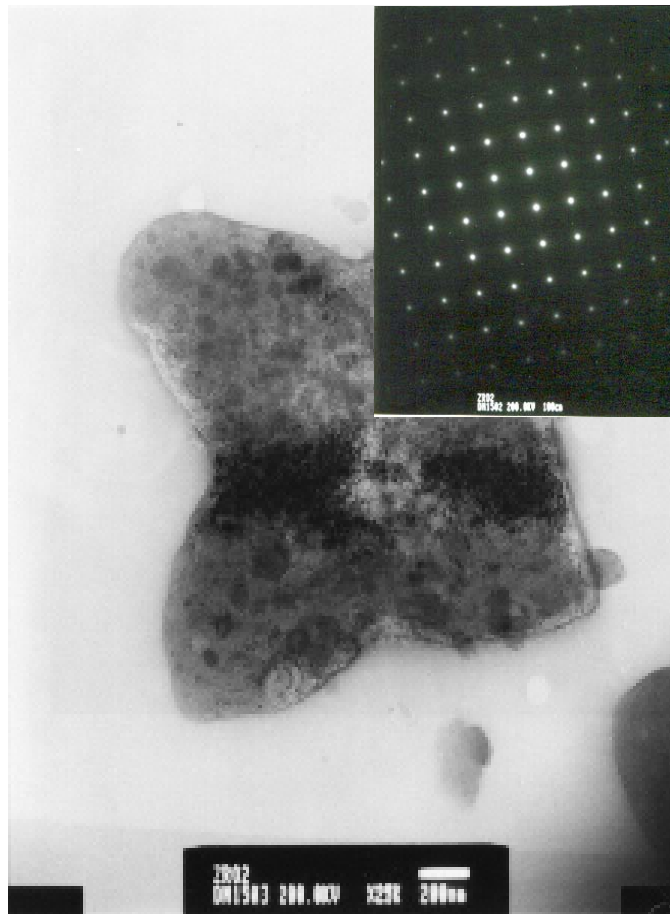


Fig. III.5 Micrografías MET de películas de zirconia obtenidas a 600 °C, cristal, con su respectivo patrón de difracción, eje de zona, B = [001].

Películas de Platino (Pt)

En la Fig. III.9 se muestran patrones de DRX de películas de platino obtenidas a diferente temperatura (500 y 550 °C). En este caso, las películas de platino crecen con una orientación preferencial (111), reflexión en $2\theta = 39.7^\circ$ (carta JCPDS No. 04-0802). Conforme aumenta la temperatura (550 °C), se observa la aparición de más reflexiones ($2\theta = 46.2^\circ$ (200), 67.4° (220), 81.3° (311) y 85.7° (222)), lo cual

indica que la película se vuelve más policristalina. Usando la reflexión (111), el tamaño de partícula obtenido es de 48.7 nm. En la siguiente figura (III.7) se muestra una micrografía de MET de película de Pt, con su correspondiente patrón de difracción. El patrón de anillos es consistente con el tamaño pequeño de las partículas. Se observa que el tamaño de las partículas que componen la película de Pt es menor a 50 nm (aproximadamente, 35 nm); aunque, en el patrón de anillos se distinguen puntos, lo cual indica la presencia de cristales de Pt de mayor tamaño, probablemente superpuestos.

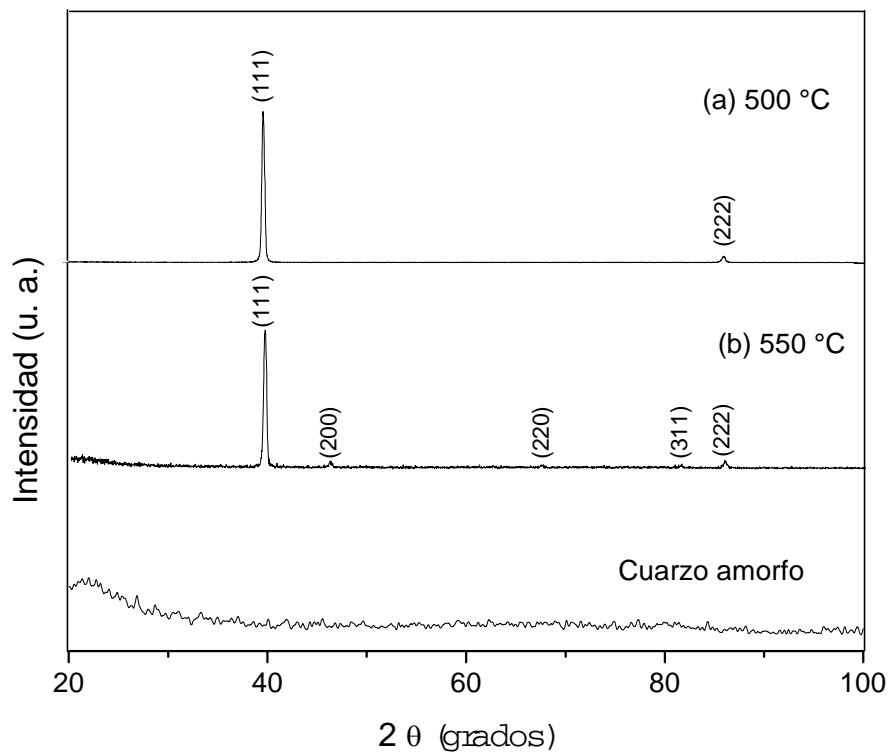


Fig. III.6 Patrones de DRX de películas de Platino obtenidas a (a) 500 y (b) 550 °C.

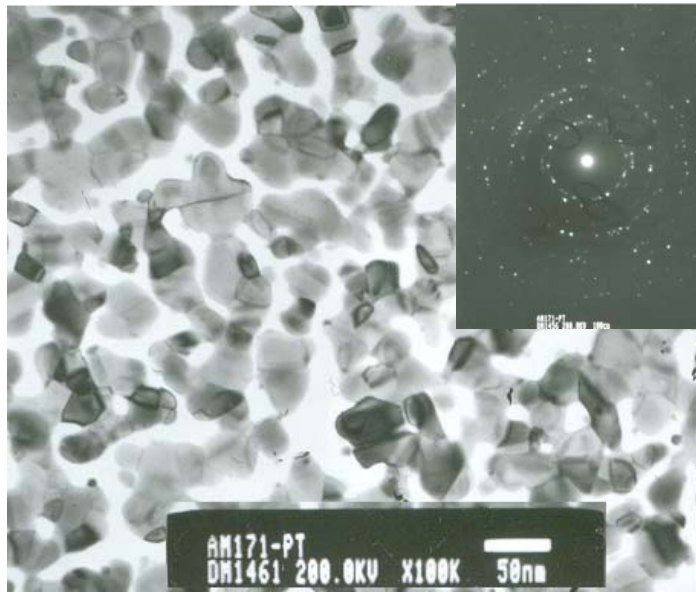


Fig. III.7 Micrografía y patrón de difracción de anillos obtenidos por MET de películas de Pt.

Películas de Iridio (Ir) y óxido de Ir (IrO_2)

En la Fig. III.8 se muestran los patrones de DRX de películas de iridio (carta JCPDS No. 06-0598) obtenidas a diferente temperatura (500 y 550 °C), observándose que la película obtenida a 500 °C exhibe mejor cristalinidad que la obtenida a 550 °C. Las películas de Ir se obtuvieron para determinar las condiciones a las cuales se puede obtener el IrO_2 . Entonces, se depositaron películas de IrO_2 , cuya micrografía y patrón de anillos obtenidos por MET se muestran en la Fig. III.9. Puede verse que las partículas que componen la película de IrO_2 son menores a 20 nm (aproximadamente, 10 nm), resultando más pequeñas de las partículas de Pt (~ 35 nm). Una vez más, se observan puntos que componen los anillos del patrón de difracción, lo que nos indica la presencia de partículas más grandes.

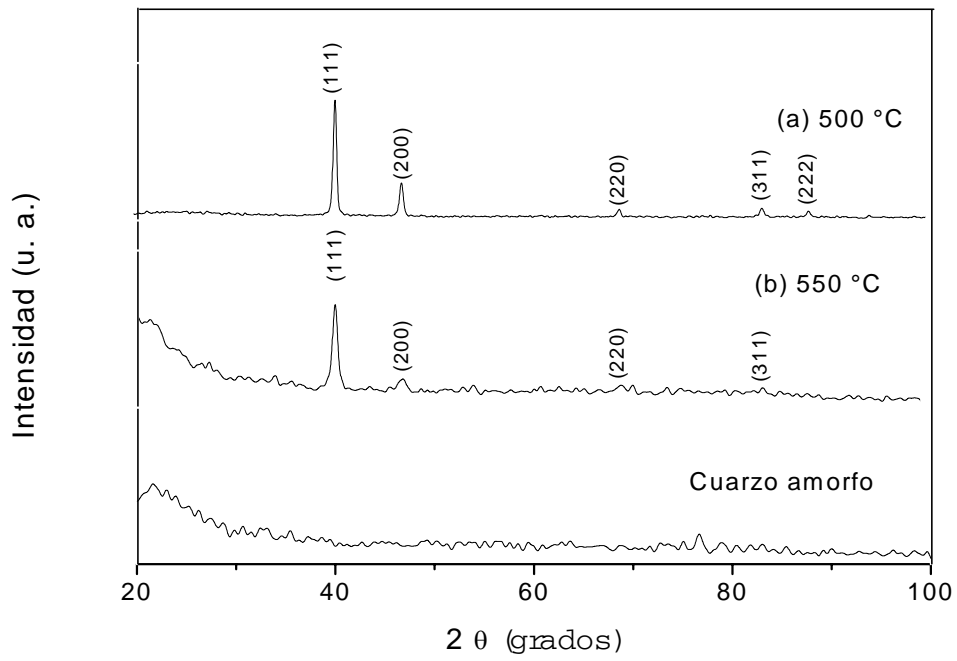


Fig. III.8 Patrones de DRX de películas de Iridio obtenidas a (a) 500 y (b) 550 °C.

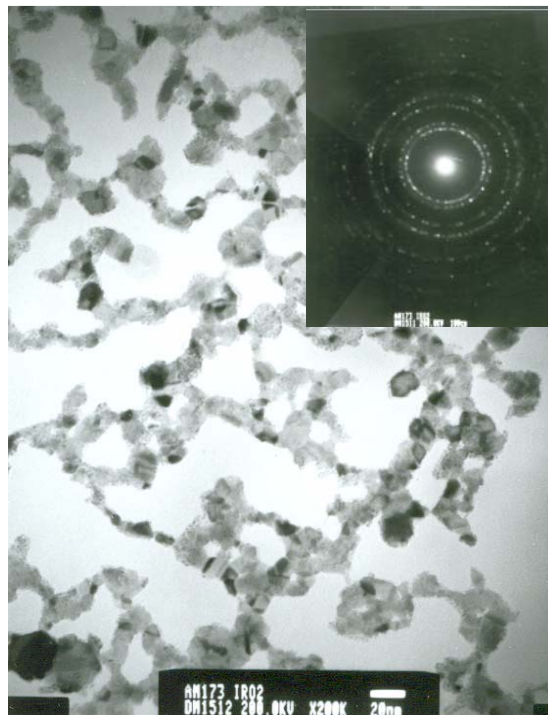


Fig.III.9. Micrografía y patrón de difracción de anillos obtenidas por MET de películas de IrO₂.

Películas Pt-ZrO₂

En la Fig. III.10 se muestran patrones de DRX de películas de Pt-ZrO₂ obtenidas a 600 °C. A pesar de que la condición óptima para depositar películas de Pt se encuentra a 500 °C, para el compuesto, se utiliza la temperatura a la cual se obtuvo la ZrO₂ (600°C), ya que a temperaturas menores, no fue posible obtener ZrO₂; y a temperaturas mayores, el Pt se deposita bastante contaminado con carbono, a pesar de que se usa únicamente oxígeno como gas de arrastre y de reacción. El flujo de oxígeno (130 cm³/min) se determinó experimentalmente. Si se utilizaba una cantidad mayor, el Pt se oxidaba. Las reflexiones correspondientes al Pt son anchas, lo cual sugiere un tamaño ultrafino de las partículas.

Una micrografía de la sección transversal de la película obtenida por MEB se muestra en la Fig. III.11) a 20 kV y 12000 aumentos. Se observa un crecimiento columnar y un espesor aproximado de 1.5 μm. La obtención de la estructura columnar es importante, ya que este tipo de crecimientos previene los esfuerzos debidos a diferencias en expansión térmica entre el sustrato y la película. Aunque no se tiene la micrografía de la superficie, es de esperar que en la superficie se observen los extremos superiores de las columnas redondeados como domos, dejando espacios bien delimitados entre ellas. Esto significa que la película no es totalmente continua, lo cual es importante para lograr películas compósito porosas útiles como electrodos en dispositivos de SOFC.

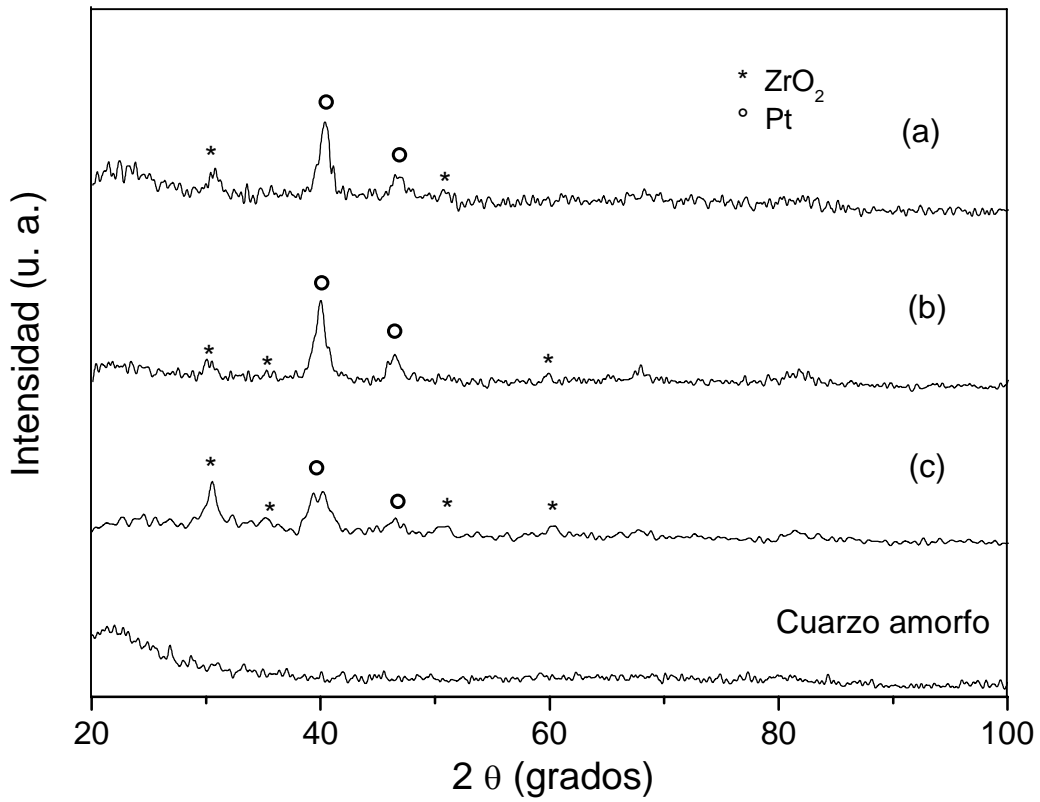


Fig. III.10. Patrones de DRX de películas de Pt-ZrO₂, obtenidas a 600 °C.

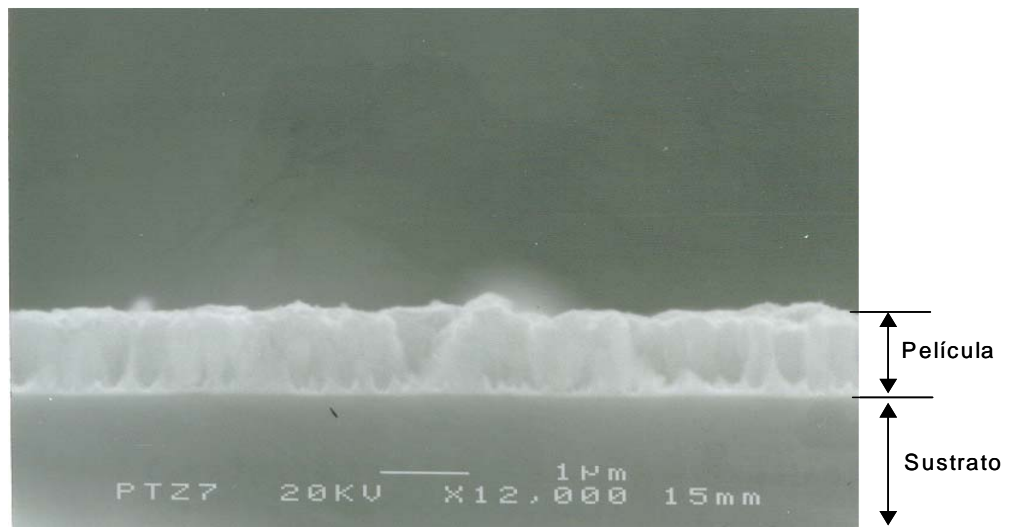


Fig. III.11 Micrografía de película de Pt-ZrO₂ obtenida a 600 °C.

Películas IrO₂ – ZrO₂

En la Fig. III.12 se muestran los patrones de difracción de DRX de películas de IrO₂ – ZrO₂ obtenidas a 600°C. La carta JCPDS utilizada para identificar al IrO₂ es la No. 15-0870. Se observa que, además de obtenerse reflexiones más intensas, el ancho de los picos sugiere que el tamaño de partícula que componen la película es pequeño. Las micrografías de la sección transversal de la película se muestran en la Fig. III.13. El espesor es aproximadamente de 1 μm. A diferencia de la película de Pt-ZrO₂, el crecimiento es mixto, es decir, columnar y por capas. Como se mencionó anteriormente, el crecimiento columnar es deseable, debido a que puede prevenir los esfuerzos productos de la diferencia de expansión térmica entre el sustrato y la película; por el contrario, al tener un crecimiento por capas, se podrían formar fracturas en la película.

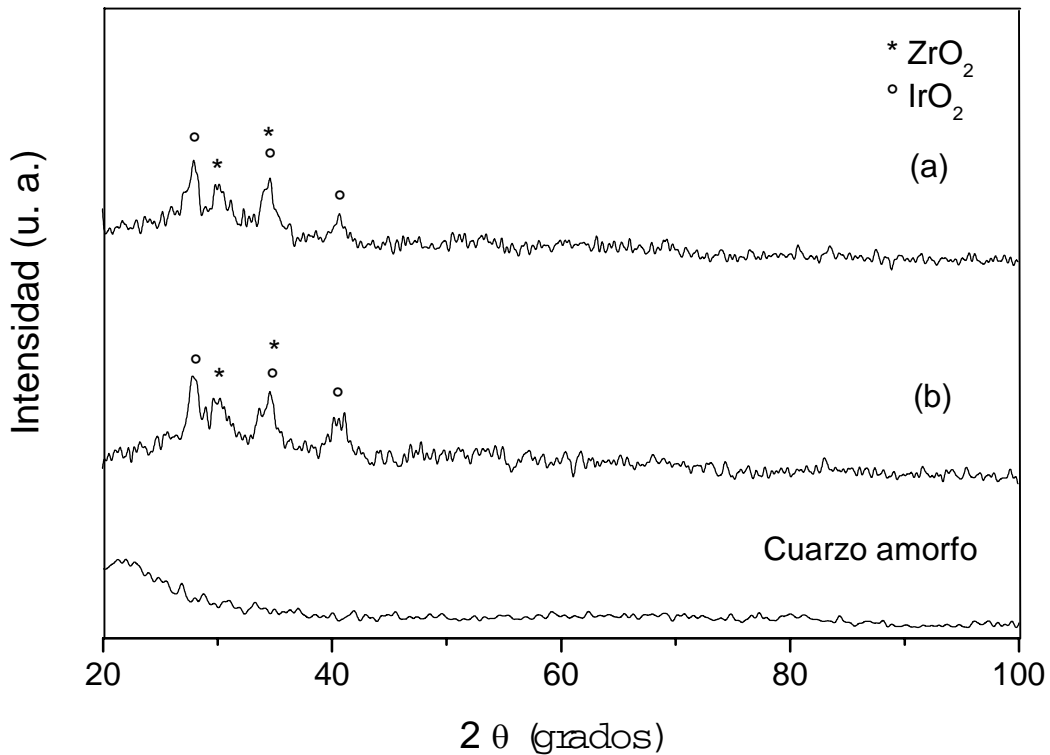


Fig. III.13 Patrones de DRX de películas de IrO₂ – ZrO₂ obtenidas a 600 °C.

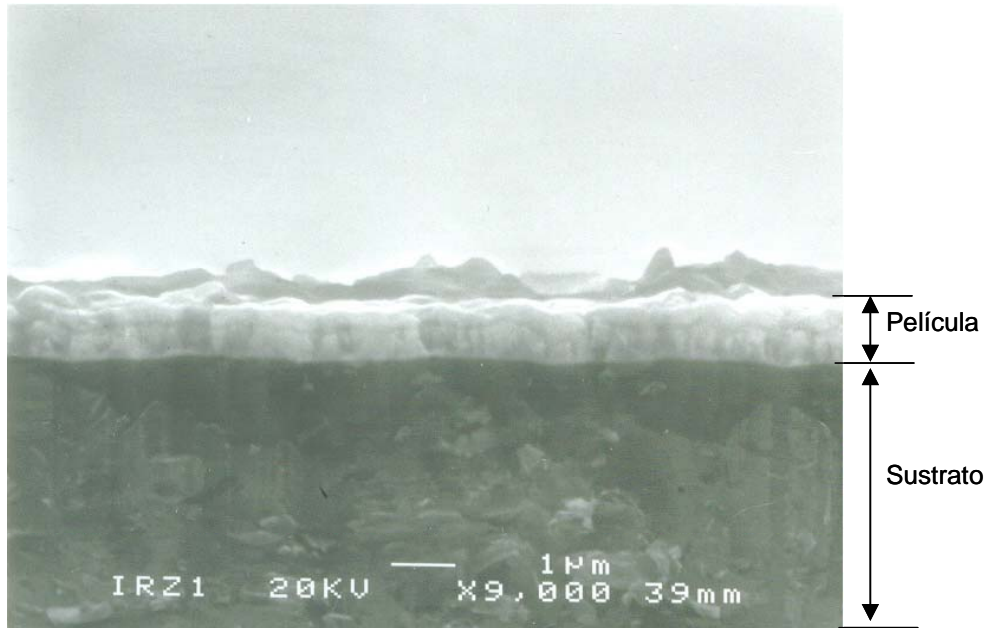


Fig. III.13 Micrografía de película de $\text{IrO}_2 - \text{ZrO}_2$ obtenida a 600°C .

En este caso, tampoco se tiene la micrografía de la superficie, pero a partir de la sección transversal se infiere que la película es más densa que la de Pt-ZrO_2 , ya que se observan menos espacio entre las columnas.

Películas $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (YSZ)

En la Fig. III.14 se muestran los patrones de DRX de películas de YSZ obtenidas a diferente temperatura ($550 - 600^\circ\text{C}$). Estas películas resultaron ser transparentes, lo cual concuerda con Wang et al.¹³, que obtienen películas delgadas de YSZ, usando la técnica CVD asistida por aerosol. Ellos reportan que sus películas son transparentes y homogéneas, con una estructura cúbica. Tomando como base el trabajo de estos autores, la relación en peso de los metales en los precursores, usada para el depósito de las películas de YSZ, fue de $\text{Zr/Y} = 0.87:0.13$; con esta relación, se obtiene la fase cúbica de YSZ, de acuerdo al trabajo mencionado. A 600°C , se observa una reflexión de baja intensidad. La carta JCPDS utilizada para identificar estas reflexiones es la No. 30-1468, correspondiente a la YSZ cúbica.

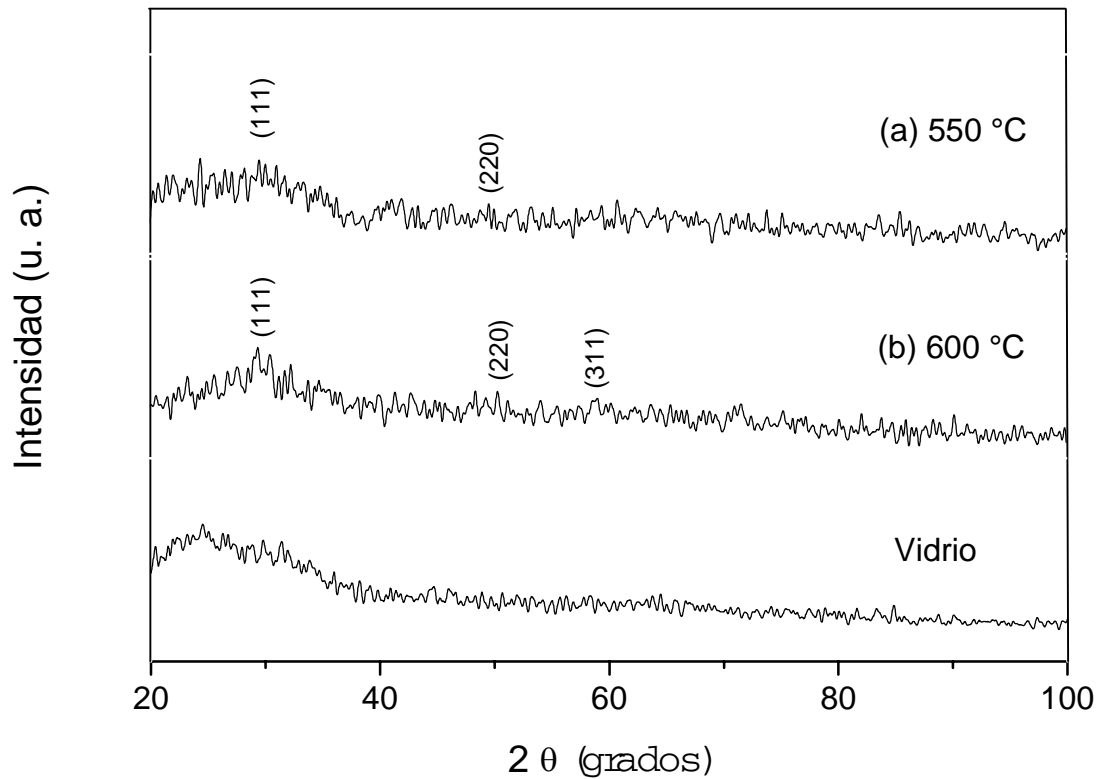


Fig. III.14 Patrones de DRX de películas de $Y_2O_3 - ZrO_2$ obtenidas a (a) 550 y (b) 600 °C.

Películas electrodos M-YSZ.

En la Fig. III.15, se muestran los patrones de DRX de varias películas electrodo. También se muestra el patrón DRX del sustrato (vidrio amorfo o cuarzo), para determinar rápidamente la existencia de picos que confirmen la obtención de la película deseada. El tamaño de partícula calculado a partir de la reflexión (111) para el Pt es de 21 nm; para el IrO_2 , el tamaño es de 20 nm; y para la YSZ, el tamaño es de 15 nm, aproximadamente. Las micrografías de MEB y MET de los distintos co-depósitos se muestran en las Figs. III.16-III.20. En las micrografías de superficie obtenidas por MEB (Figs. III.16, 17 y 19) se observa que la superficie no es densa. No se alcanza a determinar el tamaño de partícula. El espesor de las

películas de Pt-YSZ e IrO₂-YSZ es aproximadamente 1 μm, mientras que, el espesor de la película de Pt-IrO₂-YSZ es aproximadamente 1.5 μm. Las micrografías obtenidas por MET (Figs. III.18 y 20) muestran que el tamaño de partícula que componen estas películas es nanométrico (menor a 20 nm) y todos los componentes se encuentran uniformemente distribuidos. Además, en el caso de las película de IrO₂-YSZ (Fig. III.18), este tamaño es todavía menor, esto se observa en el patrón de difracción de anillos, el cual es totalmente uniforme, sin la presencia de puntos que indiquen partículas de tamaño grande. El patrón de difracción obtenido por MET para la película de Pt-IrO₂-YSZ (Fig. III.20) resulta ser de anillos, lo cual confirma el tamaño nanométrico de las partículas.

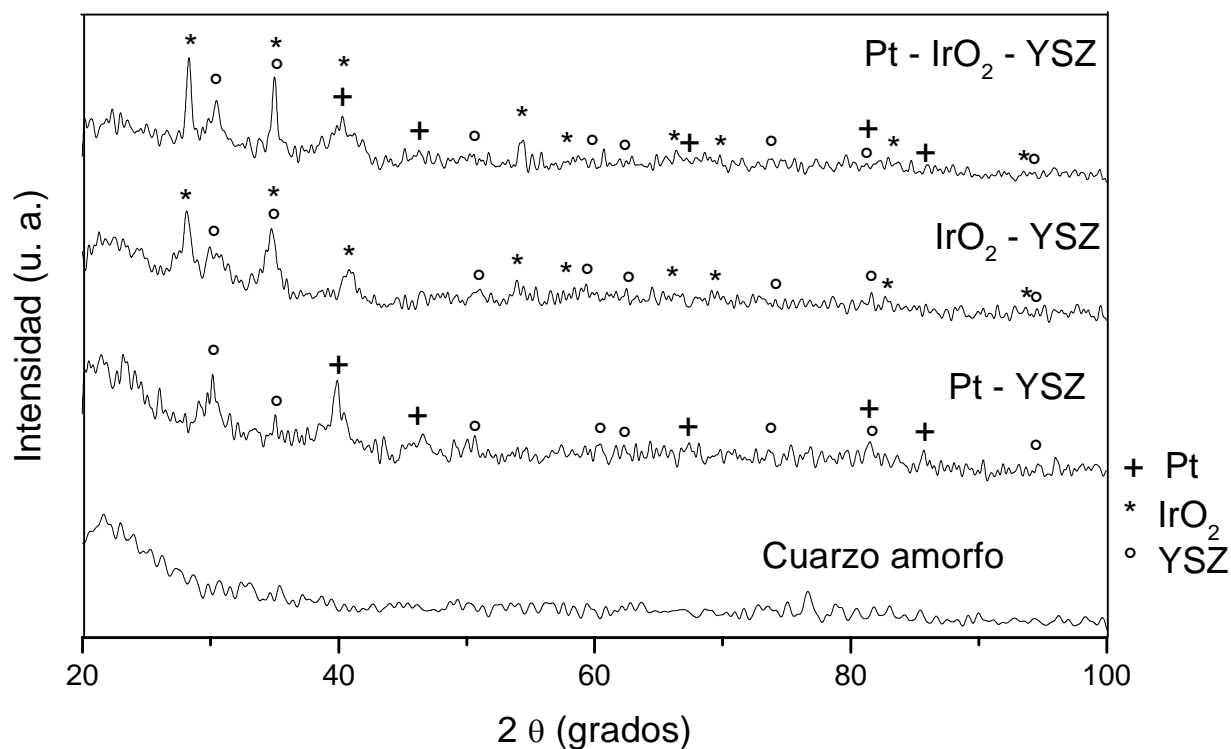
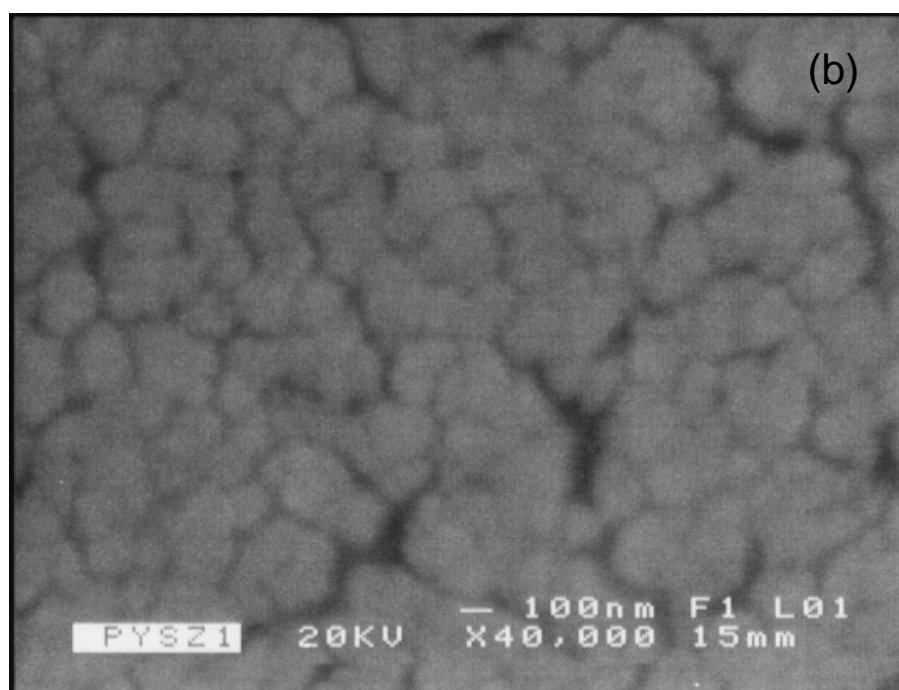
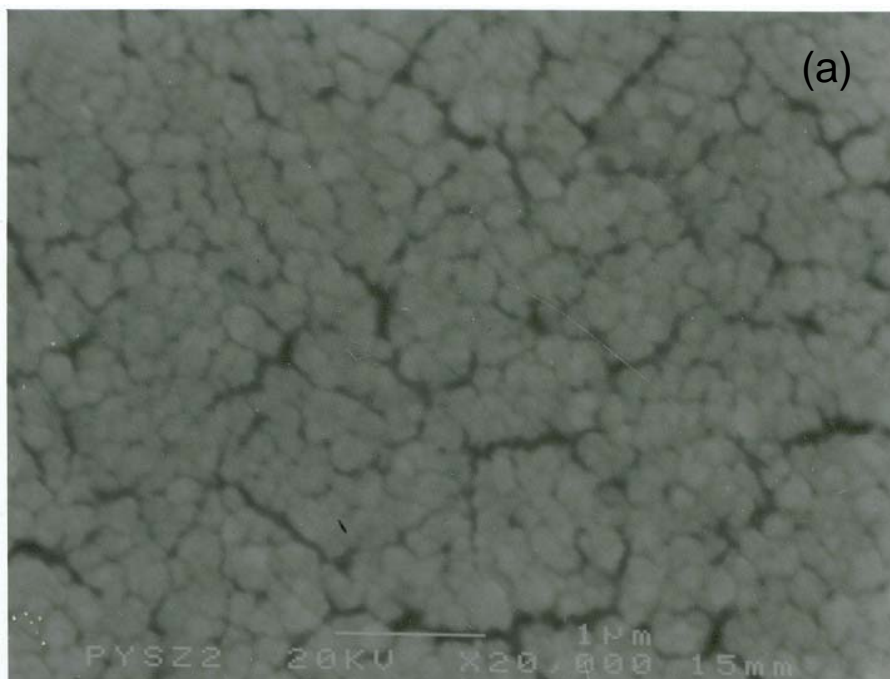


Fig. III.15 Patrones de DRX de películas de Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ obtenidas a 600 °C.



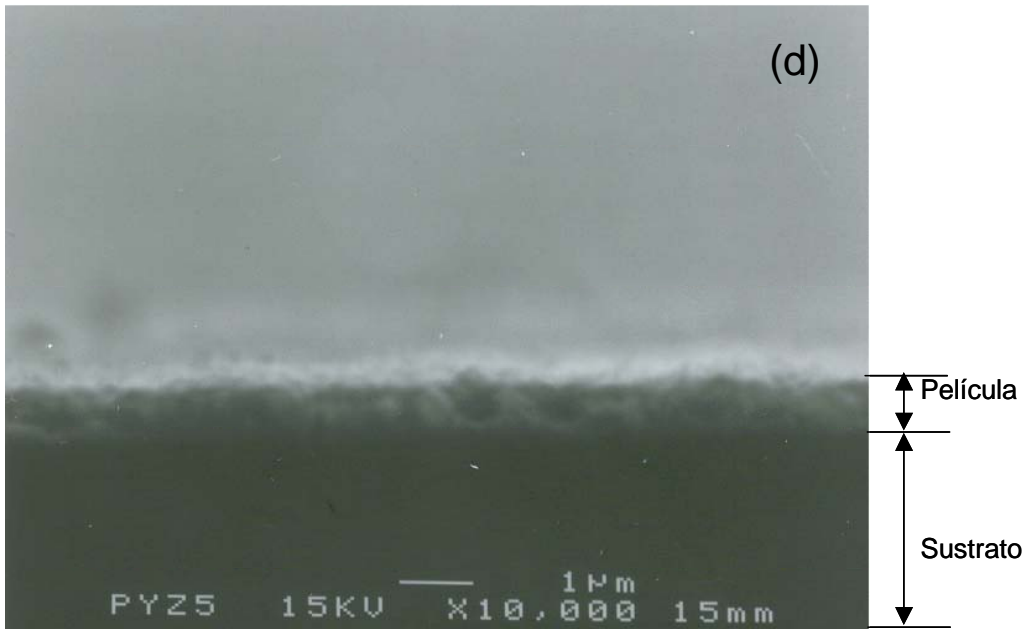
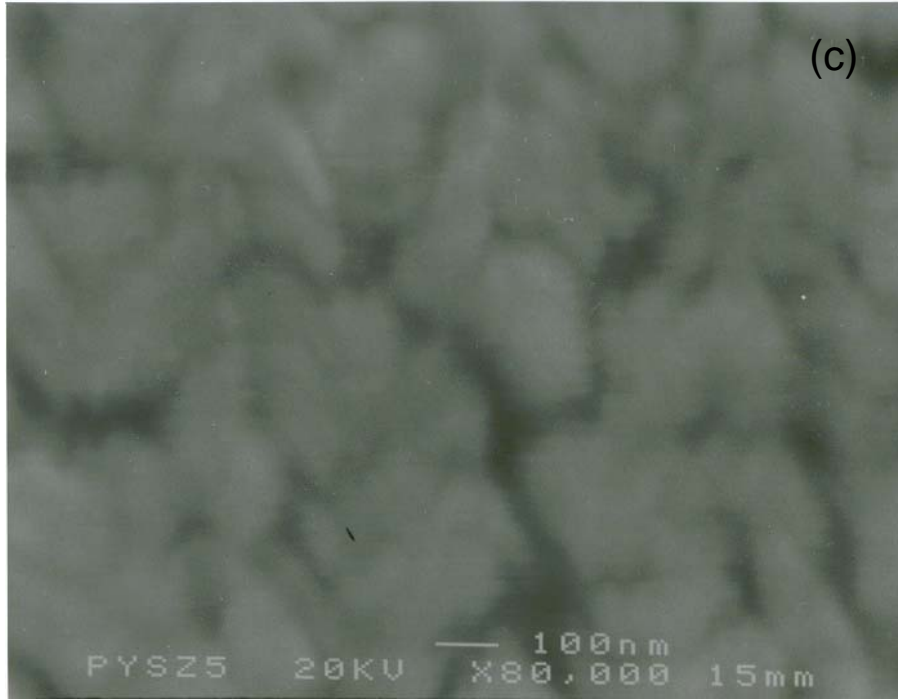
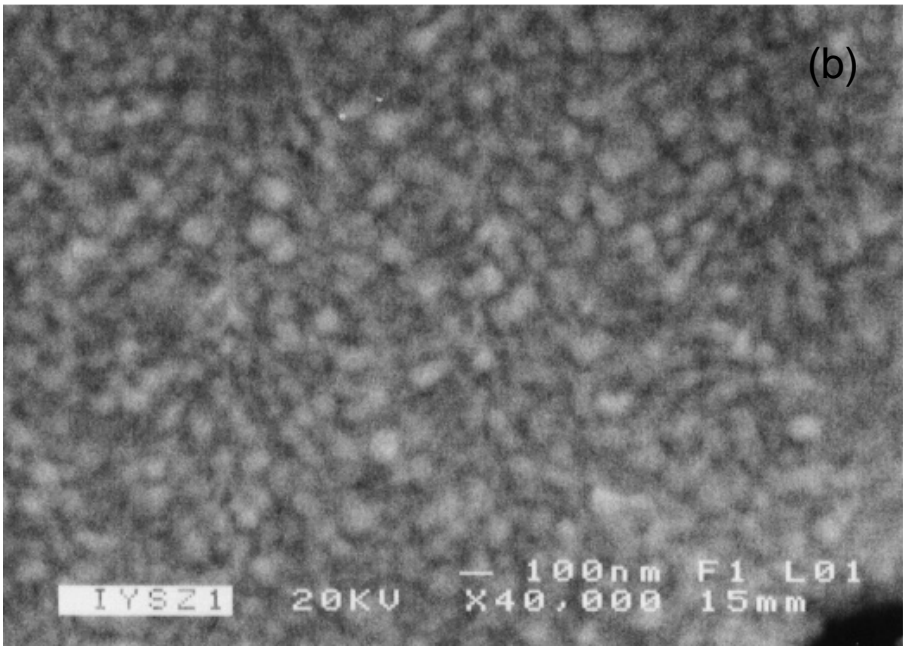
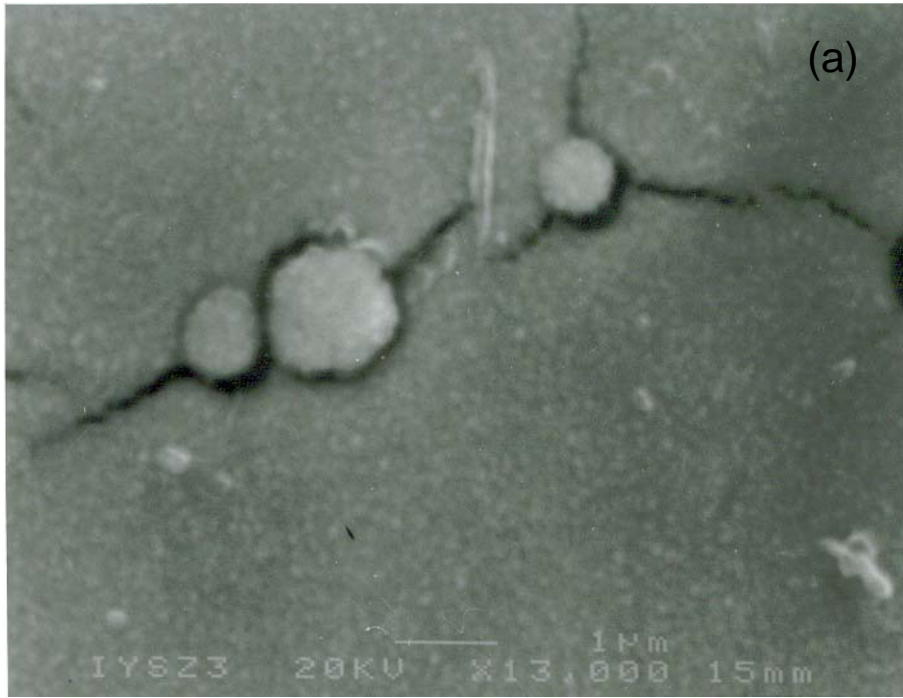


Fig. III.16 Micrografía de la superficie (a-c) y sección transversal (d) de película Pt-YSZ.



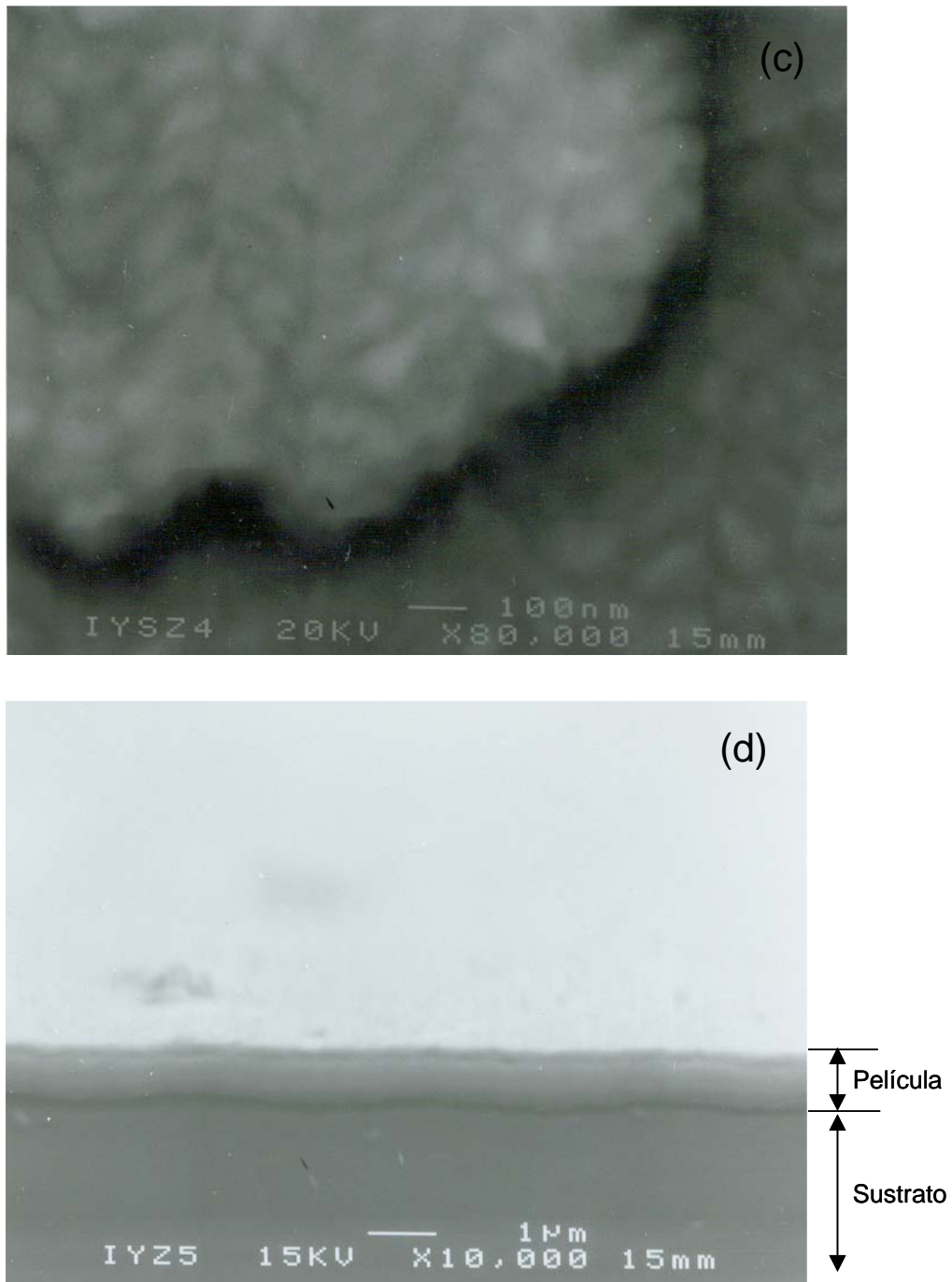


Fig. III.17 Micrografía obtenidas por MEB de la superficie (a-c) y sección transversal (d) de película $\text{IrO}_2\text{-YSZ}$.

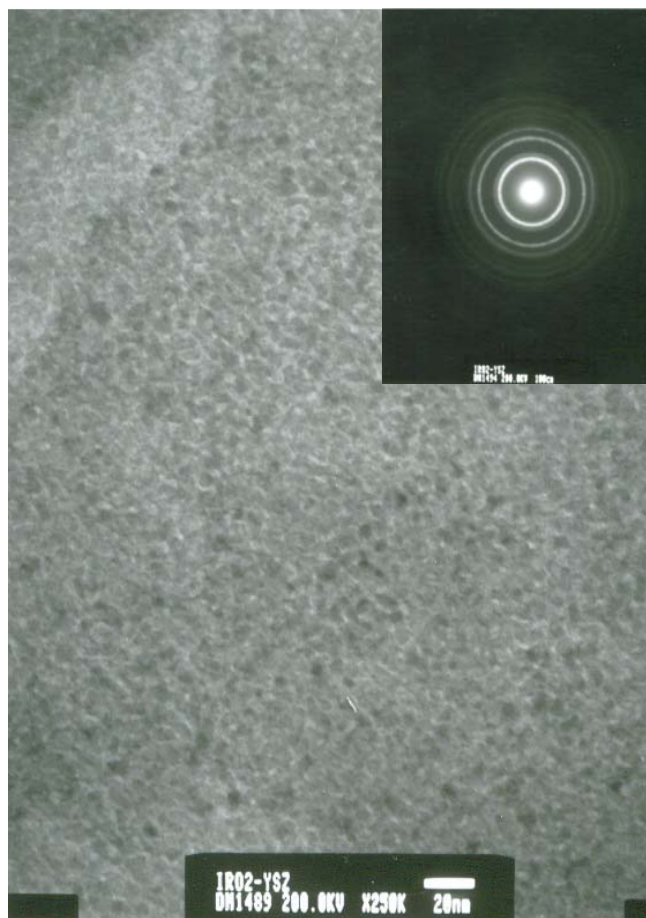
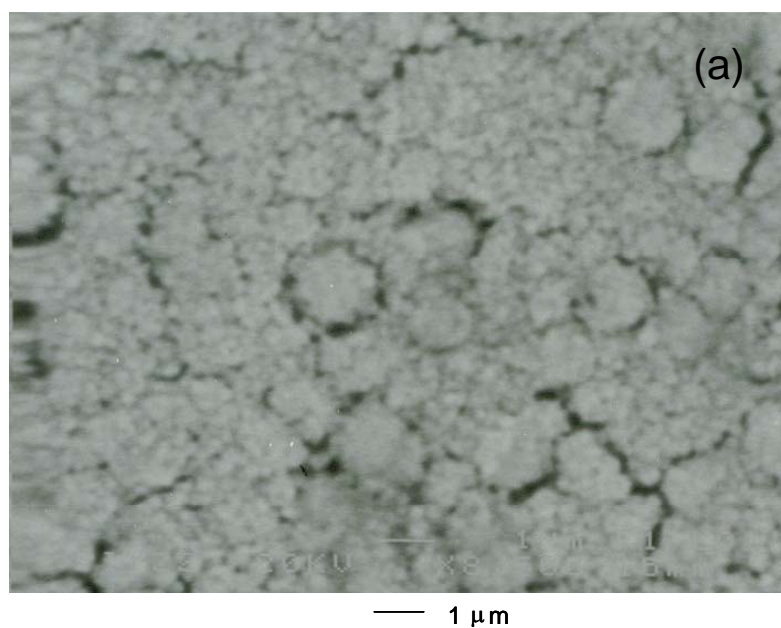


Fig. III.18 Micrografía obtenida por MET, con su respectivo patrón de difracción de anillos de película IrO₂-YSZ.



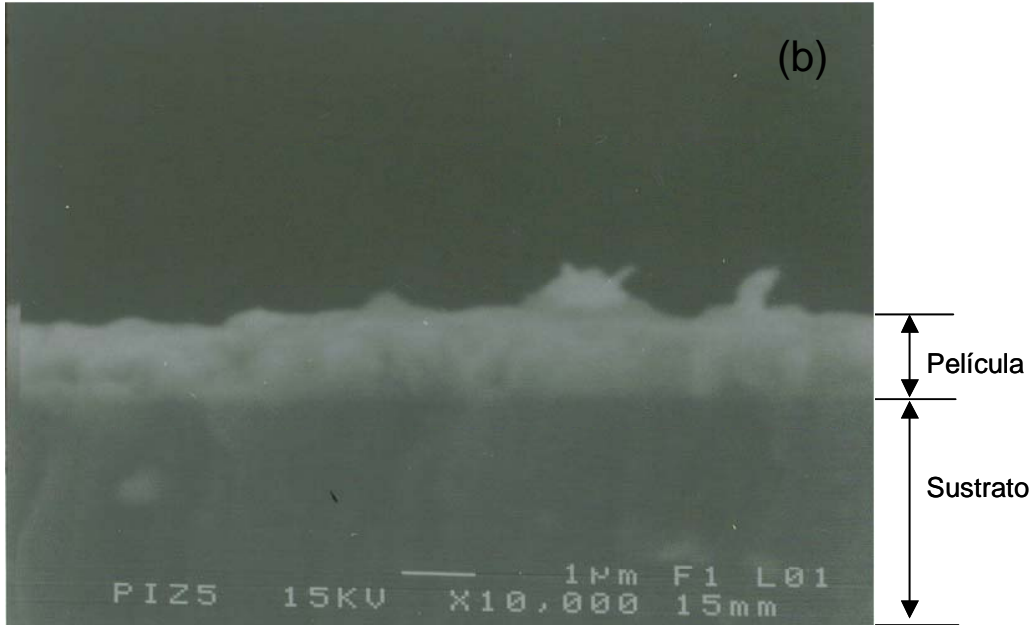


Fig. III.19 Micrografía obtenidas por MEB de la superficie (a) y sección transversal (b) de película Pt-IrO₂-YSZ.

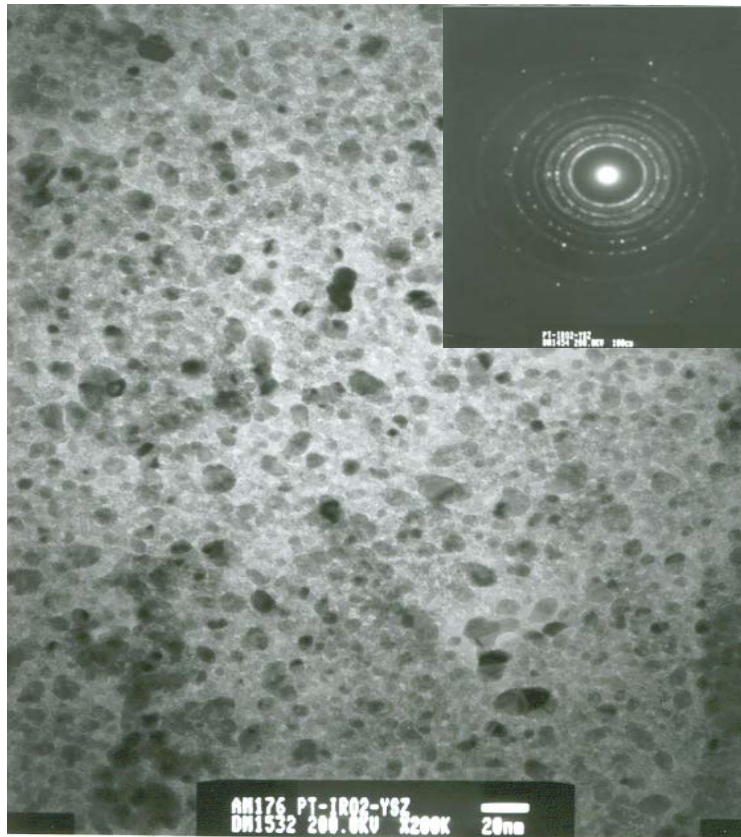


Fig. III.20 Micrografía obtenida por MET, con su respectivo patrón de difracción de anillos de película Pt-IrO₂-YSZ.

Las condiciones para la obtención de películas electrodos tipo metal y metal – ZrO₂ (cermet) se muestran en la tabla III.1. Estas condiciones se establecieron a partir de los experimentos realizados.

Tabla III.1. Condiciones de depósito CVD.

Película	Temp. Del precursor (°C)	Temp. de depósito (°C)	De Flujo de gas (cm ³ /min)	Peso de precursor (mg)
Pt	180	500	180	40
Ir	200	500	180	40
ZrO ₂	220	600	130	60
Pt – ZrO ₂	220	550	130	40 – 60
IrO ₂ – ZrO ₂	220	550	130	40 – 60
Y ₂ O ₃ – ZrO ₂	220	600	130	10.5 – 70
Pt-YSZ	220	600	130	40-10.5-70
IrO ₂ -YSZ	220	600	130	40-10.5-70
Pt-IrO ₂ -YSZ	220	600	130	40-40-10.5-70

Conclusiones

Con la técnica CVD, se lograron obtener películas compósitos tipo Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ con tamaño de partícula de 15 a 20 nm.

La morfología de estas películas es porosa.

La distribución de las partículas de todos los componentes es uniforme.

IV. Caracterización electroquímica de películas compósito CVD usadas como electrodos

Resumen

En este capítulo se describe la evaluación de las propiedades electroquímicas de las películas compósito Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización. La evaluación se llevó a cabo en el intervalo de temperatura de 300 a 800 °C, en aire. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 10⁻² – 10⁵. La velocidad de barrido fue de 1.67 mV/s y el intervalo de sobrepotencial de –0.4 a 0.4 V. La película Pt-IrO₂-YSZ, es mejor como cátodo y la película Pt-YSZ es mejor como ánodo.

IV.1. Introducción

Entre los dispositivos de estado sólido como sensores de oxígeno y celdas combustibles se requiere que los materiales de los electrodos satisfagan los siguientes criterios¹⁻⁵:

- (i) Alta conductividad electrónica
- (ii) Buena compatibilidad térmica y mecánica con el electrolito
- (iii) Estabilidad estructural y química bajo condiciones oxidantes y reductoras
- (iv) Alta actividad catalítica
- (v) Morfología estable

El electrolito sólido más comúnmente usado es la zirconia estabilizada con itria (YSZ) y como electrodos se utilizan generalmente metales nobles, así como cermets de níquel-YSZ (como ánodo) y óxidos conductores como manganita-lantano dopada con estroncio (como cátodo)^{1,3-5}.

El desempeño de los cermets, como electrodos, depende de la microestructura y la distribución de las fases metálica y óxido (YSZ)^{1,6-8}. A su vez, la microestructura y distribución de fases están críticamente relacionadas a las técnicas y procedimientos de fabricación⁶. La presencia del componente YSZ en los cermets extiende la zona efectiva del electrólito dentro de la capa del electrodo, permitiendo a los iones oxígeno transportarse desde los puntos triple hacia el electrólito. La YSZ en los cermets también actúa como una matriz soporte para las partículas metálicas, asegurando su dispersión uniforme y previniendo su coalescencia⁷⁻⁸. A fin de que los electrodos cermets tengan una buena actividad, la capa de cermet depositado sobre el electrólito debe tener una estructura continua de los componentes metálico y YSZ, debe ser rica en puntos triples y, además, debe tener buena adherencia al electrólito⁷⁻⁸. La YSZ también proporciona un coeficiente de expansión térmico lo suficientemente cercano a los de los otros componentes del dispositivo sólido^{1,8}. Los principales argumentos para el uso de electrodos cermets (o compósitos) están asociados con la estabilidad y compatibilidad, pero también se reconoce que las partículas de electrólito desempeñan un papel activo en la reducción de pérdidas por polarización en los electrodos compósitos⁹. La reacción electroquímica en estos electrodos se realiza en los puntos triples y es común especificar la resistencia de polarización con respecto a la longitud de los puntos triples⁹.

Con frecuencia, se usan las mediciones por impedancia para caracterizar los electrodos de las celdas combustibles, así como también los electrodos porosos monofásicos con geometría simplificada sobre electrólitos sólidos⁹. También, frecuentemente, los espectros se usan como instrumentos para obtener la resistencia de polarización del electrodo separando la resistencia óhmica. En otros estudios, los datos de impedancia se interpretan en términos de los mecanismos de reacción, a pesar del hecho de que los electrodos compósitos poseen una estructura muy compleja. Estos sistemas de compósitos son mucho más complejos que los electrodos porosos y másicos, debido a que, además de las interfases altamente irregulares entre partículas metálicas y electrólito, pueden

contener clusters metálicos o del óxido completamente rodeados por la otra fase. Por esto, se esperaría que la impedancia del compuesto se desvíe substancialmente de la impedancia correspondiente al contacto simple de electrodo-electrólito⁹.

En esta parte del trabajo, se caracterizan por impedancia y polarización potenciodinámica (curvas de Tafel), las películas compuesto de Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ.

Impedancia Electroquímica.

Los pasos que componen un proceso electroquímico, como transporte de masa, etapas química y de adsorción, transferencia de electrones, etc., contribuyen a la caída de potencial total a través de la celda, la cual para una corriente *dc* puede representarse por resistencias como R_E (electrólito) o R_D (transferencia de electrones). Sin embargo, si fluye una corriente *ac*, se vuelve necesario distinguir las resistencias puramente óhmicas, como R_E , de las resistencias no – óhmicas, complejas y normalmente dependientes de la frecuencia (llamadas impedancias). Investigando cuidadosamente la dependencia de la frecuencia de tales impedancias, es posible separar las contribuciones al proceso electroquímico global. Estos estudios no sólo ayudan a investigaciones de cinéticas de electrodos y velocidades de adsorción, sino también problemas más complejos, como procesos de corrosión, propiedades de baterías, envejecimiento de sensores y el estudio de estructuras de electrodos porosos. Sin embargo, la complejidad de algunos de estos procesos investigados lleva, inevitablemente, a circuitos modelo equivalentes de igual complejidad, lo que puede originar interpretaciones erróneas¹⁰.

La técnica de espectroscopía por impedancia se introdujo para determinar con mayor precisión la conductividad en electrolitos sólidos. Esta técnica es ampliamente usada para caracterizar dispositivos base zirconia estabilizada. En

este tipo de medición se produce un grupo de semicírculos y líneas rectas. El primer paso del análisis consiste en atribuir cada uno de estos semicírculos o rectas a las propiedades del seno del material o a los fenómenos de interfase¹¹.

La impedancia es un concepto más general que la resistencia, ya que en esta técnica se consideran las diferencias de fase. La ventaja más importante de esta técnica es la capacidad de determinar todas las constantes de tiempo asociadas a una interfase dada en un experimento. Esto significa que es posible determinar las constantes de velocidad de difusión, electroquímica y química para un proceso a partir de un espectro de impedancia. Además, la impedancia se mide con una señal pequeña ac, y puede sobreponerse un voltaje bias dc con la señal ac de forma que puedan determinarse la impedancia y la información de velocidad a diferentes condiciones. El control de potencial es particularmente importante para sistemas electroquímicos debido a que el potencial aplicado influye en la velocidad de transferencia de electrones en la interfase. Al medir la impedancia de tales sistemas como una función de potencial aplicado (es decir, bias dc), es posible determinar la etapa limitante de la reacción electroquímica en la velocidad global de la reacción¹².

En un sistema electroquímico de estado sólido, el proceso de transporte es menos controlable que en los sistemas electroquímicos que involucran electrolitos líquidos. Así, la investigación de cinéticas del electrodo en la interfase electrodo/electrolito se complica frecuentemente por la correspondiente transferencia de masa hacia o fuera de la interfase y por contribuciones de caída óhmica¹¹.

El estudio de las reacciones que ocurren en los puntos triples (TPB), gas/electrodo / electrolito, es necesario a fin de entender y optimizar los procesos que ocurren en las celdas combustibles de estado sólido y sensores de oxígeno. La complejidad e interdependencia de las reacciones electroquímicas y químicas en estos sistemas pueden explicar las incertidumbres todavía presentes en la

descripción de los procesos de electrodo, tales como reducción de oxígeno catódico o mecanismos de las reacciones anódicas¹³.

Algunos investigadores¹⁴⁻¹⁸ revisaron el trabajo realizado en el análisis de los procesos catódicos y resaltaron las incertidumbres remanentes respecto a los pasos elementales del mecanismo de reacción. Los pasos elementales de la reacción anódica son los menos investigados y entendidos. El uso de diferentes gases combustibles lleva a una multitud de reacciones electrocatalíticas, lo que añade complejidad al sistema. El mecanismo y el papel de la reducción / oxidación de oxígeno como un primer paso necesario en cualquiera de estas reacciones todavía está bajo análisis¹³.

La información disponible sobre mecanismos de reacción en la interfase gas / Pt / YSZ mientras hay un paso de corriente, es relativamente escasa. De estudios de interrupción de corriente¹³ acoplada con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se tienen razones para creer que la investigación de las interfases durante el paso de corriente e inmediatamente después de la interrupción de corriente puede dar información valiosa respecto a los procesos que ocurren bajo condiciones de flujo de corriente. La vía de reacción y la cinética de los pasos individuales puede alterarse substancialmente después de que una corriente faradaica fluye a través de la celda¹³.

West et al.¹⁹ realizaron estudios de caracterización de electrocerámicos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica e hicieron el análisis e interpretación de los datos obtenidos. Propusieron circuitos eléctricos equivalentes para representar los datos de impedancia; posteriormente, a los distintos elementos del circuito eléctrico equivalente los relacionaron con las diferentes regiones que componen al material. En la Tabla IV.1 se muestran los resultados obtenidos de sus estudios, basados en las magnitudes de las capacitancias.

Tabla IV.1. Valores de capacitancia y su posible interpretación.

Capacitancia (F)	Fenómeno responsable
10^{-12}	volumen (bulk)
10^{-11}	fase secundaria
$10^{-11} - 10^{-8}$	límite de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	volumen ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	capa superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	interfase electrodo/electrolito
10^{-4}	reacciones electroquímicas

Pendientes de Tafel.

Las ecuaciones de Tafel son la base de un método simple para determinar la densidad de corriente de intercambio I_0 y un coeficiente de transferencia, α_C . La densidad de corriente de intercambio varía con la concentración del oxidante y reductor en la superficie.

$$\log|I| = \log I_0 - \frac{\alpha_C n F \eta}{2.3 RT}, \text{ para una reacción catódica}$$

$$\log|I| = \log I_0 + \frac{\alpha_A n F \eta}{2.3 RT}, \text{ para una reacción anódica}$$

donde, I , densidad de corriente; I_0 , densidad de corriente de intercambio; α_A y α_C , coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico, respectivamente; n , número de electrones transferidos; η , sobrevoltaje anódico o catódico; F , constante de Faraday; R , constante de los gases; T , temperatura absoluta.

De estas relaciones, los coeficientes de transferencia pueden obtenerse de los gradientes de una gráfica de $\log |I|$ vs η mientras que I_0 puede obtenerse por extrapolación.

Las ecuaciones anteriores sólo aplican a altos sobrepotenciales (pero no cuando el transporte de masa se vuelve significativo). Entonces, a fin de usar datos obtenidos a potenciales cercanos al valor de equilibrio donde las reacciones hacia derecha e izquierda son significativas, es necesario emplear la ecuación de Butler-Volmer:

$$\log \left| \frac{I}{\exp(nF\eta/RT) - 1} \right| = \log I_0 - \frac{\alpha_C n F \eta}{2.3RT}$$

la cual puede usarse en forma similar a las ecuaciones de Tafel para obtener α_C , I_0 y por lo tanto, los valores de k^0 (considerando que $\alpha_A + \alpha_C = 1$).

El tipo de análisis descrito requiere que ambas mitades del par redox sean estables y disponibles (debe estar presente una concentración finita de cada uno en la solución para definir el potencial de equilibrio), y que el potencial de equilibrio pueda medirse o calcularse a partir de la ecuación de Nernst (es decir, el potencial estándar es conocido). Con frecuencia se tiene una mitad del par redox es inestable. Sin embargo, las gráficas tipo Tafel pueden ser muy útiles. Los datos corriente – potencial se analizan usando la ecuación de Tafel en la forma:

$$\text{Log } |I| = A + BE$$

Donde A y B son constantes y E es el potencial del electrodo con respecto a cualquier electrodo de referencia conveniente. Aunque α_A , α_C y k^0 no pueden determinarse a partir de una gráfica, el valor de la pendiente de Tafel, B puede ser útil en diferenciar entre posibles mecanismos de reacción.

IV.2. Desarrollo Experimental

En la Fig. IV.1 se esquematiza el desarrollo experimental para obtener las pastillas de YSZ y utilizarlas como electrólito sólido, sobre el cual se realizará el depósito de las películas compósito (electrodos), mediante la técnica CVD, con las

condiciones descritas en el cap. III. Por último, se indican las operaciones para realizar las mediciones electroquímicas y evaluar el desempeño de las películas compósito.

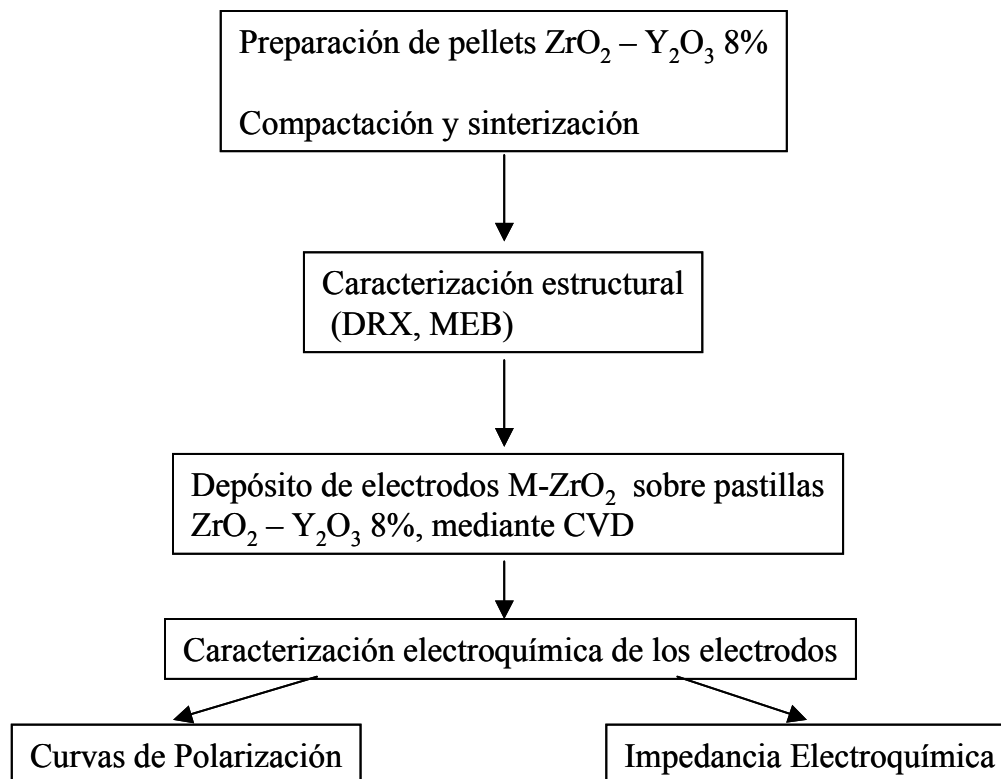


Fig. IV.1 Esquema del procedimiento experimental para la obtención, depósito y caracterización electroquímica de películas compósito.

Compactación y sinterización de pastillas ZrO_2 - Y_2O_3 % (YSZ)

Se utilizaron pastillas de zirconia estabilizada con itria para depositar las películas compósito y considerarlas como electrodos y, de esta manera, hacer factible su evaluación por espectroscopía de impedancia electroquímica. Para preparar las pastillas de YSZ se utilizaron 1.20 g de polvo HOKKO-Zirconia HZ-Y8M-Japón, el cual se compactó con una prensa hidráulica a 1 ton de carga (8 kg/cm^2), obteniéndose pastillas de 20.0 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor. Posteriormente, estas pastillas se sinterizaron en un horno y su tamaño final fue

de 15.0 mm de diámetro y 1.3 mm de espesor. La marcha seguida para la sinterización de las pastillas de YSZ se muestra en la Fig. IV.2.

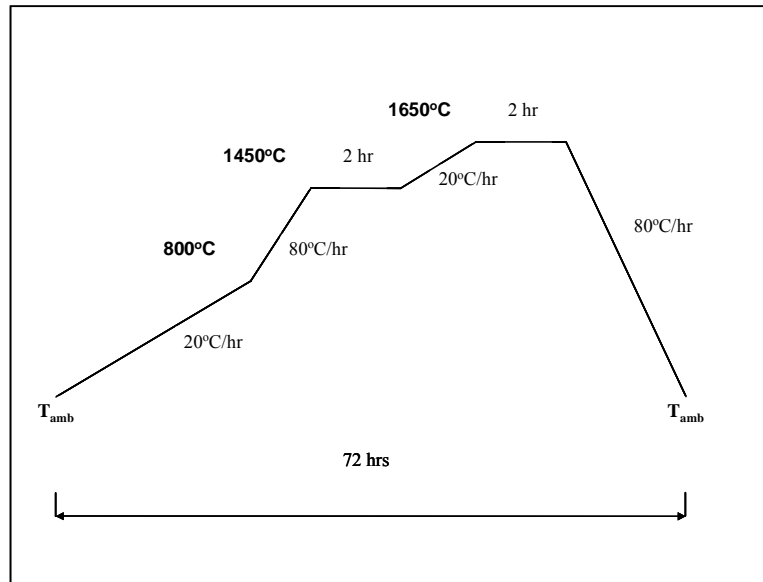


Fig. IV. 2. Sinterización de las pastillas de YSZ.

Una vez sinterizadas, se soldaron alambres de oro (contactos eléctricos) con soldadura de pasta de plata sobre ambas caras de la pastilla, y se calentaron a 800°C en aire para eliminar residuos orgánicos. Por último se realizó el depósito de las películas compósito (electrodos) sobre ambas caras de las pastillas. Para obtener tres electrodos sobre la superficie de la pastilla de YSZ, se formaron tres áreas aisladas eléctricamente, utilizando una lija para remover la película depositada de pequeñas zonas de la superficie. La Fig. IV.3 muestra un esquema de los tres electrodos formados sobre la superficie de la pastilla. El área del electrodo de trabajo fue de 1.767 cm^2 .

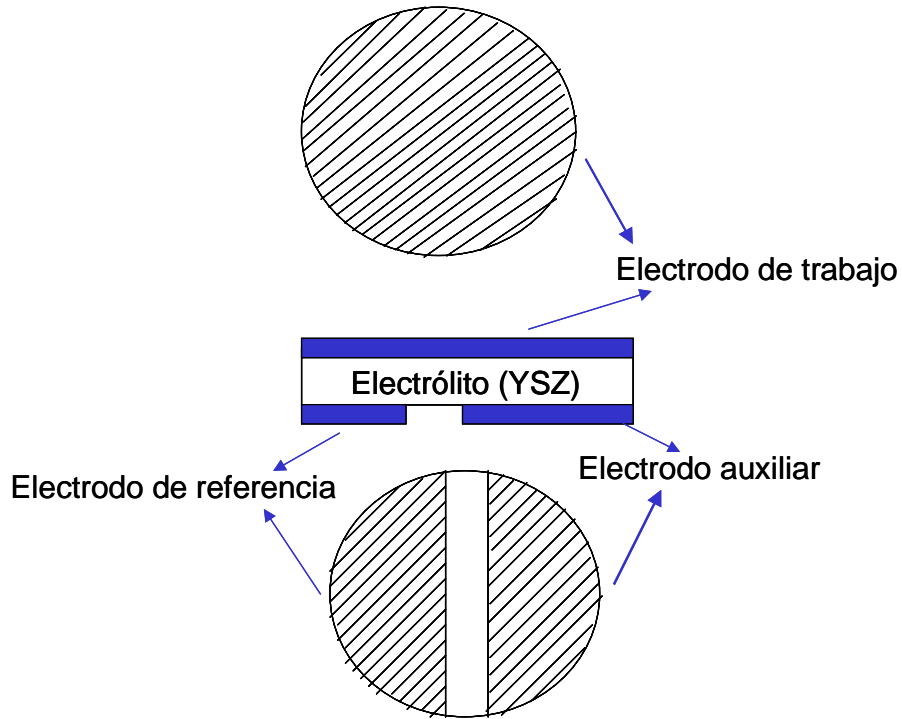


Fig. IV. 3. Pastillas preparadas para las mediciones electroquímicas

Evaluación de las películas compósito por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización

Para determinar el comportamiento electroquímico de las películas electrodo preparadas por CVD, se utilizó un potenciostato/galvanostato modelo 263 A (EG&G) con un analizador de Impedancia/Fase Ganancia SI 1260 (SOLARTRON). Las mediciones se realizaron en un intervalo de frecuencias de $10^{-2} - 10^5$ Hz y un intervalo de temperatura de 300-800 °C, en aire. Las pastillas de YSZ con electrodos (películas compósito) se introdujeron en un tubo de cuarzo, el cual a su vez, se colocó en un horno de tubo. Las curvas de polarización se realizaron a una velocidad de barrido de 1.67 mV/s, con un intervalo de sobrepotencial de -0.4 a 0.4 V.

IV.3. Resultados y análisis de resultados

En la Fig. IV.4 se presenta un patrón de DRX de una película de Pt-IrO₂-YSZ, depositada sobre una pastilla YSZ a las condiciones mencionadas en el cap. III, antes de realizar las pruebas electroquímicas. Se observa que los picos correspondientes a las reflexiones de IrO₂ y el de Pt (111) son anchos, lo cual es un indicio de que el tamaño de partícula es pequeño. Este patrón se anexa para poder comparar con los patrones posteriores a las pruebas electroquímicas, que se realizarán en un intervalo de temperatura de 300 a 800°C. Las señales correspondientes a la YSZ de la película se traslapan con las señales del electrólito YSZ.

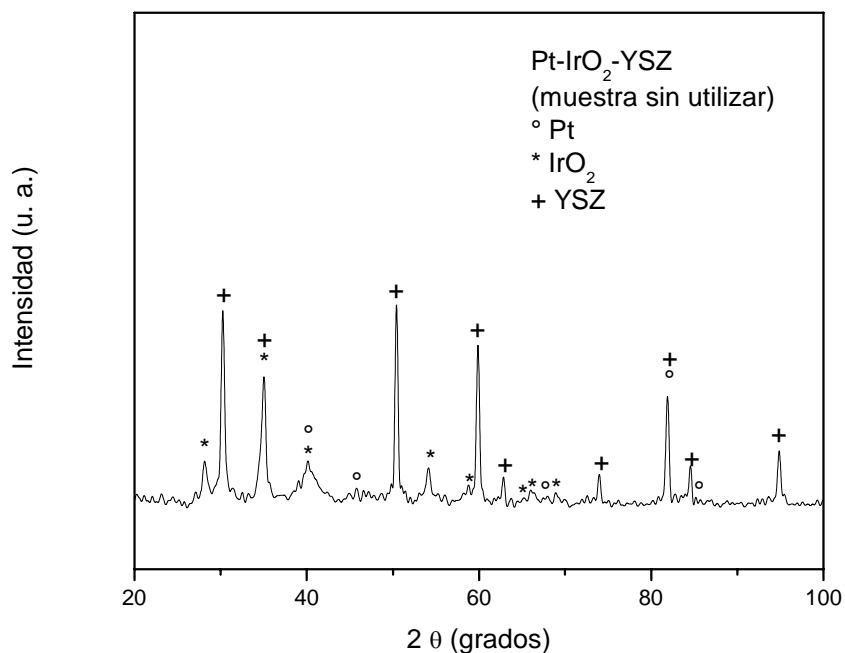


Fig. IV.4 Patrón de DRX de película de Pt-IrO₂-YSZ antes de las pruebas de impedancia y Tafel.

Pruebas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En estas pruebas, no se observa la respuesta del electrólito ya que la frecuencia utilizada (10^{-2} a 10^5 Hz) no alcanza a dar esta respuesta. Para el análisis de estos

resultados, se considera un circuito en paralelo de resistencia y capacitancia, de acuerdo al estudio realizado por West¹⁹. De acuerdo a estudios previos²⁰⁻²² los diagramas de impedancia se componen de dos semicírculos referidos como AF (alta frecuencia) y MF (media frecuencia). Cada semicírculo o contribución se caracteriza por la resistencia R_k ($k = AF$ o MF), la capacitancia, C_k ($k = AF$ o MF) y la frecuencia $f_{m\acute{a}x, k}$ ($k = AF$ o MF) de un circuito. El primer semicírculo, a alta frecuencia, es muy sensible a la microestructura y su resistencia asociada no varía con la presión parcial de los gases^{23,24}. Varios autores^{22,25,26} han demostrado que esta contribución se relaciona al contacto electrodo/electrólito. Por otra parte, Primdhal et al.²³ reportan que el semicírculo a alta frecuencia, típicamente 10 kHz, podría corresponder a la capacitancia de la doble capa en la interfase electrodo-electrólito. El segundo semicírculo se observa a media frecuencia (MF), típicamente 100 Hz^{23,7}, y es muy sensible a la presión parcial de los gases²³.

El semicírculo a AF se ha interpretado como una característica física²⁷, una modificación de la microestructura del electrodo²³ y no como un fenómeno químico o electroquímico.

Vernoux²⁷, Primdhal et al.²³, demostraron que la contribución del semicírculo a MF es predominante y es el principal proceso limitante de la velocidad, y puede asociarse con la reacción electroquímica del oxígeno.

Respuesta electroquímica de las películas compuesto Pt-YSZ

A 300 y 400°C no se obtiene respuesta en este electrodo. A 500 °C (Fig. IV.5) se observa un semicírculo incompleto aplastado, el cual se atribuye al traslape de dos semicírculos, el de la izquierda con una capacitancia de $\sim 10^{-7}$ F, y el de la derecha con una capacitancia de $\sim 10^{-4}$ F. De acuerdo a West¹⁹, el valor de $C = \sim 10^{-7}$ F, está asociado a la interfase electrodo-electrólito y el valor de $C = \sim 10^{-4}$ F, está asociado a la reacción electroquímica del oxígeno en los puntos triples.

También, el hecho de que el semicírculo esté aplastado indica una impedancia asociada al paso del oxígeno a través del electrodo¹⁹.

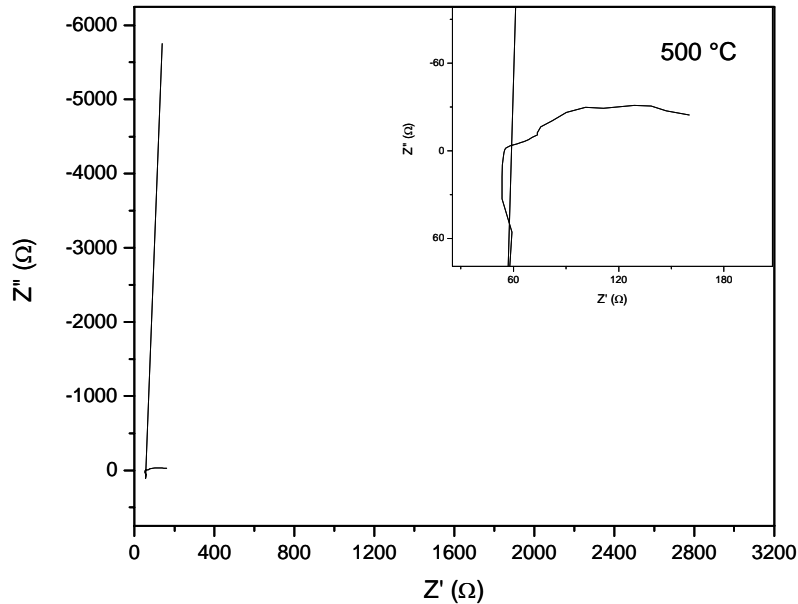


Fig. IV.5 Espectro de impedancia de película de Pt-YSZ a 500 °C

A 600 °C (Fig. IV.6) se observa, al igual que a 500 °C, un semicírculo aplastado, el cual se atribuye al traslape de dos semicírculos, el de la izquierda con una capacitancia de $\sim 10^{-7}$ F, asociado a la interfase electrodo-electrólito; y el de la derecha con una capacitancia de $\sim 10^{-4}$ F, asociado a la reducción electroquímica del oxígeno en los puntos triples. También, el hecho de que el semicírculo esté aplastado indica una impedancia asociada al paso del oxígeno a través del electrodo¹⁹. Puede observarse que la resistencia disminuye, conforme aumenta la temperatura.

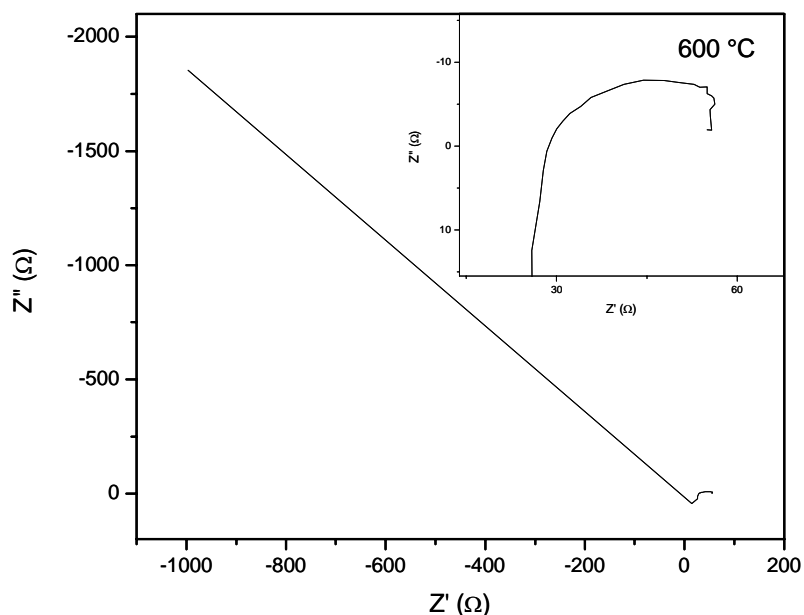


Fig. IV.6 Espectro de impedancia de película de Pt-YSZ a 600 °C

A 700 °C y 800 °C (Fig. IV.7 y IV.8) se observan con mayor claridad dos semicírculos, el de la izquierda con una capacitancia de $\sim 10^{-7}$ F, asociado a la interfase electrodo-electrólito; y el de la derecha con una capacitancia de $\sim 10^{-4}$ F, asociado a la reducción electroquímica del oxígeno a partir en los puntos triples al electrólito. Estos semicírculos ya no aparecen aplastados, lo que indica que el paso del oxígeno a través del electrodo es más rápido, lo cual se refleja en la disminución de la resistencia.

De acuerdo a Stewart et al.²⁸, el cambio en la pendiente de las rectas observado en los espectros a partir de 500 °C hasta 800 °C se debe a contribuciones del equipo.

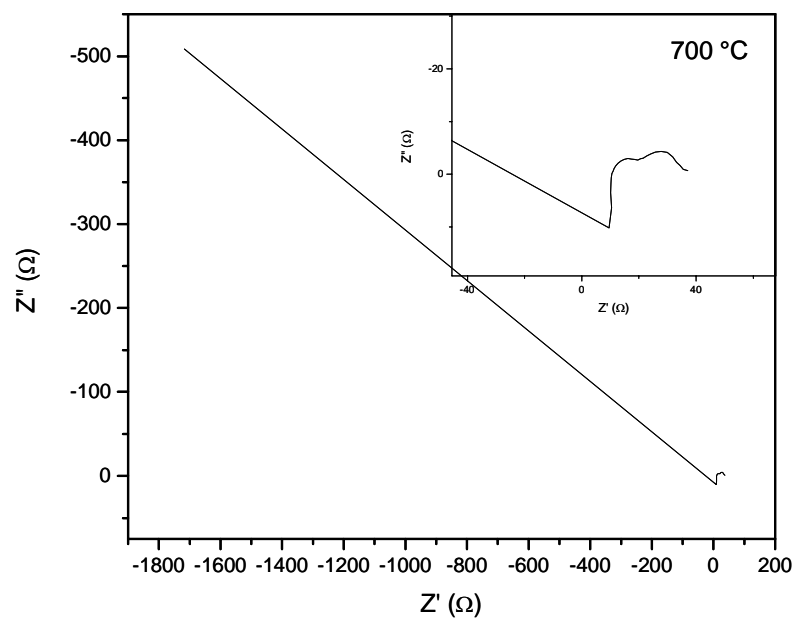


Fig. IV.7 Espectro de impedancia de película de Pt-YSZ a 700 °C

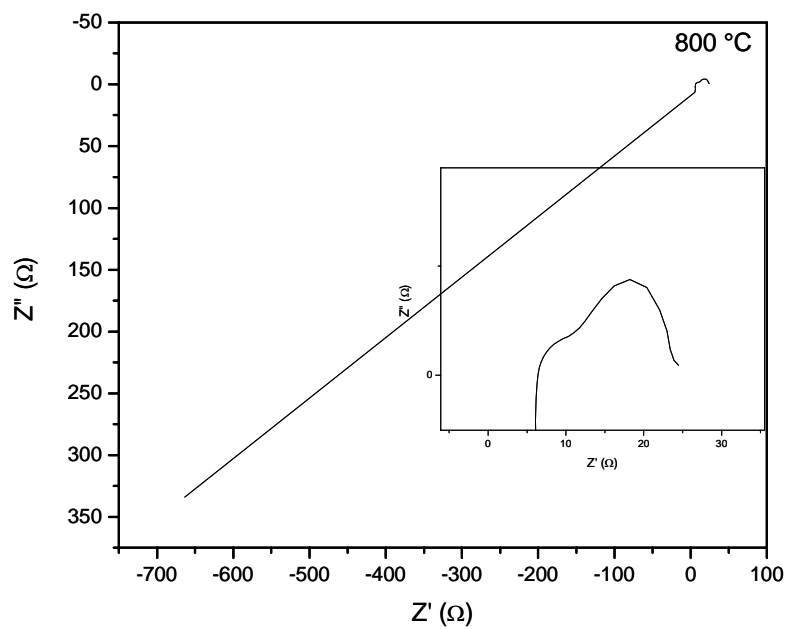


Fig. IV.8 Espectro de impedancia de película de Pt-YSZ a 800 °C

Respuesta electroquímica de las películas compósito Pt-IrO₂-YSZ

Las respuestas poco definidas obtenidas para esta película electrodo en el intervalo de temperatura de 300 a 800 °C (Fig. IV.9 - IV.14) pueden atribuirse a contribuciones del equipo, así como también a las diferentes interfases que están presentes en este material²⁸. Por otra parte, a todas las temperaturas se tomaron valores de capacitancia en algunos puntos de los espectros, dichos valores corresponden a la reducción electroquímica del oxígeno en los puntos triples ($C \sim 10^{-4}$ F).

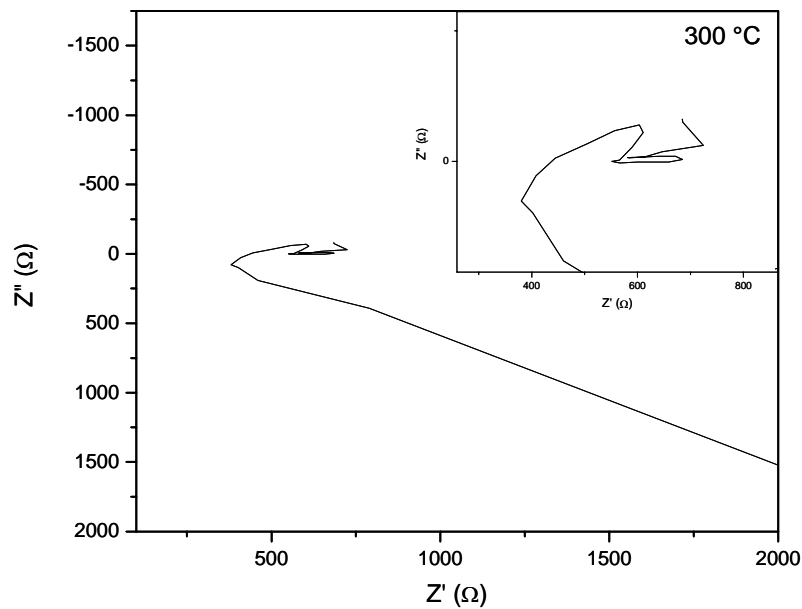


Fig. IV.9 Espectro de impedancia de película de Pt-IrO₂-YSZ a 300 °C

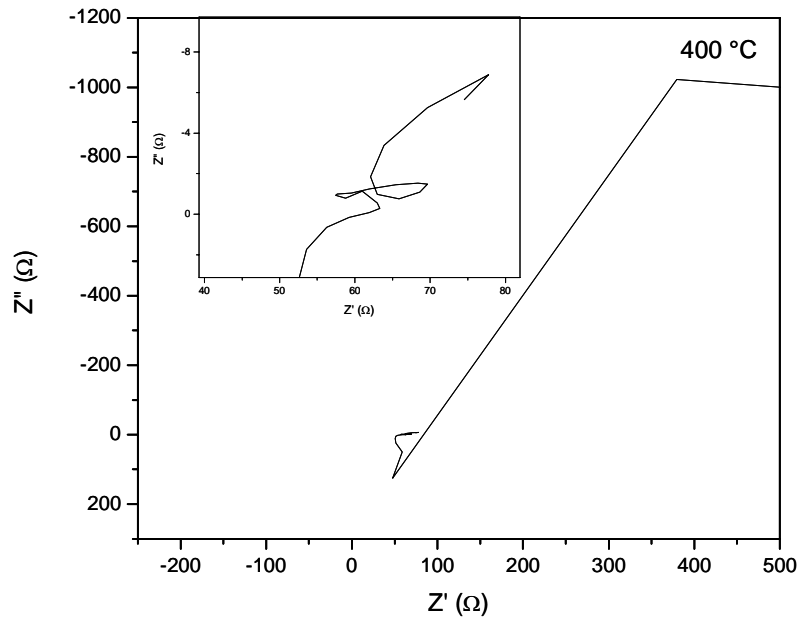


Fig. IV.10 Espectro de impedancia de película de Pt-IrO₂-YSZ a 400 °C

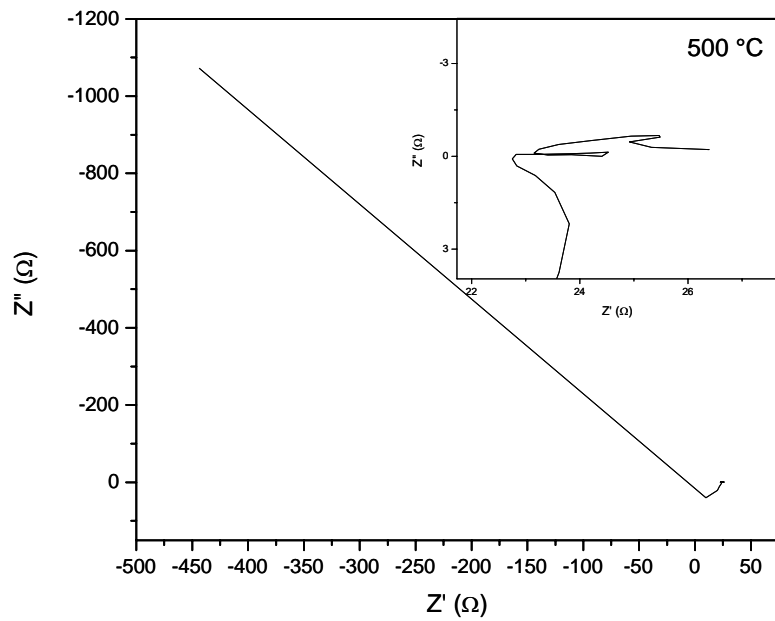


Fig. IV.11 Espectro de impedancia de película de Pt-IrO₂-YSZ a 500 °C

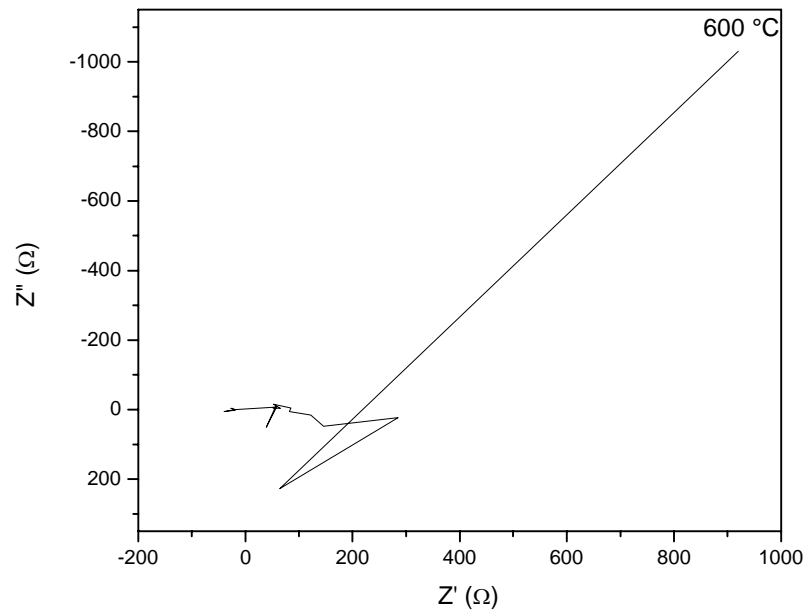


Fig. IV.12 Espectro de impedancia de película de Pt-IrO₂-YSZ a 600 °C

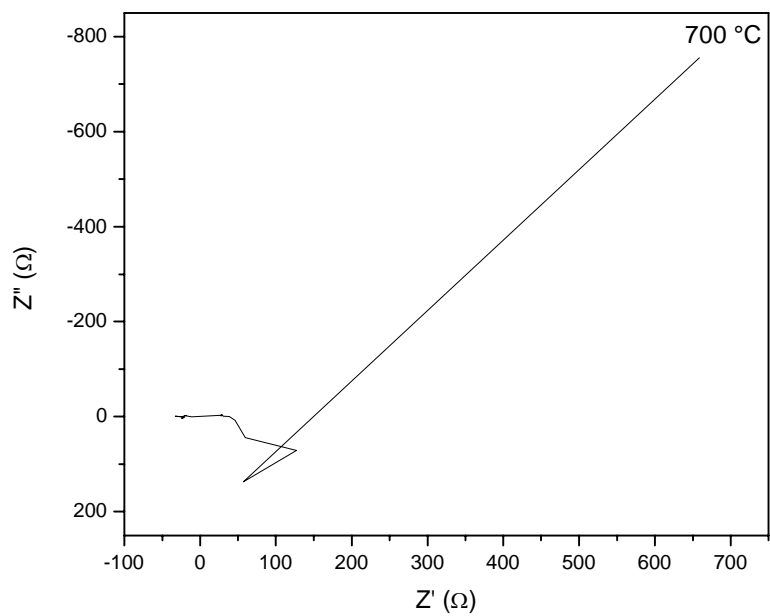


Fig. IV.13 Espectro de impedancia de película de Pt-IrO₂-YSZ a 700 °C

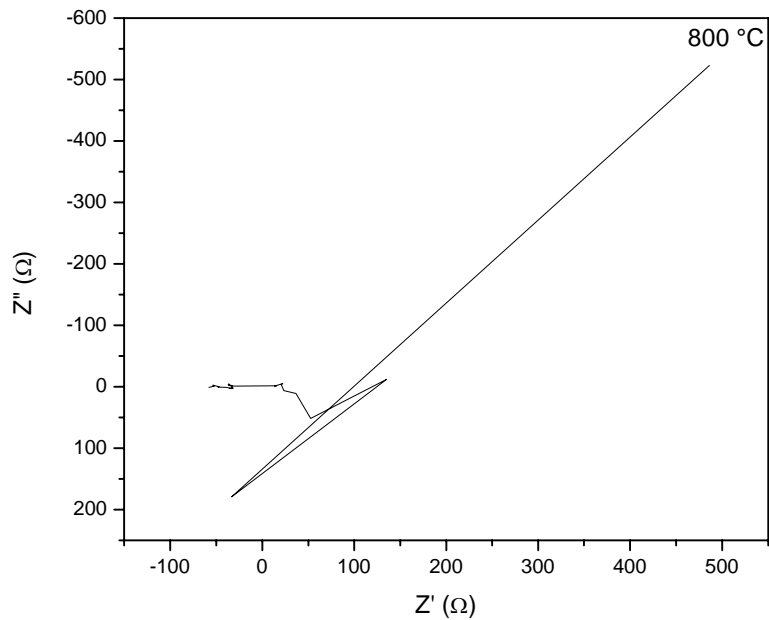


Fig. IV.14 Espectro de impedancia de película de Pt-IrO₂-YSZ a 800 °C

Respuesta electroquímica de las películas compósito IrO₂-YSZ

En la Fig. IV.15 se muestra el espectro de impedancia a 300 °C de la película compósito IrO₂-YSZ; la resistencia a esta temperatura es muy grande para esta película. En el inserto se muestra lo que es la posible respuesta de la interfase electrodo/electrólito; que se presenta a partir de los 300 °C y va disminuyendo, como lo indican los espectros a 400 y 500 °C; en 600 °C, esta respuesta ya no se detecta.

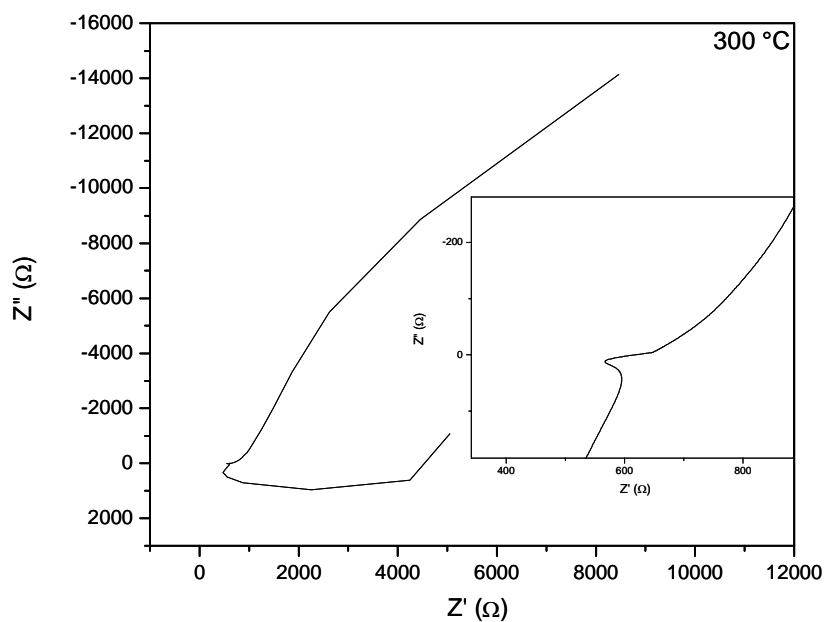


Fig. IV.15 Espectro de impedancia de película de IrO₂-YSZ a 300 °C

A 400 °C (Fig. IV.16), la capacitancia es de $\sim 10^{-4}$ F. Como puede observarse, la resistencia es muy grande. Esta resistencia va disminuyendo conforme aumenta la temperatura.

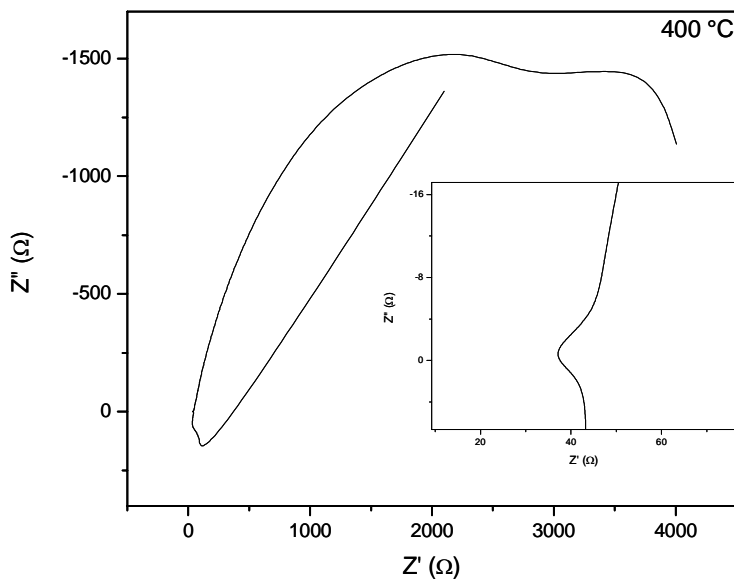


Fig. IV.16 Espectro de impedancia de película de IrO₂-YSZ a 400 °C

A 500 °C y 600 °C (Fig. IV.17 y IV.18), la capacitancia es de $\sim 10^{-4}$ F. Como puede observarse, conforme aumenta la temperatura, la disminución de la resistencia es grande, siendo menor a 600°C que la presentada a 400 y 500 °C.

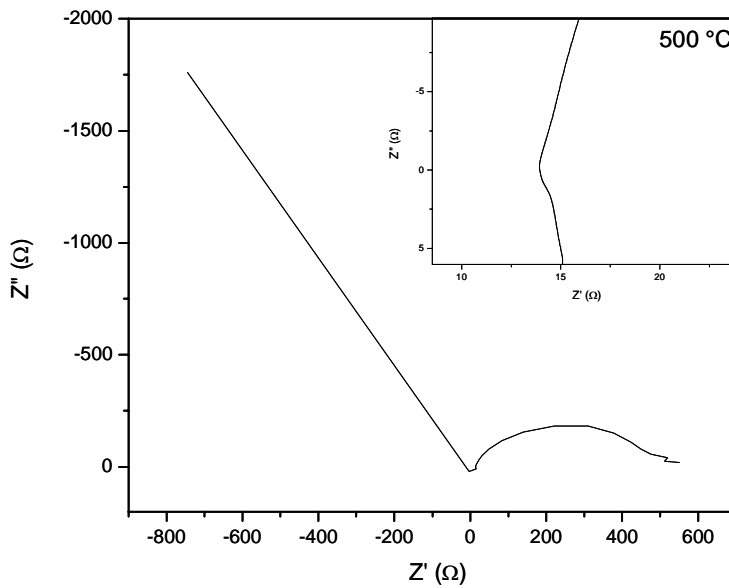


Fig. IV.17 Espectro de impedancia de película de IrO₂-YSZ a 500 °C

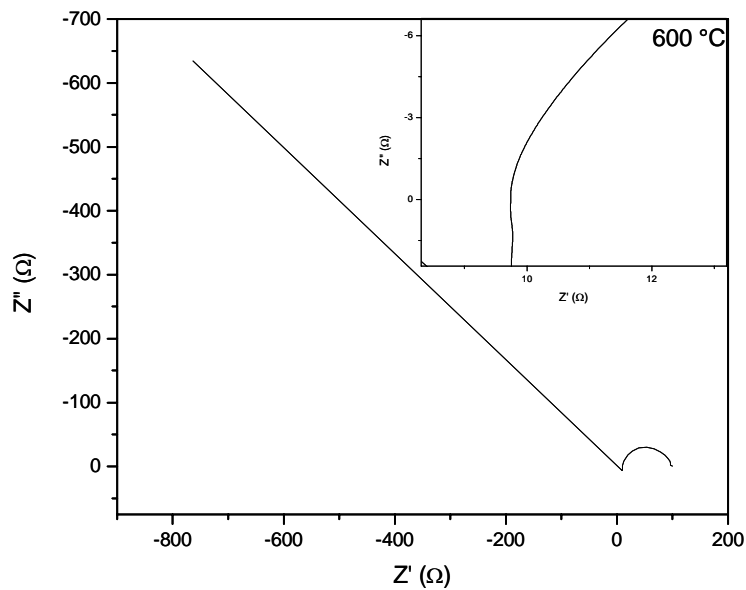


Fig. IV.18 Espectro de impedancia de película de IrO₂-YSZ a 600 °C

A 700 °C, la respuesta parece ser contribución del equipo, además de las interfaces presentes.

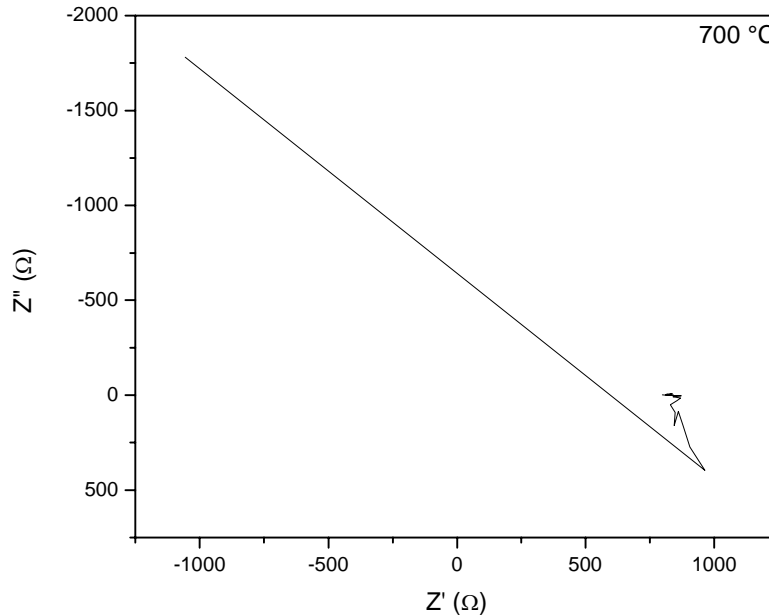


Fig. IV.19 Espectro de impedancia de película de IrO₂-YSZ a 700 °C

De acuerdo a los bajos valores de la resistencia, los compósitos Pt-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ, presentan más sitios activos, haciendo más fácil la transferencia de carga a través de la interfase. Por los valores de capacitancia, en todos los materiales tenemos valores asociados a las reacciones electroquímicas, y en Pt-YSZ existen valores asociados a la interfase electrodo/electrólito.

En el caso de las muestras Pt-YSZ y IrO₂-YSZ, se obtienen dos semicírculos traslapados, estos pueden asociarse a la reducción electroquímica del oxígeno que ocurre en de los puntos triples del electrodo ($C = 10^{-4}$) y a la interfase electrodo-electrólito ($C = 10^{-7}$). Conforme aumenta la temperatura, estos arcos son más pequeños, lo que indica una disminución en la resistencia. Por otra parte, al tener distintos materiales, se tienen varias interfaces, lo cual nos produce respuestas en el espectro de impedancia como las presentadas en el material Pt-

IrO₂-YSZ, además de contribuciones del equipo utilizado para realizar las mediciones de impedancia.

Curvas de polarización (Tafel). Películas compuesto Pt-YSZ

El comportamiento de las películas electrodos en las pruebas de polarización (Tafel), fue que al aumentar la temperatura, aumenta el paso de corriente a través de la interfase electrodo/electrolito. En el caso del electrodo de Pt-YSZ, se obtuvo mayor paso de corriente en la parte anódica, excepto a 600 y 700 °C. A 600 °C, la corriente obtenida en la parte catódica es ligeramente mayor a la obtenida en la parte anódica. A 700 °C, los valores de corriente obtenida fueron iguales tanto en la parte catódica como en la parte anódica. Además, a estas temperaturas (600 y 700 °C), la respuesta catódica es similar. A 800 °C, la respuesta catódica es menor que a las temperaturas anteriores, no así en la parte anódica, donde sigue aumentando el paso de corriente conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento pudiera deberse a una disminución de los puntos triples provocada por la aglomeración de partículas, ya sea de platino o de YSZ, o bien, como lo sugieren Badwal y de Bruin²⁹, puede deberse a una reacción entre el metal noble (Pt) y el óxido refractario (YSZ).

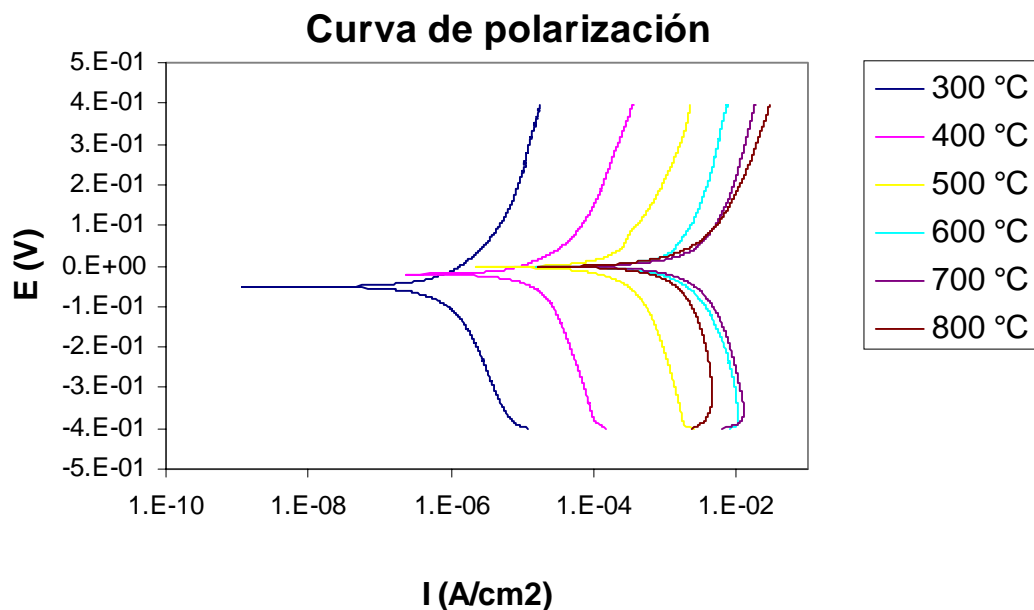


Fig. IV.20 Curvas de polarización para película de Pt-YSZ en el intervalo de temperatura de 300-800 °C

En la Fig. IV.21 se observa el patrón de difracción de la película electrodo de Pt-YSZ después de haber efectuado las pruebas de impedancia y polarización (Tafel). Al parecer, no hay cambios en cuanto al Pt, pero sí hay cambios en la intensidad de las últimas dos reflexiones correspondientes a la YSZ.

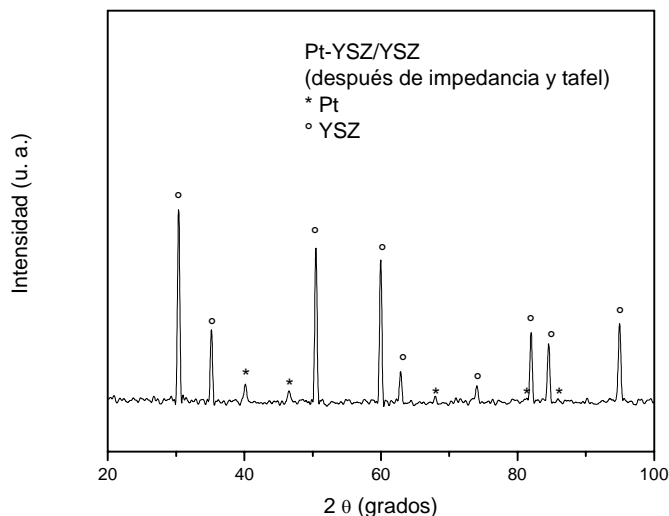


Fig. IV.21. Patrón de DRX de película de Pt-YSZ sobre YSZ después de las pruebas de impedancia y Tafel.

Curvas de polarización (Tafel). Películas compuesto IrO₂ – YSZ

Para el caso de las películas compuesto IrO₂-YSZ, el paso de corriente aumenta al incrementar la temperatura. No se obtuvo respuesta en la parte anódica (la cual corresponde a la oxidación del oxígeno) y, en la parte catódica (reducción), se observan ciertas perturbaciones en la señal, además de que no se obtuvo respuesta a las temperaturas de 700 y 800 °C, lo cual puede deberse a que con la temperatura, las partículas de IrO₂ aumentan de tamaño, disminuyendo los puntos triples (sitios activos) o bien, a la disolución del IrO₂ en la capa del electrolito, como lo sugieren Kim, et al.³⁰

Curva de polarización

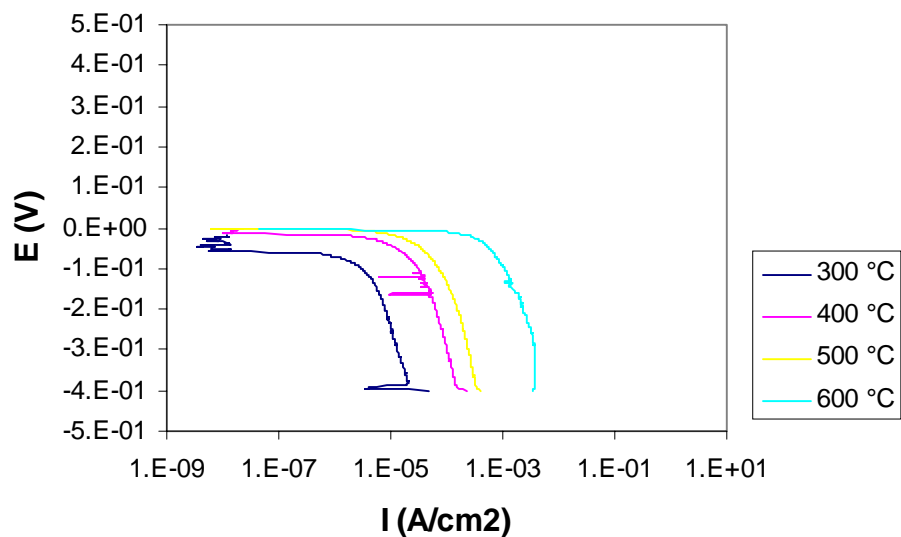


Fig. IV.22 Curvas de polarización para película de IrO₂-YSZ en el intervalo de temperatura de 300-600 °C

En la Fig. IV.23 se observa el patrón de difracción de la película electrodo de IrO₂-YSZ después de haber efectuado las pruebas de impedancia y polarización (Tafel). Aquí se observa una disminución en el ancho de los picos que corresponden al IrO₂, lo cual indicaría que hubo un aumento en el tamaño de estas partículas, con la consiguiente disminución de los puntos triples. Se vuelve a observar un cambio en la intensidad de las reflexiones correspondientes a la YSZ.

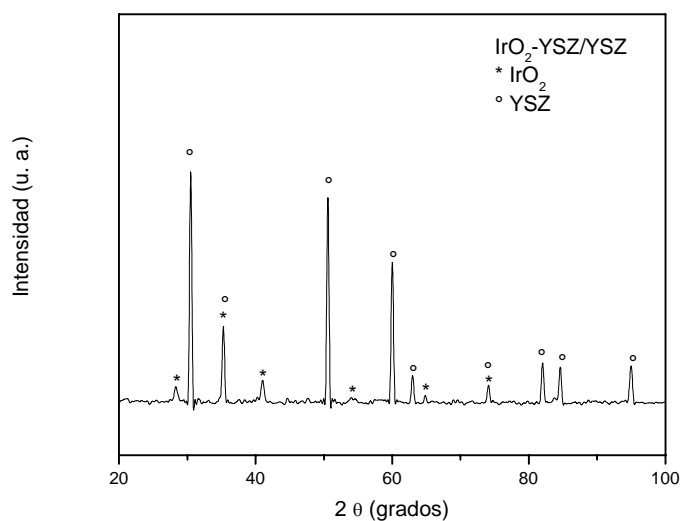


Fig. IV.23 Patrón de DRX de película de IrO₂-YSZ sobre YSZ después de las pruebas de impedancia y Tafel.

Curvas de polarización (Tafel). Películas compuesto Pt-IrO₂-YSZ

En los materiales IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ, no hubo respuesta en la parte anódica para las pruebas de Tafel. Esto puede deberse a la posible aglomeración de las partículas de IrO₂, debido a su tamaño nanométrico (< 20 nm), ocasionando una disminución de los puntos triples (sitios activos). Se descarta la posibilidad de que el IrO₂ se esté evaporando o formando especies de óxidos volátiles, ya que los patrones de DRX muestran la permanencia del mismo IrO₂ en la película después de las pruebas de impedancia y Tafel. Tampoco existen señales de óxidos de platino. Kim, Park, et al.³⁰, mencionan que este comportamiento puede atribuirse a la disolución de la capa de IrO₂ en la capa del electrolito. También, mencionan que el problema es mayor si el espesor de la capa de IrO₂ es mayor.

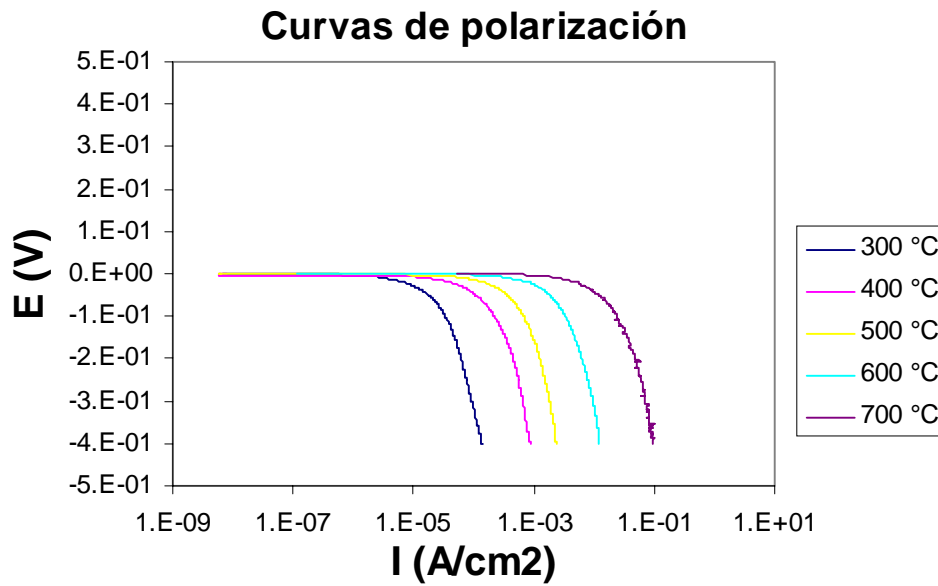


Fig. IV.24 Curvas de polarización para película de Pt-IrO₂-YSZ en el intervalo de temperatura de 300-700 °C

En la Fig. IV.25 se observa el patrón de difracción de la película electrodo de Pt-IrO₂-YSZ después de haber efectuado las pruebas de impedancia y polarización (Tafel). Aquí, una vez más, se observa una disminución en el ancho de los picos que corresponden al Pt y IrO₂, indicando que el tamaño de partícula aumentó. También, se nuevamente se observa un cambio en la intensidad de las reflexiones correspondientes a la YSZ.

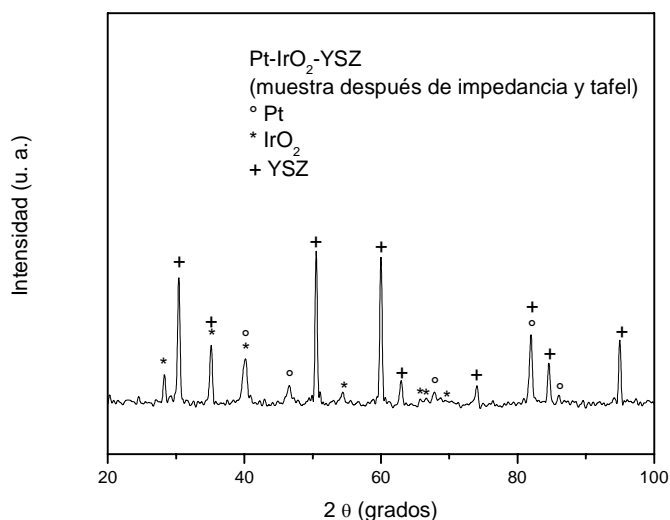


Fig. IV.25 Patrón de DRX de película de Pt-IrO₂-YSZ sobre YSZ después de las pruebas de impedancia y Tafel.

Para determinar las pendientes de Tafel, se toma la parte recta de las curvas de polarización (Fig. IV.26-IV.29). En la tabla IV.2 se resumen los valores de las corrientes de intercambio (I_0) correspondientes a la parte catódica para los compósitos Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ. En la tabla siguiente (IV.3) se resumen los valores de las corrientes de intercambio (I_0) correspondientes a la parte anódica para el compósito Pt-YSZ. Estos valores se obtuvieron a partir de las curvas de Tafel. De acuerdo a la tabla IV.2, el mejor comportamiento catódico lo presenta el compósito Pt-IrO₂-YSZ, a la temperatura de 700°C. Comparando los valores de las corrientes de intercambio catódica y anódica para el compósito Pt-YSZ, se observa que este material presenta mejor comportamiento anódico. De acuerdo al valor de las pendientes obtenidas, sólo se tiene un orden de reacción.

Películas compósito Pt-YSZ

Curvas de Tafel, catódicas

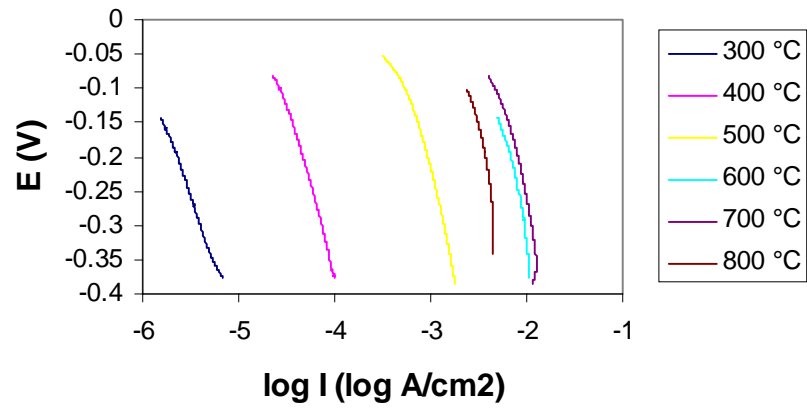


Fig. IV.26. Curvas para obtener las pendientes catódicas de Tafel para Pt-YSZ.

Películas compósito IrO₂-YSZ

Pendientes de Tafel, catódicas

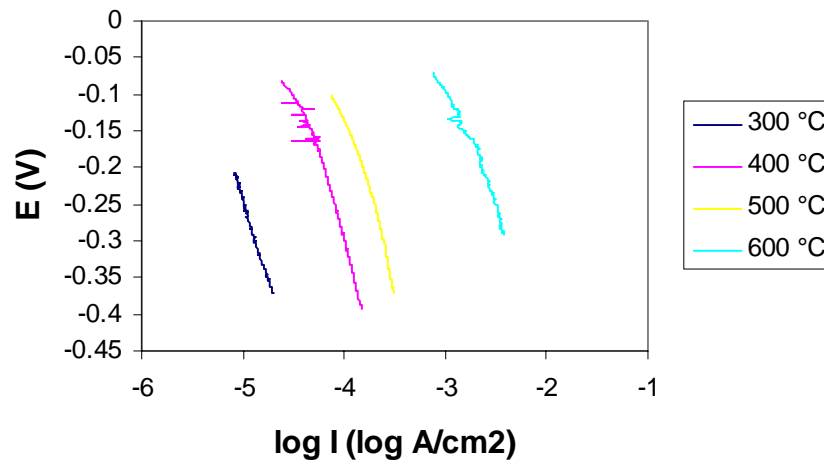


Fig. IV.27. Curvas para obtener las pendientes catódicas de Tafel para IrO₂-YSZ

Pendientes de Tafel, catódicas

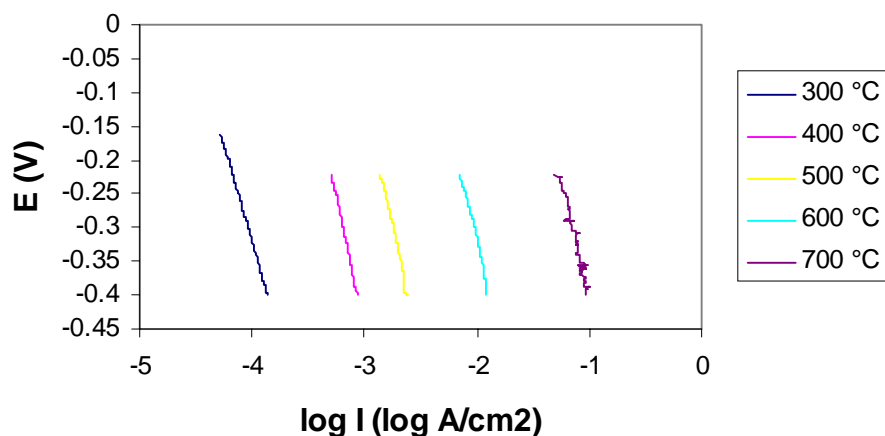


Fig. IV.28. Curvas para obtener las pendientes catódicas de Tafel para Pt-IrO₂-YSZ

Tabla IV.2. Valores de las corrientes de intercambio (I_0) y pendientes de Tafel (m), parte catódica

Temperatura (°C)	Pt-YSZ		IrO ₂ -YSZ		Pt-IrO ₂ -YSZ	
	Log I_0 (A/cm ²)	m (mV/década)	Log I_0 (A/cm ²)	m (mV/década)	Log I_0 (A/cm ²)	m (mV/década)
300	-6.22	-242	-5.5643	-213	-4.5618	-173
400	-4.7585	-204	-4.7001	-206	-3.5773	-126
500	-3.419	-173	-4.2742	-206	-3.1367	-142
600	-2.4525	-177	-3.2862	-253	-2.4379	-139
700	-2.4336	-167			-1.5623	-121
800	-2.6716	-122				

Pendientes de Tafel, anódicas

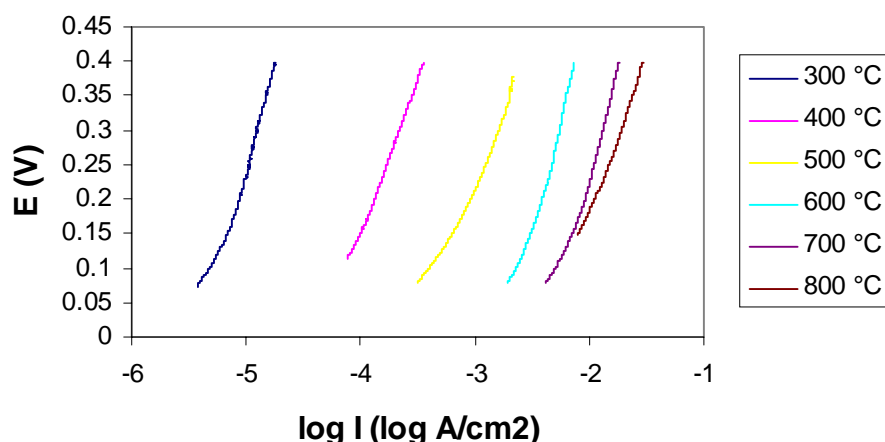


Fig. IV.29. Curvas para obtener las pendientes anódicas de Tafel para Pt-YSZ

Tabla IV.3. Valores de las corrientes de intercambio (I_0) y pendientes de Tafel (m), parte anódica para Pt-YSZ

Temperatura (°C)	Log I_0 (A/cm ²)	m (mV/década)
300	-5.4607	190
400	-4.3378	214
500	-3.6241	254
600	-2.7726	165
700	-2.4378	177
800	-2.3971	211

De acuerdo a los resultados obtenidos por impedancia y Tafel, el electrodo de Pt-YSZ muestra un mejor desempeño a las diferentes temperaturas, respecto a los materiales IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ. En estos últimos, no se obtuvo respuesta correspondiente a la parte anódica de las curvas de polarización; al parecer, este comportamiento es provocado por la aglomeración de las partículas de IrO₂ y la disolución de la capa de IrO₂ en el electrólito de YSZ, ocasionando la disminución de puntos triples y en consecuencia el aumento de pérdidas por polarización.

En este trabajo no se evalúa el efecto que tiene el colector de corriente (contacto de Ag) en las respuestas electroquímicas. De acuerdo a Guillodo et al.²⁰, la difusión a través del cermet del colector de corriente usado altera la respuesta electroquímica y esta difusión es responsable de varios fenómenos que podrían ser acumulativos:

Una modificación de la estructura física del cermet debido a una disminución en la porosidad o un cambio en la relación M-YSZ. Esto lleva a una reducción en el número de sitios activos.

Una alteración de las rutas, causadas por la pobre precolación de partículas metálicas en la capa de cermet.

La posible formación de una aleación en la capa cermet, lo que induce a varias modificaciones en la naturaleza química del electrodo.

Y, a largos tiempos de operación, es posible la generación de grietas en la capa cermet con una gran difusión de materia.

Conductividad eléctrica

La Fig. IV.30 muestra la conductividad eléctrica de las películas compósito Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ en función de la temperatura, además se comparan con otros tipos de electrodos preparados por CVD, sputering y la tradicional pasta de Pt. Esta conductividad está asociada a la transferencia de cargas eléctricas en la interfase electrodo/electrólito. En el caso de los electrodos preparados en este trabajo, los valores de $R_{\text{electrodo/electrólito}}$ se obtuvieron de los respectivos patrones de impedancia.

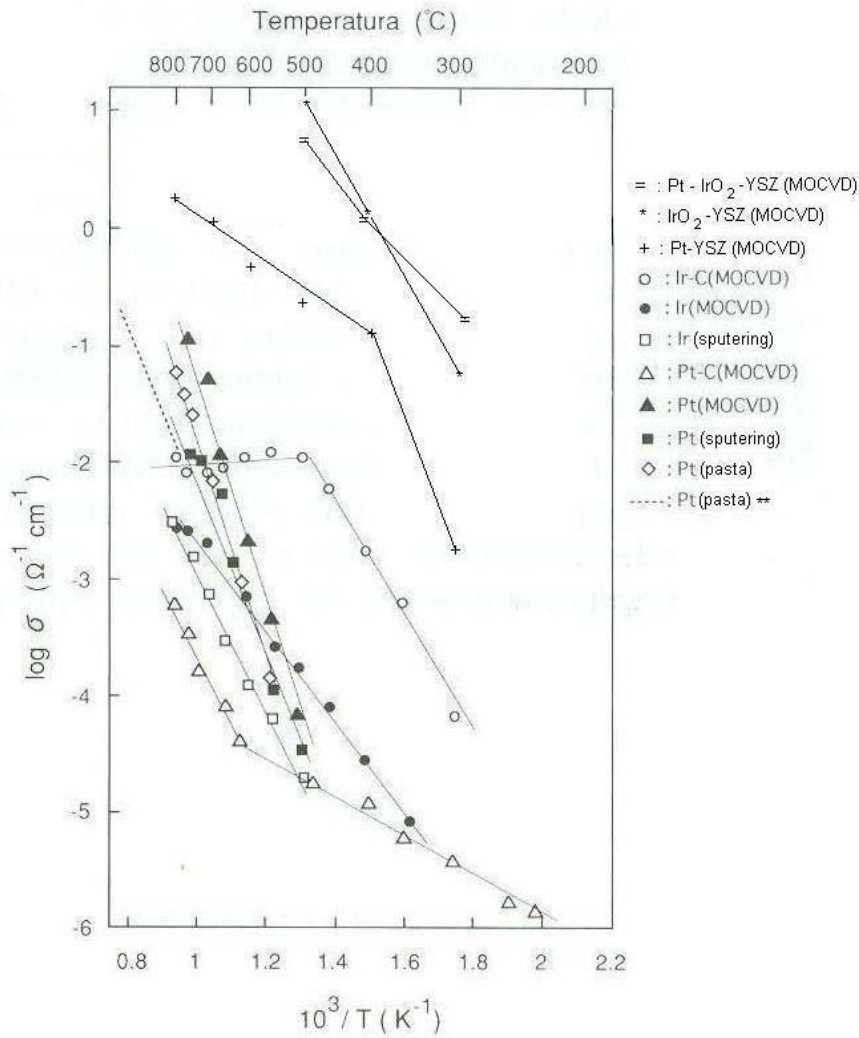


Fig. IV.30. Conductividad eléctrica, en función de la temperatura, de diferentes tipos de electrodos.

** Tomado de Badwal, S. P. S; de Bruin²⁹

Como puede verse de la figura anterior, los materiales compósito electrodos preparados en este trabajo presentan buenas conductividades respecto a los otros materiales presentados en la gráfica, estos valores de conductividad no han sido reportados anteriormente; la obtención de estas conductividades puede estar

asociada al tamaño de partícula, la morfología de las películas electrodos y el hecho de que sean conductores mixtos, esto es, mezcla de conductor electrónico (Pt u IrO_2) y conductor iónico (YSZ), lo cual aumenta los contactos triples, donde se realiza la reacción de reducción/oxidación de oxígeno. Conforme aumenta la temperatura, aumenta la conductividad de los compósitos, debido a que la resistencia en la interfase electrodo/electrolito disminuye; estos valores deberán confirmarse posteriormente.

Conclusiones

En general, las películas electrodos de compósitos Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ producidas por CVD, presentan buen desempeño electroquímico a partir de 500 °C. Como cátodo, el mejor electrodo compósito es Pt-IrO₂-YSZ y como ánodo, el mejor es Pt-YSZ. La conductividad de los electrodos compósito preparados en este trabajo resulta ser mejor que la de otros tipos de electrodos.

Conclusiones Generales

Simulación Termodinámica

Se construyeron diagramas CVD-ZrO₂, utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs. Se estimaron las funciones termodinámicas del precursor Zr(acac)₄ en base a los métodos de Meghreblian y Benson. Los diagramas predicen que las películas serán constituidas por la fase monoclinica exclusivamente. Adicionalmente, indican que es posible obtener películas puras de ZrO₂, sólo si la presión parcial de O₂ rebasa la del precursor en su estado gaseoso.

Producción y caracterización de películas delgadas por CVD

Con la técnica CVD, se lograron obtener películas compósitos tipo Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ con tamaño de partícula de 15 a 20 nm.

La morfología de estas películas es porosa.

La distribución de las partículas de todos los componentes es uniforme

Caracterización electroquímica de películas compósito CVD usadas como
electrodos

En general, las películas electrodos de compósitos Pt-YSZ, IrO₂-YSZ y Pt-IrO₂-YSZ producidas por CVD, presentan buen desempeño electroquímico a partir de 500 °C. Como cátodo, el mejor electrodo compósito es Pt-IrO₂-YSZ y como ánodo, el mejor es Pt-YSZ. La conductividad de los electrodos compósito preparados en este trabajo resulta ser mejor que la de otros tipos de electrodos.

Referencias

Introducción

1. Subbarao, E. C; Maiti, H. S. Advances in ceramics, Vol. 24B, Science and Technology of Zirconia III (1998) 731 – 747.
2. Khandkar, A; Elangovan, S; Liu, M. Solid State Ionics 52 (1992) 57 – 68.
3. Velle, O. J; Norby, T; Kofstad, Per. Solid State Ionics 47 (1991) 161 – 167.
4. Badwal, S. P. S; De Bruin, H. J. Phys. Stat. Sol. (a) 54, 261 (1979).
5. Vargas-García, J. R; Goto, T; Hirai, T. X Congreso de la Sociedad Nacional de Electroquímica Mayo (1995)
6. Gelfond, N. V; Morozova, N. B; Fedotova, N. E; Reznikova, E. F; Igumenov, I. K. The 197th meeting of the Electrochemical Society (2000) Abstract 900.
7. Vargas G., J. R; Romero S., A; Angeles H., M; Chávez A., F; Enríquez M., L; González L., S. VI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Mayo (2000).
8. Primdahl, S; Mogensen, M. Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 247 – 257
9. Ringuede A; Fouletier, J. SIBAE, mayo (2000).
10. Velle, O. J; Norby, T. Solid State ionics 52 (1992) 93 – 97.
11. van Dielen, V. E. J; Schoonman, J. Solid State Ionics 57 (1992) 141 – 145.
12. Kordesch, K; Simader, G. “Fuel Cells and their Applications”. Ed. VCH, (1996).
13. Subbarao, E. C. Advances in Ceramics Vol.3, Science and Technology of Zirconia I (1981) 1 – 24.
14. De Florio, D. Z; Mucillo, R. Solid State Ionics 123 (1999) 301 – 305.
15. Agarwal, M; De Guire, M. R; Heuer, A. H. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 80 No. 12, (1997) 2967 – 2979.
16. Lascalea, G. E; Lamas, D. G; Juárez, R. E; Walsöe de Reza, N. E. SIBAE Mayo (2000).

17. Mori, Abe, Itoh, Yamamoto, Takeda, Kawahara. *Solid State Ionics* 74 (1994) 157 – 164.
18. Pound, B; Brown, D. J. M; J. O'M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8 (1980) 473.
19. Sasaki, J; Mizusaki, J; Yamauchi, S; Fueki, K. *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 531-535
20. Matsui, N. *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 525 – 529.
21. Lee, C. H; Lee, C. H; Lee, H. Y; Oh, S. M. *Solid State Ionics* 98 (1997) 39 – 48.
22. Vernoux, P; Sauvet, A. L; Fouletier, J. *SIBAE*, Mayo (2000).
23. Gibson, R. W; Kumar, R. V; Fray, D. J *Solid State Ionics*, 121 (1999) 43 – 50.
24. Wen, T-L; Tu, H; Xu, Z; Yamamoto, O. *Solid State Ionics*, 121 (1999) 25 – 30.
25. Marina, O. A; Bagger, C; Primdahl, S; Mogensen, M. *Solid State Ionics*, 123 (1999) 199 – 208.
26. Christie, G. M; van Heuveln, F. H; van Berkel, F. P. F. 17th RisØ International Symposium on Materials Science. (1996) 205 – 211.
27. Badwal, S. P. S. *J. Electroanal. Chem.* (1984) 75 – 91.
28. Bredikhin, S; Maeda, K; Awano, M. *Solid State Ionics* Vol. 144, núm. 1-2 (2001) 1 – 9.
29. Chiba, R; Yoshimura, F; Sakurai, Y. *Solid State Ionics* 124 (1999) 281 – 288.
30. Sato, K; Ogasa, K; Saito, N; Nishiyama, H; Inoue, Y. The 197th meeting of the Electrochemical Society (2000) Abstract 96

Capítulo I. Antecedentes

1. Kodas, T. T; Hampden-Smith M.J. *The Chemistry of Metal CVD*. VCH (1999)
2. M. L. Hammond. *Solid State Technology*. Dic. (1979) 61 – 65.
3. Bryant W. A. *Journal of Materials Science* 12 (1977) 1285 – 1306.

4. Hitchman, M. L; Jensen, K. F. Chemical Vapor Deposition. Principles and applications. Academic Press (1993)
5. Morosanu, C. E. Thin films by Chemical Vapor Deposition. Thin films science and Technology Vol. 7 (1990)
6. Jiang, S. P; Badwal, S. P. S. Solid State Ionics, 123 (1999) 209 – 224.
7. Lee, C. H; Lee, C. H; Lee, H. Y; Oh, S. M. Solid State Ionics 98 (1997) 39 – 48.
8. Hamann, C. H; Hamnett, A; Vielstich, W. Electrochemistry. Ed. Wiley – VCH
9. Bloem, J; Giling, L. J. Curr. Topics Mater. Sci. Vol. 1 (1978) 147
10. Beuchet, G. Semiconductor and Semimetals. Vol. 22 (1985) 261
11. Seki, H; Koukitu, A. J. Cryst. Growth. Vol 74 (1986) 172
12. Koukitu, A; Suzuki, T; Seki, H. . J. Cryst. Growth. Vol 74 (1986) 181
13. Tirtowidjojo, M; Pollard, R. . J. Cryst. Growth. Vol 77 (1986) 200
14. Kisker, D. W; Zawadzki, A. G. . J. Cryst. Growth. Vol 89 (1988) 379
15. Stull, D. R; Prophet, H. JANAF Thermochemical Tables, 2nd edn, NBS, NSRDS-NBS 37, Washington, DC (1974)
16. Barin, I; Knacke, O. Thermochemical properties of inorganic substances. Springer-Verlag, Berlin (1977)
17. Landolt, H. H; Bornstein, R. Zahlenwerte und Functionenaris Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik. Springer-Verlag, Berlin (1977)
18. Ho, P; Melins, C. F. J. Phys. Chem. Vol. 95 (1990) 1410
19. Ho, P; Coltrin, M. E; Binkley, J. S; Melins, C. F. J. Phys. Chem. Vol. 89 (1985) 4647
20. Ho, P; Coltrin, M. E; Binkley, J. S; Melins, C. F. J. Phys. Chem. Vol. 90 (1986) 3399
21. Kisker, D. W; Zawadzki, A. G. J. Cryst. Growth Vol. 89 (1988) 379
22. Stringfellow, G. B. Organometallic Vapor Phase Epitaxi. Academic Press, San Diego, CA (1989)
23. Bernard, C; Pons, M; Blanquet, E; Madar, R. MRS Bulletin Vol. 24, No. 4 (1999) 27-31
24. Rebenne, H; Pollard, R. J. Electrochem. Soc. Vol. 132 (1985) 1932

25. Hernández-Pérez, M.A; Vargas-García, J. R; Romero-Serrano, J. A. *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 30-37
26. Khandkar, A; Elangovan, S; Liu, M. *Solid State Ionics* 52 (1992) 57-68.
27. Amberg, M; Günter, J. R. *Solid State Ionics* 84 (1996) 313 – 321
28. Pulver, M; Wahl, G; Scheytt, H; Sommer, M. *Journal de Physique IV* (1993) 305 – 312.
29. Minet, J; Langlais, F; Nasrin, R; Bernard, C., *J. Less-Comm. Met. Vol. 119* (1986) 219-235
30. Yamane, H; Hirai, T., *J. Cryst. Growth Vol. 94* (1989) 880-884
31. Smith, R. C; Hoilien, N; Taylor, C. J; Ma, T; Cambell, S. A; Roberts, J. T; Copel, M; Buchanan, D. A; Gribelyuk, M; Gladfelter, W. L., *J. Electrochem. Soc. Vol. 147 [9]* (2000) 3472-3476
32. Smith, R. C; Ma, T; Hoilien, N; Tsung, L. Y; Bevan, M. J; Colombo, L; Roberts, J. T; Cambell, S. A; Gladfelter, W. L., *Adv. Mater. Opt. Electron. Vol. 10* (2000) 105-114
33. Kim, J. S; Marzouk, H. A; Reucroft, P. J., *Thin Solid Films Vol. 254* (1995) 33-38
34. Desu, S. B; Shi, T; Kwok, C. K., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 168* (1990) 349-356
35. A. Bastianini, G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia and S. Daolio. *Journal de Physique IV. Colloque C5, supplément au Journal de Physique II Vol. 5* (1995) 525-531
36. Cameron, M. A; George, S. M., *Thin Solid Film Vol. 348* (1999) 90-98
37. Jie Si, Chien H. Peng, and Seshu B. Desu, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 250* (1992) 323-329
38. S.-Y. Chun and N. Mizutani, *Applied Surface Science* **171** (2001) 82-88
39. T. Matsuzaki, N. Okuda, K. Shinozaki, N. Mizutani and H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 6229-6232.
40. K.-W. Chour, J. Chen and R. Xu, *Thin Solid Films* **304** (1997) 106-112.
41. H.B. Wang, C.R. Xia, G.Y. Meng and D.K. Peng, *Materials Letters* **44** (2000) 23-28.

42. H. Holzschuh and H. Suhr, Appl. Phys. Lett. **59-4** (1991) 470-472.
43. C.- B. Cao, J.-T. Wang, W.-J. Yu, D.-K. Peng and G.-Y. Meng, Thin Solid Films **249** (1994) 163-167.
44. Y. Akiyama, N. Imaishi, Y.-S. Shin and S.-C. Jung, J. Crystal Growth **241** (2002) 352-362.
45. H. Yamane and T. Hirai, J. Crystal Growth **94** (1989) 880-884.
46. L.P.C. Ferrao, H.K. Bowen and W.D. Kingery, Am. Ceram. Soc. Bull. **52-4** (1973) 345.
47. S.-C. Hwang and H.-S. Shin, J. Am. Ceram. Soc. **82-10** (1999) 2913-2915.
48. M. Krellmann, D. Selbmann, U. Schmatz and F. Weiss, J. Alloys and Compounds **251** (1997) 307-309.
49. J. M. Hampikian, W. B. Carter, Materials Science and Engineering **A267** (1999) 7-17.
50. Subbarao, E. C; Maiti, H. S. Advances in ceramics, Vol. 24B, Science and Technology of Zirconia III (1998), 731 – 747
51. Velle, O. J; Norby, T; Kofstad, Per. Solid State Ionics 47 (1991) 161 – 167
52. Badwal, S. P. S; De Bruin, H. J. Phys. Stat. Sol. (a) 54, 261 (1979)
53. Vargas-García, J. R; Goto, T; Hirai, T. X Congreso de la Sociedad Nacional de Electroquímica Mayo 1995
54. Gelfond, N. V; Morozova, N. B; Fedotova, N. E; Reznikova, E. F; Igumenov, I. K. The 197th meeting of the Electrochemical Society (2000) Abstract 900.
55. Vargas G., J. R; Romero S., A; Angeles H., M; Chávez A., F; Enríquez M., L; González L., S. VI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Mayo 2000
56. Primdahl, S; Mogensen, M. Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 247 – 257
57. Ringuede A; Fouletier, J SIBAE, mayo 2000
58. Velle, O. J; Norby, T. Solid State ionics 52 (1992) 93 – 97
59. van Dieten, V. E. J; Schoonman, J. Solid State Ionics 57 (1992) 141 – 145
60. Kordesch, K; Simader, G. "Fuel Cells and their Applications". Ed. VCH, 1996

61. Subbarao, E. C. *Advances in Ceramics Vol.3, Science and Technology of Zirconia I* (1981) 1 – 24
62. De Florio, D. Z; Mucillo, R. *Solid State Ionics* 123 (1999) 301 – 305
63. Agarwal, M; De Guire, M. R; Heuer, A. H. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 80 No. 12, (1997) 2967 – 2979
64. Lascalea, G. E; Lamas, D. G; Juárez, R. E; Walsöe de Reca, N. E. *SIBAE Mayo* (2000).
65. Mori, Abe, Itoh, Yamamoto, Takeda, Kawahara. *Solid State Ionics* 74 (1994) 157 – 164
66. Pound, B; Brown, D. J. M; J. O'M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8 (1980) 473
67. Sasaki, J; Mizusaki, J; Yamauchi, S; Fueki, K. *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 531-535
68. Lee, C. H; Lee, C. H; Lee, H. Y; Oh, S. M. *Solid State Ionics* 98 (1997) 39-48.
69. Matsui, N. *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 525 – 529
70. Vernoux, P; Sauvet, A. L; Fouletier, J. *SIBAE, Mayo* (2000)
71. Gibson, R. W; Kumar, R. V; Fray, D. J. *Solid State Ionics*, 121 (1999) 43-50
72. Wen, T-L; Tu, H; Xu, Z; Yamamoto, O. *Solid State Ionics*, 121 (1999) 25-30
73. Marina, O. A; Bagger, C; Primdahl, S; Mogensen, M. *Solid State Ionics*, 123 (1999) 199 – 208
74. Christie, G. M; van Heuveln, F. H; van Berkel, F. P. F. 17th RisØ International Symposium on Materials Science. (1996) 205 – 211
75. Zipprich, W; Gonzalez-Cuenca, M; Boukamp, B. A; Pudmich, G; Tietz, F. The 197th meeting of the Electrochemical Society (2000) Abstract 1223
76. Zhitomirsky, I; Petric, A. The 197th meeting of the Electrochemical Society (2000) Abstract 184
77. Sato, K; Ogasa, K; Saito, N; Nishiyama, H; Inoue, Y. The 197th meeting of the Electrochemical Society (2000) Abstract 96

Capítulo II. Simulación Termodinámica para obtención de películas de ZrO₂

1. Bastianini, A; Battiston, G. A; Gerbasi, R; Porchia, M; Daolio, S. Journal de Physique IV. Colloque C5, supplément au Journal de Physique II, Volume 5, (1995) C5-525 – 531.
2. Desu, S. B; Shi, T; Kwok; C. K. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 168 (1990) 349-356.
3. Sayer, M; Sreenika, K. Science Vol. 247 (1990) 1056.
4. Amberg, M; Günter, J. R. Solid State Ionics 84 (1996) 313 – 321.
5. Pulver, M; Wahl, G; Scheytt, H; Sommer, M. Journal de Physique IV (1993) 305 – 312.
6. Mary; C; Guinebretière, R; Trolliard, G; Soulestin, B; Villechaize, P; Dauger, A. Thin Solid Films Vol. 336 (1998) 156-159.
7. Qadri; S. B; Skelton; E. F; Harford, M. Z; Kim, C; Lubitz, P. Surf. Coat. Tech. Vol. 63 (1994) 155-157.
8. Ngai, T; Qi, W. J; Sharma, R; Fretwell, J; Chen, X; Lee, J. C; Banerjee, S. Appl. Phys. Lett. Vol. 76, No. 4 (2000) 502-504.
9. Aarik, J; Aidla, A; Mändar, H; Sammelseg, V; Uustare, T. J. Cryst. Growth, Vol. 220 (2000) 105-113.
10. Kim, J. S; Marzout, H. A; Reucroft, P. J. Thin Solid Films. Vol. 254 (1995) 33-38.
11. Amberg, M; Günter, J. R. Solid State Ionics. Vol. 84(1996) 313-321.
12. Chiang; Y-M; Birnie III, D.P; Kingery, W. D. “Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering”. John Wiley & Sons, Inc. (1997) 29-31.

13. Garcia, G; Figueras, A; Merino, R. I; Orera, V. M; Llibre, J. *Thin Solid Films* Vol. 370 (2000) 173-178.
14. Garcia, G; Casado, J; Llibre, J; Cifre, J; Figueras, A; Galí, S; Bassas, J. *Chem. Vap. Deposition* Vol. 3 No. 2 (1997) 91-96
15. Wang, H. B; Xia, C. R; Meng, G. Y; Peng, D. K. *Materials Letters* Vol. 44 (2000) 23-28.
16. Dubourdieu, C; Kang, S. B; Li, Y. Q; Kulesha, G; Gallois, B. *Thin Solid Films* Vol. 339 (1999) 165-173.
17. Pakala, M; Walls, H; Lin, R. Y. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 80 No. 6 (1997) 1477-84.
18. Ogumi, Z; Uchimoto, Y; Tsuji, Y; Takehara, Z-I. *Solid State Ionics* Vol. 58 (1992) 345-350.
19. Hobein, B; Tietz, F; Stöver, D; Čekada, M; Panjan, P. *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 21 (2001) 1843-1846.
20. Maslov, A. V; Mezheritskii G. S; Moskalev, Yu. I; Prilezhaeva, I. N; Rezvykh, I. A; Khramushin, N. I. *Russian Journal of Electrochemistry* Vol. 35 No. 1 (1999) 34-40.
21. Takahashi, Y; Kawae, T; Nasu, M. *Journal of Crystal Growth* Vol. 74 (1986) 409-415.
22. Si, J; Peng, C. H; Desu, S. B. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 250 (1992) 323 – 329.
23. Minet, J; Langlais, F; Naslain, R. *Journal of the Less-Common Metals* Vol. 132 (1987) 273-287.
24. Agarwal, M; De Guire, M. R; Heuer, A. H. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 80 No. 12 (1997) 2967-81.

25. Hitchman, M. L; Jensen, K. F. "Chemical Vapor Deposition. Principles and applications". Academic Press (1993) 8-12.
26. Morosanu, C. E. "Thin films by Chemical Vapor Deposition". Thin films science and Technology, vol. 7 (1990)
27. Bernard, C; Pons, M; Blanquet, E; Madar, R. MRS Bulletin Vol. 24, No. 4 (1999) 27-31
28. Bale, C. W; Pelton, A. D; Thompson, W. T. FACT-Win User Manual. CRCT, Escuela Politécnica de Montreal, Canadá (1999) www.crct.polymtl.ca
29. Reid, R. C; Sherwood, T. K. Properties of Gases and Liquids: their estimation and correlation, (1968) 189-200.
30. Mehrotra, R. C; Bohra, R; Gaur, D. P. Metal- β -diketonates and allied derivatives, Academic Press (1978)
31. Benson, S. W. Thermochemical Kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters. (1968) 178-193.
32. Turgambaeva, A. E; Bykov, A.F; Igumenov, I. K. Thermochimica Acta 256 (1995) 443-456.
33. Semyannikov, P. P; Grankin, V. M; Igumenov, I. K; Bykov, A. F. Journal de Physique IV, C5 (1995) 205-211.
34. Bykov, A. F; Turgambaeva, A. E; Igumenov, I. K; Semyannikov, P. P. Journal de Physique IV, C5 (1995) 191-197.
35. Hoene, J. V; Charles, R. G; Hickam, W. M. J. Phys. Chem. 62 (1958) 1098-1101.

36. Torres-Huerta, A. M; Vargas-García, J. R. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. Proceedings of ISMANAM Vol. 20-21 (2003) 393 - 398
37. Eldestein, A. S; Cammarata, R. C. Nanomaterials. Synthesis, properties and applications. Ed. Institute of Physics Publishing (1996) 26-27, 126-127
38. Gokcen, N. A. Thermodynamics. Ed. Techscience Incorporated, Hawthorne, California (1975) 409-412.

Capítulo III. Producción y caracterización de películas delgadas por CVD

1. Primdahl, S; Mogensen, M. Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 247 – 257
2. Ringuede A; Fouletier, J. SIBAE, mayo (2000)
3. Bredikhin, S; Maeda, K; Awano, M. Solid State Ionics Vol. 144, núm. 1-2 (2001) 1-9.
4. Chiba, R; Yoshimura, F; Sakurai, Y. Solid State Ionics 124 (1999) 281 – 288.
5. Sato, K; Ogasa, K; Saito, N; Nishiyama, H; Inoue, Y. The 197th meeting of the Electrochemical Society (2000) Abstract 96.
6. Khandkar, A; Elangovan, S; Liu, M. Solid State Ionics 52 (1992) 57 – 68.
7. Velle, O. J; Norby, T; Kofstad, Per. Solid State Ionics 47 (1991) 161 – 167.
8. Badwal, S. P. S; De Bruin, H. J. Phys. Stat. Sol. (a) 54, 261 (1979).
9. Vargas-García, J. R; Goto, T; Hirai, T. X Congreso de la Sociedad Nacional de Electroquímica Mayo 1995
10. Gelfond, N. V; Morozova, N. B; Fedotova, N. E; Reznikova, E. F; Igumenov, I. K. The 197th meeting of the Electrochemical Society (2000) Abstract 900.

11. Vargas G., J. R; Romero S., A; Angeles H., M; Chávez A., F; Enríquez M., L; González L., S. VI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Mayo 2000.
12. Velle, O. J; Norby, T. Solid State Ionics 52 (1992) 93 – 97.
13. Wang, H. B; Xia, C. R; Meng, G. Y; Peng, D. K. Materials Letters Vol. 44 (2000) 23-28
14. Aruna, S. T; Muthuraman, M; Patil, K. C. Solid State Ionics 111 (1998) 459-51
15. Setoguchi, T; Okamoto, K; Eguchi, K; Arai, H. J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2875
16. Minh, N. Q. J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563
17. Lee, C.-H; Lee, C.-H; Lee, H.-Y; Oh, M. Solid State Ionics 98 (1997) 39
18. Kawada, T; Sakai, N; Yokokawa, H; Dokiya, M; Mori, M; Iwata, T. J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3042

Capítulo IV. Caracterización electroquímica de películas compósito CVD usadas como electrodos

1. Minh, N. Q. Chemtech Feb. (1991) 120-126
2. Badwal, S. P. S. J. Electroanal Chem. (1984) 75-91
3. Singhal, S. C. Proceedings of the 17th Risø International Symposium on Materials Science: High temperature electrochemistry ceramics and metals (1996) 123-138
4. Yamamoto O. Electrochimica Acta 45 (2000) 2423-2435
5. Singhal, S. C. Solid State Ionics 135 (2000) 305-313
6. Jiang, S. P; Callus, P. J; Badwal, S. P. S. Solid State Ionics 132 (2000) 1-14
7. Lee, C-H; Lee, C-H; Lee, H-Y; Oh, S. M. Solid State Ionics 98 (1997) 39-48
8. Aruna, S. T; Muthuraman, M; Patil, K. C. Solid State Ionics 111 (1998) 45-51
9. Sunde, S. Electrochimica Acta, Vol 42, No. 17 (1997) 2637-2648

10. Kleitz, M; Bernard, H; Fernandez E; Schouler, E. Advances in ceramics, vol. 3, Science and Technology of Zirconia, 310 – 336.
11. Ross Macdonald, J. "Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems". Ed. John Wiley & Sons, Inc. (1987)
12. Irvine, J. T. S; Sinclair, D. C; West, A. R Advances Materials 2 (1990) No. 3
13. Sridhar, S; Stancovski, V; Pal, U. B. J. Electrochem. Soc. Vol. 144, No. 7, July (1997) 2479 – 2485.
14. Siebert, E. Electrochim. Acta, 39 1621 (1994).
15. Steele, B. C. H. Solid State Ionics, 75, 157 (1995).
16. Barbi, G. B. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99, 741 (1995).
17. Wiemhofer, H.-D. Solid State Ionics, 97, 461 (1993).
18. Wiemhofer, H.-D. Solid State Ionics, 75, 167 (1995).
19. West, A. R; Sinclair, D. C; Hirose, N. Journal of electroceramics 1:1 (1997) 65-71
20. Guillodo, M; Vernoux, P; Fouletier, J. Solid State Ionics 127 (2000) 99-107
21. Setoguchi, T; Okamoto, K; Eguchi, K; Arai, H. J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2875
22. Kawada, T; Sakai, N; Yokokawa, H; Dokiya, M; Iwata, T. J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3042
23. Primdhal, S; Mogensen, M. J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3409
24. Mogensen, M; Primdhal, S; Rheinlander, J. T; Gormsen, S; Linderoth, S; Brown, M. Proceedings of the 4th International Symposium on SOFC, Electrochemical Society, Pennington, NJ (1995) 657
25. Mogensen, M; Lindegaard, T. Proceedings of the 3rd International Symposium on SOFC, Electrochemical Society, Pennintong, NJ (1993) 484
26. Hsiao, Y. C; Selman, J. R. Solid State Ionics 98 (1997) 33
27. Vernoux, P; Guindet, J; Gehain, E. Proceedings of the 3rd European SOFC Forum, Oberrohdorf (1988) 237
28. Stewart, K. C; Colman, D. G; Taylor, S. R. Electrochemical Impedance: Análisis and Interpretation, ASTM STP 1188, J. R. Scully, D. C. Silverman,

M. W. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1993) 73-93

29. Badwal, S. P. S; de Bruin, H. J. Phys. Stat. Sol. (a) 54, (1979) 261-270

30. Kim, S-H; Park, D-Y; Woo, H-J; Lee, D-S; Ha, J; Hwang, C-S. Journal of Materials Research Vol. 17 (2002) 1735-1742