



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

*Facultad de Química*

## MODIFICACIÓN DE CÁTODO Y SOPORTE ELECTROLÍTICO, PARA CELDA DE COMBUSTIBLE, COMO MEDIO PARA MEJORAR SU DESEMPEÑO Y EFICIENCIA DE GENERACIÓN DE ENERGÍA LIMPIA.

*Tesis para obtener el Grado de:  
Maestro en Ciencias Ambientales*

Presenta:  
Ing. Arturo Meléndez Ceballos

*Dirigida por:  
Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz  
Dra. Suilma Marisela Fernández Valverde  
Dra. Thelma Beatriz Pavón Silva*

*Toluca Estado de México  
Julio de 2013*







3° (EV. DE GRADO)  
OFICIO NO 695/2013

Toluca, México, 04 de junio de 2013

**P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES**  
**ARTURO MELENDEZ CEBALLOS**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
**P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Fernando Ureña Núñez  
**PRESIDENTE**

Dra. Patricia Balderas Hernández  
**SECRETARIO**

Dra. Thelma Beatriz Pavon Silva  
**PRIMER VOCAL**

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz  
**SEGUNDO VOCAL**

Dra. Suilma Marisela Fernandez  
**TERCER VOCAL**

Dra. Ivonne Linares Hernández  
**SUPLENTE**

Dra. Gabriela Roa Morales  
**SUPLENTE**

FIRMA

**A T E N T A M E N T E**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**  
*"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"*

**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZALEZ**  
**DIRECTORA**

c.c.p.Archivo







EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA GERENCIA DE CIENCIAS BÁSICAS DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES (ININ), DENTRO DEL PROYECTO CB-906 Y CB-304.

ASÍ COMO EN EL “LABORATOIRE D'ÉLECTROCHIMIE, CHIMIE DES INTERFACES ET MODÉLISATION POUR L'ÉNERGIE (LECIME, UMR 7575 - CHIMIE PARISTECH - CNRS)”

AGRADEZCO EL APOYO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTA MAESTRÍA POR PARTE DEL CONACYT, EL CUAL BRINDÓ LA BECA PARA ESTUDIOS DE MAESTRÍA Y LA BECA MIXTA PARA ESTANCIA EN EL EXTRANJERO CON NÚMERO DE BECARIO 258158.





EL PROYECTO SE INSCRIBE EN LA LINEA DE INVESTIGACIÓN DE GENERACIÓN DEL CONOCIMIENTO PREVENCIÓN, CONTROL Y EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL DEL ÁREA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES.







## RESUMEN

Uno de los mayores problemas al optimizar las celdas de carbonatos fundidos (MCFC) por sus siglas en inglés es el control de la corrosión y disolución del cátodo de óxido de níquel. Un recubrimiento protector constituido por óxidos más estables parece ser la mejor solución, en este estudio, capas muy finas de  $\text{TiO}_2$  (50 and 300 nm) fueron depositadas usando una técnica secuencial de depósito por vapor químico (CVD) llamada depósito por capa atómica (ALD), la cual produce capas de alta calidad homogéneas y densas. El comportamiento electroquímico de las muestras recubiertas por  $\text{TiO}_2$  fueron probadas en una mezcla eutéctica de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) bajo una atmósfera catódica estándar ( $\text{CO}_2$ /aire 30:70 vol %), la estructura y morfología de las muestras se determinó después del depósito y del estudio electroquímico. La solubilidad del níquel fue determinada por medio de la técnica de ICP-AES. Las capacidades protectoras de las capas de  $\text{TiO}_2$  y la consecuente disminución en la solubilidad del Ni han sido claramente evidenciadas.





## ABSTRACT

One of the main issues for optimizing the molten carbonate fuel cell (MCFC) is the control of the corrosion and dissolution of the state of the art porous nickel oxide cathode. A protective coating constituted by more stable oxides seems to be the best solution. In this paper, very thin layers of  $\text{TiO}_2$  (50 and 300 nm) were processed by a sequential CVD technique, Atomic Layer Deposition (ALD), which produces high quality, homogeneous and conformal layers. Electrochemical behavior of  $\text{TiO}_2$ -coated samples was tested in a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) eutectic melt under a standard cathode atmosphere ( $\text{CO}_2$ /air 30:70 vol. %), structural and morphological changes were determined for the deposited materials and after electrochemical tests. Ni solubility is determined by ICP-AES. The protective role of  $\text{TiO}_2$  layers and the consequent decrease in Ni solubility have been clearly evidenced.





## DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico principalmente a mis padres y mis hermanas, quienes a pesar de las adversidades han sabido apoyar y alimentar la ambición de ser mejor.

A mi padrino, Jesus de Hoyos Martínez, por sus siempre bien recibidos consejos y aliento constante para no dejar a un lado la idea de tomar el camino de la investigación.

A mis amigos, que siempre han estado ahí cuando se necesita olvidar el estrés del trabajo, convirtiendo cualquier momento en un buen momento.





## AGRADECIMIENTOS

A mis asesores de la Facultad de Química de la UAEM, Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz y Dra. Thelma Blanca Pavón Silva, quienes han sido un apoyo constante para la realización de este trabajo.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares ININ por brindarme el lugar y los medios para realizar parte de los experimentos requeridos.

A mi querida asesora Dra. Suilma Marisela Fernández Valverde, gracias por creer en mí cuando nadie más lo hizo y darme la oportunidad.

A mi muy estimado amigo Prof. Michel Cassir, gracias por darme la oportunidad de trabajar con tu equipo y apoyarme siempre tanto en lo académico como en lo personal.

A un apreciado amigo y colaborador, el Ing. Rafael Basurto Sánchez por su ayuda con el análisis XPS, así como al Dr. Luis Lanturdo Rojas del IPN Zacatenco por su apoyo.

Al estimado Mtro. Juan Bonifacio Martínez por su ayuda y colaboración.

A los técnicos del departamento de química del ININ, por su ayuda y paciencia.

Al personal del LECIME de la ENSCP, Paris, Francia por su apoyo.







# ÍNDICE

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	31
1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE	33
1.1.1. TIPOS DE CELDAS	33
1.1.2. LA CELDA MCFC	37
1.1.3. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LAS MCFC	38
1.1.4. COMPONENTES DE UNA CELDA MCFC	39
1.1.5. DISPONIBILIDAD DE MATERIALES EN MÉXICO	40
1.2. PROCESO DE TAPE-CAST.	41
1.3. MÉTODOS DE DEPÓSITO DE CAPAS FINAS	44
1.3.1. PULVERIZACIÓN CATÓDICA	45
1.3.2. DEPÓSITO POR VAPOR QUÍMICO (CVD)	46
1.3.3. DEPÓSITO POR CAPA ATÓMICA.	49
1.4. TÉCNICAS ESPECIALES DE CARACTERIZACIÓN	53
1.4.1. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X INDUCIDA POR FOTOELECTRONES	53
1.4.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	58
CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN, PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	63
2.1. JUSTIFICACIÓN	65
2.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	66
2.3. HIPÓTESIS	67
2.4. OBJETIVOS	67
2.4.1. OBJETIVO GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN	67
2.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	67
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA	69
3.1. SÍNTESIS DE CÁTODOS MODIFICADOS CON TIO <sub>2</sub> .	71
3.2. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE LOS	



CÁTODOS MODIFICADOS.	71
3.3. EVALUACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL NÍQUEL:	72
3.4. ELABORACIÓN DE PASTA DE AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y TAPE-CAST	73
CAPÍTULO 4: RESULTADOS	77
4.1. ARTÍCULO ENVIADO A REVISTA	79
4.2. PROCESO DE TAPE-CAST PARA AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105
CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES	107
5.1. DISCUSIÓN GENERAL	109
5.2. CONCLUSIONES	110
5.3. RECOMENDACIONES	11
BIBLIOGRAFÍA	113



## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1: Demanda Mundial de Energía en millones de toneladas equivalentes de petróleo [1]	23
Figura 2: Generación Bruta por Tipo de Energético, unidades en Tera Watts por hora (TWh), fuente [2].	24
Figura 3: Contribución estimada de los gases de invernadero de larga vida al aumento del efecto invernadero [4].	25
Figura 4: Emisiones de CO <sub>2</sub> , No incluye emisiones de HFCs, PFCs Y SF <sub>6</sub> , Fuente: [2]	26
Figura 5. Esquema de una celda de carbonatos fundidos, el CO <sub>2</sub> requerido en el cátodo es provisto del escape de los gases del ánodo.	37
Figura 6: Localización y accesos al área de Litio y Potasio en Zacatecas y San Luis Potosí [26]	38
Figura 7: Concentración de Litio y Potasio en el yacimiento de Litio Mex S.A. de C.V. [26]	39
Figura 8. Imagen de una máquina de tape-cast de laboratorio, la placa que crea la película es la que está en movimiento.	40
Figura 9. Ejemplo del proceso de tape-cast, usado en esta investigación.	41
Figura 10. Esquema de pulverización catódica por plasma, el material del objetivo es eyectado hacia el sustrato al ser golpeado por los iones de argón.	44
Figura 11. Esquema de un reactor de CVD, el elemento azul representa el sustrato donde será depositado el material.	47



Figura 12: Ilustración del proceso de ALD, consistente de los 4 tiempos básicos.	48
Figura 13. Esquema de un reactor vertical de ALD	50
Figura 14. Máquina de ALD de flujo vertical propiedad de la ENSCP, París, Francia.	50
Figura 15. Espectro de XPS donde se muestran las energías correspondientes a los elementos presentes en la muestra analizada.	53
Figura 16. Diagrama esquemático del proceso de XPS, mostrando la fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón 1s.	54
Figura 17. Esquema de los componentes principales de un equipo de XPS.	54
Figura 18. Espectro de XPS sin tratar (izquierda) y espectro ajustado con deconvolución de gaussianas (derecha).	55
Figura 19. Diagrama de Nyquist de un sistema cercano al ideal, los medios círculos representan cada uno un fenómeno electroquímico del electrodo.	57
Figura 20. Diagrama de Nyquist, las curvas típicas (a) y (b) constituyen (a) el fenómeno de transferencia de carga y (b) el fenómeno de transferencia de masa. 1, 2 y 3 son formas alternativas de (b).	59
Figura 21: Representación esquemática de celda para prueba de solubilidad, (A) entrada de gas, (B) salida de gas, (C) pipeta de muestreo, (D) tapa hermética, (E) termocople cubierto con alúmina, (F) horno, (G) crisol de alúmina, (H) celda de alúmina, (I) electrolito.	71
Figura 22. Diagrama de proceso de preparación de la pasta para tape-cast	73



Figura 23. Discos de aluminato de litio recortados de la película flexible resultado del tape-cast de la pasta utilizada.	73
Figura 24. Gráfica de pérdida de peso (verde) y diferencial de peso (azul) contra aumento de temperatura, resultado de la prueba de TGA-DSC para la pasta de aluminato de litio empleada para el tape-cast.	73
Figura 25. Micrografía de la lámina cerámica de $\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenida luego del sinterizado.	103
Índice de tablas	
Tabla 1: Resumen de las características de las celdas de combustible, fuente: [7], [9]	34
Tabla 2. Procesos de depósito de capas finas en el rango de menos de 10 nm a 10 $\mu$	42





## INTRODUCCIÓN







Las fuentes de energía que han sido usadas por el hombre durante cientos de años, se pueden agrupar en una corta lista: biomasa, carbón, petróleo y gas natural, las cuáles sirvieron como combustibles para proveer calor y para trabajar los metales, con el viento y el agua movieron molinos y naves en el mar, pero el ser humano no se confinó a una vida simple.

El mundo consume una cantidad impresionante de energía, en la Figura 1 se muestra la energía convertida a su equivalente en millones de barriles de petróleo de las diferentes fuentes de energía, para representar la demanda energética de la humanidad a lo largo del tiempo y su extrapolación hasta el 2030. [1]

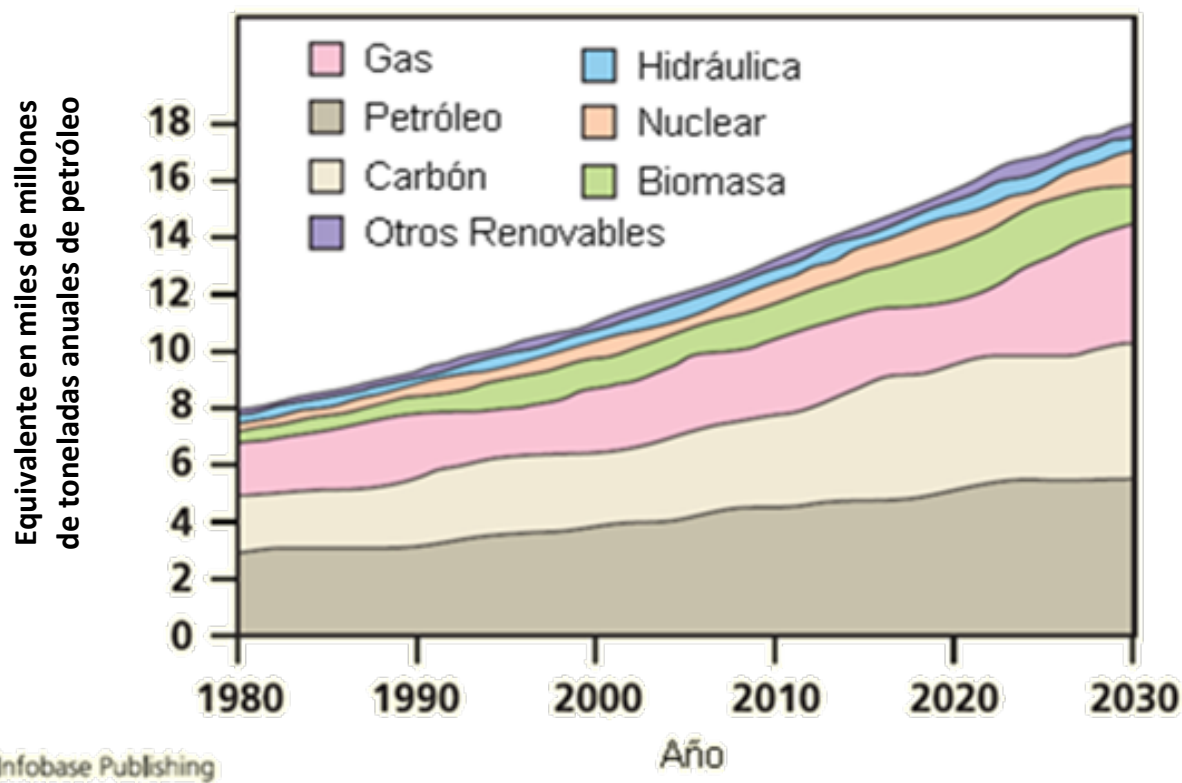


Figura 1. Demanda Mundial de Energía en millones de toneladas equivalentes de petróleo [1].



En la Figura 1 se observa que actualmente la energía nuclear produce el 6 % de la energía demandada, mientras que la combustión de biomasa produce el 4 % y las presas hidroeléctricas producen el 3 %.

En el caso específico de México se pretende diversificar las fuentes de energía, de acuerdo a la Estrategia Nacional de Energía 2010 - 2024 [2] en su punto 5.2 hace énfasis en las tecnologías limpias de producción, ya que actualmente el 89 % de la oferta bruta de energía es generada utilizando combustibles fósiles y tan solo el 7 % proviene de fuentes limpias de energía. Esto se representa en la gráfica de la Figura 2.

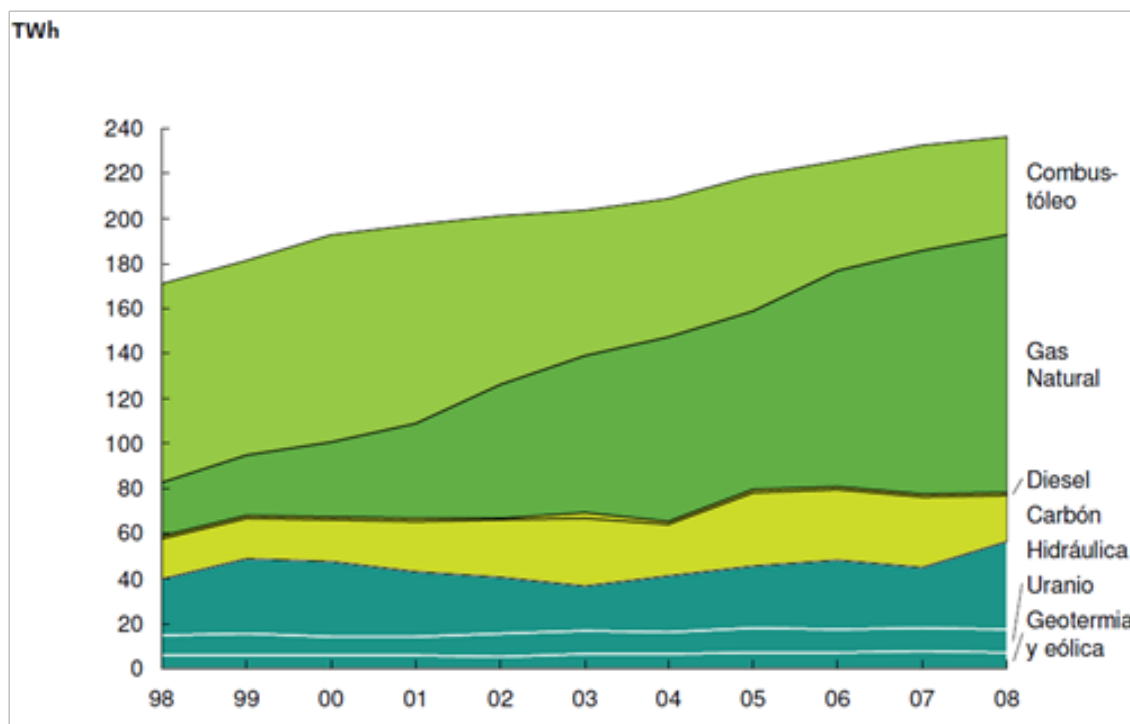


Figura 2. Generación Bruta por Tipo de Energético, unidades en Tera Watts por hora (TWh), fuente [2].

Para lograr los objetivos antes mencionados es necesario cambiar paulatinamente las fuentes empleadas para generación de energía eléctrica, para asegurar la sustentabilidad energética, es por ello que la investigación de fuentes de energía limpia se vuelve un punto clave para el desarrollo del país, la conservación del ambiente y el bienestar de los mexicanos. En este contexto las celdas de combustible presentan una alternativa viable para la generación de energía limpia.



Además de la gran ayuda que podrían ser las celdas de combustible de carbonatos fundidos para el abasto energético, también es importante analizar las ventajas ambientales que presenta esta tecnología en referencia a las emisiones de  $\text{CO}_2$ , que son una preocupación mundial.

En el mundo se producen alrededor de 27,000 millones de toneladas de  $\text{CO}_2$  al año, estas emisiones contaminantes representan un importante riesgo para el ambiente y afectan a todos los seres vivos que entran en contacto con ellas [3], además el  $\text{CO}_2$  constituye el principal gas de invernadero del grupo de los que actualmente se consideran contribuyentes al calentamiento global, según podemos ver en el gráfico de la Figura 3, por ello en el mundo se está buscando una alternativa para reducir las emisiones de este contaminante. [4].

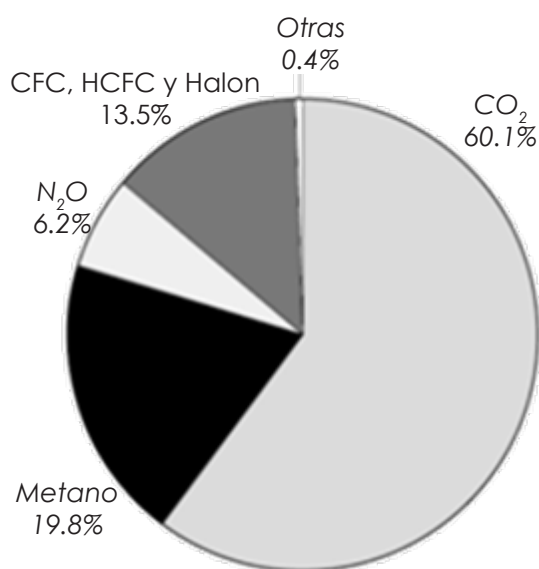


Figura 3. Contribución estimada de los gases de invernadero de larga vida al aumento del efecto invernadero [4].

La Secretaría del Medio Ambiente del D.F. reporta que en la ciudad de México se emiten en esta entidad 25,000 toneladas anuales de óxidos de azufre y más de 150,000 toneladas al año de óxidos de nitrógeno. [3].

En total, en el país se produjeron 712 millones de toneladas de  $\text{CO}_2$  en el 2006, de las cuales el 60 % fueron producidas por el sector de energía. Las emisiones de  $\text{CO}_2$  por sector de consumo energético están graficadas en la Figura 4. [2].

De acuerdo a la Figura 4, la actividad de transformación de electricidad produjo un total de 112 Tera gramos de  $\text{CO}_2$  ( $\text{TgCO}_2$ ), ésta cifra podría disminuir significativamente si se emplean medios más limpios para



la generación de energía eléctrica como las celdas de combustible.

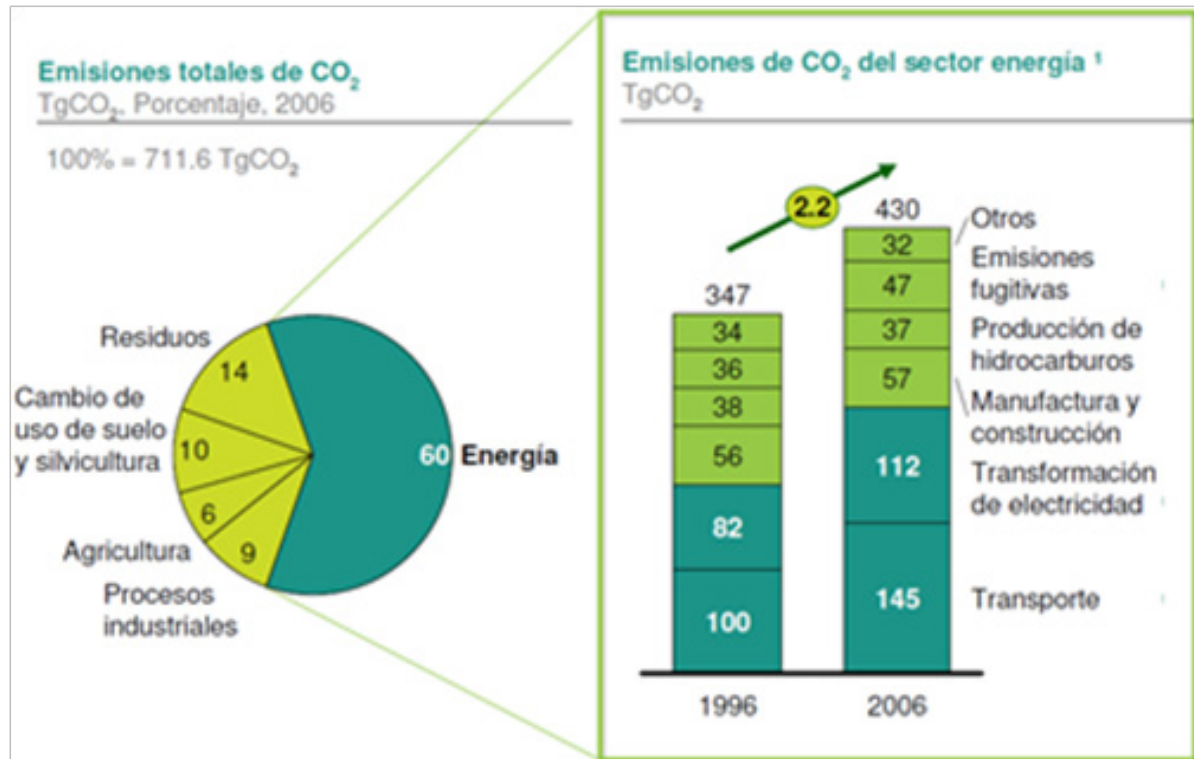


Figura 4. Emisiones de CO<sub>2</sub>. No incluye emisiones de HFCs, PFCs Y SF6, Fuente: [2]

Lo anterior debe ser tomado muy en cuenta para evaluar los riesgos a la salud causados por los contaminantes emitidos por la combustión de hidrocarburos, mismos que han sido estudiados desde hace tiempo y se sabe que la exposición continua al monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y óxidos nitrosos (NO<sub>2</sub> y NO) afectan severamente la salud humana. [5], [6].

Se estima que una persona respira al día entre 10,000 y 20,000 litros de aire, por lo que las concentraciones de contaminantes aun siendo pequeñas pueden afectar a la salud, produciendo malestares leves de irritación de ojos y garganta, problemas respiratorios como asma, fibrosis pulmonar o hasta insuficiencia respiratoria. Otros problemas de salud podrían conducir a la muerte si empeora el nivel de exposición o las



consecuencias de los mismos generan alguna enfermedad como cáncer. Es por esto que el costo asociado a la salud pública se incrementa significativamente en zonas afectadas por contaminantes. [5], [6].

El uso del hidrógeno en tecnologías que ofrezcan mejores eficiencias para la generación de energía eléctrica con muy baja emisión de contaminantes, es actualmente una de las alternativas más interesantes para la sustitución de la producción de energía obtenida mediante de la quema de combustibles fósiles. En la práctica celdas de alta temperatura pueden alcanzar eficiencias de hasta 85 % que en comparación con las eficiencias de motores de combustión interna (30 %) o los más avanzados sistemas de turbinas (SAT) (60 % teórico, jamás alcanzado en la práctica). Siendo además una forma de reducir la emisión de CO<sub>2</sub> del 32 % al 100 % en contraste con el 19 % prometidos por los SAT. [7]).

Económicamente, las ventajas pueden ser enormes si empleamos el hidrógeno como combustible, en países importadores de petróleo el impacto de la utilización de las celdas de combustible como aplicación final del hidrógeno ayudará a reducir las importaciones y el déficit comercial. El departamento de energía de Estados Unidos (DOE) proyecta que si el 10 % de los autos de este país utilizaran celdas de combustible, se reduciría en 800,000 barriles diarios las importaciones de petróleo, y si se incrementara el uso al 20 % de los vehículos se reducirían en 1.5 millones de barriles diarios. México no se puede quedar atrás en el desarrollo de esta tecnología para el empleo del hidrógeno, ya que vende a Estados Unidos (su comprador principal) 1.2 millones de barriles diarios, esto significaría una pérdida de \$8.6 mil millones de dólares anuales cuando Estados Unidos dirija su economía hacia el empleo del hidrógeno como lo planea desde hace varias décadas, por lo que debemos reducir nuestra dependencia económica de este recurso natural por medio de la investigación de fuentes renovables y más limpias de energía.





## **CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO**







## 1.1. Celdas de Combustible

### 1.1.1. Tipos de celdas

Las celdas de combustible, fuel cells (FC) por sus siglas en inglés, en sus diversos tipos plantean una alternativa de solución muy atractiva al problema de contaminación provocada por los métodos tradicionales de generación de energía y transporte, ya que pueden utilizar una variedad de combustibles como el metano, gas natural, metanol, diesel, biodiesel, etanol, gasolina, entre otros hidrocarburos con muy bajas emisiones de CO<sub>2</sub> (aproximadamente 1/3 o más bajo aún, dependiendo del combustible y comparado con la quema del combustible en un motor de combustión interna) y con eficiencias que van desde el 45 % al 70 %, en caso que el combustible sea hidrógeno las emisiones de CO<sub>2</sub> serían cero [7].

Estas tecnologías se han estado estudiando desde los años 70's y existen actualmente cinco tipos de celda que son aplicables y potencialmente comercializables a gran escala [8], cuyos tipos y principios de funcionamiento son:

1. Celdas de combustible de Ácido Fosfórico, Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC): utilizan una solución acuosa altamente concentrada de electrolito de ácido fosfórico y generalmente operan en el rango de 160 a 200 °C y sus eficiencias para generación de energía eléctrica son de entre 37 y 42 % y hasta de 85 % cuando se usa cogeneración [9].
2. Celdas de combustible Alcalinas, Alkaline Fuel Cells (AFC): Usan una solución de hidróxido de potasio en agua como electrolito y pueden usar una variedad de metales no preciosos como catalizadores en el ánodo y cátodo, operan entre los 100



y 250 °C, diseños más recientes pueden operar entre 23 y 70 °C. Su eficiencia sin cogeneración es hasta del 60 %, la desventaja principal es que son extremadamente susceptibles a contaminantes en el combustible como el CO, la más mínima cantidad de este afecta considerablemente a la celda disminuyendo su desempeño. [9].

3. Celdas de combustible de Óxido Sólido, solid Oxide Fuel Cells (SOFC): utilizan un duro y no poroso compuesto cerámico como electrolito, son entre 50 y 60 % eficientes para convertir combustible en electricidad, estudios recientes muestran que pudieran incluso alcanzar el 70 %, en cogeneración su eficiencia podría llegar a ser de entre 80 – 85 %. Por otro lado su temperatura de operación es alrededor de 1,000 °C, esto resulta en un lento arranque. Requieren de la protección térmica adicional, por lo que no son adecuadas para su uso en celdas para transporte o portátiles. Los materiales para las celdas SOFC necesitan de mejoras significativas para alcanzar una vida útil más larga. [9].

4. Celdas de combustible de Electrolito Polimérico, Polymer Exchange Membrane Fuel Cell (PEM o PEFC): también llamadas de membrana de intercambio protónico, entregan energía de alta densidad y ofrecen ventajas de bajo peso y volumen, estas celdas usan un polímero sólido como electrolito y electrodos porosos de carbono conteniendo un catalizador de platino, sólo necesitan hidrógeno, oxígeno del aire y agua para operar y son generalmente alimentadas con hidrógeno de alta pureza de tanques. Operan a baja temperatura, alrededor de 80 °C lo que les da una buena durabilidad, sus eficiencias van del 40 al 60 % sin cogeneración. Uno de sus inconvenientes es que requieren de un metal noble como el platino como catalizador, lo que las hace más costosas, además el catalizador de platino es extremadamente sensible a la contaminación del combustible con CO, lo que hace necesario un reactor adicional para reducir el CO en el gas combustible aumentando aún más el costo. [9].

5. Celdas de combustible de Carbonatos Fundidos, Molten Car-



bonate Fuel Cells (MCFC): utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de sales fundidas de carbonato suspendida en una matriz de material cerámico de aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ) químicamente inerte, operan a altas temperaturas alrededor de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y por ende no se requieren metales preciosos como catalizadores en el ánodo y en el cátodo, reduciendo así los costos de fabricación, su eficiencia de producción de energía eléctrica es del 60 % y cuando se usa en cogeneración (reutilizando el calor de la celda por sí mismo o en conjunto con una turbina de vapor) su eficiencia puede llegar tan alto como el 90 %. [10]

Algunas celdas como las PEMFC, que trabajan en medio ácido, requieren en su construcción la utilización de metales preciosos como el oro o el platino, también algunas utilizan metales preciosos como catalizadores. Esto hace que el costo de fabricación sea muy elevado y por consiguiente la viabilidad para su producción en masa es menor.

Dependiendo del tipo de combustible alimentado a cualquiera de esos 5 tipos de celda, algunas deberán contar con un reformador, éste es un componente que forma parte del proceso de acondicionamiento del combustible y está encargado de obtener el hidrógeno disponible en el combustible fósil para ser alimentado a la celda.

Como se observa en la Tabla 1, las celdas de combustible de carbonatos fundidos MCFC pueden generar energía desde la pequeña escala para aplicaciones estacionarias residenciales, hasta escala industrial para abastecer la red nacional, además al no usar catalizadores de materiales preciosos, son potencialmente más baratas que las otras celdas que los usan, por otro lado, el rango de temperaturas que manejan, aunque es alto está en un nivel que puede ser seguro para su utilización estacionaria y tiene la ventaja que si se requiriera reformar el combustible este proceso podría ser llevado a cabo dentro de la misma celda, haciéndola más compacta que otras tecnologías que requieren reformador externo. Otra ventaja es que el calor remanente puede ser utilizado para cogeneración o calefacción aumentando así la eficien-



cia total del sistema. [9].

Tabla 1. Resumen de las características de las celdas de combustible, fuente: [2], [4]

<b>TIPO</b>	<b>ELECTROLITO</b>	<b>APLICACIONES</b>	<b>CAPACIDAD EN MWh</b>	<b>EFICIENCIA: Eléctrico (Cogeneración)</b>
<b>PEM</b>	Membrana de polímero de intercambio protónico	Generación distribuida y aplicaciones móviles	Hasta 0.25	>40% (>70%)
<b>PAFC</b>	Ácido fosfórico	Generación distribuida, cogeneración	0.2 – 10	40% (80%)
<b>MCFC</b>	Carbonatos fundido (sal fundida inmovilizada por un medio cerámico)	Generación distribuida, cogeneración	0.25 – 100 y Mayor	45% (70%)
<b>SOFC</b>	Óxido sólido (cerámico)	Generación distribuida	1 – 10	>50% (>80%)
<b>AFC</b>	Hidróxido de Potasio	Generación distribuida	---	Teórico 70%

Es por lo anterior que se seleccionó la celda de carbonatos fundidos (MCFC) como objeto de estudio de esta investigación y solo se analizó lo concerniente a esta celda.



## 1.1.2 La celda MCFC

La celda de carbonatos fundidos MCFC, es una forma emergente de generación eficiente y ultra limpia de energía que utiliza una variedad de combustibles carbonosos ya sea en forma de gas, líquido o sólidos para la generación de energía. Las celdas de carbonatos utilizan mezclas de carbonatos alcalinos metálicos como electrolito y operan alrededor de los 650 °C, la corrosión de los componentes de la celda y la estabilidad de los materiales cerámicos han sido consideraciones importantes en los primeros desarrollos. Los materiales y electrolitos más aptos para su uso en estas celdas fueron encontrados tras extensa investigación básica en finales de los 60s y principios de los 70s, los componentes de la celda fueron desarrollados a finales de los 70s y principios de los 80s, los procesos de manufactura, escalamiento, pruebas de celdas y sistemas piloto fueron desarrollados y dominados en los 90s, el desarrollo de productos comerciales se impulsó a finales de los 90s lo que condujo a la puesta en marcha de sistemas de prueba en campo y aplicaciones comerciales. En la presente década, los esfuerzos en investigación se enfocan en varios aspectos, los más importantes son la reducción de costos de producción y mejora de materiales para alargar la vida útil de sus componentes, en especial el cátodo [11], [12].

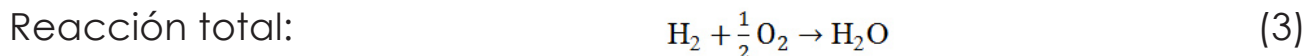
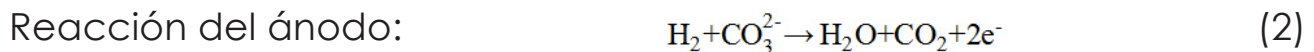
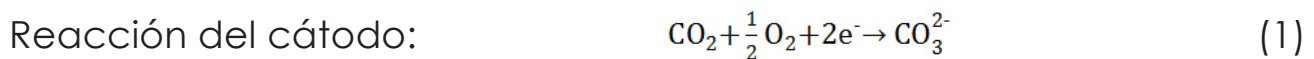
En la actualidad existen plantas de generación comerciales de prueba, localizadas principalmente en EE. UU., Europa y Asia, muchas de estas plantas operan con bio-combustibles renovables, en Seattle, EE. UU. se llevó a cabo un proyecto de demostración llamado "King County Fuel Cell Demonstration", en el cual se instaló una planta generadora basada en MCFC de 1 MW de capacidad en 2004, ésta fue operada con biogás procedente de la planta de tratamiento de agua residual del condado, la duración de la prueba fue de 2 años. Los resultados fueron satisfactorios, logrando una eficiencia del 58 % al 61 % según las



condiciones de operación y con un sistema de cogeneración. Los detalles del proyecto pueden encontrarse en la referencia [13].

### 1.1.3 Principios Fundamentales de las MCFC

Las celdas de carbonatos fundidos utilizan una mezcla de carbonatos alcalinos como electrolito y operan entre 550 – 650 °C. La electroquímica básica de las celdas de carbonatos involucra la formación del ion carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  en el cátodo por la combinación de oxígeno, dióxido de carbono y dos electrones (Eq. 1); transporte de los iones carbonato hacia el ánodo a través del electrolito de carbonato; y finalmente la reacción del ion carbonato con el hidrógeno en el ánodo, produciendo agua, dióxido de carbono y dos electrones (Eq. 2). El esquema de la MCFC se muestra en la Figura 5.



Por cada mol de hidrógeno consumido en el compartimiento del ánodo, se produce un mol de agua. El hidrógeno se provee al ánodo extrayéndolo de combustibles comunes. Las reacciones de la celda usan  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en el ánodo, el oxígeno se provee del aire y el  $\text{CO}_2$  se administra al reciclarlo del escape del ánodo. Para esto, los gases de escape del ánodo son oxidados previamente a ser alimentados al cátodo [12]. Una explicación más detallada de la teoría detrás del funcionamiento de las celdas MCFC puede ser encontrada en la referencia [14].

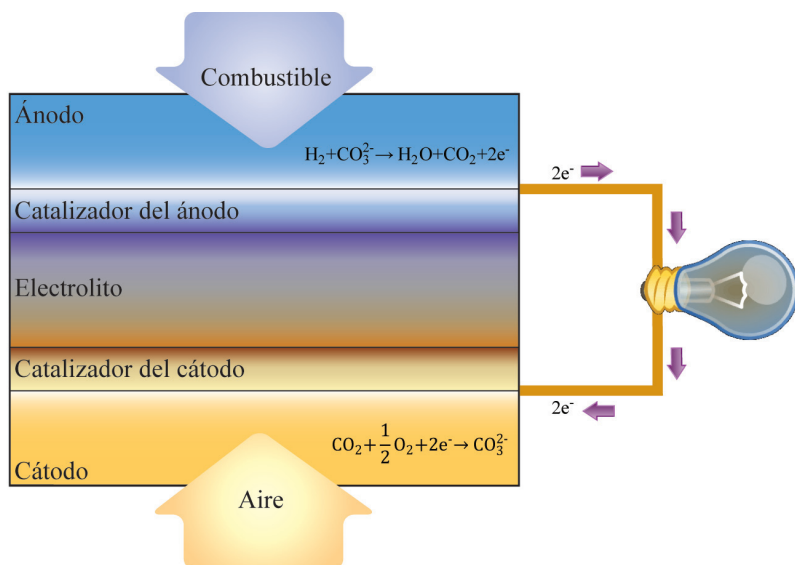


Figura 5. Esquema de una celda de carbonatos fundidos, el  $CO_2$  requerido en el cátodo es provisto del escape de los gases del ánodo

### 1.1.4. Componentes de una celda MCFC

Los componentes más importantes de la celda de carbonatos fundidos (MCFC), además del electrolito, son el ánodo y el cátodo, fabricados de diversos materiales como el níquel (Ni) y el óxido de níquel (NiO) [15], sin embargo se han estudiado métodos para incrementar el desempeño y la resistencia de estos materiales, por ejemplo agregando al cátodo de NiO una muy delgada capa de cobaltita de litio dopada con magnesio ( $LiMg_{0.05}Co_{0.95}O_2$ ) [16], o hacer un finísimo recubrimiento de polvo de níquel con elementos como Cobalto y Cerio para darle un mejor desempeño [17].

Otros estudios proponen reemplazar completamente el uso del NiO al utilizar materiales diferentes como el  $LiFeO_2$  and  $LiCoO_2$  [18]-[21] que tienen desempeños similares al NiO pero con mejor resistencia a la disolución en el electrolito.

Otro de los componentes de la celda es el soporte del electrolito, regularmente fabricado de polvo sinterizado de aluminato de litio ( $LiAlO_2$ ) que es inerte en las reacciones de la celda. Los estudios sobre características más importantes que debe de tener el electrolito son extensos,



pero todos relativos al  $\text{LiAlO}_2$  [22], sin embargo, alternativas de materiales no existen aún para este componente y su mejora se ha estado investigando, uno de los estudios más relevantes propone adicionar partículas de aluminio y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  al soporte de  $\text{LiAlO}_2$  para darle mayor durabilidad [23]. Otro estudio, propone reforzar el soporte del electrolito mediante el uso de óxidos metálicos, para aumentar su resistencia a los cambios de temperatura [24]. La forma de las partículas que conforman este componente también ha sido estudiada, por ejemplo, Sun-Dong Kim [25] proponen el uso de partículas con forma cilíndrica para mejorar el desempeño del soporte del electrolito.

### 1.1.5. Disponibilidad de materiales en México

Los materiales requeridos para la fabricación de la celda existen actualmente en nuestro país, México posee uno de los principales yacimientos de Litio y Potasio del mundo, está ubicado entre Zacatecas y San Luis Potosí, localizado en el lugar mostrado en la Figura 6 y que será explotado por la empresa Litio Mex S.A. de C.V. El litio está en forma natural como carbonato de litio y existe también potasio en forma de carbonato de potasio. En la Figura 7, se muestra la concentración de litio y potasio en el yacimiento, según estudios de la empresa [26].



Figura 6: Localización y accesos al área de Litio y Potasio en Zacatecas y San Luis Potosí [26]



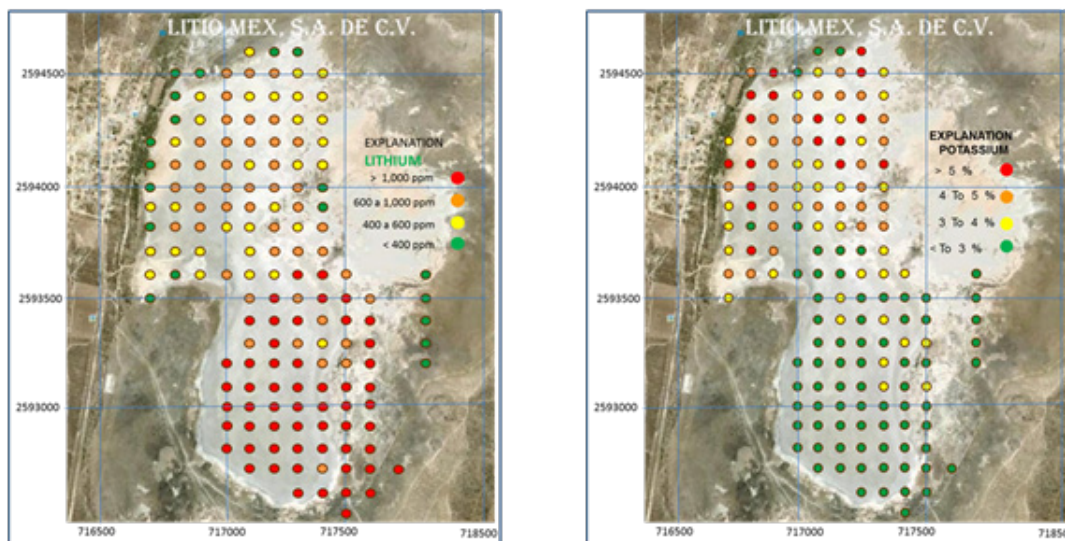


Figura 7: Concentración de Litio y Potasio en el yacimiento de Litio Mex S.A. de C.V. [26]

El níquel en nuestro país es explotado desde hace poco, en 2010 nuestro país exportó 575,233.157 toneladas de productos con níquel, de los cuales 5.749 toneladas fueron de níquel puro sin alear. [27]

El aluminio también se encuentra en nuestro territorio y se explotan en la actualidad algunos yacimientos, con una producción total en 2010 de 21,250 toneladas de bauxita ( $Al_2O_3$ ). [27].

De lo anterior podemos concluir que México cuenta con la materia prima necesaria para la fabricación de celdas de combustible por lo que puede ser pionero en el desarrollo de esta tecnología de generación limpia de energía en América Latina.

## 1.2. Proceso de Tape-cast.

El procedimiento de Tape-cast se emplea para elaborar películas uniformes de material con un espesor de 0.1 a 2 mm o más si el equipo lo permite. Es el proceso más común mediante el cual son fabricados compo-



nentes para celdas MCFC y consiste en una placa metálica separada de una superficie plana una distancia "x" la cual es igual o un poco mayor al espesor final deseado en la película. Existen dos tipos de sistemas, el de placa móvil, en donde la placa metálica es la que efectúa un movimiento horizontal que esparce la pasta sobre la superficie plana creando la película uniforme; y el sistema de placa fija en donde el movimiento es efectuado por la superficie plana la cual se traslada horizontalmente mientras la placa está fija, creando la película uniforme sobre ella. La Figura 8 muestra un ejemplo de un sistema de tape-cast de laboratorio.



Figura 8. Imagen de una máquina de tape-cast de laboratorio, la placa que crea la película es la que está en movimiento.

La pasta empleada para crear la película debe tener características específicas que dependen del espesor que se desea obtener y la densidad y porosidad de los materiales resultantes deseados. Típicamente la pasta debe se compone de un sólido en polvo cuyo tamaño de partícula dependerá de la aplicación; un plastificante, cuyas propiedades dependerán también del espesor deseado; un aglomerante que determinará junto con la cantidad de sólido la densidad de la mezcla; y una mezcla de solventes que sean compatibles con los plastificantes y aglomerantes utilizados, en adición a eso, en algunos casos es necesario utilizar surfactantes para eliminar pequeñas burbujas de la mezcla.



El proceso de preparación de la pasta pasa por varias etapas de molienda en las que se homogenizan los polvos y se mezclan los elementos en un orden específico, un ejemplo de un proceso de preparación de pasta para tape-cast se muestra en la Figura 9, donde PVB y DBP corresponden a Poli Vinil Butiral y Dibutil Ftalato respectivamente. Este fue el proceso utilizado en la presente investigación, los detalles de los componentes de la mezcla se explican más adelante en la metodología.

Al finalizar el proceso de Tape-cast, es necesario que la película se seque, esto puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o en un horno de secado, dependiendo del tipo de solventes utilizados. Posteriormente la película ya seca se sinteriza, el sinterizado es un proceso mediante el cual se eliminan los compuestos orgánicos de la película elevando la temperatura de la misma hasta calcinar, dependiendo del tipo de sólido que contenga la pasta, el sinterizado puede realizarse de 400 hasta 1200 °C.



Figura 9. Ejemplo del proceso de tape-cast, usado en esta investigación.

Una vez sinterizada la película, se obtiene una lámina rígida del material que se empleó como sólido en la pasta, con características de porosidad y densidad definidas por el sistema de solventes, plastificante y aglome-



rante utilizado, así como otros factores como velocidad de secado y pendiente de calentamiento en el sinterizado.

### 1.3. Métodos de depósito de capas finas

Existen muchas tecnologías para depósito de materiales [28]. Ya que el objetivo de este trabajo concierne a métodos de depósito de capas finas en un intervalo que va de diez nanómetros hasta alrededor de diez micras, podemos reducir el número de métodos a considerar.

Básicamente las tecnologías de depósito de capas finas pueden ser enteramente procesos físicos, como los métodos evaporativos o completamente químicos tales como los procesos de fase líquida o gaseosa. Un número considerable de procesos están basados en descargas radiantes (glow discharge) y pulverización catódica (Sputtering) combinan tanto procesos físicos como reacciones químicas, estos procesos se conocen como métodos físico-químicos. En la Tabla 2 se compilan los procesos de depósito de capas finas dentro del rango de espesor deseado [28].

Tabla 2. Procesos de depósito de capas finas en el rango de menos de 10 nm a 10  $\mu$

Procesos de Descarga Radiante	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pulverización Catódica</li> <li>Pulverización Catódica Reactiva</li> <li>Pulverización Catódica Bias</li> <li>Pulverización Catódica por Magnetron</li> <li>Depósito por haz de iones</li> <li>Depósito por Pulverización Catódica con haz de iones</li> <li>Recubrimiento por iones reactivos</li> <li>Depósito por cúmulo de haz (CBD)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procesos por Plasma</li> <li>CVD mejorado por plasma</li> <li>Oxidación por plasma</li> <li>Anodización por plasma</li> <li>Polymerización plasma</li> <li>Nitridación por plasma</li> <li>Reducción por plasma</li> <li>CVD por plasma de microondas de ECR (resonancia de ciclotrón de electrones)</li> <li>Depósito por arco catódico</li> </ul>



#### Procesos Químicos de Fase Gaseosa

• Depósito por vapor químico (CVD) Epitaxis por CVD CVD a Presión Atmosférica (APCVD) CVD a baja presión (LPCVD) CVD Metalorgánico (MOCVD) CVD mejorado por fotones (PHCVD) CVD inducido por láser (PCVD) CVD mejorado por electrons Epitaxis de capa atómica (ALE) Depósito por capa atómica (ALD)	• Procesos de Formado Térmicos Oxidación Térmica Nitridación Térmica Polimerización Térmica  Implantación de iones
--	---

#### Procesos Químicos de Fase Líquida

• Procesos Electro Electrodeposición Deposición sin electrodo Anodizado electrolítico Deposición por reducción química Deposición por desplazamiento químico Deposición por electroforesis	• Técnicas Mecánicas Spray pyrolysis Spray-on Spin-on
--	--

Dada la extensión de los diversos métodos de depósito, solo se explicarán detalladamente la técnica de pulverización catódica, CVD y ALD

### 1.3.1. Pulverización Catódica

Se le llama pulverización catódica a la expulsión de átomos de la superficie de un electrodo por la transferencia de inercia de los iones proyectados hacia la superficie y los átomos de la misma, por esta definición el pulverización catódica es claramente un proceso de decapado y es de hecho usado como tal para limpieza de superficies y para delineación de patrones en la industria de los semiconductores. Debido a que la pulverización catódica produce un vapor del material del electrodo es usado como un método para depósito similar a los métodos de deposición por vapores químicos [28].

En términos generales, una fuente de energía que puede ser por ejemplo un plasma o un láser, se produce un haz de iones que golpean la super-



ficie del electrodo y al hacerlo desprenden átomos que son expelidos en dirección del sustrato a recubrir, los átomos al llegar a la superficie del sustrato interaccionan con ella y se depositan formando una capa que crece a medida que más átomos alcanzan el sustrato. La Figura 10 representa la configuración básica de un equipo de pulverización catódica.

Actualmente se puede depositar por pulverización catódica tanto materiales conductores como aislantes, dependiendo la técnica de pulverización catódica usada las características del depósito varían, sin embargo de forma general son depósitos homogéneos que pueden o no ser cristalinos no son tan densos como otros depósitos logrados con métodos como el ALD [29].

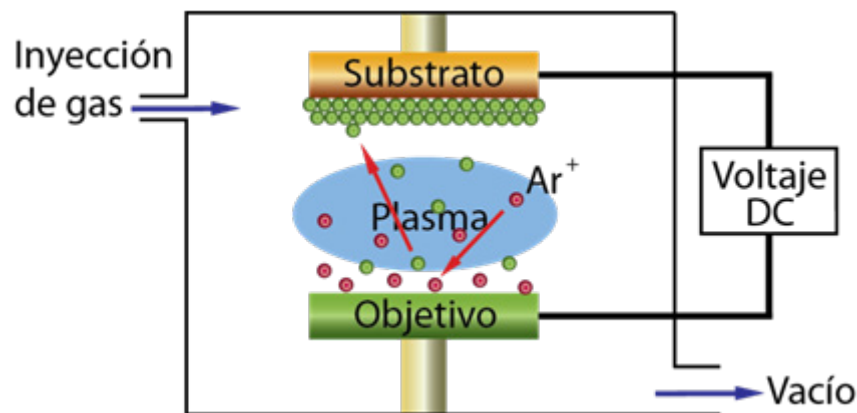


Figura 10. Esquema de pulverización catódica por plasma, el material del objetivo es eyectado hacia el sustrato al ser golpeado por los iones de argón.

### 1.3.2. Depósito por Vapor Químico (CVD)

Los métodos de depósito por procesos químicos en fase de gas o vapor incluyen la técnica de CVD y ALD. El CVD es una técnica de síntesis de materiales en el que los constituyentes del material a depositar en fase gaseosa o de vapor reaccionan químicamente sobre la superficie del sustrato produciendo un recubrimiento sólido. Esta técnica de depósito se ha vuelto una de las más importantes para crear películas y recubrimientos finos de una amplia variedad de materiales esenciales para las tecnologías de avanzada, particularmente la electrónica de estado sólido.



do en la que algunos de los más sofisticados requerimientos de pureza y composición deben alcanzarse [28]. La principal característica de la técnica CVD radica en su versatilidad para formar tanto compuestos simples como complejos con facilidad a bajas temperaturas, tanto la composición química como la estructura pueden ser modificadas variando la química de la reacción y las condiciones de depósito. Los principios fundamentales del CVD engloban una serie de conocimientos interdisciplinarios que comprenden química de reacción de fase gaseosa, termodinámica, cinética, mecanismos de transporte, fenómenos de crecimiento de película e ingeniería de reactores.

Las típicas reacciones químicas básicas para CVD incluyen la pirólisis (descomposición térmica), oxidación, reducción, hidrólisis, formación de nitratos y carburos, reacciones de síntesis, desproporcionalización y transporte químico, una secuencia compleja de diferentes reacciones puede estar involucrada en la creación de un producto específico. Las variables de depósito tales como temperatura, presión, concentraciones de entrada, velocidad de flujo, geometría del reactor y el principio operativo determinan la velocidad de crecimiento y las propiedades de la película depositada. Muchos procesos de CVD se eligen para tener reacciones heterogéneas, esto es, que tienen lugar en la superficie del sustrato en lugar de hacerlo mientras están en fase gaseosa, las reacciones homogéneas en la fase gaseosa son indeseables cuando se desean obtener recubrimientos limpios y uniformes ya que nuclean partículas que pueden formar depósitos de polvo y producir contaminación de partículas en lugar de películas homogéneas y con espesor uniforme.

La factibilidad de una reacción de CVD bajo condiciones específicas puede ser predicha por cálculos termodinámicos, datos termodinámicos como la energía libre de formación están disponibles. La cinética controla la velocidad de reacción y depende de la temperatura y de factores como la orientación del sustrato, hay que tomar en cuenta también los fenómenos de transporte de calor, masa e inercia pues son especialmente importantes cuando se diseña un reactor de CVD de máxima eficiencia. Controlar los factores que gobiernan la nucleación y la estructura de una película en crecimiento es necesario, ya que las propiedades físicas



de una película son altamente influenciadas por la estructura, en especial por la cristalinidad [28].

Los materiales que pueden ser preparados como películas finas por medio de CVD cubren un gran rango de elementos y compuestos, reactivos inorgánicos, organometálicos y orgánicos son usados como material base, los gases son más usados pues pueden ser medidos y distribuidos dentro del reactor, reactivos sólidos o líquidos deben ser vaporizados a temperaturas adecuadas sin que se descompongan y transportados con un gas acarreador a través de tubos calientes hacia la cámara del reactor, esto complica el proceso, especialmente en los sistemas de presión reducida. Los materiales depositados por debajo de 600 °C son generalmente amorfos, temperaturas más elevadas conducen por lo general a estructuras policristalinas y muy altas temperaturas (de 900 a 1100 °C) son necesarias para lograr el crecimiento de películas monocristalinas. Las películas resultantes se orientan de acuerdo a la estructura cristalina del sustrato, este fenómeno es conocido como epitaxis (epitaxy) y es de crucial importancia tenerlo en cuenta al establecer la técnica experimental.

CVD se ha vuelto un proceso importante en varios campos industriales, especialmente en el campo de la microelectrónica de estado sólido, la técnica puede ser aplicada para crear películas aislantes, dieléctricas (óxidos, silicatos, nitratos), semiconductores elementales y compuestos (silicio, arsenato de galio, entre otros) y conductores (tungsteno, molibdeno, aluminio y siliciuros metálicos) todos ampliamente usados en la industria de estado sólido. Películas endurecedoras y resistentes al desgaste como de boro, carbono tipo diamante, carburos y nitruros han encontrado gran aplicación en tecnología de herramientas. Recubrimientos resistentes a la corrosión especialmente óxidos y nitruros son usados para protección en aplicaciones metalúrgicas. Otros numerosos tipos de materiales, incluyendo grafito vítreo y metales refractarios han sido depositados mayormente en forma de películas gruesas [28].

El sistema del reactor para CVD debe tener varias funciones comunes para todos los tipos de procesos, tiene que: permitir el transporte de reactivo y gases diluyentes al sitio de reacción, proveer la energía de activación





para los reactivos (calor, radiación o plasma), mantener una temperatura y presión específica en el sistema, permitir que los procesos químicos para formación de películas o recubrimientos se lleven a cabo de forma óptima y tiene que remover los vapores y gases residuales de las reacciones. Lo anterior debe cumplirse con el mayor control, efectividad y seguridad, en la Figura 11 se muestra un esquema de un reactor de CVD horizontal.

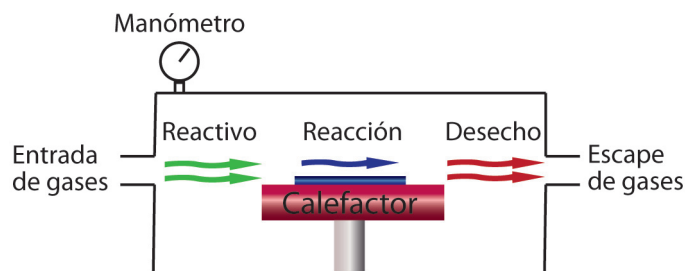


Figura 11. Esquema de un reactor horizontal de CVD, el elemento azul representa el sustrato donde será depositado el material.

Existen varios tipos de reactores de CVD, dependiendo del tipo de sistema utilizado, cada uno cumple una función específica de la técnica empleada. Una descripción detallada de los diversos tipos de reactor puede ser encontrada en la referencia [28].

### 1.3.3. Depósito por Capa Atómica

La técnica de depósito de capa atómica o Atomic Layer Deposition ALD por sus siglas en inglés, se desarrolló originalmente para la fabricación de ZnS:Mn luminiscente y recubrimientos amorfos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aislante para pantallas planas luminiscentes y el método fue nombrado en sus inicios Atomic Layer Epitaxy (ALE). A mediados de los años 90 el interés en la fabricación de microelectrónica de silicio, resultado de los esfuerzos por reducir los componentes electrónicos e incrementar la relación tamaño-capacidad de los mismos, demandó espesores de películas requeridas del orden de unos cuantos nanómetros, por ende, la mayor limitante del ALD que es su lenta velocidad de depósito dejó de ser importante ya que a menor espesor de la película menor tiempo se requiere para su depósito y la mayor ventaja de la técnica que es la capacidad de depositar compuestos



policristalinos a bajas temperaturas de depósito  $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  se convirtió en un punto clave, además su capacidad de control del espesor depositado permite lograr un espesor uniforme y preciso [29].

La técnica de ALD ha sido utilizada en diversas áreas como los catalizadores, nanotecnologías y materiales electrónicos y optoelectrónicos, su funcionamiento se basa en los principios del CVD con la diferencia que en ALD el suministro de reactivos es controlado electrónicamente por medio de válvulas de alta velocidad, que actúan secuencialmente, permitiendo que en la cámara solo exista un reactivo a la vez, de tal forma que las reacciones homogéneas en la fase gaseosa se evitan asegurando que las reacciones se lleven a cabo en la superficie del sustrato, lo que minimiza la contaminación del depósito y lo hace más eficiente. Siguiendo tiempos definidos para cada válvula accionada, se crea un ciclo de deposición compuesto de 2 etapas principales que aplican a cada reactivo, la primera es la liberación del reactivo en la cámara de ALD, típicamente es un compuesto orgánico o inorgánico que contiene el metal a ser depositado, el segundo es la liberación del reactivo oxidante en la cámara de ALD, para llevar a cabo la reacción de oxidación y formar el óxido buscado, cada una de estas etapas es acompañada de una etapa de purga con gas inerte, para remover los excedentes de reactivos y lograr un crecimiento de película uniforme alcanzada por las reacciones superficiales autolimitantes, esto significa que solo una monocapa de gas reactivo puede ser adsorbido en la superficie durante un pulso, el proceso se ilustra mejor debajo en la Figura 12 [29].

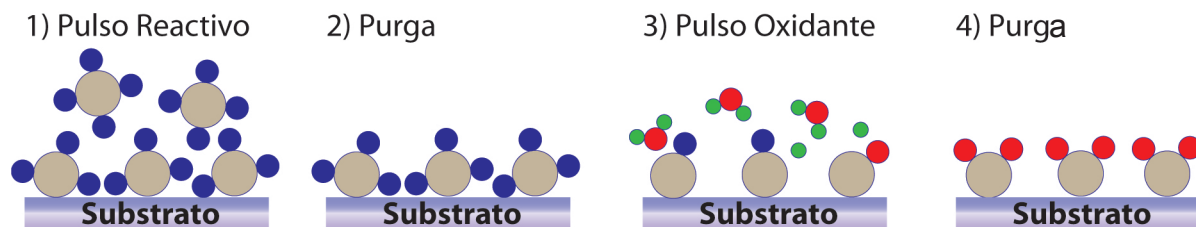


Figura 12: Ilustración del proceso de ALD, consistente de los 4 tiempos básicos.

Como resultado de este proceso, la técnica de ALD es capaz de depositar una amplia variedad de compuestos tales como óxidos, nitruros y sulfuros así como elementos puros comúnmente metales, además, usando esta



técnica los reactivos pueden penetrar en cavidades abiertas y recubrir uniformemente estructuras complejas con el material de depósito deseado. Las técnicas más similares como el CVD son incapaces de lograr este tipo de depósitos, ésta capacidad del ALD, de recubrir uniformemente estructuras complejas, es de preciada importancia cuando se trabaja con nanoestructuras. Otra gran ventaja de la técnica de ALD radica en su gran precisión para controlar el espesor del depósito, lo que la hace una excelente herramienta para probar el efecto del espesor en diferentes fenómenos a escala nanométrica [30].

Esta tesis sólo está interesada en el proceso y método de depósito de óxidos metálicos, por lo que solo se hablará al respecto de ellos en lo que concierne a los precursores para estos materiales. Los precursores usados para producir óxidos metálicos pueden ser inorgánicos como los haluros metálicos y los ioduros metálicos, o pueden ser compuestos orgánicos como los organometálicos y los metalorgánicos, la diferencia entre ellos radica en que los organometálicos poseen el metal directamente ligado a un carbono del compuesto orgánico, mientras que los metalorgánicos poseen un metal ligado a otro elemento dentro de la estructura orgánica como un oxígeno, nitrógeno o azufre [28]. Las características buscadas en un precursor para ALD son baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, alta reactividad y baja toxicidad, en la presente investigación isopropóxido de titanio  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  fue utilizado como precursor de  $TiO_2$  pues cumple las características antes descritas.

El reactor para el sistema de ALD es similar a los sistemas de CVD, al igual que para el CVD, los reactores de ALD pueden ser de flujo horizontal o de flujo vertical. En esta tesis es de nuestro interés describir solamente el reactor de flujo vertical ya que ha sido el usado para la presente investigación. La Figura 13 representa esquemáticamente la distribución interna del reactor de flujo vertical.

Este tipo de reactor permite cubrir un área amplia de sustrato, sin embargo puede también trabajar con pequeñas muestras que se colocan



sobre el soporte con el lado a recubrir hacia arriba, en caso que sea necesario recubrir un sustrato por ambos lados, la técnica lo permite si se coloca verticalmente con ayuda de un soporte adicional. La Figura 14 muestra un reactor real, propiedad de la Escuela Nacional Superior de Química de París, a cargo del laboratorio LECIME. .

Debido a las características de la técnica y las ventajas que ofrece sobre otras técnicas, se ha seleccionado para ser utilizada en la presente investigación, ya que con ella la calidad de los depósitos que puede obtenerse se espera sean más homogéneas y que la adherencia de los recubrimientos al sustrato sea mejor que con pulverización catódica o CVD.

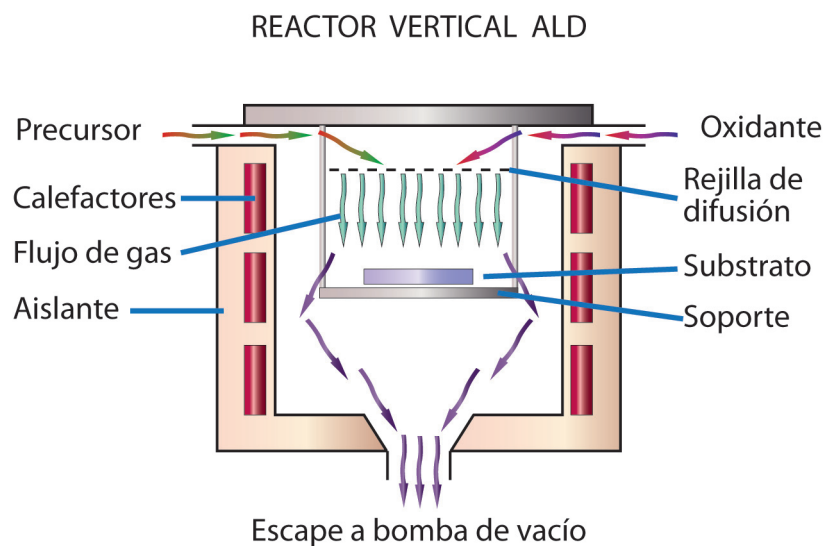


Figura 13. Esquema de un reactor vertical de ALD

Figura 14. Máquina de ALD de flujo vertical propiedad de la ENSCP, París, Francia.





## **1.4. Técnicas Especiales de Caracterización**

Las técnicas de caracterización de materiales son ampliamente usadas para identificar características propias de elementos y compuestos como composición, estructura, cristalinidad, área específica, morfología, propiedades eléctricas y mecánicas entre otras. La caracterización es parte fundamental del proceso de investigación ya que nos ayuda a determinar los cambios físicos y químicos sufridos por una muestra al ser sometida a experimentación o en el caso de las pruebas electroquímicas nos indican que tan bueno es el desempeño de un material para llevar a cabo procesos electroquímicos. En esta sección se describirán las técnicas de caracterización que se han empleado en el desarrollo experimental de este trabajo de tesis y que por su grado de especialización no son comunes, tal es el caso de la espectroscopia de Rayos X inducida por fotoelectrones o X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS y la espectroscopía de impedancia electroquímica o Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS.

### **1.4.1. Espectroscopia de Rayos X Inducida por Fotoelectrones**

Todos los materiales sólidos interactúan con su entorno a través de sus superficies, la composición física y química de estas superficies determina la naturaleza de las interacciones. La química entre la superficie influirá factores tales como las tasas de corrosión, la actividad catalítica, propiedades adhesivas, humectabilidad, potencial de contacto y mecanismos de falla. Las superficies, por lo tanto, influyen en muchas de las propiedades de importancia crucial del sólido. A pesar de la indudable importancia de las superficies, sólo una proporción muy pequeña de los átomos de la mayoría de los sólidos se encuentran en la superficie. Consideremos, por ejemplo, un cubo de 1 cm de un metal de transición típico (por ejemplo, níquel). El cubo contiene aproximadamente  $10^{23}$  átomos, la proporción de átomos de la superficie es aproximadamente 1 en  $10^7$  o 100 ppb. Si queremos detectar impurezas en la superficie de níquel a una concentración del 1 % entonces necesitamos detectar materiales a una nivel de concentración de 1 ppb en el cubo. La proporción exacta de átomos en la superficie dependerá de la forma y rugosidad de la superficie del material, así como su com-



posición. Las cifras anteriores simplemente ilustran que una técnica exitosa para el análisis de superficies debe tener al menos dos características: ser extremadamente sensible y ser eficiente al filtrar la señal de la gran mayoría de los átomos presentes en la muestra [31].

La técnica de XPS cumple con esas dos características y es especialmente útil en el análisis de superficies ya que puede determinar los elementos que están presentes en la superficie, el estado químico y su concentración en átomos %, además a técnica de decapado sirve para determinar si el substrato es homogéneo o si por acción de la atmósfera se han formado otras especies químicas en la superficie del material del recubrimiento y si su composición química es uniforme.

XPS se basa en una forma especial de fotoemisión como la expulsión de un electrón de un átomo por la acción de un fotón de energía de rayos X. la energía del fotoelectrón emitido es luego analizada por el espectrómetro de electrones y los datos se representan como una gráfica de intensidad contra energía de electrones que forma lo que se conoce como un espectro XPS ejemplificado en la Figura 15.

La energía cinética ( $E_k$ ) del electrón es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero es dependiente de la energía de los fotones de los rayos X empleados y por lo tanto no es una propiedad intrínseca de los materiales. La energía de enlace de un electrón ( $E_B$ ) es el parámetro que identifica específicamente al electrón, en ambos términos de su elemento padre y la energía de los niveles atómicos [31].

La relación entre los parámetros involucrados en los experimentos de XPS está dada por:

$$E_B = hv - E_k - W$$

En donde  $hv$  es la energía del fotón,  $E_k$  es la energía cinética del electrón y  $W$  es la función de trabajo del espectrómetro. Debido a que las tres componentes del lado izquierdo del signo igual en la ecua-



ción anterior son conocidas o medibles, es solo cuestión de calcular la energía de enlace del electrón. En la práctica esto se realiza automáticamente por el sistema de control del equipo de medición.

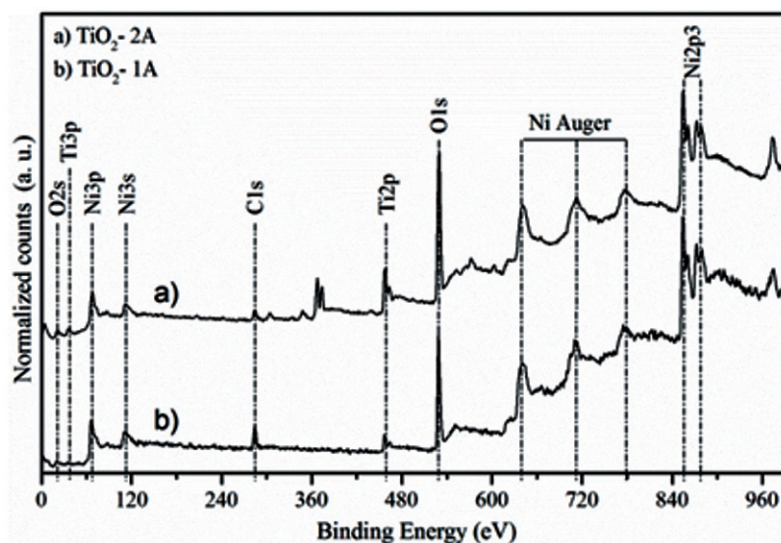


Figura 15. Espectro de XPS donde se muestran las energías correspondientes a los elementos presentes en la muestra analizada.

El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente en la Figura 16, en donde un electrón del orbital K es expulsado del átomo como un fotoelectrón 1s. El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento de forma precisa ya que todos los electrones con energía de enlace menor que la energía de fotón se mostrarán en el espectro.

Los electrones que están excitados y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos en el espectro; aquellos que sufren dispersión inelástica y sufren pérdida de energía contribuyen al fondo del espectro. Una vez que el fotón ha sido emitido el átomo ionizado se debe relajar de alguna forma, esto lo logra al emitir un fotón de rayos X, conocido como fluorescencia de rayos X. Otra posibilidad es la emisión de un electrón Auger, por lo tanto, la emisión de electrones Auger ocurre como consecuencia del proceso XPS comúnmente referido como espectroscopía de electrones Auger, X-AES por sus siglas en inglés [31].

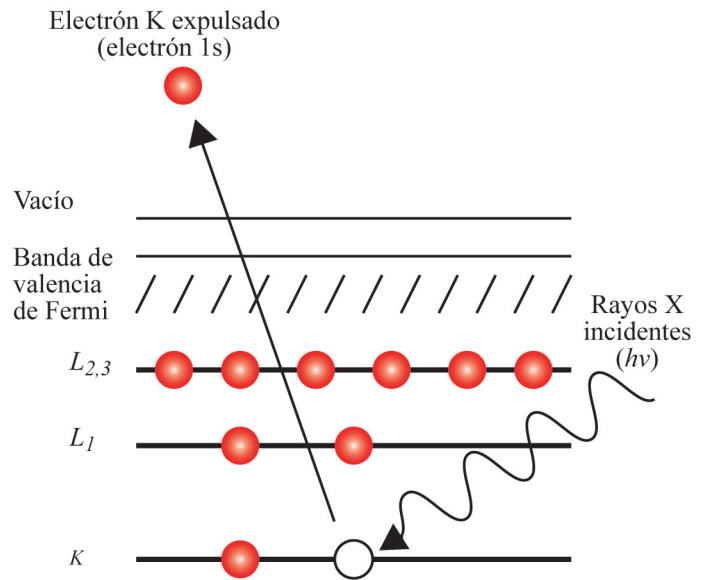


Figura 16. Diagrama esquemático del proceso de XPS, mostrando la fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón 1s.

El sistema de XPS posee varios elementos, los principales se ilustran esquemáticamente en la Figura 17, en donde se puede observar que los rayos X inciden en la muestra, generan fotoelectrones que son conducidos luego al sistema de medición en donde tras acondicionamiento, los electrones son registrados por el espectrómetro para generar el espectro XPS similar al mostrado en la Figura 15.

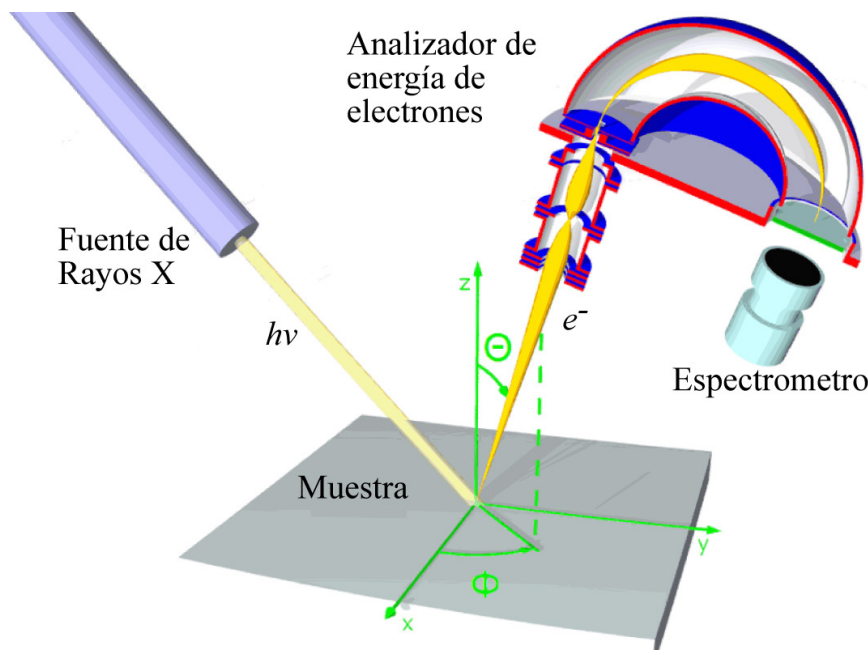


Figura 17. Esquema de los componentes principales de un equipo de XPS.





Para el análisis de la información generada por el XPS es necesaria la ayuda de los paquetes de análisis de datos tales como el Origin®, mediante los cuales es posible hacer deconvoluciones de los picos del espectro con el fin de encontrar los estados químicos de las especies de nuestro interés. Un ejemplo de dicha deconvolución se puede ver en la Figura 18 en donde el espectro correspondiente al Ti ha sido deconvolucionado para mostrar los estados de oxidación presentes en esa muestra. La función para deconvolucionar es gaussiana, el ajuste muestra la presencia de dos picos que corresponden a Ti (III) y Ti (IV). Si el espectro se normaliza dividiendo cada uno de los puntos entre el punto más alto para tener la escala de la intensidad de 0 a 1 las áreas integradas bajo los picos ajustados corresponden al porcentaje de la fase presente en la superficie analizada.

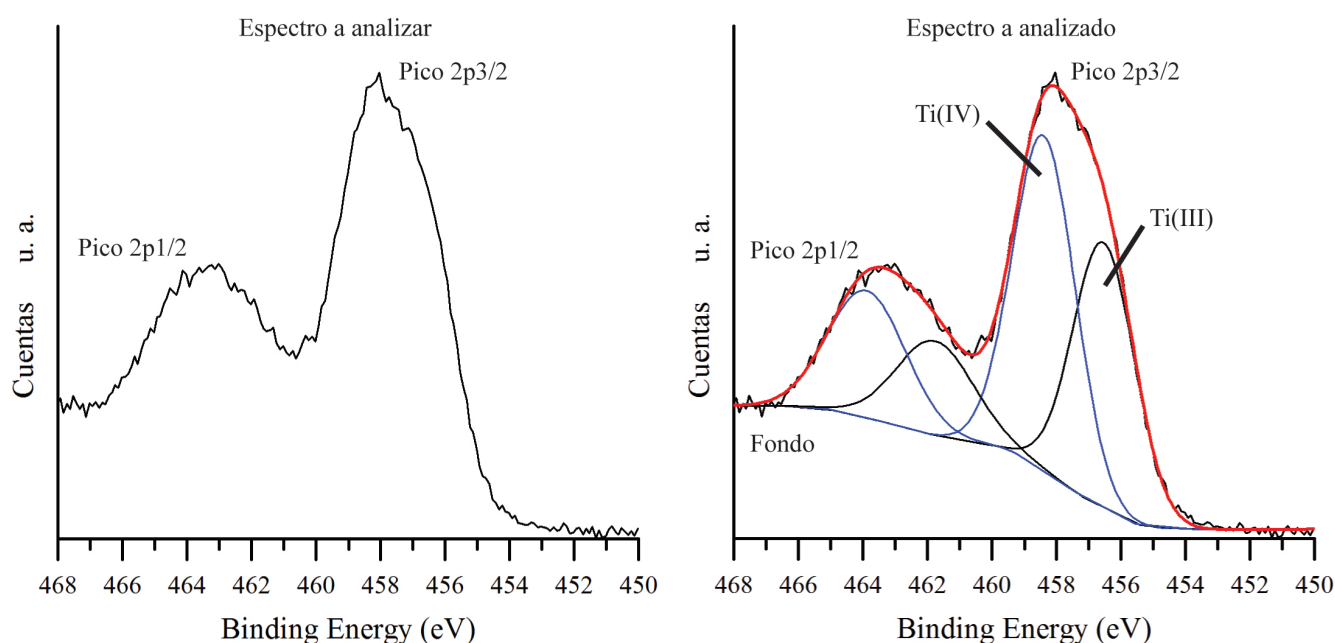


Figura 18. Espectro de XPS sin tratar (izquierda) y espectro ajustado con deconvolución de gaussianas (derecha).

Debido a que la técnica nos proporciona datos muy útiles como el estado de oxidación de los elementos presentes en la muestra, es esencial su empleo para ayudar a la determinación de los posibles compuestos que se forman en la superficie ya que usada en conjunto con otras técnicas



de análisis más conocidas como Difracción de Rayos-X (DRX) y Espectroscopia de Energía de rayos-X dispersados (EDS), nos pueden ayudar a comprender los enlaces químicos y posible estructura del material presente en la muestra.

En el presente trabajo la técnica se emplea con el fin de conocer los estados de oxidación de los elementos de interés.

### **1.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**

La espectroscopía de impedancia electroquímica o EIS por sus siglas en inglés es una técnica electroquímica de caracterización que está siendo empleada cada vez más en el laboratorio, inicialmente se aplicó para la determinación de la capacitancia de la capa doble de Helmholtz y en polarografía de corriente alterna, actualmente es también utilizada en la caracterización de procesos en el electrodo e interfaces complejas. EIS estudia la respuesta de un sistema electroquímico cuando a éste se le aplica una pequeña señal periódica de corriente alterna, las mediciones se llevan a cabo a diferentes frecuencias. El análisis de la respuesta del sistema contiene información acerca de la interfase, su estructura y las reacciones que se llevan a cabo [32].

La teoría en que se basa esta técnica es bastante compleja ya que al emplear señales periódicas senoidales, es difícil trabajarlas en el dominio del tiempo pues parte de las ecuaciones contienen componentes imaginarios, es por ello que es necesario convertirlas al dominio de la frecuencia por lo que tienen que ser transformadas por el método de Laplace para ser trabajadas. Un adentramiento más detallado en las bases matemáticas de la técnica está al alcance del lector en la bibliografía [32], [33].

El equipo utilizado para hacer este tipo de pruebas es un potenciostato / galvanostato con la opción a análisis de respuesta a la frecuencia FRA



por sus siglas en inglés, la celda electroquímica puede ser la convencional en configuración de 2, 3 y hasta 4 electrodos. Para el análisis de resultados se pueden emplear programas computacionales especializados como el *Z-plot*, *EC-Lab*®, o el programa proporcionado por el fabricante del equipo.

Los resultados de las pruebas se representan por lo general con el diagrama de Nyquist, en donde la impedancia real  $Z'$  se grafica contra la imaginaria  $Z''$  con unidades ambas de Ohms. El resultado es una gráfica similar a la mostrada en la Figura 19 en donde las curvas que intersectan los puntos forman medios círculos que teóricamente deben ser perfectos, en la práctica dependiendo del tipo de sistema analizado pueden presentarse deformaciones en el diagrama debido a efectos físicos como la porosidad del electrodo y la distancia entre electrodos, químicos como absorción de especies por el electrodo o el fenómeno de difusión de los iones en el electrolito [32].

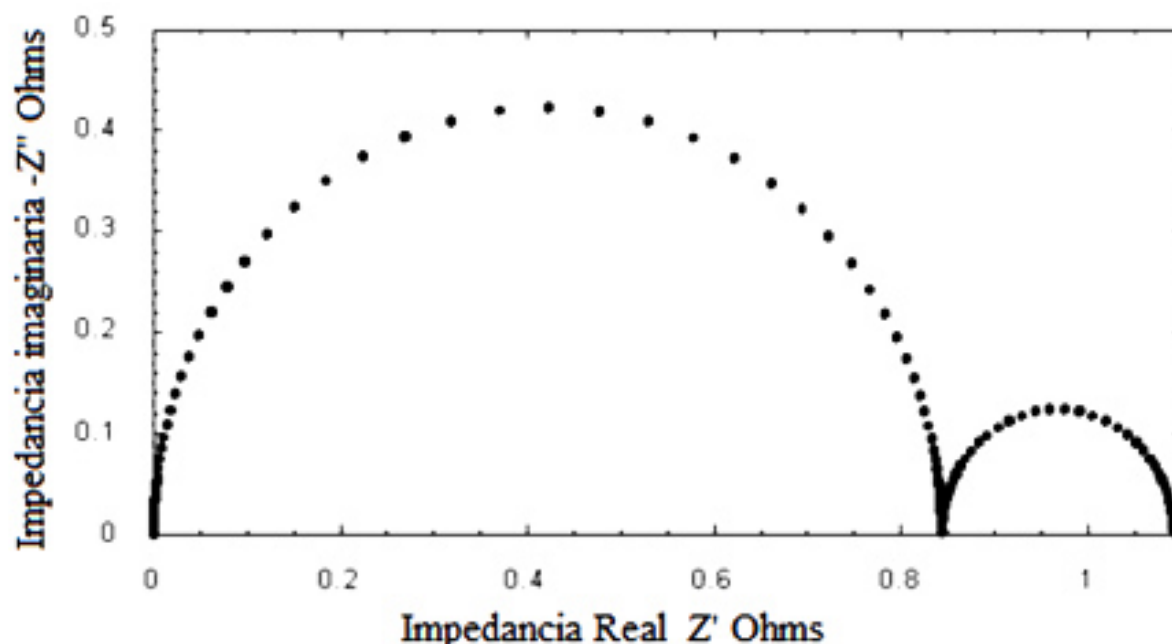


Figura 19. Diagrama de Nyquist de un sistema cercano al ideal, los medios círculos representan cada uno un fenómeno electroquímico del electrodo.



La información que se puede obtener de la técnica es vasta y depende de los ajustes y el tipo de experimento que se requiere, en nuestro caso es nuestro interés obtener los valores de las resistencias características de nuestro sistema, para ello es necesario analizar el diagrama de Nyquist en busca de esa información.

Debido a que el diagrama de Nyquist es una gráfica que representa la resistencia real en el eje  $x$ , es posible obtener la información del diagrama si trazamos medios círculos que empaten con los puntos, esto puede hacerse de forma manual, aunque existen en la actualidad programas de computación que pueden hacerlo con la máxima precisión. Cada medio círculo representa un fenómeno propio del sistema y del electrodo y cada círculo es formado por la presencia de un fenómeno capacitivo y un resistivo, por lo que en un diagrama como el mostrado en la Figura 20 existen al menos dos círculos, el primero corresponde a los fenómenos de transferencia de carga y el segundo a los fenómenos de transferencia de masa, del diagrama podríamos determinar lo siguiente:

La resistencia del electrolito  $R_e$  es el valor de la distancia del eje y al punto del diagrama que cruza el eje  $x$  en el primer medio círculo. La resistencia de transferencia de carga  $R_c$ , correspondiente al diámetro del primer medio círculo. La resistencia de polarización  $R_p$  cuyo valor es el diámetro del segundo medio círculo y por último la resistencia total del sistema que corresponde a la suma de las anteriores y es un valor comparativo del desempeño electroquímico de un sistema que engloba todos los fenómenos presentes. El segundo medio círculo correspondiente a la transferencia de masa puede tener formas diversas dependiendo el tipo de sistema, en la Figura 20 por ejemplo, la línea  $b$  es un fenómeno de difusión finito, la línea punteada 1 corresponde a un fenómeno con límites de reflexión finitos o la existencia de una especie adsorbida, la línea 2 representa fenómenos de difusión lineal semi-infinita y 3 representa un fenómeno de adsorción de una o más especies por el electrodo [33].

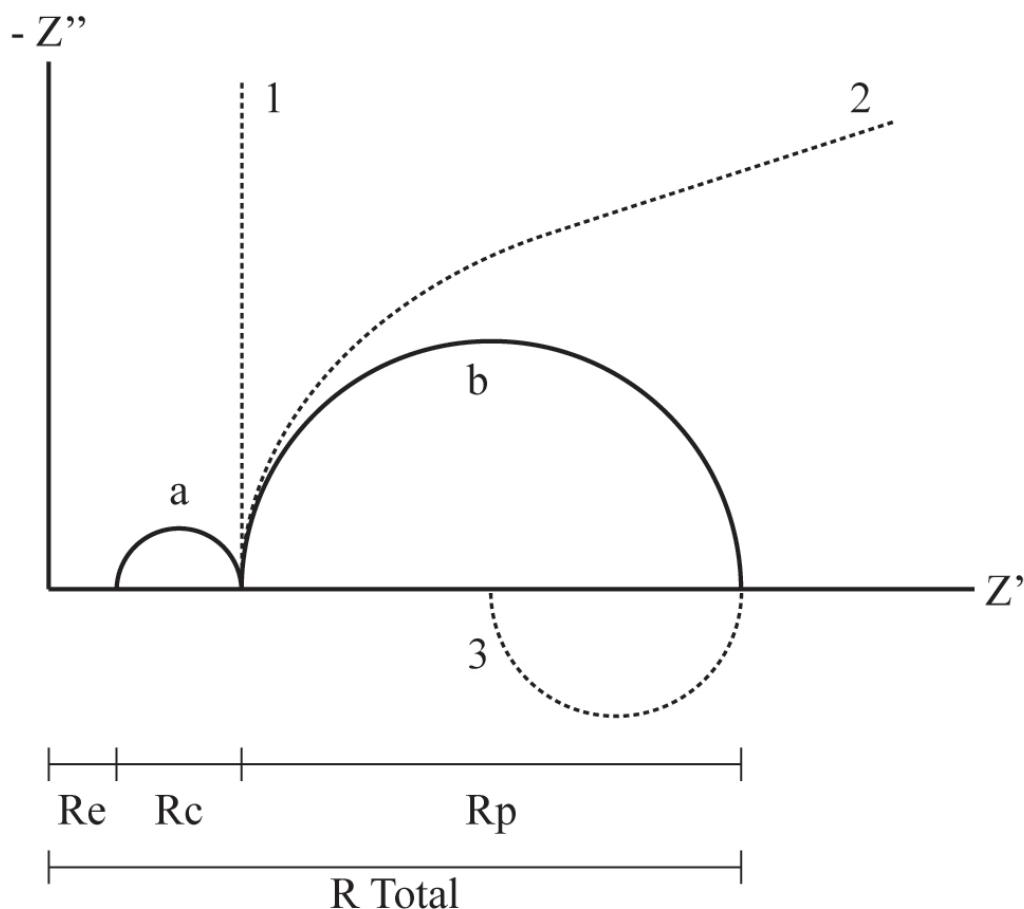


Figura 20. Diagrama de Nyquist, las curvas típicas (a) y (b) constituyen (a) el fenómeno de transferencia de carga y (b) el fenómeno de transferencia de masa. 1, 2 y 3 son formas alternativas de (b).

De todo lo anterior podemos evidenciar la utilidad de esta técnica para determinar parámetros de un sistema electroquímico que sería difícil encontrar por otros métodos, además la cantidad de información que brindan lo hace altamente explotable para conocer detalles más precisos sobre los fenómenos que se llevan a cabo en el sistema así como sus propiedades cinéticas.





## **CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN, PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**







## 2.1. Justificación

La tecnología avanza rápidamente en todos los países en donde la investigación es parte importante del desarrollo, permitiéndoles a éstos explotar de forma más eficiente sus recursos, en México no debemos quedarnos atrás en esta importante tarea, es por ello que la investigación básica y aplicada es de suma importancia para el progreso del país.

Un recurso disponible en México es el biogás, que se genera naturalmente de los desperdicios orgánicos, una fuente de energía renovable que no está siendo utilizado en todo su potencial en nuestro país [34], debido principalmente a que la tecnología necesaria para su aprovechamiento eficiente aún está en etapa de desarrollo, sin embargo, esta investigación pretende contribuir al futuro aprovechamiento eficiente de recursos como el biogás, ya que las celdas de combustible de carbonatos fundidos MCFC pueden trabajar con este combustible a eficiencias altas. [7]

En el estudio propuesto no solo se contempla el mejorar las características de los materiales utilizados en la construcción de las celdas, si no también pretende sentar las bases para un análisis de balance energético ya que los materiales requeridos para la fabricación de la celda existen en México por lo que podríamos ser pioneros en la fabricación de este tipo de tecnología en América Latina, es por ello que la presente investigación es de importancia para el desarrollo tecnológico del país, ya que pretende solucionar problemas que impiden la utilización a gran escala de esta tecnología de generación limpia contribuyendo de este modo al cambio de una economía basada en el petróleo por una economía basada en el hidrógeno como fuente limpia de energía.

Tampoco debemos pasar por alto otro aspecto importantísimo para justificar este proyecto y este es la sustentabilidad. Tal como se mencionó en el informe Brundtlan "... debemos asegurarnos que el desarrollo satisfaga



las necesidades del presente, sin comprometer la habilidad de futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades” y agrega “El desarrollo sustentable no es un estado fijo de armonía, sino un proceso de cambio en el cual la explotación de recursos, la dirección de las inversiones y el cambio en la orientación del desarrollo tecnológico e institucional sean consistentes con las necesidades presentes y futuras”. [35]

Según lo estipulado en el Plan Nacional de Desarrollo, en su sección de Sustentabilidad Ambiental plantea: “La sustentabilidad ambiental se refiere a la administración eficiente y racional de los recursos naturales, de manera tal que sea posible mejorar el bienestar de la población actual sin comprometer la calidad de vida de las generaciones futuras. Uno de los principales retos que enfrenta México es incluir al medio ambiente como uno de los elementos de la competitividad y el desarrollo económico y social. Solo así se puede alcanzar un desarrollo sustentable.” [36]

Es por ello que alcanzar la sustentabilidad en términos energéticos, dependerá de la capacidad de nuestra sociedad para cambiar sus hábitos de generación y consumo de energía para que cumplamos con la responsabilidad de heredar un planeta cuyo medio ambiente sea capaz de sostener a las generaciones futuras. Y es precisamente ahí donde tecnologías más limpias y eficientes para la generación de energía juegan un papel fundamental en el futuro de nuestro país.

## **2.2. Planteamiento del Problema**

La rápida degradación de los materiales en las MCFC’s, debido al efecto causado por las altas temperaturas empleadas y la atmósfera corrosiva, reducen considerablemente su desempeño y por ende su tiempo de vida útil, por lo que no se ha llegado a su comercialización, lo que hace necesario investigar métodos alternativos de protección a sus componentes [37].



## 2.3. Hipótesis

Utilizando materiales modificados con recubrimientos nanométricos de óxidos de titanio, adecuados para su uso como cátodo de celdas de carbonatos fundidos, se puede alargar la vida de la celda reduciendo la solubilidad del níquel sin sacrificar desempeño electroquímico, logrando así acercar a las MCFC's a su comercialización.

## 2.4. Objetivos

### 2.4.1. Objetivo general de la investigación

Esta investigación pretende modificar los materiales del cátodo y soporte electrolítico utilizados en celdas de carbonatos fundidos (MCFC) alimentadas por hidrógeno para examinar su desempeño con el fin de alargar el tiempo de vida de estos componentes, sin sacrificar el desempeño electroquímico.

### 2.4.2. Objetivos Específicos

- Preparar un cátodo de níquel recubierto con  $\text{TiO}_2$  en espesor de 50 y 300 nm por medio de la técnica de atomic layer deposition (ALD).
- Evaluar el desempeño electroquímico de los cátodos modificados en condiciones catódicas estándar para celdas MCFC usando como electrolito una mezcla eutéctica de  $(\text{Li}_{0.62}\text{-K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  a una temperatura constante de 650 °C.
- Determinar la solubilidad del níquel en la mezcla eutéctica de  $(\text{Li}_{0.62}\text{-K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  del cátodo estándar y los cátodos modificados por medio de la técnica de ICP-AES.
- Comparar el desempeño de los cátodos modificados contra el cátodo de níquel comercial.



- Estudiar los cambios morfológicos, de los cátodos modificados después de las pruebas electroquímicas por medio de DRX, MEB-EDS y XPS.
- Preparar una pasta de aluminato de litio apta para ser usada con la técnica de Tape Casting.
- Preparar el soporte del electrolito de aluminato de litio por la técnica de Tape Casting.
- Probar las características de resistencia mecánica y retención del electrolito.



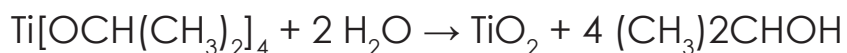
## **CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA**





### 3.1. Síntesis de cátodos modificados con $\text{TiO}_2$ .

Con el fin de producir capas homogéneas y de escala nanométrica, se empleó la técnica ALD, el precursor fue isopropóxido de titanio  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  y agua para llevar a cabo la reacción de depósito::



Esta reacción se lleva a cabo en la superficie del sustrato, en donde primero se pulsa el precursor liberando vapor de isopropóxido de titanio que llega a la cámara y reacciona con los grupos OH de la superficie del sustrato descomponiéndose parcialmente, luego, un pulso de nitrógeno remueve los sobrantes de la reacción inicial, posteriormente un pulso de vapor de agua es liberado y el agua al alcanzar la superficie del sustrato reacciona con el precursor que yace en él y finaliza la reacción depositando una monocapa de  $\text{TiO}_2$ .

El depósito se llevó a cabo sobre un sustrato de níquel poroso comercial, usado para la fabricación de estas celdas por la empresa Doosan Inc. Korea. Se recubrieron inicialmente 2 muestras, una de 50nm ( $\text{TiO}_2$ -1) y otra de 300 nm ( $\text{TiO}_2$ -2).

### 3.2. Evaluación del desempeño electroquímico de los cátodos modificados.

Los cátodos modificados  $\text{TiO}_2$ -1 y  $\text{TiO}_2$ -2 fueron utilizados en pruebas electroquímicas en una celda de prueba como la ilustrada en la Figura 21, misma que operó con una mezcla eutéctica (62-38) mol % de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  respectivamente, a una temperatura constante de 650 °C en



atmósfera catódica compuesta por una mezcla de aire y  $\text{CO}_2$  en proporción 70-30 vol % respectivamente, a una atmósfera de presión, con flujo total de 50 ml/min. Éste “baño” de carbonatos fue preparado para cada uno de los electrodos, usando crisoles nuevos para lograr buenas mediciones de solubilidad.

En las condiciones mencionadas, se realizaron pruebas electroquímicas empleando un equipo de medición AutoLab®, se utilizó un sistema de 3 electrodos, el de trabajo (muestra), el contra electrodo (alambre de oro) y el electrodo de referencia, que en este caso fue un electrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  fabricado en el laboratorio empleando un tubo de alúmina, un alambre de plata y una mezcla de carbonatos de litio y potasio en proporción  $(\text{Li}_{62}\text{-K}_{38})_2\text{CO}_3$  con la adición de 0.1 mol/Kg de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  y una membrana de alúmina en el extremo en contacto con el electrolito.

Las pruebas electroquímicas usadas fueron la de potencial de circuito abierto (OCP) durante 230 h para cada muestra con interrupciones de 1 a 1.5 h cada 10 h para realizar una prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), las condiciones de la impedancia fueron: frecuencias escaneadas de 0.1 a  $10^6$  Hz, con 11 puntos por década, y una amplitud de señal de 5 mV.

### **3.3. Evaluación de la solubilidad del níquel:**

Se llevó a cabo empleando la celda de prueba anteriormente descrita, tomando al final de la prueba electroquímica una muestra de carbonatos de aproximadamente 4 g, mismos que se molieron en mortero. De los carbonatos molidos se tomaron 2 g de polvo y se disolvieron en  $\text{HNO}_3$  al 3 % para después ser analizados por ICP-AES con el fin de determinar la cantidad de níquel disuelto durante la prueba de 230 h.



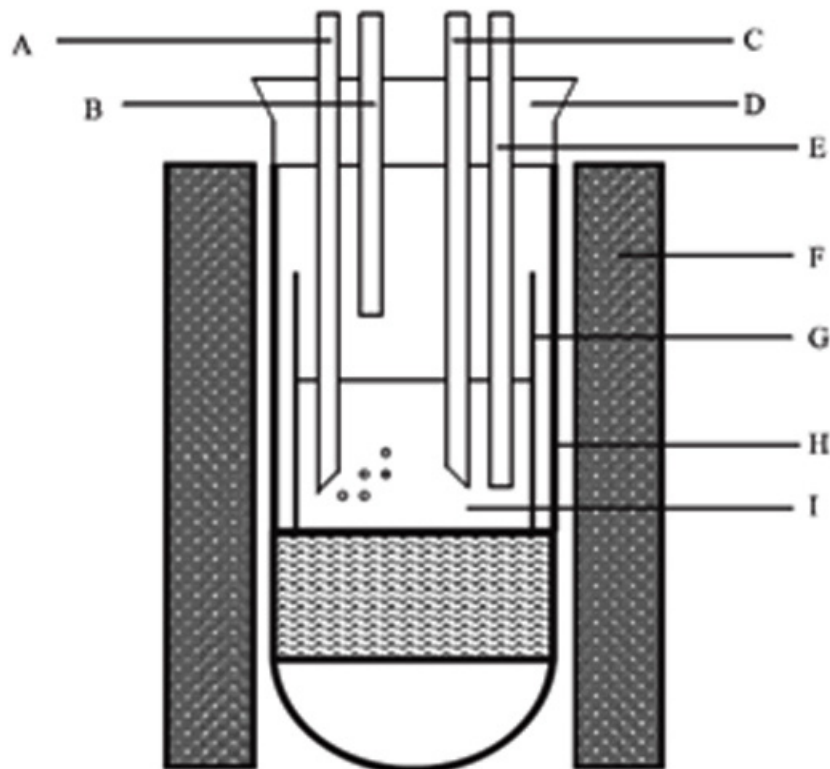


Figura 21: Representación esquemática de celda para prueba de solubilidad, (A) entrada de gas, (B) salida de gas, (C) pipeta de muestreo, (D) tapa hermética, (E) termocople cubierto con alúmina, (F) horno, (G) crisol de alúmina, (H) celda de alúmina, (I) electrolito.

### 3.4. Elaboración de pasta de $Al_2O_3$ y Tape-cast

El método de tape-cast reportado en la literatura [23]-[24], [38]-[42] es utilizado para la fabricación de los componentes de la celda MCFC como son el ánodo, cátodo y soporte electrolítico. La reproducción y perfeccionamiento de la técnica fue llevado a cabo en laboratorios del ININ como complemento a los estudios de materiales del cátodo realizados en la ENSCP, París, Francia teniendo como objetivo estudiar el comportamiento del electrolito y su soporte de aluminato de litio al ser sometido a cambios de temperatura. Por razones de tiempo e infraestructura esta parte del proyecto fue puesta en pausa hasta tener los medios necesarios para ser continuada, sin embargo existen algunos avances que mencionar al respecto.

El soporte del electrolito fabricado de aluminato de litio  $LiAlO_2$  por la técnica de tape-cast, tiene la función de retener los carbonatos fundidos en la celda por medio de la acción capilar de sus poros, el principal problema



que existe con este componente es que a lo largo del tiempo de vida de la celda, el efecto de la temperatura sobre el material es degenerativo ya que el tamaño medio de grano tiende a aumentar con el tiempo y por ende la porosidad del soporte disminuye, ocasionando una disminución en el contenido activo del electrolito y por consecuencia una disminución en la eficiencia de la celda.

Para estudiar este efecto se trabajó en la reproducción de la técnica de tape-casting, la cual consiste en la preparación de una pasta compuesta por plastificante, aglomerante, dispersante, surfactante y solvente, durante el proceso de preparación se incorpora a esta mezcla el  $\text{LiAlO}_2$  y se vierte luego en una mesa de tape-cast. La formulación empleada exitosamente en la preparación de 20 g de pasta fué la siguiente:

Componente	Función	(%)	Masa g	Densidad (g/ml)	Cantidad (ml)
$\text{LiAlO}_2$	Soporte	36.6	7.26	-----	-----
Etanol	Solvente	33	6.71	0.78939	8.5
Tolueno	Solvente	14.2	2.84	0.8669	2.46
Poli Vinil Butiral	Plastificante	9.1	1.82	-----	-----
Dibutyl Phtalato	Aglomerante	5.8	1.16	1.059	1.104
Zetasperse 2300	Dispersante	1.1	0.11	0.947	0.116
Surfinol DF-75	Surfactante	0.5	0.1	0.98	0.101
Total		100	20		

El proceso se realizó siguiendo los pasos como se ilustra en la Figura 22, se utilizó un molino de bolas del departamento de química del ININ [43], [44] para hacer la mezcla de los componentes con una proporción 1:1 de bolas y producto en una carcasa de nylamid para evitar contaminación de la muestra, el deaereado se llevó a cabo en baño de ultrasonido por 1h. Posteriormente el casting se realizó sobre una mesa de tape-cast de escala de laboratorio, consistente de una base de vidrio con 2 barras



de deslizamiento en donde corre la cabeza de casting, con ajuste vertical para determinar el espesor de la lámina a producir. En esta mesa de tape-cast se formaron láminas de 0.5 mm de espesor de las cuales se recortaron muestras circulares de 12 mm de diámetro con un sacabocados Figura 23.



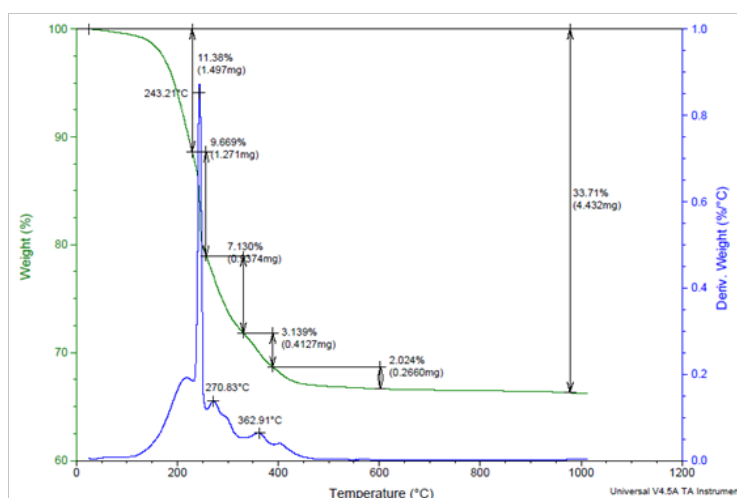
Figura 22. Diagrama de proceso de preparación de la pasta para tape-cast

Se realizó un análisis de TGA-DSC a las muestras para determinar las condiciones de secado y sinterizado Figura 24. Las muestras circulares fueron puestas a sinterizar por 8 h a una temperatura de 650 °C con pendiente de subida y bajada de 3 °C/min y atmósfera de aire.



Figura 23. Discos de aluminato de litio recortados de la película flexible resultado del tape-cast de la pasta utilizada.

Figura 24. Gráfica de pérdida de peso (verde) y diferencial de peso (azul) contra aumento de temperatura, resultado de la prueba de TGA-DSC para la pasta de aluminato de litio empleada para el tape-cast.







## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS**





#### **4.1. Artículo Enviado a Revista**

Los resultados del presente estudio se reportaron en un artículo escrito en colaboración con las personas involucradas del LECIME, Paris, Francia. El cual está en proceso de revisión en la revista internacional *The International Journal of Hydrogen Energy*, misma que cuenta con un factor de impacto a 5 años de 4.5.

El artículo se muestra a continuación.



4/27/13

Gmail - Submission Confirmation

De : ees.he.0.20c004.0252a39b@eesmail.elsevier.com [ees.he.0.20c004.0252a39b@eesmail.elsevier.com] de la part de Int. J. Hydrogen Energy [Hydrogenenergy@elsevier.com]  
Envoyé : mercredi 24 avril 2013 02:32  
À : cassir michel  
Objet : Submission Confirmation

Dear Prof. Michel Cassir,

We have received your article "ALD-processed TiO<sub>2</sub> protective layer for the MCFC state of the art cathode" for consideration for publication in International Journal of Hydrogen Energy.

Your manuscript will be given a reference number once an editor has been assigned.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <http://ees.elsevier.com/he/>
2. Enter these login details:  
Your username is: [michel-cassir@ens.chimie-paristech.fr](mailto:michel-cassir@ens.chimie-paristech.fr)  
If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/he/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/he/automail_query.asp)
3. Click [Author Login]  
This takes you to the Author Main Menu.
4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to this journal.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Kind regards,

Elsevier Editorial System  
International Journal of Hydrogen Energy

\*\*\*\*\*

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ui=2&ik=9e8c397775&view-pt&search=Inbox&th=13e397ae6ac9640>

1/1





## **ALD-processed TiO<sub>2</sub> protective layer for the MCFC state of the art cathode**

A. Meléndez-Ceballos<sup>1,4</sup>, S.M. Fernández-Valverde<sup>2</sup>, C. Barrera-Díaz<sup>3</sup>, V. Albin<sup>4</sup>, V. Lair<sup>4</sup>, A. Ringuedé<sup>4</sup>, M. Cassir<sup>4\*</sup>

*1 Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón Intersección Paseo Tollocan S/N, CP 50120, Toluca, Estado de México, México.*

*2 Depto. De Química, Gerencia de Ciencias Básicas, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P.18-1027, México D.F. C.P.11801, México.*

*3 Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, Km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.*

*4 Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie UMR 7575 CNRS, ENSCP Chimie-Paristech 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France*

### **Abstract**

One of the main issues for optimizing the molten carbonate fuel cell (MCFC) is the control of the corrosion and dissolution of the state of the art porous nickel oxide cathode. A protective coating constituted by more stable oxides seems to be the best solution. In this paper, very thin layers of TiO<sub>2</sub> (50 and 300 nm) are processed by a sequential CVD technique, Atomic Layer Deposition (ALD), which produces high quality, homogeneous and conformal layers. Structural, morphological and electrochemical behaviors of TiO<sub>2</sub>-coated samples are tested in a Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62-38 mol %) eutectic melt under a standard cathode atmosphere (CO<sub>2</sub>/air 30:70%). Ni solubility is determined by ICP-AES. The protective role of TiO<sub>2</sub> layers and the consequent decrease in Ni solubility have been clearly evidenced.



Key-words: MCFC, cathode, titanium oxide, coating, ALD, electrochemistry

## 1. Introduction

One of the main issues of the molten carbonate fuel cells (MCFC) operating at temperatures around 650°C, is the short lifetime of the cell components due to material degradation. Furthermore, the components of the fuel cell such as the anode, cathode, electrolyte matrix, current collectors and interconnectors which are exposed to corrosive environments are required to last up to 40,000 hours of operation for being feasible for commercial purposes [1]. The state-of-the-art MCFC cathode is constituted by porous Ni which is oxidized and lithiated *in situ* to form  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . This oxide tends to dissolve partially into the carbonate melt.  $\text{Ni}^{2+}$  diffuses to the anode where it can be reduced by hydrogen yielding metallic nickel, which causes a short circuit between the anode and cathode resulting in a MCFC stack failure [2,3]. In the last decade several approaches have been proposed to protect the MCFC's cathode [4-6]; however, it is still delicate to fully overcome the feasibility for commercial production. Titanium is resistant to corrosion due to the formation of a  $\text{TiO}_2$  passive layer on its surface at high temperature. Ti species have been studied under MCFC operation conditions and reported in previous papers [7-12]. Thermodynamic predictions of Ti species have been established for both cathode and anode conditions [11]. The electrochemical behavior of Ni-Ti alloys has been also investigated in molten Li/Na carbonate eutectic at 650 °C under the usual MCFC cathode conditions [8]. In view of these studies, titanium, titanium oxide and Ni-Ti alloys are promising candidate materials for MCFC cathode protection. In an earlier research,  $\text{TiO}_2$  has been tested as protective layer deposited by sputtering on porous nickel [6], the layers obtained by this technique were homogenous, and three different layers of titanium dioxide with thickness of 200, 600 & 800 nm were evaluated. Layers with thicknesses of 600 & 800 nm tend to inhibit the cathode performance. However, layer adhesion of titanium oxide onto porous nickel by this technique was poor producing a fast degradation of the oxide layer. Hong *et al.* have also analyzed the effect of  $\text{TiO}_2$  coatings realized by sol-gel on Ni powder [12]. These authors have found that the coated material



had an appropriate pore-size distribution and porosity and also allowed a significant decrease in nickel oxide solubility in Li/K carbonate eutectic by about 48 to 77%, according to the titania content; however, long term behavior and electrochemical properties have not been developed in this study. Thus, in order to increase long-term protection and layer adhesion of titania coatings, atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD), known as atomic layer deposition (ALD), was selected. It is a chemical gas phase deposition technique developed in Finland in the 1970's by T. Suntola [13]. In ALD, reactant gas pulses are separately introduced to the substrates to be coated. Growth is achieved through self-terminating surface reactions. Self-terminating means that only one monolayer of reactant gas species can be adsorbed to the surface during a pulse. The pulses containing reactant gases are separated by purging pulses where the ALD reactor is flushed with an inert gas. The purging pulses ensure that the reactant gas pulses do not mix. Mixing of the reactant gas pulses would lead to continuous growth and the accurate thickness control of the deposition process would be lost. By-products like detached ligands and excess reactants are also flushed away by the purging pulses. A complete set of reactant gas pulses and purging pulses needed to deposit a certain compound are referred to as a cycle. If deposition parameters have been chosen properly, the number of cycles rather than the concentration of the reactant species determines the film thickness [14]. An illustration of the deposition cycle is shown in Fig. 1. Therefore, the aim of this investigation was to test the performance of ALD-processed  $\text{TiO}_2$  on porous Nickel substrate as protective layer for MCFC cathode application by determining the electrochemical behavior, surface changes and nickel solubility in an electrolyte eutectic mixture of  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) under standard cathode atmosphere.

## 2. Experimental

### 2.1. $\text{TiO}_2$ layer deposition using ALD

A known deposition route was followed using halide-free and non-corrosive titanium alkoxides as precursors for  $\text{TiO}_2$  [15-16]. A thin layer of  $\text{TiO}_2$  was deposited on a commercial porous nickel substrate (produced by Doosan,



South-Korea) by means of ALD technique using a vertical flow type reactor (Picosun SUNALE™ R-series). Titanium isopropoxide,  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  (Sigma-Aldrich®) was used as precursor and distilled water as oxidizing agent. In order to prepare the  $\text{TiO}_2$  layer,  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  was introduced into the precursor chamber using the following conditions: pulse time 0.5 s, purge time 2 s,  $\text{N}_2$  line flow of  $150 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ . From the precursor chamber the reactant was introduced into the reactor by a  $\text{N}_2$  flow. The precursor was sublimated (at  $60^\circ\text{C}$ ) and the water was supplied at  $25^\circ\text{C}$ . The reactor temperature was kept at  $250^\circ\text{C}$  with a  $\text{N}_2$  flow of  $300 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ; the precursor pulse and purge was followed by water pulse and purge, this cycle was repeated until the desired thickness was reached. The growth rate of  $\text{TiO}_2$  layer over the porous nickel substrate was  $0.3 \text{ \AA}/\text{cycle}$ . Two different samples were processed with this technique: 167 cycles and 1000 cycles were used for layers of 50 and 300 nm, respectively. The samples were named  $\text{TiO}_2$ -1 and  $\text{TiO}_2$ -2 for the 50 and 300nm  $\text{TiO}_2$  coated Ni porous cathodes, respectively.

## 2.2. Electrolyte and cell

Lithium and Potassium carbonates, of high grade purity  $>98\%$  (Sigma-Aldrich®), were mixed in a proportion of 68-32mol%. The high-temperature electrochemical cell was a single-compartment crucible of dimensions  $70 \times 50 \text{ mm}^2$  contained in an alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactor of dimensions  $250 \times 60 \text{ mm}^2$  hermetically sealed by a stainless steel cover with a Viton O-ring. The whole electrochemical set-up was fully described in previous papers [17]. Temperature was controlled at a constant temperature of  $650^\circ\text{C}$  by means of a calibrated chromel/alumel thermocouple. The standard cathode atmosphere was a mixture of Air/ $\text{CO}_2$  (70/30 mol%) of high grade purity (Liquid Air®) at  $650^\circ\text{C}$  and a pressure of 1 atmosphere. For each  $\text{TiO}_2$ -coated sample, a carbonate melt was prepared and stabilized 24 h at  $650^\circ$ . After stabilizing the molten carbonate eutectic under the selected cathode atmosphere, samples were immersed in the melt and electrochemical measurements were performed for 230 h. After electrochemical tests, the samples were rinsed with deionized water to remove the carbonates, dried at  $100^\circ\text{C}$  in an oven and kept in small plastic boxes to prevent contamination before further analysis. The samples were then renamed as  $\text{TiO}_2$ -1A and  $\text{TiO}_2$ -2A.



### 2.3. Electrochemical measurements

The electrochemical experimental data was collected using a potentiostat/galvanostat (AutoLab® PGSTAT-302N with FRA module). Two electrochemical techniques were used: Electrochemical measurements of Open Circuit Potential (OCP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). A three-electrode system was used, the working electrode being a porous Ni foil (10 x 10 x 0.5 mm) covered by a protective layer of  $\text{TiO}_2$ , the counter electrode was a gold wire and the reference electrode a silver wire dipped into an  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-1}\text{mol kg}^{-1}$ ) saturated eutectic melt in an alumina tube sealed by a porous alumina membrane. The parameters used for impedance measurements are the following: scanning frequencies set from 0.1 to  $10^6$  Hz, with 11 points per decade, and signal amplitude of 5 mV. OCP data was collected continuously in regular intervals of time then were stopped to perform EIS measurements and restarted again, this procedure was performed from 0 to 230h.

### 2.4. Characterization

*Characterization of deposited  $\text{TiO}_2$  layer on porous Ni*

The  $\text{TiO}_2$  layer was characterized by X-ray diffraction and SEM-EDS. XRD was performed in a PANalytical X'pert pro from Anton Paar with Cu-K $\alpha$ 1 radiation ( $\lambda$  1.54056Å). The diffraction pattern was obtained scanning between 20 and 80° by steps of 0.02 ( $2\theta^\circ$ ) with a fixed counting time of 2.3 s and sample rotation of 3rpm. Once the data was obtained, Scherrer analysis calculation was used to obtain the average crystal size of the deposited layer. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) were performed with a ZEISS® Ultra 55 microscope on  $\text{TiO}_2$ -coated substrates to evaluate the surface, the morphology and to measure the layer thickness. The conditions used were 7 kV, and using magnifications of 5000, 500000 and 250000 X.

The X-ray photoelectron spectra were recorded using a Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer with a monochromator Al K $\alpha$  X-ray ( $h\nu=1486.61$  eV) for sample excitation. An argon ion beam was used



to prevent samples surface charging. The spectrometer energy calibration was obtained using Au 4f 7/2 and Cu 2p 3/2 photoelectron lines. The position of the adventitious carbon C 1s peak at 284.6 eV was used as an internal reference in each sample to determine the binding energies with an accuracy of  $\pm 0.1$  eV. The residual pressure in the analysis chamber was maintained below  $1 \times 10^{-8}$  Torr. during data acquisition. The survey spectrum of TiO<sub>2</sub>-1A and TiO<sub>2</sub>-2A were obtained between 0 and 1000 eV. The spectra were collected and analyzed with Advantage 4.0 software.

### *Cathode characterization after the electrochemical experiments*

After the electrochemical experiments the coated cathodes were characterized using the same diffractometer and SEM with the same experimental parameters. Only the chemical analysis by EDS mapping was performed for both samples in a Phillips XL-30 microscope coupled to an EDAX microprobe.

## **2.5. Cathode solubility**

The solubility of bare porous nickel and TiO<sub>2</sub>-coated nickel (thickness of 50 and 300 nm, respectively) was measured individually using three different (Li<sub>62</sub>-K<sub>38</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> melts. Small amounts of carbonates (about 0.4 g) were withdrawn randomly three times from the molten carbonate bulk at the end of the electrochemical characterizations, which corresponds to 230 h. After solidification, each sample was hand-milled and 2g of carbonate powder were dissolved in 10ml of HNO<sub>3</sub> 3%. Both nickel and titanium contents were determined by ICP-AES (ICAP 6000 Series from Thermo Fisher Scientific). The calibration was performed for each separate element using Aldrich atomic absorption standard solutions, dissolved in HNO<sub>3</sub> 3%.

## **3. Results and Discussion.**

### **3.1. Material Characterization before tests.**

The diffraction patterns of porous Ni covered by TiO<sub>2</sub>-1 and TiO<sub>2</sub>-2 layers before immersion in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> are shown in Figs 2. Apart of the



peaks corresponding to the nickel substrate, in both cases the other peaks can be indexed using the ICDD pattern file 01-078-2486 and correspond to titanium dioxide in the anatase phase. The values of the average crystal size, determined by the Scherrer equation, are 46. and 59.6 nm for  $\text{TiO}_2$ -1 and  $\text{TiO}_2$ -2, respectively. It is relevant to note a remarkable feature concerning these ALD-processed thin layers which are crystalline as-deposited at 250°C without the need of high-temperature annealing treatments. SEM micrographs of  $\text{TiO}_2$ -1 and  $\text{TiO}_2$ -2 coated samples are shown in Figs 3 and 4, respectively. In both cases, a dense and homogenous layer covers all the substrate uniformly. Layer thicknesses, as measured from Fig. 3e) and Fig. 4e), are  $50 \pm 10$  and  $300 \pm 12$  nm, respectively, which confirms the calculated deposition thickness according to ALD conditions. EDS analyses only show the dispersive X-ray energies of titanium (Ka 4.508eV, La 0.452 eV), nickel (Ka 7.471 eV, La 0.851 eV) and oxygen (Ka 0.525 eV), confirming the presence of  $\text{TiO}_2$  with the corresponding atomic ratios.

### **3.2. Material characterization after immersion and electrochemical Tests.**

Both coated cathodes were tested in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) eutectic mixture for 230 h. Fig. 5 shows the diffractogram of  $\text{TiO}_2$ -2A. The peaks at  $2\theta^\circ$ : 35.9, 43.58, 43.71 and 63.39 correspond to the ICDD pattern file 00-033-0831 of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , which is in agreement with the thermodynamic stability of this lithiated oxide and to previous experimental studies [10, 11]. In the case of  $\text{TiO}_2$ -1A diffractogram shown in Fig. 6, there is no evidence of a  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  phase, which is most probably due to the small amount of  $\text{TiO}_2$  available at the surface. Whereas, the peaks relative to NiO are shifted from the ICDD pattern file 00-004-0835 with an average of  $0.065 \pm 0.02$  in  $2\theta^\circ$ , which matches better with ICDD file 01-081-0095 of  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.602}$ . This shift may indicate the incorporation of Li into NiO lattice. Other peaks marked ( $\square$ ) can be observed at  $2\theta^\circ$ : 35.43, 42.87 and 62.83, detail 2 in Fig. 6. These peaks belong to a cubic phase Li-Ti-O close to the ICDD pattern file 01-072-0427 of  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$  and ICDD file 01-072-0426 of  $\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ , which could indicate the existence of a Li-Ti-O phase with different stoichiometry in which Ni could be integrated into the Li-Ti-O phase lattice. Some of the peaks marked with (?) have not been clearly identified; however, they seem to



have a cubic crystal structure similar to the referenced NiO but with a phase shift in  $2\theta^\circ$  of  $-1.90 \pm 0.18$ , which is interesting because this shift can be produced by Li and Ti integration into the NiO matrix forming a Li-Ti-Ni-O phase.

After, immersion and electrochemical tests, SEM micrographs of  $\text{TiO}_2$ -1A (Figs 3b), 3d) and 3f) and  $\text{TiO}_2$ -2A Figs 4b), 4d) and 4f) show a surface transformation where mainly rhombohedral crystals are present, cubic and orthorhombic crystals being also visible but in less proportion on the surface.  $\text{TiO}_2$ -1A does not show the presence of the initial  $\text{TiO}_2$  layer, instead nickel seems fully oxidized. EDS analysis of  $\text{TiO}_2$ -1A shows a composition of NiO, with Li and Ti integrated into the lattice, corresponding more likely to a  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{NiO}_{1.98 \pm 0.02}$  phase with values  $x \leq 0.5$  and  $y \leq 0.11$ ; it is also probable to find a second phase of  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{NiO}_{1.65 \pm 0.02}$  with values  $x \leq 0.5$  and  $y \leq 0.14$  even do the precise lattice parameters are unknown a cubic or rhombohedral crystal structures are possible since NiO can take those forms. Fig. 3d) and 3f) show the surface morphology with cubic and rhombohedral crystals. Fig. 7 shows the EDS mapping of dispersed Ti on the surface of NiO for  $\text{TiO}_2$ -1A, this result confirms the incorporation of Ti into the NiO lattice.

The chemical composition of  $\text{TiO}_2$ -2A obtained by EDS also shows the formation of a mixed Li-Ti-Ni-O phase apart of the well identified  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . The proposed stoichiometry for the mixed phase is  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{NiO}_{3.59 \pm 0.06}$  where  $x \leq 0.5$  and  $y \leq 0.36$  with crystal structure also similar to NiO. In Fig. 4d), corresponding to  $\text{TiO}_2$ -2A, a new layer is clearly visible with an average size of 520 nm instead of the  $\text{TiO}_2$  initial layer of 300 nm. The effectiveness of  $\text{TiO}_2$  layer as cathode protection seems to be confirmed by the thickness increase most probably due to the presence of nickel inside the new layer formed by rhombohedral and orthorhombic crystals. The distribution of the crystals on the modified surface is shown in Fig. 4f). Fig. 8 shows the EDS mapping of Ti, Ni and O on the surface of  $\text{TiO}_2$ -2A. Also in this case a well-distributed mixed phase is likely. It was not our purpose to deepen this analysis, but obviously complementary analyses are required to determine exactly the mixed Li-Ni-Ti-O compound.

The survey of  $\text{TiO}_2$ -1A and  $\text{TiO}_2$ -2A sample are shown in Fig. 9, the spectra were normalized to make their comparison. Ti 2p, 3s, 3p and Ni 2p, Ni 3s





binding energies were detected. The peak intensity of titanium is higher in the TiO<sub>2</sub>-2A sample than in the TiO<sub>2</sub>-1A sample. After argon sputtering about 5 Å the survey spectra reveals the same composition for titanium nickel and oxygen for both samples.

An amplification of titanium peaks for both spectra are present in Fig 10 showing the differences between binding energy (BE). Ti 2p3/2 BE is lower for titanium in the TiO<sub>2</sub>-1A sample than in the TiO<sub>2</sub> sample suggesting the presence of titanium in lower oxidation state than Ti (IV) used during ALD deposition. The peak of oxygen are different in both cases, the TiO<sub>2</sub>-1A peak has a lower intensity and FWHM than that of TiO<sub>2</sub>-2, showing the difference in oxidation states present in this latter. Finally the Ni has almost the same XPS spectra for both samples.

### 3.3. Electrochemical behavior

#### 3.3.1. Chronopotentiometric data

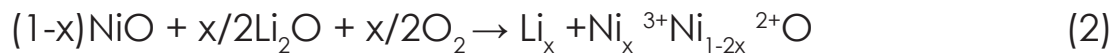
Fig. 11 shows the OCP evolution all over 230 h of immersion of the bare porous nickel cathode in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62-38 mol %) at 650°C. Porous nickel OCP behavior, investigated previously by different authors, among which Yazici et al. and Antolini [2,18], can be attributed to in situ Ni oxidation followed by NiO lithiation process on the nickel porous surface. The three plateaux observed in Fig. 11 are related to the modification of the porous Ni electrode into Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O, in a progressive way. The first plateau-like tendency from 0 to 98 h is ascribed to in-situ oxidation of metallic nickel:



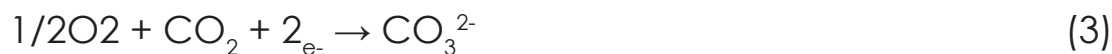
After the first potential jump, between 98 and 169 h, a second plateau is reached at a potential around -0.4 V/(Ag/Ag+). This plateau corresponds to the in situ lithiation of NiO, which is associated to an increase in the nickel valence from Ni(II) to Ni(III), as reported by Nishina et al. from



XPS measurements [19]. The incorporation of lithium into the NiO lattice seems to follow this reaction [20, 21]:



The general formula commonly used for lithiated nickel oxide is  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . In the cathode environment, the equilibrium lithium content in NiO, estimated by nuclear microprobe, is roughly 0,2 atm% of lithium [22]. After 182 h, the lithiation process is completed and the third plateau at -0.03 V/Ag/Ag+) corresponds to an equilibrium potential between  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and carbonates. At this stage, the electrode works as a stable cathode for oxygen reduction:



With respect to the bare porous Ni cathode, the  $\text{TiO}_2$ -coated Ni can have different effects. First of all,  $\text{TiO}_2$  can be oxidized spontaneously into lithium titanate:



Secondly, the coated oxide can inhibit or delay the oxidation and lithiation of Ni. Finally, as seen in the structural part of our study, an intimate interaction between the substrate and the coating is likely to occur. The first plateau corresponding roughly to Ni oxidation combined to that of  $\text{TiO}_2$  is somehow similar to that of porous Ni before 98 h, even though there are differences probably attributed to the change in the cathode/electrolyte interface. After 98 h, the same plateau still remains for both  $\text{TiO}_2$ -1A and  $\text{TiO}_2$ -2A samples and the potential jump occurs at around 150 h. The second plateau is still observed up to 230 h, showing that the equilibrium between the Ni cathode and the melt is longer to establish. It can be noted that the plateau in the case of  $\text{TiO}_2$ -1A has a higher potential than in the case of  $\text{TiO}_2$ -2A, which shows that the thicker is the protective layer, the more difficult it is to reach the final potential relative to oxygen reduction. These observations are in agreement with a similar study realized with sputter-deposited  $\text{TiO}_2$  in contact with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [7].



### 3.3.2. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis.

Impedance diagrams were registered each 10 h from 0 to 230 h. Fig. 12 shows a typical Nyquist plot of impedance diagram taken for  $\text{TiO}_2$ -1,  $\text{TiO}_2$ -2 and porous nickel. EC-Lab 10 software was used to fit the data considering the simple equivalent electrical circuit composed of a resistance in series with two circuits associating a resistance and a constant phase element in parallel. In Fig. 13 is reported the electrolyte resistance as a function of time, while the electrode total contribution variations are depicted in Fig. 14. Analyzing the impedance diagrams, the  $\text{TiO}_2$ -coated Ni largely decreases the total resistance of the system. Moreover, the thicker is the coating the lower is the resistance: at 10-2 Hz for instance,  $R(\text{TiO}_2\text{-1A}) = 0.7 \Omega$  and  $R(\text{TiO}_2\text{-2A}) = 1.2 \Omega$ , which is almost 6 times lower than the system resistance based on uncovered porous Ni. A focus on the highest frequencies used in these diagrams allowed us measuring the electrolyte resistance. Its variations are reported in Fig. 13 as a function of immersion time, for the three samples used as working electrodes. These electrolyte values evolve during the immersion duration. Three main zones can be distinguished for porous nickel as well as for  $\text{TiO}_2$ -1A, and mainly 2 for  $\text{TiO}_2$ -2A. These zones and the corresponding electrolyte resistance values are summarized in Table 1. The different values of electrolyte resistance, obtained in strictly the same conditions, are surely caused by the variation of the working electrode surface value. The initial geometrical surface is the same whatever the sample considered. Nevertheless, two of them are  $\text{TiO}_2$ -coated. Thus, the specific surface area, and as a direct consequence the electrochemically active surface area are modified from a sample to another. Electrolyte resistance decrease is a result of an increase in the surface, which means that the 300 nm deposit presents a largely higher specific surface area than the others. After 180 hours of immersion, the electrolyte resistance is lower when using  $\text{TiO}_2$ -1A 50, which could indicate a less effective modification of the phase and the film, and thus of the surface area.

Considering the total resistance, most of the differences are observed after 150-170 h of immersion, whatever the sample. Before this duration, the most resistive is the porous nickel electrode, while the titanium oxide coatings largely decrease the system losses. After 170 h, the porous Ni elec-



trode has already reached an equilibrium state and the global resistance progressively decreases, whereas, the coated samples follow a different trend. For both  $\text{TiO}_2$ -coated electrodes the resistance increases dramatically at around 140-150 h before reaching a kind of plateau. It is obvious that after 230 h, the coated samples are still far from equilibrium.

### 3.4. Solubility Test

Ni and titanium solubility measurements are gathered in Table 2 and compared when available with some literature data [12, 24, 25]. The solubility of porous nickel in our conditions is slightly lower than the values found in the literature, which is most probably due to the gaseous atmosphere used, with less  $\text{CO}_2$  ratio in our case. The effect of the coating layer is clear: whatever the thickness of the coating, the solubility decreases of about 50%; however, the higher value for 300 nm thickness is likely to be due to the presence of nickel oxide grains detached mechanically in the molten carbonate melt. It is also worthy to note that the solubility of titanium is always extremely low which supports the idea of using  $\text{TiO}_2$  as a protective coating, even though we proved that the final surface material is a mixed Li-Ni-Ti-O compound.

## 4. Conclusions

This paper not only confirms the promising features of titanium-based materials for optimizing the operation of MCFC devices, which has been previously developed in a few papers, but also gives a good scientific background for the integration of  $\text{TiO}_2$  as an ultrathin coating for the protection of the state of the art cathode. The use of a high-quality technique such as ALD, which scalability is already proven in electronic or electroluminescence industries, allowed processing  $\text{TiO}_2$ -coatings, crystalline as deposited at  $250^\circ\text{C}$  without any further annealing process. These coatings are spontaneously transformed when immersed during 230 h in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  in lithium titanate, which is thermodynamically stable in this melt. A gradual evolution of the coating in a mixed Li-Ni-Ti-O structure is evidenced by a combination of XRD, EDS and XPS analyses, obtaining possibly structures, such as  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{NiO}_{1.98}$  and  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{NiO}_{1.65}$ . The in situ electrochemical behavior is



affected by these coatings because of the complexity of the oxidation/lithiation processes, added to the interdiffusion of elements between the substrate and the protective layer.

OCP time-evolution showed similar tendencies with or without coatings in the first 100 h. afterwards, it was found that reaching a stable  $\text{TiO}_2$ -coated cathode for oxygen reduction is a slower process than that with a bare porous nickel. However, this evolution combining a lithiation/interdiffusion process is likely to produce a stable mixed NiO-based cathode. Impedance spectroscopy allowed following the time-evolution of the electrolyte resistance and the global system resistance. It can be deduced that the  $\text{TiO}_2$ -coating is favorable to the whole reduction process but the tendency is reversed after 150 h of immersion. Longer immersion times would be necessary to analyze more precisely the evolution of the coated samples. In any case, all these results show the feasibility of such high-quality coatings enriched progressively by nickel diffusion to form a stable compound, which protects the porous nickel substrate and decreases significantly nickel solubility. Furthermore, titanium solubility is extremely low in molten carbonates and this is a key aspect to integrate it in MCFC devices.

## References

- [1] Bischoff M. Molten carbonate fuel cells: A high temperature fuel cell on the edge of commercialization. *J. Power Sources* 2006;160:842–45.
- [2] Yazici M, Selman J. Dissolution of partially immersed nickel during in situ oxidation in molten carbonate: cyclic, stripping and square wave voltammetry measurements. *J. Electroanal. Chem.* 1998,457:89–97.
- [3] Orfield M.L., Shores D.A. Solubility of NiO in Molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  at  $910^\circ\text{C}$ . *J. Electrochem. Soc.* 1988; 135:1662–68.
- [4] Antolini E. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Applied Energy* 2011;88:4274–93.



[5] Kulkarni A, Giddey S. Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells. *J. Solid State Electrochem.* 2012;16:3123–46.

[6] Mendoza L, Albin V, Cassir M, Galtayries A. Electrochemical deposition of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin layers in order to protect the nickel-based molten carbonate fuel cell cathode. *J. Electroanal. Chem.* 2003;548:95–107.

[7] Albin V, Mendoza L, Gourba A, Ringuedé A, Billard A, Briois P, M. Cassir M. Morphological, structural and electrochemical analysis of sputter-deposited ceria and titania coatings for MCFC application. *J. Power Sources* 2006;160:821–26.

[8] Belhomme C, Gourba E, Cassir M, Tess C. Chemical and electrochemical behaviour of Ni–Ti in the cathodic conditions used in molten carbonate fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* 2001;503:69–77.

[9] Chauvaut V, Cassir M. Behaviour of titanium species in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  in the anodic conditions used in molten carbonate fuel cells. II. Electrochemical intercalation of  $\text{Li}^+$  in  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  at 600 and 650°C. *J. Electroanal. Chem.* 1999;474:9–15.

[10] Chauvaut V, Duval E, Malinowska B, Cassir M. XPS study of titanium species exposed to molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  in the anodic conditions used in molten carbonate fuel cells. *J. Mater. Sci.* 1999;34:2015–22.

[11] Chauvaut V, Cassir M, Denos Y. Behavior of titanium species in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  under anodic and cathodic conditions. I - Thermodynamic predictions at 550–750°C. *Electrochim. Acta* 1998;43:1991–2003.

[12] Hong M Z, Lee H S, Kim M H, Park E J, Ha H W, Kim K.  $\text{TiO}_2$ -coated Ni powder as a new cathode material for molten carbonate fuel cells. *J Power Sources* 2006;156:158–65.

[13] Haukka S, Kytökivi A, Lakomaa E.-L, Lehtovirta U, Lindblad M, Lujala V, Suntola T. The utilization of saturated gas-solid reactions in the preparation of heterogeneous catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995;91:957–66.



- [14] Leskela M, Ritala M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films* 2002;409:138–46.
- [15] Ritala M, Leskelä M, Niinistö L, Haussalo P. Titanium isopropoxide as a Precursor in Atomic layer Epitaxy of titanium dioxide thin films. *Chem. Mater.* 1993;5:1174–81.
- [16] Aarik J, Aidla A, Uustare T, Ritala M, Leskelä M. Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process. *Appl. Surf. Sci.* 2000;161:385–95.
- [17] Malinowska B, Cassir M, Delcorso F, Devynck J. Thermodynamic and electrochemical behavior of nickel in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$  modified by addition of calcium carbonate. *J. Electroanal. Chem.* 1995;389:21–9.
- [18] Antolini E. Behaviour of Ni, NiO and  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  in molten alkali carbonates. *J. Mat. Sci.* 2000;35:1501–05.
- [19] Nishina T, Takizawa K, Uchida I. Electrochemical characterization of in situ NiO formation in a molten carbonate. *J. Electroanal. Chem.* 1989;263:87–96
- [20] Minh N Q, Technological status of nickel oxide cathodes in molten carbonate fuel cells - A review. *J. Power Sources* 1988;24;1-19."
- [21] Oliver P M, Parker S C, Wackrodt W C, Modelling Simul. *Mater. Sci. Eng.* 1 (1993) 755.
- [22] Cassir M, Belhomme C, Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell. *Plasma & Ions* 1999;1;3-15."
- [23] Belhomme C, Cassir M, Tessier C, Berthoumieux E. Lithium depth profile in NiO molten carbonate fuel cell cathode by nuclear microprobe. *Electrochem. & Solid-State Lett.* 2000;3;216-219.



[24] Scaccia S. Investigation on NiO solubility in binary and ternary molten alkali metal carbonates containing additives. *J. Mol. Liquids*. 2005;116;67-71.

[25] Brenscheidt T, Nitschké F, Söllner O, Wendt H. Molten carbonate fuel cell research II. Comparing the solubility and the in-cell mobility of the nickel oxide cathode material in lithium/potassium and lithium/sodium carbonate melts. *Electrochim. Acta* 2001;46;783-797.





Table 1- Electrolyte resistance and corresponding time zones according to Fig. 12.

	Zone I		Zone II	Zone III	
	Time limits	R( $\Omega$ )	Time limits	Time limits	R( $\Omega$ )
Porous Ni	0-60 h	0.12	65-145 h	150-240 h	0.37
TiO <sub>2</sub> -1A	0-90 h	0.15	95-155 h	160-240 h	0.25
TiO <sub>2</sub> -2A	0-180 h	0.02	-----	180-240 h	0.35

Table 2- Solubility of nickel and titanium in pure nickel and TiO<sub>2</sub>-coated nickel (wt ppm). Comparison with the literature.

Samples	Ni	TiO <sub>2</sub> -coated Ni 2.5 <sup>a</sup> or 5 <sup>b</sup> mol%	TiO <sub>2</sub> -coated Ni (50 nm)	TiO <sub>2</sub> -coated Ni (150 nm)	TiO <sub>2</sub> -coated Ni (300 nm)
Ni	15 18.1 <sup>a</sup> [12] 17.9 <sup>a</sup> [24] 16.8 <sup>a</sup> [25]	17.8 <sup>a*</sup> [12] 6.8 <sup>b*</sup> [12]	8.2	6.5	11.1
Ti			1.3	1.2	< 1

<sup>a</sup>P<sub>O<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 0.33/0.67 (bar/bar)

Figure 1-ALD cycle for 1 precursor and water as oxidizing agent.

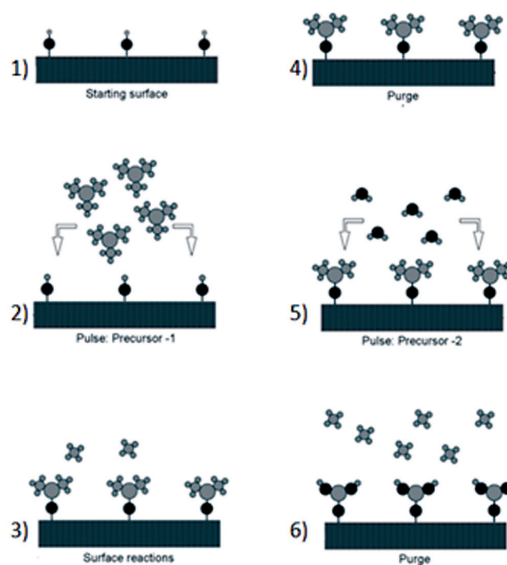




Figure 2- XRD pattern of  $\text{TiO}_2$ -1 and  $\text{TiO}_2$ -2 before immersion in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) at  $650^\circ\text{C}$  during 230 h.

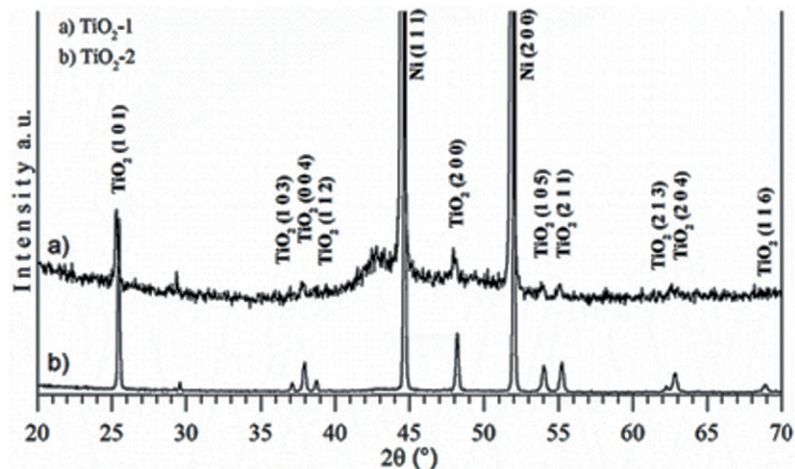


Figure 3- Porous Ni cathode covered by an ALD processed  $\text{TiO}_2$  layer of 50 nm before (a,c,e) and after 230 h of immersion in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) at  $650^\circ\text{C}$  (b,d,f); magnification (a,b) 5,000 X, (c) 50,000 X, (d) 100,000 X (f) 250,000 X, (e) 300,000 X.

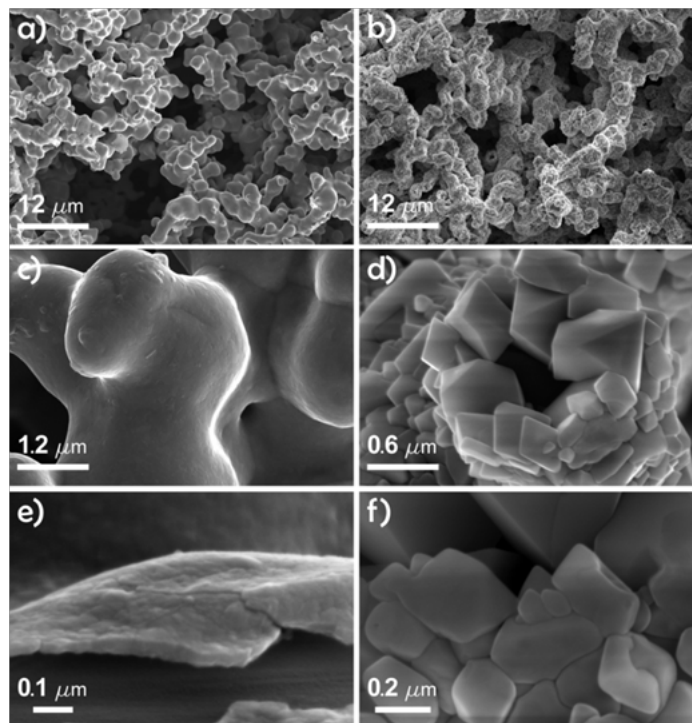




Figure 4- Porous Ni electrode covered by an ALD processed  $\text{TiO}_2$  layer of 300 nm before (a,c,e) and after 230 h of immersion in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) at  $650^\circ\text{C}$  (b,d,f); magnification:(a,b) 5,000 X, (c,d, f) 50,000 X, (e) 150,000 X.

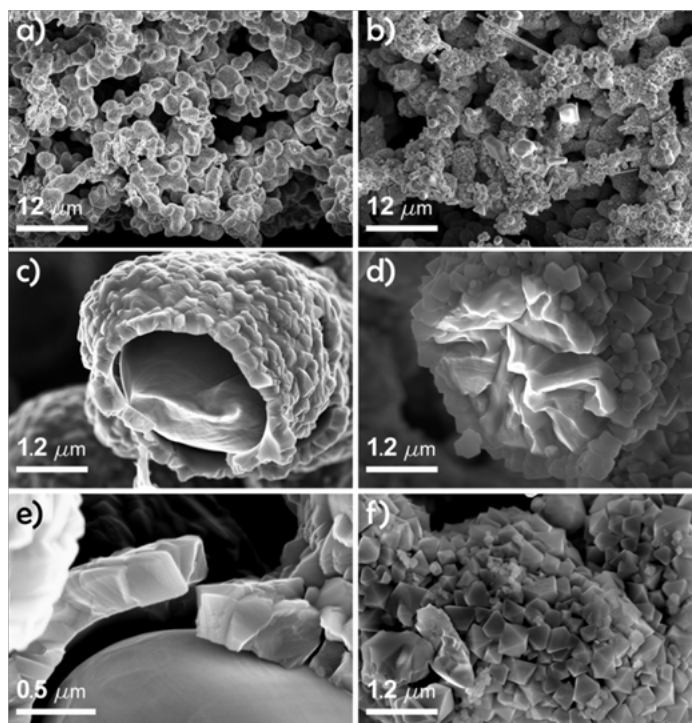


Figure 5-XRD pattern of  $\text{TiO}_2\text{-2A}$  after immersion in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) at  $650^\circ\text{C}$  during 230 h.

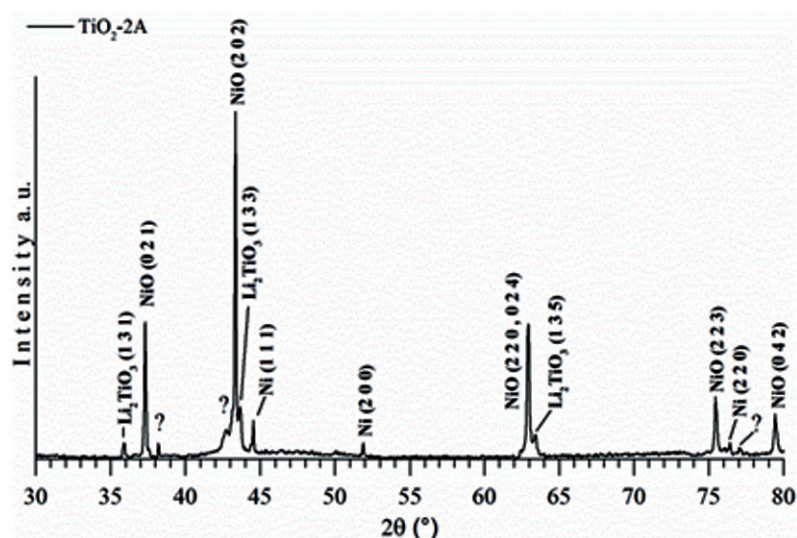




Figure 6-XRD pattern of TiO<sub>2</sub>-1A after immersion in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62-38 mol %) at 650°C during 230 h.

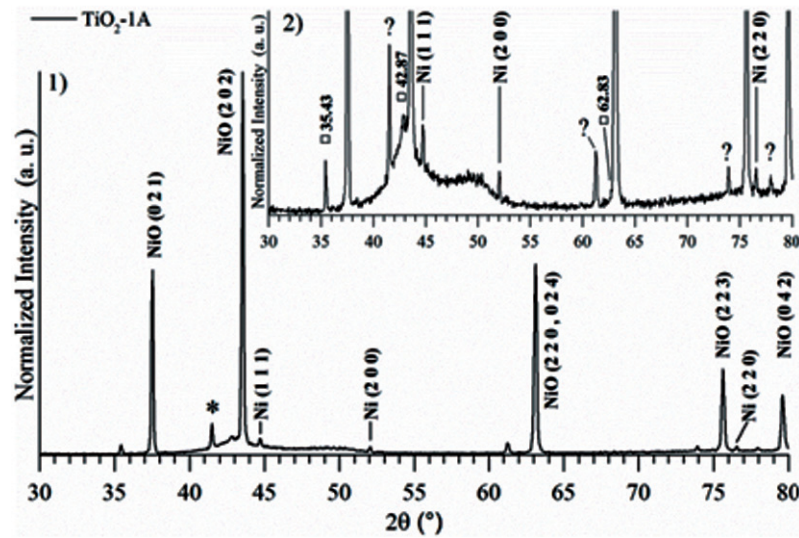


Figure 7- EDS mapping of TiO<sub>2</sub>-1A, after immersion in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62-38 mol %) at 650°C during 230 h. Magnification of 25,000 X.

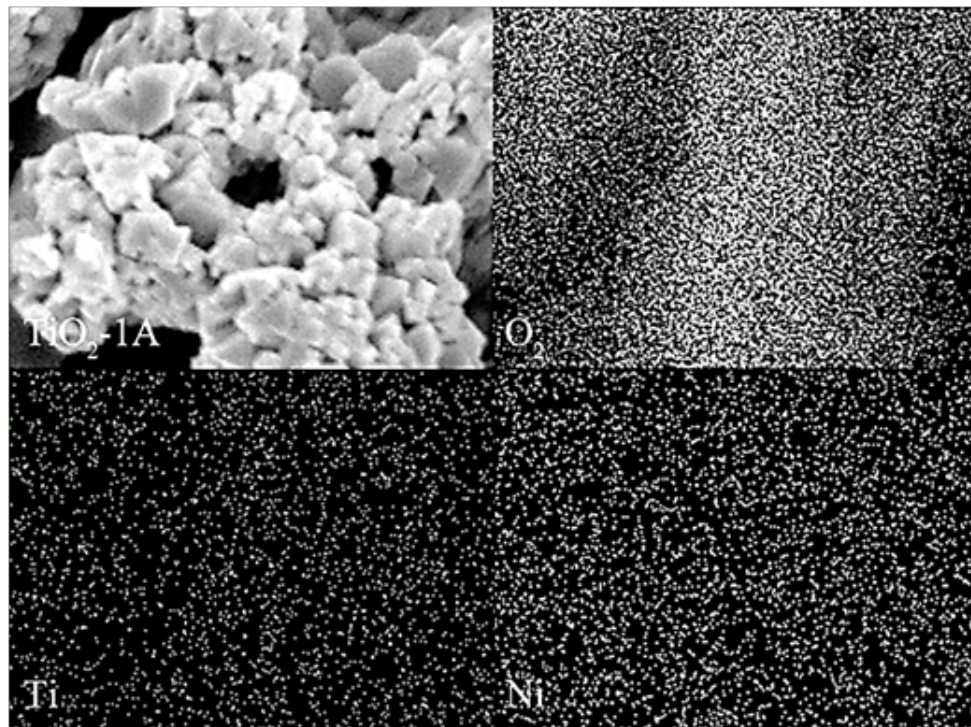




Figure 8- EDS mapping of  $\text{TiO}_2$ -2A, after immersion in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) at  $650^\circ\text{C}$  during 230 h. Magnification of 25,000 X.

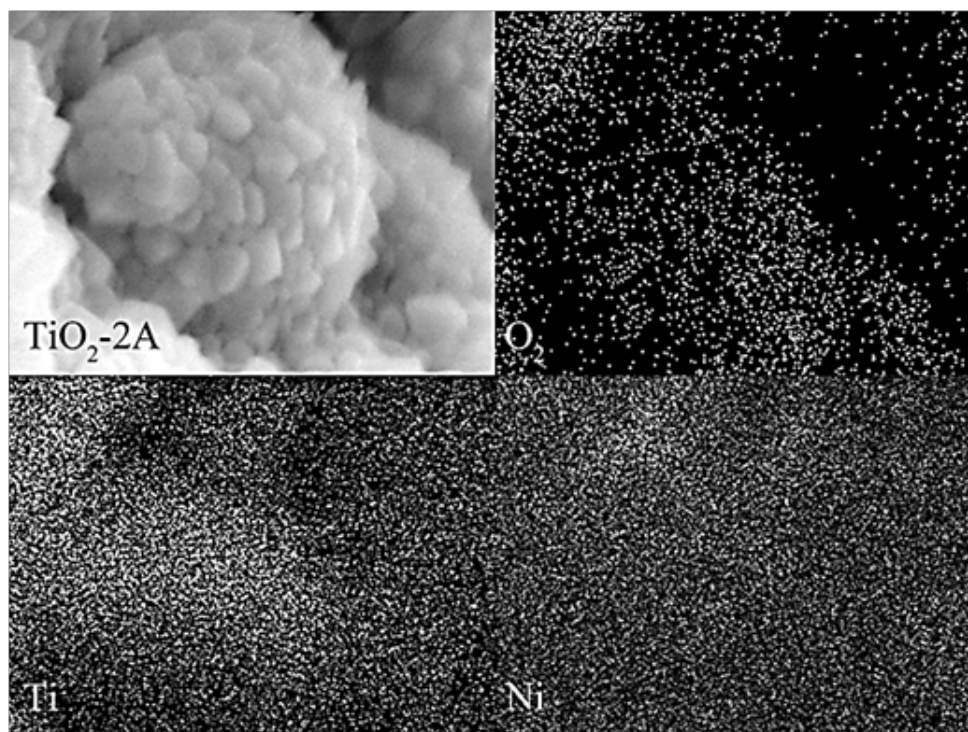


Figure 9- XPS Survey of  $\text{TiO}_2$ -1A and  $\text{TiO}_2$ -2A after immersion in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) at  $650^\circ\text{C}$  during 230 h.

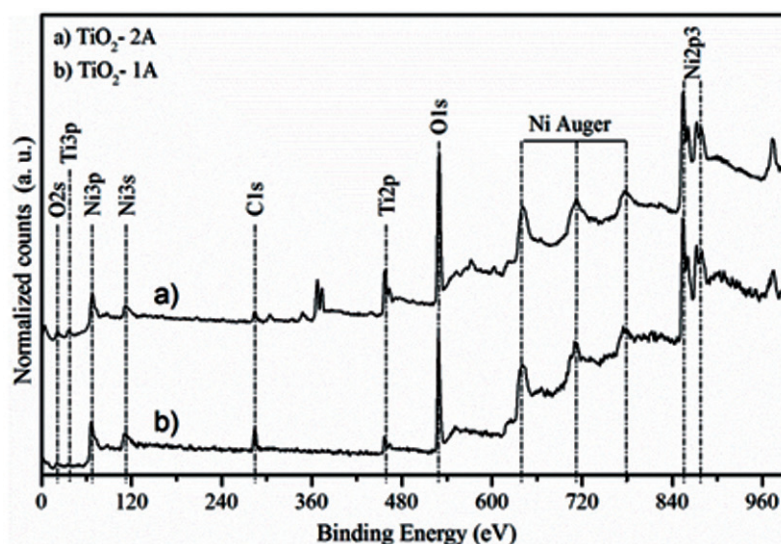




Figure 10- Amplification of Ti, O and Ni peaks of survey in Fig. 10

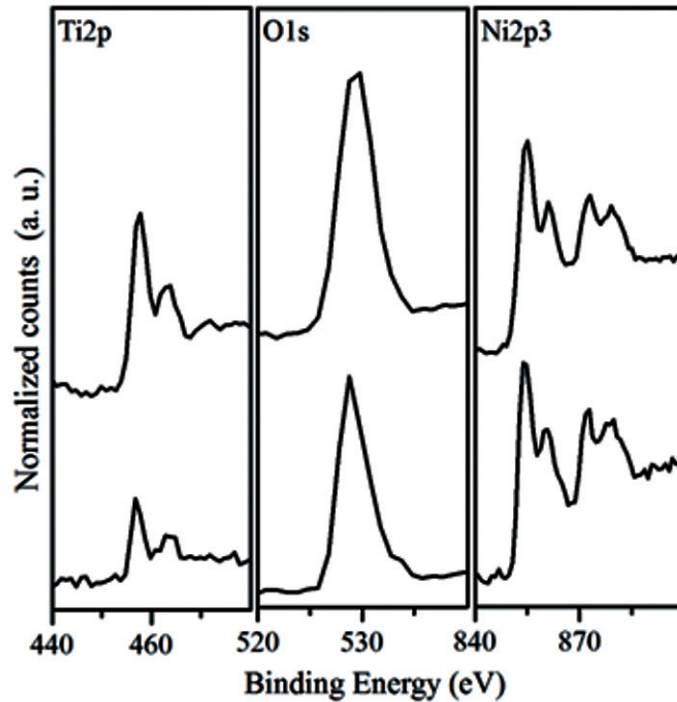


Figure 11- OCP evolution over time of immersion in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) at  $650^\circ\text{C}$  during 230 h. a) porous Ni, b)  $\text{TiO}_2\text{-1 A}$  (50 nm), c)  $\text{TiO}_2\text{-2A}$  (300 nm).

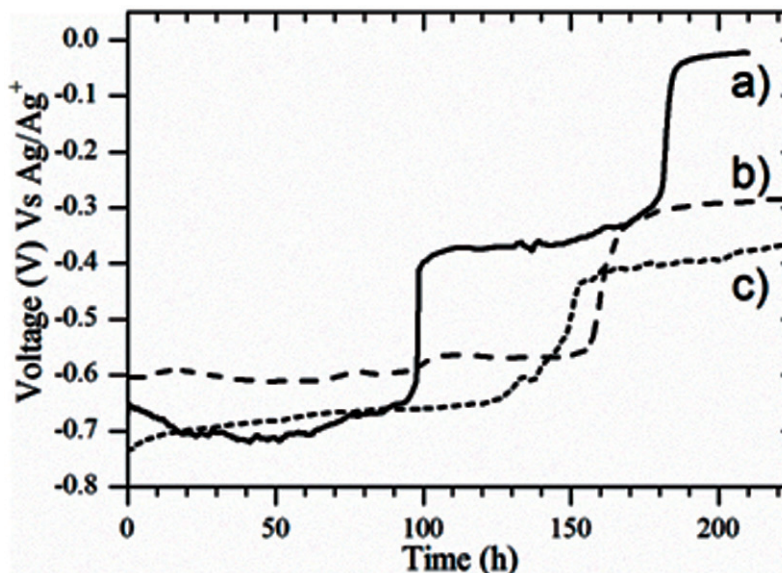




Figure 12- Nyquist impedance diagrams of: porous Ni (☆), TiO<sub>2</sub>-1A (50nm) (□), TiO<sub>2</sub>-2A 300nm (Δ), as prepared.

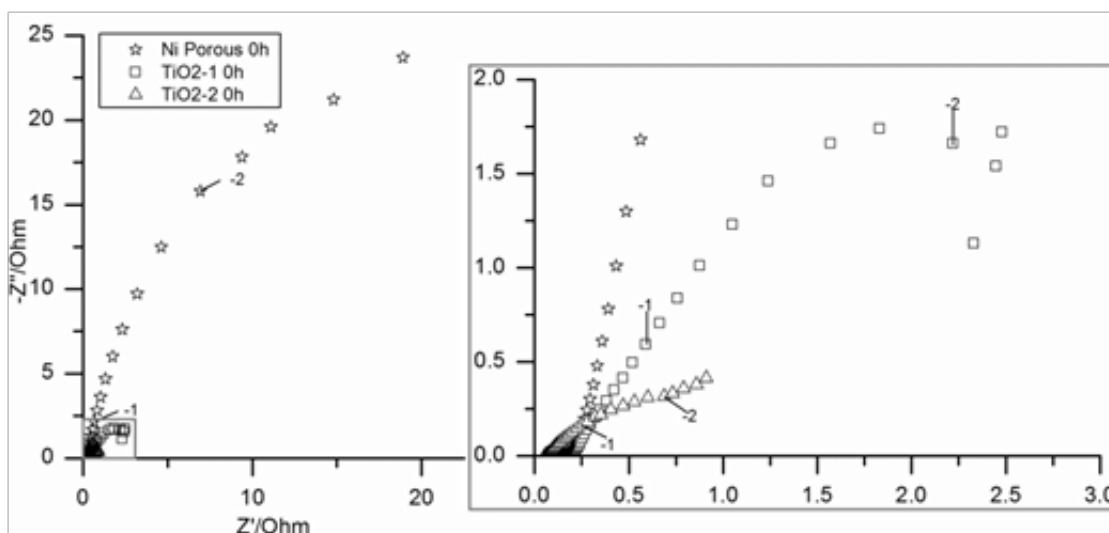


Figure 13- Electrolyte Resistance vs time of immersion in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62-38 mol %) at 650°C: (☆) porous Ni, (□) TiO<sub>2</sub>-1A (50 nm), (Δ) TiO<sub>2</sub>-2A (300 nm).

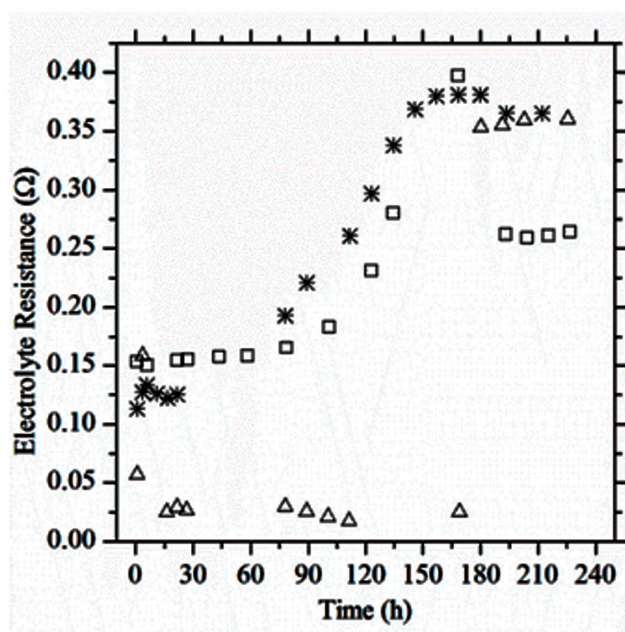
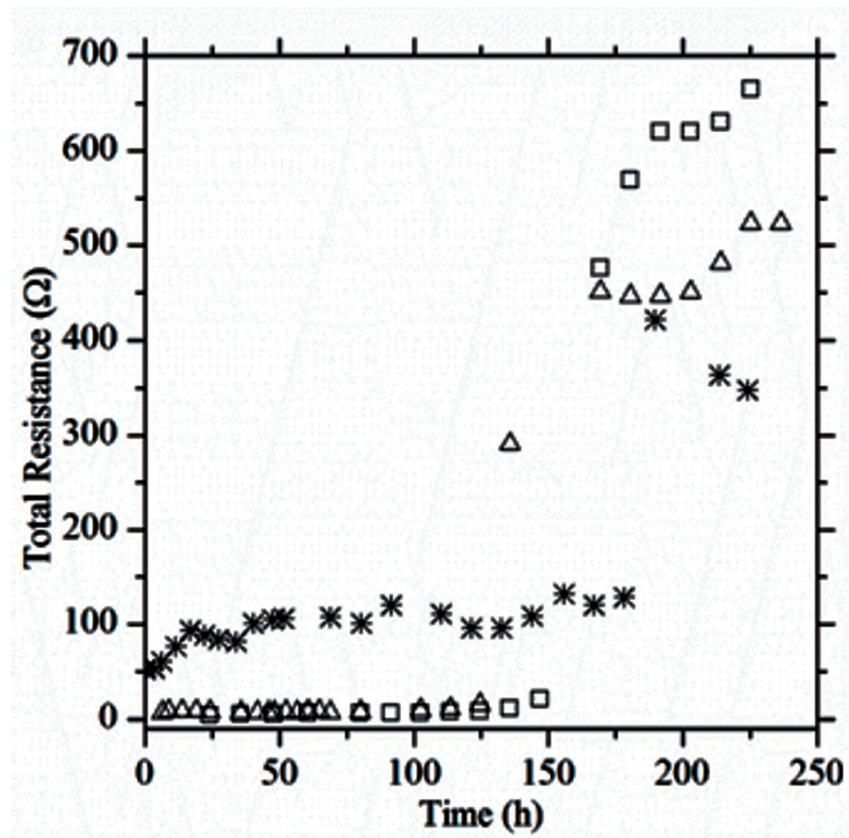




Figure 14-Total Resistance vs time of immersion in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (62-38 mol %) at  $650^\circ\text{C}$  during 230 h: porous Ni ( $\times$ ),  $\text{TiO}_2\text{-1A}$  (50 nm) ( $\square$ ),  $\text{TiO}_2\text{-2A}$  (300 nm) ( $\Delta$ ).







## 4.2. Proceso de Tape-cast para $Al_2O_3$

El resultado obtenido luego de sinterizar los discos obtenidos de la película plástica de  $Al_2O_3$  fue una lámina cerámica porosa de espesor uniforme de 0.5 mm, la Figura 25 muestra una micrografía por SEM de la lámina, en donde se observa que el tamaño de partícula no es completamente homogéneo, esto debido probablemente a que el tiempo de molienda fue corto o el tamaño de partícula inicial del reactivo utilizado no era homogéneo.

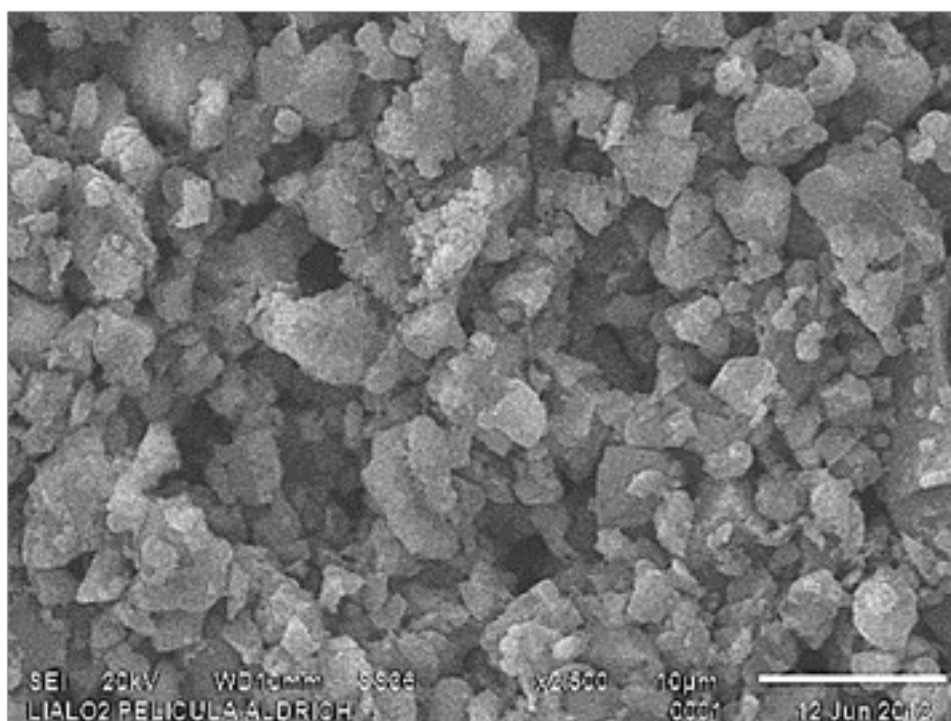


Figura 25. Micrografía de la lámina cerámica de  $Al_2O_3$  obtenida luego del sinterizado.

Con el objetivo de investigar las características de la lámina obtenida y saber si es comparable con la reportada, será necesario llevar a cabo pruebas BET y pruebas de retención del electrolito, así como pruebas mecánicas para determinar la resistencia.

Por cuestiones de infraestructura y presupuesto, estas pruebas adicionales no se realizaron y la parte de la investigación concerniente a este apartado queda limitada a la reproducción exitosa del proceso de tape-cast.





## **CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES**





## 5.1. *Discusión General*

Este estudio no solo confirma las características prometedoras de los materiales basados en titanio para optimizar el funcionamiento de las celdas MCFC, si no también proporciona un buen respaldo científico para la integración del  $\text{TiO}_2$  como una capa ultra delgada para la protección del cátodo del estado del arte. El uso de una técnica de tan alta calidad como el ALD, cuya escalabilidad ya ha sido probada en la industria de la electrónica y electroluminiscencia, permite el depositar capas de  $\text{TiO}_2$  cristalinas desde su depósito a 250 °C sin necesidad de procesos de recocido posteriores. Cuando se sumergen en la mezcla de carbonatos fundidos se transforman espontáneamente en titanato de litio, el cual es termodinámicamente estable en los carbonatos. Una evolución gradual del recubrimiento en una estructura combinada de Li-Ti-Ni-O es evidente de los resultados de los análisis de EDS, XPS y DRX obteniendo posibles estructuras como  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{01.98}$  y  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{01.65}$ .

El comportamiento electroquímico es afectado por los recubrimientos debido a la complejidad de los procesos de oxidación/litiación, aunado a la interdifusión de los elementos entre el sustrato y la capa protectora. La evolución en el tiempo del OCP muestra tendencias similares con o sin el recubrimiento durante las primeras 100 h, luego de esto se encontró que alcanzar un cátodo estable para el proceso de reducción del oxígeno es un proceso más lento en los cátodos recubiertos que en el cátodo de níquel puro, sin embargo esta evolución puede producir un cátodo estable en un tiempo más prolongado.

La espectroscopia de impedancia electroquímica permitió seguir el comportamiento de la resistencia del electrolito y la resistencia global del sistema en función del tiempo, de lo cual se deduce que los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  favorecen el proceso de reducción, fenómeno que es revertido luego de las 150 h de inmersión. Tiempos más prolongados de inmersión serán necesarios para analizar con más precisión el comportamiento electroquímico de las muestras recubiertas con  $\text{TiO}_2$ .



Los resultados aquí presentados muestran la factibilidad de que estos recubrimientos de alta calidad enriquecidos progresivamente por la difusión del níquel para formar un compuesto estable, protejan efectivamente al sustrato de níquel poroso y disminuyan significativamente la solubilidad del níquel. Aunado a esto, siendo la solubilidad del titanio tan extremadamente baja en los carbonatos fundidos se muestra como un buen material para ser integrado en las celdas de combustible de carbonatos fundidos.

Por todo lo anterior, podemos afirmar que el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  de alta calidad obtenido por ALD es un material con propiedades prometedoras para su empleo en el cátodo de las celdas MCFC, se requieren estudios más profundos para dilucidar los detalles del comportamiento de las capas y el comportamiento electroquímico, sin embargo, con los resultados obtenidos en la presente investigación podemos esperar incrementar el tiempo de vida y alcanzar el objetivo de 40,000 h de vida del cátodo empleando esta tecnología.

En lo concerniente al soporte del electrolito, la investigación no alcanzó completamente el objetivo planteado al respecto, sin embargo los resultados obtenidos, fueron el análisis y reproducción exitosa del método de Tape-casting, reportado por la literatura como el común denominador de los procesos de producción y escalamiento para la fabricación de los componentes de la celda de carbonatos fundidos. En este rubro, también se consiguió fabricar un dispositivo equivalente a los disponibles comercialmente, que llevara a cabo la función de máquina de Tape-cast, a un muy bajo costo y alta efectividad. El dispositivo permite obtener láminas de espesor constante.

## **5.2. Conclusiones**

Se obtuvieron recubrimientos homogéneos y densos de  $\text{TiO}_2$  de 50 y 300 nm



de espesor, los cuales se depositaron sobre sustratos de Ni poroso por medio de la técnica de ALD. Los sustratos recubiertos fueron analizados por SEM-EDS confirmando los espesores depositados, posteriormente se analizaron por DRX confirmando la cristalinidad del depósito y la fase anatasa.

Se llevaron a cabo pruebas electroquímicas de OCP y EIS en una celda de prueba de alta temperatura con una duración de 230 h. Se determinó para cada muestra la resistencia del electrolito, y la resistencia total del sistema, así como el potencial de circuito abierto. Dichas pruebas demostraron que existe un retardo en la respuesta típica del níquel debido a la presencia de la capa de  $\text{TiO}_2$  y que la resistencia total del sistema aumenta a través del tiempo concordando con lo esperado, sin embargo el tiempo de duración de la prueba no fue suficiente para confirmar que las muestras de titanio alcanzaron el potencial de reducción del oxígeno.

Las mediciones de solubilidad del níquel llevadas a cabo al finalizar las 230 h de inmersión de los cátodos en el carbonato fundido demostraron que la presencia del  $\text{TiO}_2$  reduce en casi la mitad la solubilidad del níquel, por lo que constituye una protección efectiva del cátodo.

El método de Tape-cast se reprodujo con éxito para el soporte del electrolito, la pasta se preparó con un proceso de dos pasos de molienda en un molino de bolas de tres grados de libertad que permitió reducir el tiempo de molienda a una décima parte de lo reportado en la literatura, obteniendo una pasta apta para ser utilizada en tape-cast. La pasta optimizada se utilizó para crear una película delgada y flexible. La película se sinterizó para obtener una lámina rígida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cerámica) que puede ser probada como soporte del electrolito para las MCFC.

Todos los resultados indican que es posible incrementar la vida útil del cátodo de las MCFC y alcanzar el tiempo de 40,000 h de funcionamiento si se utilizan recubrimientos nano estructurados de  $\text{TiO}_2$  sobre el cátodo poroso convencional de Ni. Sin embargo más pruebas son necesarias para determinar los fenómenos ocurridos entre el Ni, Li y el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  cuando éste es sometido a la interacción con los carbonatos fundidos en



las condiciones de la celda.

### **1.17. Recomendaciones**

Será necesario hacer más pruebas a tiempos más largos para corroborar que el comportamiento de los cátodos recubiertos con  $\text{TiO}_2$  es el esperado y que es posible alcanzar el potencial de reducción del oxígeno.

Pruebas aceleradas de degradación del cátodo en condiciones de altas presiones parciales de los gases, son necesarias para determinar el tiempo de vida del cátodo en condiciones reales de una celda de combustible.

El comportamiento mecánico y las propiedades de humectabilidad del soporte del electrolito obtenido a partir del proceso de Tape-cast deberán ser estudiados para corroborar que las características físicas obtenidas con el proceso de síntesis satisfacen las necesidades de un soporte de electrolito comercial.





## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Maczulak, Renewable Energy: Sources and Methods, Nueva York: Facts on File, 2010.
- [2] Secretaría de Energía, «Estrategia Nacional de Energía 2010-2024,» SENER, Ciudad de México, 2010.
- [3] S. M. Fernandez Valverde, «Hidrógeno como energético y materiales para celdas de combustible,» de Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y Tecnología en México, México, ININ, 2010, pp. 465-478.
- [4] B. Harvey, «America's Environmental Report Card: Are we making the grade?,» The Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, 2005.
- [5] K. Harish, Environmental Health Hazards, Delhi: IVY Publishing House, 2001.
- [6] M. Krzyzanowski, Health effects of transport-related air pollution, B. Kuna-Dibbert y J. Schneider, Edits., Denmark: World Health Organization: Europe Regional Office, 2005.
- [7] U. Cano-Castillo, «Las celdas de combustible: verdades sobre la generación eléctrica limpia y eficiente vía electroquímica, boletín,» Instituto de Investigaciones Eléctricas, 1999.
- [8] D. Linden y T. B. Reddy, Edits., Handbook of batteries, Tercera ed., New York: McGraw-Hill, 2002.
- [9] International-Energy-Agency, Ed., Hydrogen and Fuelcells: A review of National R&D Programs, Paris: OECD/IEA, 2004.
- [10] International-Energy-Agency, Ed., Energy Technology Analysis: Prospects for Hydrogen and Fuel Cells, Paris: OECD/IEA, 2005.



[11] D. W. Hengeveld y S. T. Revankar, «Economic analysis of a combined heat and power molten carbonate fuel cell system,» *Journal of Power Sources* 165, pp. 300-306, 2007.

[12] H. Ghezel-Ayagh, M. Farooque y H. C. Maru, «Carbonate Fuel Cell: Principles and Applications,» de *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, S. Basu, Ed., Anamaya Publishers, New Delhi, India, 2003.

[13] D. o. N. R. a. P. -. W. T. Division, «<http://your.kingcounty.gov>,» Marzo 2008. [En línea]. Available: <http://your.kingcounty.gov/dnrp/library/wastewater/energy/FuelCell/0803FuelCellDemoProjectSummary.pdf>. [Último acceso: 11 Mayo 2013].

[14] EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook*, 7 ed., Morgantown: U.S. Department of Energy, 2004, p. 427.

[15] F. Li, H.-y. Chen, C.-m. Wang y K.-a. Hu, «A novel modified NiO cathode for molten carbonate fuel cells,» *Journal of Electroanalytical Chemistry* 531, pp. 53-60, 2002.

[16] C. Paoletti, M. Carewska, R. Lo Presti, S. Mc Phail, E. Simonetti y F. Zaza, «Performance analysis of new cathode materials for molten carbonate fuel cells,» *Journal of Power Sources* 193, pp. 292-297, 2009.

[17] S. G. Kim, S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, I. H. Oh y S. A. Hong, «A study on the chemical stability and electrode performance of modified NiO cathodes for molten carbonate fuel cells,» *Electrochimica Acta* 49, pp. 3081-3089, 2004.

[18] A. Wijayasinghe, B. Bergman y C. Lagergren, «A study on LiCoO<sub>2</sub>-rich cathode materials for the MCFC based on the LiCoO<sub>2</sub>-LiFeO<sub>2</sub>-NiO ternary system,» *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 26, pp. 4709-4717, 15 Octubre 2004.

[19] A. Wijayasinghe, B. Bergman y C. Lagergren, «LiFeO<sub>2</sub>-LiCoO<sub>2</sub>-NiO materials for Molten Carbonate Fuel Cell cathodes. Part I: Powder synthe-



sis and material characterization,» *Solid State Ionics*, vol. 117, n° 1-2, pp. 165-173, 16 Enero 2006.

[20] A. Wijayasinghe, B. Bergman y C. Lagergren, «LiFeO<sub>2</sub>-LiCoO<sub>2</sub>-NiO materials for Molten Carbonate Fuel Cell cathodes. Part II. Fabrication and characterization of porous gas diffusion cathodes,» *Solid State Ionics*, vol. 177, n° 1-2, pp. 175-184, 16 Enero 2006.

[21] A. Ringuede, A. Wijayasinghe, V. Albin, C. Lagergren, M. Cassir y B. Bergman, «Solubility and electrochemical studies of LiFeO<sub>2</sub>-LiCoO<sub>2</sub>-NiO materials for the MCFC cathode application,» *Journal of Power Sources*, vol. 160, n° 2, pp. 789-795, 6 Octubre 2006.

[22] S. Kim, S. Hyun, M. Shin, T. Lim, S. Hong y H. Lim, «Phase and microstructure stabilities of LiAlO<sub>2</sub> in molten Li/Na carbonate for molten carbonate fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 143, n° 1-2, pp. 24-29, 27 Abril 2005.

[23] K. Jin-Eok, P. Kailash Yashvant, H. Jonghee, Y. Sung-Pil, N. Suk-Woo, L. Tae-Hoon, H. Seong-Ahn, K. Hansung y L. Hee-Chun, «Using aluminum and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> particles to reinforce the  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> matrix for molten carbonate fuel cells,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 22, pp. 9227-9232, Noviembre 2009.

[24] K. Jin-Eok, H. Jonghee, Y. Sung Pil, N. Suk Woo, L. Tae-Hoon y K. Hansung, «Mechanical properties of the lithium aluminate matrix for MCFC reinforced with metal oxide materials,» *Current Applied Physics*, vol. 10, n° 2, pp. 573-576, Marzo 2010.

[25] K. Sun-Dong, H. Sang-Hoon, L. T.H. y H. S.A., «Effective fabrication method of rod-shaped  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> particles for molten carbonate fuel cell matrices,» *Journal of Power Sources*, vol. 137, n° 1, pp. 24-29, 5 Octubre 2004.

[26] «Litio Mex S.A. de C.V.,» 2010. [En línea]. Available: <http://litiomex.mx/htdocs/assaysEsp.html>. [Último acceso: 26 Septiembre 2011].



- [27] «Secretaría de Economía,» 2011. [En línea]. Available: [http://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Cap\\_IV.pdf](http://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Cap_IV.pdf). [Último acceso: 26 Septiembre 2011].
- [28] Intel Corporation, HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES, Principles, Methods, Equipment and Applications, 2 ed., K. Seshan, Ed., Santa Clara, California: NOYES PUBLICATIONS, 2002, p. 650.
- [29] M. Leskela y M. Ritala, «Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures,» Thin Solid Films, n° 409, p. 138–146, 2002.
- [30] M. Rooth, «Metal Oxide Thin Films and Nanostructures Made by ALD,» de Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 441, Uppsala, Uppsala Universitet, 2008, p. 60.
- [31] J. F. Watts y J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, New York: John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [32] A. Lasia, «Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications,» de Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 32, J. B. a. R. W. B. E. Conway, Ed., Sherbrooke, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, pp. 143-248.
- [33] M. E. ORAZEM y B. T. TRIBOLLET, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008, p. 533.
- [34] E. Ávila Vera, Obtención de un energético limpio, hidrógeno a partir de desechos orgánicos de frutas y verduras (Doctor en Ingeniería Ambiental- ITT), Toluca: Instituto Tecnológico de Toluca, 2010.
- [35] J. H. Hulse, «Sustainable Development at Risk: ignoring the past,» International Development Research Centre, Ottawa, 2007.
- [36] . Presidencia de la república mexicana, «Documentos PDF,» 2007. [En línea]. Available: [http://pnd.calderon.presidencia.gob.mx/pdf/PND\\_2007-2012.pdf](http://pnd.calderon.presidencia.gob.mx/pdf/PND_2007-2012.pdf). [Último acceso: 29 Agosto 2011].



- [37] R. Remick y D. Wheeler, «Molten Carbonate and Phosforic Acid Stationary Fuel Cells: Overview and Gap Analysis,» Colorado, 2010.
- [38] A. Kulkarni y S. Giddey, «Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, n° 16, p. 3123–3146, 2012.
- [39] H. Lee, I. Lee, D. Lee y H. Lim, «Novel application of aluminum salt for cost-effective fabrication of a highly creep-resistant nickel-aluminum anode for a molten carbonate fuel cell,» *Journal of Power Sources* 162, pp. 1088-1093, 2006.
- [40] J. J. Lee, H. J. Choi, S. H. Hyun y H. C. Im, «Characteristics of aluminum reinforced  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> matrices for molten carbonate fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 179, pp. 504-510, 2008.
- [41] K. Y. Patil, S. P. Yoon, J. Han, T.-H. Lim, S. W. Nam y I.-H. Oh, «The effect of lithium addition on aluminum-reinforced  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> matrices for molten carbonate fuel cells,» *International Journal of Hydrogen Energy* 36, pp. 6237-6247, 2011.
- [42] K. Seung-Goo, Y. Sung Pil, H. Jonghee, N. Suk Woo, L. Tae-Hoon, O. In-Hwan y H. Seong-Ahn, «Mechanical strength of porous nickel plates containing lithium and their performance as the cathode for MCFC,» *Journal of Power Sources*, pp. 80-85, 20 Julio 2002.
- [43] J. Bonifacio-Martínez, J. Serrano-Gómez, M. d. C. Lopez-Reyez y F. Granados-Correa, «Mechano-chemical effects on surface properties and molybdate,» *Clay Minerals*, vol. 44, pp. 311-317, 2009.
- [44] J. Bonifacio-Martínez, F. Ureña-Núñez y J. Iturbe-García, «Characteristics of the Ti<sub>1.27</sub>Fe + 11 wt.% Ni composite obtained by arc melting and ball milling,» *Journal of Chemistry*, p. 5, 2013.



Tesis para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias Ambientales  
por parte de la  
Universidad Autónoma del Estado  
de México  
Presenta:  
Arturo Melendez Ceballos  
Toluca, Estado de México.  
Julio 2013