

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Propiedades de nanocerámicos basados en CeO_2 para
celdas de combustible de óxido sólido de temperatura
intermedia^(*)

Ing. Marina Soledad Bellora

Director
Dr. Diego German Lamas

Codirector:
Dr. Joaquín Sacanell

^(*)Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2019

Resumen

Ante la necesidad de encontrar alternativas para la generación de energía más eficiente y con menor impacto ambiental, las celdas de combustible de óxido sólido se presentan como una alternativa viable. Estos dispositivos presentan ventajas significativas respecto a las tecnologías convencionales pero sus altas temperaturas de operación presentan una traba para su utilización ya que impone restricciones en la elección de los materiales utilizados y aumenta significativamente los costos. El desafío actual de los investigadores en este campo es el diseño de nuevos materiales de alta performance que permitan reducir las temperaturas de trabajo con el fin de lograr dispositivos más económicos y minimizar los problemas de degradación.

En el caso del ánodo, es fundamental encontrar materiales de alta actividad electrocatalítica para la oxidación del combustible. Para dispositivos de temperatura intermedia se han propuesto ánodos basados en ceria (CeO_2) ya que presentan excelentes propiedades por su conductividad mixta, iónica y electrónica debido a la reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+} . Se los utiliza dopados con óxidos de metales divalentes o trivalentes para promover la conductividad iónica. Generalmente se usan en materiales compuestos con metales como Ni, Co, Cu o metales nobles como Pt, Ru. El Ni es un excelente conductor electrónico y electrocatalizador para la oxidación de H_2 o hidrocarburos, y tiene la ventaja de poseer un bajo costo frente a los metales nobles. Normalmente se parte del óxido, NiO, y el Ni metálico se forma en la atmósfera reductora del combustible.

Por otra parte, la optimización de la microestructura de los electrodos es clave para obtener una mejor performance. Se ha observado que los electrodos, tanto ánodos como cátodos, basados en conductores mixtos nanoestructurados presentan mejor respuesta que aquellos con materiales micrométricos convencionales. Esto puede deberse al aumento muy significativo del número de sitios activos para la reacción de oxidación del combustible.

Este trabajo de investigación se centra en el estudio de la influencia del tamaño de cristalita de materiales basados en CeO_2 en la performance catalítica a temperatura intermedia para su posible aplicación como ánodo de celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. Se trabajó con materiales basados en CeO_2 con tres dopantes distintos (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 e Y_2O_3 : GDC, SDC e YDC, respectivamente), con los cuales se sintetizaron materiales compuestos con NiO, y se varió el tamaño de cristalita sometidos a tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

Esta tesis está organizada en nueve capítulos. En el **Capítulo 1** se presenta una introducción general al tema de estudio y se presentan las motivaciones y los objetivos de este trabajo.

En el **Capítulo 2** se describen las técnicas experimentales utilizadas en el transcurso de este trabajo.

El **Capítulo 3** presenta la síntesis y la caracterización estructural y morfológica de los materiales elegidos. Se identificaron las fases cristalinas presentes y se determinó el tamaño medio de cristalita de cada una por difracción de rayos X de polvos (DRX), técnicas de microscopía electrónica como TEM y SEM que también brindaron información sobre la morfología de cada fase, la estructura porosa por fisisorción isotérmica de N₂ y dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS). Además se realizaron análisis químicos, como fluorescencia de rayos X (XRF) y microanálisis dispersivo en energías para determinar la composición de los materiales sintetizados.

El **Capítulo 4** se analiza el comportamiento redox de los materiales basados en CeO₂ dopado con Gd₂O₃ (GDC). Se utilizaron las técnicas de reducción a temperatura programada (TPR) y la espectroscopía *in-situ* de absorción de rayos X cerca del borde de absorción (XANES) con radiación sincrotrón, utilizando un modo dispersivo. Se estudiaron los estados de oxidación del Ce y Ni durante en función de la temperatura en atmósfera de hidrógeno diluido. Se compararon dos métodos de análisis de los datos obtenidos por la técnica XANES. Los resultados mostraron que la presencia de Ni promueve la reducción del Ce presente en el soporte. Además, se observó que la temperatura de inicio de la reducción depende fuertemente del tamaño medio de cristalita de ambas fases, comenzando a temperaturas menores en muestras de menor tamaño.

En el **Capítulo 5** se estudia el comportamiento redox de los materiales dopados con Sm₂O₃ e Y₂O₃, utilizando nuevamente las técnicas de TPR y XANES *in-situ* con radiación sincrotrón. Los resultados confirman las observaciones realizadas en el capítulo anterior respecto al efecto del Ni en la reducción del Ce y a la disminución de la temperatura de reducción en materiales con menor tamaño de cristalita. Este efecto resulta de gran interés para la aplicación del material como ánodo de una IT-SOFCs ya que favorece a la disminución de la temperatura de trabajo de dicho dispositivo.

El **Capítulo 6** presenta los resultados de la evaluación catalítica de los materiales dopados con Sm₂O₃ para la oxidación de metano. Se ensayan dos atmósferas y se analiza el efecto de la presencia de Ni y del tamaño de cristalita del material. Los ensayos de XANES *in-situ* permitieron realizar un seguimiento de los estados de oxidación del Ce y Ni y mediante el seguimiento con un espectrómetro de masa acoplado al experimento fue posible comprobar la ocurrencia de las reacciones de oxidación del metano. Los ensayos de oxidación parcial y total de metano *in-situ* mostraron una clara interacción entre el comportamiento redox del cerio y las partículas de Ni de la fase activa.

En el **Capítulo 7** se presenta un estudio preliminar del comportamiento electroquímico del material compuesto de NiO/SDC utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica. Se

estudiaron los efectos de la temperatura, el porcentaje de H₂ presente en la atmósfera de trabajo y el tamaño de cristalita sobre la respuesta electroquímica del material a fin de comprender los procesos limitantes involucrados y el mecanismo de oxidación del H₂.

Finalmente, en el **Capítulo 8** se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo de tesis y en el **Capítulo 9** se mencionan los artículos científicos publicados en revistas internacionales y las participaciones en congresos nacionales e internacionales a partir de los resultados de este trabajo de investigación.

Palabras clave: Generación de energía, Energías limpias, Celdas de Combustible, SOFCs, Nanomateriales basados en CO₂

Abstract

In view of the need to find alternatives for more efficient energy generation and with less environmental impact, solid oxide fuel cells are presented as a viable alternative. These devices have significant advantages over conventional technologies but their high operating temperatures present a lock for their use since it imposes restrictions on the choice of materials used and significantly increases costs. The current challenge of researchers in this field is the design of new high-performance materials that reduce working temperatures in order to achieve more economical devices and minimize degradation problems.

In the case of the anode, it is essential to find materials of high electrocatalytic activity for the oxidation of the fuel. For intermediate temperature devices, ceria-based anodes (CeO_2) have been proposed since they have excellent properties due to their mixed, ionic and electronic conductivity due to the partial reduction of Ce^{4+} to Ce^{3+} . They are used doped with divalent or trivalent metal oxides to promote ionic conductivity. They are generally used in composite materials with metals such as Ni, Co, Cu or noble metals such as Pt, Ru. Ni is an excellent electronic conductor and electrocatalyst for the oxidation of H_2 or hydrocarbons, and has the advantage of having a low cost compared to noble metals. Normally part of the oxide, NiO, and metallic Ni is formed in the reducing atmosphere of the fuel.

On the other hand, the optimization of the microstructure of the electrodes is key to obtain a better performance. It has been observed that electrodes, both anodes and cathodes, based on mixed nanostructured conductors have a better response than those with conventional micrometric materials. This may be due to the very significant increase in the number of active sites for the oxidation reaction of the fuel.

This research work focuses on the study of the influence of the crystallite size of CeO_2 -based materials on the intermediate temperature catalytic performance for possible application as an intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) anode. We worked with CeO_2 -based materials with three different dopants (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 and Y_2O_3 : GDC, SDC and YDC, respectively), with which composite materials were synthesized with NiO, and the crystallite size was varied by subjecting them to different heat treatments temperatures.

This thesis is organized in nine chapters. In **Chapter 1** a general introduction to the subject of study is presented. Besides, the main motivations and objectives of this work are also presented.

In **Chapter 2** the experimental techniques used in the course of this work are described.

In **Chapter 3** the synthesis and structural and morphological characterization of the chosen materials are presented. The crystalline phases present were identified and the average crystallite size of each was determined by X-ray powder diffraction (XPD), electron microscopy

techniques such as TEM and SEM that also provided information on the morphology of each phase, the porous structure by isothermal physisorption of N₂ and dispersion of X-rays at low angles (SAXS). In addition, chemical analyzes, such as X-ray fluorescence (XRF) and energy dispersive microanalysis were performed to determine the composition of the synthesized materials.

In **Chapter 4** the redox behavior of CeO₂-based materials doped with Gd₂O₃ (GDC) are discussed. The techniques of programmed temperature reduction (TPR) and *in situ* X-ray absorption spectroscopy near the absorption edge (XANES) with synchrotron radiation were used. The oxidation states of Ce and Ni were studied for a function of the temperature in the atmosphere of diluted hydrogen. Two methods of analyzing the data obtained by the XANES technique were compared. The results showed that the presence of Ni promotes the reduction of the Ce present in the support. In addition, it was observed that the reduction start temperature strongly depends on the average crystallite size of both phases, starting at lower temperatures in smaller samples.

In **Chapter 5** the redox behavior of materials doped with Sm₂O₃ and Y₂O₃ is studied, using again the techniques of TPR and XANES *in situ* with synchrotron radiation. The results confirm the observations made in the previous chapter regarding the effect of Ni on the reduction of Ce and the reduction of the reduction temperature in materials with smaller crystallite size. This effect is of great interest for the application of the material as an anode of an IT-SOFCs since it favors the decrease in the working temperature of said device.

In **Chapter 6** the results of the catalytic evaluation of materials doped with Sm₂O₃ for the oxidation of methane are presented. Two atmospheres are tested and the effect of the presence of Ni and the crystallite size of the material is analyzed. *In situ* XANES assays allowed monitoring of the oxidation states of Ce and Ni and the mass spectrometer coupled to the experiment allowed checking the occurrence of methane oxidation reactions. *In situ* partial and total methane oxidation tests showed a clear interaction between the redox behavior of cerium and the Ni particles of the active phase.

A preliminary study of the electrochemical behavior of the NiO / SDC composite material using electrochemical impedance spectroscopy is presented in **Chapter 7**. The effects of temperature, the percentage of H₂ present in the working atmosphere and the crystallite size on the electrochemical response of the material were studied in order to understand the limiting processes involved and the mechanism of oxidation of H₂.

Finally, in **Chapter 8** the conclusions and perspectives of this thesis work are presented and in **Chapter 9** the scientific articles published in international journals and the participation in national and international conferences based on the results of this research work are mentioned.

Keywords: Energy generation, Clean energy, Fuel Cell, SOFCs, CeO₂-based nanomaterials.

Índice General

1. Introducción	1
1.1. Contexto energético mundial.....	1
1.2. Celdas de combustible.....	1
1.2.1. Componentes de las celdas de combustible	2
1.2.2. Tipos de celdas de combustible.....	4
1.3. Celdas de combustible de Óxido Sólido (SOFC).....	6
1.4. Características del CeO ₂	9
1.4.1 Estructura cristalina.....	9
1.4.2. Efectos del dopaje	10
1.5. Materiales compuestos basados en NiO/CeO ₂	11
1.5.1. Influencia del tamaño de cristalita en los electrodos.....	11
2. Técnicas de Caracterización Estructural y Morfológica	15
2.1 Difracción de Rayos X de Polvos (XPD).....	15
2.1.1 Determinación del Tamaño de Cristalita.....	17
2.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	18
2.2.1 XRF por Reflexión Total.....	19
2.2.2 Diseño Experimental	20
2.3 Fisisorción de N ₂	21
2.4 Microscopía Electrónica.....	24
2.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	24
2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	25
2.4.3. Microanálisis dispersivo de energía (EDAX)	27
2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	29
2.6.1 Condiciones experimentales.....	30
2.7 Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS).....	31
2.7.1. Fundamentos de la espectroscopía de Absorción de Rayos X	31
2.7.2 Espectroscopía de Absorción de Rayos X en modo dispersivo (DXAS).....	35
2.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	38
2.8.1. Fundamentos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	38
3. Síntesis y caracterización morfológica y estructural	43
3.1 Síntesis de los materiales estudiados.....	43

3.2. Caracterización morfológica y estructural	45
3.2.1. Difracción de Rayos X de Polvos.....	45
3.2.2 Fluorescencia de Rayos X	50
3.2.3. Fisisorción de N ₂ : Análisis BET	51
3.2.4 Microscopía Electrónica.....	53
3.2.4.1 TEM	53
3.2.4.2 SEM.....	65
3.2.5 SAXS.....	68
3.3. Comentarios finales y conclusiones del capítulo	70
4. Reducibilidad de los materiales basados en CeO₂ dopado con Gd₂O₃	71
4.1. Reducción a Temperatura Programada	71
4.1.1. Resultados	72
4.2 Absorción de Rayos X.....	76
4.2.1 Método de análisis de los espectros XANES	76
4.2.2 Análisis de datos: WinXAS vs Python.....	77
4.2.3 Absorción de Rayos X para el sistema GDC	85
4.3 TPR convencional vs TPR con XANES <i>in situ</i>	92
4.3.1. TPR Simulado a partir de XANES <i>in situ</i>	93
4.3.2 Muestras de GDC	93
4.3.3. Muestras de NiGDC.....	94
4.4. Comentarios finales y conclusiones del capítulo	96
5. Reducibilidad de los materiales basados en CeO₂ dopado con Sm₂O₃ o Y₂O₃.....	97
5.1 Reducción a Temperatura Programada	97
5.1.1. Resultados	98
5.2 Absorción de Rayos X.....	105
5.2.1. Espectros de absorción de las muestras sin impregnar.....	106
5.2.2. Datos de las muestras de NiSDC y NiYDC	108
5.2.3. Resultados en función de la temperatura.....	112
5.3. TPR convencional vs TPR con XANES <i>in situ</i>	121
5.3.1. Muestras de SDC e YDC	122
5.3.2. Muestras de NiSDC y NiYDC	123
5.4. Efecto del dopante en la reducibilidad del Cerio y del Níquel.....	125
5.4. Comentarios finales y conclusiones del capítulo	131
6. Comportamiento catalítico en atmósferas con metano	135

6.1 Condiciones experimentales.....	135
6.2 Resultados y discusión	137
6.2.1 Análisis en el borde L3 del Cerio para atmósfera 2:1 CH ₄ :O ₂	138
6.2.2 Borde K del Níquel para atmósfera 2:1 CH ₄ :O ₂	141
6.2.3 Análisis cualitativo de la composición del gas de salida en los ensayos de oxidación parcial de metano	143
6.2.4 Análisis en el borde L3 del Cerio para atmósfera 1:2 CH ₄ :O ₂	152
6.2.5 Borde K del Níquel para atmósfera 1:2 CH ₄ :O ₂	154
6.2.6 Análisis cualitativo de la composición del gas de salida en los ensayos de oxidación total de metano	156
6.2.7 Comparación del comportamiento catalítico al cambiar el dopante.....	164
6.3 Comentarios finales y conclusiones del capítulo	166
7. Respuesta Electrocatalítica en Hidrógeno	169
7.1 Preparación del electrolito y del electrodo	169
7.2 Diseño experimental.....	170
7.3 Resultados preliminares y discusión	171
7.3.1 Selección del caudal de trabajo	171
7.3.2 Variación de la proporción de H ₂	173
7.3.3 Efecto del tamaño de cristalita	186
7.4 Comentarios finales y conclusiones del capítulo	188
8. Conclusiones y perspectivas	191
8.1 Análisis general de los resultados obtenidos	191
8.2 Perspectivas y líneas de trabajo futuros	193
9. Publicaciones en el transcurso de esta Tesis	195
9.1 Revistas nacionales e internacionales	195
9.2 Actas en congresos	195
Agradecimientos.....	197
Referencias.....	199

1. Introducción

1.1. Contexto energético mundial

El cambio climático ha sido la razón principal que motiva la búsqueda de un futuro movido por energías más limpias. La situación energética actual basada, principalmente, en combustibles fósiles, impulsa la búsqueda y optimización de nuevas fuentes de energía presentando un gran desafío a la ciencia. Nuevos métodos de extracción de combustible fósil aseguran la continuidad de nuestro modo de vida por unos años más, pero no significa que esta situación pueda durar para siempre. Las grandes cantidades de CO₂ y subproductos de combustión que se emiten por la quema de dicho combustible provocan grandes problemas ambientales y climáticos que año tras año son más serios. Estas preocupaciones llevaron a que los gobiernos se reúnan y firmen acuerdos asumiendo el compromiso ante la ONU de implementar políticas en favor de la disminución de las emisiones de CO₂. Por ejemplo, China ha anunciado un nuevo plan de 5 años para llegar a determinados picos de emisión y niveles de eficiencia energética [1]. Además, se ha creado la red de políticas en energía renovable que conecta a un gran número de actores clave para facilitar el intercambio de conocimiento, el desarrollo de políticas y la suma de esfuerzos para una transición mundial rápida hacia la energía renovable [2].

En particular, la Argentina ha decretado la creación del Gabinete Nacional de Cambio Climático, cuyas principales tareas serán preparar un plan nacional de respuesta ante el cambio climático y desarrollar planes de acción sectoriales a nivel ministerial para la mitigación y adaptación en los sectores clave y los más vulnerables. Estas acciones se deben al acuerdo de París sobre el cambio climático firmado por 193 países en Noviembre de 2016. Por esto, la búsqueda de fuentes de energía alternativas está en pleno auge desde ya hace pocos años y entre ellas se destacan las celdas de combustible.

1.2. Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman directamente la energía química de los combustibles en energía eléctrica en un solo paso y sin las transformaciones intermedias, presentes en los ciclos convencionales de generación, que traen consigo una serie de pérdidas derivadas a consideraciones termodinámicas (ciclo de Carnot). Por lo tanto, las celdas de combustible son una alternativa muy prometedora, con la ventaja de que algunas de ellas pueden utilizar combustible fósil para funcionar lo cual ayudaría a que la transición hacia el uso de energías más limpias sea un poco más simple.

Otras características destacables de las celdas de combustible son:

- Alta eficiencia. Como se mencionó anteriormente, las pérdidas típicas de los métodos tradicionales de generación de energía eléctrica a través del calor no se producen en las pilas de combustible. Por la conversión directa de electricidad actualmente se consiguen eficiencias de entre un 40 y un 60%, que en el caso de cogeneración (en pilas de alta temperatura se aprovecha el calor para producir vapor de agua que combinado con una turbina puede producir electricidad extra) puede llegar hasta un 80-85%. Desde un punto de vista teórico, se podrían alcanzar eficiencias aún mayores, por lo que se trabaja en mejorar estos valores.
- Compatibilidad medioambiental. La mayoría de las celdas de combustible operan con hidrógeno, pero algunos tipos de celdas son capaces de utilizar combustibles tradicionales con un menor impacto medioambiental. Al tener mayor eficiencia, las emisiones contaminantes de estos dispositivos son muy inferiores a los producidos por las formas convencionales de generación de energía. Además, se reducen los productos no deseados de la combustión como el CO₂.
- Silenciosas. Al no contar con partes móviles, las celdas de combustible son silenciosas, lo que hace que sean óptimas para ser situadas en diferentes emplazamientos con mínimas restricciones. La no emisión de contaminación acústica permite su instalación cerca o en áreas urbanas residenciales, incluso en el interior de la propia vivienda.

1.2.1. Componentes de las celdas de combustible

Los principales componentes de una celda de combustible son un electrolito que posee conductividad iónica, un cátodo y un ánodo, como se esquematiza en la Figura 1.1. En este ejemplo, el combustible utilizado es hidrogeno, el cual se introduce en el compartimiento del ánodo, y el agente oxidante utilizado es oxígeno (típicamente del aire), el cual es inyectado en el compartimiento del cátodo. Se presentan dos tipos de electrolitos según el tipo de ion que conducen. La reacción química global se dará, en el caso de la figura, entre el oxígeno y el hidrógeno produciendo agua. La combustión química directa se previene por la presencia del electrolito que separa el combustible (H₂) del oxidante (O₂), este funciona como barrera evitando que difunda el gas, pero debe permitir el transporte de los iones a través suyo.

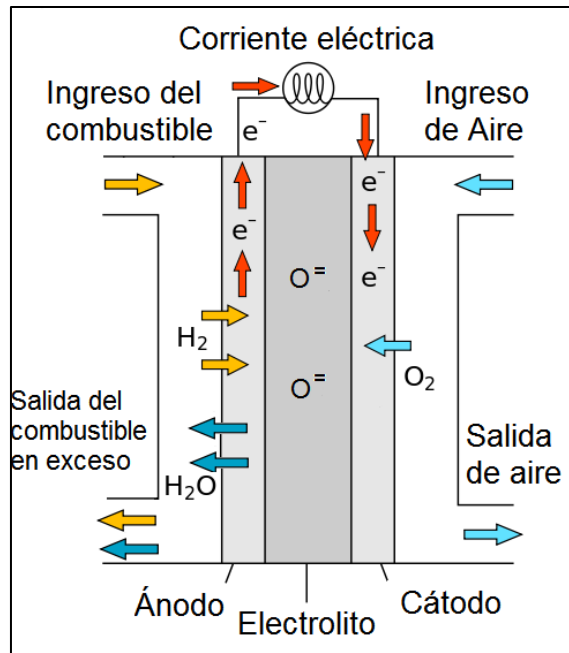
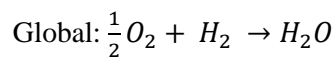
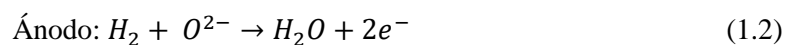
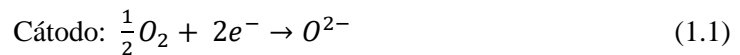
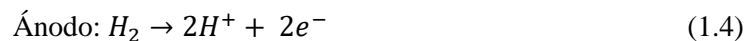
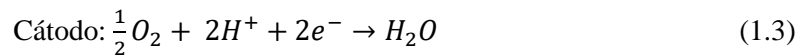


Figura 1.1: Esquema de una celda de combustible cuyo electrolito es conductor iónico de O^{2-} . Se observan el ánodo, el cátodo, el electrolito y el circuito externo que permite el balance de cargas por conducción de electrones.

Las reacciones parciales que se producen en los electrodos generan iones que pueden viajar a través del electrolito. Por ejemplo, si el electrolito conduce iones óxido (O^{2-}), el oxígeno será electro-reducido en el cátodo produciendo iones O^{2-} y consumiendo electrones. Los iones O^{2-} migrarán por el electrolito y reaccionarán con el hidrógeno en el ánodo, liberando electrones:



En cambio si el electrolito conduce protones, las reacciones del ánodo y el cátodo serán:



El flujo de cargas iónicas a través del electrolito debe estar balanceado por el flujo de electrones que viajan a través de un circuito externo, y es este balance el que produce el potencial eléctrico.

El tipo de ion que circula a través del electrolito puede ser protones, iones hidruro, iones hidróxido, iones óxido y iones carbonato, dando lugar a varias categorías de celdas de combustible que están evaluándose actualmente.

1.2.2. Tipos de celdas de combustible

Existen un gran número de tipos de celdas de combustible. Cada uno tiene características diferentes que van desde el tipo de electrolito y electrodo utilizado, hasta la temperatura de operación. A continuación se mencionan los tipos de celdas de combustible más importantes y sus principales características.

- Celdas de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC): Trabajan con un electrolito polimérico con forma de membrana flexible que permite el transporte de protones. Alcanzan eficiencias cercanas al 50% y operan a temperaturas internas entre 80°C y 100°C. Las principales aplicaciones son en transporte y generación eléctrica portátil. Su principal limitación es que operan con hidrógeno altamente purificado como combustible, ya que partes por millón de CO pueden degradar al electrolito. Además, por la baja temperatura de operación, requieren catalizadores basados en platino (carbono platinizado), elevando los costos.
- Celdas de metanol (DMFC): Son celdas similares a las PEMFC que operan con metanol como combustible. También trabajan a baja temperatura con electrodos de carbono platinizado, pero la cantidad de platino necesaria para una eficiencia aceptable las hace muy costosas en comparación con las PEMFC.
- Celdas de óxidos sólidos (SOFCs): Usan materiales cerámicos como electrolito y materiales compuestos cerámico/metálicos como electrodos, alcanzando eficiencias de un 65% a un 85%, pero operan a altas temperaturas, cercanas a los 1.000°C. Una de sus ventajas es que, por la alta temperatura de operación, no requieren de hidrógeno puro, extrayéndolo directamente desde el combustible por un proceso de reformado, que incluso puede ser interno (en el propio ánodo de la celda). Pero estas altas temperaturas pueden causar la degradación de los materiales, disminuyendo su eficiencia y vida útil. Por esta razón, se investigan nuevos materiales que permitan el funcionamiento a menores temperaturas. El ánodo se puede degradar en presencia de impurezas de azufre, pero son las celdas con mayor resistencia a esta contaminación (típica del gas natural).
- Celdas con ácido fosfórico (PAFC): Alcanzan eficiencias del orden de 80% y operan a temperaturas cercanas a los 200°C. Tienen la particularidad de poder utilizar hidrógeno con un grado de impurezas relativamente alto (hasta un 1,5% de

CO). Entre las dificultades para su uso extensivo, sobresale que requieren electrodos con catalizadores de platino y las partes internas están en contacto con un ácido altamente corrosivo, lo que exige materiales especiales. La aplicación principal es en centrales generadoras de electricidad.

- Celdas alcalinas (ACF): Usan hidróxido de potasio, KOH, concentrado como electrolito en un rango de temperatura de trabajo de 100°C a 250°C, con eficiencias de hasta 70%. Este tipo de celda es muy sensible a la presencia de CO y CO₂ por ello se debe emplear tanto H₂ como O₂ de alta pureza para su buen funcionamiento.
- Celdas con carbonato fundido (MCFC): Usan electrolitos de sales fundidas que conducen a alta temperatura (650°C) y alcanzan eficiencias de hasta 50% (70% en el caso de cogeneración). La principal limitación es la necesidad de dos flujos en el cátodo, uno de CO₂ (para compensar la producción interna de iones de carbono) y otro de O₂. También, como en el caso de las SOFCs, pueden existir problemas de degradación por las altas temperaturas de operación y por la presencia de impurezas de azufre en el combustible.

En la Figura 1.2 se presenta un esquema comparativo de los distintos tipos de celdas mencionados con sus características más importantes, tales como temperatura de operación, electrolito, ion conducido por éste, combustible, etc.

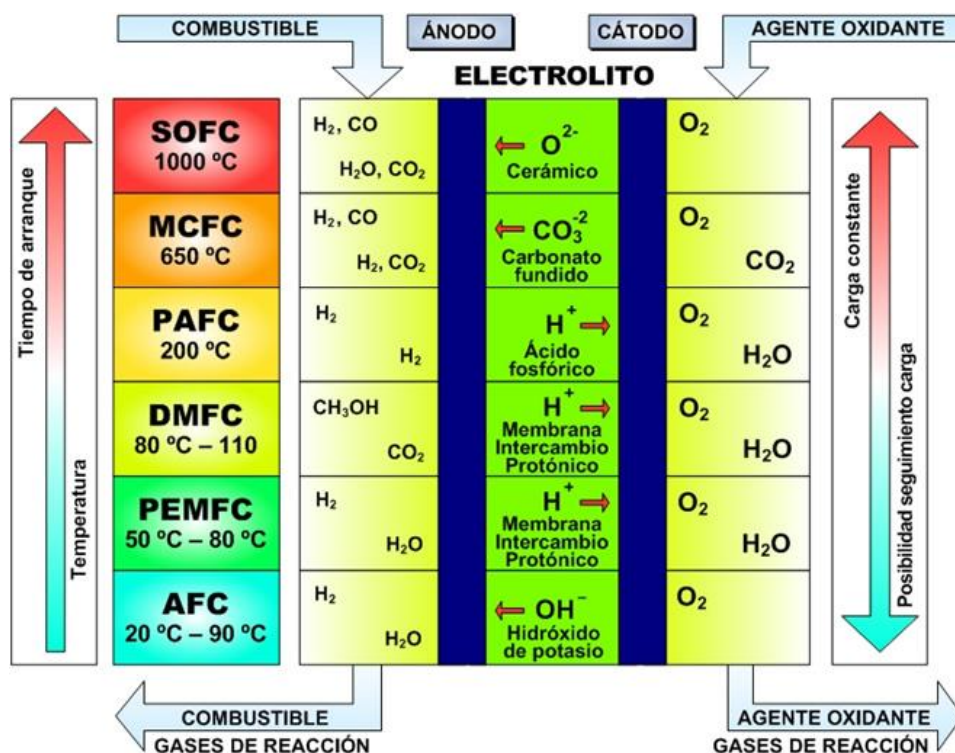


Figura 1.2: Esquema comparativo de los distintos tipos de celdas de combustible¹

¹http://www.sc.ehu.es/sbweb/energias-renovables/temas/pilas_1/pilas_1.html

Este tipo de dispositivos pueden utilizarse en instalaciones domésticas, para el transporte, en sitios aislado incluyendo el espacio, etc. Su implementación está limitada por el costo de esta tecnología y, en algunos casos, por los requerimientos de pureza del combustible que utilizan. A pesar de esto, existen empresas que se dedican al desarrollo, mejora y comercialización de celdas de combustible para sus múltiples aplicaciones. Algunas de estas son Bloom Energy [3], Redox Power Systems [4], ZEG Power [5], Ceres Power [6], Ballard Power [7], H/Cell Energy [8], entre otras.

1.3. Celdas de combustible de Óxido Sólido (SOFC)

En este trabajo se centrará la atención en las celdas de combustible de óxido sólido. Estos dispositivos pueden prepararse como un sistema de multicapas cerámicas que operan con combustible y oxidante gaseoso, cuyo electrolito es un óxido sólido que presenta conductividad por iones O^{2-} .

Las SOFC son competitivas respecto de las otras celdas de combustible ya que tienen alta eficiencia, no necesitan catalizadores de metales nobles, no se degradan con CO y tienen tolerancia al azufre relativamente alta. Además, presentan una gran flexibilidad en la elección del combustible ya que pueden operar con hidrocarburos [9] (por ejemplo CH_4), sin necesidad de someter al combustible a un reformado externo, sino que el mismo se produce en el propio ánodo de la celda en presencia de vapor de agua (“reformado húmedo”) o de dióxido de carbono (“reformado seco”), gracias al empleo de catalizadores metálicos como el Níquel. Esto se denomina “reformado interno”, cuyas reacciones a altas temperaturas son:

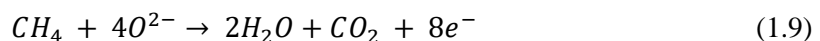


Posteriormente, estos gases reaccionan con los iones O^{2-} :



El reformado interno es eficiente únicamente a altas temperaturas, por lo que para reducir la temperatura de operación se han propuesto otros mecanismos:

- oxidación directa del combustible [10]:



- oxidación parcial del combustible [11]:



Una celda de combustible de óxido sólido puede trabajar continuamente durante 20.000 hs [12], pero la operación intermitente o en ciclos provoca serios inconvenientes para estos dispositivos. Esto se debe a la expansión térmica de sus componentes, que se dilatan y contraen al aumentar y disminuir la temperatura, respectivamente. Además, las altas temperaturas de operación obligan a utilizar materiales constructivos muy caros y favorecen la formación de fases no conductoras en las interfases electrodo/electrolito.

En el caso de las SOFCs convencionales, la alta temperatura de operación es necesaria para que los electrolitos y los electrodos tengan una respuesta adecuada. Sin embargo, en la actualidad se están investigando nuevos materiales operables a temperaturas intermedias (en dispositivos denominados “SOFCs de temperatura intermedia”, IT-SOFCs), aproximadamente en el rango de 500-700°C.

Los electrodos más sencillos de las SOFCs convencionales se basan en materiales metálicos y las reacciones de electrodo ocurren en los puntos de contacto entre el gas, el electrodo y el electrolito, denominados puntos triples, como se muestra en la Figura 1.3 a). Esto se debe a que las reacciones de los electrodos consisten en varios procesos de transporte y reacciones acopladas. Por ejemplo, los pasos de la reacción catódica son: difusión del oxígeno gaseoso, difusión por el material poroso del cátodo de los electrones hacia el punto triple, y transferencia de iones O^{2-} por el electrolito. En el caso del ánodo, el ion O^{2-} es transportado por el electrolito hasta el límite con el ánodo, donde el hidrógeno reacciona con él liberando dos electrones que difunden por el ánodo hacia el conector que los conduce hacia el cátodo.

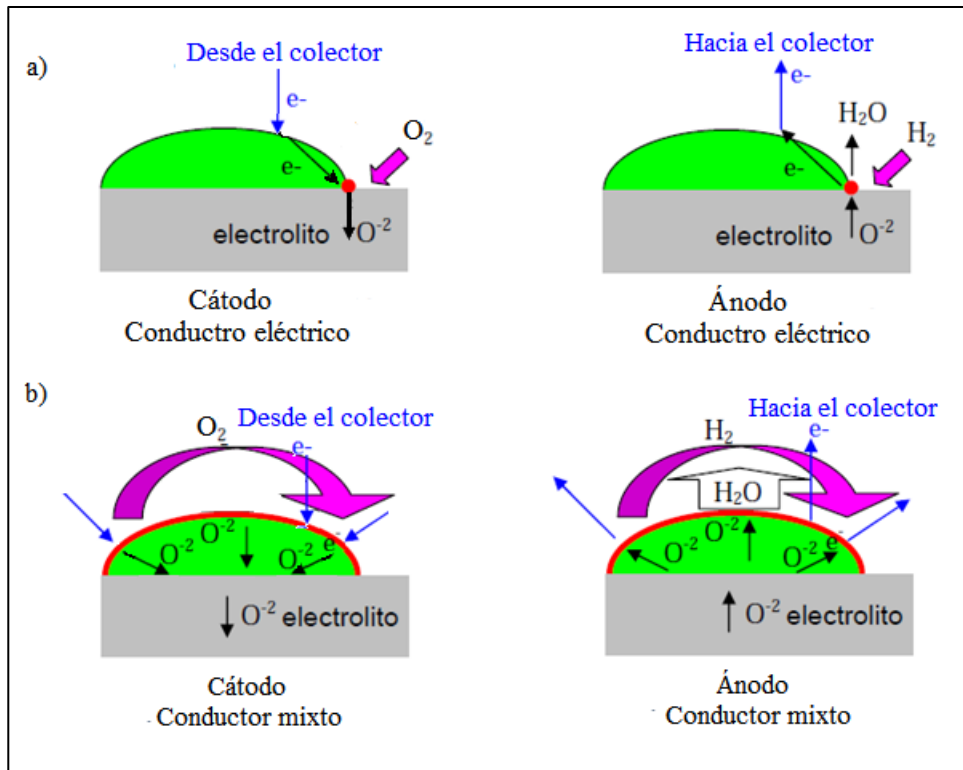


Figura 1.3: Esquema representativo de las reacciones catódicas y anódicas cuando los electrodos son conductores electrónicos (a) y cuando son mixtos (b)

Para mejorar la performance de los electrodos y poder trabajar a temperaturas intermedias, actualmente se prefiere utilizar óxidos de conducción mixta iónica y electrónica (MIECs), es decir materiales que conducen simultáneamente por iones O^{2-} y electrones. La ventaja de estos materiales es que aumentan los puntos de reacción ya que el conductor mixto permite la llegada de iones y de electrones a toda la superficie del mismo que se encuentra en contacto con el combustible gaseoso [13], como se esquematiza en la Figura 1.3 b). Algunos de los materiales utilizados son:

- Para el cátodo: Se emplean materiales que presenten estabilidad estructural y mantengan sus propiedades a alta temperatura y en presencia de O_2 . Los materiales que comúnmente se utilizan son cobaltitas o cobaltoferritas como $(La;Sr)CoO_3$, $(Sm;Sr)CoO_3$ y $(La;Sr)(Fe;Co)O_3$ [14],[15].
- Para el ánodo: Se estudian materiales que posean microestructura estable en presencia de atmósfera reductora a la temperatura de operación (para mantener sus condiciones de porosidad y área superficial) y actividad catalítica. Cuando operan con combustible fósil, deben ser estables en las condiciones de reacción y con la presencia de sulfuros y dióxido de carbono. Los materiales más estudiados son los basados en óxido de circonio

estabilizado en fase cúbica con óxido de itrio (YSZ) y los cermets (mezclas sólidas de cerámicos y metales) de YSZ y óxido de Níquel o Cobre [16],[17].

Por otra parte, también es necesario desarrollar materiales de electrolito para IT-SOFCs. Deben tener alta conductividad iónica a temperaturas intermedias pero baja conductividad electrónica, estabilidad en ambientes reductores y oxidantes, buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad térmica respecto a la segregación de dopantes. Los principales materiales en estudio son fluoritas, como ZrO_2 o CeO_2 dopados [18],[19] y perovskitas de óxidos de tierras raras [20],[21].

1.4. Características del CeO_2

1.4.1 Estructura cristalina

El dióxido de cerio o “ceria”, como lo llaman los ceramistas, es un sólido cristalino cuya celda unidad es una celda cubica centrada en las caras (‘face-centered cubic’, FCC). En esta estructura cada catión está rodeado por ocho aniones O^{2-} equivalentes ubicados en las esquinas de un cubo y cada anión está coordinado tetraédricamente por cuatro cationes ubicados en la base de un cubo. En la Figura 1.4 se muestra un esquema de la disposición de los cationes y los aniones en la celda unitaria. Este material es de especial interés para su aplicación como catalizador ya que posee la habilidad para almacenar oxígeno dentro de su estructura y posteriormente liberarlo, de acuerdo con el cambio que sufre la presión parcial de oxígeno de la atmosfera a la que se encuentra expuesto. De esta manera, en atmósferas reductoras, la CeO_2 libera oxígeno de su estructura debido a la formación de vacancias en la red cristalina. Este oxígeno es recuperado cuando el óxido es expuesto a una atmosfera oxidante. Esta característica es producto de la facilidad que tiene el catión cerio para cambiar en forma reversible entre sus estados de oxidación (Ce^{+4}/Ce^{+3}) y podría ser la responsable de la excelente actividad catalítica de este óxido y los materiales basados en él [22]–[24].

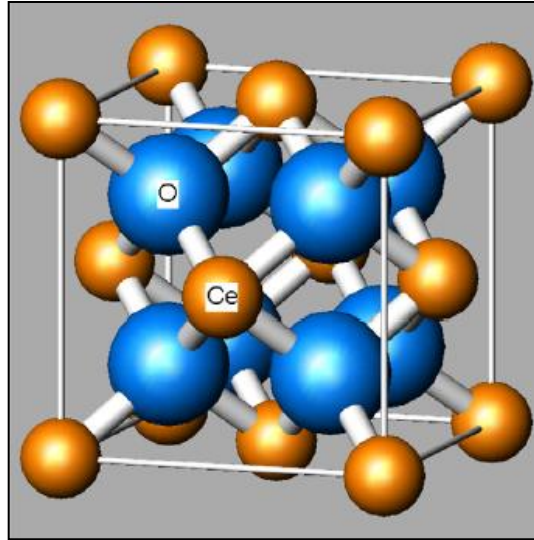


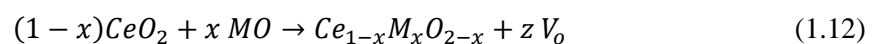
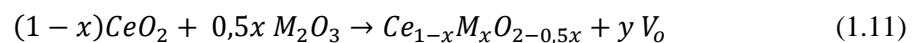
Figura 1.4: Esquema de la celda unidad de los cristales de CeO_2 .

1.4.2. Efectos del dopaje

Durante los procesos térmicos a los que se somete la ceria, puede que este modifique algunas capacidades catalíticas, desactivándose. Es muy importante mantener su estabilidad cuando es sometido a altas temperaturas, evitando un crecimiento importante del tamaño de los cristales. Por esta razón, se han investigado los efectos del dopaje de la ceria. Generalmente, el dopado con óxidos de diferentes cationes produce una significativa estabilización del óxido de cerio cuando es sinterizado.

Por otro lado, un efecto muy importante del dopaje con cationes es el incremento del número de defectos (vacancias de oxígeno) que produce un material con una conductividad iónica. Esto provoca que el óxido de cerio dopado posea buenas propiedades para su utilización como electrodo en las celdas de combustible.

La incorporación de elementos polivalentes (cationes divalentes o trivalentes) en la estructura de la CeO_2 produce vacancias de aniones oxígeno por el efecto de compensación de cargas de cationes distintos:



donde M es un catión divalente o trivalente y V_o son las vacancias de aniones oxígeno.

Los efectos descriptos anteriormente generados por el dopaje de la ceria pura se logran utilizando como dopantes las tierras raras con estados de oxidación variables. Por ejemplo, la

incorporación de Pr o Tb incrementa tanto la desorción de oxígeno a bajas temperaturas como la creación de vacancias de oxígeno respecto a la ceria pura.

1.5. Materiales compuestos basados en NiO/CeO₂

Los ánodos utilizados en las SOFCs convencionales están basados mezclas de un material cerámico con un óxido metálico, por ejemplo el NiO/YSZ (óxido de circonia estabilizado con Itria y níquel) [25]. En estos composites, el níquel aporta su capacidad catalítica, favoreciendo las reacciones de reducción del combustible, y su conductividad electrónica permitiendo que los electrones que se producen en el ánodo puedan ser transportados hacia el conductor externo. Mientras que el óxido YSZ aporta la conductividad iónica que permite que los iones óxido que son producidos en el cátodo lleguen a la zona de reacción. En ánodos para las IT-SOFCs, los materiales basados en circonia no son adecuados debido a que, a temperaturas intermedias, la conductividad de este material no es suficientemente alta[26]. Por ello, para estos dispositivos se han propuesto materiales basados en ceria (CeO₂) dopadas con Gd₂O₃, Sm₂O₃ o ZrO₂, materiales que presentan excelentes propiedades por su conductividad mixta, iónica y electrónica. Para mejorar sus propiedades catalíticas, se usan en cermets con metales como Ni, Co, Cu o metales nobles como Pt, Rh, Pd o Ru [27]. El Ni es un excelente conductor electrónico y electrocatalizador para la oxidación del H₂ o hidrocarburos, y tiene la ventaja de poseer un bajo costo frente a los metales nobles.

1.5.1. Influencia del tamaño de cristalita en los electrodos

La optimización de la microestructura de los electrodos es clave para obtener una mejor performance. Investigaciones previas, tanto en cátodos como en ánodos nanoestructurados para IT-SOFCs (celdas de combustible de óxido sólido a temperaturas intermedias) han demostrado que los electrodos basados en conductores mixtos nanoestructurados presentan mejor performance que aquellos con materiales micrométricos convencionales. Esto puede deberse al aumento muy significativo del número de sitios activos para la reacción de electrodo. En particular, se ha encontrado que mejora apreciablemente la performance de ánodos de NiO-Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} al reducir el tamaño de cristalita [13],[28].

En el ánodo, se produce la reacción de oxidación del combustible, generalmente H₂ o algún hidrocarburo. El material elegido debe poseer suficiente conductividad electrónica en condiciones reductoras, presentar alta actividad catalítica para la reacción de oxidación del combustible y poseer una porosidad tal que permita el transporte gaseoso a los sitios de reacción. Como se mencionó anteriormente, si el ánodo es un conductor electrónico, la oxidación del combustible se produce sólo en los puntos de contacto triple. En cambio, si se utiliza un MIEC se consigue ampliar la zona de reacción a toda la superficie del material, como

se pudo observar en la Figura 1.3. Al utilizar materiales nanoestructurados, las superficies se incrementan significativamente, y así aumenta aún más la zona de reacción.

La performance de un ánodo es evaluada por medio de la resistencia de polarización específica, ARS. La resistencia de polarización del electrodo contempla los procesos electrocatalíticos, procesos de transferencia de carga y resistencia interfacial ánodo/electrolito, por unidad de área. En una tesis doctoral realizada en nuestro grupo de investigación, fue posible determinar la ARS a distintas temperaturas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica en celdas simétricas, evaluando así la respuestas de las interfaces ánodo/electrolito en distintas condiciones de operación[13].

En la Figura 1.5 se presentan los gráficos de Arrhenius obtenidos para ánodos NiO/GDC (material compuesto de NiO y $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$) con dos tamaños de cristalita, ambos medidos en H_2 puro. Uno de ellos fue preparado a partir del polvo nanoestructurado de área específica de $200\text{ m}^2/\text{g}$ y fijado a 950°C , obteniéndose un material nanoestructurado, y el otro a partir de polvo de área específica de $30\text{ m}^2/\text{g}$ fijado a 1300°C , dando como resultado un material microestructurado.

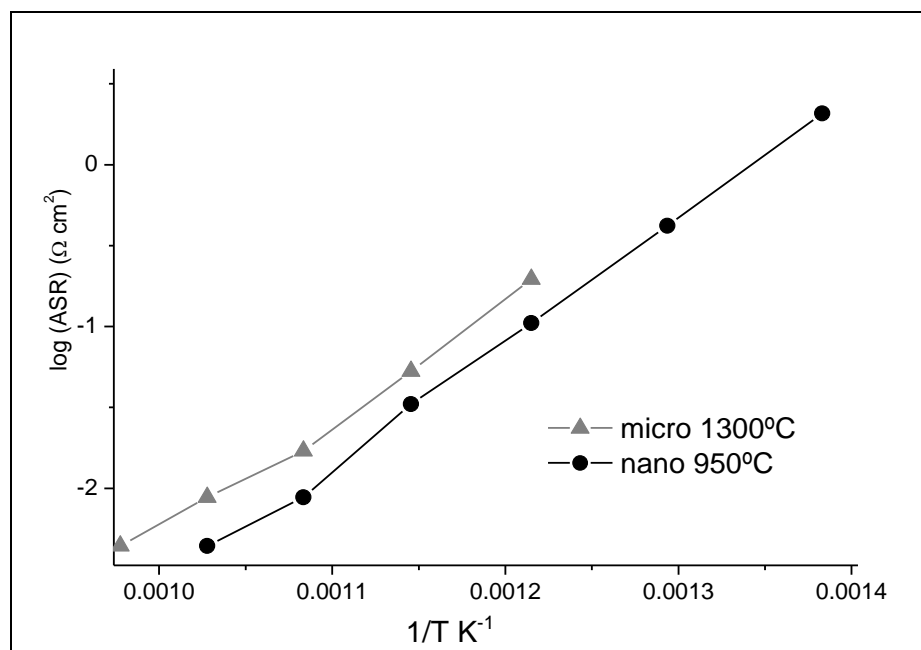


Figura 1.5: Comparación de la performance en H_2 puro para ánodos de NiO/GDC con el material sinterizado a 950°C (rojo) y sinterizado a 1300°C (azul)[13].

Puede observarse que el ánodo de menor tamaño de cristalita presentó menores valores de resistencia a la polarización específica para las mismas temperaturas. Por ello, se concluyó que los ánodos nanoestructurados presentan una mayor performance frente a ánodos microestructurados. Probablemente, tanto el aumento del área de contacto con el gas por la

mayor área específica de la fase cerámica de GDC como una mayor conductividad iónica de dicha fase sean responsables de esta mejor performance [7].

Estos resultados motivaron la decisión de ampliar los análisis relacionados con la performance de los ánodos nanoestructuras que se analiza en el presente trabajo.

2. Técnicas de Caracterización Estructural y Morfológica

Para la caracterización de los materiales de estudio se utilizaron diferentes técnicas, de modo de obtener información estructural, morfológica y de composición. Estas técnicas se llevaron a cabo en distintos laboratorios nacionales e internacionales. En este Capítulo se describirán los fundamentos básicos de cada una de ellas.

2.1 Difracción de Rayos X de Polvos (XPD)

La difracción de rayos X es una técnica que permite estudiar la estructura cristalina de un material. Además de esta aplicación, que típicamente se realiza analizando un monocristal, su uso más habitual es la identificación de las fases cristalinas presentes en un material policristalino, aprovechando las características distintivas del patrón de difracción. La difracción de polvos se emplea también para otras aplicaciones, como análisis cuantitativo, refinamiento de estructura, determinación de parámetros de red, determinación del tamaño medio de cristalita, análisis de microdeformaciones, estudios de textura, etc.

Hace más de 100 años, Max von Laue descubrió la difracción de los rayos X a través de los cristales [29] y consiguió, en 1912 junto con Friedrich y Knipping, realizar el primer experimento exitoso de difracción de rayos X en un monocristal de sulfato de cobre. Este experimento le valió el premio Nobel en física del año 1914¹ y fue crucial para la Ciencia moderna, ya que demostró simultáneamente dos hechos fundamentales: que los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud de onda muy pequeña en comparación con la luz visible y que los cristales están formados por átomos distribuidos en arreglos ordenados, periódicos en el espacio, con distancias características del mismo orden. Poco después, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg (padre e hijo respectivamente) reprodujeron el experimento y reinterpretaron los resultados obteniendo información sobre la estructura interna del material, y con las posiciones e intensidades de los patrones de difracción de cristales sencillos como el diamante (C), cloruro sódico (NaCl), fluoruro de calcio (CaF₂), etc. Ellos fueron los primeros en determinar las posiciones atómicas en el interior de estos cristales y gracias a esto ganaron el Premio Nobel de física en 1915², naciendo así la Cristalografía moderna.

W. L. Bragg propuso una forma sencilla de interpretar la difracción de rayos X, conocida como la “ley de Bragg”, que se representa en la Figura 2.1. Si un haz de rayos X de una longitud

¹http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1914/laue-facts.html

²http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/

de onda λ incide sobre un cristal con planos cristalinicos de interespaciado d , se producirá un haz difractado únicamente si la diferencia de caminos ópticos (FG+GH, en la Figura 2.1) es un número entero de veces la longitud de onda, es decir si:

$$m\lambda = 2 d \text{ sen}\theta \quad (2.1)$$

siendo θ el ángulo de incidencia en relación a los planos cristalinicos. Como en realidad este ángulo no necesariamente corresponde al ángulo de incidencia en relación a la superficie de la muestra (esto depende de la geometría que se esté utilizando), se suele emplear el ángulo 2θ , que es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado.

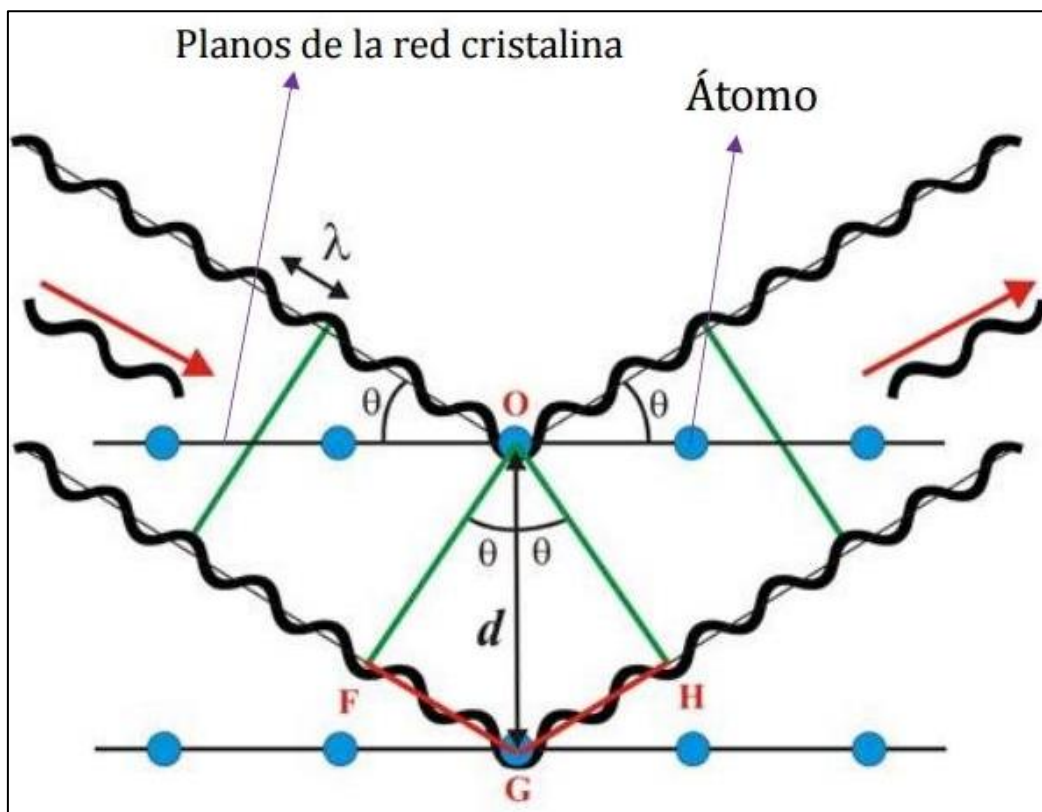


Figura 2.1: Esquema que muestra las condiciones de la “ley de Bragg”. Se produce un haz difractado si la diferencia de caminos ópticos, FG + GH en la figura, es igual a un número entero de veces la longitud de onda.

En el caso de la técnica de difracción de rayos X de polvos (XPD), la muestra que se estudia es un policristal con numerosos cristales orientados al azar y la radiación incidente es monocromática (al menos aproximadamente, ya que en realidad en los tubos convencionales de rayos X la componente principal es un doblete, por ejemplo $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu). En este caso, cuando un ángulo 2θ corresponde a un ángulo de Bragg para una determinada distancia interplanar, idealmente se forma un cono de haces difractados si se dispone de un buen número de cristales en todas las orientaciones posibles. Este cono puede ser intersectado de distintas

maneras, típicamente se utiliza un detector puntual que barre el ángulo 2θ y lo corta en un único punto. Graficando la intensidad detectada en función de este ángulo, se obtiene una curva con picos que se denomina “difractograma” y que es la “huella digital” del material analizado. Comparando con los numerosos compuestos registrados en bases de datos, es posible identificar las fases cristalinas presentes a partir del análisis de los picos de Bragg del difractograma.

Para realizar difracción de rayos X sobre materiales en polvo, la configuración experimental más común es la geometría Bragg-Brentano, esquematizada en la Figura 2.2. En esta geometría la fuente de rayos X y el detector se coloca a la misma distancia y ángulo de la superficie de la muestra.

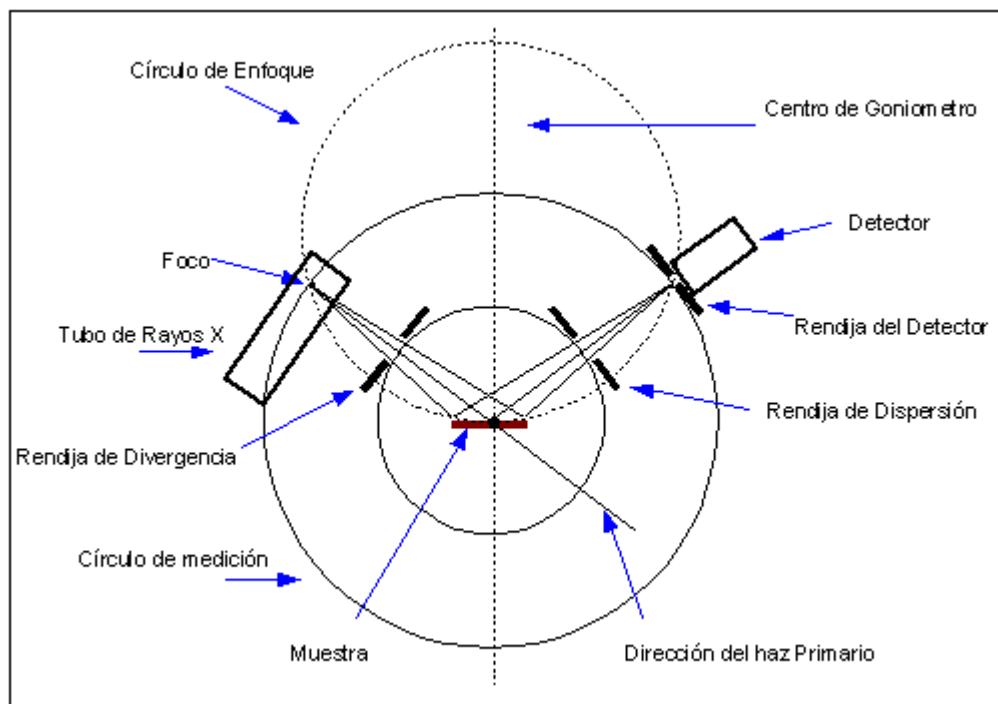


Figura 2.2: Esquema de un difractómetro de polvo configurado en la Geometría Bragg-Brentano

2.1.1 Determinación del Tamaño de Cristalita

La forma de los picos de difracción de polvos (o “picos de Bragg”), especialmente el ancho, está relacionado con la morfología del material, particularmente con el tamaño medio de cristalita, que es la unidad ordenada que difracta en forma coherente. Debe tenerse en cuenta que existe un ensanchamiento de picos debido al difractómetro (instrumental) y que puede haber otros efectos propios de la muestra, como las microdeformaciones. Para evitar estos efectos, se suele analizar el ancho de un pico de bajo ángulo y descontar el ancho instrumental determinado

con un patrón adecuado. Se pueden hacer estudios más avanzados, por ejemplo aplicando métodos de ajuste de todo el perfil del patrón de difracción.

En esta Tesis Doctoral, el tamaño de cristalita de las fases de interés se determinó aplicando la ecuación de Scherrer [30]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

donde D es el tamaño medio de cristalita, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β es el ancho a mitad de altura del pico considerado y θ es su posición. El valor 0,9 corresponde a la “Constante de Scherrer” para el El ancho instrumental se determinó analizando un patrón de silicio policristalino y para descontarlo se hizo lo restó al ancho a mitad de altura del pico de la muestra, lo que es una aproximación porque la resta solamente es válida en forma exacta si la forma de los picos es Lorentziana.

2.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) se utiliza para determinar concentraciones de elementos químicos en diversos tipos de muestras [31]. El análisis de la composición de la muestra mediante la medición de un espectro de XRF se lleva a cabo en diversas áreas de investigación como biología [32], control ambiental [33], arqueología [34], entre otras. Es un método analítico de alta precisión, con la ventaja de ser no destructivo en la mayoría de las aplicaciones y de poder preparar la muestra de manera simple.

El espectro obtenido a través de esta técnica consiste en una serie de líneas espectrales características del elemento emisor que se origina cuando los electrones de capas internas son expulsados del átomo y electrones de capas superiores llenan la vacancia producida. En cada una de esas transiciones hay una pérdida de energía que aparece como un fotón de rayos X característico. Este proceso se puede producir mediante excitación por rayos X y por otras fuentes de radiación externa como decaimientos alfa, beta y gamma.

Para comprender el origen de las líneas características con una descripción simplificada, se puede considerar el modelo atómico de Bohr. De acuerdo a este modelo, el átomo consiste en un núcleo cargado positivamente que contiene Z protones y A-Z neutrones, con Z electrones que se mueven alrededor de este núcleo (Z y A son el número atómico y el número másico, respectivamente). Los electrones se encuentran en capas designadas K, L, M, N, etc. siendo K la más cercana al núcleo.

En la Figura 2.3 se muestra un diagrama de los niveles atómicos K y L. Las flechas indican posibles transiciones electrónicas asociadas a las líneas de emisión K y L que corresponden a las reglas de selección dadas por la física cuántica[35].

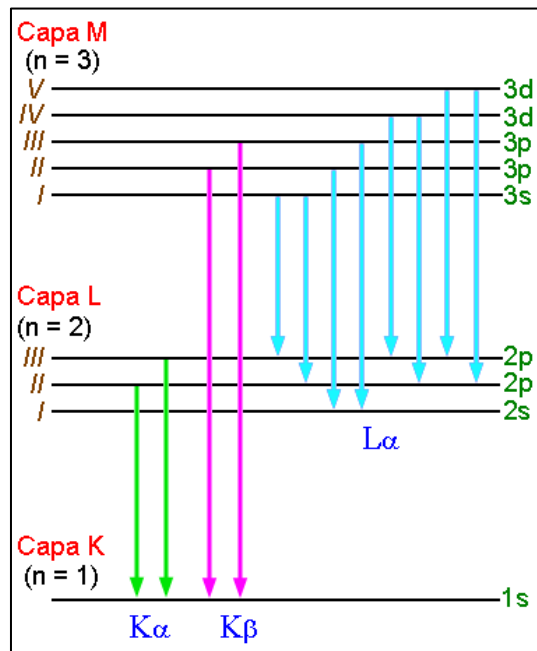


Figura 2.3: Diagrama parcial de niveles atómicos de energía y transiciones asociadas a las líneas de emisión K y L.

Cuando una muestra es irradiada con rayos X, puede ocurrir que la radiación sea dispersada sin pérdida de energía (Rayleigh), con pérdida de energía (Compton) o bien puede crearse una vacancia en una capa atómica (efecto fotoeléctrico) en este último caso, el estado atómico excitado decaer al llenarse la vacancia por un electrón de una capa más externa y se libera una cantidad de energía de dos maneras posibles:

- Como un fotón de rayos X, cuya probabilidad de ocurrencia se representa mediante la producción de fluorescencia.
- Transfiriéndose a otro electrón de una capa más externa, el cual es eyectado del átomo quedando con dos vacancias (efecto Auger).

La fluorescencia de rayos X se dedica al estudio del primer proceso, identificando y caracterizando las líneas fluorescentes [36]–[38].

2.2.1 XRF por Reflexión Total

La técnica de análisis de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) utiliza los mismos conceptos que la técnica convencional pero con las siguientes condiciones:

- El haz incide sobre la superficie plana y suave que cumple la función de porta muestras (sustrato reflector) o bien el objeto de estudio.
- El haz primario incide sobre la muestra con un ángulo rasante menos al ángulo crítico para el cual se produce la reflexión total en el sustrato reflector.
- Cabe destacar, que estas características implican que habrá diferencias en la preparación y tipo de muestra, la calibración, el análisis de datos y la detección.

De este modo, para ángulos inferiores al ángulo crítico, el haz incidente interfiere constructivamente con el haz reflejado, generando un campo de ondas estacionarias de rayos X. Esto lleva implícito que la intensidad de excitación en geometría de TXRF es del orden del doble que en la XRF convencional, ya que los átomos presentes se ven excitados tanto por el haz incidente como por el haz reflejado.

2.2.2 Diseño Experimental

La técnica TXRF tiene una notable aplicación como método de análisis multielemental de trazas en soluciones líquidas [39]–[41]. El procedimiento usual consiste en secar una pequeña alícuota de solución sobre un medio homogéneo de superficie ópticamente plana, que constituye el sustrato. Posteriormente se excita la muestra con un haz de rayos X a incidencia rasante con un ángulo menor al ángulo crítico de reflexión total de la superficie, correspondiente a la máxima energía del espectro de excitación. En la Figura 2.4 se observa un esquema de la técnica.

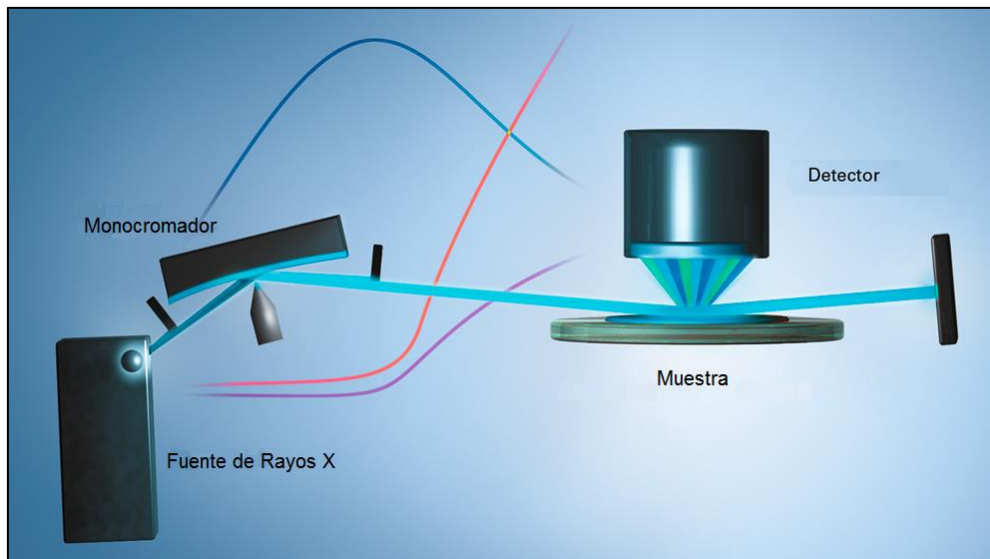


Figura 2.4: Esquema básico de la geometría de fluorescencia de TXRF.

Como se observa en el esquema, la radiación primaria incide primero en el reflector y así los fotones de rayos X son dirigidos a la muestra. El reflector o monocromador actúa como

filtro de energías y permite la llegada de fotones a la muestra con ángulos menores al ángulo crítico. La muestra es irradiada con el haz incidente y el reflejado.

El detector se coloca próximo a la muestra para captar mayor cantidad de fotones y, en el caso de medición en aire, reducir los efectos de la atenuación de los fotones en el aire.

Las muestras en estudio fueron analizadas en el Laboratorio de fluorescencia de Rayos X del Centro Atómico Constituyentes, utilizando un equipo S2 Picofox de Bruker³ con un tubo de Molibdeno. Las muestras se prepararon pesando cantidades específicas del material y el solvente, agarosa. Luego de mezclar los componentes con el estándar del equipo, se colocó la solución en el ultrasonido durante 40 minutos, logrando una suspensión adecuada. Se extrajo una alícuota de dicha mezcla y se secó con una lámpara infrarroja sobre el sustrato reflector.

2.3 Fisorción de N₂

La adsorción es el fenómeno que ocurre cuando la superficie de un sólido es expuesta a un gas o líquido, se define como el enriquecimiento del material o el aumento de la densidad del fluido en la cercanía de la interface. La adsorción es provocada por las interacciones entre el sólido y las moléculas en el fluido. Existen dos clases de fuerzas involucradas, las cuales dan lugar a la adsorción física (fisorción) o la adsorción química (quimisorción). En la fisorción, la atracción entre las moléculas que están siendo adsorbidas y la superficie es relativamente débil y no tiene carácter iónico ni covalente, mientras que en la quimisorción las fuerzas de interacción se deben a la formación de compuestos químicos [42], [43]. En ambos casos, al sólido se lo denomina adsorbente, mientras que el adsorbato será el compuesto presente en el fluido. Cuando las moléculas del adsorbente penetran en la capa superficial y entran en el interior del sólido, el proceso se denomina absorción. Para referirse al proceso opuesto de la adsorción, es decir, cuando la cantidad de muestra adsorbida disminuye progresivamente, se utiliza el concepto desorción. Los términos adsorción y desorción son utilizados para indicar la dirección hacia la cual experimentalmente se desarrolla la interacción.

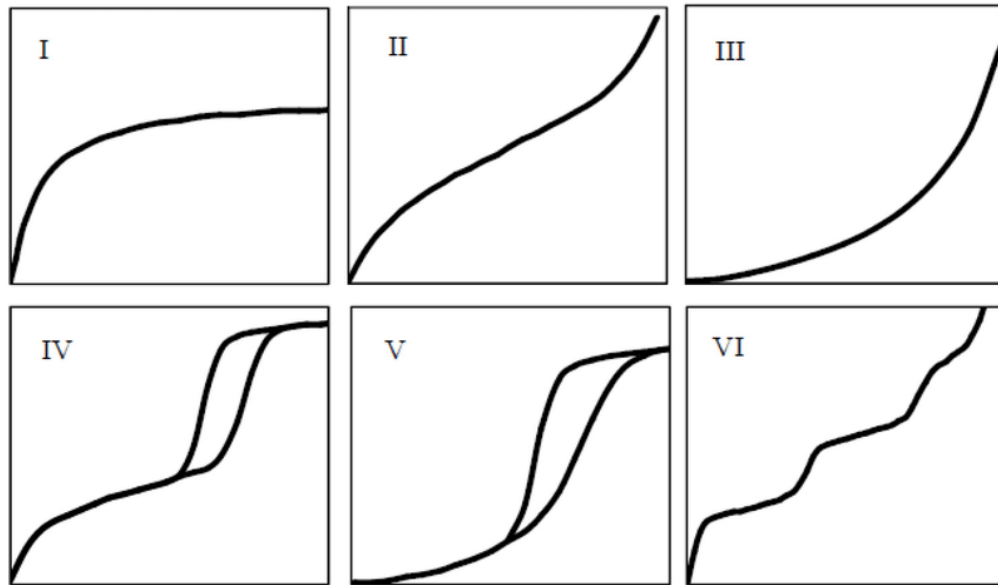
Una isoterma de adsorción es una representación de la cantidad de gas adsorbida en función de la presión de adsorción a temperatura constante. La mayoría de las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas en seis tipos, I a VI, de acuerdo con IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [44], [45]. Esta clasificación es ampliamente utilizada en la literatura sobre fisorción y tiene las siguientes interpretaciones [46], [47]:

- Tipo I: Esta isoterma es característica de materiales que poseen microporos.
- Tipo II: Es característica de materiales no porosos, o posiblemente macroporosos.

³<https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/s2-picofox/overview.html>

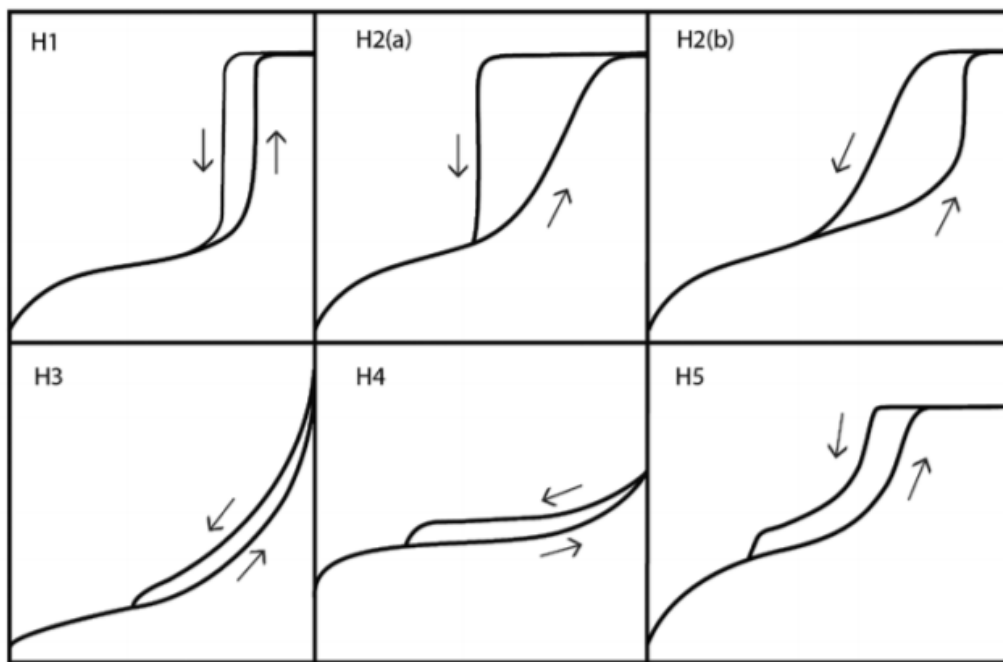
- Tipo III: Es característica de materiales no porosos, o posiblemente macroporosos, y que poseen una baja interacción adsorbato-adsorbente.
- Tipo IV: Es característica de materiales que contienen mesoporosidad y presenta un incremento importante en la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, que ocurren mediante un mecanismo de llenado en multicapas. Usualmente posee histéresis atribuida a la mesoporosidad.
- Tipo V: Es característica de materiales que contienen mesoporosidad y poseen una baja interacción adsorbato-adsorbente. También suele poseer histéresis asociada a la mesoporosidad.
- Tipo VI: Este tipo de isoterma en escalones es poco frecuente y ocurre para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma ha sido observado en la adsorción de gases nobles sobre carbón grafitizado. [48], [49]

En la Figura 2.5 se puede observar la representación de los diferentes tipos de isotermas (a) y los distintos tipos de histéresis (b) que pueden ser obtenidas al graficar volumen adsorbido (V_{ads} (cm^3/gr)) en función de la presión relativa (P/P_0), donde P es la presión en ese instante y P_0 es la presión de saturación del gas utilizado. Una vez obtenida la curva experimental, existen diferentes modelos que permiten interpretar la información que contienen determinando, por ejemplo, la superficie específica, el volumen de poros, la distribución de poros, etc. De los numerosos modelos de análisis, el de Brunauer Emmet y Teller (BET) [50] es el más utilizado para la determinación del área específica de sólidos. Para formular dicho método se partió de las siguientes suposiciones: todos los sitios de adsorción de la superficie son equivalentes, la capacidad de adsorción de un sitio no depende del grado de ocupación de los sitios vecinos, sobre cada sitio pueden adsorberse varias capas de moléculas siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalente excepto para la primera.



Presión Relativa, P/P_0

(a)



(b)

Figura 2.5: Esquema representativo de los distintos tipos de isothermas (a) e histéresis (b) [42], [44] de V_{ads} vs P/P_0 .

A partir de estas suposiciones, el método de BET permite estimar la cantidad necesaria de gas para formar una monocapa. Conocida la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y el tamaño de las moléculas del gas adsorbido, es posible estimar el área del sólido. La ecuación de BET (2.4) relaciona el volumen de gas adsorbido (V) a una determinada presión relativa (P/P_0) y el volumen de adsorbato que constituye una monocapa cubriendo la superficie (V_m). La

constante BET C, está relacionada con la energía de adsorción en la primera capa y consecuentemente su valor es una indicación de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

$$\frac{1}{V \cdot (P/P_0 - 1)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_m \cdot C} \quad (2.4)$$

Para la obtención de la superficie específica de los materiales de trabajo se aplicó el método BET a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196°C). Los ensayos se llevaron a cabo usando un porosímetro Quantachrome NOVA del Laboratorio de Cristalografía del Instituto de Física de la Universidad de San Pablo, Brasil. Las muestras fueron tratadas previamente en un proceso de degasificación con He a 200°C durante 3 hs. Luego son enfriados a -196°C y se introduce el N₂ que será adsorbido sobre la superficie del sólido en multicapas. El equipo introduce automáticamente volúmenes conocidos de N₂ y mide la cantidad adsorbida (V) a presiones relativas crecientes [51]. En este caso se midieron 5 puntos de la isoterma en el rango de P/P₀ de 0,05 a 0,35.

2.4 Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica es una poderosa herramienta que permite la caracterización de los materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra. Esta técnica puede mostrar desde la forma de un cristal hasta el ordenamiento de los átomos en una muestra. La incorporación de dispositivos para el análisis elemental, convierte a los microscopios electrones en instrumentos analíticos de gran resolución en composición espacial.

Cuando un haz de electrones incide sobre un determinado material, este puede transmitir los electrones que llegan a él, reflejarlos, absorberlos, emitir electrones secundarios, producir calor, fotones, etc. Dependiendo del tipo de interacción entre el haz de electrones y los átomos de la muestra, se han desarrollados distintos instrumentos de análisis y caracterización. Las técnicas más importantes son: La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

2.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objetivo que se desea aumentar. Es necesario que la muestra sea lo más delgada posible ya que la imagen aumentada se forma con los electrones que atraviesan la muestra e impactan en una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objetivo. Los microscopios de transmisión tienen gran poder de amplificación, hasta un millón de veces, y aprovechan otros fenómenos físicos para obtener

información de la muestra, como por ejemplo la difracción de los electrones obteniendo un patrón característico de la muestra.

En la Figura 2.6 se puede observar un esquema de un microscopio TEM donde se detallan los componentes principales que constituye un microscopio de transmisión. Estos son: La fuente de electrones, las lentes focalizadoras, las lentes amplificadoras y la pantalla fluorescente o placa fotográfica. A partir de las imágenes obtenidas y utilizando programas de análisis de imágenes, se obtiene información sobre el tamaño de cristalita, la estructura, los defectos, etc, de los materiales analizados

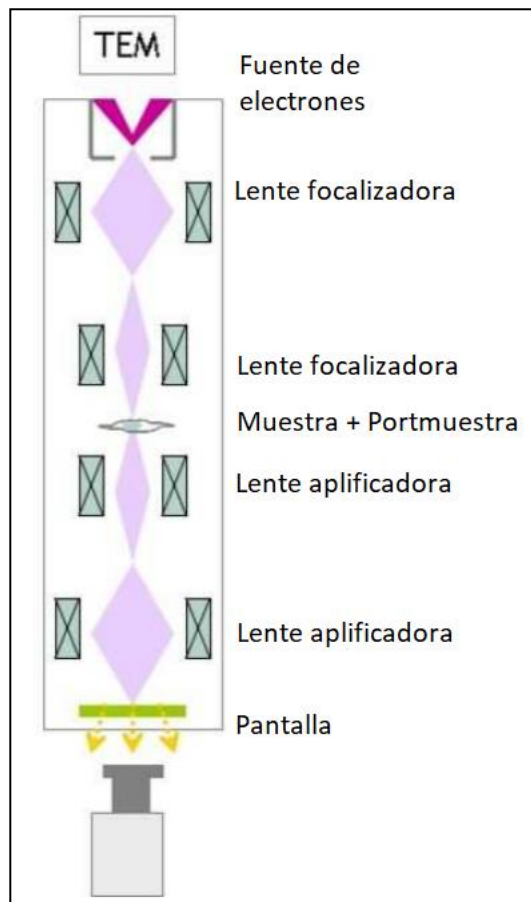


Figura 2.6: Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

Las muestras de interés para este trabajo fueron analizadas utilizando el microscopio de transmisión modelo FEI TECNAI F20 instalado en el edificio de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Gerencia de Física del Centro Atómico Bariloche.

2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía de barrido se utiliza para crear una imagen ampliada de la superficie de un objeto sin que sean necesarios muchos preparativos para lograrlo. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz de electrones muy concentrado. Los electrones del haz pueden

dispersarse o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos o secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. Cada punto recorrido de la muestra es transferido al monitor, cuanto mayor sea el número de electrones captados por el detector, mayor será la resolución en la pantalla. Los microscopios electrónicos de barrido pueden amplificar los objetos hasta 20.000 veces o incluso más en el caso de los instrumentos más modernos. Este tipo de microscopio es muy útil ya que producen imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

En la Figura 2.7 se puede observar el esquema de un microscopio SEM con sus principales elementos, fuente de electrones, lentes focalizadoras, colector de electrones secundarios y monitor.

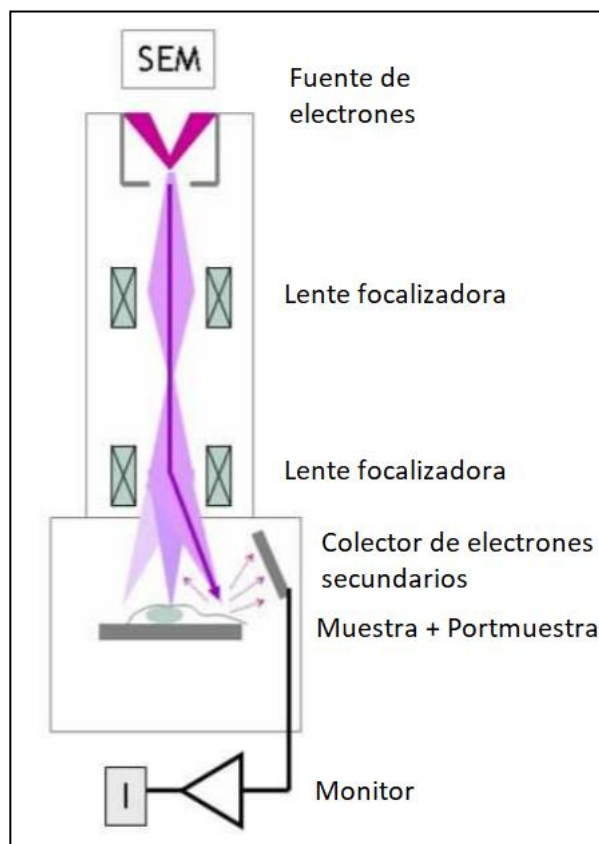


Figura 2.7: Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

En este trabajo, las micrografías de las muestras analizadas fueron obtenidas mediante la utilización del microscopio de barrido del Centro Atómico Constituyentes Philips PS500 (Philips Export B.V., EindhovenTheNetherlands) equipado con un EDAX PV9100 para análisis elemental.

2.4.3. Microanálisis dispersivo de energía (EDAX)

El Microanálisis dispersivo de energía (EDS o EDAX) es una técnica que aprovecha la interacción entre la muestra y el haz de electrones de alta energía utilizado en SEM. Uno de los procesos de interacción que ocurren es la emisión de radiación X característica. El análisis de la energía de dicha emisión permite determinar la composición química de zonas del orden de $1\ \mu\text{m}^3$ en una muestra, a esto se denomina microanálisis.

En EDAX los rayos X característicos emitidos por la muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón. Estos pulsos son procesados por un analizador multicanal y visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. De esta manera, se pueden identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra y se pueden obtener valores cuantitativos si la concentración de un elemento dado es superior a 1%

2.5. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

La técnica de SAXS (Small-Angle X-Ray Scattering) consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra y analizar la dispersión elástica a muy bajos ángulos (típicamente de $0,1$ a 10°). Los rayos dispersados por el material son captados por un detector ubicado a cierta distancia. Esta técnica se basa en la interacción fotón-electrón producida por las inhomogeneidades de la muestra a escala nanométrica. En este rango angular se puede obtener información muy importante sobre los materiales, principalmente sobre su morfología, como puede ser el tamaño y forma de poros, las dispersiones características de materiales parcialmente ordenados, etc.

En la Figura 2.8 (a) se puede observar un esquema del experimento de SAXS, donde un haz de rayos X incide sobre la muestra, la atraviesa, parte del haz es transmitido y otra parte es dispersado. Ambos llegan a la pantalla detectora, conectada a una computadora que recoge la información, $I(\epsilon)$. En las Figuras 2.8 b, c y d se presentan ejemplos de las curvas de $I(\epsilon)$ vs x que se pueden obtener para una sola partícula esférica de distinto tamaño. Si aumentamos el número de partículas esféricas, según la cantidad y el orden que tengan podemos obtener alguna de las curvas que se presentan en la Figura 2.9. La forma de las curvas también es afectada por la morfología de las partículas.

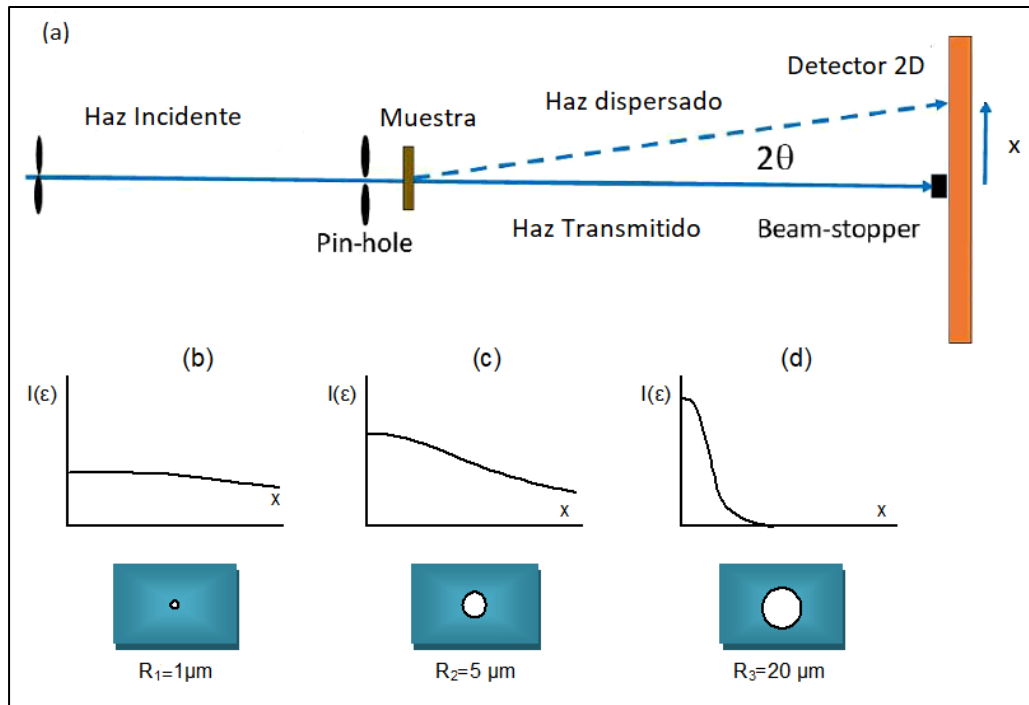


Figura 2.8: Esquema del experimento de SAXS (a). Curvas típicas de SAXS para partículas esféricas de distintos tamaños.

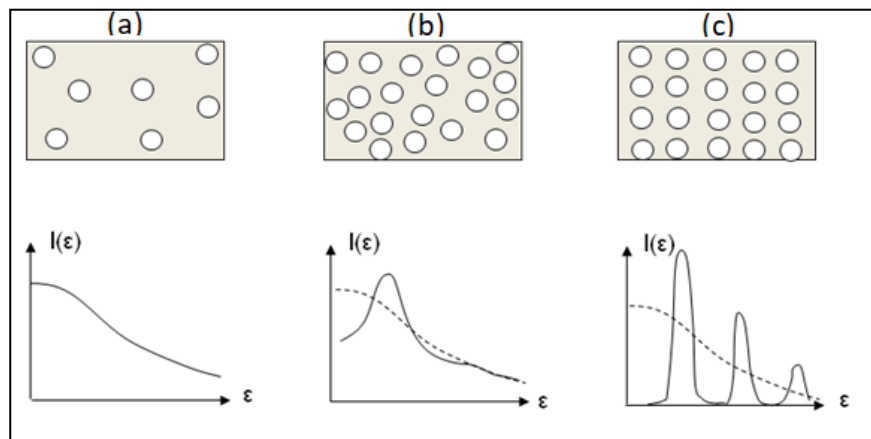


Figura 2.9: Curvas obtenidas en SAXS para (a) partículas esféricas diluidas, (b) partículas esféricas concentradas pero desordenadas, (c) partículas esféricas concentradas ordenadas.

Las mediciones de SAXS fueron realizadas en el Laboratorio de Cristalografía del Instituto de Física de la Universidad de San Pablo. El equipo utilizado consiste en un generador de Rayos X Rigaku de ánodo rotatorio que alcanza una potencia de 18 kW. Posee una cámara de focalización acoplada para el estudio a bajo y medio ángulo simultáneamente. Posee varios tipos de detectores, según sea el requerimiento de la medición: detectores de cintilación, sensibles a la posición (monofilamento) e “Image-plate”. En las experiencias realizadas, el detector de Image-plate no fue utilizado.

Las muestras fueron colocadas en una cámara de vacío entre dos láminas delgadas de mica. Las curvas de intensidad de SAXS se obtuvieron como una función del módulo del vector de dispersión ($q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta$), donde θ es el valor de la mitad del ángulo de dispersión y λ es la longitud de onda de rayos X utilizada en los experimentos. A partir de ellas y asumiendo que la estructura porosa de la muestra es un sistema polidisperso de partículas esféricas dispersas dentro de una matriz sólida, se aplicó la ley de Guinier (ec. 2.5), para bajos valores de q , y la ley de Porod (ec. 2.6) para altos valores de q , con el fin de obtener información sobre los radios de giro (R_g) de los elementos.

$$I(q) = G \exp\left(-q^2 \frac{R_g^2}{3}\right) \quad \text{Ley de Guinier (2.5)}$$

$$I(q) = Bq^{-4} \quad \text{Ley de Porod (2.6)}$$

Para la Ley de Guinier, $G = N(\delta_p - \delta_m)^2 v^2$ donde N es el número de partículas coloidales, v el volumen de las partículas y $\delta_p - \delta_m$ es la diferencia de densidades electrónicas entre la partícula y la matriz. Para la Ley de Porod, $B = 2\pi(\delta_p - \delta_m)^2 S$ donde S corresponde a la interfase entre la partícula y la matriz.

2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica ampliamente utilizada en catálisis para la caracterización química de sólidos. Mediante esta técnica se puede determinar la reducibilidad y la temperatura de reducción del catalizador. Básicamente, este método consiste en someter a un material a una atmosfera reductora y a un aumento de temperatura siguiendo una rampa de calentamiento, el mismo sufrirá una reducción traduciéndose en un consumo del agente reductor. Esta reacción es la que se utiliza en el análisis de reducción a temperatura programada ya que este comportamiento constituye una característica distintiva de cada compuesto en una reacción redox. Generalmente se utiliza como agente reductor H_2 diluido en un gas inerte y se detecta el consumo de H_2 . Esta técnica indica las temperaturas características a las cuales se desarrollan procesos de reducción y el grado de reducción de dicho material.

La teoría y aplicación de la técnica TPR ha sido revisada por varios autores [52][53], así como la selección de las condiciones experimentales. Monti y Baiker [54] se dedicaron a estudiar la sensibilidad paramétrica de la técnica, y junto con Malat y Caballero [55] sentaron las bases de la técnica de TPR. Materiales basados en óxido de cerio se han estudiado utilizando esta técnica desde el año 1980 [56] y pocos años después se comenzaron a sugerirse posibles mecanismos de reducción del CeO_2 . También se ha analizado la reducibilidad del CeO_2 con el agregado de metales nobles o de transición, tales como Rh, Pd o Pt [57], Ni [58]–[60], etc.

2.6.1 Condiciones experimentales

Los ensayos de TPR realizados en esta Tesis Doctoral se llevaron a cabo con un equipo ChemiSorb 2720 de la marca Micromeritics que se encuentra disponible en el Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO), UNIDEF-MINDEF-CONICET. La Figura 2.10 muestra el equipamiento utilizado, en dicha imagen pueden observarse el tubo de cuarzo en forma de U en el que se introduce el catalizador formando un lecho para que entre en contacto con el agente reductor que va a circular por este. Dentro del tubo se introduce una termocupla para medir constantemente la temperatura del lecho de óxido y se lo calefacciona con un horno programable. Para la calibración de este equipo se utilizó óxido de plata como material de referencia.



Figura 2.10: Equipo de quimisorción y técnicas de temperatura programada Micromeritics, modelo Chemisorb 2720.

La masa de los catalizadores fue seleccionada de acuerdo al criterio desarrollado por Malet y Caballero [55]. Los parámetros que afectan la posición de los máximos de reducción y el consumo de H_2 de las muestras de estudio son: la velocidad de calentamiento (β medida en $^{\circ}C/min$), la cantidad de especies reducibles en la muestra (S_0 en mol), el flujo volumétrico (Q_v medido en cm^3/min) y la concentración molar de la especie reductora (C_0 en mol/cm^3). De acuerdo al criterio propuesto por Malet y Caballero, se definen dos parámetros relacionados con las variables mencionadas de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$P(^{\circ}C) = \frac{\beta S_0}{Q_v C_0} \quad (2.5)$$

$$K(min) = \frac{S_0}{Q_v C_0} \quad (2.6)$$

Para velocidades de calentamiento entre 6 y 18°C/min, K debe asumir valores entre 55 y 140 seg, a fin de obtener perfiles de reducción óptimos. Para valores por debajo de 55 seg la sensibilidad es muy baja, y para valores mayores a 140°C/min la cantidad de H₂ consumida es muy grande. La condición para un perfil de reducción óptimo es $P \leq 20^\circ\text{C}$. De este modo se logran picos afilados con máximos bien definidos.

Los ensayos de TPR se realizaron bajo las siguientes condiciones: H₂ diluido al 5% en Ar como agente reductor y una rampa de calentamiento de 10°C/min. Antes de cada análisis, las muestras fueron sometidas a un desgasado en He a 300°C durante 30 minutos. El objetivo de este proceso fue mejorar la línea de base y la relación señal/ruido eliminando impurezas gaseosas que interfieren en la señal.

2.7 Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)

2.7.1. Fundamentos de la espectroscopía de Absorción de Rayos X

La espectroscopía de Absorción de rayos X (XAS) es una técnica ampliamente utilizada para análisis físicos, químicos, biológicos, en la ciencia de los materiales, etc. En la espectroscopía de rayos X se ven afectados los electrones de niveles muy internos. El desarrollo de esta técnica ha avanzado gracias a la utilización de nuevas fuentes de rayos X, especialmente por el uso de radiación sincrotrón.

Como mencionamos en la sección 2.2, al hacer incidir rayos X sobre una muestra, se produce la absorción de una parte de ellos. Si la energía de la radiación incidente es suficiente como para excitar un electrón de un nivel profundo del átomo a un nivel desocupado, la velocidad de absorción crece rápidamente y este hecho se refleja en el espectro como un salto llamado borde de absorción. Para mayores energías, el electrón excitado puede ser liberado del átomo y, al poseer energía cinética, generar interacciones con los átomos vecinos. Este proceso se denomina efecto fotoeléctrico. Conociendo la energía del haz incidente y midiendo la del fotoelectrón se puede inferir la energía de ligadura del material. En la Figura 2.11 se presenta un esquema del efecto fotoeléctrico.

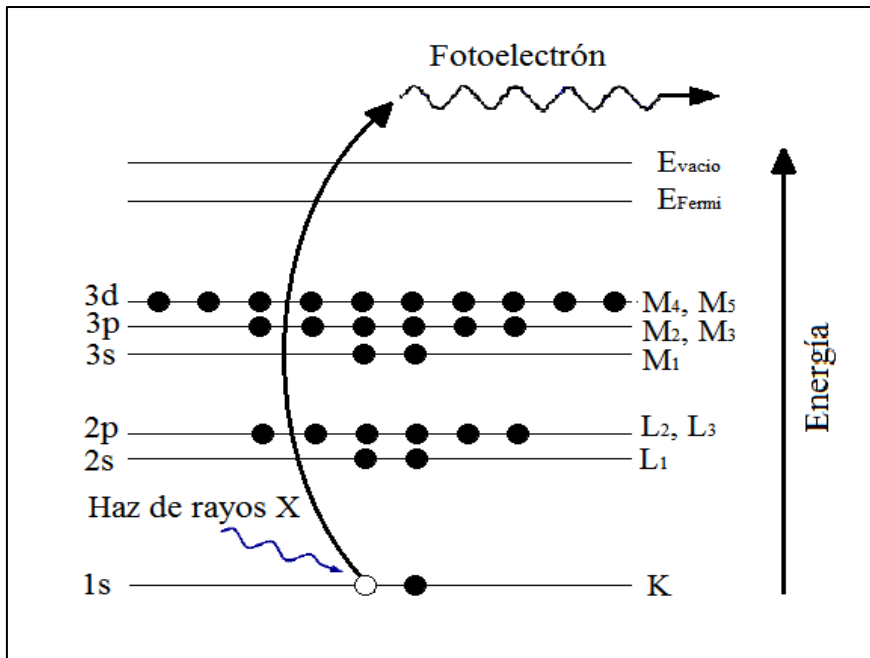


Figura 2.11: Efecto fotoeléctrico, en el cual un fotón de rayo X es absorbido y el átomo libera un electrón.

Para analizar la absorción de rayos X, primero se debe introducir el concepto de coeficiente de absorción lineal, μ , que da información de la probabilidad de que los rayos X puedan ser absorbidos de acuerdo a la ley de Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot l} \quad (2.7)$$

donde I_0 es la intensidad de rayos X que incide en la muestra, l es el espesor de la muestra y I es la intensidad transmitida a través de la muestra, como se muestra en la Figura 2.12.

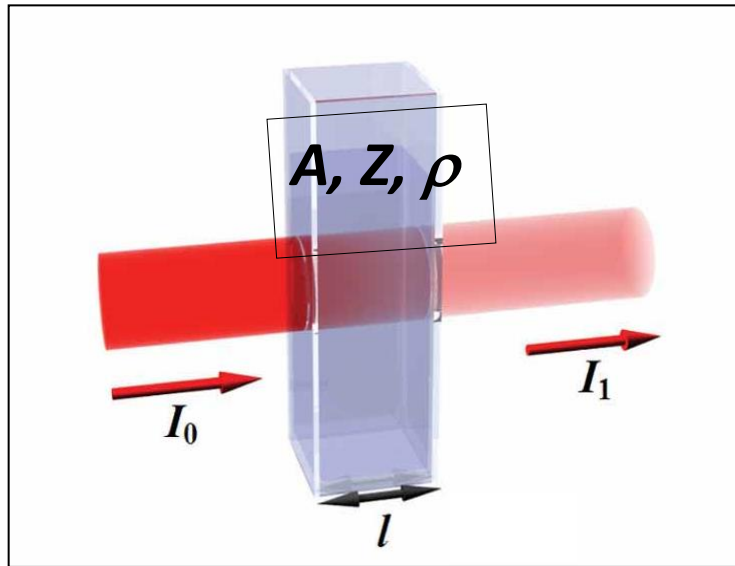


Figura 2.12: Esquema de las mediciones de absorción de rayos X por transmisión.

El coeficiente de absorción μ es función de la energía de los rayos X y depende de la densidad de la muestra ρ , el número atómico Z y la masa atómica A :

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (2.8)$$

La fuerte dependencia de μ con Z y E es una propiedad fundamental de los rayos X y es la clave por la cual la absorción de rayos X es una técnica tan utilizada [61]. En la Figura 2.13 se presenta los cambios en el espectro de XAS dependiendo de qué electrón interactúe con los rayos X incidentes.

La espectroscopía de absorción (XAS) se divide en dos regiones: la espectroscopía de absorción cerca del borde de absorción (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) y la espectroscopía de estructura fina extendida del espectro de absorción (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS), de acuerdo con la región de energía incidente que se tiene en cuenta para el análisis del espectro. La información sobre los estados de oxidación, la geometría local y la densidad de estados desocupados se encuentra en la región de XANES, mientras que en la de EXAFS se pueden deducir datos acerca de números de coordinación, distancias interatómicas, etc. En la Figura 2.13 (b) se detallan las zonas de XANES y EXAFS.

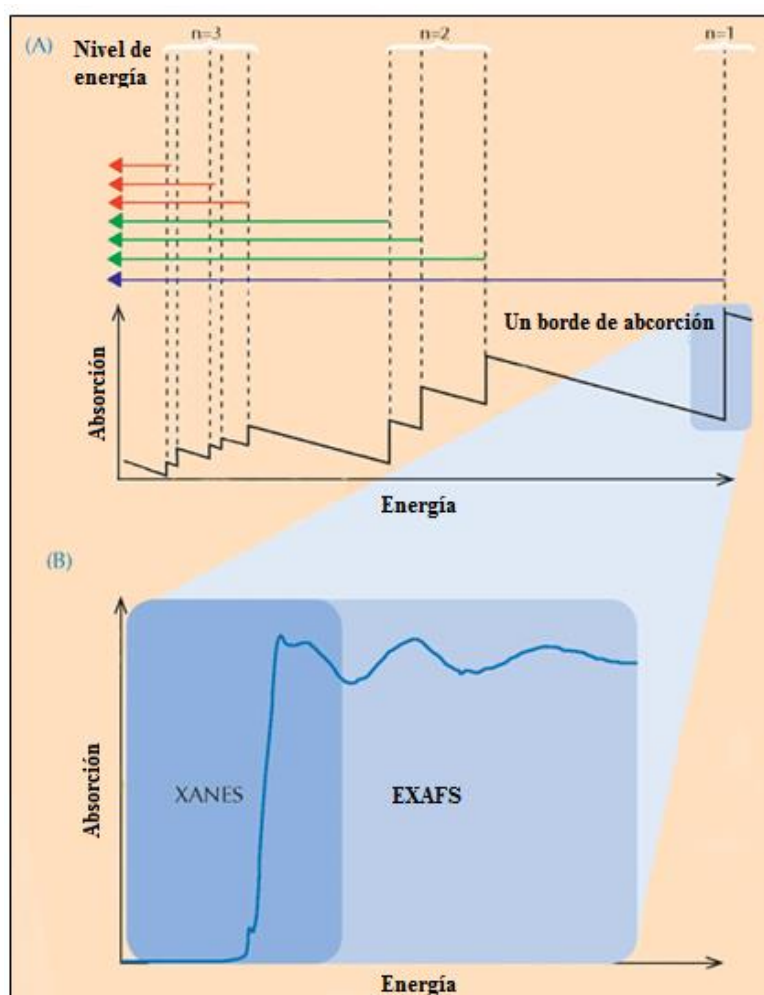


Figura 2.13: (a) Cambios en el espectro de absorción según los electrones que interactúan con los rayos X incidentes[62] y (b) las regiones de XANES y EXAFS del mismo.

La técnica XANES se aplica para el estudio de la estructura electrónica local de compuestos de tierras raras desde hace muchos años, siendo uno de los trabajos más importantes respecto al espectro de absorción de rayos X para el borde L3 del Ce el publicado en 1987 por Bianconi et al. [63], donde analizaron los estados de oxidación intermedios en compuestos formalmente tetravalentes. En este trabajo, gracias al análisis de los espectros XANES para el borde de absorción L3 del Ce y Pr en los óxidos CeO_2 y PrO_2 , encontraron que el óxido de cerio analizado tenía un estado intermedio de valencia entre Ce^{4+} y Ce^{3+} , al igual que la muestra de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Tiempo después, Dexpert et al. [64] buscaron deducir el estado de oxidación de los elementos de tierras raras en los óxidos CeO_2 , PrO_2 y TbO_2 estudiando la absorción de rayos X en el borde L3 de estos elementos. Como resultado de este trabajo detectaron que en los bordes de absorción de estos elementos existen características bien definidas: dos picos principales y dos picos mucho menos intensos como satélites de los picos principales. Gracias a los trabajos de investigación publicados años después por Kaindl et al.

[65], Soldatov et al. [66], entre otros, se pudieron identificar claramente las características espectrales de los dos posibles estados de oxidación, Ce^{4+} y Ce^{3+} .

2.7.2 Espectroscopía de Absorción de Rayos X en modo dispersivo (DXAS)

La espectroscopía de Absorción de rayos X en modo dispersivo (DXAS) es una variante de la técnica de XAS. Las líneas de trabajo comunes de absorción se basan en un monocromador de doble cristal, el espectro se mide posicionando los cristales del monocromador obteniendo secuencialmente cada punto en energía de los fotones que inciden sobre la muestra. Este sistema se conoce con el nombre de barrido en energía. En la línea de trabajo en modo dispersivo se utiliza un único cristal que, al ser curvado adecuadamente, favorece la obtención de un haz de rayos X policromático con un ancho de banda de energía suficientemente extenso que permite medir simultáneamente todas las energías de un espectro de absorción completo. La óptica es conocida como dispersiva. En el punto de focalización se coloca la muestra de manera tal que las radiaciones con distintas longitudes de onda converjan en ella y continúe divergiendo donde cada dirección de propagación dentro de ese abanico formado corresponde a un dado valor de energía. Utilizando un detector de resolución espacial colocado después de la muestra, se obtiene una medida con resolución en energía del haz transmitido. El espectro de absorción de la muestra se logra comparando este espectro con el obtenido sin muestra. De esta manera, se puede medir un espectro en tiempos del orden de unos milisegundos, lo cual es muy adecuado para estudios *in situ* de reacciones. El rango de energías alcanzado normalmente con esta técnica permite medir la región de XANES y eventualmente un rango algo mayor, pero no es posible medir el espectro EXAFS completo. La Figura 2.14 muestra un esquema donde se muestran estos aspectos básicos de la técnica de DXAS[67].

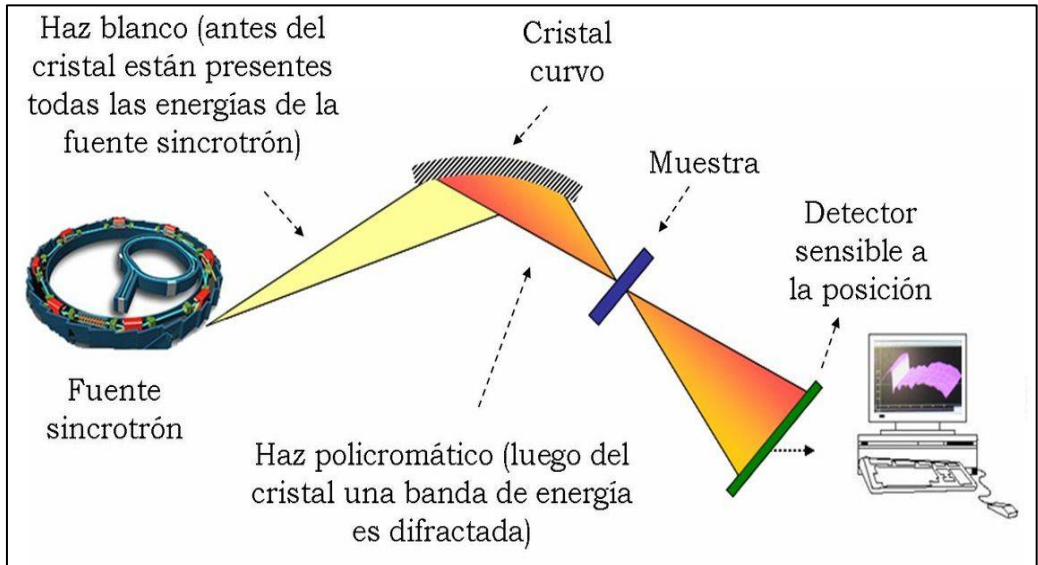


Figura 2.14: Esquema mostrando los fundamentos de la técnica de DXAS.

En el presente trabajo se realizó un estudio *in situ* sobre el comportamiento de los sistemas de estudio, NiO/GDC, NiO/SDC, NiO/YDC, GDC, SDC e YDC, con distintos tamaños de cristalita sometidas a atmósferas reductora de H₂ diluido (5% H₂ en He), atmósferas oxidantes con CH₄/O₂ en proporciones de oxidación parcial y total de metano, así como en atmósfera con CH₄ en He, por DXAS en los bordes K del Ni, en el cual los electrones del Ni 1s son excitados con fotones de energía superior a 8333 eV, y L3 del Ce; donde los electrones del Ce 2p son excitados con fotones de energía superior a 5720 eV. Estas experiencias se realizaron en la línea D06A-DXAS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. Esta línea de trabajo está equipada con un monocromador de Si (111) y un detector de estado sólido del tipo CCD (Charge Coupled Device). En la Figura 2.15 se observa un esquema de esta línea de luz y una foto de las instalaciones. Una descripción más detallada de la línea fue realizada por Cezar et al. [68].

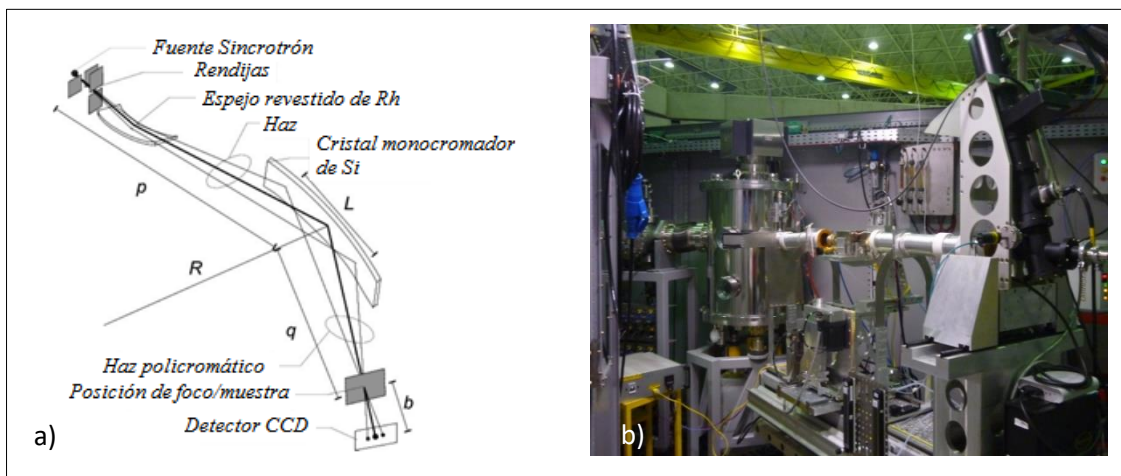


Figura 2.15: (a) Esquema y (b) fotografía de la línea D06A-DXAS del LNLS.

Para obtener una buena medición, un buen salto de absorción, fue crucial la preparación de la muestra. Para ello se calculó la masa adecuada para cada uno de los bordes, el borde K del Ni y otra para el borde L3 del Ce. En cada caso es posible determinar una cantidad de muestra óptima de modo que la absorción total (definida como el producto $\mu.t$) sea de aproximadamente 1,5. De esta manera, se tiene una cantidad adecuada para obtener una buena señal en el espectro DXAS, siendo además la señal transmitida suficientemente alta.

En todos los casos, debido a que las masas resultaron del orden de una decena de miligramos, fue necesario mezclar el material de estudio con nitruro de boro (BN) como soporte. El BN es un material inerte y muy poco absorbente en la región de energía utilizada en los experimentos. Luego, estas mezclas fueron compactadas para formar pastillas en forma de discos de 13mm de diámetro, utilizando una presión de prensado de 1 Ton. Una vez obtenidas las pastillas, se colocaron en un portamuestras diseñado para este tipo de mediciones *in situ*. Posteriormente, éste se colocó dentro de un reactor de cuarzo conectado a una línea de gas de entrada y salida con una estación que permitía controlar la atmósfera a través de una estación de mezcla de gases con controladores de flujo másico. La salida, a su vez, se conectó a un espectrómetro de masa (Quadrupole Mass Spectrometer QMS 422 Pfeiffer), el cual permitió realizar un seguimiento cualitativo de las reacciones. En las Figuras 2.16 se pueden observar el portamuestra descrito anteriormente con una pastilla (a), el reactor y el horno utilizados para estos ensayos (b).

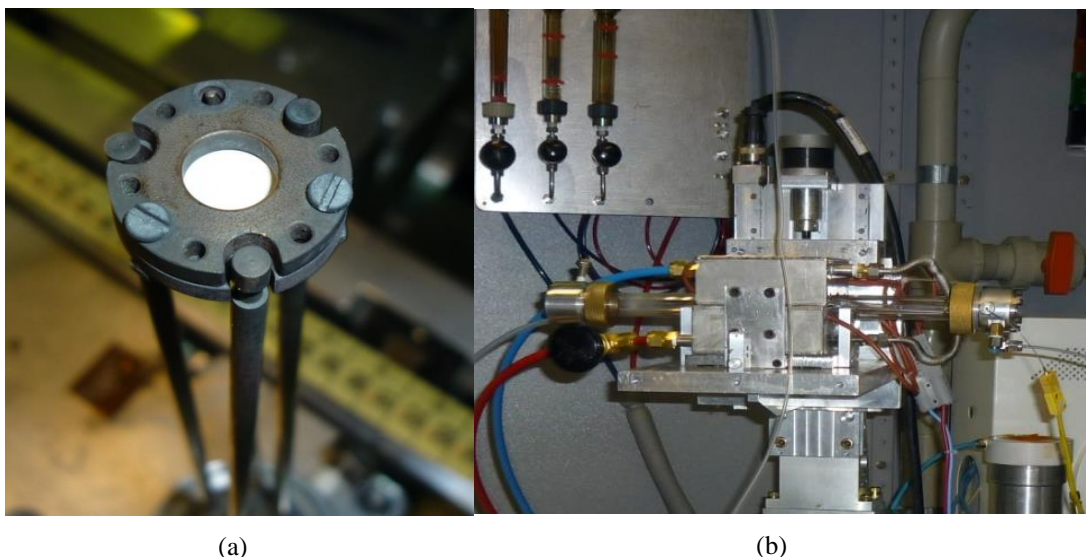


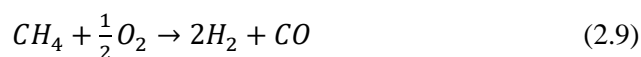
Figura 2.16: (a) Portamuestra y soporte, donde se observa una muestra a estudiar y (b) el reactor y horno empleados en las mediciones *in situ*.

En todos los casos, los ensayos de DXAS *in situ* en H₂ diluido se realizaron partiendo de temperatura ambiente hasta una temperatura máxima, que fue de 600°C para las muestras calcinadas a 400°C y 650°C, mientras que se llevaron a 800°C las calcinadas a 900°C y 1100°C,

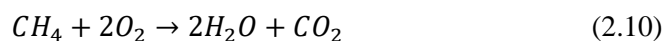
manteniéndose el material a dicha temperatura durante 30 minutos. La rampa de calentamiento fue de 10°C/min en todos los casos.

Además de las mediciones en H₂ diluido ya descritas, se realizaron mediciones en mezclas de CH₄ y O₂ para estudiar las propiedades catalíticas de los materiales compuestos, favoreciendo la oxidación parcial o total del CH₄:

Oxidación parcial de metano



Oxidación total de metano



2.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

2.8.1. Fundamentos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica utilizada para estudiar distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en la interfase entre el electrodo y un electrolito. Tiene la ventaja de ser no destructiva. Permite obtener información sobre la cinética de los procesos que ocurren en los electrodos [69],[70]. La técnica consiste en realizar pequeñas variaciones de potencial, del tipo sinusoidal, alrededor de un punto de operación, en un amplio rango de frecuencias. Al aplicar potencial, se produce un flujo de corriente que pasa a través de los diferentes elementos del circuito. Estos elementos tienen una respuesta característica en impedancia (Z) y ángulo de fase (θ). Análogamente al caso de corriente continua, la ley de Ohm quedará expresada de la siguiente manera:

$$Z = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.11)$$

donde Z es la impedancia del circuito, $V(\omega)$ es el potencial como función de la frecuencia e $I(\omega)$ es la corriente como función de la frecuencia. La ecuación que representa la señal de voltaje senoidal será

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.12)$$

donde $V(t)$ es el valor instantáneo de potencial, V_0 es la magnitud máxima y ω es la frecuencia angular, cuya relación con la frecuencia es

$$\omega = 2\pi f \quad (2.13)$$

La corriente resultante a la aplicación de la señal sinodal, será también una función sinusoidal, dependiente de la frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial.

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (2.14)$$

En este caso θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente. Para un comportamiento del material de estudio puramente resistivo, este desfase es cero.

La relación entre el voltaje y la corriente define la impedancia que, por tratarse del cociente de dos funciones sinusoidales de igual frecuencia, puede representarse como un número complejo dado por $Z = Z_{Real} + jZ_{Imag}$, donde Z_{Real} y Z_{Imag} son las componentes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente. De esta manera, la impedancia puede definirse como un vector en un plano definido por un par de ejes ortogonales, uno real y el otro imaginario. El ángulo que forma el vector con el eje real será:

$$\theta = \text{arctg}(Z_{Real}/Z_{Imag}) \quad (2.15)$$

y el módulo del vector estará definido como:

$$|Z| = \sqrt{[(Z_{Real})^2 + (Z_{Imag})^2]} \quad (2.16)$$

La representación gráfica de la impedancia más utilizada es a través de los diagramas de Nyquist (Figura 2.17), también conocidos como gráficos de plano complejo. Estos gráficos consisten en representar la parte de la impedancia imaginaria en negativo, $-Z_{Imag}$ frente a la parte real de la impedancia, Z_{Real} . De esta forma, podemos obtener información útil sin necesidad de modificar los datos experimentales. A partir del diagrama de Nyquist, es posible determinar el valor de R_s , que es la resistencia del electrolito obtenida donde el espectro corta al eje real a altas frecuencias, y R_p , que representan el valor de la resistencia a la polarización de electrodo (R_p), que corresponde a la diferencia entre los valores de Z_{real} donde el espectro corta al eje x a altas y muy bajas frecuencias, como se detallan en la Figura 2.17. Utilizando R_p se pueden obtener los valores de resistencia de polarización específica (ASR) mediante la fórmula:

$$ASR = \frac{R_p A_e}{2} \quad 2.17$$

donde A_e corresponde al área del electrodo medida en cm^2 y R_p es la resistencia de polarización, la cual se obtiene a partir del espectro experimental, como se observa en la Figura 2.17.

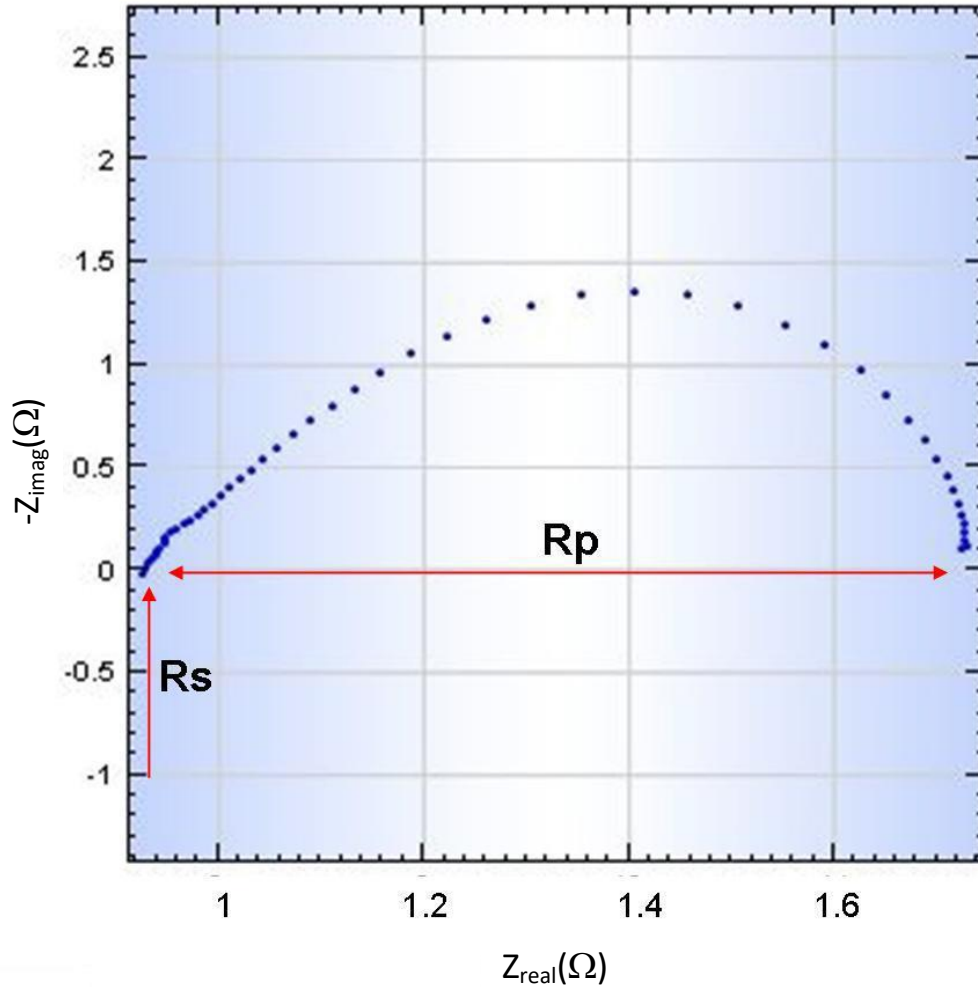


Figura 2.17: Diagrama de Nyquist, gráfico de la componente imaginaria de la impedancia ($-Z_{\text{imag}}$) en función de la componente real (Z_{real}) medidas en Ohm, donde se detallan R_s y R_p .

Una de las mayores limitaciones de los gráficos de Nyquist es que no aporta información sobre la frecuencia con la que fue colectado el punto. Por esta razón, existen maneras alternativas de representar gráficamente los espectros de impedancia. Una de ellas son los diagramas de Bode. Estos gráficos consisten en representar los diferentes parámetros de impedancia en función de la frecuencia. Los más frecuentes son $|Z|$ vs $\text{Log}(f)$ y el ángulo de fase (θ) vs $\text{Log}(f)$.

En este trabajo, se utilizarán sólo los diagramas de Nyquist. Cada semicírculo del diagrama puede relacionarse con un proceso de conducción. Para un material monocristalino con un único proceso de conducción se vería un solo semicírculo cuyo diámetro correspondería a la resistencia del material. Sin embargo, al trabajar con materiales policristalinos existen múltiples procesos con diferentes frecuencias características como la difusión gaseosa (transporte de masa), adsorción de especies sobre la superficie, reacciones químicas y procesos de

transferencia de carga en la zona donde ocurre la reacción electroquímica. La presencia de múltiples procesos da lugar a dos o más semicírculos en el diagrama y a otras características relacionadas a los procesos de transporte de especies cargadas que alejan la forma de la curva del semicírculo ideal.

A cada proceso se le puede asociar una resistencia y una capacidad. La resistencia se vincula con las pérdidas óhmicas en el material mientras que la capacidad está relacionada con la distribución de cargas. Por lo tanto, un método que se utiliza con frecuencia en electroquímica del sólido es el de modelar las curvas de impedancia utilizando los elementos tradicionales de los circuitos eléctricos: resistencias, capacitores e inductancias. De esta manera, un semicírculo en el diagrama de Nyquist puede modelarse utilizando una resistencia y un capacitor en paralelo. La inductancia se agrega en serie para modelar el efecto de los cables que puede observarse en la zona de alta frecuencia en el diagrama de Nyquist con los puntos que aparecen debajo del eje real.

Sin embargo, el uso de materiales policristalinos con superficies heterogéneas, la presencia de reacciones químicas y los procesos de transporte de masa, impiden modelar el sistema con circuitos equivalentes simples (resistencias, capacitores, inductores). Para ello, se utilizan otros elementos que pueden representarse en el plano complejo y permiten modelar total o parcialmente los distintos procesos que tienen lugar en un electrodo, como por ejemplo el elemento de fase constante (CPE, Constant phase element) que permite modelar sistemas heterogéneos, el elemento Warburg (W) que se utiliza para procesos difusivos, etc. Cada uno posee una serie de variables asociadas que se determinan al realizar el ajuste computacional. En este trabajo se utilizarán elementos simples y el CPE.

Las mediciones de EIS se realizaron en Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Óxidos Multifuncionales del Centro Atómico Constituyentes. Para cada uno de los ensayos se utilizó una tensión alterna de 20mV en equilibrio (0V de continua) y el barrido de frecuencias desde 0,01Hz hasta 300KHz. Las mediciones se realizaron a temperaturas fijas que varían desde los 700°C a los 550°C y en caudal fijo de gas.

3. Síntesis y caracterización morfológica y estructural

3.1 Síntesis de los materiales estudiados

Los materiales analizados en esta tesis doctoral se prepararon a partir de polvos nanocristalinos comerciales (*Nextech Materials*) de CeO_2 dopados con Gd_2O_3 , Sm_2O_3 o Y_2O_3 , que denominaremos GDC, SDC e YDC, respectivamente. La proporción de dopante no fue exactamente la misma en los tres casos, pero fue muy similar. Para los nanopulvos de GDC, la composición utilizada fue de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (material que ofrece la empresa por su interés como electrolito y ánodo de SOFCs), mientras que la proporción de dopante para SDC e YDC fue del 10 % molar de óxido, composición especialmente solicitada por nuestro grupo en investigaciones previas. En estos casos, por lo tanto, la fórmula química es $\text{Ce}_{0,82}\text{X}_{0,18}\text{O}_{1,91}$ donde X = Sm o Y. Como se mencionó en el Capítulo 1, estos materiales son de interés para ser aplicados como catalizadores nanocristalinos para ánodos de IT-SOFCs, debido a sus interesantes propiedades de transporte iónico.

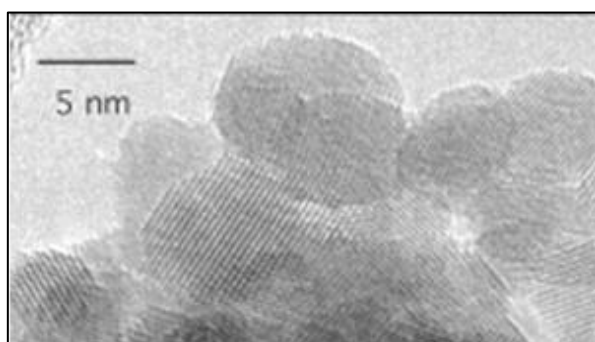


Figura 3.1: Micrografía TEM del polvo nanocristalino comercial de $\text{Ce}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,90}$ (GDC20-N, NextechMaterials). Imagen obtenida por los fabricantes.

Partiendo de estos polvos, se sintetizaron materiales compuestos con NiO, que se reduce y forma Ni metálico en la atmósfera reductora del combustible. Para su preparación se aplicó el método de impregnación húmeda incipiente. Este método es ampliamente utilizado en la industria para producir una fase activa sobre una superficie de soporte. En nuestro caso, la incorporación de Ni permitirá mejorar las propiedades eléctricas del material basado en ceria, asegurando que el transporte de los electrones generados en la reacción del electrodo no sea una etapa controlante en el proceso anódico.

El método de impregnación consiste en poner en contacto un cierto volumen de una disolución de sal metálica con el material de soporte sólido. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución metálica y el del soporte, se habla de impregnación normal o incipiente. En este último, el volumen de solución debe ser igual o menor que el volumen de los poros, consiguiéndose catalizadores con carga metálica elevada. Después de cierto tiempo, el exceso de disolvente se separa de la solución y es eliminado por secado. De las condiciones de estas dos etapas depende significativamente la cantidad de precursor activo montado sobre el soporte, su concentración y su entorno químico [71].

Para la impregnación de los polvos nanocristalinos de GDC, SDC e YDC, se procedió de la misma manera. A continuación se procederá a explicar la obtención de los materiales compuestos de NiO/GDC (que denotaremos como NiGDC) a modo de ejemplo, siguiendo el procedimiento utilizado anteriormente por integrantes del grupo [13]. Con el fin de obtener un 70% m/m de NiO, se calcularon las masas de nitrato de Ni(II), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y de GDC adecuadas para preparar 2 gramos de material compuesto. El nitrato de Ni(II) se disolvió en alcohol absoluto y esta solución se vertió sobre el polvo de GDC. El volumen de alcohol se ajustó para mojar todo el polvo de GDC, pero sin sobrepasarlo demasiado de manera de conseguir la impregnación incipiente, evitando así problemas de inhomogeneidades en la distribución del Ni. El secado de la solución se realizó en una estufa a 90-100°C y, una vez finalizado, el material obtenido se calcinó en aire a 400°C durante 2 hs para eliminar completamente los nitratos, subiendo la temperatura con una pendiente de calentamiento relativamente lenta, de aproximadamente 2°C/min. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de los pasos de la impregnación. Los materiales compuestos de NiO/SDC y NiO/YDC (que denominaremos NiSDC y NiYDC, respectivamente) fueron preparados de forma análoga a partir de los polvos nanocristalinos de SDC e YDC.

Con el fin de estudiar la influencia del tamaño de cristalita del material en las propiedades catalíticas, se realizaron tratamientos térmicos en aire con diferentes temperaturas finales de calcinación. Por eso, a los polvos obtenidos en la impregnación y tratados a 400°C, se los separó en cuatro grupos, para luego calcinar durante 2 hs una porción a 650°C, a 900°C y a 1100°C. De esta manera obtuvimos, por ejemplo, del material NiGDC cuatro tipos de muestra, NiGDC 400, NiGDC 650, NiGDC 900 y NiGDC 1100, correspondientes a los distintos tratamientos térmicos realizados.

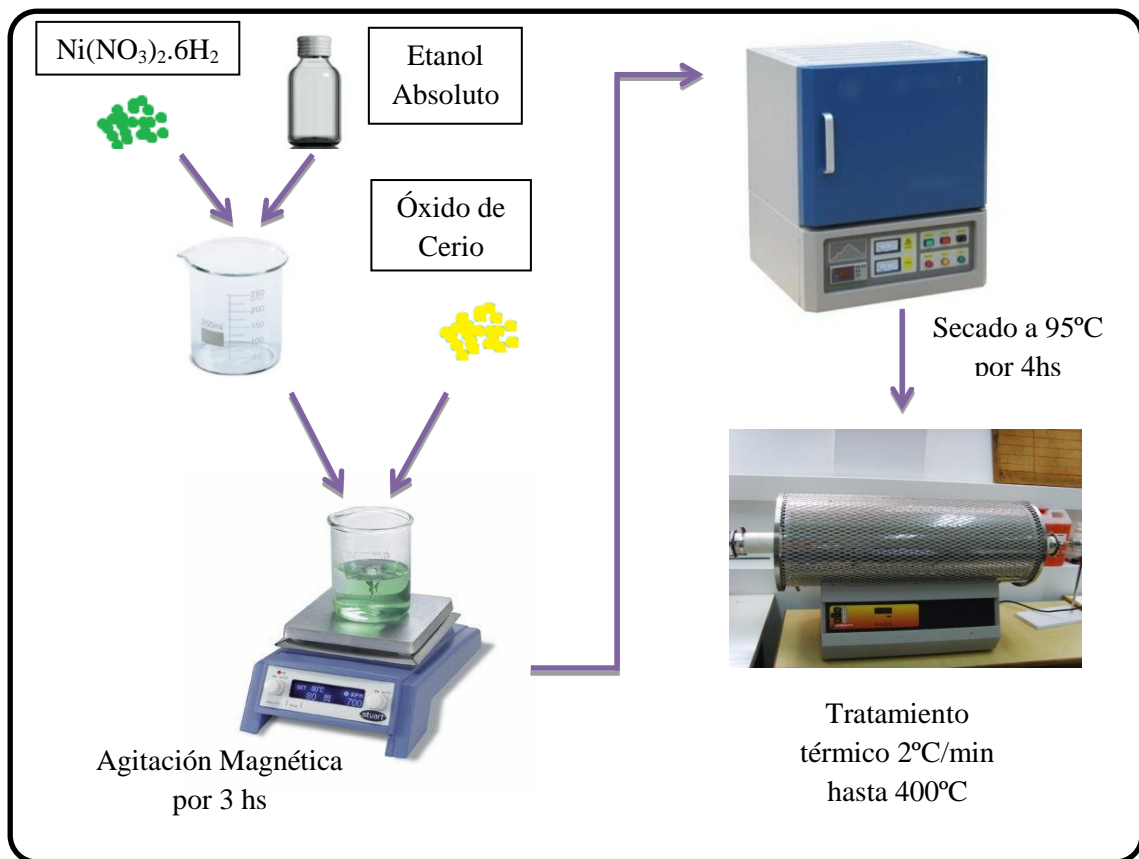


Figura 3.2: Esquema del proceso de Impregnación incipiente.

3.2. Caracterización morfológica y estructural

Una vez obtenidas las muestras con sus distintas temperaturas de tratamientos térmicos, se procedió a la caracterización morfológica y estructural del material, a fin de verificar si se consiguieron las características y composiciones esperadas.

3.2.1. Difracción de Rayos X de Polvos

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos a partir de los ensayos de XPD de los materiales sintetizados. Los mismos se realizaron empleando un difractómetro Bruker D8 Discover-DaVinci equipado con un tubo de cobre (radiación $\text{Cu-K}\alpha$ $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). El voltaje de operación de 40kV y la corriente de 30mA . Los patrones de difracción se midieron para la región angular $2\theta = 20\text{-}140^\circ$, con un paso de $0,02^\circ$, un tiempo de medición de $1\text{seg}/\text{paso}$ y una velocidad de rotación de la muestra de $15 \text{ vueltas}/\text{min}$.

En la Figura 3.3 se pueden observar la comparación de los diferentes resultados de los ensayos de difracción de los sistemas GDC (a), SDC (b) e YDC (c). En ellas se observan los picos de difracción característicos de la estructura fluorita del CeO_2 . No se encontró evidencia

de picos correspondientes a mezclas de fases, ni se detectaron inhomogeneidades, es decir que se confirmó que son materiales monofásicos. En estas figuras se puede observar el cambio en el ancho de los picos correspondiente al crecimiento del tamaño medio de cristalita al aumentar la temperatura de calcinación (los picos más estrechos corresponden a materiales con mayor tamaño medio de cristalita).

Los difractogramas correspondientes a los materiales compuestos con NiO se presentan en la Figura 3.4. En ellas se pueden observar los picos de difracción correspondientes a cada una de las fases presentes en las muestras NiGDC (a), NiSDC (b) y NiYDC (c). En los difractogramas se detectan dos fases, una rica en ceria y otra rica en Níquel, con sus picos de difracción característicos. No se encontró evidencia de inhomogeneidades, ni se detectaron picos correspondientes a mezclas de fases. Nuevamente se observa que el ancho de los picos disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, debido al crecimiento del tamaño de cristalita al aumentar la temperatura de calcinación. Puede notarse que la fase rica en Níquel tiene un tamaño de cristalita mayor que la rica en Ceria debido a que el ancho de los picos correspondientes a la fase metálica es menor.

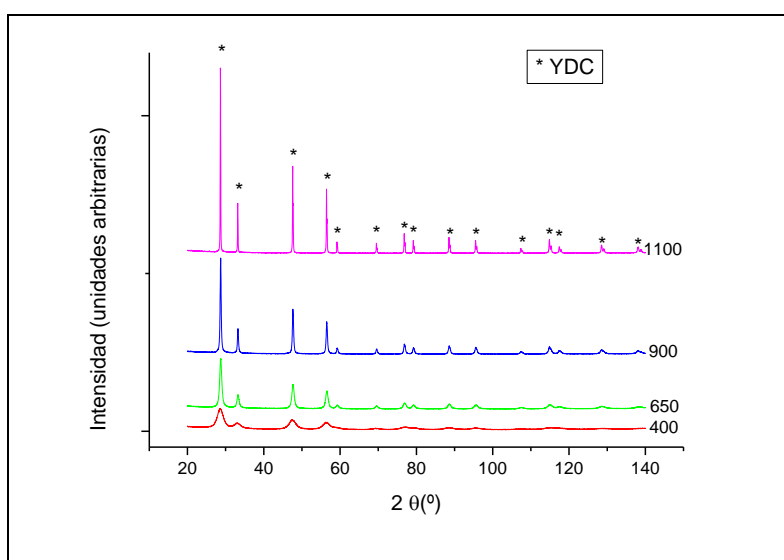
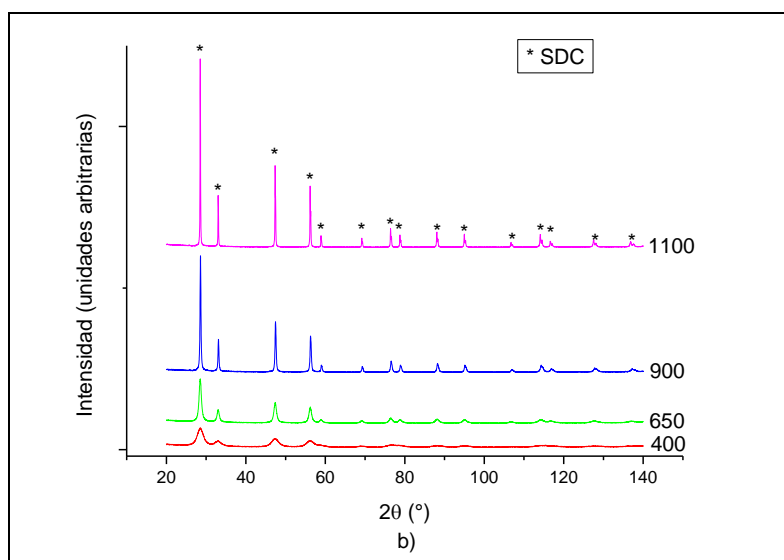
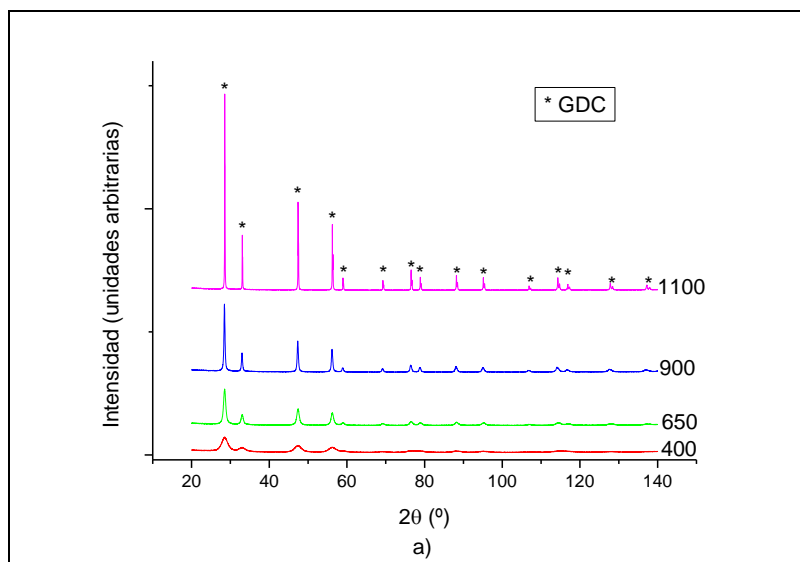


Figura 3.3: Patrones de difracción de las muestra GDC (a), SDC (b) e YDC (c).

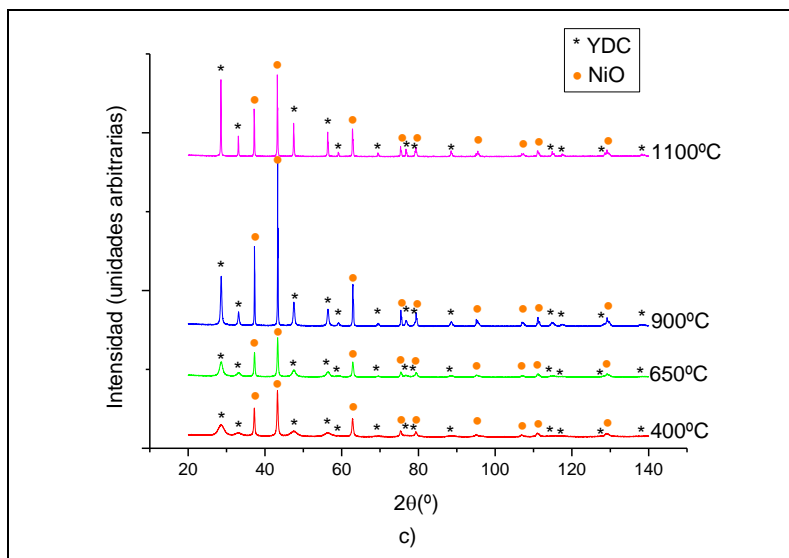
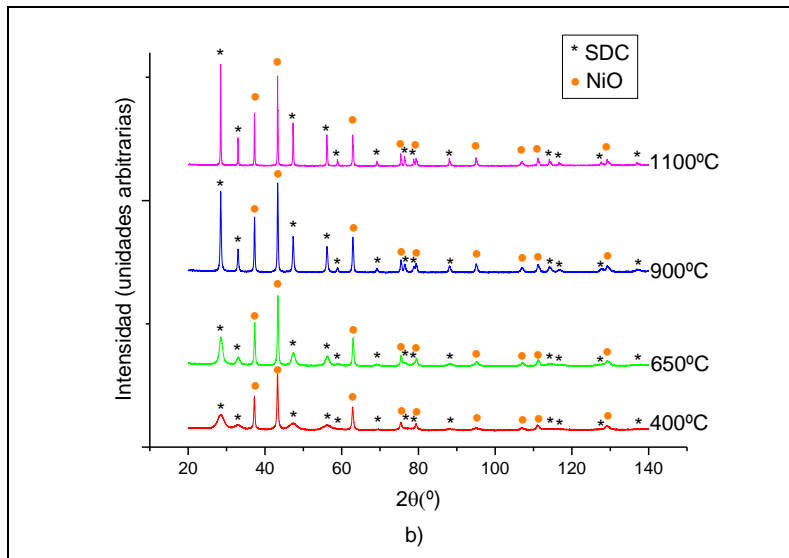
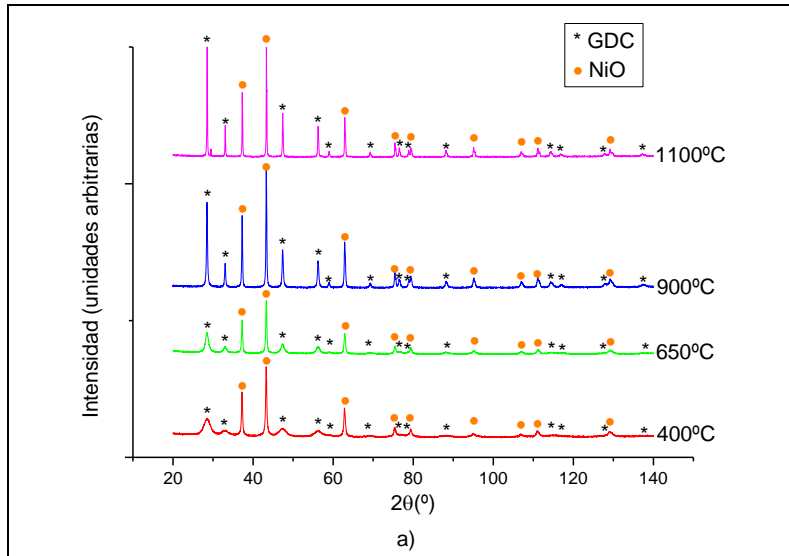


Figura 3.4: Patrones de difracción de las muestras de GDC (a), SDC (b) e YDC (c) impregnadas con NiO.

Para corroborar la diferencia de tamaños entre las fases de la mezcla sólida y obtener el tamaño de cristalita de cada fase para las distintas muestras, centramos la atención en uno de los picos más característicos e intensos de cada fase y aplicamos el método de Sherrer, suponiendo que las estructuras están libres de deformación. En las Figuras 3.5 y 3.6 se observa el detalle del pico correspondiente a la fase del óxido de Cerio situado en $2\theta = 28,5^\circ$ y el pico de la fase del óxido de Níquel ubicado en $2\theta = 43,3^\circ$, pertenecientes a los difractogramas de las muestras NiGDC para la cuatro temperaturas de calcinación utilizadas. En ellas se evidencia el cambio de tamaño de cristalita al variar la temperatura de calcinación.

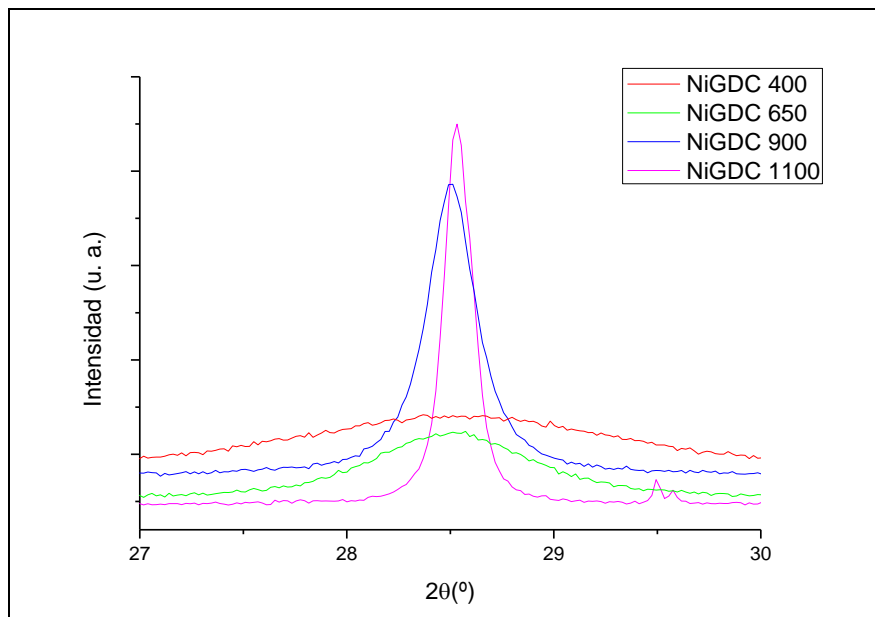


Figura 3.5: Pico de difracción de la fase rica en Cerio de las muestras de NiGDC.

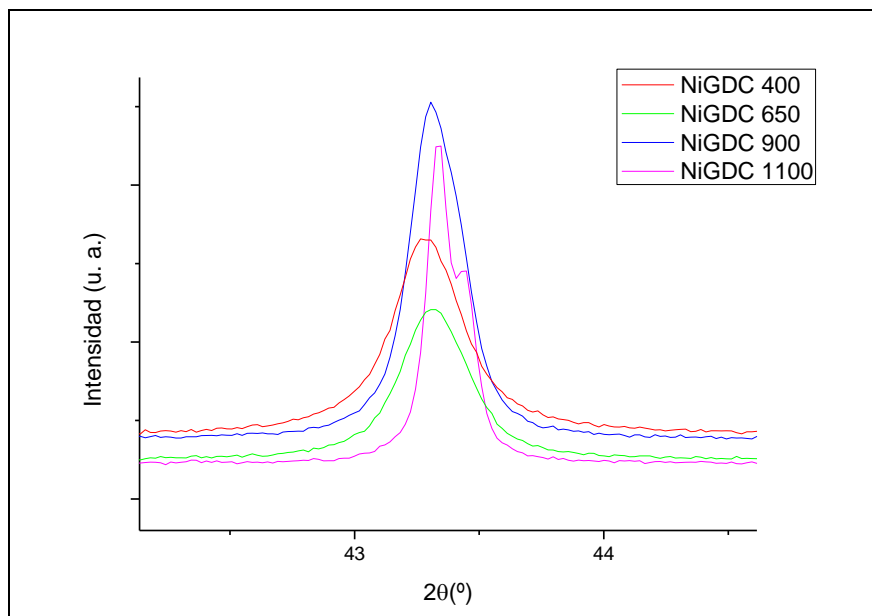


Figura 3.6: Pico de difracción de la fase rica en Níquel de las muestras de NiGDC.

Aplicando la ecuación de Scherrer para cada sistema, se calcularon los tamaños promedio de cristalita a partir del ancho a mitad de altura del pico de difracción más intenso para cada difractograma. En las Tablas 3.1 y 3.2 se observan los resultados obtenidos para las fases ricas en Cerio y en Níquel. Cabe mencionar que el error medio para el rango de tamaños de cristalita estudiados aportado por esta metodología de análisis es del 5% en todos los casos.

Temperatura (°C) Muestra	400		650		900		1100	
	CeO ₂	NiO	CeO ₂	NiO	CeO ₂	NiO	CeO ₂	NiO
NiGDC	5,3	39	10,5	42	46	67	>100	>100
NiSDC	5,3	36	9,1	40	41	57	>100	>100
NiYDC	5,4	42	9,3	46	31	84	>100	>100

Tabla 3.1: Tamaño de cristalita de las muestras impregnadas con NiO en nm.

Temperatura (°C) Muestra	400	650	900	1100
	CeO ₂	CeO ₂	CeO ₂	CeO ₂
GDC	5,2	15,3	42	>100
SDC	5,3	14,6	55	>100
YDC	5,3	14,7	38	>100

Tabla 3.2: Tamaño de cristalita de las muestras sin NiO en nm.

Como era de esperarse, los materiales calcinados a menor temperatura poseen un tamaño medio de cristalita menor que aquellos materiales tratados a mayor temperatura. Los tamaños obtenidos para las partículas de CeO₂ son menores que los reportados para este material libre de dopantes [72] mostrando que la presencia de dopantes genera un efecto inhibitor en el material debido a los defectos introducidos por estos [73]. El material dopado con Itria es el que presenta menor crecimiento de las cristalitas ricas en Ceria, confirmando la efectividad del Y₂O₃ como inhibitor del movimiento de los bordes de grano[74].

Gracias a esta técnica comprobamos que los polvos obtenidos luego de la impregnación son nanoestructurados.

3.2.2 Fluorescencia de Rayos X

Para determinar las concentraciones de cada fase, se utilizó la técnica de fluorescencia de Rayos X. Debido a la metodología de preparación, el análisis se realizó solo a dos muestras de cada sistema. En la tabla 3.3 se resumen los resultados obtenidos en % m/m.

Muestra		Gd, Sm o Y	CeO ₂	NiO
NiGDC	650	4,2	27	68
	900	4,1	27	68
NiSDC	650	4,3	28	67
	900	4,8	27	68
NiYDC	650	4,1	29	66
	900	3,8	27	70

Tabla 3.3: Resultados del análisis XRF en % en masa.

Si bien, se observan algunas diferencias entre los resultados para cada par de muestras, estas se encuentran dentro de los errores propios de la técnica, que en este caso corresponden a un 10% del valor obtenido. De esta manera, verificamos que la composición de NiO en las muestras es aproximadamente 70% m/m.

3.2.3. Fisisorción de N₂: Análisis BET

Otra característica muy importante de los materiales utilizados para ánodos de celdas de combustible es el área específica. En la sección 1.4.3, se presentó la ventaja de contar con materiales que son conductores mixtos para este tipo de dispositivos, ya que aumentan los sitios activos donde se producirá la reacción de oxidación del combustible. Este proceso se desarrolla en la superficie del catalizador, por esto es útil caracterizar los materiales a utilizar mediante la técnica de Fisisorción de N₂, la cual da información sobre el área específica del material.

Para esto se aplicó el método BET a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196°C). Los ensayos se llevaron a cabo en el porosímetro NOVA (Quantachome) del Laboratorio de Cristalografía del Instituto de Física de la Universidad de São Paulo. Las muestras son tratadas previamente en un proceso de degasificación con un llenado de helio y posterior desgasado a 200°C durante 3 hs. Luego son enfriados a -196°C y se introduce el N₂ que será adsorbido sobre la superficie del sólido en multicapas. El equipo introduce automáticamente volúmenes conocidos de N₂ y mide la cantidad adsorbida (V) a presiones relativas (P/P₀) crecientes. La cantidad de N₂ adsorbido en función de la presión parcial arrojó, para todos los casos, isotermas con una leve histéresis del tipo H3 (ver Figura 2.6, Capítulo 2). Este tipo de histéresis es característico de conjuntos de partículas planas que presentan un retraso en la condensación capilar. La principal característica de este ciclo de histéresis es que no cierra hasta alcanzar la presión de equilibrio, muy próxima o, directamente en la presión de saturación. Estas isotermas presentan un rango muy estrecho de presión relativa antes de la zona lineal de la isoterma de adsorción, indicando un bajo grado de adsorción en la zona de microporos[75].

Para los materiales estudiados, se midieron 5 puntos de la isoterma en el rango de P/P_0 de 0.05 a 0.35. Según la ecuación 2.4 del capítulo de técnicas experimentales, si se representa en un gráfico $1/[V \left(\frac{P}{P_0}\right) - 1]$ vs P/P_0 obtendremos una recta. Esto se cumple para la mayoría de los sólidos, usando nitrógeno como adsorbato en una región limitada de la isoterma de adsorción, usualmente en el rango de P/P_0 de 0.05 a 0.35. En la Figura 3.7 se puede observar la recta obtenida para la muestra NiGDC 1100.

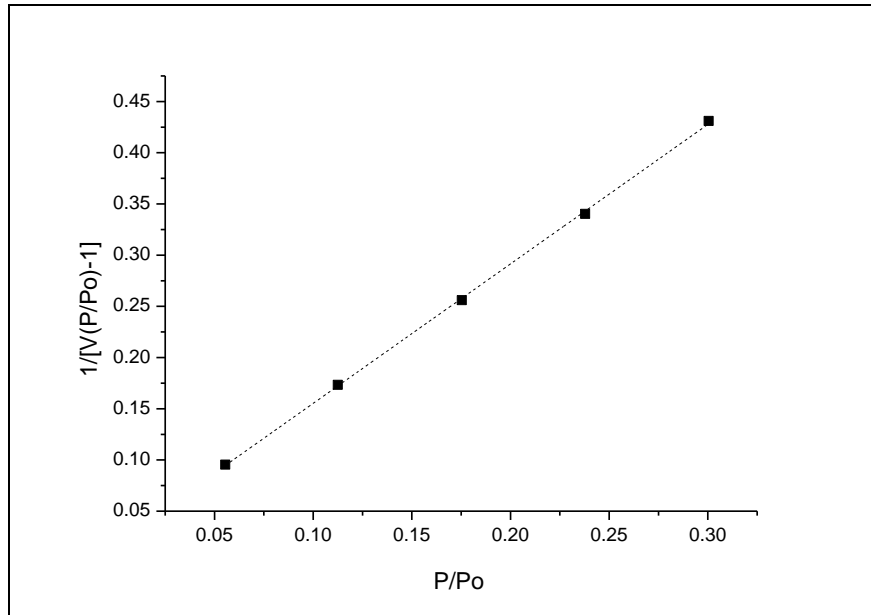


Figura 3.7: Gráfico BET para la muestra NiGDC 1100

El volumen adsorbido en la monocapa de adsorbato V_m puede ser obtenido de la intersección de la recta con el eje vertical y la pendiente de la recta. Donde las expresiones para la pendiente y de la intersección con el eje y se obtienen a partir de la ec. 2.4 del Capítulo 2:

$$\text{pendiente} = m = \frac{c-1}{V_m c} \quad (3.1)$$

$$\text{intersección} = b = \frac{1}{V_m c} \quad (3.2)$$

donde V_m es el volumen de la monocapa y C es la constante BET que está relacionada con la energía de adsorción en la primera capa. Combinando las dos ecuaciones 3.1 y 3.2 obtenemos el volumen de la monocapa

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad (3.3)$$

El siguiente paso en la aplicación del método de BET es el cálculo del área superficial por unidad de masa (m^2/gr). Esto requiere el conocimiento del área molecular transversal (molecular

cross-sectional área) A_{cs} de la molécula de adsorbato. La superficie específica S de la muestra puede expresarse como:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot A_{cs}}{V_M \cdot m} \quad (3.4)$$

donde N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol), V_M es el volumen molar del adsorbato y m es la masa de la muestra empleada en la medición. El nitrógeno es el gas más utilizado para la determinación de área superficial ya que exhibe valores intermedios de constantes C (50-250) sobre la mayoría de las superficies sólidas, lo que significa que existe baja interacción con la superficie adsorbente, evitándose la adsorción localizada. Considerando un empaquetamiento hexagonal, el área transversal para el nitrógeno es $A_{cs} = 16.2 \text{ \AA}^2$ [76].

En la tabla 3.4 se resumen los resultados obtenidos en m^2/gr para cada una de las muestras.

Muestra	400°C	650°C	900°C	1100°C
NiO/SDC	65,3	28,5	12,3	3,1
NiO/YDC	61,7	30,6	12,1	2,5
NiO/GDC	69,4	23,8	10,3	3,2
YDC	169,5	55,4	26,3	2,4
SDC	169,5	53,6	15,7	5,1
GDC	169,9	53,1	24,3	1,3

Tabla 3.4: Superficie específica de las muestras en estudio en m^2/gr .

Como puede observarse, el área de los materiales compuestos es menor que la de los materiales sin impregnar debido a la formación de las dos fases y el tamaño de partícula mayor en el caso de la fase del NiO. Por otro lado, al aumentar la temperatura de calcinación la superficie específica disminuye debido al aumento del tamaño de cristalita.

3.2.4 Microscopía Electrónica

3.2.4.1 TEM

Para completar la caracterización morfológica de los materiales, se utilizó microscopía electrónica de transmisión a cada muestra. Gracias a esta técnica, se obtienen imágenes de cristales o partículas individuales y se puede sacar información del tamaño de cada uno. En algunos casos, es posible distinguir los planos cristalinos. Si estos alcanzan el borde de la partícula podemos considerarla un cristal, en el caso de no poder confirmarlo, hablaremos de partículas. A continuación se pueden observar las micrografías TEM más interesantes de los

distintos sistemas y se presentan los histogramas del diámetro de las partículas observadas obtenidos del análisis de las micrografías mediante el programa ImagJ [77].

3.2.4.1.1. Sistema GDC

En esta sección, se presentan y analizan las imágenes obtenida por TEM, una para cada muestra del sistema GDC junto con el histograma del diámetro de las partículas observadas.

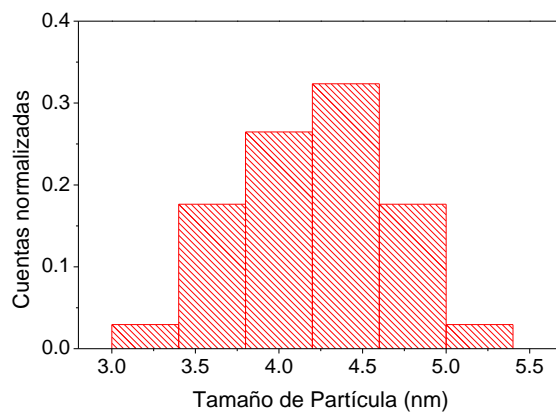
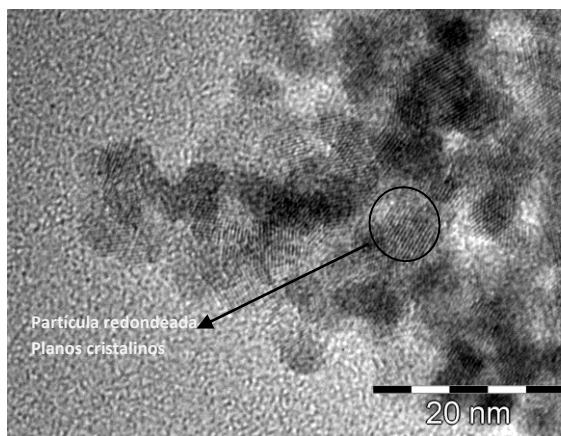


Figura 3.8: a) Micrografía TEM y b) Histograma de la muestra GDC 400.

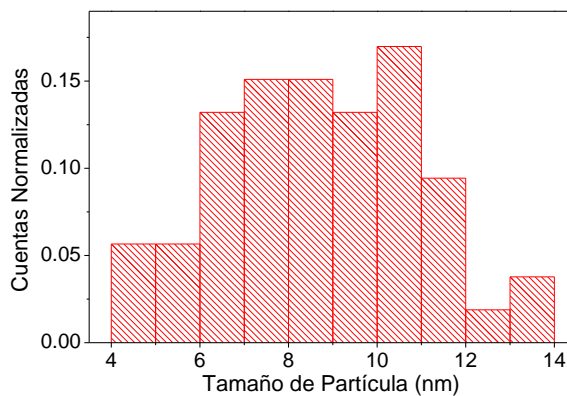
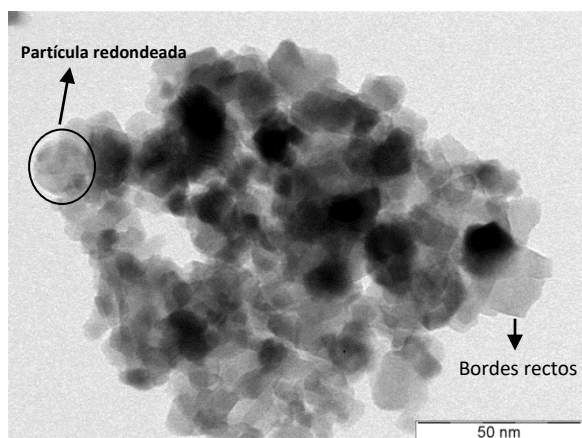


Figura 3.9: a) Micrografía TEM y b) Histograma de la muestra GDC 650.

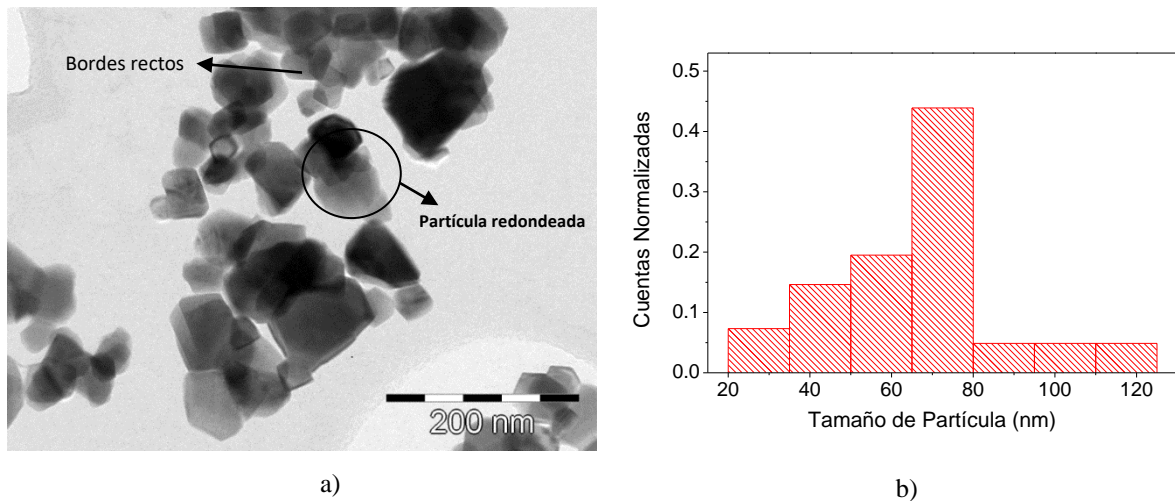


Figura 3.10: a) Micrografía TEM y b) Histograma de la muestra GDC 900.

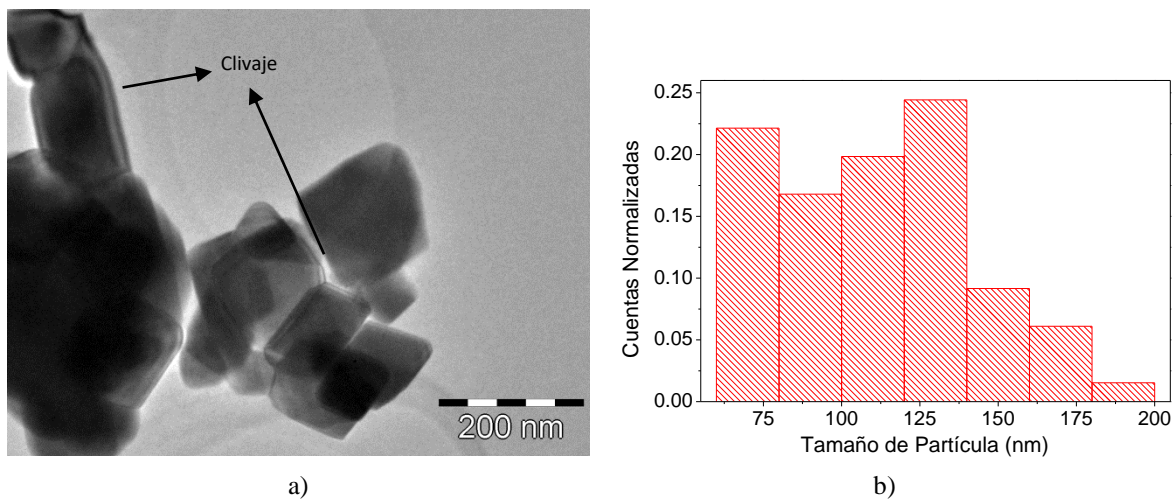


Figura 3.11: a) Micrografía TEM de la muestra GDC 1100. b) Histograma del tamaño de las partículas de GDC 1100.

En las Figuras 3.8 podemos observar la imagen TEM correspondiente a la muestra calcinada a 400°C. Se puede notar que el tamaño de partícula no varía demasiado respecto al polvo comercial, Figura 3.1. Además, en la imagen pueden distinguirse los planos cristalinos del material, permitiendo determinar las dimensiones de los monocristales que lo componen. El tamaño de cristalita obtenido es de 4,5 nm y las cristalitas observadas poseen bordes redondeados.

La imagen de las partículas de la muestra calcinada a 650°C se presenta en la Figura 3.9 (a). En ella se puede observar que algunas poseen bordes redondeados mientras que otras poseen bordes más rectos. A partir del histograma, Figura 3.9 (b), se observó que el tamaño de partícula es de 9 nm.

En las Figuras 3.10 y 3.11, se observan las imágenes obtenidas de las muestras calcinadas a 900°C y 1100°C, respectivamente. Al aumentar la temperatura de calcinación, se observa que los bordes de las partículas se vuelven más rectos dando paso a partículas con morfología poligonal mezcladas con algunas partículas que mantienen su contorno redondeado. Además, se puede ver presencia de clivaje en los bordes, Figura 3.11 (a). Los tamaños de partículas para dichas muestras son variados, abarcan un rango de aproximadamente 100 nm, teniendo un valor medio de 70 nm para la muestra tratada a 900°C y 125nm para la tratada a 1100°C, como se observa en las Figuras 3.10 (b) y 3.11 (b). Estas muestras poseen un tamaño de partícula significativamente mayor que el observado para muestras calcinadas a menor temperatura.

Para las muestras impregnadas con Níquel se obtuvieron resultados muy interesantes ya que, como se esperaba, se observan dos fases con tamaños y morfologías distintas. A continuación se presentan las imágenes TEM y los histogramas del diámetro de las partículas obtenidos para las muestras del sistema NiGDC.

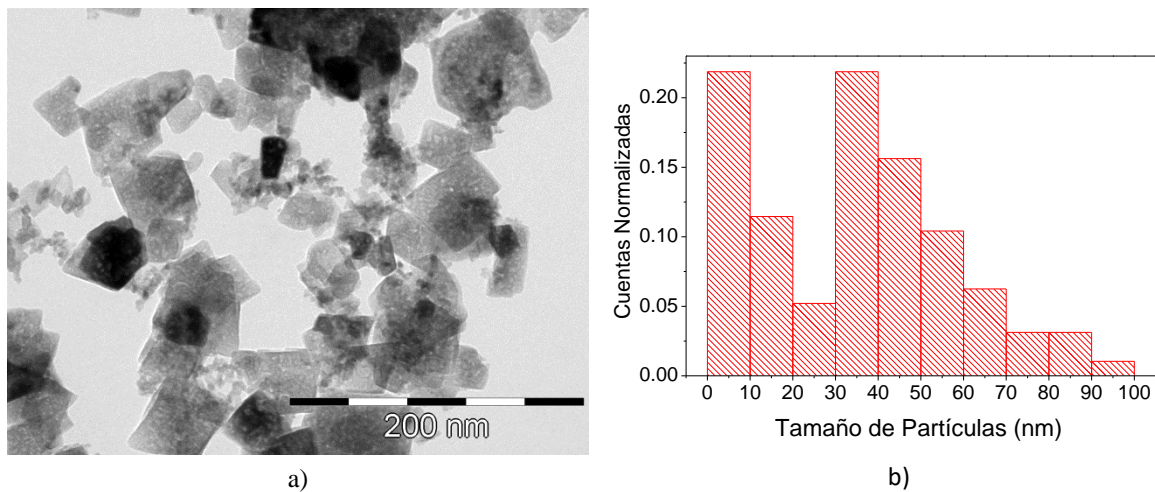


Figura 3.12: a) Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiGDC 400.

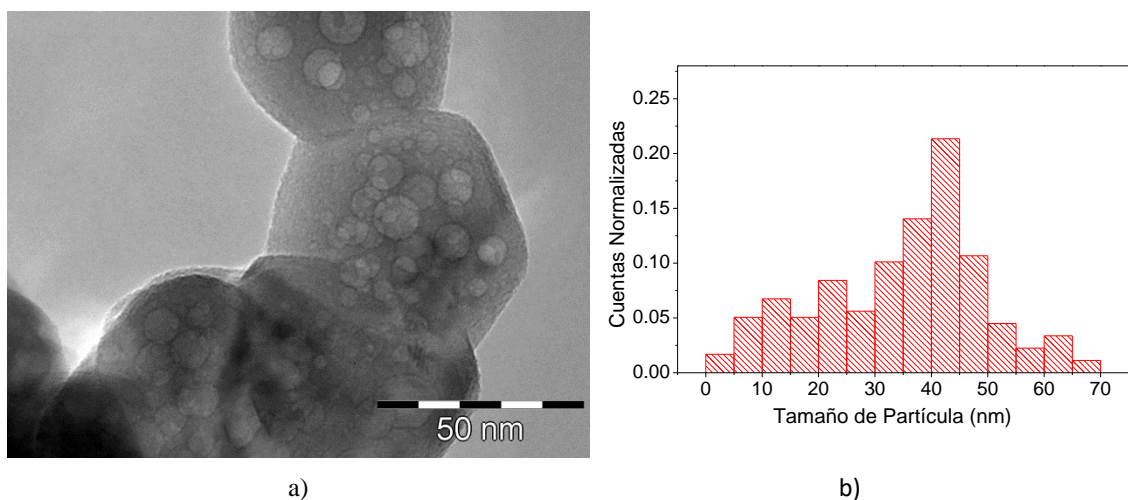


Figura 3.13: a) Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiGDC 650.

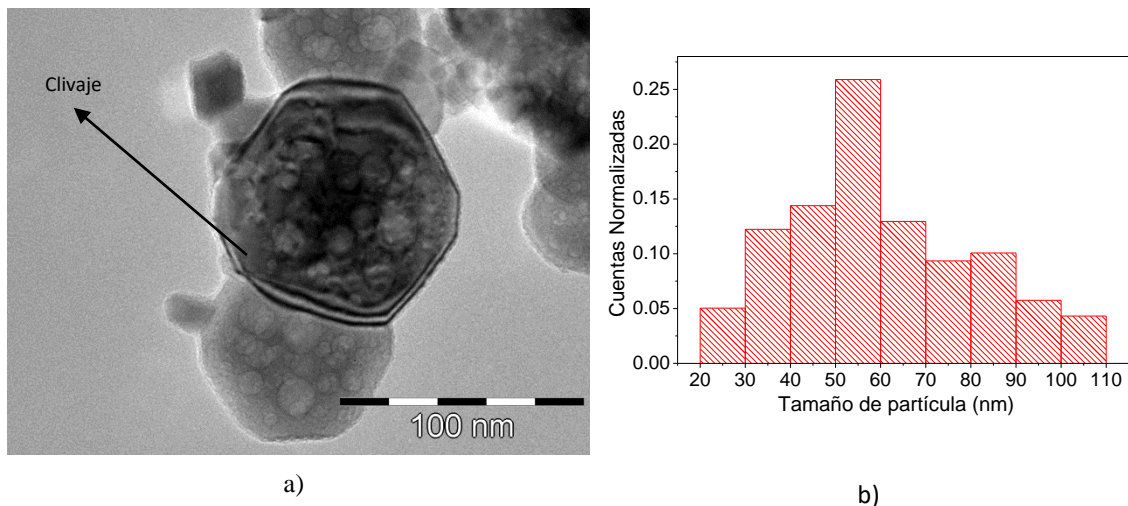


Figura 3.14: a) Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiGDC 900.

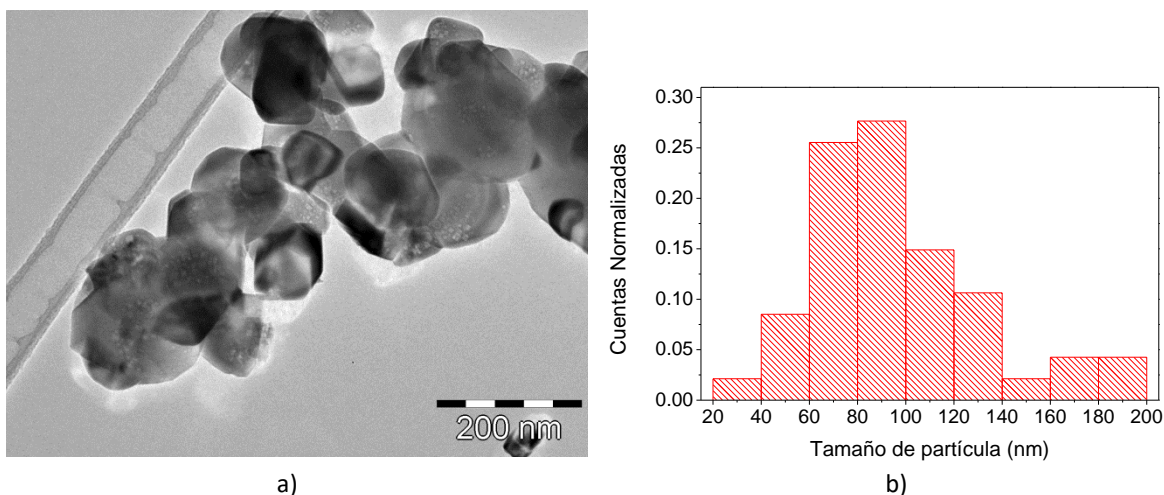


Figura 3.15: a) Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiGDC 1100.

La Figura 3.12 corresponde a la imagen TEM y al histograma de la muestra NiGDC calcinada a 400°C. Allí se puede observar partículas redondeadas de unos pocos nanómetros junto a otras de mayores dimensiones con bordes rectos. A partir de las imágenes se obtuvieron los tamaños de partículas que varían desde 5 nm a 100 nm, como puede observarse en la Figura 3.12 (b).

En la Figura 3.13 se observa la imagen y el histograma correspondiente a la muestra NiGDC 650. En ella se observa que los cristales tienen un tamaño medio de 40nm, aunque se observan partículas más pequeñas, del orden de los 6 nm, y otras mucho mayores, con anchos de hasta 70nm, como puede observarse en la Figura 3.13 (b). Es interesante mencionar que la morfología es particular. Se observan poros o precipitados dentro de las partículas. Como la técnica utilizada es de transmisión no es posible definir si se encuentran en la superficie o en el interior de la partícula. En otras imágenes obtenidas, se enfocó una de esas inhomogeneidades y se puede observar que es un precipitado ordenado ya que se distinguen los planos cristalinos.

Esto nos hace sospechar que las partículas observadas corresponden a una gran masa de la fase rica en NiO con incrustaciones o partículas de la fase rica en CeO₂. Morfologías similares han sido reportadas por Prasad et al. [78] al trabajar con catalizadores NiGDC.

Las imágenes correspondientes a las muestras NiGDC 900 y NiGDC 1100 se presentan en las Figuras 3.14 y 3.15, respectivamente. En ellas se observa la presencia de partículas de tamaños muy distintos y la morfología muy parecida a la de la muestra calcinada a 650°C, partículas con inhomogeneidades cuya forma se vuelve más poligonal al aumentar la temperatura de calcinación de la muestra y, en algunos casos, se evidencian clivajes (Figura 3.14 a)). A partir de los histogramas presentados en las Figuras 3.14 (b) y 3.15 (b) se obtuvieron los tamaños de partículas, cuyos valores tienen un máximo de cuentas en 55 nm para la muestra calcinada a 900°C y 90 nm para la de 1100°C.

Comparando los resultados obtenidos para las muestras que no contienen Níquel, se observa que las muestras impregnadas presentan mayores tamaños de partículas y con mayor dispersión de tamaños.

3.3.4.1.2. Sistema SDC

En las Figuras que se presentan a continuación, se muestra una imagen TEM para cada muestra del sistema SDC con su histograma del diámetro de la partícula que corresponde al análisis de todas las imágenes obtenidas utilizando el programa ImageJ.

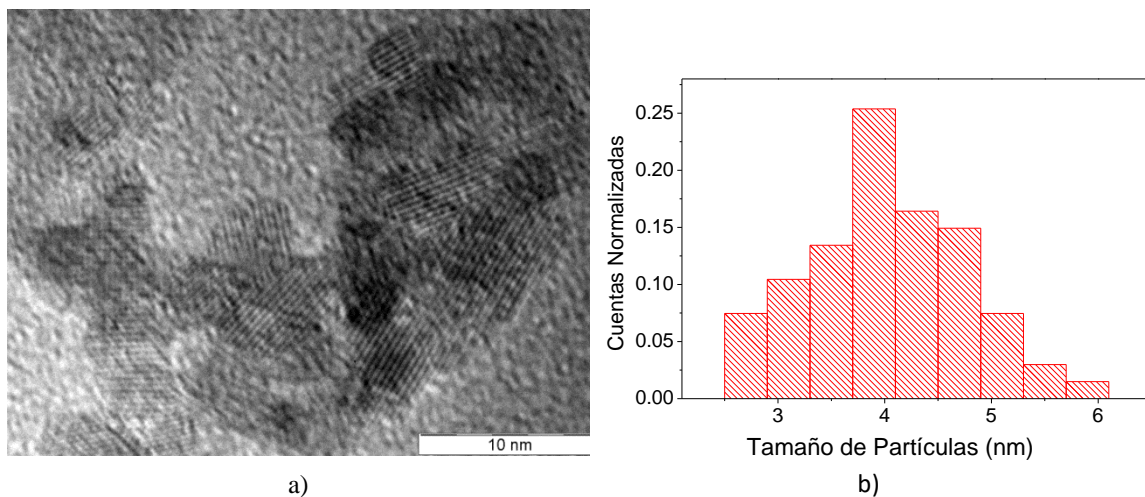
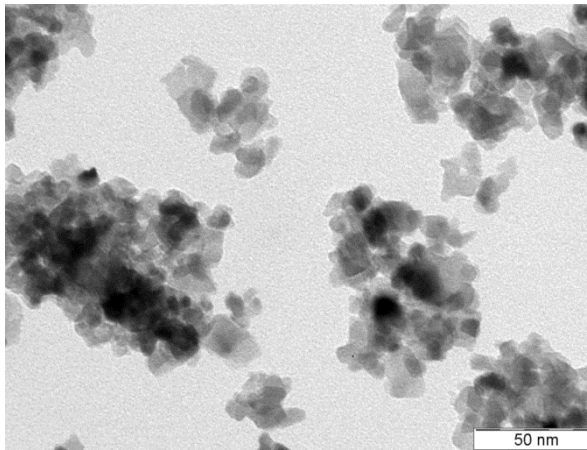
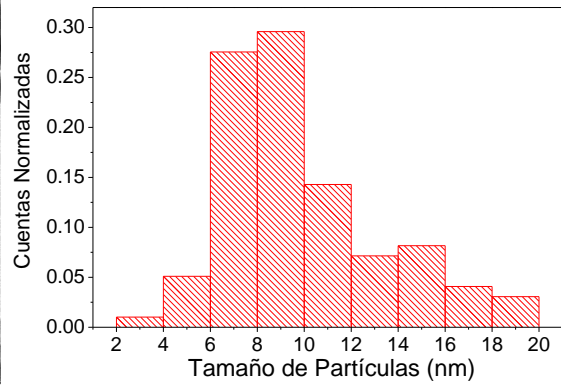


Figura 3.16: a) Micrografía TEM y b) Histograma de la muestra SDC 400.

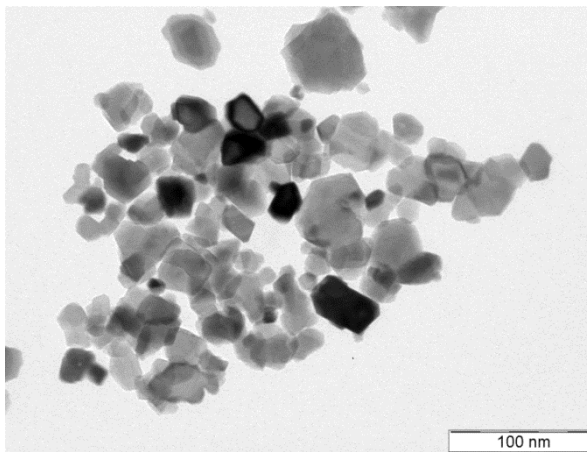


a)

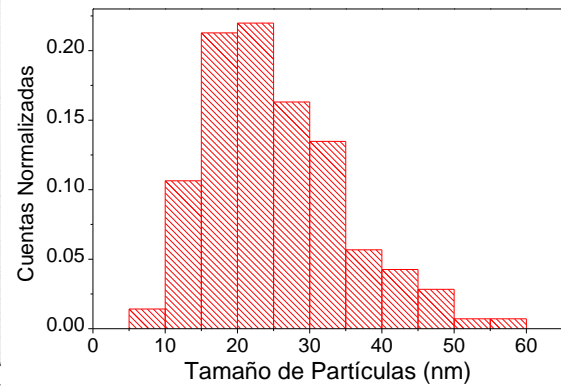


b)

Figura 3.17: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra SDC 650.

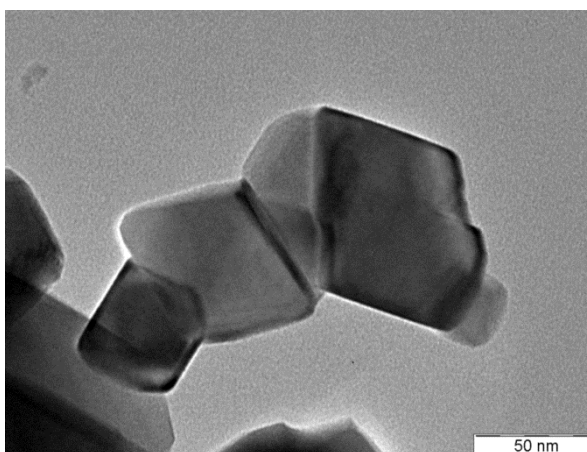


a)

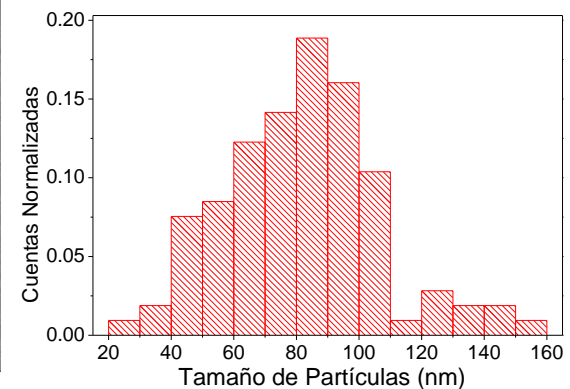


b)

Figura 4.18: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra SDC 900.



a)



b)

Figura 3.19: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra SDC 1100.

Las Figuras 3.16 y 3.17 corresponden a las muestras calcinadas a 400°C y 650°C. En ellas se observa que el tamaño de cristalita es muy homogéneo cuyos valores son 4 nm y 10 nm,

respectivamente. En la Figura 3.16 (a) se pueden distinguir los planos cristalinos de las cristalitas del material tratado a 400°C y pueden notarse sus bordes están redondeados, como se observaba para la muestra GDC 400. La muestra calcinada a 650°C presenta cristalitas con una morfología similar a las de menor temperatura.

Las imágenes correspondientes a las muestras calcinadas a 900°C y 1100°C se presentan en las Figuras 3.18 y 3.19, respectivamente. En ellas se observa que la forma de las partículas presenta bordes rectos y secciones poligonales. Las distribuciones de tamaño de cristalita obtenidas para cada muestra poseen un máximo de cuentas en 25 nm y 85 nm para SDC900 y SDC 1100, respectivamente, un valor de ancho máximo de 60 nm y 160 nm, respectivamente.

Para las muestras impregnadas con Níquel se obtuvieron resultados similares a los obtenidos para el sistema NiGDC, los cuales se presentan a continuación.

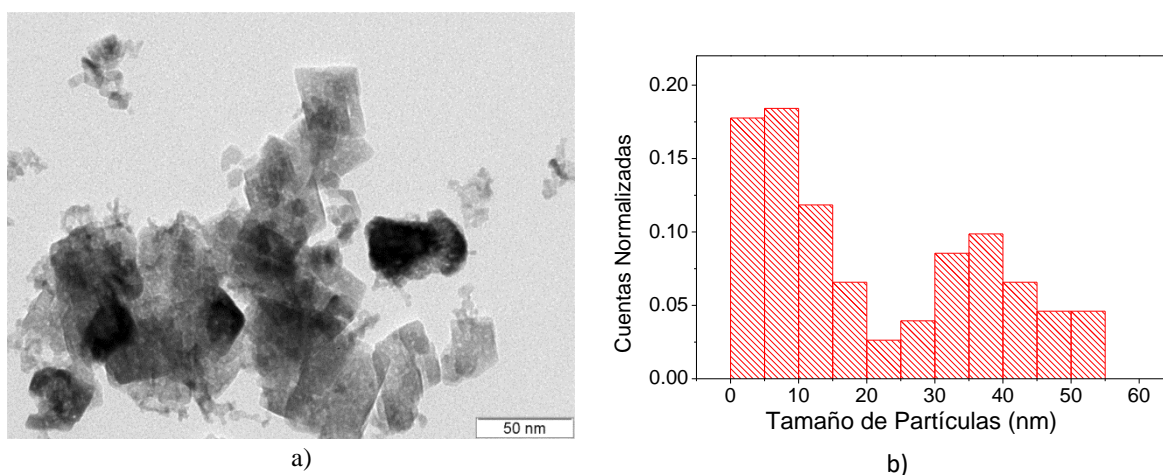


Figura 3.20: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiSDC 400.

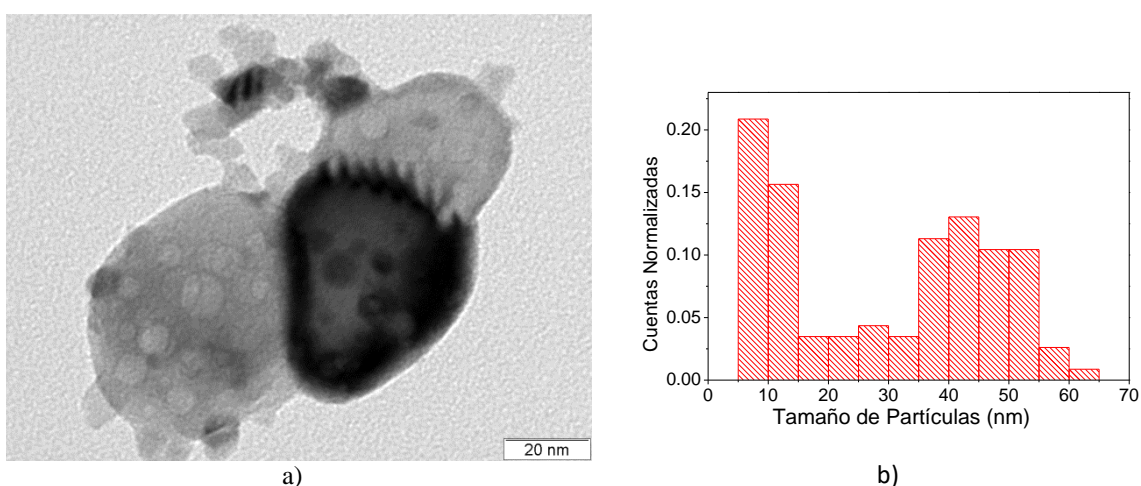


Figura 3.21: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiSDC 650.

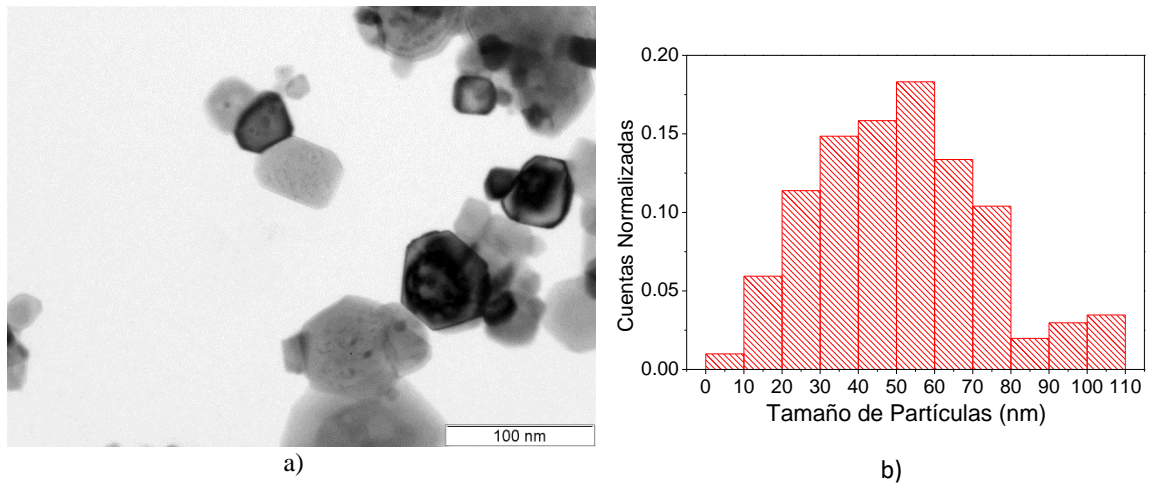


Figura 3.22: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiSDC 900.

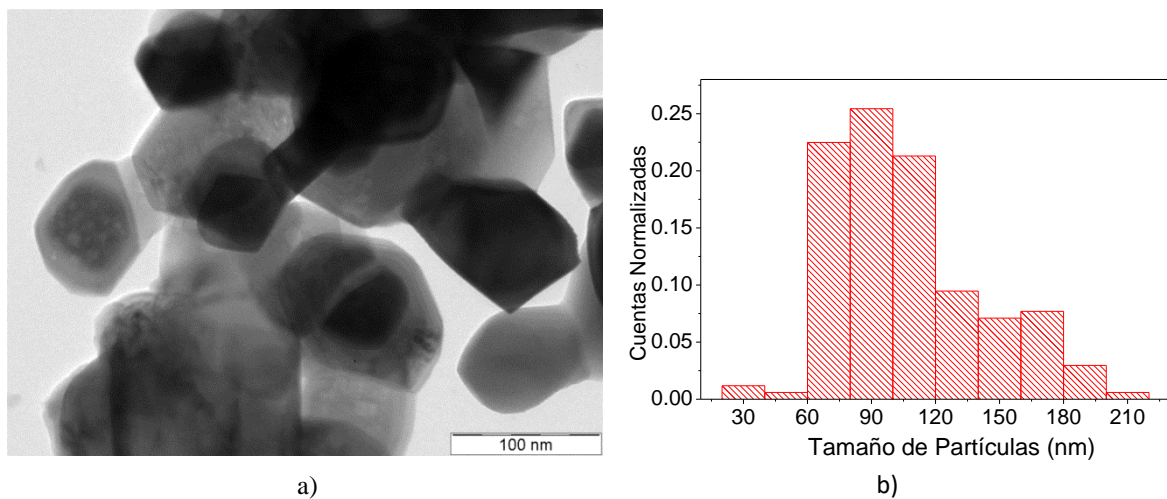


Figura 3.23: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiSDC 1100.

En la Figura 3.20 se observa la imagen TEM de la muestra NiSDC 400. En ella se puede notar una marcada diferencia en el tamaño de las partículas, como se apreciaba para la muestra NiGDC 400 en la Figura 3.12. Se pueden distinguir que existe un grupo de partículas redondeadas cuyo tamaño ronda los 10 nm, mientras que las de mayor tamaño se distribuyen alrededor de los 40 nm y poseen bordes más rectos. La diferencia de tamaño se aprecia en el histograma correspondiente a esas micrografías donde las distribuciones se diferencian por casi 20 nm, Figura 3.20b). Esto no sucede para las muestras de mayor tamaño de cristalita.

Las imágenes correspondientes a las muestras NiSDC tratadas a 650°C, 900°C y 1100°C se presentan en las Figuras 3.21, 3.22, y 3.23, respectivamente. Como ocurría con las muestras de NiGDC, los cristales de estas muestras tienen forma poligonal con presencia de precipitados en algunas de las partículas, como se observa en las Figuras 3.21 a 3.23. Estos precipitados varían su forma al aumentar la temperatura a la que fueron sometidas las muestras, pasando de tener secciones redondeadas a observarse algunas con secciones cuadradas. Los tamaños de las

partículas poseen un máximo de cuentas en 45 nm, 55nm y 90nm para las muestras tratadas a 650°C, 900°C y 1100°C, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para el sistema NiGDC.

3.3.4.1.3. Sistema YDC

En esta sección se presentan las imágenes correspondientes al último sistema en estudio, los materiales dopados con Itrio. A continuación se presentan las imágenes TEM para las muestras que no contienen Níquel y para las que fueron impregnadas con él.

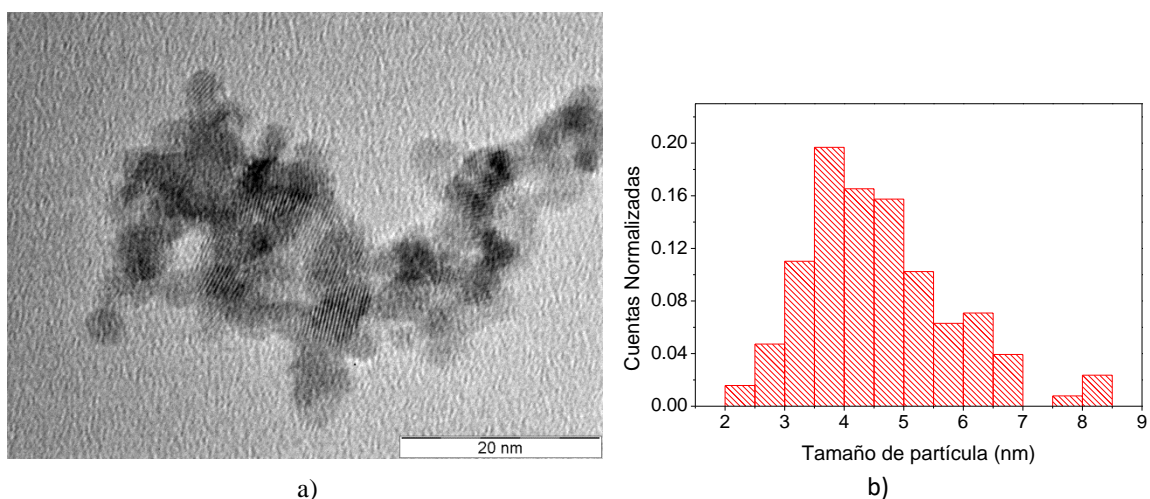


Figura 3.24: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra YDC 400.

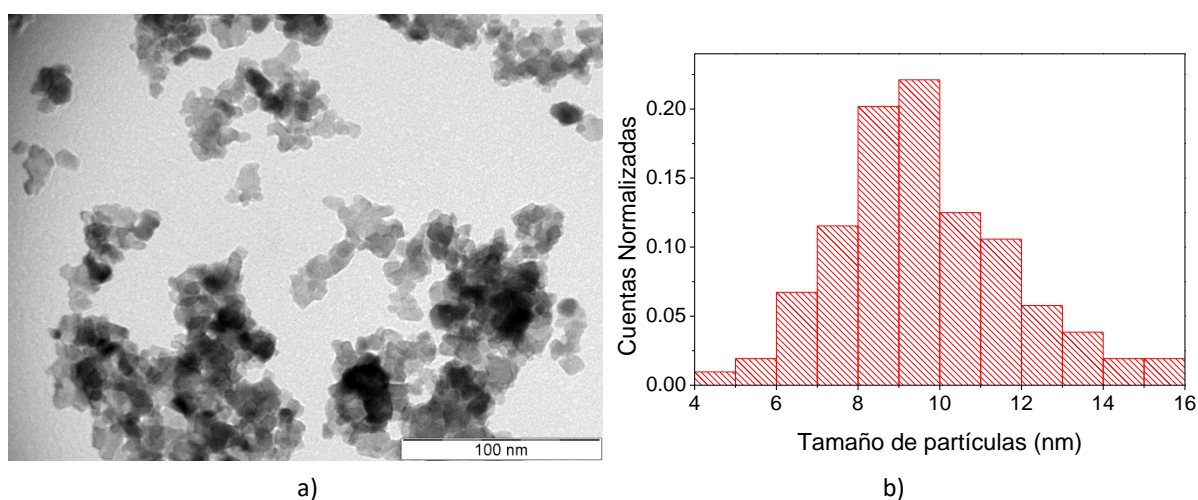


Figura 3.25: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra YDC 650.

En las Figuras 3.24 y 3.25 se presentan las imágenes TEM correspondientes a las muestras YDC 400 e YDC 650, respectivamente. En ellas se puede observar que el tamaño de las partículas es homogéneo. Para las muestras de menor tamaño, se pueden distinguir los planos cristalinos de las cristalitas y se aprecia que estas presentan bordes redondeados, Figura 3.24 (a). Mientras que para la muestra calcinada a 650°C, la morfología de las partículas es una mezcla

entre algunas con borde redondeado y algunas con bordes rectos, y no se distinguen los planos cristalinos. La distribución de tamaños se centra en un máximo que ronda en los 5 nm y 9 nm para las muestras calcinadas a 400°C y 650°C, respectivamente, como sucedía con las muestras homónimas de los otros sistemas.

Las siguientes Figuras corresponden a las muestras YDC impregnadas con Níquel tratadas a las cuatro temperaturas de estudio.

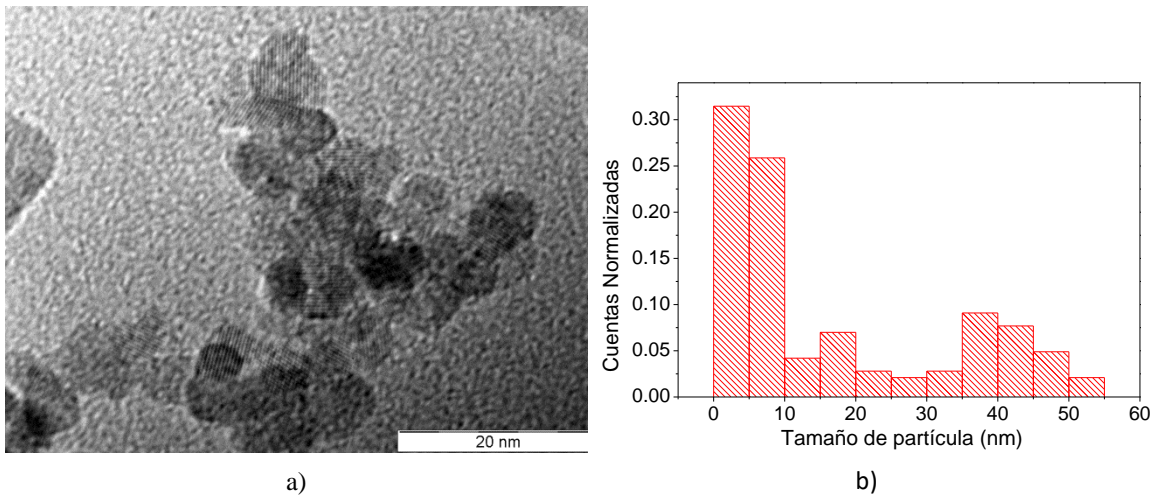


Figura 3.28: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiYDC 400.

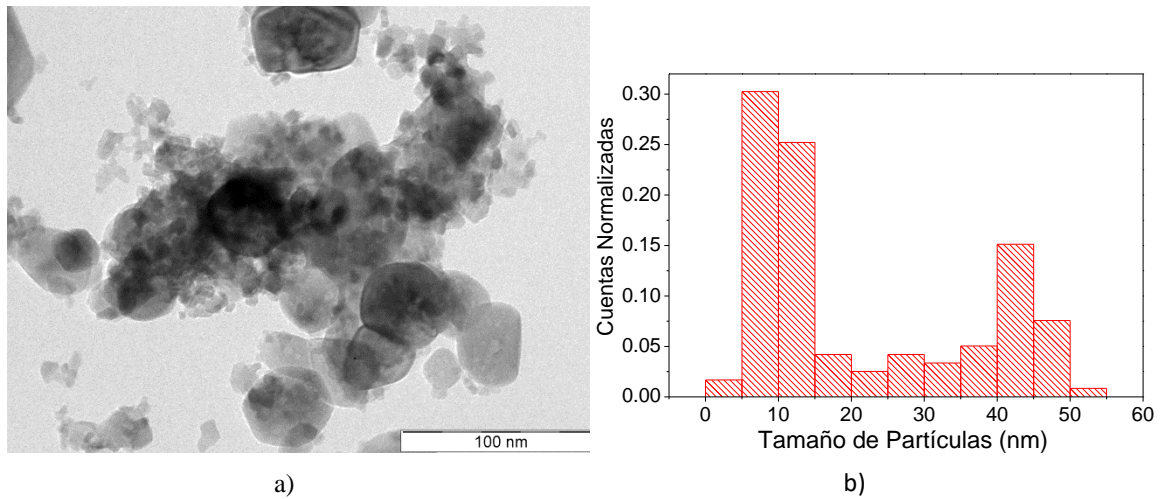


Figura 3.29: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiYDC 650.

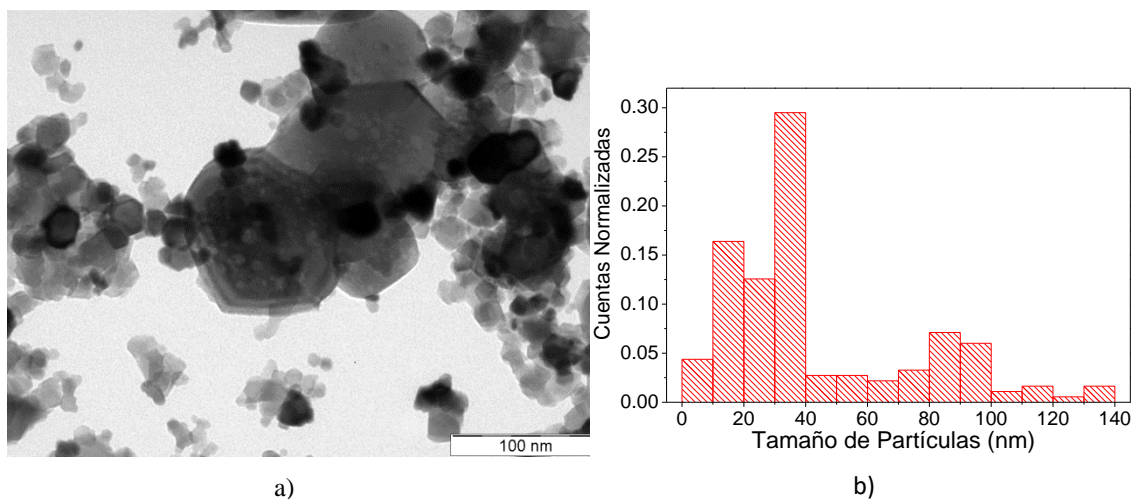


Figura 3.30: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiYDC 900.

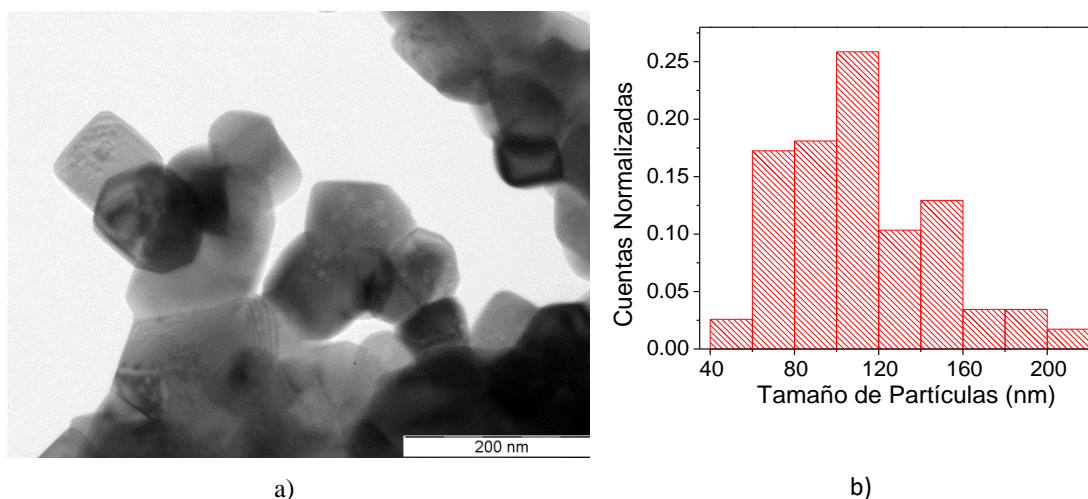


Figura 3.31: Micrografía TEM (a) e Histograma (b) de la muestra NiYDC 1100.

En la Figura 3.28 se observa la imagen TEM correspondiente a la muestra NiYDC calcinada a 400°C, junto con el histograma obtenido del análisis de imágenes similares. En la Figura 3.28 (a) se hace foco en un grupo de las partículas más pequeñas, pero como sucedía en los sistemas anteriores, existen partículas de mayor tamaño con bordes rectos y secciones casi cuadradas y grupos de cristalitas con planos cristalinos distinguibles y bordes redondeados. Esto se refleja en el histograma correspondiente a esta muestra, Figura 3.28 (b), que posee un pico de cuentas para tamaños entre 5 y 10 nm pero valores de ancho de partículas que alcanzan los 50nm.

La imagen correspondiente a la muestra NiYDC 650 se pueden observar en la Figura 3.29. En ella se aprecian dos tipos de partículas con dimensiones muy distintas y con la morfología que se observó en los sistemas anteriores, incrustaciones o precipitados dentro de las partículas de mayor tamaño. Como sucedía con la muestra tratada a 400°C, se observan muchas partículas pequeñas y algunas de mayor tamaño, esto se refleja en el histograma mostrando un pico de

cuentas muy importante a tamaños cercanos a 8 nm y menos cuentas para tamaños mayores, hasta 50 nm. Esto se debe a que el número de partículas pequeñas que se observa en la micrografía es mucho mayor que el número de partículas grandes.

En las Figuras 3.30 y 3.31 se presentan las imágenes TEM y los histogramas para las muestras NiYDC calcinadas a 900°C y 1100°C, respectivamente. En ellas se puede observar que las partículas tienen tamaños muy variados, toman formas poligonales con incrustaciones en el interior y clivaje en los bordes como se observaba para los otros sistemas.

Comparando los resultados obtenidos, podemos notar que los sistemas se comportan de manera similar. Las muestras que no contienen Níquel, presentan partículas de tamaños similares para las distintas temperaturas a las que se las sometió. La variación de tamaño y morfología que presentan al aumentar el tratamiento térmico al que se las sometió es similar para todos los sistemas, pasando de partículas con bordes redondeados y de tamaño medio 5 nm a partículas con bordes rectos y secciones poligonales con tamaños medios de 90 nm.

Las observaciones realizadas sobre las mezclas sólidas también son similares para todos los sistemas. Las muestras tratadas a menor temperatura presentan dos tipos diferentes de partículas, unas pequeñas de alrededor de 5 nm de sección redondeada y otras de sección cuadrada cuyo tamaño es mayor, de alrededor de 40 nm. Al aumentar la temperatura de calcinación, se siguen distinguiendo dos tipos de partículas pero con la característica llamativa de la morfología. Son partículas que poseen incrustaciones o precipitados ordenados. Al contener tanto Níquel respecto a la fase rica en Cerio, suponemos que las incrustaciones observadas corresponden a partículas del cerámico que están rodeadas de la fase rica en Níquel.

3.2.4.2 SEM

Las micrografías de las muestras analizadas fueron obtenidas mediante la utilización del microscopio de barrido del Centro Atómico Constituyentes Philips PS500 (Philips Export B.V., Eindhovenm, Holanda) equipado con un EDAX PV9100 para análisis elemental.

En las Figuras 3.32 a) y b) se presentan las micrografías SEM de las muestras de GDC 1100 y NiGDC 1100. Como se puede observar, las muestras están muy aglomeradas por lo que se dificulta el análisis de las imágenes. Estas dos muestras corresponden a los polvos calcinados a mayor temperatura, por lo tanto, poseen los tamaños de partículas mayores apreciables con el aumento y la definición del equipo utilizado. En la Figura 3.32 (a) se observan algunas medidas del ancho de las partículas que se distinguen. Estos valores son del orden de los obtenidos por TEM para muestras similares. Las imágenes SEM obtenidas para las muestras de menor temperatura de calcinación no brindan información significativa debido a su aglomeración.

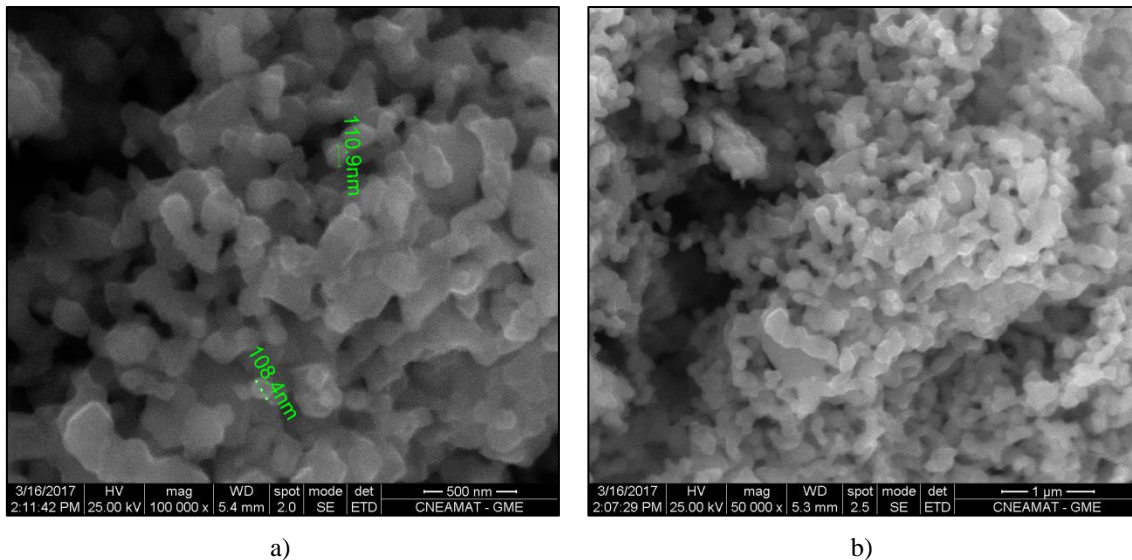
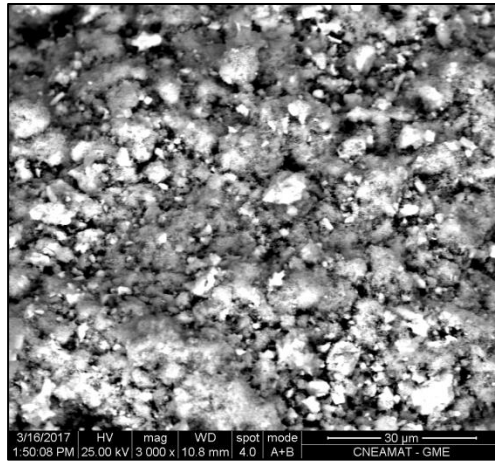


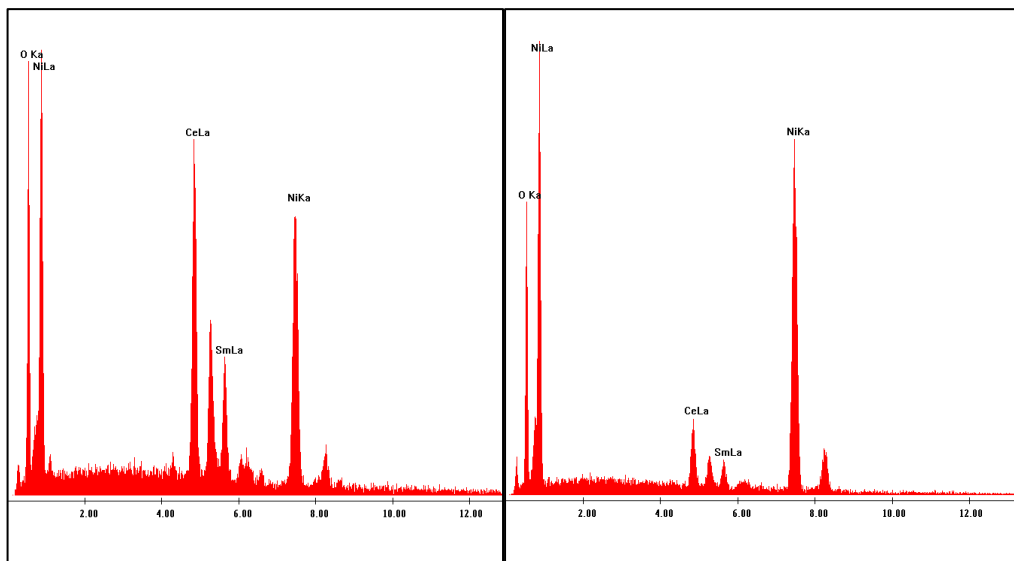
Figura 3.32: Micrografía SEM de la muestra GDC 1100 (a) y NiGDC 1100 (b).

En la Figura 3.33 se presenta la imagen de la muestra NiSDC 900 a la cual se le realizó EDAX. Los distintos tonos grises diferencian las fases presentes en la muestra, en las cuales se realiza el análisis cuantitativo. Este permite obtener información aproximada de la composición química de cada fase. En la Figura 3.33(a) se observa la presencia de dos fases, una corresponde a la zona blanca y otra a la gris. Se realizaron mediciones en cada una y se obtuvieron los espectros energéticos de los elementos detectados, que se presentan en las Figuras 3.33 (b) y (c). En ellos se pueden apreciar varios picos asociados a los elementos presentes en cada fase. En el espectro de la izquierda que corresponde a la zona blanca, Figura 3.33 (b), se observan los picos característicos del Níquel ($NiL\alpha$ y $NiK\alpha$), el del oxígeno ($OK\alpha$) y el del Cerio ($CeL\alpha$) con intensidades similares, y el del Samario ($SmL\alpha$) con menor altura, ya que se trata de la muestra dopada con Samario. El espectro que corresponde a la zona gris, Figura 3.33 (c), presenta los mismos picos, pero la intensidad del que corresponde al Cerio es mucho menor que la del que se debe al Níquel. Por esta razón, podemos decir que la zona blanca corresponde a la fase rica en Ceria mientras que la zona gris es la fase rica en Níquel.

Se le realizó el análisis por EDAX a dos muestras de cada sistema para determinar la composición aproximada. Debido a que todas las muestras de cada sistema se sintetizaron partiendo del mismo polvo impregnado, todas deberán tener composiciones similares. Los resultados obtenidos se vuelcan en la tabla 3.5. En ella se puede observar que los porcentajes en masa de NiO son similares para todas las mediciones y las diferencias que presentan están dentro del error de la técnica, que en este caso es del 15%. Además, se puede destacar la concordancia que existe con los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X, presentados en la Tabla 3.3.



a)



b)

c)

Figura 3.33: a) Imagen EDAX de la muestra NiSDC 900. b) Resultado de EDAX para la fase rica en Cerio, zona blanca. c) Resultado de EDAX para la fase rica en Níquel, zona gris.

Muestra		%W NiO
NiGDC	650	71
	900	69
NiSDC	900	69
	650	72
NiYDC	900	71
	650	68

Tabla 3.5: Resultados del análisis de EDAX.

3.2.5 SAXS

La dispersión de los rayos X medida utilizando la técnica SAXS se debe a las inhomogeneidades a escala nanométrica de las densidades electrónicas del material. En el caso de los materiales estudiados en esta tesis, al ser composite de cerámicos y metales, estas inhomogeneidades pueden deberse a la diferencia de densidades electrónicas entre las fases y a la presencia de porosidad en la muestra. La técnica de SAXS permite obtener información sobre el tamaño, forma y ordenamiento de las fases y los poros. El análisis de las inhomogeneidades debidas a las distintas fases es muy complejo y, al ser más importante la diferencia de densidades electrónicas entre el material y los poros, la información que puede obtenerse a partir de las curvas de SAXS corresponde a las características de los poros.

En la Figura 3.34 se observan las curvas experimentales de SAXS correspondientes al sistema NiGDC (a), NiSDC (b) y NiYDC (c) donde se representan la intensidad de los rayos dispersados en función del vector del espacio recíproco q (\AA^{-1}).

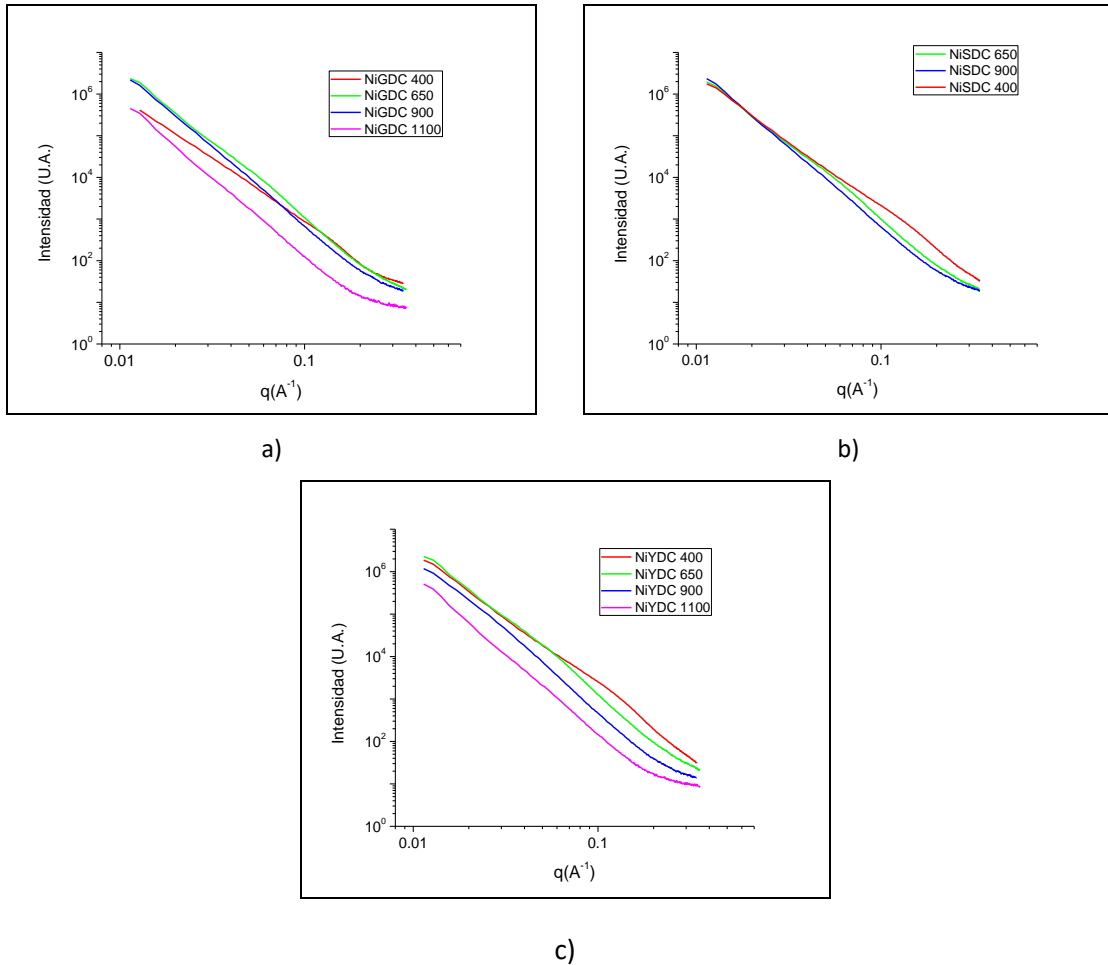


Figura 3.34: Curvas experimentales de SAXS, intensidad de los rayos dispersados en función del vector del espacio recíproco q (\AA^{-1}), correspondientes al sistema NiGDC (a), NiSDC (b) y NiYDC (c).

En estas imágenes se observa que las curvas son similares para todos los sistemas, mostrando pequeñas diferencias las que corresponden a las muestras de menor tamaño de cristalita. Además, en todos los casos las curvas poseen un comportamiento monótonamente decreciente, lo cual evidencia la ausencia de ordenamiento en la estructura porosa. La panza que presentan las curvas correspondientes a las muestras calcinadas a menor temperatura indica que existen inhomogeneidades en las densidades electrónicas, poros, con radios de giro preferencial de unos pocos nanómetros. Esto no ocurre para el resto de las muestras analizadas. Las curvas obtenidas no varían su pendiente indicando que la distribución de tamaños de poros es muy amplia y no posee valores preferenciales.

3.3. Comentarios finales y conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentó la síntesis y caracterización morfológica y estructural de los materiales analizados en esta tesis. A partir de los análisis realizados se pueden mencionar las siguientes conclusiones:

- Mediante el método de impregnación húmeda se obtuvieron materiales bifásicos de cerio-níquel. La composición fue verificada a través del análisis de fluorescencia de rayos X y del análisis EDAX. Los resultados obtenidos por ambos métodos concuerdan.
- Además, mediante el análisis EDAX se verificó que la distribución del NiO sobre la superficie del Cerio fue homogénea.
- El tamaño de cristalita se varió utilizando tratamientos térmicos tanto para los materiales con níquel como para los que no contienen níquel. Utilizando difracción de rayos X y microscopía electrónica por transmisión, se comprobó el tamaño de cristalita para cada muestra. Los materiales libres de níquel mostraron un tamaño de cristalita nanométrico y homogéneo, mientras que para los materiales compuestos se encontró una gran variedad de tamaños de cristalita para cada muestra con una morfología particular. Los resultados de las técnicas utilizadas para determinar estos parámetros mostraron concordancia para todos los sistemas y fases presentes.
- El alto contenido de níquel para las muestras impregnadas provoca una disminución de la superficie específica respecto a la de los materiales sin impregnar debido a la formación de las dos fases y al tamaño de cristalita mayor en el caso de la fase del NiO. Por otro lado, al aumentar la temperatura de calcinación la superficie específica disminuye debido al aumento del tamaño de cristalita.

4. Reducibilidad de los materiales basados en CeO_2 dopado con Gd_2O_3

Luego de la caracterización morfológica y estructural de los materiales, se procedió a analizar la capacidad de reducción de los materiales en presencia de Hidrógeno. Para ello utilizamos dos técnicas descritas en el Capítulo 2, la Reducción a Temperatura Controlada (TPR) y la Absorción de Rayos X utilizando luz sincrotrón. En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos para los materiales basados en Ce_2O dopado con Gd_2O_3 .

Además, se discutirán distintas maneras de tratar los datos obtenidos por Absorción de Rayos X, comparándose resultados obtenidos anteriormente con los resultantes del uso de un procedimiento desarrollado por el grupo.

4.1. Reducción a Temperatura Programada

Los ensayos de TPR se realizaron bajo las siguientes condiciones: H_2 diluido al 5% en Ar como agente reductor y una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Antes de cada análisis, las muestras fueron sometidas a un desgasado. Este procedimiento se realizó aumentando la temperatura del sistema hasta alcanzar los 300°C en atmosfera inerte de He. Se mantuvo la temperatura máxima durante 30 minutos, sin controlar la rampa de enfriamiento. El objetivo de este proceso fue mejorar la línea de base y la relación señal/ruido eliminando impurezas gaseosas que interfieren en la señal.

Teniendo en cuenta los el criterio de Malet y Caballero, en la ec. 2.5 y 2.6 de la sección 2.6.1 del Capítulo 2, en la tabla 4.1 se detallan los valores de S_0 (cantidad de especies reducibles), K y P (parámetros de Malet y Caballero) obtenidos a partir de la cantidad de material utilizado y consumo de H_2 para los ensayos TPR realizados en las muestras del sistema GDC.

Muestra		S_0 (mol)	K (seg)	P (K)	Consumo de H_2 (ml/mmol de reductor)
NiGDC	400	117	87	15	2,8
	650	120	89	15	2,8
	900	121	90	15	2,9
	1100	136	101	17	3,0
GDC	400	381	82	14	1
	650	370	80	13	1,2
	900	402	86	14	1,2
	1100	381	82	14	1,5

Tabla 4.1: Valores de S_0 , P, K y consumo de H_2 para los ensayos TPR realizados en el sistema GDC.

Como se puede observar en la Tabla 4.1, todos los valores de K y P de los análisis realizados se mantienen en los valores recomendados por Malet y Caballero para la obtención de un perfil óptimo, dado que en todos los casos se cumple que $55\text{seg} < K < 140\text{seg}$ y $P \leq 20^\circ\text{C}$. Se puede apreciar que para las muestra sin Níquel los valores de S_0 son mucho mayores que para las muestras con Níquel. Esto se debe a que en la reacción de reducción del Cerio participa un electrón, el Ce^{+4} pasa a Ce^{+3} , mientras que en la reacción del Níquel intervienen dos, debido a que el Ni^{+2} se reduce a Ni^0 . Esto mismo se ve reflejado en el consumo de hidrógeno, que para las muestras impregnadas con Níquel es casi el doble que para las muestras sin este metal.

4.1.1. Resultados

En la Figura 4.1 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de las muestras de Ceria dopada con Gadolinia sin Níquel. Cada una de las curvas refleja la reactividad del oxígeno del sólido. Así, una menor temperatura del máximo de la señal TPR indica una mayor reactividad del oxígeno de red.

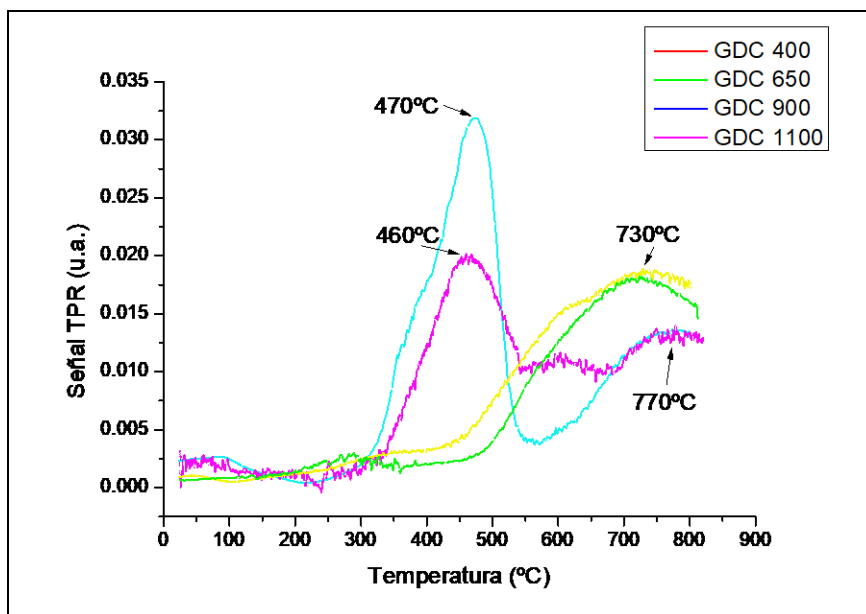


Figura 4.1: Perfiles de TPR para el sistema GDC.

Como se puede apreciar, las curvas varían en su forma, en la posición de los máximos y en la relación de altura entre los picos, mostrando una fuerte influencia del tamaño de cristalita en la reducibilidad de los materiales. Se observa que las muestras calcinadas a menor temperatura, presentan dos máximos muy marcados. Uno a bajas temperaturas, menores a 600°C, y otro cercano a los 800°C. Mientras que para las muestras de mayor tamaño de cristalita, solo se observa un máximo a altas temperaturas, cercano a 800°C. Usualmente se atribuye el pico de menor temperatura a la reducción de los Ce^{4+} superficiales, mientras que el pico de mayor temperatura se debe a la remoción de oxígeno del seno del sólido [79]. La interacción del hidrógeno con los materiales que contienen CeO_2 ha sido muy discutida debido a su complejidad. En la literatura se encuentran resultados e interpretaciones de estas interacciones. Troveralli et al. [23] y Bernal et al. [22] consideran que el proceso de reducción observado a baja temperatura comienza en la superficie, donde se reducen los cationes Ce^{4+} superficiales. Esta reducción es seguida por la de los cationes del seno del óxido correspondiente al pico de mayor temperatura. Este proceso que ocurre en el seno del material está influenciado por la movilidad de las vacancias de oxígeno dentro de la red cristalina y por la posibilidad de acomodar dichas vacancias en la estructura.

En la Figura 4.2 se presentan los perfiles de TPR para las muestras impregnadas con Níquel. Se puede observar que en todas las curvas existe un máximo muy marcado que varía su posición según el tamaño de las de cristalitas, desplazándose hacia temperaturas mayores para muestras de mayor tamaño. Además se observa, para todas las muestras, excepto la de menor tamaño de cristalita, un máximo relativo a mayor temperatura ($T \approx 450-500^\circ C$).

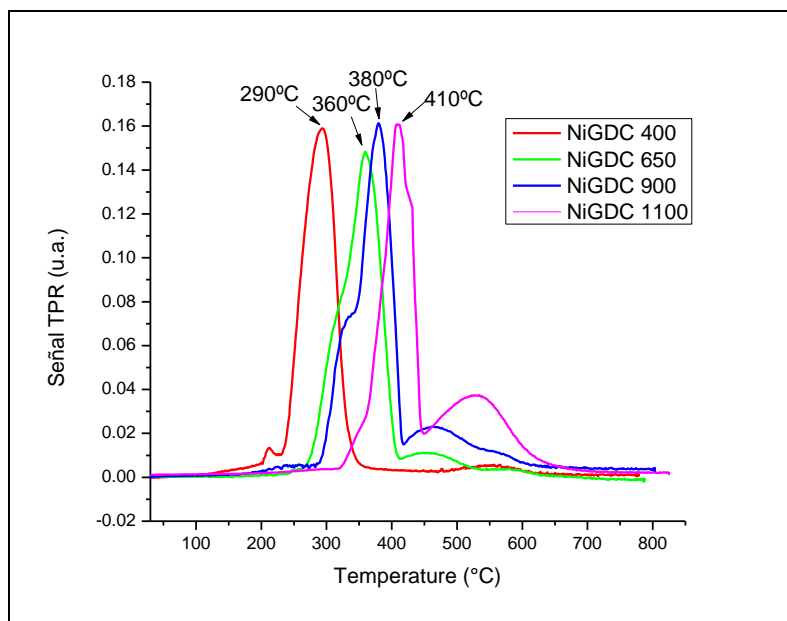


Figura 4.2: Perfiles de TPR para el sistema NiGDC.

Para este sistema hay que tener en cuenta que la reducción dominante es la del Níquel, ya que no solo está en mayor proporción que el cerio, sino que en dicha reacción intervienen más electrones. Wandefar et. al. [80] realizaron un análisis del efecto del contenido de NiO en muestras de óxido de Cerio dopado con Gadolinio a través de TPR y observaron cuatro etapas en la reducción de cermet que corresponden a los cuatro picos que pueden observarse en los perfiles TPR que obtuvieron medidos hasta 1100°C. Hallaron que estas etapas se relacionan con distintos grados de interacción química entre el NiO y el GDC presente. Interpretaron que el primer pico, pequeño y presente a baja temperatura, está asociado a las moléculas de NiO que interactúa débilmente con el material soporte, el segundo pico y el tercero, que pueden superponerse y constituyen el más importante, se relaciona con las especies de NiO superficiales y la que interactúan más fuertemente con el GDC presentes en el interior del material. Por último, el cuarto pico se relaciona con la reducción del GDC.

Por esto, podremos suponer que el pico de mayor altura, que observamos en la Figura 4.2, corresponde mayoritariamente a la reducción del Níquel. Por otro lado, el pico de menor altura a mayor temperatura, presente para todas las muestras menos las que se calcinaron a menor temperatura, corresponde a la reducción de los cationes del interior del grano. Se observa un corrimiento de los picos relacionado con el tamaño de cristalita, es decir, a mayor temperatura de calcinación del material, los máximos de reducción se desplazan a mayores temperaturas.

A partir de la integración de los picos de reducción de cada material se obtiene el consumo de H₂ por muestra (en ml/mmol de reductor) como se observa en la tabla 4.1 y se puede graficar en función de la temperatura como se presenta en las Figuras 4.3 y 4.4.

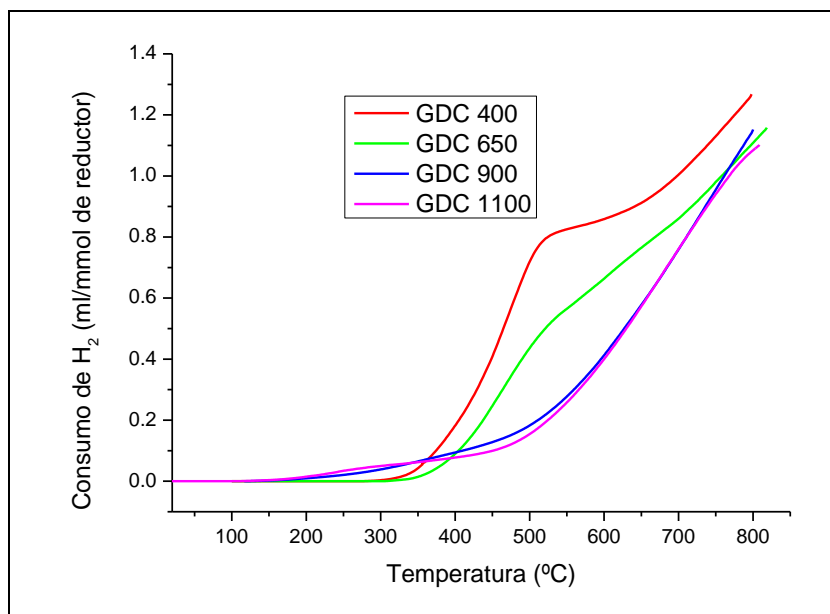


Figura 4.3: Consumo de H₂ para las muestras de GDC en función de la temperatura.

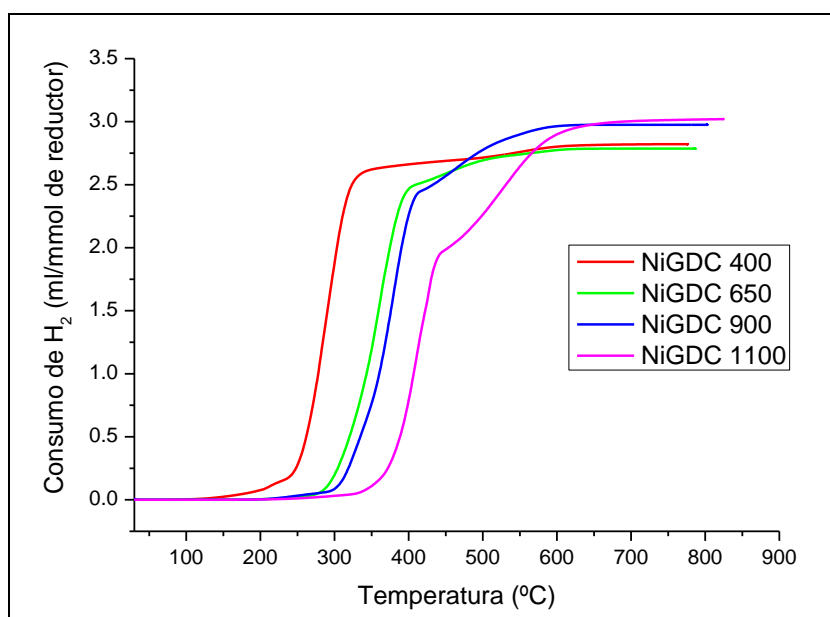


Figura 4.4: Consumo de H₂ para las muestras de NiGDC en función de la temperatura.

En estas imágenes se presenta el consumo de H₂ en función de la temperatura para cada una de las muestras que contienen Gadolinio. Comparando las Figuras 4.3 y 4.4, podemos observar que las muestras que contienen Níquel consumen significativamente más Hidrógeno de lo que se registra para las que no contienen dicho metal. Esto es de esperarse, debido a la presencia de otra especie que se reduce. Por otra parte, observamos que las muestras impregnadas con Níquel a partir de cierta temperatura, que depende del tamaño de cristallita (desde 250°C para las muestras calcinadas a 400°C hasta 400°C para las muestras calcinadas a 1100°C), presentan un crecimiento abrupto que luego mantiene su tendencia creciente pero con

una pendiente considerablemente menor. Mientras que para las muestras sin Níquel, a partir de cierto valor, el consumo es creciente hasta alcanzar su máxima temperatura, observándose cambios significativos en la pendiente solo para las muestras de cristalita más pequeñas (calcinadas a 400°C).

En todos los casos, podemos apreciar que las temperaturas a la que comienza el consumo de Hidrógeno aumentan con el tamaño de cristalita, es decir que para muestras calcinadas a menor temperatura el comienzo de la reducción ocurre a menor temperatura.

4.2 Absorción de Rayos X

4.2.1 Método de análisis de los espectros XANES

El tratamiento de los espectros XANES consiste en utilizar el método de combinación lineal de patrones para ajustar cada uno de los espectros, para ello es necesario determinar patrones de los estados de oxidación posibles para cada borde de absorción.

Para el seguimiento del Ce medimos varios materiales como patrones para el Ce^{3+} , Nitrato de Cerio ($Ce(NO_3)_3$), Carbonato de Cerio ($CeOH(CO_3)$) y Acetato de Cerio ($Ce(OOCCH_3)_3$). Decidimos que el más conveniente debido al entorno atómico es el Nitrato de Cerio. Por otro lado, para el patrón de Ce^{4+} utilizamos el óxido de Cerio (CeO_2). En la Figura 4.5 se presentan los espectros normalizados de cada patrón medidos a temperatura ambiente. El espectro del patrón de Ce^{3+} posee un único máximo de absorción a 5725 eV, debido a la transición electrónica $2p_{3/2} \rightarrow (4f^1)5d$. Mientras que el espectro del patrón de Ce^{4+} posee dos picos localizados a 5730 eV y 5737 eV que corresponden a las transiciones $2p_{3/2} \rightarrow (4fL)5d$ y $2p_{3/2} \rightarrow (4f^0)5d$, respectivamente. La letra L denota que un electrón en el orbital 2p del oxígeno es transferido al orbital 4f del átomo de cerio[63], [65], [66], [81].

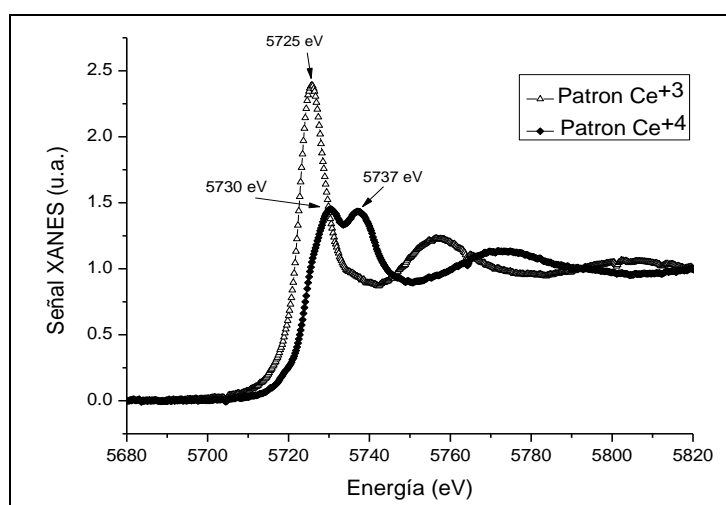


Figura 4.5: Patrón de Ce^{3+} y patrón de Ce^{4+} normalizados.

Para seguir la evolución de la reducción del Ni, se utilizó el espectro de Níquel metálico para el espectro del patrón de Ni⁰ y el espectro del óxido de Níquel (NiO) para el patrón de Ni²⁺ medidos a temperatura ambiente. Estos se pueden observar en la Figura 4.6.

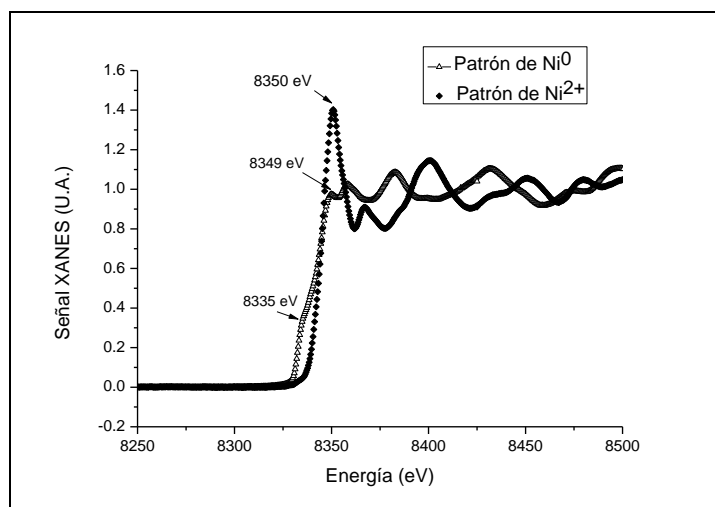


Figura 4.6: Patrón de Ni⁰ y patrón de Ni²⁺ normalizados.

Los espectros de los patrones de Ni poseen grandes diferencias entre sí. El patrón de Ni⁰ cuenta con un pico antes del borde de absorción a 8335 eV, mientras que para el patrón de Ni²⁺ dicho pico es casi despreciable, aunque aún se puede observar si se analiza con más detenimiento, correspondiente a la transición 1s → 3d [82]. La línea blanca de los espectros poseen importantes diferencias. El patrón de Ni⁰ tiene un pequeño pico a 8349 eV mientras que el del Ni²⁺ tiene un máximo muy marcado a 8530 eV.

Para determinar la evolución del porcentaje de reducción con la temperatura, $\alpha(T)$, se utilizó la siguiente ecuación:

$$I_{muestra} = f_1 I_{patrón 1} + f_2 I_{patrón 2} \quad 4.1$$

$$\alpha_2(T) = \left[\frac{f_2}{f_1 + f_2} \right] \quad 4.2$$

Donde f_1 y f_2 son los factores de peso del proceso de ajuste, $I_{patrón}$ es la intensidad normalizada de cada patrón. Este método ha sido utilizado en la literatura para analizar los espectros XANES [16], ayudado por programas computacionales específicos, como el WinXAS y el Athenas. A continuación discutiremos sus ventajas y desventajas.

4.2.2 Análisis de datos: WinXAS vs Python

En trabajos previos realizados por los integrantes del grupo, se recopilaron y analizaron datos de XANES para las muestras del Sistema GDC con y sin impregnación de Níquel con tres

tamaños de cristalita dados por tres temperaturas de calcinación diferentes, 400°C, 900°C y 1350°C. En el marco de una tesis de grado, fueron analizados utilizando el Software WinXAS, el cual permite normalizar los espectros obtenidos y realizar la combinación lineal de los espectros patrones para lograr el mejor ajuste de los datos de manera de determinar la fracción de cada especie presente en la muestra a una determinada temperatura. Es una herramienta muy útil pero que tiene algunas desventajas, como el hecho de que el análisis debe hacerse en cada espectro, uno por uno. Teniendo en cuenta que gracias a la fuente de luz sincrotrón, cada medición demora segundos en tomarse, por ello el número de espectros por experimento realizado supera la centena, llegando, en ocasiones, a ser más de 500 por muestra, analizarlos uno por uno lleva mucho tiempo. Por ello, en 2011 decidimos analizar una fracción de los datos obtenidos, desechando gran parte de las mediciones.

Otro programa que es muy utilizado para el análisis de espectro XANES es el Athenas. El cual permite normalizar y realizar la combinación lineal de patrones de a 50 espectros. Esto es ventajoso respecto del WinXAS pero no alcanza a realizar un análisis del gran número de datos que se obtienen en cada experimento del Sincrotrón.

En los últimos años, con la ayuda del Dr. Cristian Huck, comenzamos a trabajar con rutinas computacionales soportadas por Python, que permiten tanto separar los datos y normalizarlos como analizar de la totalidad de los espectros al mismo tiempo.

A continuación mostramos los datos con los que partimos el análisis y la comparación de los resultados obtenidos utilizando el WinXAS y la rutina desarrollada en Python.

4.2.2.1. Espectros de Absorción del Sistema NiGDC

En la Figura 4.7 se presenta la evolución de las mediciones que corresponden al sistema NiGDC calcinado a 400°C, 900°C y 1350°C, medidas en la línea DXAS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón en Mayo de 2011. Las mediciones se realizaron en el borde L3 del Cerio en H₂ diluido partiendo de temperatura ambiente hasta una temperatura máxima, que fue de 600°C para las muestras calcinadas a 400°C, mientras que se llevaron a 800°C las calcinadas a 900°C y 1350°C, manteniéndose el material a dicha temperatura durante 30 minutos. La rampa de calentamiento fue de 10°C/min en todos los casos.

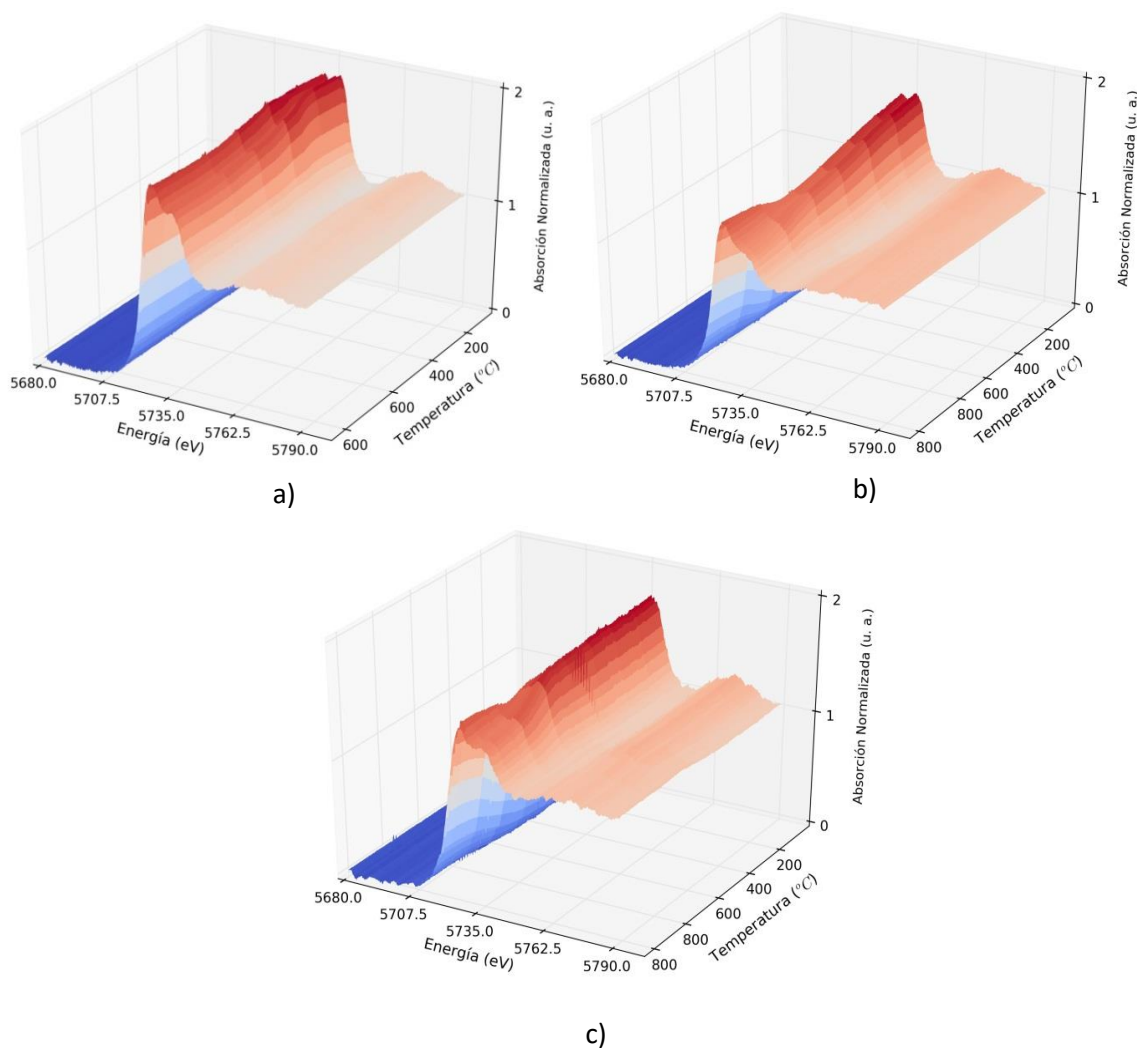


Figura 4.7: Evolución de los espectros de absorción medidos en el borde L3 del Cerio para el sistema NiGDC calcinado a a) 400°C, b) 900°C y 1350°C.

En estas imágenes se puede apreciar el cambio en la línea blanca de los espectros, que implica que el Cerio se está reduciendo. Las muestras calcinadas a mayor temperatura fueron llevadas a mayor temperatura y por esta razón se logra un mayor cambio en los espectros, alcanzando una fracción de reducción mayor sin llegar a la reducción total.

En la Figura 4.8 se muestran las mediciones realizadas en el borde K del Níquel para las muestras impregnadas, manteniendo las condiciones de medición utilizadas para el borde del Cerio.

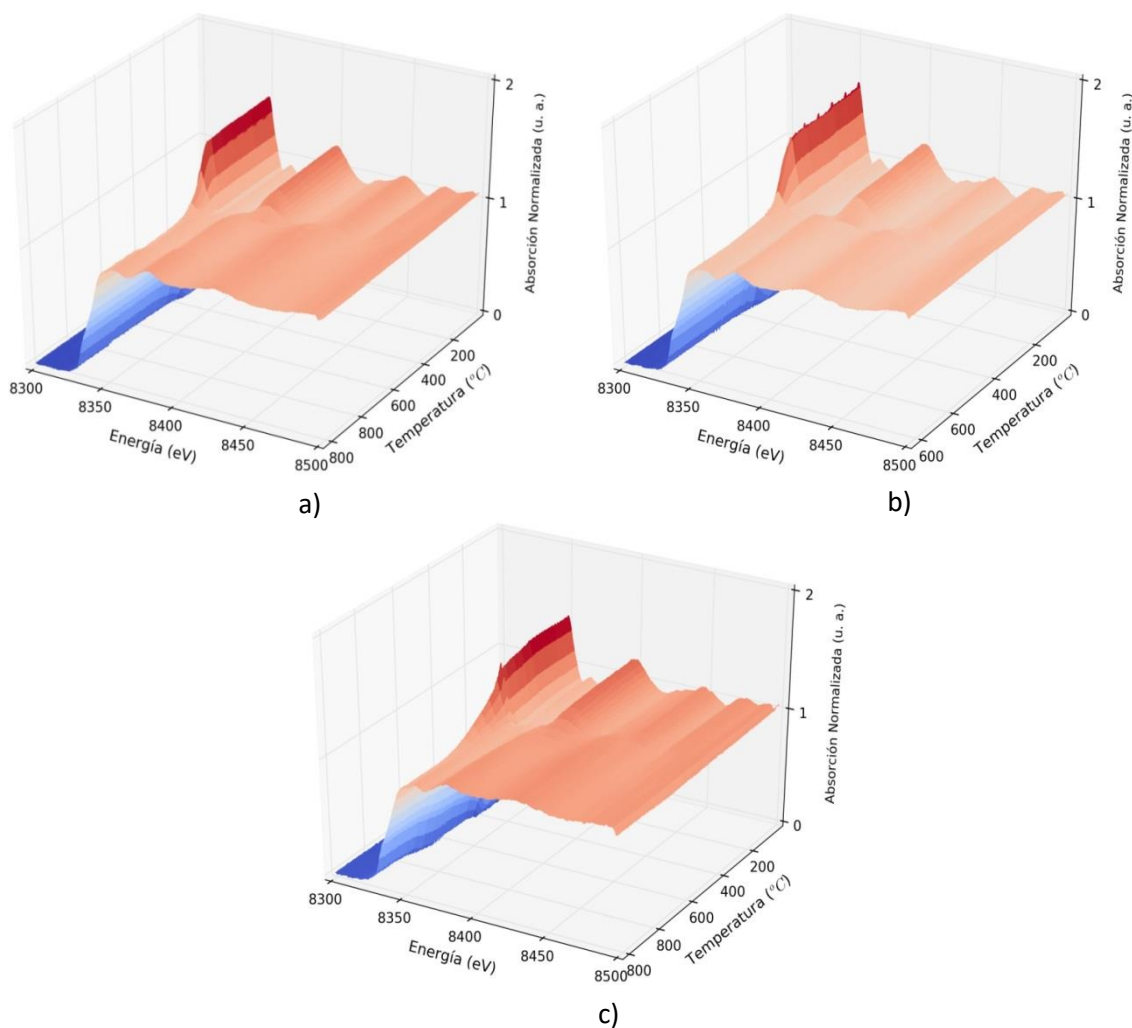


Figura 4.8: Evolución de los espectros de absorción medidos en el borde K del Níquel para el sistema NiGDC calcinado a a) 400°C, b) 900°C y 1350°C.

En estos casos, la evolución es mucho más marcada que para el caso de las mediciones del Cerio, debido a que la reducción del Níquel es completa.

A partir de todos estos datos, a continuación se hará una comparación entre el método de análisis utilizado en 2011 con el programa WinSAX y la rutina desarrollada en Python, analizando ventajas y desventajas de cada una.

4.2.2.2 Combinaciones lineales

Como se mencionó en la sección 4.2.1, determinaremos la fracción de cada catión presente en un espectro a través de una combinación lineal de los espectros patrones. Utilizando el Software WinXAS, esto debe hacerse uno por uno obteniendo como resultado la siguiente pantalla, Figura 4.9, que corresponde a un espectro tomado a 600°C para la muestra NiGDC 400

medida en el borde L3 de Cerio en atmósfera de 5% H₂. En la ventana principal se observa en rojo el espectro medido y en azul el ajuste obtenido de la combinación de los patrones. En la parte inferior y de color verde, se presenta la diferencia entre los datos y el ajuste. En la columna de la derecha se pueden observar los resultados del análisis, con información de las iteraciones, el error, la fracción de cada patrón y los movimientos que debieron hacerse en energía.

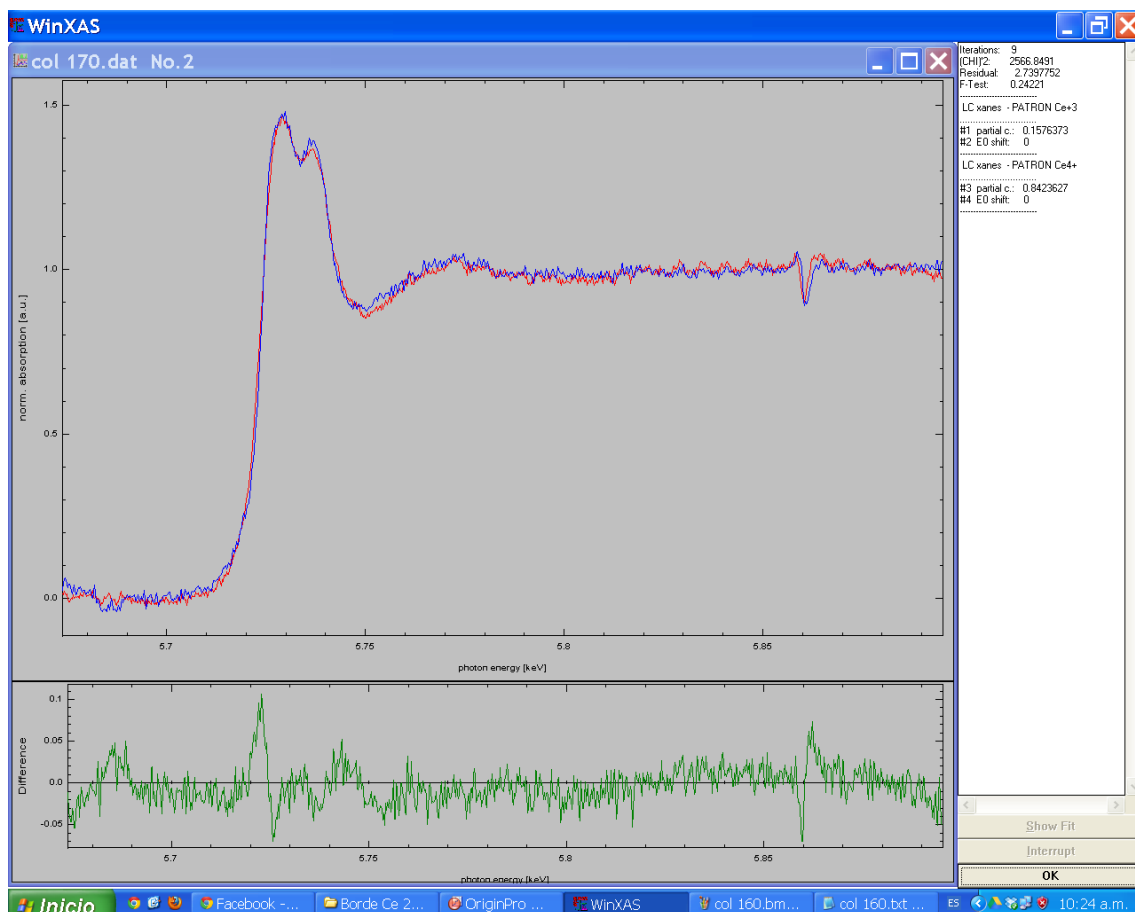


Figura 4.9: Ajuste mediante WinXAS de un espectro de la muestra NiGDC 400 medida a 600°C en presencia de H₂.

Repetiendo el procedimiento para algunos de los espectros datos, concentrando la atención en las temperaturas a las que se perciben cambios de estados de oxidación, se confecciona una tabla de fracción de un catión en función de la temperatura. De esta manera, se obtiene información en función de la temperatura pero perdiendo gran cantidad de datos o tiempo.

Utilizando las rutinas de Python, se pueden analizar todos los espectros medidos, independientemente del número de datos. Los resultados se presentan en forma de una tabla con las fracciones correspondientes a cada patrón, el error asociado a la medición, y archivos para cada espectro donde se grafica el resultado de la combinación. En la Figura 4.10 se presenta el

gráfico donde se superponen los datos normalizados de un espectro (curva en negro) y el resultado de la combinación lineal (curva en rojo) para el mismo espectro de la muestra NiGDC 400. Se puede apreciar que es un ajuste muy bueno.

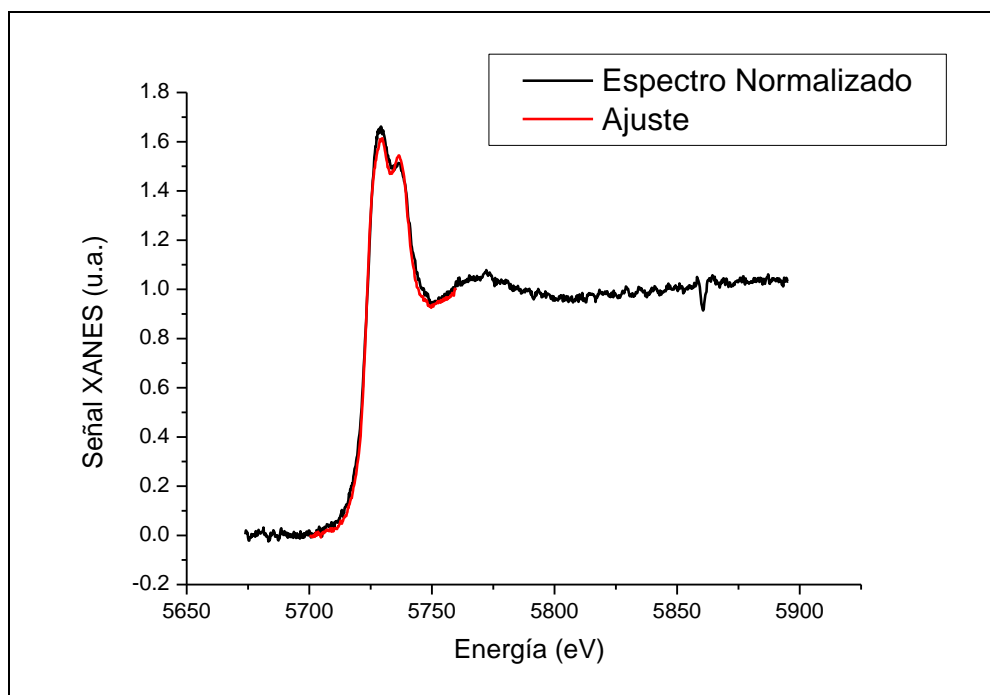


Figura 4.10: Espectro normalizado de la muestra NiGDC 400 (negro) y ajuste por rutinas Python (rojo).

La fracción de Ce^{3+} correspondiente al ajuste de la figura 4.9 es, aproximadamente, de 0.16 mientras que el obtenido a partir del ajuste de la Figura 4.10 es de 0.17. Se puede apreciar que no concuerdan exactamente los resultados de ambas técnicas. Por ello se realizará el análisis completo de cada espectro antes de decidir cuál utilizar en este trabajo.

4.2.2.3. Resultados en función de la temperatura

Luego de aplicar estos métodos de análisis a los datos obtenidos en mediciones realizadas en 2011 podemos comparar los resultados obtenidos en función de la temperatura. En la Figura 4.11 se comparan las fracciones de Ce^{3+} respecto de la temperatura para las muestras de estudio, medidas en el borde L3 del Cerio obtenidas utilizando ambos programas de análisis.

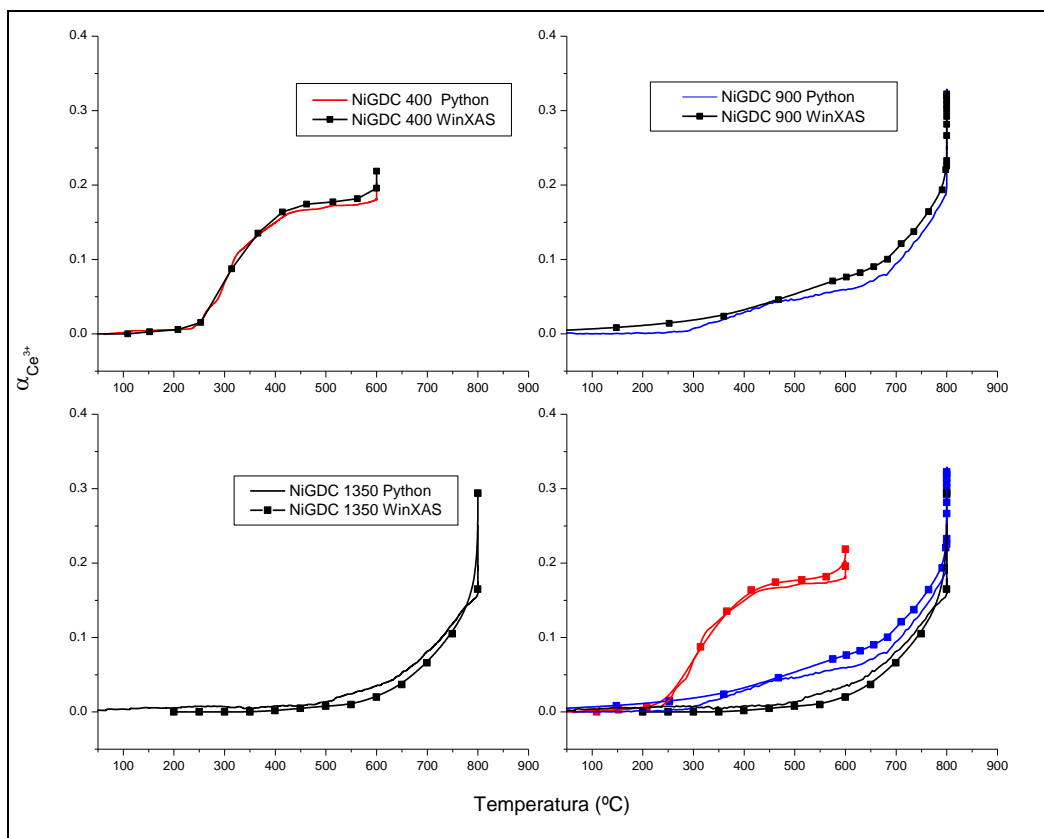


Figura 4.11: Fracción de reducción del Cerio para las muestras NiGDC calcinadas a 400°C, 900°C y 1350°C medidas en el borde L3 del Cerio, analizadas con WinXAS y Python.

En los gráficos de la Figura 4.11, podemos observar en línea llena y puntos los resultados obtenidos con el WinXAS, mientras que los de Python se representan solo con línea llena. Esto nos da una idea de cuantos espectros se utilizaron para obtener las curvas. En el caso de utilizar el WinXAS, se emplearon menos de 30 espectros por curva, mientras que con el otro programa se analizaron más de 200 datos por muestra. El gráfico superior izquierdo corresponde a los resultados obtenidos para la muestra calcinada a menor temperatura. A su derecha, se presenta el gráfico correspondiente a los resultados de la muestra NiGDC 900. El gráfico ubicado en la esquina inferior izquierda es el que presenta los resultados de la muestra calcinada a 1350°C y, finalmente, a la derecha y abajo se muestra una comparación de las curvas obtenidas mediante ambos métodos para todas las temperaturas de trabajo. Gracias a estos, podemos ver que ambos programas arrojan resultados muy próximos, que se encuentran dentro del rango del error obtenido en cada medición.

En la Figura 4.12, presentamos la comparación de los resultados obtenidos con ambos métodos de análisis para las mediciones realizadas en 2011 de las muestra NiGDC calcinadas a 400°C, 900°C, y 1350°C en el borde K del Ni manteniendo las condiciones de temperatura y atmósfera que para las mediciones realizadas en el borde L3 del Cerio.

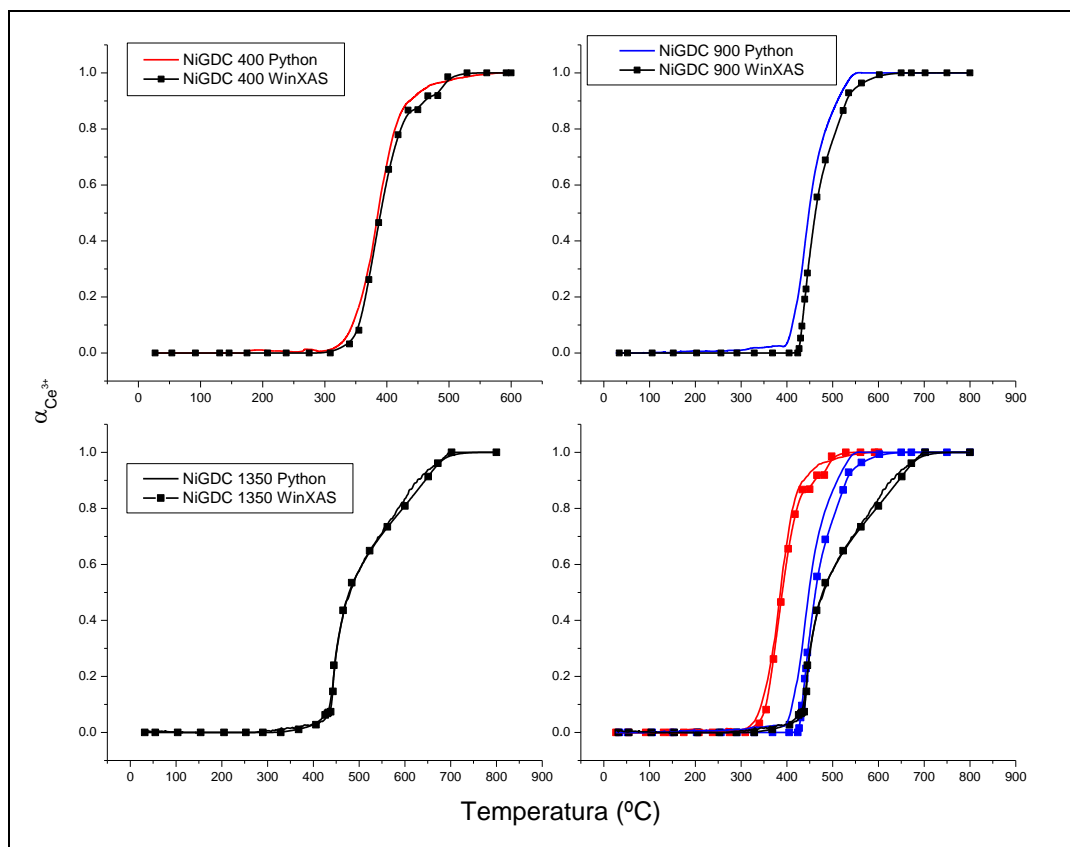


Figura 4.12: Fracción de reducción del Cerio para las muestras NiGDC calcinadas a 400°C, 900°C y 1350°C medidas en el borde K del Níquel, analizadas con WinXAS y Python.

En esta Figura se representan los resultados obtenidos utilizando el programa WinSAX con líneas llenas y puntos, mientras que las líneas de color corresponden a los valores obtenidos utilizando Python. Cada cuarto de la Figura corresponde a la comparación de los resultados para una muestra determinada. En la esquina inferior derecha se presentan en simultaneo los resultados de todas las muestras. Esto permite observar que los resultados obtenidos para el borde K del Níquel son muy similares que aplicando ambos métodos. Se observa un corrimiento de casi 15°C grados en la temperatura en la cual se registra el cambio del porcentaje de Ni⁰ de la muestra calcinada a 900°C, variación que no resulta significativa. Para las otras dos muestras, las curvas resultados están casi solapadas.

Por todo esto, vemos que es más ventajoso utilizar las rutinas de Python para analizar los datos de Absorción de Rayos X ya que se analiza la totalidad de los datos obtenidos, los resultados son más completos y el tiempo de análisis es menor que el empleado con otros programas. Por lo tanto, utilizaremos este programa para el análisis de datos de esta tesis.

4.2.3 Absorción de Rayos X para el sistema GDC

Una vez seleccionado el método de análisis de los datos de absorción de Rayos X, se procede a aplicarlo en las muestras propias de este trabajo. Como se mencionó en la sección de síntesis de los materiales, las temperaturas de calcinación utilizadas son 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C. A continuación se presentan los datos en cada borde de absorción y los resultados obtenidos a partir del análisis con la rutina Python.

4.2.3.1. Espectros de Absorción de los polvos de GDC

En las Figuras 4.13 se presentan las evoluciones en los espectros de absorción para las muestras sin contenido de Níquel, calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C, medidas en el borde L3 del Cerio.

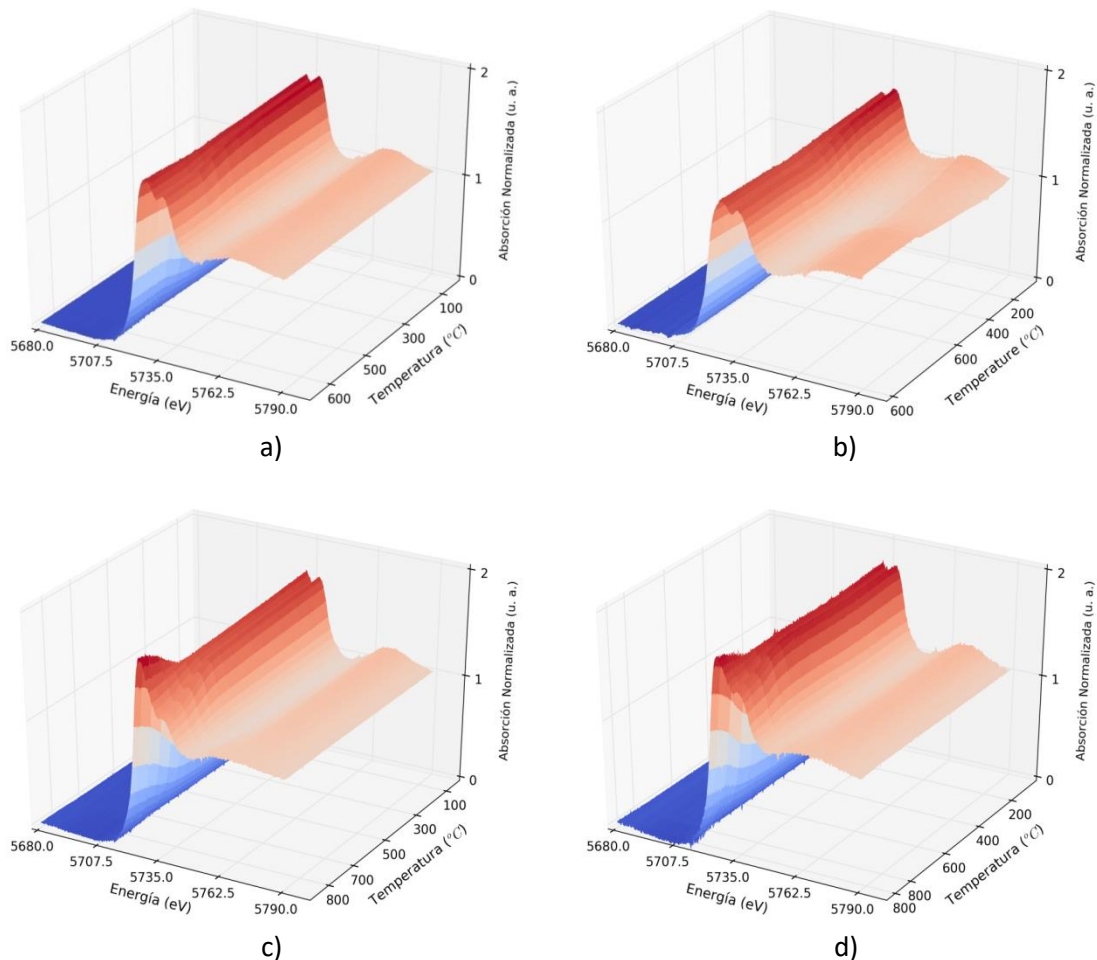


Figura 4.13: Evolución de los espectros de absorción medidos en el borde L3 del Cerio para las muestras GDC calcinadas a 400°C (a), 650°C (b), 900°C (c) y 1100°C (d).

En esta figura, los gráficos superiores corresponden a los datos de las mediciones realizadas a las muestras calcinadas a menores temperaturas, 400°C (a) y 650°C (b). Mientras

que los gráficos (c) y (d) corresponden a los cambios en los espectros de absorción para las muestras tratadas a 900°C y 1100°C, respectivamente. Puede observarse que para las muestras tratadas a menor temperatura, los cambios no son tan significativos como los apreciables para las muestras tratadas a 900°C y 1100°C. Esto puede deberse a que las muestras tratadas a mayor temperatura son sometidas a una temperatura máxima de 800°C, Figura 4.13 (c) y (d), a diferencia de las calcinadas a menor temperatura que son llevadas a una temperatura de medición máxima de 600°C, Figuras 4.13 (a) y (b).

4.2.3.2. Espectros de Absorción de los materiales compuestos de NiGDC

En las Figuras 4.14 se presentan los espectros de absorción en función de la temperatura para las muestras impregnadas con Níquel, calcinadas a 650°C y 1100°C, medidas en el borde L3 del Cerio. Se presentan solo dos temperaturas ya que se contaba con datos de las muestras a tratadas 400°C y 900°C. Luego de las mediciones se comprobó que las cantidades de Níquel de estas muestras no eran igual, por lo que los resultados no son comparables.

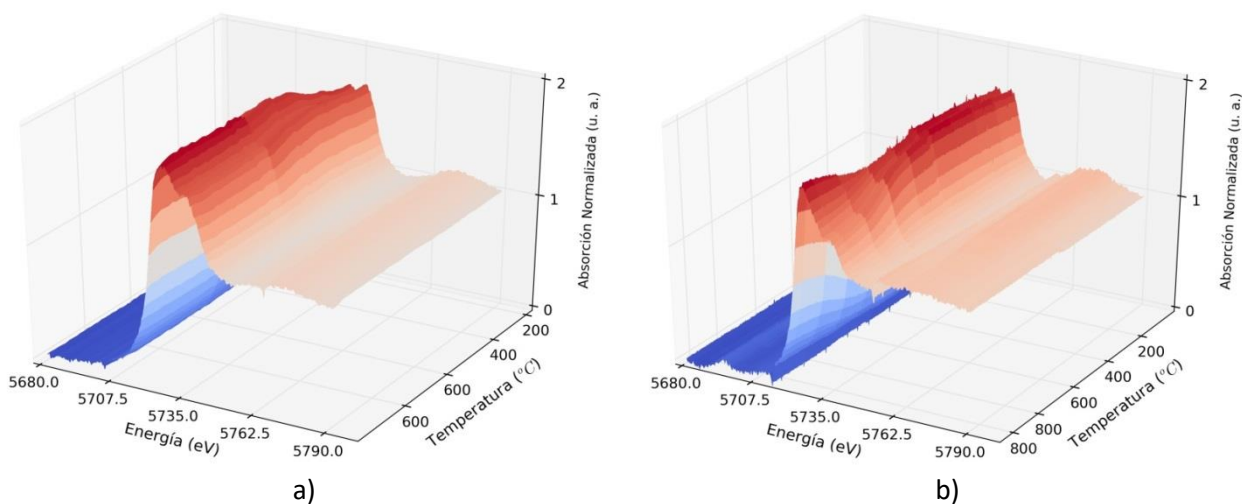


Figura 4.14: Evolución de los espectros de absorción medidos en el borde L3 del Cerio para las muestras NiGDC calcinadas a 650°C a) y 1100°C b).

Los datos correspondientes a las mediciones realizadas sobre estas muestras en el borde K del Níquel se presentan en la Figura 4.15. Los cambios en los espectros son más evidentes que para el borde del Cerio, debido a que la reducción del Níquel es total para todas las muestras y los espectros correspondientes al Ni^{2+} y el Ni^0 poseen grandes diferencias.

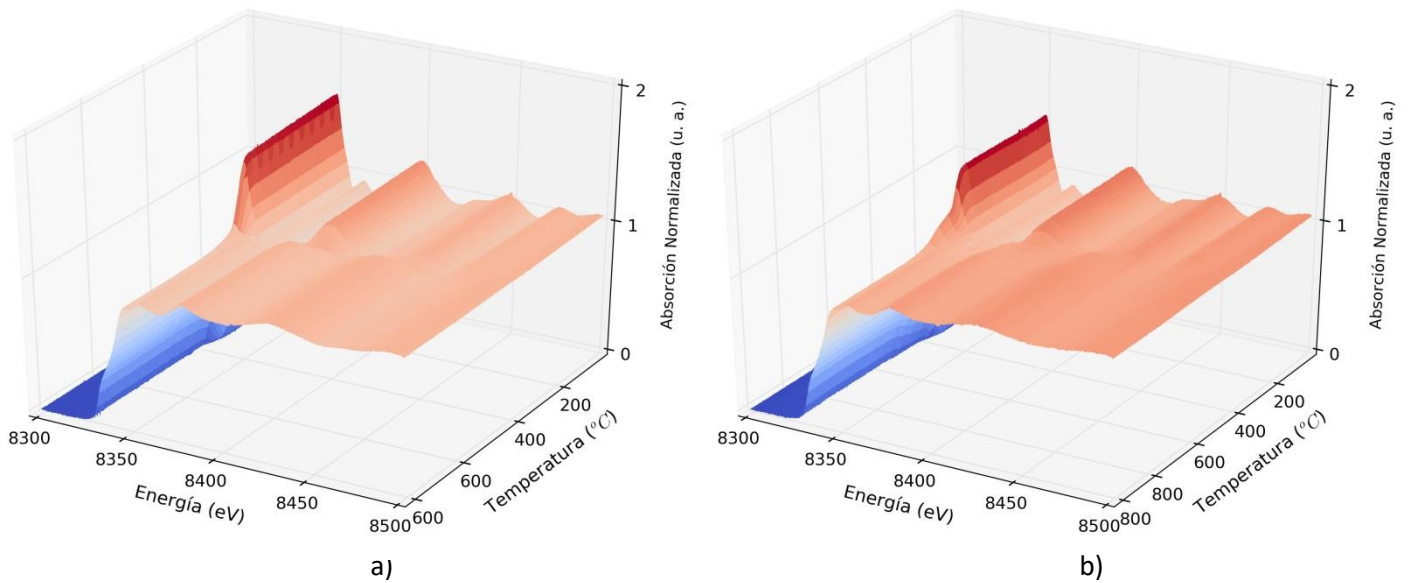


Figura 4.15: Evolución de los espectros de absorción medidos en el borde K del Níquel para las muestras NiGDC 650°C a) y NiGDC 1100°C b).

4.2.3.3. *Fracción de reducción en función de la temperatura*

Aplicando el método de análisis descrito en la sección 4.2.1 y utilizando las rutinas de Python se obtuvo la evolución de la fracción de reducción en función de la temperatura. En las siguientes secciones se detallaran los resultados de cada uno de los sistemas para ambos bordes de absorción.

4.2.3.3.1. *Polvos de GDC*

En la Figura 4.16 se presentan, en el mismo gráfico, los resultados obtenidos para las muestras GDC calcinadas a 400°C, 650°C y 900°C, 1100°C, durante la rampa de temperatura.

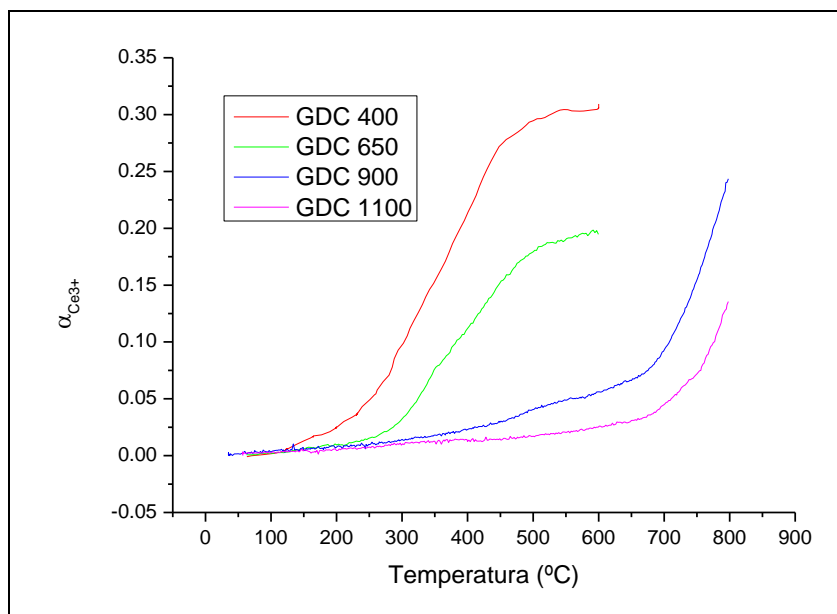


Figura 4.16: Fracción reducción del Cerio en función de la temperatura para las muestras GDC calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C, durante el aumento de la temperatura.

La Figura 4.16 permite comparar el comportamiento de las distintas muestras en función de la temperatura. En ella se puede apreciar que la reducción del Cerio comienza a temperaturas bajas para la mayoría de las muestras, cerca de los 200°C, aunque el crecimiento de la fracción de catión es muy lento para las muestras de mayor tamaño de cristalita. En todos los casos se observa que el aumento del porcentaje de Ce^{3+} no se produce de manera constante, sino que se pueden apreciar más de una etapa de reducción, evidenciándose en los cambios en las pendientes de las curvas de la fracción de reducción en función de la temperatura. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos en los ensayos de TPR convencional y es consistente con lo observado por Prasad et. al. [84], quienes estudiaron materiales basados en óxido de cerio a partir de ensayos de TPR convencional y reportaron perfiles de reducción en tres etapas. La primera asociada a la reducción de las especies en la superficie, mientras que las otras dos etapas fueron atribuidas a la reducción del cerio del seno del material.

Por otro lado, en la Figura 4.16 se puede observar que a iguales temperaturas la muestra con mayor fracción del catión es la GDC 400. Esto puede deberse a que los primeros átomos de cerio reducidos son los de la superficie del material. La muestra calcinada a 400°C es la que posee mayor área específica, por lo tanto, mayor cantidad de cerio superficial, esto explicaría su facilidad para reducirse a bajas temperaturas respecto del resto de las muestras.

Por otro lado, el aumento del contenido de Ce^{3+} para las muestras tratadas a 900°C y 1100°C crece de manera lenta hasta alcanzar una temperatura de, aproximadamente, 700°C a partir de la cual el crecimiento es marcadamente mayor, como puede observarse en la Figura

4.16 en las curvas azul y fucsia. Esto puede deberse a que hasta esa temperatura la reducción se desarrollaba en la superficie y al superar los 700°C se ve favorecida también la que se lleva a cabo en el interior del grano.

Analizando el espectro correspondiente al final de la rampa de calentamiento se obtiene la fracción de Ce^{3+} al finalizar esta etapa del experimento. Comparando los valores de $\alpha_{Ce^{3+}}$ finales para cada muestra obtenemos que el mayor corresponde a la muestra tratada a 900°C (GDC900), que alcanza un $\alpha_{Ce^{3+}} = 0.38$, la muestra calcinada a 400 alcanza un $\alpha_{Ce^{3+}} = 0.32$, la tratada a 1100°C posee un $\alpha_{Ce^{3+}} = 0.23$ al finalizar el experimento, mientras que las muestras GDC 650 solo alcanzó una fracción de 0.20. El valor superior obtenido para la muestra GDC 900 puede deberse a que se llevó a 200°C más que las muestras de menor tamaño de cristalita.

Analizando la segunda parte del experimento, lo que sucedido a temperatura constante, podemos construir un gráfico en función del tiempo como se observa en la Figura 4.17.

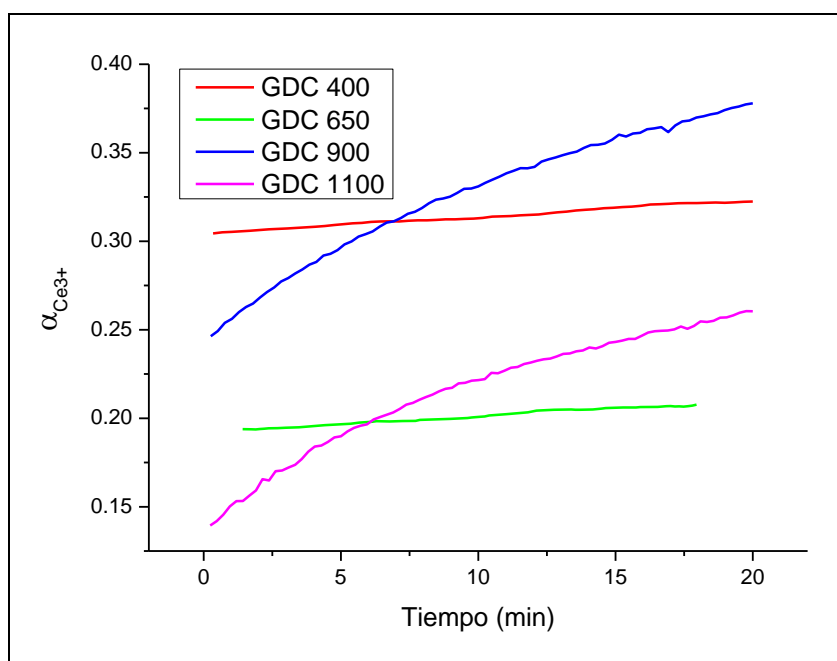


Figura 4.17: Variación del contenido de Ce^{3+} en función del tiempo a temperatura constante para las muestras GDC 400, 650, 900 y 1100.

Como se puede observar en la Figura 4.17, la evolución a temperatura constante para las muestras calcinadas a 400°C y 650°C se produce a menor velocidad que para las tratadas a 900°C y 1100°C. Hay que tener en cuenta que las muestras de cristalita más pequeñas se mantuvieron a 600°C y las otras a 800°C. Por otro lado, las muestras con cristalitas de mayor tamaño presentan un comportamiento similar mostrando curvas de la evolución temporal prácticamente paralelas.

4.2.3.1.2. Materiales compuestos de NiGDC- Borde L3 del Cerio

Los resultados obtenidos para las mediciones realizadas en el borde L3 de Cerio para las muestras impregnadas con Níquel calcinadas a 650°C y a 1100°C se pueden observar en la Figura 4.18.

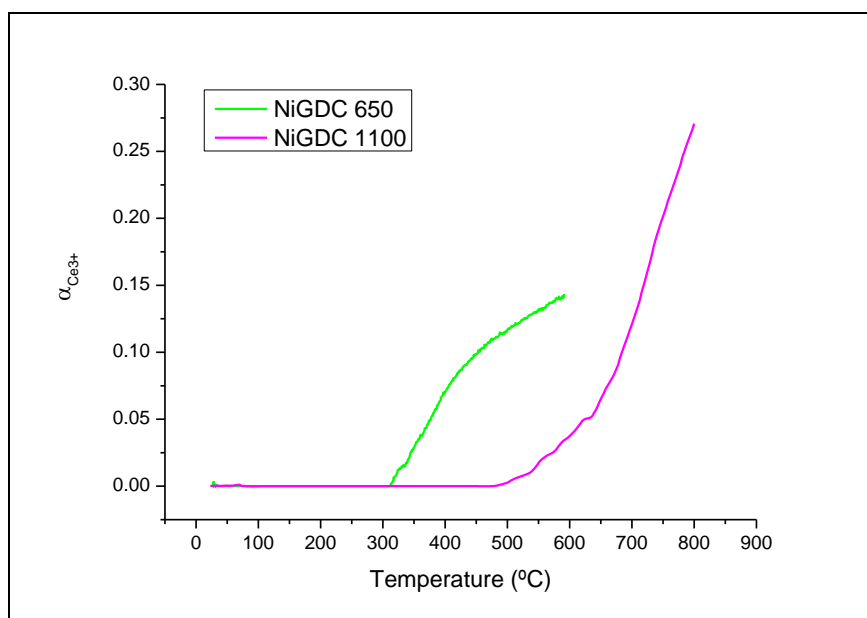


Figura 4.18: Fracción reducción del Cerio en función de la temperatura para las muestras NiGDC calcinadas a 650°C y 1100°C.

En la Figura 4.18 podemos notar que la muestra con cristalita de mayor tamaño comienza a reaccionar con el hidrógeno a mayor temperatura, 490°C, casi 200°C más que la temperatura a la que comienza a detectarse reducción en la muestra NiGDC 650. Sin embargo, alcanza una fracción de Ce^{3+} mucho mayor, $\alpha_{Ce^{3+}} = 0.35$, mientras que la muestra tratada a 650°C llega a un valor máximo de 0.20. Esto puede deberse a que ambas muestras son sometidas a tratamientos térmicos distintos donde las temperaturas máximas son diferentes, por lo tanto la reacción de la muestra calcinada a 1100°C se ve favorecida por desarrollarse a mayor temperatura.

Comparando estos resultados con los obtenidos para las muestras sin Níquel (Figura 4.16), podemos notar que la presencia de Ce^{3+} se registra a menor temperatura en la muestra con metal y que la forma de la curva de $\alpha_{Ce^{3+}}$ vs T para estas muestras son distintas. Para el caso del material compuesto, el aumento de la fracción de catión a menores temperaturas es mayor que cuando la temperatura es próxima a 600°C, mientras que para la muestra sin Níquel ocurre al revés.

En cuanto a la muestra calcinada a 1100°C, las formas de las curvas de la evolución de la fracción de Ce^{3+} son similares, reconociéndose dos etapas. Pero para el material compuesto, el

valor obtenido para para cada temperatura de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ es mayor, indicando que la presencia de Níquel podría favorecer la reducción del Cerio. Por otro lado, el valor final del contenido de Ce^{3+} para la muestra NiGDC 1100 es 0.35, mientras que para la que no contiene Níquel es 0.23.

Analizando lo que sucede a temperatura constante en función del tiempo, obtenemos la Figura 4.19.

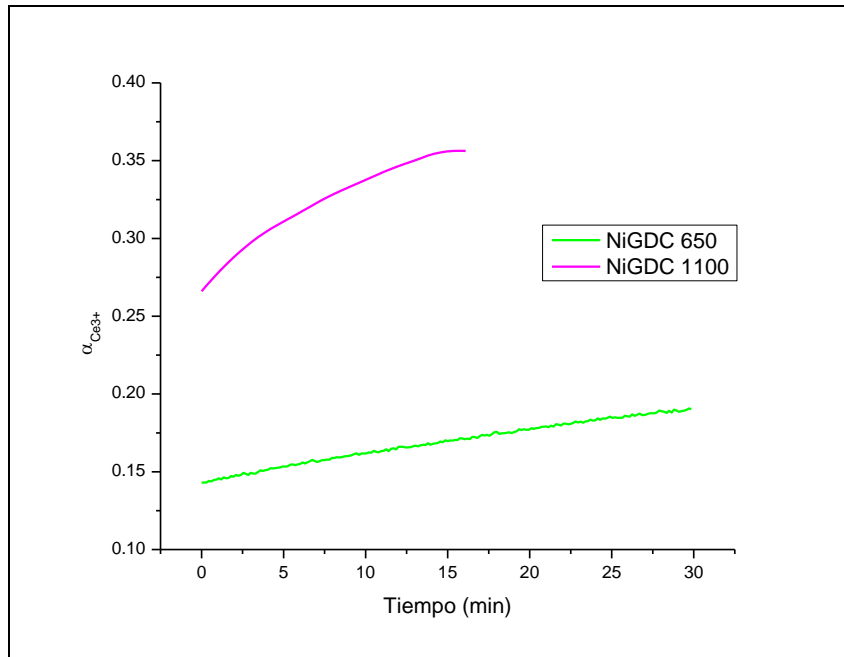


Figura 4.19: Evolución temporal de la reacción de reducción del Cerio a temperatura constante para las muestras NiGDC 650 y 1100.

En esta Figura 4.19 se evidencia que las dos muestras evolucionan con velocidades aproximadamente constantes, pero la pendiente de la curva correspondiente a la muestra de mayor tamaño de cristalita es mayor que la correspondiente a la muestra tratada a menor temperatura.

Comparando la Figura 4.19 con la que corresponde a las muestras sin Níquel (Figura 4.17), se puede notar que el material compuesto de menor tamaño de cristalita continúa reduciéndose mientras que la temperatura es constante, mientras que la que no tiene Níquel solo lo hace en los primeros minutos con una velocidad mayor y luego permanece casi constante.

Para el caso de la muestra de mayor tamaño de cristalita, la evolución temporal no muestra diferencias notables.

4.2.3.1.3. Materiales compuestos de NiGDC- Borde K del Níquel

Repitiendo el análisis previo, pero para el borde K del Níquel obtenemos los resultados plasmados en la Figura 4.20. En este caso se puede observar que ambas muestras alcanzan la reducción total. Sin embargo, la reacción correspondiente a la muestra de menor temperatura de calcinación se produce en un intervalo menor de temperatura, comenzando a 390°C y alcanzando la reducción total a 480°C,

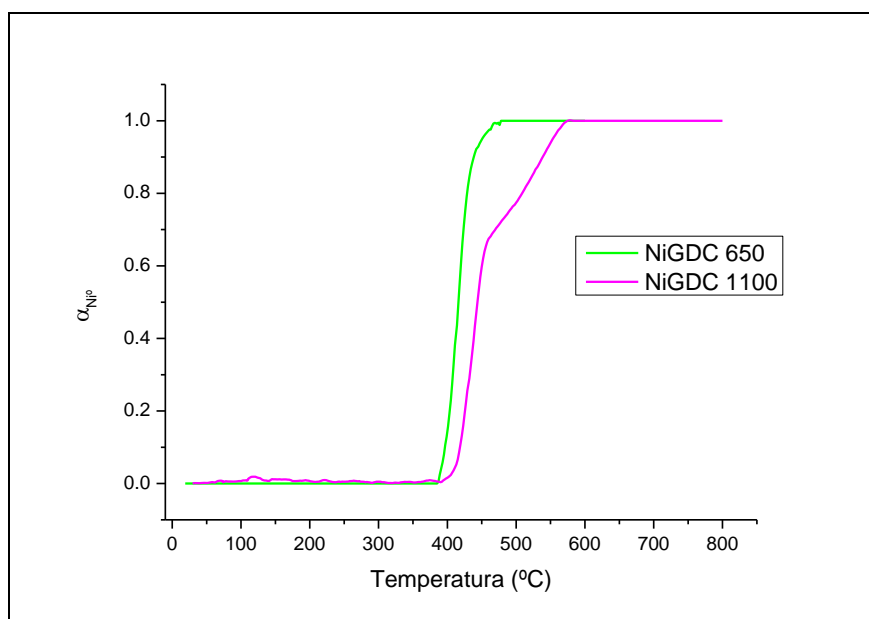


Figura 4.20: Fracción reducción del Níquel en función de la temperatura para las muestras NiGDC calcinadas a 650°C y 1100°C.

y con una pendiente constante. Mientras que la muestra de mayor tamaño de cristalita se reduce en un intervalo mayor, de 395°C a 570°C, y su curva presenta un cambio de pendiente, aproximadamente a 460°C. Este hombro en el gráfico puede relacionarse con que la muestra calcinada a mayor temperatura, al tener menor área específica consume antes los átomos de Níquel superficiales, como la muestra posee menos superficie que la calcinada a 650°C, alcanza una menor fracción de reducción en esta etapa. Luego la reacción avanza hacia el interior del cristal hasta que se produzca la reducción total. Estos resultados están en concordancia con los perfiles de TPR analizados en la sección 4.1.1.

4.3 TPR convencional vs TPR con XANES *in situ*

En esta sección se compararán los resultados obtenidos para cada muestra con las distintas técnicas utilizadas para el seguimiento de la reacción de reducción.

4.3.1. TPR Simulado a partir de XANES *in situ*

Para poder comparar los resultados obtenidos por estas dos técnicas, se puede calcular el consumo de Hidrógeno en función de la temperatura a partir de los datos de TPR, integrando la curva de señal TPR vs Tiempo y afectarla por un factor de calibración. Pero como realizamos mediciones donde existen más de una especie que se reduce, no sería posible diferenciar el consumo que corresponde a cada especie. Por esto, a partir de los resultados de XANES, simularemos los TPR para compararlos con los medidos.

Esta simulación es sencilla para las muestras sin Níquel ya que se realiza derivando las curvas de fracción de Ce^{3+} vs Temperatura. Pero para el caso de las muestras impregnadas con Níquel, es necesario realizar la suma ponderada de las fracciones de Ce^{3+} y Ni^0 . Debido al contenido de Cerio en la muestra y a la diferencia en el consumo de Hidrógeno por átomo reducido, se calcula el factor de ponderación, que en todos los casos fue menor a 0,2. Este factor es el que multiplicará a la curva de la fracción de Ce^{3+} para luego sumarla a la de Ni^0 . Una vez obtenida esta suma, se deriva para obtener el TPR simulado.

4.3.2 Muestras de GDC

En la figura 4.21, se presentan los resultados de las Simulación del TPR a partir de los datos obtenidos en el sincrotrón (a) y las curvas de TPR obtenidas en las mediciones realizadas en CITEDEF (b) para las muestras de GDC tratadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

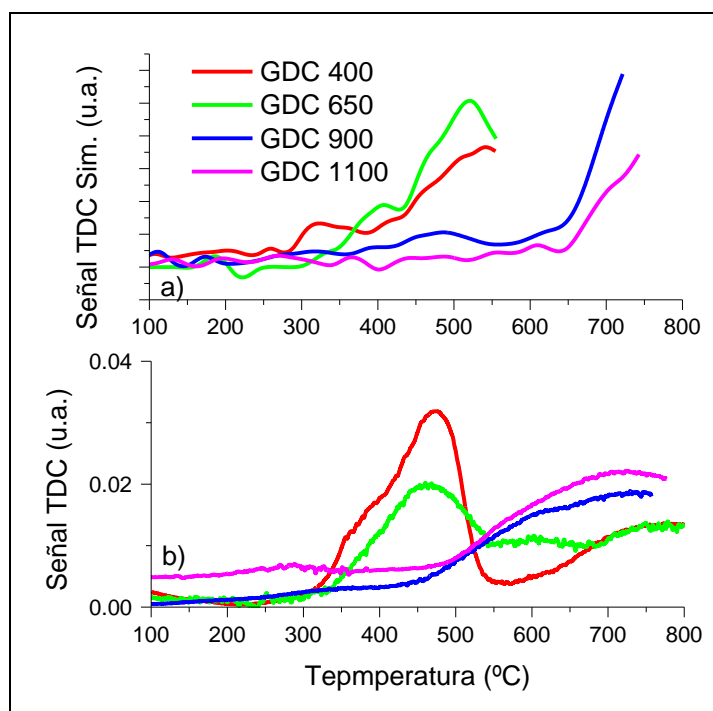


Figura 4.21: Curvas de TPR simuladas (a) y medidas (b) para las muestras del sistema GDC calcinadas a las cuatro temperaturas de estudio.

En la Figura 4.20 se observan las curvas de consumo de H₂ medidas y simuladas en función de la temperatura. Las curvas de TPR convencional fueron discutidas y analizadas en la sección 4.1.1. Comparándolas, existe una concordancia aceptable entre ambos gráficos, aunque se observa un desplazamiento hacia valores de temperaturas mayores para las curvas simuladas. Para la muestra tratada a 650°C tanto la curva de TPR medida y la simulada presentan un pico para temperaturas menores a 600°C, a mayores temperaturas no es posible comparar ya que el experimento XANES se realizó hasta las 600°C. Por otro lado, para las muestras de mayor tamaño de cristalita, en ambos gráficos se observa un pico para cada muestra a alta temperatura.

Las curvas que difieren más son las que corresponden a la muestra tratada a 400°C, la curva medida en el laboratorio presenta un pico ancho, que podría estar compuesto por la superposición de dos picos pero que no se definen bien. Mientras que el TPR simulado muestra un pequeño pico a baja temperatura y otro con un máximo alrededor de los 550°C.

4.3.3. Muestras de NiGDC

Recordemos que para el sistema de muestras impregnadas con Níquel, existen dos grupos cuya diferencia es el contenido de metal. Por esto, en la Figura 4.22 a) y b) se presentan los resultados del TPR simulado y medido para las muestras calcinadas a 400°C, 900°C y 1350°C.

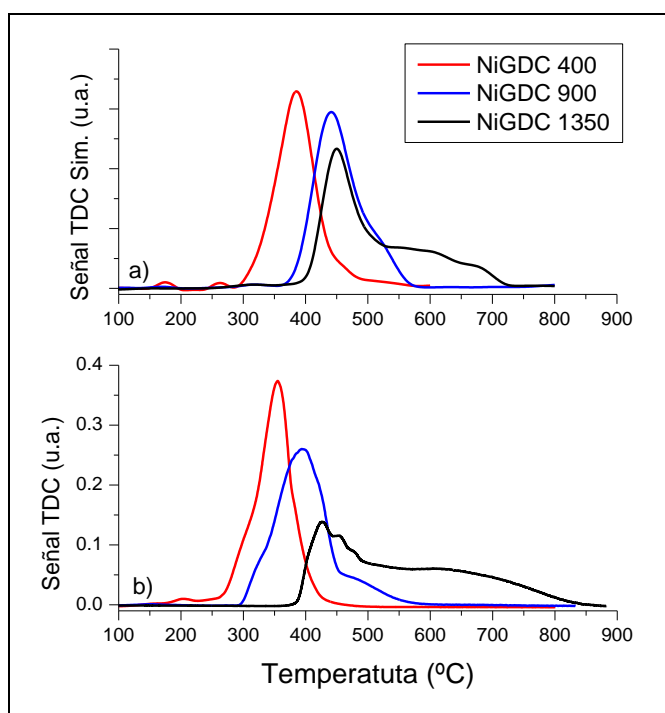


Figura 4.22: TPR simulado (a) y medido (b) para las muestras NiGDC calcinadas a 400°C, 900°C y 1350°C.

En este caso, la similitud entre los grupos de curvas es más notable. Existe un corrimiento de las curvas simuladas respecto de las medidas hacia valores mayores de temperatura de

alrededor de 30°C. Por ejemplo, la muestra NiGDC 400 presenta una curva con un pico muy marcado cuyo valor máximo se encuentra a 356°C para la medición realizada por la técnica convencional, mientras que en el TPR simulado este máximo corresponde a la temperatura 385°C. La curva correspondiente a la muestra calcinada a 900°C también presenta un pico pero más ancho que para la muestra anterior y con un hombro a partir de los 450°C. Esto también se ve reflejado en la curva simulada pero a mayor temperatura, aproximadamente a 500°C. El máximo para esta muestra se encuentra a 403°C para la medición TPR y a 440°C para la curva simulada. Por último, las curvas correspondientes a la muestra de mayor tamaño de cristalita, luego de un máximo situado a 430°C y 449°C para la curva medida y la simulada respectivamente, continúan emitiendo una señal TDC debido a que la reducción sigue sucediendo pero a una velocidad menor y logra completarse la reacción con el Hidrógeno a temperaturas cercanas a los 800°C.

Los resultados obtenidos para la simulación de las curvas de TPR para las muestras calcinadas a 650°C y 1100°C se presentan en la Figura 4.23 a), junto las mediciones de TPR convencional para dichas muestras (b).

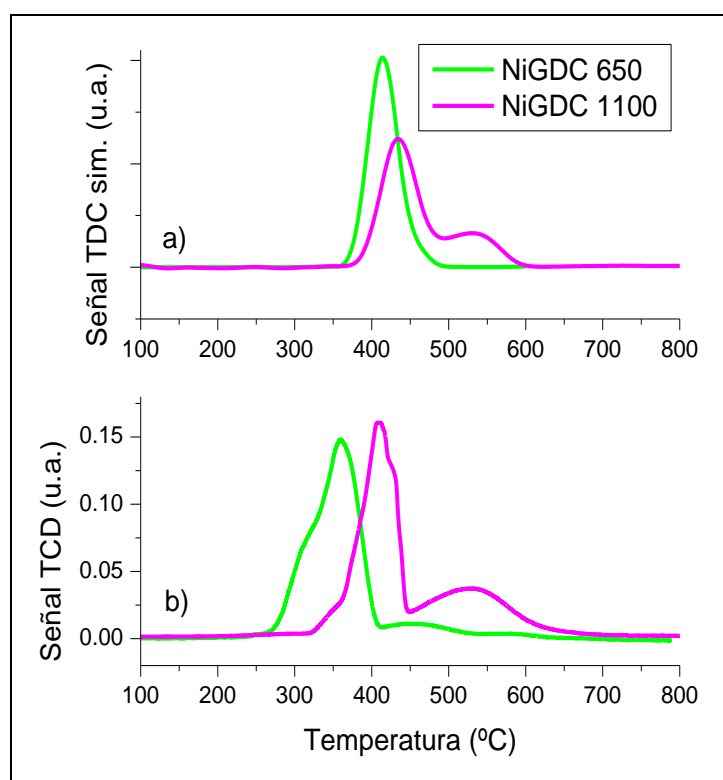


Figura 4.23: TPR simulados (a) y medidos (b) para las muestras de NiGDC tratadas a 650°C y 1100°C.

En este caso, la similitud en las curvas es buena, con mayores diferencias para las que corresponde a la muestra calcinada a 650°C, ya que el máximo en la curva medida se presenta a 360°C mientras que para la curva simulada este se encuentra a 410°C.

Para la muestra calcinada a 1100°C, las curvas se asemejan significativamente. Ambas poseen dos picos, uno a 411°C y 428°C para la medida y la simulada y otro a mayor temperatura, 529°C para ambas curvas que corresponden a las distintas etapas de la reducción del material, el material de la superficie y el del interior del grano.

4.4. Comentarios finales y conclusiones del capítulo

- La técnica de TPR permite hacer un seguimiento de la reacción de reducción de un catalizador en función de la temperatura.
- Para todas las muestras, se observa que la reacción de reducción comienza a menor temperatura para las muestras de menor tamaño de cristalita.
- El consumo de Hidrógeno es mayor para las muestras impregnadas con Níquel.
- La técnica de XANES permite realizar un seguimiento de la fracción de reducción de los elementos de interés presentes en un catalizador, obteniéndose información de cada uno por separado.
- El análisis de datos más adecuado para esta tesis será el que se realiza aplicando las rutinas de Python ya que permiten un análisis más completo y rápido.
- Para este sistema, se analizaron los datos en dos grupos debido a que las muestras poseen distinto contenido de Níquel. Pero en ambos casos podremos concluir que a menor tamaño de cristalita, menor es la temperatura de inicio de la reducción.
- En el caso del análisis en el borde del Cerio, la presencia de Níquel favorece la reducción del Cerio, obteniéndose fracciones de Ce^{3+} y velocidades de reducción (reflejadas en las pendientes de las curvas) mayores a igual temperatura. Además, las temperaturas a las cuales se comienza a apreciar la reducción son menores para las muestras con Níquel.
- La comparación de los resultados obtenidos por las técnicas de TPR y XANES se realizaron simulando los TPR a partir de las curvas fracción de catión vs temperatura gracias al análisis de XANES. Esta comparación muestra una gran concordancia entre los resultados de ambas técnicas, mostrando un desfase hacia temperaturas mayores para los TPR simulados.

5. Reducibilidad de los materiales basados en CeO_2 dopado con Sm_2O_3 o Y_2O_3

En este Capítulo se presentará el análisis de la capacidad de reducción de los sistemas SDC e YDC, utilizando las técnicas de Reducción a Temperatura Programada y la Absorción de Rayos X utilizando luz sincrotrón siguiendo las metodologías puestas a puntos para los materiales basados en GDC.

5.1 Reducción a Temperatura Programada

Manteniendo las condiciones de medición utilizadas con el sistema analizado en el capítulo anterior, H_2 diluido al 5% en Ar como agente reductor y una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ alcanzando una temperatura máxima de 800°C , se realizaron los ensayos de TPR para los materiales que contienen Samario y que contienen Itrio.

Teniendo en cuenta los el criterio de Malet y Caballero, ec. 2.10 y 2.11 de la sección 2.6.1 del Capítulo 2, en la tabla 4.1 se detallan los valores de S_0 (cantidad de especies reducibles), K y P (parámetros de Malet y Caballero) obtenidos a partir de la cantidad de material utilizado y consumo de H_2 para los ensayos TPR realizados en estos sistemas.

Como se puede observar en la Tabla 5.1, todos los valores de K y P de los análisis realizados se mantienen en los valores recomendados por Malet y Caballero, que $55\text{seg} < K < 140\text{seg}$ y $P \leq 20^\circ\text{C}$ [55]. Como en el caso del sistema GDC, se puede apreciar que para las muestras sin Níquel los valores de S_0 son mucho mayores que para las muestras con Níquel. Esto se debe a que en la reacción de reducción del Cerio participa un electrón, que ya que el Ce^{+4} pasa a Ce^{+3} , mientras que en la reacción del Níquel intervienen dos, debido a que el Ni^{+2} se reduce a Ni^0 . Esto mismo se ve reflejado en el consumo de hidrógeno, que para las muestras impregnadas con Níquel es casi el doble que para las muestras sin este metal.

Muestra		S ₀ (μmol)	K (seg)	P (K)	Consumo de H ₂ (ml/mmol de reductor)
SDC	400	375,29	81	13	1,34
	650	381,37	82	14	1,47
	900	378,09	81	14	1,24
	1100	390,26	84	14	1,05
NiSDC	400	117,14	87	15	2,84
	650	127,44	95	16	3,08
	900	119,01	89	15	2,63
	1100	121,82	91	15	2,92
YDC	400	418,47	90	15	1,33
	650	403,34	87	14	1,57
	900	403,85	87	14	1,65
	1100	404,86	87	15	1,43
NiYDC	400	127,44	95	16	3,08
	650	127,44	95	16	2,78
	900	119,95	89	15	2,86
	1100	121,82	91	15	2,85

Tabla 5.1: Valores de S₀, P, K y consumo de H₂ para los ensayos TPR realizados en los materiales dopados con Samario y los dopados con Itrio.

5.1.1. Resultados

En las Figuras 5.1 a 5.2 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras de ceria dopada con Samario y con Itrio sin presencia de Níquel, respectivamente. En ellas se representa la señal de salida del TPR, la cual está relacionada con el consumo de Hidrógeno, en función de la temperatura de la muestra.

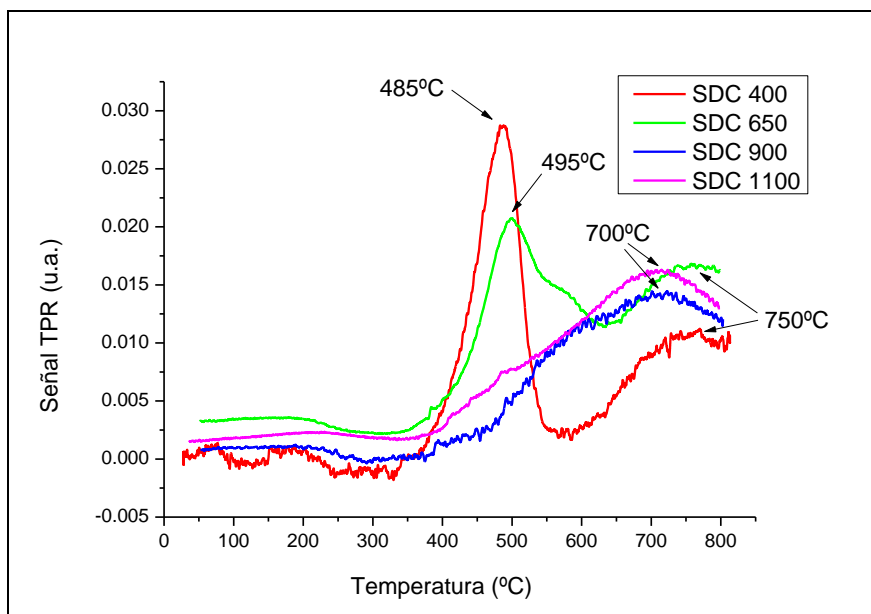


Figura 5.1: Perfiles de TPR para el sistema SDC.

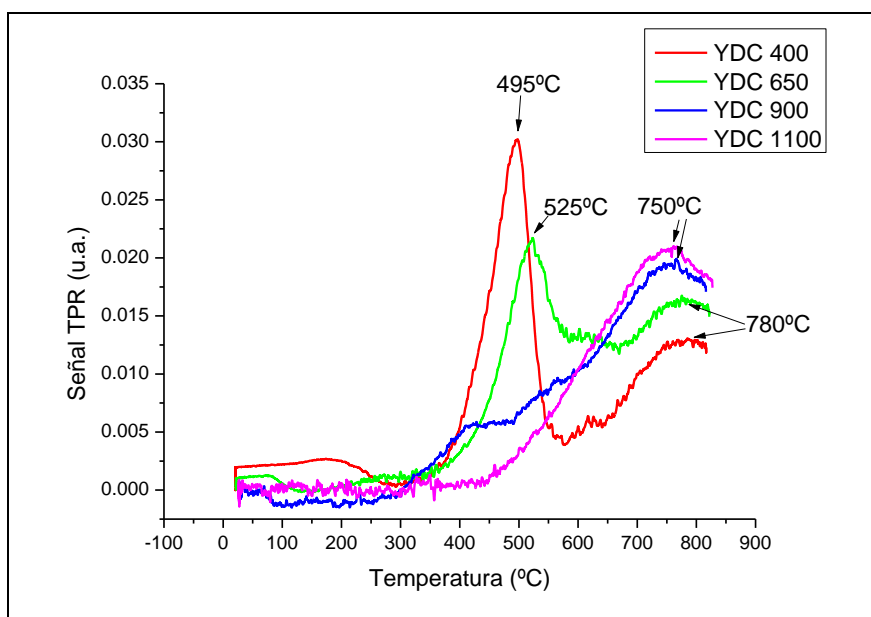


Figura 5.2: Perfiles de TPR para el sistema YDC.

Podemos observar que las curvas no presentan la misma forma, la posición y la altura de los máximos varía. Para muestras calcinadas a menores temperaturas (curvas rojas y verdes), se distinguen dos picos, el principal se presenta a temperaturas bajas mientras que el de menor altura se observa a temperaturas similares que para los picos correspondientes a las muestras de mayor tamaño de cristalita. Esto concuerda con lo reportado en la bibliografía respecto a las interacciones del hidrógeno con los materiales que contienen CeO_2 [22-24]. En las curvas correspondientes a las muestras SDC 400 e YDC 400, el pico principal se observa a 485°C y 495°C, mientras que un pico secundario se detecta a 750°C y 780°C, respectivamente. Para las

muestras, correspondientes a los dos sistemas, tratadas a 650°C, los picos principales se observan a 495°C para la muestra con Samario y 525°C para la que contiene Itrio, y el secundario a 750°C y 780°C, respectivamente. Por otra parte, las muestras tratadas a 900°C y 1100°C poseen un solo máximo para ambos sistemas y se presenta a temperaturas entre los 700°C y los 750°C, mostrando que el tamaño de cristalita influye en la reducibilidad de los materiales ya que afecta la movilidad de las vacancias de oxígeno dentro de la red cristalina y la posibilidad de acomodar dichas vacancias en la estructura.

En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestran los perfiles de TPR que corresponden a las muestras impregnadas con Níquel. A diferencia de los anteriores, estas curvas presentan un máximo muy principal para todas las muestras, que varía su posición dependiendo del tamaño de cristalita de la muestra, como se observa en las figuras. Las muestras de cristalita más pequeñas presentan el máximo a menor temperatura. Por otro lado, observamos que todas las muestras, excepto la calcinada a menor temperatura, poseen un máximo secundario a mayor temperatura.

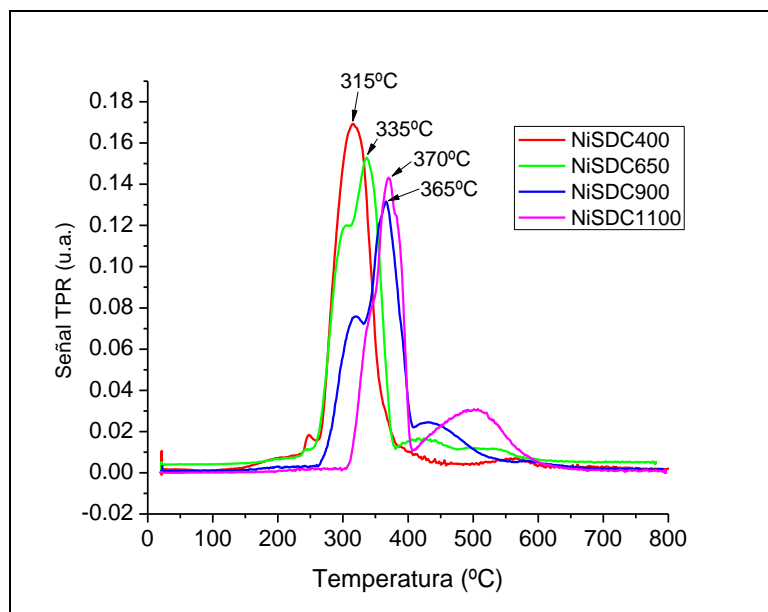


Figura 5.3: Perfiles de TPR para el sistema NiSDC.

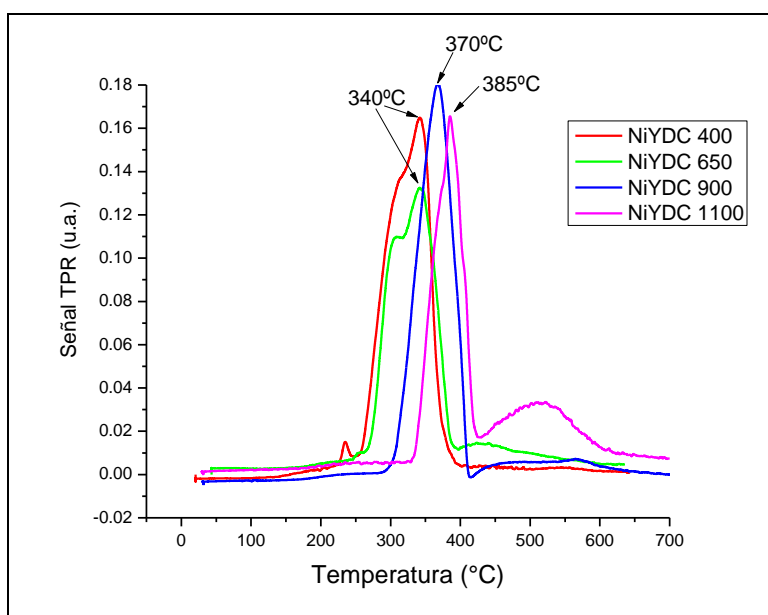


Figura 5.4: Perfiles de TPR para el sistema NiYDC.

Las diferencias entre los perfiles de TPR mostrados en las Figuras 5.1 y 5.2 y en las 5.3 y 5.4 se deben a que, para estas últimas, la reducción dominante es la del Níquel, no solo por estar en mayor proporción que el Cerio sino porque en la reacción de reducción del Níquel intervienen dos electrones por átomo. Esta diferencia en el consumo de Hidrógeno también se observa en la Tabla 5.1, donde la última columna refleja la cantidad de Hidrógeno consumido por cada muestra. Para las muestras impregnadas con Níquel se observa que el consumo es casi el doble que para las que no contienen el metal.

Los picos secundarios podemos asociarlos a la reducción de los cationes del interior de la cristalita. Las muestras de mayor tamaño de cristalita poseen menor cantidad de átomos superficiales respecto a las muestras calcinadas a menor temperatura, debido a su menor área superficial. Por lo tanto, tiene más cationes internos que reaccionan a mayores temperaturas y que se generan en los picos secundarios de los perfiles TPR. Esto indica que la reacción de reducción de estos materiales se produce en diferentes etapas [80].

Comparando ambos grupos de muestras, se puede notar que las que contienen Samario reaccionan a menores temperaturas que las que contienen Itrio. Esta diferencia se puede apreciar comparando las temperaturas correspondientes a los máximos de los perfiles de TPR para las muestras con Níquel. Las muestras con Samario presentan los máximos entre 25°C y 15°C menos que las que contienen Itrio.

Integrando los picos de reducción de cada material se obtiene el consumo de H₂ en ml/mmol de reductor y podemos obtener el gráfico en función de la temperatura, Figuras 5.5 a 5.8 para las muestras sin impregnar y las que contienen Níquel, respectivamente.

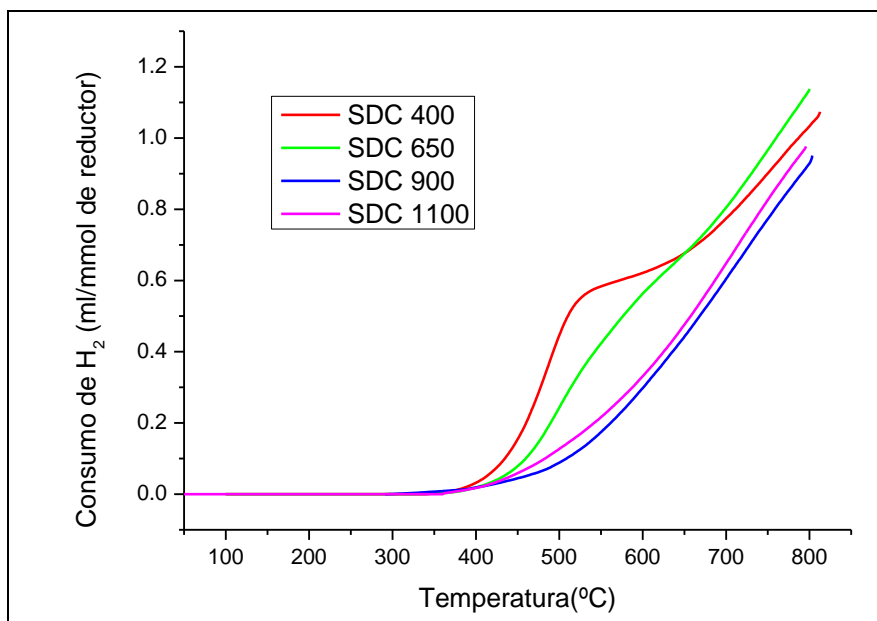


Figura 5.5: Consumo de H₂ para las muestras de SDC en función de la temperatura.

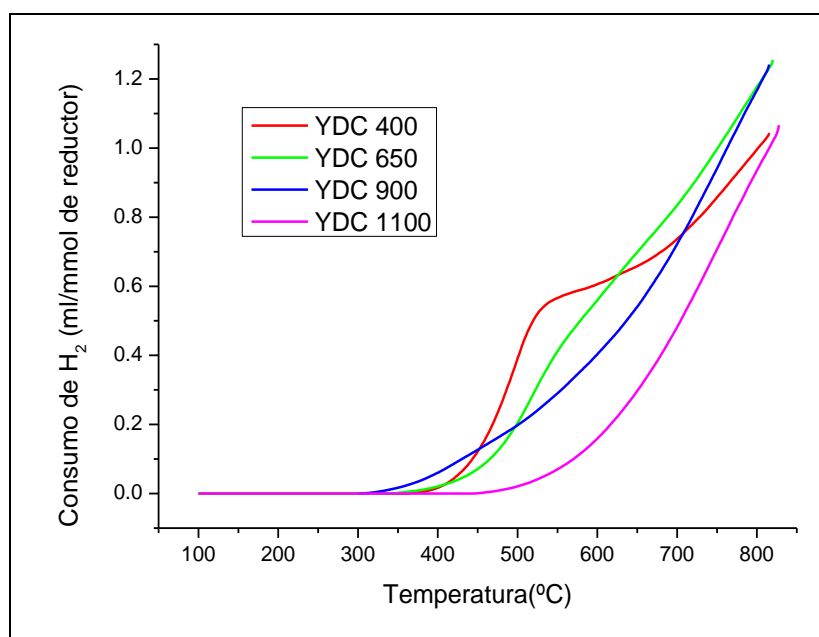


Figura 5.6: Consumo de H₂ para las muestras de YDC en función de la temperatura.

En las Figuras 5.5 y 5.6 se presenta las curvas el consumo de H₂ en función de la temperatura para las muestras calcinadas a las cuatro temperaturas en estudio que no contienen Níquel dopadas con Samario e Itrio respectivamente. En ellas se puede observar que el consumo de H₂ comienza a una temperatura cercana a 400°C para casi todas las muestras, excepto para la YDC 900 en la que se registra el inicio del consumo a 310°C. Las muestras de menor tamaño de cristalita muestran un mayor consumo a igual temperatura en comparación con las de mayor tamaño de cristalita.

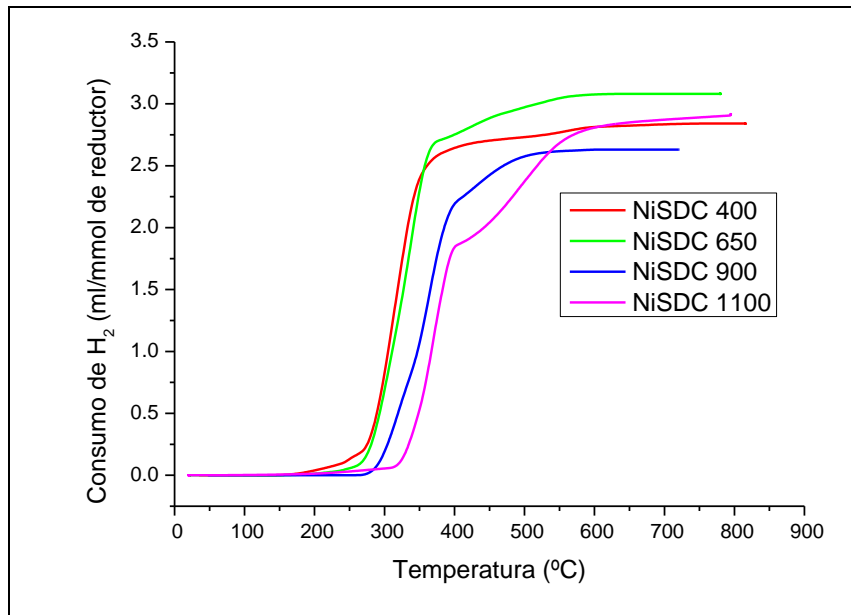


Figura 5.7: Consumo de H₂ para las muestras de NiSDC en función de la temperatura.

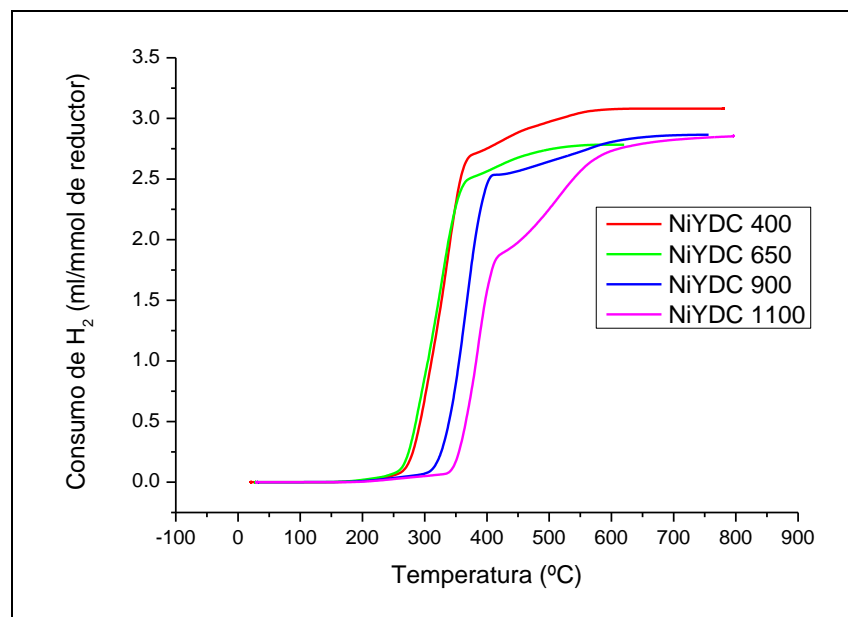


Figura 5.8: Consumo de H₂ para las muestras de NiYDC en función de la temperatura.

En las Figuras 5.7 y 5.8 se presentan las curvas de consumo de H₂ en función de la temperatura para las muestras NiSDC y NiYDC. A partir de ellas, observamos que la temperatura en la que se percibe consumo de H₂ es de 200°C, aproximadamente. Además, podemos apreciar que el salto en el consumo depende de la muestra analizada, las que poseen menor tamaño de cristalita presentan el aumento en el consumo a temperaturas menores que las de mayor tamaño de cristalita

Podemos notar que las muestras que contienen Níquel consumen más del doble de Hidrógeno de lo que se registra para las que no contienen dicho metal. Esto es de esperarse, debido a la presencia de otra especie que se reduce. Por otra parte, observamos que las muestras que no contienen Níquel consumen Hidrógeno a un ritmo relativamente constante, mientras que las muestras impregnadas comienzan el consumo de Hidrógeno con una cierta rapidez hasta llegar a un máximo, luego del cual el consumo es despreciable.

En todos los casos, podemos apreciar que las temperaturas a la que comienza el consumo de Hidrógeno aumentan con el tamaño de cristalita, es decir que para muestras calcinadas a menor temperatura el comienzo de la reducción ocurre a menor temperatura.

5.2 Absorción de Rayos X

Como se explicó en la sección 4.2.2 del Capítulo 4, el análisis de los espectros de absorción se realizará utilizando las ecuaciones 4.2 y 4.3 a través de las rutinas de Python. Para ello se utilizarán los patrones de Ce^{3+} , Ce^{4+} , Ni^0 y Ni^{2+} presentados en ese Capítulo.

En esta sección se presentan los datos y los resultados obtenidos de las mediciones realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas, Brasil. Las condiciones de medición fueron las mismas utilizadas para el sistema GDC y descritas en la sección 2.6.2.

5.2.1. Espectros de absorción de las muestras sin impregnar

La Figura 5.9 y 5.10 corresponde a los espectros de absorción en función de la temperatura medidos para el borde L3 del Cerio de las muestras SDC e YDC para todas las temperaturas de calcinación hechas en experimentos idénticos para cada muestra, sobre pastillas de similares características.

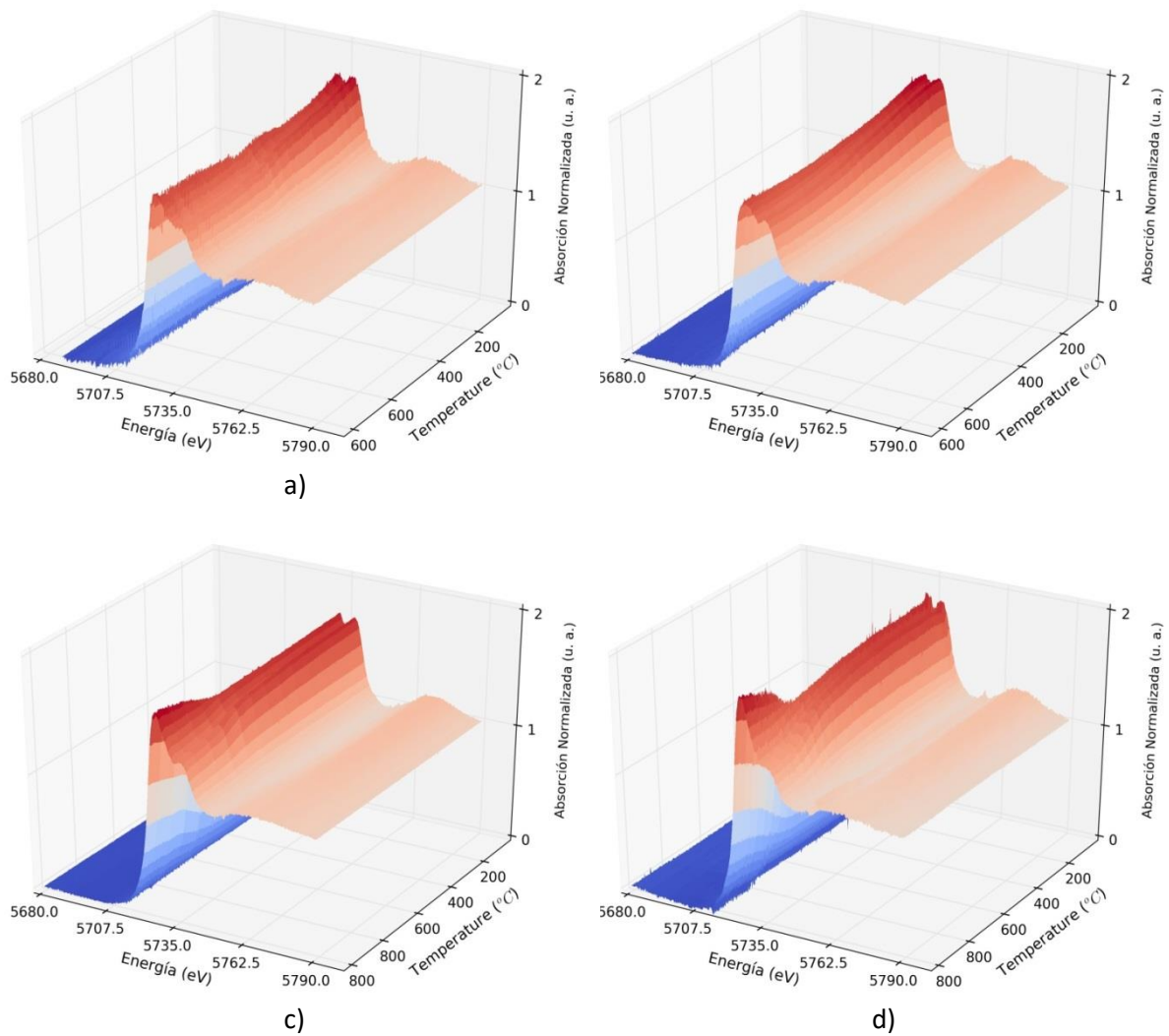


Figura 5.9: Espectros de absorción en función de la Temperatura medidos en el borde L3 del Cerio para el sistema SDC calcinado a a) 400°C, b) 650°C, c) 900°C y d) 1100°C.

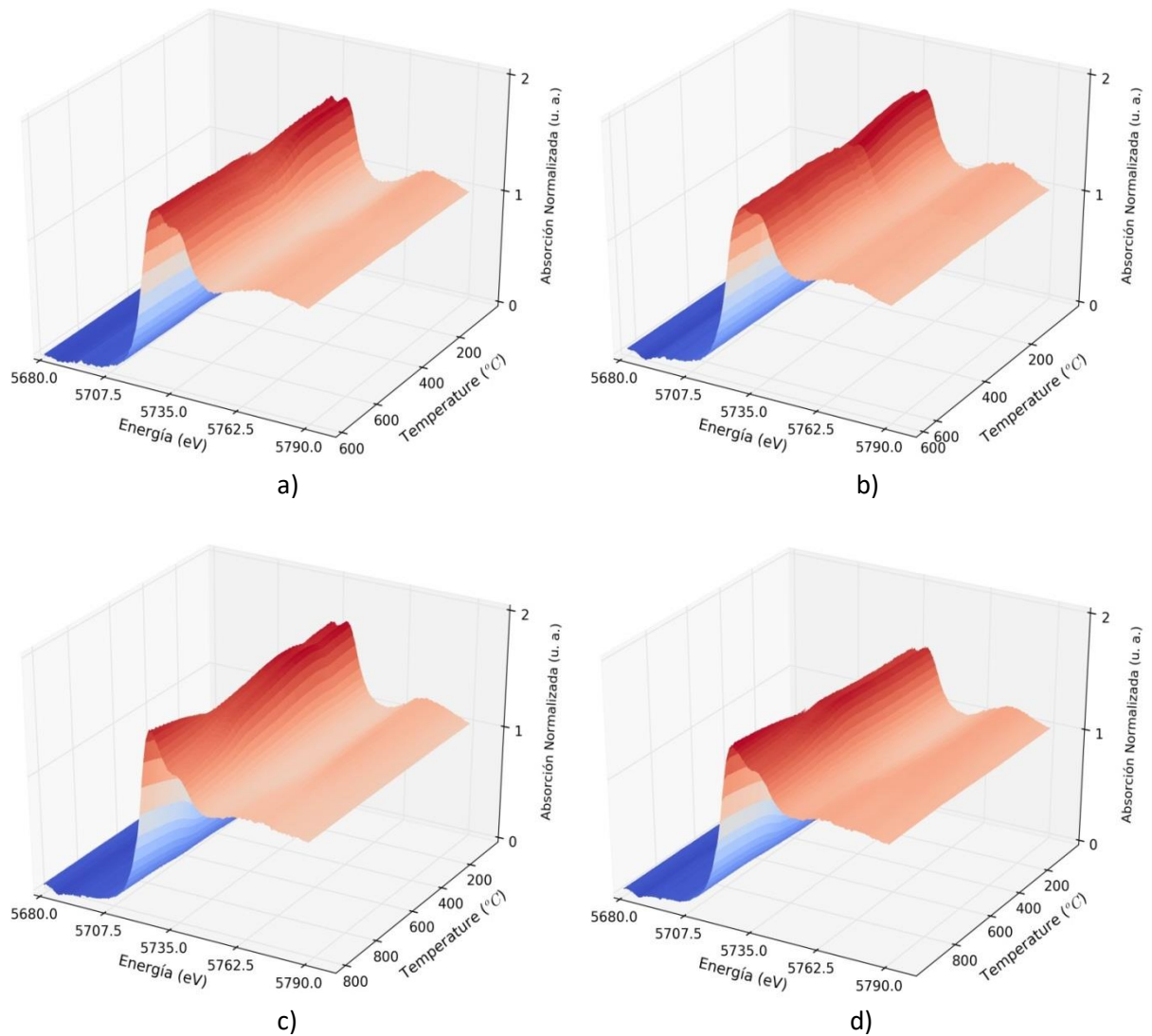


Figura 5.10: Espectros de absorción en función de la temperatura medidos en el borde L3 del Cerio para el sistema YDC calcinado a a) 400°C, b) 650°C, c) 900°C y d) 1100°C.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se pueden observar en simultaneo todos los espectros de absorción colectados en función de la temperatura correspondientes a las muestras SDC e YDC, respectivamente. En ellas se puede apreciar el cambio en la línea blanca de los espectros, que implica que el Cerio se está reduciendo. Las muestras calcinadas a mayor temperatura fueron llevadas a temperaturas mayores durante la medición, por esta razón se logra un mayor cambio en los espectros, alcanzando una fracción de reducción mayor sin llegar a la reducción total.

5.2.2. Datos de las muestras de NiSDC y NiYDC

En la Figura 5.11 Y 5.12 se presentan las evoluciones de los espectros de absorción que corresponden a las muestras NiSDC y NiYDC calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C medidas en el borde L3 del Cerio.

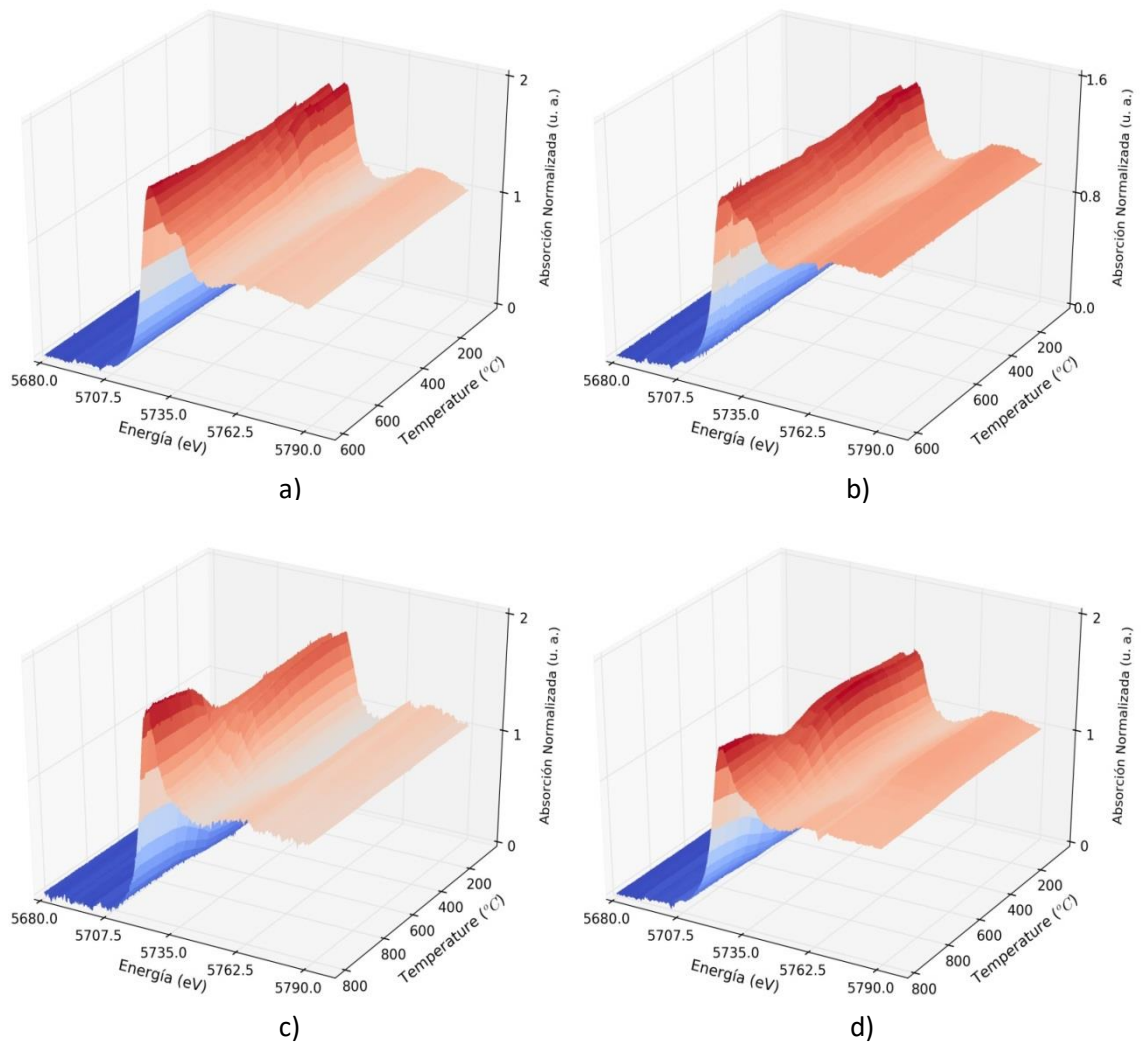


Figura 5.11: Espectros de absorción en función de la temperatura medidos en el borde L3 del Cerio para el sistema NiSDC calcinado a a) 400°C, b) 650°C, c) 900°C y d) 1100°C.

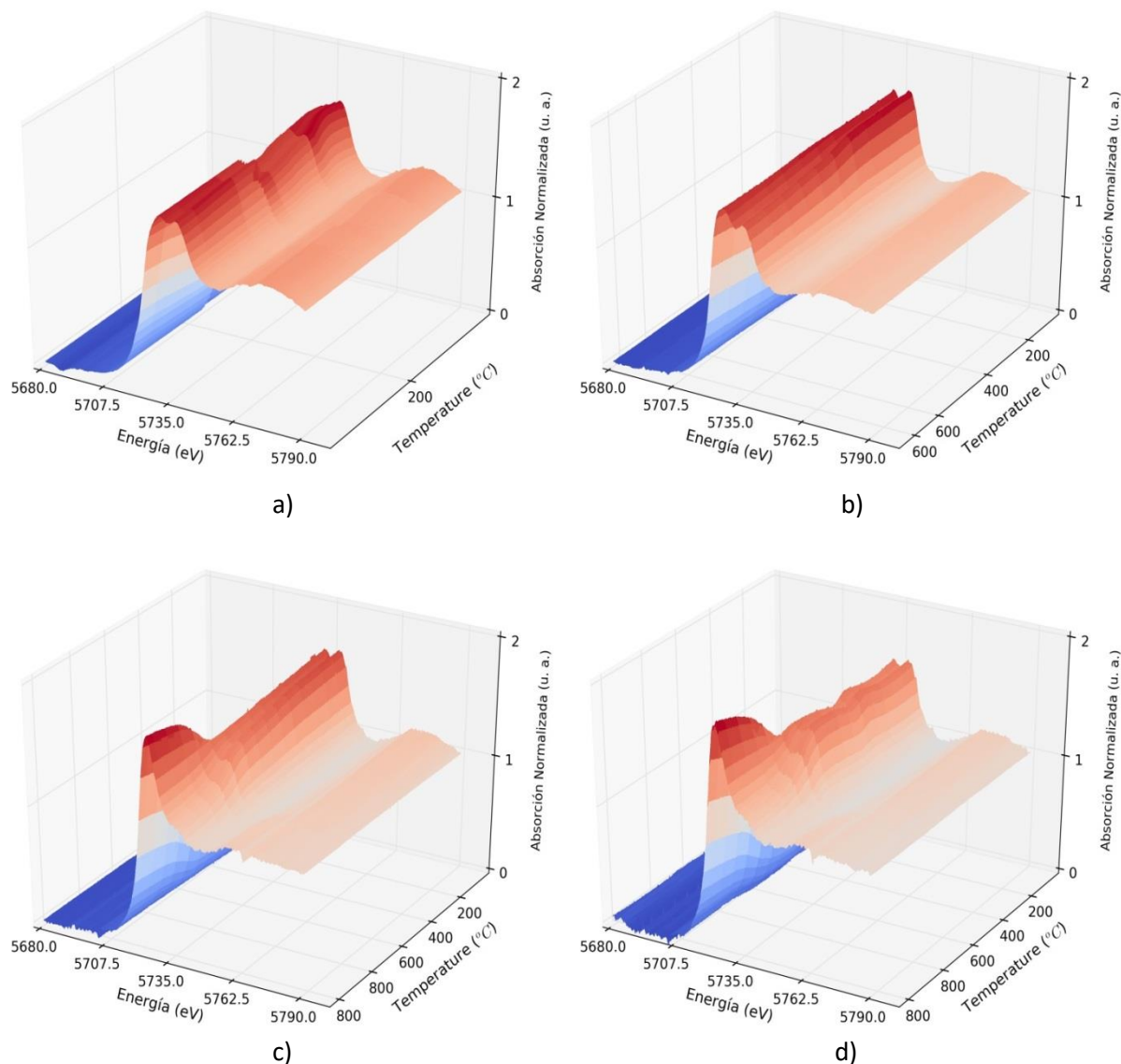


Figura 5.12: Espectros de absorción en función de la temperatura medidos en el borde L3 del Cerio para el sistema NiYDC calcinado a a) 400°C, b) 650°C, c) 900°C y d) 1100°C.

Las Figuras 5.11 y 5.12 presentan en cada gráfico todos los espectros de absorción obtenidos para cada muestra de NiSDC y NiYDC durante las mediciones realizadas en el borde L3 del Cerio, en función de la temperatura del lecho. En estas imágenes se ve claramente el cambio de en los espectros de absorción al aumentar la temperatura. Se observa que las muestras llevadas a mayor temperatura presentan un mayor cambio en la línea blanca.

En las Figuras 5.13 y 5.14 se presentan las mediciones realizadas en las muestras de óxido de Cerio dopadas con Samario e Itrio, impregnadas con Níquel, medidas en el borde K del Níquel, es decir, concentrando la atención en lo que le sucede al ión Níquel al estar en una atmósfera reductora y aumentando la temperatura.

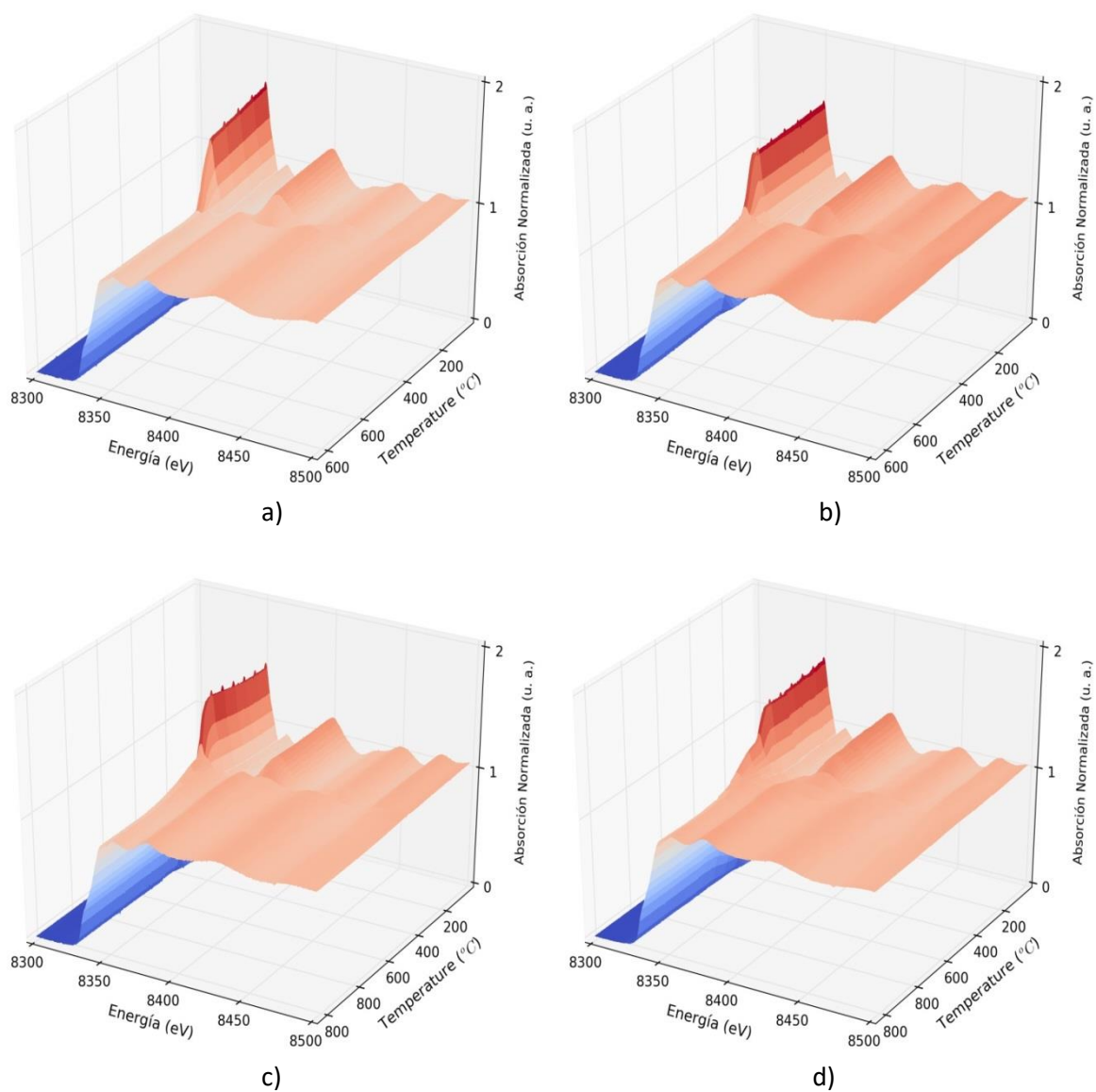


Figura 5.13: Espectros de absorción en función de la temperatura medidos en el borde K del Níquel para el sistema NiSDC calcinado a a) 400°C, b) 650°C, c) 900°C y d) 1100°C.

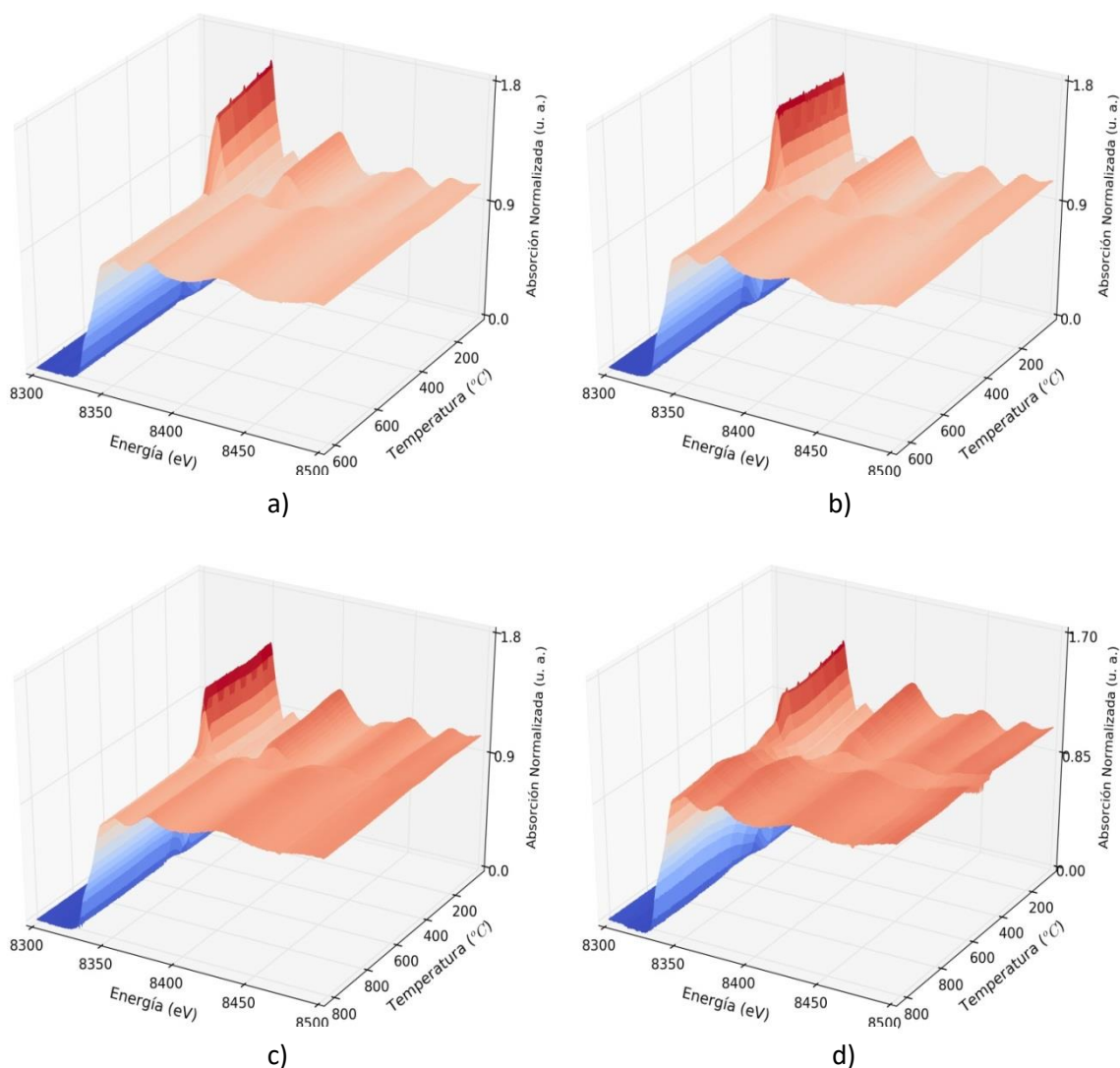


Figura 5.14: Espectros de absorción en función de la temperatura medidos en el borde K del Níquel para el sistema NiYDC calcinado a a) 400°C, b) 650°C, c) 900°C y d) 1100°C.

En las Figuras 5.13 y 5.14 se presentan los espectros de absorción en función de la temperatura para las muestras de NiSDC y NiYDC medidos en el borde K del Ni, respectivamente. Como se puede observar en las imágenes, la reacción del Níquel es completa, es decir, que a altas temperaturas todo el Níquel presente paso de tener valencia 2+ a 0. A simple vista no es posible establecer las temperaturas de inicio y fin de la reacción. Por esto, debemos analizarlos para determinar el porcentaje de cada especie presente.

5.2.3. Resultados en función de la temperatura

Para analizar los espectros de absorción, utilizaremos los patrones de cada catión presentados en el Capítulo 4, sección 4.2.1, y las rutinas de Python desarrolladas por el grupo.

5.2.3.1 Polvos de SDC e YDC

En la Figura 5.15 se observan los resultados obtenidos de aplicar el análisis con Python de las mediciones realizadas a las muestras SDC calcinadas a las cuatro temperaturas de estudio medidas en el borde L3 del Cerio. Así se obtuvo la evolución de la fracción de reducción del Cerio con la temperatura. En dicha Figura, están superpuestos los resultados para las cuatro muestras. La temperatura en la cual comienza el proceso de reducción es significativamente menor para las muestras de menor tamaño de cristalita. Se detecta el comienzo de la reacción a 180°C, 220°C 250°C y 350°C para las muestras calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C respectivamente.

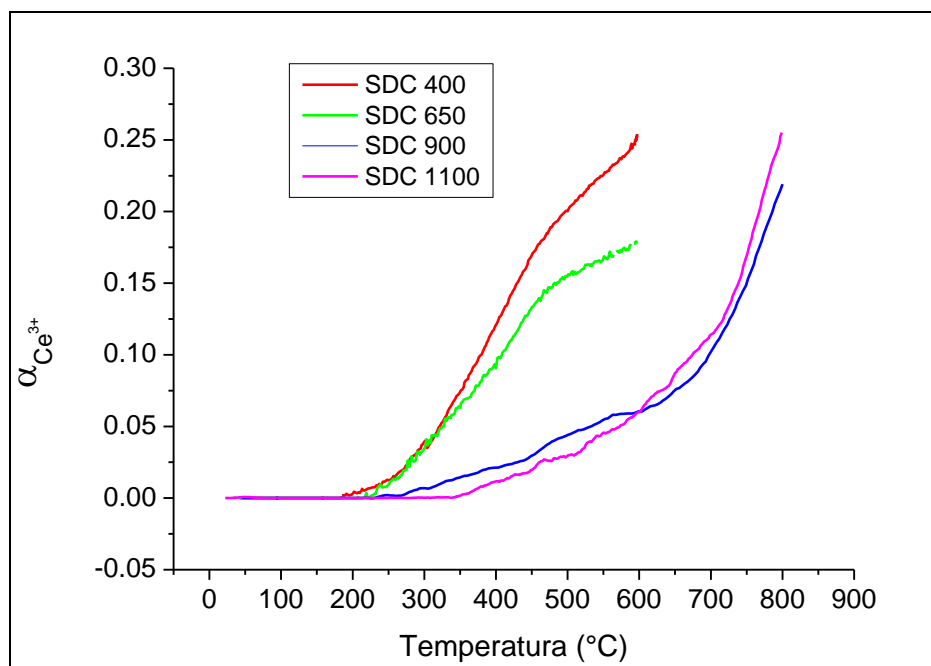


Figura 5.15: Fracción reducción del Cerio en función de la temperatura para las muestras SDC calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

Estos resultados muestran una tendencia a disminuir la temperatura de reacción al disminuir el tamaño de cristalita del material. Además, se puede notar que las muestras de calcinadas a menor temperatura se comportan de manera similar, aumentándose la fracción de Ce^{3+} de manera constante hasta cierta temperatura donde se produce un hombro en la curva. Mientras que las muestras de mayor tamaño de cristalita, comienzan su reducción a mayor temperatura y con una pendiente menor que la de las otras dos muestras. Pero al aumentar la temperatura se favorece la reacción significativamente. Comparando las fracciones de Ce^{3+} de

cada muestra a una misma temperatura es claro que las muestras de menor tamaño de cristalita tienen valores mayores. Por ejemplo a 500°C los valores de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ son 0.2, 0.155, 0.044 y 0.029 para las muestras SDC 400, SDC 650, SDC 900 y SDC 1100 respectivamente.

El alcanzar la temperatura máxima de cada experimento, se siguió la evolución de la fracción de reducción a temperatura constante durante aproximadamente 20 minutos. Las muestras de menor tamaño de cristalita fueron mantenidas a 600°C y las de mayor tamaño a 800°C. En la Figura 5.16 se puede observar la evolución de la fracción de reducción con el tiempo.

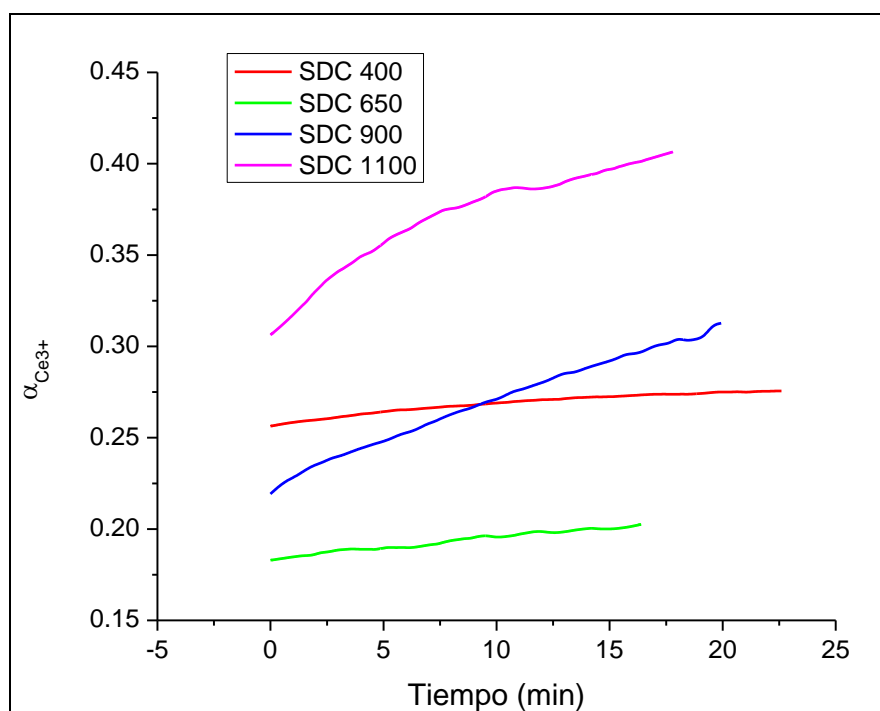


Figura 5.16: Evolución temporal de la reacción de reducción del Cerio a temperatura constante para las muestras SDC 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

En esta imagen se puede apreciar que la velocidad de reducción es mayor para las muestras de mayor tamaño de cristalita, esto puede deberse a que las mediciones realizadas con estas muestras fueron a mayor temperatura. Además, podemos observar que los pares de muestras SDC 400 y SDC 650 y SDC 900 y SDC 1100 se comportan de manera similar, tienen una pendiente (α/t) aproximada de 1×10^{-3} y 5×10^{-3} , respectivamente.

En la Figura 5.17 se puede observar la fracción de reducción del Cerio en función de la temperatura para las muestras dopadas con Itrio y calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C. En ella podemos notar que, como sucedió en con los otros dos sistemas, GDC y SDC, en las muestras de menor tamaño de cristalita se evidencia reducción a menor temperatura comenzando a reaccionar a 145°C, 185°C, 310°C y 505°C para las muestras de menor a mayor

tamaño de cristalita. Además, las muestras tratadas a menor temperatura se comportan de manera similar a las muestras GDC400, GDC650, SDC400 y SDC650, variando su pendiente. Como en el sistema SDC, la muestra de calcinada a 400°C alcanza valores de fracción de reducción mayores que los que toma la muestra tratada a 650°C. Estos valores son 0.233 y 0.157.

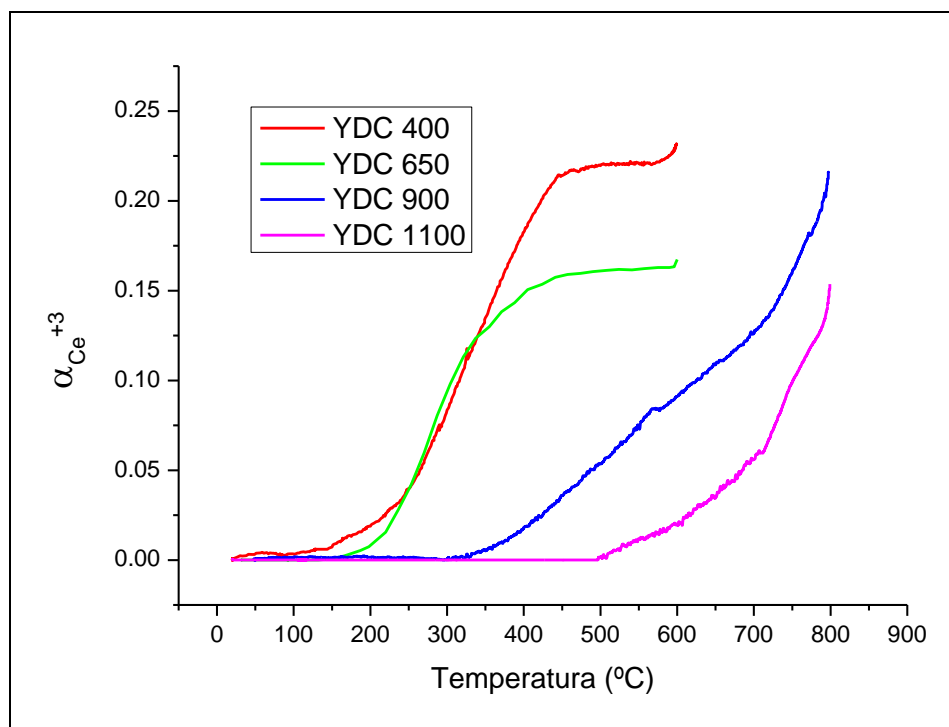


Figura 5.17: Fracción reducción del Cerio en función de la temperatura para las muestras YDC calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

Las curvas que corresponden a las muestras de mayor tamaño de cristalita también se comportan de manera muy similar entre sí, manteniendo una pendiente casi constante en todo el intervalo de temperatura en el que se produce la reacción. Estas curvas sufren un pequeño cambio aproximadamente a 700°C. A diferencia de lo que sucedía con la muestra dopada con Samario, en este caso el valor máximo de fracción de reducción lo obtiene la muestra tratada a 900°C, ya que alcanza el 0.21 contra el 0.15 que alcanza la de mayor tamaño de cristalita.

Analizando lo que sucede a temperatura constante, obtenemos la Figura 5.18 donde se presenta la evolución temporal de la reacción de reducción del Cerio en función del tiempo que transcurre a temperatura constante, T=600°C para las muestras calcinadas a 400°C y 650°C y T=800°C para las muestras tratadas a 900°C y 1100°C. En ella se pudo observar que las pendientes de las curvas correspondientes a las muestras de menor tamaño de cristalita son muy similares y de muy bajo valor. Mientras que las muestras de mayor tamaño de cristalita

continúan el proceso de reducción, aumentando la fracción de Ce^{3+} . La muestra calcinada a $900^{\circ}C$ alcanza mayores valores de $\alpha_{Ce^{3+}}$.

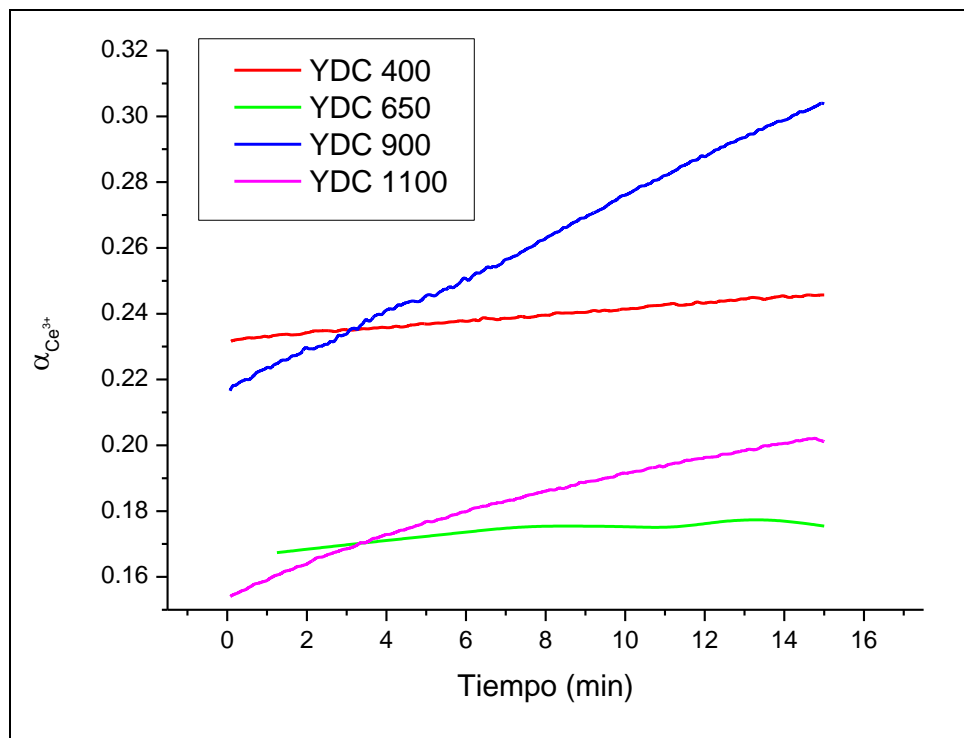


Figura 5.18: Evolución temporal de la reacción de reducción del Cerio a temperatura constante para las muestras YDC $400^{\circ}C$, $650^{\circ}C$, $900^{\circ}C$ y $1100^{\circ}C$.

5.2.3.2 Sistemas NiSDC y NiYDC - Borde L3 del Cerio

Para las muestras dopadas con Samario e impregnadas con Níquel se repitió el procedimiento de análisis y se obtuvieron los resultados que se plasmas en la Figura 5.19 donde podemos ver la evolución de la fracción de reducción del Cerio respecto de la temperatura para las cuatro muestras NiSDC. Como sucedió con las muestras sin impregnar, podemos observar que las curvas correspondientes a las muestras calcinadas a $400^{\circ}C$ y $650^{\circ}C$ se comportan de manera similar pero, en este caso, con un desfase en temperatura. Para la muestra de menor tamaño de cristalita se evidencia el comienzo de la reacción a $180^{\circ}C$, mientras que para la muestra tratada a $650^{\circ}C$ la reducción se vuelve significativa a partir de los $205^{\circ}C$. En este caso, la muestra calcinada a $400^{\circ}C$ alcanza un máximo de α de 0.28, mientras que la NiSDC 650 llega a 0.19.

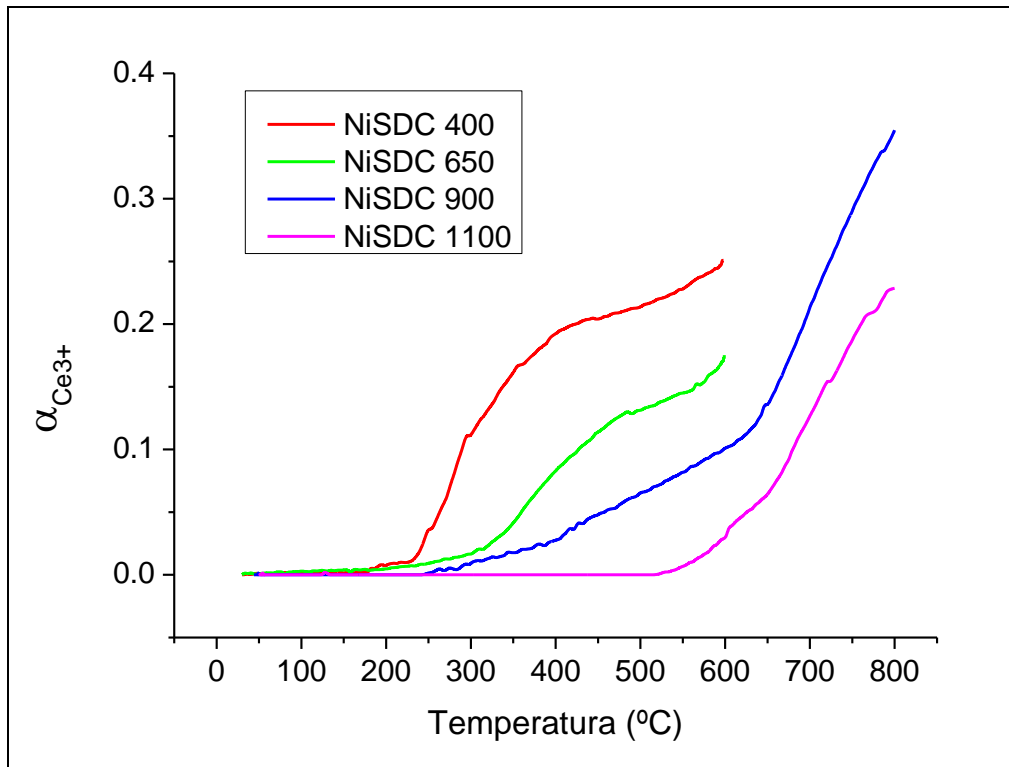


Figura 5.19: Fracción reducción del Cerio en función de la temperatura para las muestras NiSDC calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

Por otro lado, las muestras de mayor tamaño de cristalita también se comportan similares entre sí, pero con un desfase más importante. El comienzo de las reacciones se da a 260°C y 525°C para las muestras NiSDC 900 y NiSDC 1100 respectivamente. Ambas curvas comienzan con una pendiente baja y tienen un cambio de pendiente entre los 630°C y 650°C. De estas dos muestras, la que alcanza una fracción de reducción mayor es la calcinada a 900°C, llegando a 0.55, mientras que la muestra NiSDC 1100 tiene una reducción máxima de 0.33.

Analizando lo que sucede a temperatura constante en función del tiempo, obtenemos los resultados que se muestran en la Figura 5.20. Nuevamente notamos que los comportamientos son similares para las muestras calcinadas a 400°C y 650°C y para las de mayor tamaño de cristalita.

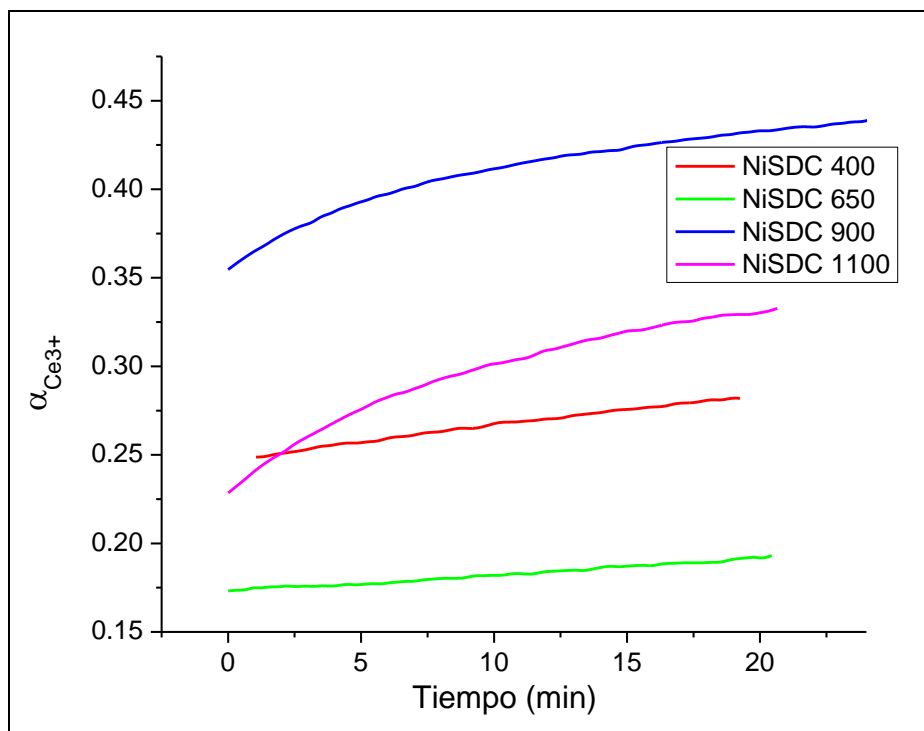


Figura 5.20: Evolución temporal de la reacción de reducción del Cerio a temperatura constante para las muestras NiSDC 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

Repitiendo el procedimiento para las muestras dopadas con Itrio e impregnadas con Níquel, obtenemos los resultados que se muestran en la Figura 5.21. Podemos notar que, como sucede en los otros dos sistemas, las muestras de menor tamaño de cristalita comienzan a mostrar señales de reducción a menor temperatura. Para las muestras calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C se evidencia un comienzo de la reducción a 250°C, 270°C, 320°C y 550°C, respectivamente.

Las muestras tratadas a menor temperatura se comportan de manera muy parecida, como sucedía con el sistema NiSDC, comienzan a bajas temperaturas y con un crecimiento rápido, hasta alcanzar un cierto valor, a partir del cual el crecimiento se hace menor. La muestra calcinada a 400°C alcanza el mayor valor, es cual es 0.285 mientras que la muestra tratada a 650°C tiene como fracción máxima de reducción 0.169.

Por otra parte, las muestras de mayor tamaño de cristalita comienzan a reaccionar con un crecimiento lento hasta aproximadamente los 650°C donde se produce un quiebre en la pendiente y se acelera el crecimiento. En este caso la muestra calcinada a 1100°C es la que alcanza la fracción de reducción mayor, superando el 0.5, mientras que la muestra NiYDC llega al 0.48.

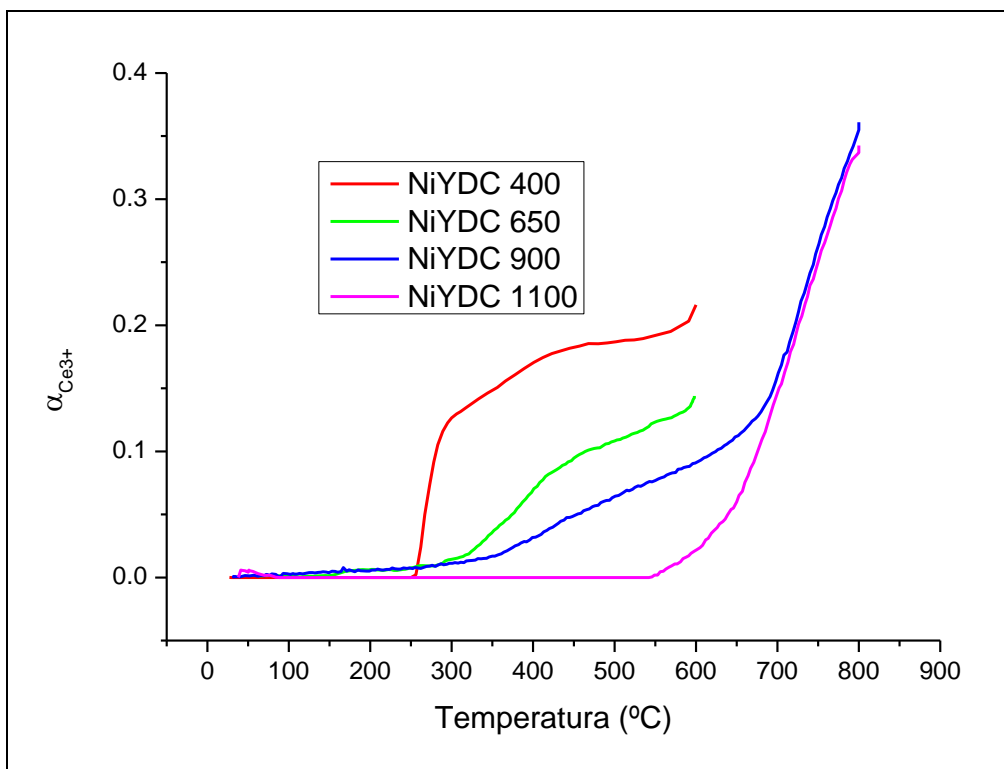


Figura 5.21: Fracción reducción del Cerio en función de la temperatura para las muestras NiYDC calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

Considerando lo que sucede a temperatura constante, obtenemos la evolución temporal de la reacción de reducción, la cual se puede apreciar en la Figura 5.22. En ella observamos que, en este caso, los cambios en la fracción de Ce^{3+} de la muestra NiYDC 400 se desarrolla con mayor rapidez que en la NiYDC 650. La muestra NiYDC 900 alcanza valores de $\alpha_{Ce^{3+}}$ mayores que el resto de las muestras.

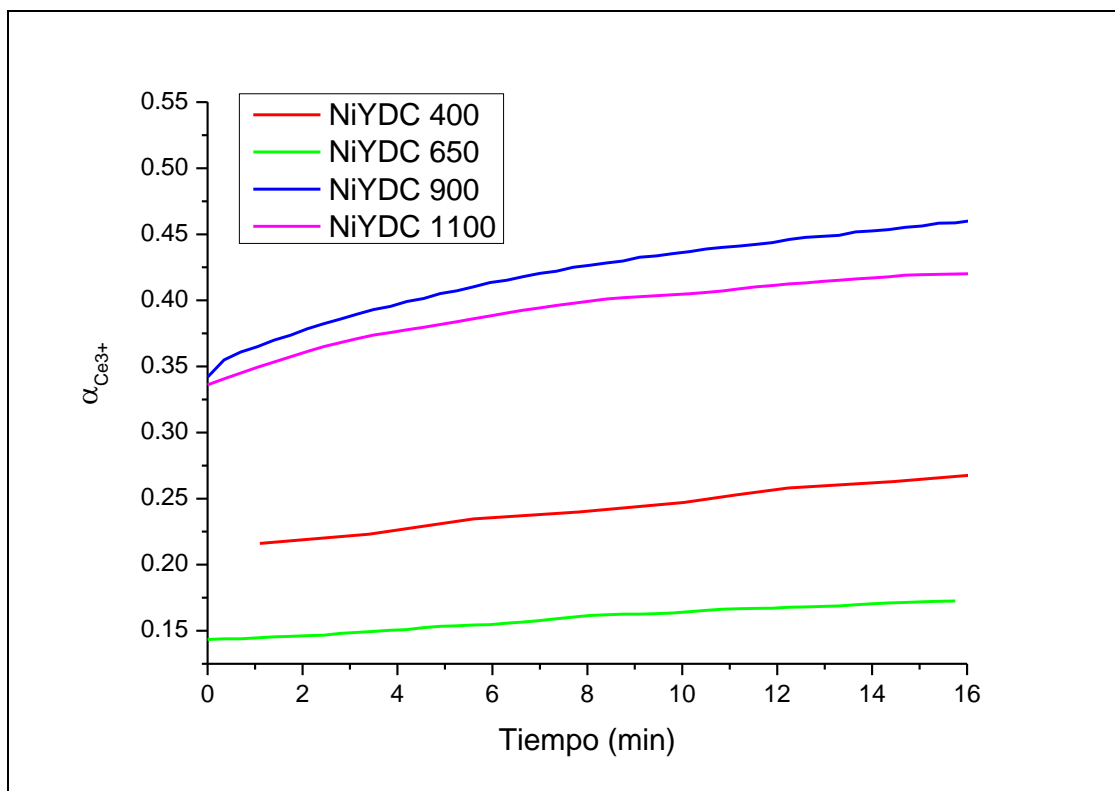


Figura 5.22: Evolución temporal de la reacción de reducción del Cerio a temperatura constante para las muestras NiYDC 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

5.2.3.3 Sistemas NiSDC y NiYDC - Borde K del Níquel

En el borde K del Níquel, realizamos las mediciones de las muestras dopadas con Samario e impregnadas con Níquel que fueron calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C. Luego de realizar el análisis por combinación lineal de patrones, obtuvimos los resultados que se observan en la Figura 5.23. En ella se puede apreciar que las cuatro muestras alcanzan la reducción total, pero las muestras de menor tamaño de cristalita muestran evidencias de reducción a menor temperatura. Para la muestra calcinada a 400°C la reducción comienza a apreciarse a los 340°C, para la muestra NiSDC 650 esto sucede a los 370°C y para las muestras tratadas a 900°C y a 1100°C el comienzo de la reducción se evidencia a los 430°C.

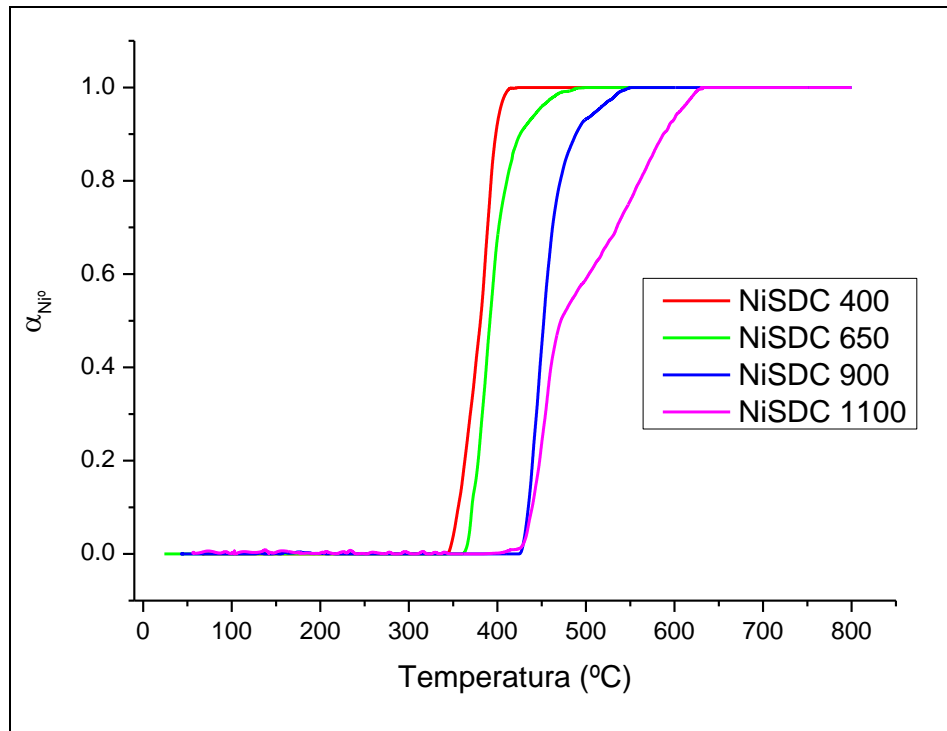


Figura 5.23: Fracción reducción del Níquel en función de la temperatura para las muestras NiSDC 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

Observando la Figura 5.23 podemos apreciar que la muestra de menor tamaño de cristalita alcanza la reducción completa en un intervalo de temperatura menor que el resto de las muestras, 75°C, y la muestra de mayor tamaño de cristalita lo hace en un $\Delta T=200^\circ\text{C}$. Por otra parte, puede notarse que la curva correspondiente a la muestra calcinada a 400°C no tiene quiebres o disminución de la pendiente durante el intervalo de reducción, mientras que la curva que representa a la muestra tratada a 650°C presente una disminución en su avance de reducción al superar al valor de α de 0.9. Para las muestras de mayor tamaño de cristalita ya se aprecia un quiebre en la curva, evidenciándose una disminución en el avance de la reacción. Esto sucede a menor temperatura para la muestra de mayor tamaño de cristalita, provocando que aumente el intervalo de temperatura donde se produce la reacción.

En la Figura 5.24 se pueden observar los resultados del análisis por combinación de patrones de Níquel aplicados a las mediciones realizadas en el borde K del Níquel a las muestras dopadas con Itrio e impregnadas con Níquel.

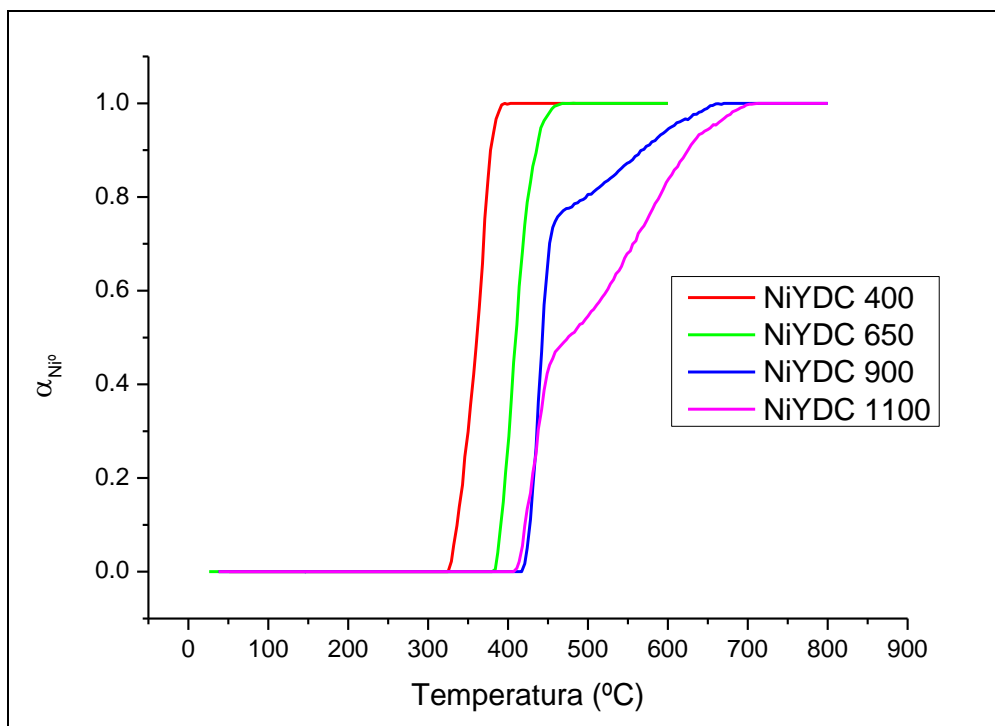


Figura 5.24: Fracción de reducción del Cerio en función de la temperatura para las muestras NiYDC 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

En este caso la reacción de reducción del Níquel comienza a evidenciarse a los 325°C para la muestra tratada a 400°C, 385°C para la que fue calcinada a 650°C y a 410°C para las de mayor tamaño de cristalita. La diferencia de temperatura parece mantenerse entre las muestras de menor tamaño de cristalita, alcanzándose la reducción total a 396°C y 458°C para la muestra NiYDC 400 y NiYDC 650, respectivamente. El intervalo de temperatura donde estas dos muestras reaccionan es muy similar, 71°C.

Las muestras de calcinadas a mayor temperatura presentan quiebres en las pendientes de sus curvas, pudiendo evidenciar que inicialmente se reducen los átomos de Níquel presentes en la superficie del material y luego, al reducirse los del interior de cristal, se frena la reacción debido a la dificultad de contacto entre los átomos del Hidrógeno y los de Níquel. La muestra calcinada a mayor temperatura, al tener menor área específica, consume antes los átomos de Níquel superficiales y al ser menos alcanza una menor fracción de reducción. Luego, la reacción avanza hacia el interior del cristal hasta que se produzca la reducción total.

5.3. TPR convencional vs TPR con XANES *in situ*

Como se presentó en la Sección 4.3.1., a partir de los resultados de XANES, simularemos los TPR para compararlos con los medidos ya que la tener más de una especie reductora, no es posible diferenciar el consumo de Hidrógeno en las curvas del TPR.

Para lograr esta simulación, se repite el procedimiento realizado para el sistema GDC pero, para las muestras con Níquel se debe calcular el factor de ponderación para la suma ponderada de las curvas de las fracciones de reducción de los cationes. Debido a que el contenido de Cerio en la muestra no es el mismo que el de Níquel y a la diferencia en el consumo de Hidrógeno por átomo reducido, se calcula el factor de ponderación, que en todos los casos para el Cerio fue menor a 0,2. Este factor es el que multiplicará a la curva de la fracción de Ce^{3+} para luego sumarla a la de Ni^0 . Una vez obtenida esta suma, se deriva para obtener el TPR simulado.

5.3.1. Muestras de SDC e YDC

Los resultados de la reconstrucción del TPR a partir de los análisis realizados a las mediciones obtenidas en el sincrotrón, junto con las curvas de TPR obtenidas en las mediciones realizadas en CITEDEF para las muestras de SDC tratadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C, se presentan en la Figura 5.25

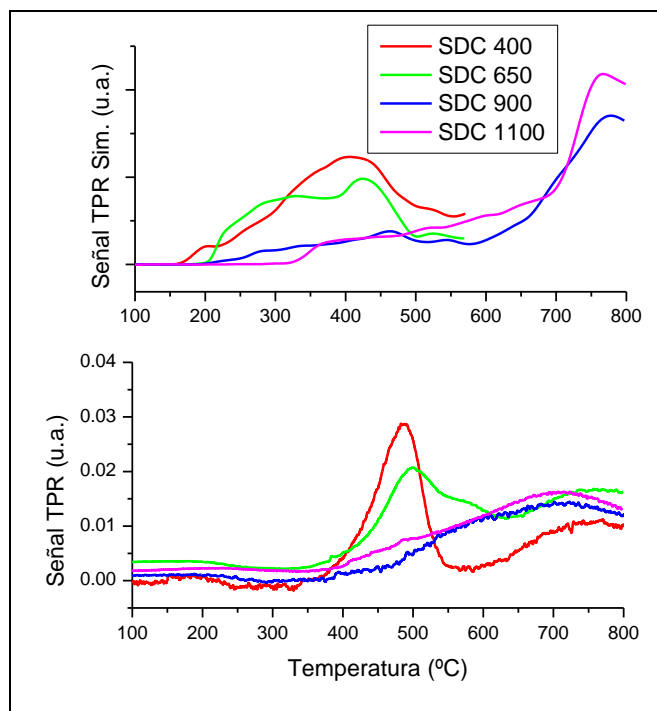


Figura 5.25: Curvas de TPR medidas y simuladas para el sistema SDC.

En la Figura 5.26, se observa los TPR simulados y los medidos en función de la temperatura para las muestras YDC tratadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C.

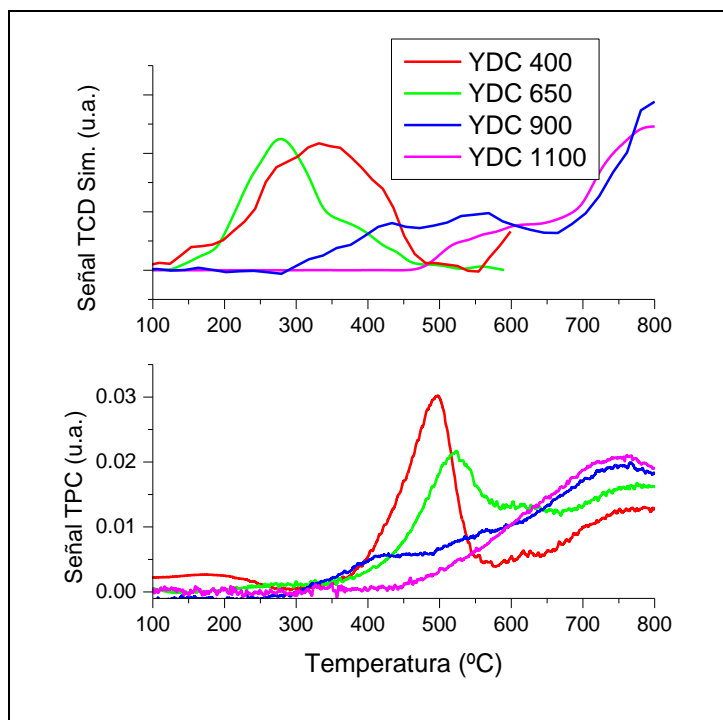


Figura 5.26: Curvas de TPR medidas y simuladas para el sistema YDC.

Se puede observar que para las muestras calcinadas a bajas temperaturas, el TPR simulado presenta los picos de consumo a menores temperaturas respecto a los resultados del TPR convencional. Por otro lado la concordancia entre las curvas correspondientes a las muestras de mayor tamaño de cristalita, es mejor.

A partir de estos gráficos, se puede observar que los resultados simulados para las muestras de menor tamaño de cristalita presentan un desplazamiento hacia valores de temperaturas menores, mientras que la simulación para las de mayor tamaño de cristalita presentan los picos de consumo de Hidrógeno a temperaturas mayores que en el TPR convencional. A pesar de esto, existe una concordancia aceptable entre ambos gráficos ya que presentan el mismo número de picos para cada muestra y, para el caso de las de mayor tamaño de cristalita, las temperaturas de inicio y de máximo principal son similares.

5.3.2. Muestras de NiSDC y NiYDC

Los resultados obtenidos para la simulación de las curvas de TPR para las muestras calcinadas a 400°C, 650°C, 900°C y 1100°C se presentan en la Figura 5.27 junto con las curvas obtenidas mediante la medición del TPR convencional.

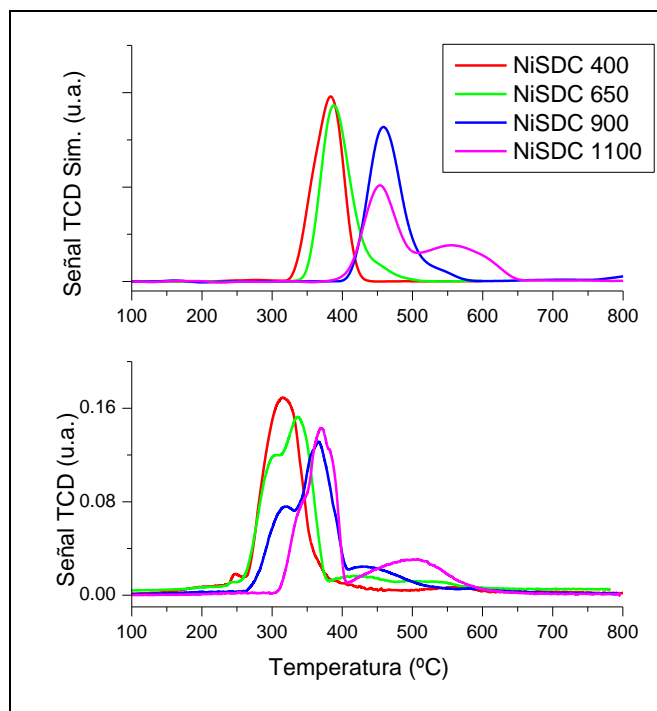


Figura 5.27: Curvas de TPR medidas y simuladas para el sistema NiSDC.

En este caso, la similitud entre los grupos de curvas es más notable. Existe un corrimiento de las curvas simuladas respecto de las medidas hacia valores mayores de temperatura de alrededor de 80°C. Por ejemplo, la muestra NiSDC 400 presenta una curva con un pico muy marcado cuyo valor máximo se encuentra a 315°C para la medición realizada en CITEDEF, mientras que en el TPR simulado este máximo corresponde a la temperatura 385°C. La curva correspondiente a la muestra calcinada a 650°C también presenta un pico pero más ancho que para la muestra anterior a 336°C y 395°C para las curvas de TPR y la simulada respectivamente. En el caso de la muestra calcinada a 900°C, el pico correspondiente a la medición convencional se presenta a 365°C, mientras que el simulado aparece a los 450°C. Este corrimiento también se ve reflejado en la curva simulada pero a mayor temperatura, el máximo para esta muestra se encuentra a 370°C para la medición TPR y a 454°C para la curva simulada. Por último, las curvas correspondientes a las muestras de mayor tamaño de cristalita, luego de los máximos situados, poseen un pico secundario que corresponde a que la reducción sigue sucediendo pero a una velocidad menor y logra completarse la reacción con el Hidrógeno a temperaturas cercanas a los 800°C. En las curvas simuladas, solo se evidencia este segundo pico para la muestra calcinada a 1100°C.

Repitiendo el procedimiento para las muestras impregnadas con Níquel, se obtienen las curvas presentadas en la Figura 5.28.

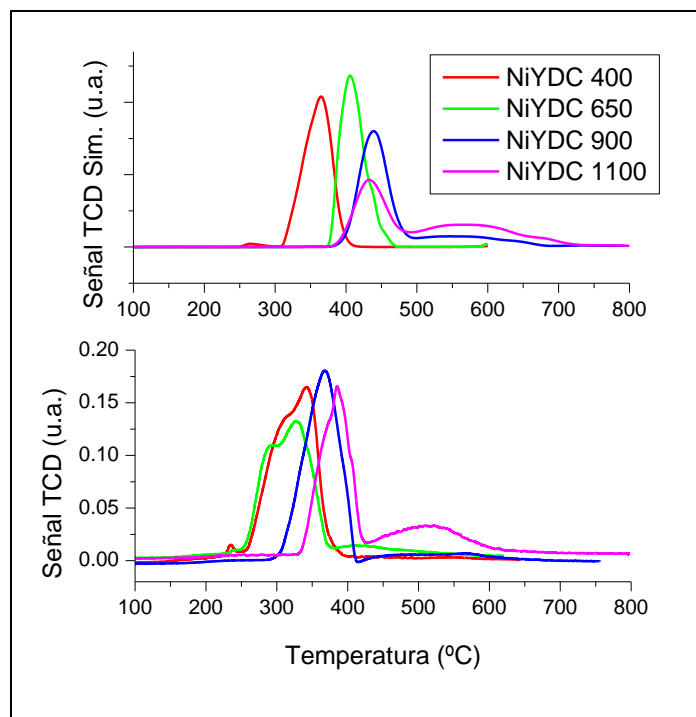


Figura 5.28: Curvas de TPR medidas y simuladas para el sistema NiYDC.

La similitud entre las curvas simuladas y medidas es mayor que para el caso anterior, aunque existe un corrimiento de las simuladas hacia valores de temperatura mayores, con un desplazamiento que aumenta para las muestras de mayor tamaño de cristalita. Así, la muestra calcinada a 400°C tiene un máximo en la curva medida a los 340°C, mientras que la simulada lo tiene a 365°C. En el caso de la muestra tratada a 650°C, el máximo en la curva convencional ocurre a 340°C mientras que en la simulada aparece a 70°C más. Para las muestras de mayor tamaño de cristalita, el corrimiento es de 90°C respecto de los máximos presentes en las curvas medidas. Además, en estas dos últimas muestras se encontró un pico secundario en cada una, tanto en la curva simulada como en la medida, que corresponde al proceso de reducción que ocurre en los materiales de tamaño de cristalita mayor a los 90 nm, se reducen los cationes presentes en la superficie, un vez avanzada esta reacción el hidrógeno deberá difundir hacia el interior del grano para seguir reduciendo al Níquel y al Cerio. En las curvas XANES, se detecta esto debido al cambio en la pendiente de la curva fracción de catión vs temperatura, mientras que en los ensayos de TPR se presenta con un pico secundario o un hombro en la curva.

5.4. Efecto del dopante en la reducibilidad del Cerio y del Níquel

Las Figuras 5.29 a 5.32 presentan los resultados obtenidos de las mediciones realizadas en el borde L3 del Ce para los tres sistemas de muestras. La Figura 5.29 corresponde a la evolución en la fracción de Ce^{3+} en función de la temperatura y, en el recuadro superior, respecto de

tiempo a $T= 600^{\circ}\text{C}$, para las muestras calcinadas a 400°C para las muestras sin contenido de níquel (línea llena) y la impregnadas con este metal (línea de puntos) correspondientes a las muestras dopadas con Gadolinia (curva roja), Samaria (curva verde) e Itria (curva azul). Las Figuras 5.30, 5.31 y 5.32 corresponden a las muestras calcinadas a 650°C , 900°C y 1100°C respectivamente.

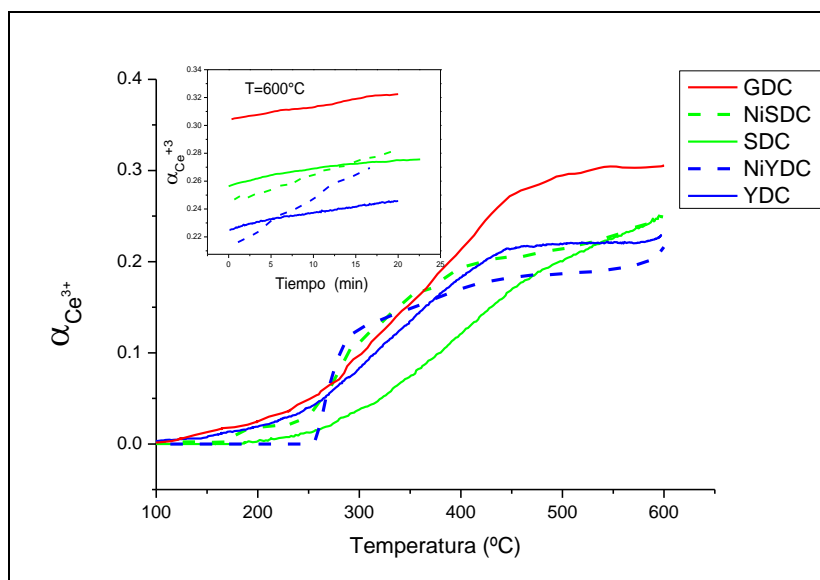


Figura 5.29: Evolución en la fracción de Ce^{3+} en función de la temperatura para las muestras calcinadas a 400°C para las muestras sin contenido de níquel (línea llena) y la impregnadas con este metal (línea de puntos) correspondientes a las muestras dopadas con Gadolinia (curva roja), Samaria (curva verde) e Itria (curva azul). En el recuadro superior se muestra la evolución de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ respecto del tiempo obtenida a partir de los espectros de absorción colectados a temperatura constante, $T=600^{\circ}\text{C}$.

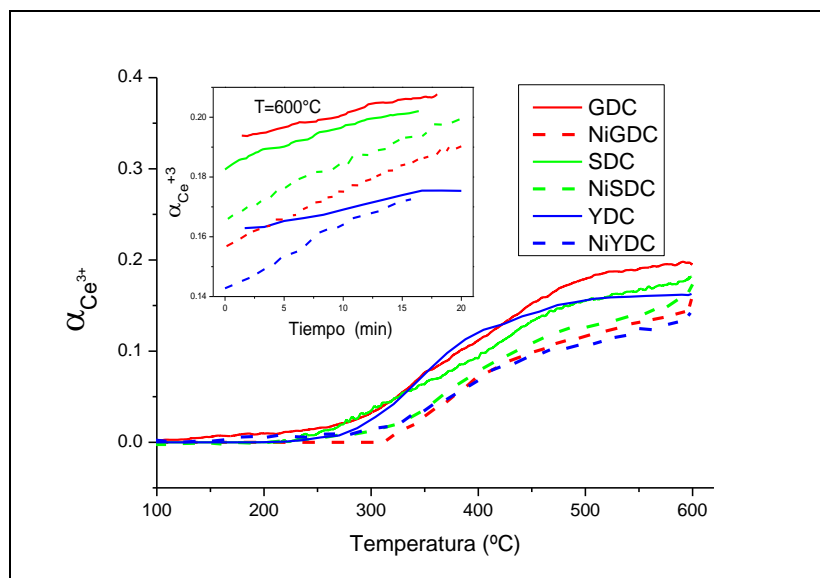


Figura 5.30: Evolución en la fracción de Ce^{3+} en función de la temperatura para las muestras calcinadas a 650°C para las muestras sin contenido de níquel (línea llena) y la impregnadas con este metal (línea de puntos) correspondientes a las muestras dopadas con Gadolinia (curva roja), Samaria (curva verde) e Itria (curva azul). En el recuadro superior se muestra la evolución de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ respecto del tiempo obtenida a partir de los espectros de absorción colectados a temperatura constante, $T=600^\circ\text{C}$.

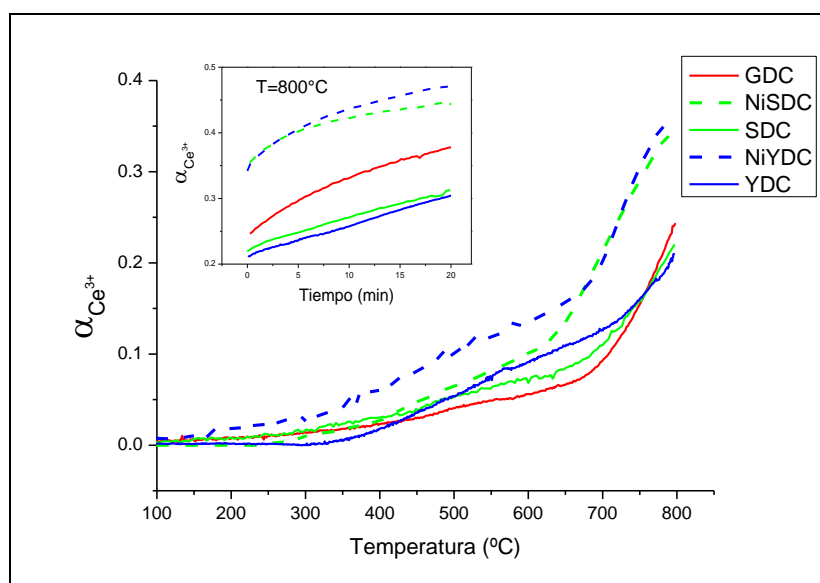


Figura 5.31: Evolución en la fracción de Ce^{3+} en función de la temperatura para las muestras calcinadas a 900°C para las muestras sin contenido de níquel (línea llena) y la impregnadas con este metal (línea de puntos) correspondientes a las muestras dopadas con Gadolinia (curva roja), Samaria (curva verde) e Itria (curva azul). En el recuadro superior se muestra la evolución de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ respecto del tiempo obtenida a partir de los espectros de absorción colectados a temperatura constante, $T=800^\circ\text{C}$.

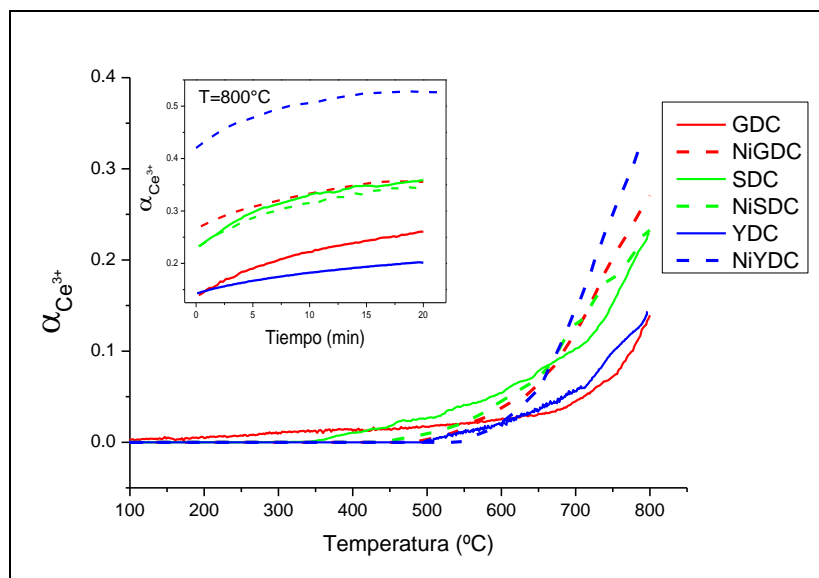


Figura 5.32: Evolución en la fracción de Ce^{3+} en función del tiempo para las muestras calcinadas a 1100°C para las muestras sin contenido de níquel (línea llena) y la impregnadas con este metal (línea de puntos) correspondientes a las muestras dopadas con Gadolinia (curva roja), Samaria (curva verde) e Itria (curva azul). En el recuadro superior se muestra la evolución de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ respecto del tiempo obtenida a partir de los espectros de absorción colectados a temperatura constante, $T=800^{\circ}\text{C}$.

Los resultados mostraron que la presencia del Ni promueve la reducción del Ce presente en el material de soporte para las muestras calcinadas a 900°C y 1100°C , como se observa en la Figura 5.31 y 5.32. Las muestras de menor tamaño de cristalita que contienen níquel alcanzan fracciones de Ce^{3+} levemente menores que las que contienen dicho metal, como se observa en las Figuras 5.29 y 5.30, esto puede deberse al cambio en la morfología de material respecto a las muestras sin Níquel.

Según el dopante utilizado, la reducibilidad del Cerio presenta diferencias de temperatura de inicio, rapidez de reducción y fracción de reducción final. Se observó, por ejemplo, que de las muestras sin contenido de Níquel, las dopadas con Gadolinio presentan una mayor reducibilidad del Cerio que el resto. Mientras que los materiales compuestos, el sistema NiSDC alcanza mayores valores de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ respecto del NiYDC excepto para la muestra de mayor tamaño de cristalita. Esto puede deberse a la diferencia en el crecimiento de las cristalitas observado en la caracterización del material ya que la fase rica en ceria mostraba un crecimiento menor en las muestras dopadas con Itria debido al efecto inhibitor del crecimiento de este dopante. Por lo tanto, a iguales temperaturas de calcinación las partículas de YDC serán menores que las de SDC, favoreciendo la reducción. Cabe destacar que estos efectos en el crecimiento de las

partículas se hacen más evidentes a partir de las muestras cuyas temperaturas de calcinación son mayores que 650°C.

Por otro lado, en el recuadro superior de las Figuras 5.29 y 5.30, se puede observar que para las muestras tratadas a menores temperaturas de calcinación, la rapidez con la que aumenta la fracción de Ce^{3+} es mayor para las muestras con Níquel que para las que lo tienen. Para el caso de las muestras de mayor tamaño de cristalita, recuadro superior de la Figuras 5.31 y 5.32, no se detecta un crecimiento de $\alpha_{Ce^{+3}}$ tan diferenciado respecto al contenido de Níquel.

Los resultados correspondientes a las muestras sin contenido de Níquel fueron publicados en la revista científica internacional *Materials Sciences and Application*. El título de este artículo es *Temperature-Programmed Reduction and Dispersive X-Ray Absorption Spectroscopy Studies of CeO₂-Based Nanopowders for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cell Anodes*, publicado el 17 de Octubre de 2019.

La Figura 5.33 presenta un resumen de los resultados obtenidos del análisis de espectros de absorción medidos en el borde K del Ni para todas las muestras. En cada cuadrante de la Figura se presenta la evolución de la fracción de Ni⁰ en función de la temperatura para las muestras calcinadas a 400°C (a), 650°C (b), 900°C (c) y 1100°C (d) para las muestras impregnadas con Níquel y dopadas con Gadolinia (curva roja), Samaria (curva verde) e Itria (curva azul).

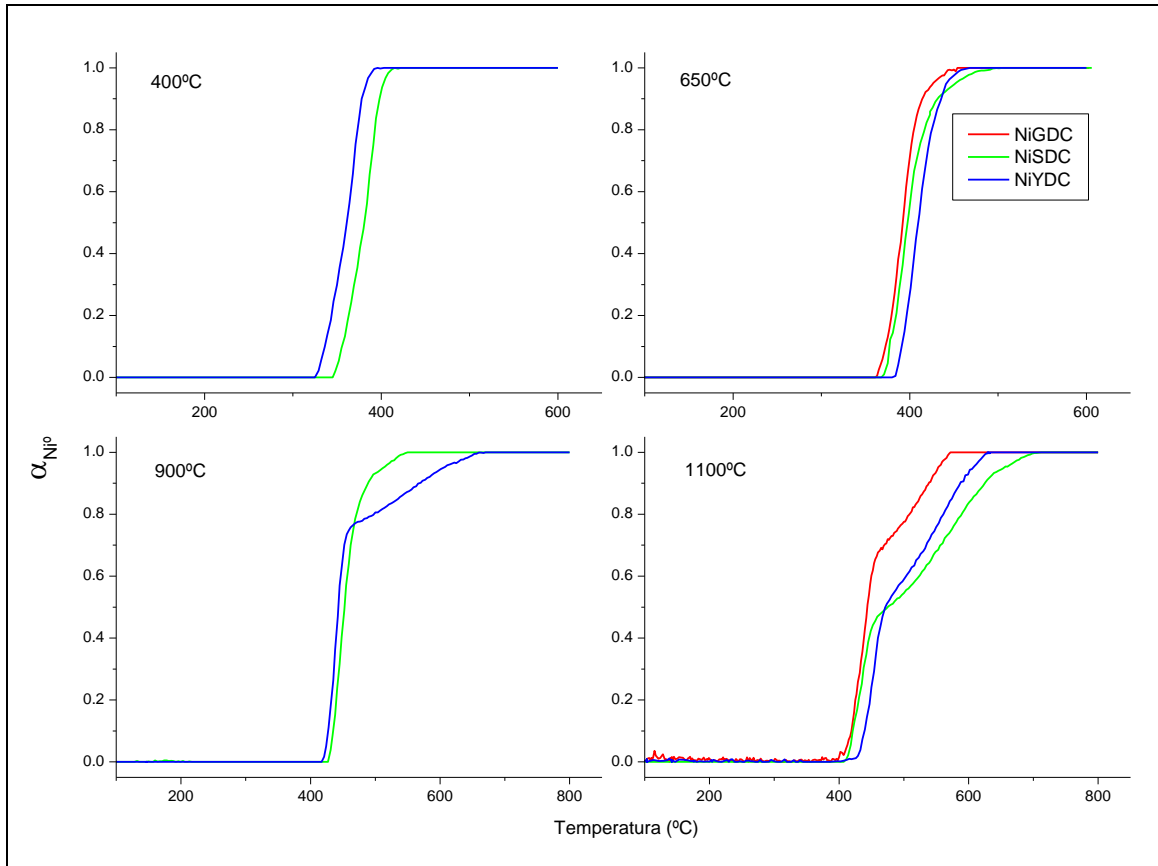


Figura 5.33: Evolución en la fracción de Ni^{2+} en función de la temperatura para las muestras calcinadas a 400°C (a), 650°C (b), 900°C (c) y 1100°C (d) para las muestras impregnadas con Níquel y dopadas con Gadolinia (curva roja), Samaria (curva verde) e Itria (curva azul).

A partir de la Figura 5.33 se pudieron observar cambios en la pendiente de las curvas de la fracción de Ni^{2+} en función de la temperatura indicando que la reducción del Ni presente en las muestras tuvo lugar en más de una etapa, mostrando que existen distintas especies de Ni con capacidades redox diferentes. Se observó en todos los sistemas que la temperatura de inicio de la reducción del Ni depende del tamaño de cristalita, comenzando a temperaturas significativamente menores en muestras de menor tamaño. Se observó que la temperatura de calcinación también afecta la interacción del NiO y el soporte cerámico, mostrando que la cinética de reducción del NiO se torna más lenta al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Además, la técnica DXAS permitió analizar el efecto del dopante en el comportamiento reductor de los materiales compuestos. Si bien no se pudo realizar una comparación para todas las temperaturas de calcinación, se encontró que para las muestras tratadas a 650°C (Figura 5.33 (b)), la muestra NiGDC 650 comienza su reducción antes que las muestras dopadas con Samaria e Itria. Comparando las calcinadas a 1100°C (Figura 5.33 (d)), la muestra que contiene Gadolinia como dopante comienza su reducción a temperaturas similares que el resto de las muestras pero alcanza la reducción completa a menor temperatura que las

muestras con Itria o Samaria. En el caso de las muestras de menor tamaño de cristalita, la muestra dopada con Itria muestra un comportamiento levemente mejor que la que contiene Samario, manteniendo una diferencia en el comienzo y fin de la reducción de unos 20°C. Mientras que para las muestras calcinadas a 900°C el comportamiento de NiSDC 900 se diferencia del de la muestra con Itria al mostrar un quiebre menos significativo en la curva alcanzando la reducción completa 100°C antes.

5.4. Comentarios finales y conclusiones del capítulo

- La técnica de TPR proporciona mucha información acerca del comportamiento del material en atmósfera reductora pero no permite diferenciar el efecto sobre distintos cationes presentes. Pero combinándola con la técnica XANES, es posible relacionar los perfiles TPR obtenidos de manera convencional con la reacción de reducción de cada catión en particular ya que por XANES realiza el seguimiento de cada catión.
- El tamaño de cristalita de las muestras influye en la temperatura de inicio de la reacción, a menor tamaño de cristalita, menor temperatura de reacción. Esto está relacionado con los distintos tipos de cationes presentes que intervienen en la reacción. Los que se encuentran en la superficie tienden a reaccionar a menores temperaturas que los que se encuentran en el seno del material. Por esto, al tener más superficie los materiales de menor tamaño de cristalita reaccionan a menores temperaturas.
- Las mediciones de TPR convencional muestran que la presencia de Níquel afecta tanto el volumen de hidrógeno consumido, como la temperatura de inicio de la reacción de reducción. Para muestras impregnadas con este metal, se observa que la reacción inicia a 100°C menos que las que no lo contienen.
- Siguiendo el avance de la reacción por XANES, se pudo calcular el cambio de la fracción de reducción tanto para el Cerio como para el Níquel en función de la temperatura para cada muestra. A partir de esto se observó que tanto el tamaño de cristalita como la presencia de Ni afectan a las fracciones de cationes a cada temperatura.
- Las muestras sin tratamiento con Níquel mostraron que el comienzo de la reacción ocurre a temperaturas menores cuanto menor sea el tamaño de cristalita, pero para las muestras de mayor tamaño de cristalita se alcanza una fracción de reducción

del Cerio mayor. Esto se debe a que las muestras de mayor tamaño de cristalita fueron sometidas a temperaturas mayores.

- En el caso de las muestras con Níquel, sucede algo similar a lo mencionado anteriormente cuando se analiza el borde L3 del Cerio. Aunque, respecto a las muestras que no fueron impregnadas, se observa que la reacción de reducción ocurre más rápido, esto se evidencia en la pendiente de la curva. Para el sistema de materiales dopados con Samario, se observa que las muestras que contienen Níquel comienza a reducirse a menor temperatura y alcanzan grados de reducción mayores, excepto para la muestra calcinada a 1100°C. Mientras que para las muestras que contienen Itrio, no se observó esta diferencia. Las muestras sin impregnar comienzan a reaccionar a temperaturas menores que las que contienen Níquel y las fracciones de Ce^{3+} alcanzadas son similares.
- Analizando el borde K del Níquel, se observa que todas las muestras alcanzan la reducción completa. Las muestras de menor tamaño de cristalita comienzan a reaccionar a menor temperatura y alcanzan la reducción total en un intervalo menor que las de mayor tamaño de cristalita.
- Además, se observó que en los resultados del análisis de los espectros de absorción para las muestras calcinadas a mayores temperaturas existe un cambio en la pendiente de las curvas a cierta temperatura, las muestras NiYDC 900 y NiYDC 1100 presentan un quiebre a menor temperatura que las correspondientes con Samario. Este cambio de pendiente puede deberse a que existen cationes Níquel tanto en la superficie como en el interior del grano, una vez reducidos los cationes del exterior la velocidad de avance de la reacción disminuye ya que el Hidrógeno debe ingresar en el grano para reducir los interiores.
- Comparando los resultados obtenidos en cada borde, podemos notar que la reacción de reducción del Cerio comienza a temperaturas menores que la del Níquel, excepto en las muestras calcinadas a 1100°C.
- Construyendo los perfiles TPR a partir de los resultados de XANES, encontramos que hay una buena concordancia entre las técnicas. Dependiendo del sistema, existe un corrimiento entre los perfiles obtenidos por ambas que puede deberse a que los resultados del TPR convencional están fuertemente influenciados por la selección de las condiciones experimentales y, si bien se mantuvieron similares condiciones para cada experimento (Concentración y flujo de Hidrógeno, aumento de temperatura), en cada experimento no se utilizó la misma cantidad de material.

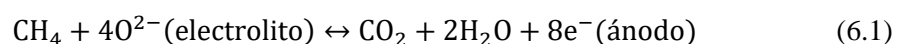
Para los TPR convencionales se seleccionó la masa necesaria para obtener una buena relación señal/ruido, cuidando que no se agote el hidrógeno alimentado cuando se logre el máximo de reacción. Por ello se utilizó, para las muestras sin impregnar, alrededor de 80 mg y para las muestras con Níquel 12mg aproximadamente. La cantidad de material utilizado para los experimentos *in situ*, se calculó a través de un software para garantizar un salto apreciable. Por ello se utilizó para las muestras sin impregnar una masa aproximada de 35mg mientras que para la muestras con Níquel se utilizó 8mg, diluidos en 70 mg de nitruro de boro para obtener las pastillas homogéneas necesarias para la medición. Estas diferencias en la cantidad de muestra utilizadas pueden ser los responsables de los corrimientos en las distintas curvas.

- Se observó que la reducibilidad de los materiales estudiados varía levemente según el dopante utilizado, obteniéndose mejores resultados, es decir, temperaturas de reducción menores, cuando el dopante es Gadolinia, seguido por el Samario, para las muestras de menor tamaño de cristalita, y el Itrio para las muestras calcinadas a mayor temperatura.

6. Comportamiento catalítico en atmósferas con metano

Como se mencionó en el Capítulo 1, una de las ventajas de las SOFCs es que pueden utilizar como combustibles no solo el hidrógeno, sino también el metano, entre otros, debido a que su alta temperatura de trabajo permite que se produzca el reformado del hidrocarburo dentro de la semicelda anódica. Dichas reacciones son endotérmicas, por eso son favorecidas a altas temperaturas. Pero al disminuir la temperatura de trabajo, el reformado se vuelve menos eficiente y se favorecen reacciones de formación de carbono que podrían perjudicar el funcionamiento del catalizador.

Para resolver este desafío, se están estudiando materiales que permitan la oxidación electroquímica directa de hidrocarburos en el ánodo[17], [85], cuya reacción sería, utilizando CH₄ como combustible:



Para que esta reacción se produzca en la mayor parte de la superficie del ánodo, es importante que el material del ánodo sea conductor mixto, de modo de maximizar el número de sitios activos.

En este capítulo analizaremos los resultados obtenidos de los ensayos de absorción de rayos X en ambos bordes para conocer el comportamiento de los materiales dopados con Samaria utilizando una mezcla de metano y oxígeno como combustible, de manera tal de favorecer la oxidación parcial o la total.

6.1 Condiciones experimentales

Los experimentos con metano se realizaron en la línea de trabajo D06A-DXAS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón en Brasil, inmediatamente después de las mediciones con hidrógeno, sobre las mismas muestras utilizadas en atmósfera reductora. Los experimentos completos consistían en aumentar la temperatura desde la temperatura ambiente hasta la máxima, ya sean 600°C para las muestras nanométricas u 800°C para las de mayor tamaño de cristalita, utilizando una rampa de 10°C/min en atmósfera reductora, 5% H₂/He. Alcanzada la temperatura máxima, se mantenía durante 20 min. En ese momento se realizaba el cambio de mezcla de gases, demorándose aproximadamente 5 minutos para purgar el hidrógeno y alcanzar la mezcla deseada. Se mantenían las condiciones de temperatura durante 15 a 20 minutos más y luego se comenzaba a descender la temperatura, a 10°C/min hasta llegar a los 400°C para las

muestras de menor tamaño de cristalita o a 500°C para las calcinadas a mayor temperatura. Se mantenía ese valor durante 5 minutos para cambiar la concentración de los gases presentes en el reactor, pasando a una atmósfera reductora nuevamente. Posteriormente, se aumentaba la temperatura a 10°C/min hasta la temperatura máxima y se repetía el procedimiento de cambio de gases, tantas veces como atmosferas se deseaba ensayar. En la Figura 6.1 se puede observar un esquema del cambio de temperatura y de atmosferas en función del tiempo en minutos.

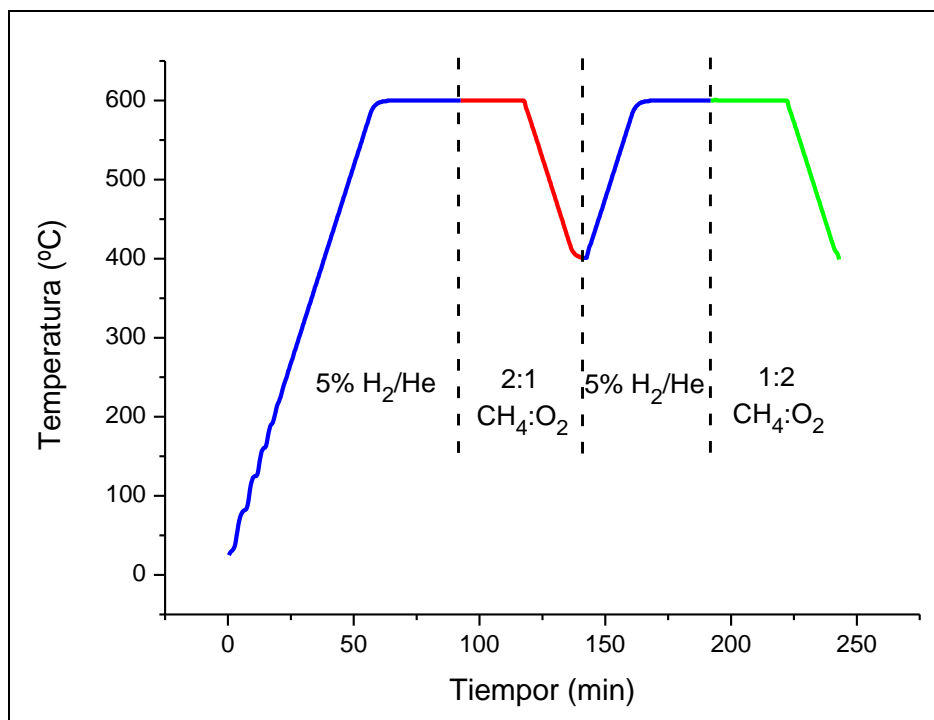


Figura 6.1: Esquema del experimento con cambio de atmósferas.

Como se puede apreciar en la Figura 6.1, se ensayaron tres atmósferas:

- Atmósfera Reductora: 50 ml.min⁻¹ de 5% H₂/He,
- Atmósfera de Oxidación Parcial: se utilizó una mezcla de reacción de 10 ml.min⁻¹ de 20% CH₄/He, 20ml.min⁻¹ de 5%O₂/He y 170 ml.min⁻¹ de He de manera de conseguir una mezcla en proporción molar CH₄:O₂ 2:1 para favorecer la ocurrencia de la reacción de oxidación parcial, dada de la siguiente manera:



- Atmósfera de Oxidación Total: se utilizó una mezcla de reacción de 10 ml.min⁻¹ de 20% CH₄/He, 80ml.min⁻¹ de 5%O₂/He y 110 ml.min⁻¹ de He de manera de conseguir una mezcla en proporción molar CH₄:O₂ 1:2 favoreciendo la reacción de oxidación total dada por la Ec. 6.1.

En cada etapa del experimento se colectaron los espectros de absorción de rayos X y la información de los gases presentes mediante un espectrómetro de masa acoplado que permite conocer la composición de los gases de salida del reactor. Los datos de absorción se analizaron utilizando el programa detallado en la Sección 4.2.2.

6.2 Resultados y discusión

Los resultados obtenidos del análisis de los espectros de absorción en atmosfera reductora se presentaron en los Capítulos 4 y 5. En esta sección se presentará la evolución del comportamiento del Cerio y del Níquel durante los experimentos en presencia de metano para las muestras que contienen Samaria.

En la Figura 6.2 se presentan un ejemplo de los resultados del experimento completo obtenidos para la muestra NiSDC 400 medidos en el borde L3 del Cerio. Las distintas condiciones del ensayo se representan mediante colores en la curva. Además, se incluye la curva del ciclo térmico utilizado.

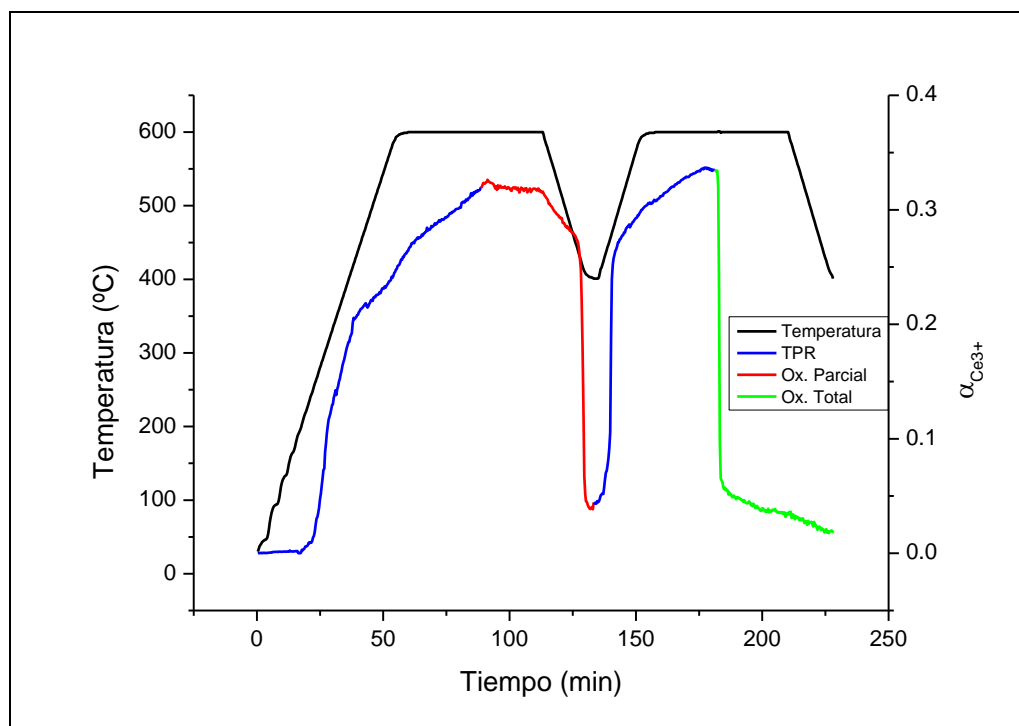


Figura 6.2: Evolución de la fracción de reducción del Cerio y la temperatura a lo largo del experimento completo con cambio de concentraciones de la atmosfera para la muestra NiSDC 400 medida en el borde L3 de Cerio.

En esta Figura 6.2 se puede apreciar que el comportamiento de la muestra depende de la atmosfera en la cual esté inmersa. En una atmosfera rica en oxígeno, oxidación total (curva

verde), el material se reoxida casi inmediatamente, mientras que en la atmósfera correspondiente a la oxidación parcial (curva roja), depende de la temperatura.

A continuación, se analizaran y compararan los resultados del sistema de muestras dopadas con Samaria ya que es el sistema más completo, recordando que la reoxidación del material implica la desactivación del catalizador. Posteriormente, se presenta una comparación con los otros sistemas para las muestras correspondientes a una temperatura de calcinación.

6.2.1 Análisis en el borde L3 del Cerio para atmósfera 2:1 CH₄:O₂

6.2.1.1 Muestras sin impregnar

En las Figuras 6.3 se presentan los resultados de la fracción de Ce³⁺ presente en la muestra en función del tiempo obtenidos a partir de las mediciones realizadas en el borde L3 del Cerio. Estos resultados se obtuvieron del análisis de las mediciones realizadas para los sistemas dopados con óxido de Samario sin contenido de Níquel. En ella se puede observar la evolución de la fracción de Ce³⁺ durante el ensayo en atmósfera de oxidación parcial, permaneciendo 20 minutos, aproximadamente, a temperatura máxima y luego descendiendo con un rampa de 10°C/min. Cada color corresponde a una temperatura de calcinación distinta y las curvas negras corresponden a la temperatura para cada instante. Cabe recordar que las muestras calcinadas a 400°C y 650°C (curvas roja y verde respectivamente), durante los experimentos, se llevaron a una temperatura máxima de 600°C (Figura 6.3 (a)), mientras que las calcinadas a 900°C y 1100°C (curvas azul y magenta respectivamente) alcanzaron una temperatura máxima de 800°C (Figura 6.3 (b)).

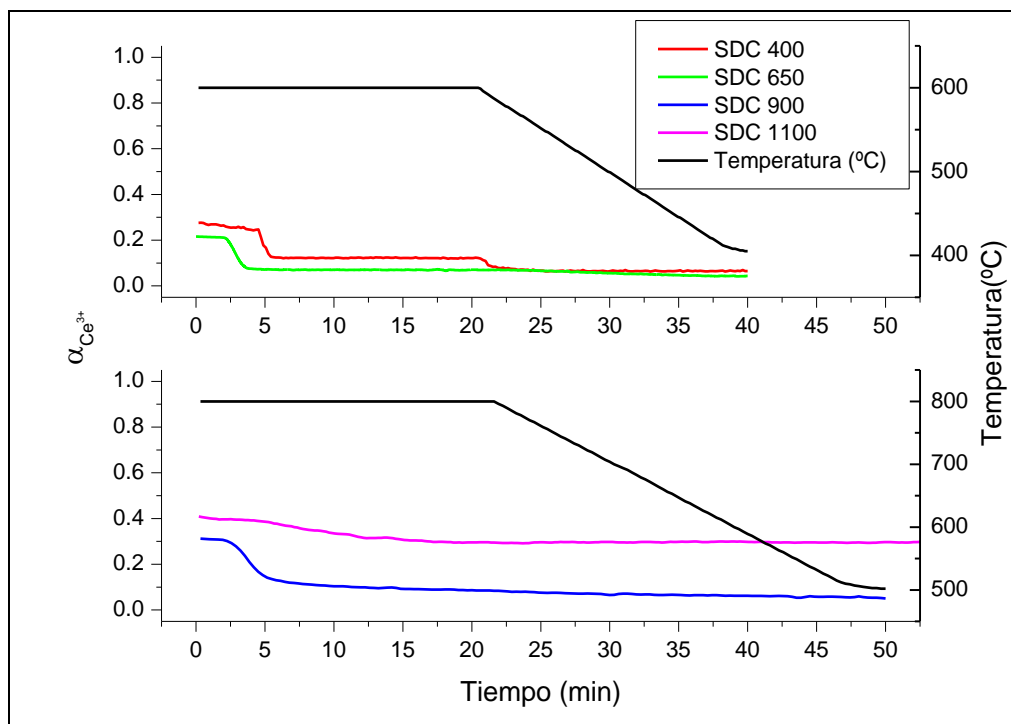


Figura 6.3: Evolución de la fracción de Ce^{3+} durante el ensayo en atmósfera de oxidación parcial para las muestras que contienen Samario calcinadas a las cuatro temperaturas de estudio (a): 400°C(roja) y 650°C (verde), (b): 900°C(azul) y 1100°C(magenta).

A partir de la Figura 6.3, se puede observar el cambio en la fracción de Ce^{3+} a lo largo del experimento y es posible comparar los comportamientos de las distintas muestras respecto del tiempo. De esta manera, podemos apreciar que las muestras SDC 400, SDC 650 y SDC 900 sufren una desactivación al comienzo del experimento, por la cual los valores de $\alpha_{Ce^{3+}}$ se reduce bruscamente, alcanzando valores menores a 0.12. La muestra con mayor tamaño de cristalita, también sufre un salto decreciente en su fracción de Ce^{3+} pero significativamente menor, manteniendo su valor constante luego de este en un $\alpha_{Ce^{4+}} = 0.3$. El resto de las muestras presentan un decrecimiento aún mayor al comenzar la rampa de descenso de la temperatura. Puntualmente, la curva roja que representa a la muestra SDC 400, muestra otro salto en el $\alpha_{Ce^{3+}}$ al descender la temperatura.

De esta manera, podemos concluir que de las muestras SDC, la única que podría utilizarse como posible catalizadora de la reacción de oxidación parcial del metano es la que posee mayor tamaño de cristalita. El resto de los materiales no son adecuados para esta aplicación.

6.2.1.2 Muestras impregnadas con Níquel

En esta sección se analizarán los valores de $\alpha_{Ce^{3+}}$ obtenidos para las muestras que contienen Samaria y fueron impregnados con Níquel. En la Figura 6.4 se observan la evolución de la fracción de Ce^{3+} para cada una de las muestras, diferenciando cada temperatura de

calcinación y, por lo tanto, cada tamaño de cristalita con un color. De esta manera, el comportamiento de la muestra tratada a 400°C es representado con la curva roja, el correspondiente a la muestra tratada a 650°C se presenta con la curva verde plasmados en la Figura 6.4 (a) y las curvas azul y magenta corresponden a la evolución de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ para las muestras calcinadas a 900°C y 1100°C, respectivamente, Figura 6.4 (b). La temperatura se representa con las curvas negras.

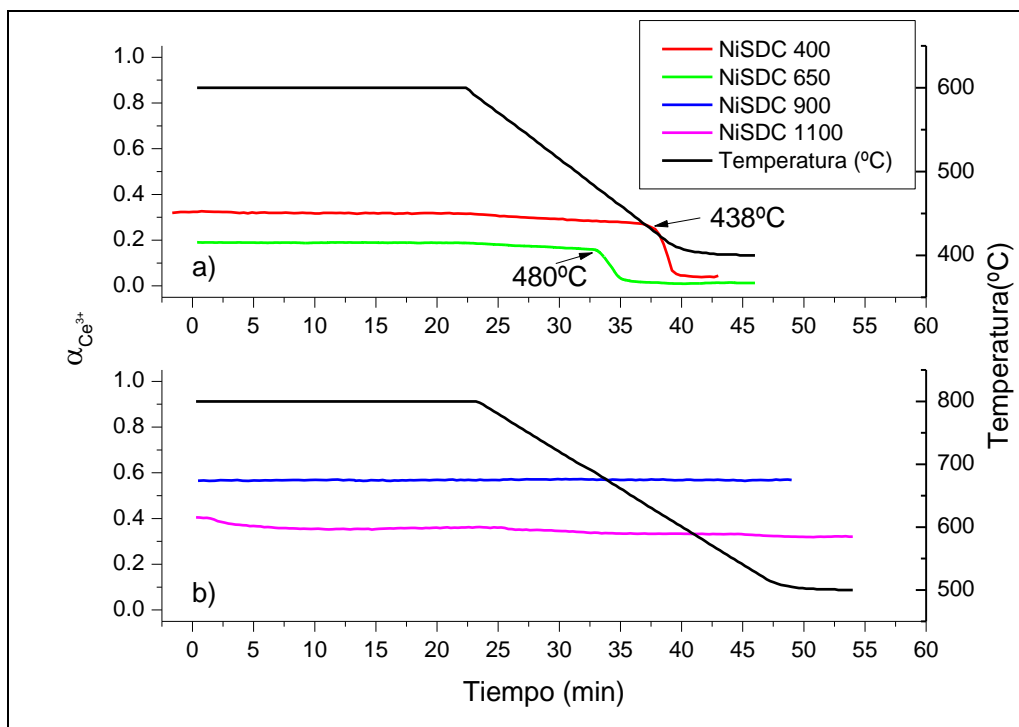


Figura 6.4: Evolución del Ce^{3+} de las muestras que contienen Samario calcinadas a las cuatro temperaturas de estudio (a): 400°C (roja) y 650°C (verde), (b): 900°C (azul) y 1100°C (magenta).

En la Figura 6.4 se puede observar el comportamiento de cada una de las muestras en función del tiempo y la temperatura a la que corresponde cada instante. De esta manera, podemos notar que a temperatura constante, $T=600^\circ\text{C}$ para las muestras NiSDC 400 y NiSDC 650 (Figura 6.4 (a)) y $T=800^\circ\text{C}$ para las muestras NiSDC 900 y NiSDC 1100 (Figura 6.4 (b)), la fracción de Ce^{3+} presente en las muestras permanece prácticamente constante. Para la muestra de mayor tamaño de cristalita se percibe un leve descenso al comienzo del experimento (Figura 6.4 (b) curva magenta). Luego, al comenzar el descenso de la temperatura, la muestra calcinada a 900°C es la única que mantiene su $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ constante, como se puede observar en la curva azul de la Figura 6.4 (b). Las otras tres muestras presentan disminución continua pero leve. En la Figura 6.4 (a) se puede apreciar que las muestras de menor tamaño de cristalita, a partir de una temperatura específica ($T=438^\circ\text{C}$ para la muestra NiSDC 400 y $T=480^\circ\text{C}$ para NiSDC 650) presentan una caída abrupta de su fracción de Ce^{3+} , alcanzando valores menores al 0.05,

indicando la desactivación del material. La muestra NiSDC 1100 no presenta saltos, pero mantiene el decrecimiento de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$.

Analizando el comportamiento de las muestras sometidas a menor temperatura, NiSDC 400 (curva roja) y NiSDC 650 (curva verde), en la Figura 6.4 (a) podemos observar que la de menor tamaño de cristalita se comporta mejor como catalizador de las reacciones en atmosfera de oxidación parcial de metano ya que su $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ es mayor a temperatura constante y la desactivación del material ocurre a temperatura menor. Por otro lado, si comparamos las otras dos muestras, podemos apreciar que la muestra NiSDC 900 presenta un comportamiento más satisfactorio que la NiSDC 1100 ya que su $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ es constante durante todo el experimento, como se observa en la Figura 6.4 (b).

Además, podemos notar que la incorporación del Níquel afecta positivamente el desempeño del material como catalizador. En la Figura 6.3 se observaba que las cuatro muestras que no contienen Níquel sufrían una disminución del contenido de Ce^{3+} mientras permanecían a temperatura máxima, mientras que en la Figura 6.4 se puede observar que las muestras que contienen Níquel mantienen sus valores de $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ constantes mientras no hay cambio en la temperatura. Esto evidencia el efecto estabilizador que genera la incorporación de Níquel en estos materiales.

6.2.2 Borde K del Níquel para atmósfera 2:1 $\text{CH}_4:\text{O}_2$

En esta sección se analizarán los resultados de los experimentos de absorción de rayos x medidos en el borde K del Níquel para las muestras dopadas con Samaria. En la Figura 6.5 se observan la evolución de la fracción de Ce^{3+} para cada una de las muestras diferenciando cada sistema con un color manteniendo la convención de la sección anterior. La evolución de la temperatura con el tiempo se representa a través de las curvas negras.

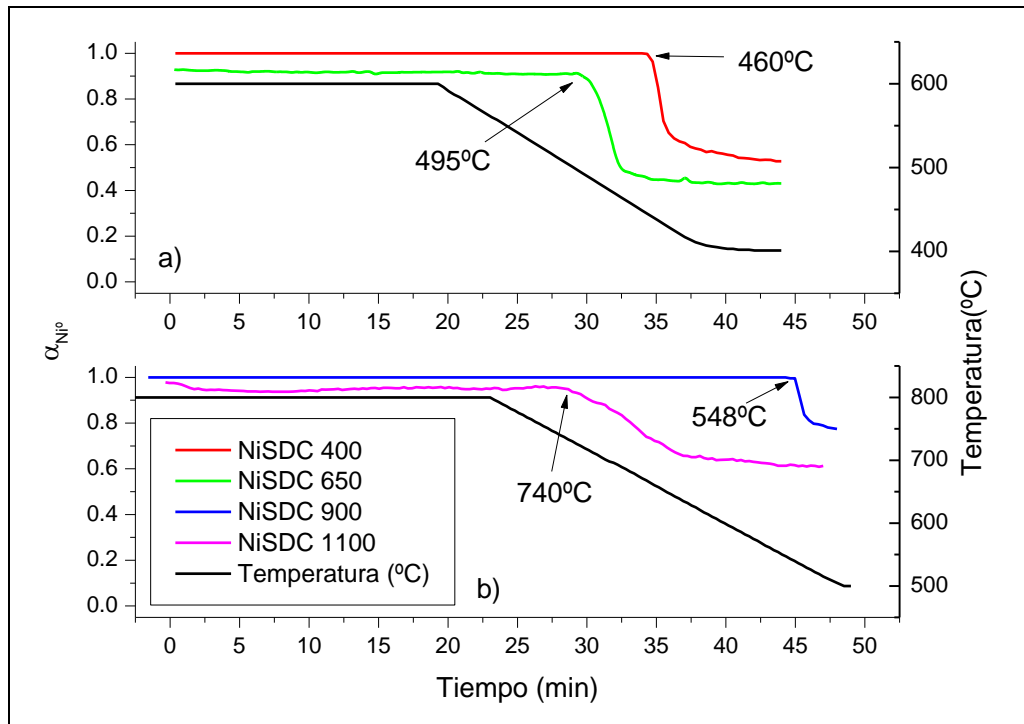


Figura 6.5: Evolución del Ni° de las muestras que contienen Samario calcinadas a las cuatro temperaturas de estudio (a): 400°C(roja) y 650°C (verde), (b): 900°C(azul) y 1100°C(magenta).

A partir de la Figura 6.5, se puede observar que todas las muestras mantienen un α_{Ni° prácticamente constante mientras la temperatura permanece sin variar, pero al descender la temperatura sufren una caída en la fracción de Ni° a temperaturas diferentes. En la Figura 6.5 (a) se comparan las muestras NiSDC 400 y NiSDC 650 que fueron llevadas a 600°C durante este experimento y, luego, se disminuyó la temperatura con una tasa de 10°C/min. En ella se puede observar que la muestra de menor tamaño de cristalita posee un α_{Ni° mayor, pero que ambas se desactivan al disminuir la temperatura. La muestra tratada a 400°C comienza su cambio en la fracción de Ni° al llegar a T= 460°C, mientras que la muestra calcinada a 650°C lo hace a T= 495°C. De estas dos muestras, la que presenta un mejor comportamiento es la de menor tamaño de cristalita.

Comparando las muestras de mayor tamaño de cristalita en la Figura 6.5 (b), NiSDC 900 y NiSDC 1100 cuya temperatura máxima fue de que fueron 800°C disminuyéndola, luego, con una tasa de 10°C/min, se puede observar que la muestra de mayor tamaño de cristalita posee un α_{Ni° menor mientras se mantiene la temperatura constante, pero que para ambas cae la fracción de Ni° al disminuir la temperatura. La muestra tratada a 900°C comienza su cambio en la fracción de Ni° al llegar a T= 538°C, mientras que la muestra calcinada a 1100°C lo hace a T= 740°C. De estas dos muestras, la que presenta un mejor comportamiento es la de menor tamaño de cristalita.

6.2.3 Análisis cualitativo de la composición del gas de salida en los ensayos de oxidación parcial de metano

El seguimiento de los experimentos con el espectrómetro de masa nos permitió detectar la ocurrencia o no de las reacciones de oxidación y reducción. En esta sección se analizarán cualitativamente la información obtenida en por el espectrómetro de masa, que nos permiten corroborar los resultados previos.

Por dicho seguimiento, se obtienen las señales correspondientes a los reactivos y productos pertenecientes a las reacciones de oxidación parcial y total del metano a fin de demostrar la ocurrencia de dichas reacciones o, en el caso de no detectarse estos productos, la desactivación del catalizador.

En la Figura 6.6 (a) se presentan la evolución de la fracción de Ce^{3+} para las muestras SDC 400 y SDC 650 con las curvas roja y verde, respectivamente, en paralelo con las señales colectadas por el espectrómetro de masa (Figura 6.6 (b)), que permiten conocer cualitativamente la composición de los gases a la salida del reactor. En la Figura 6.6 (b) se muestran las señales de los principales gases involucrados en las reacciones de oxidación parcial y total del metano. Las curvas llenas son las señales correspondientes a la información colectada en los experimentos con la muestra SDC 400, mientras que las líneas punteadas corresponden a los de la muestra SDC 650. Al presentarlos de esta manera, se puede correlacionar lo que ocurre con las especies activas del material de estudio y las reacciones que se desarrollan. En el caso de los materiales SDC 400 y 650, el Ce^{3+} presente en ellos se reoxida al comienzo del experimento, como se aprecia en los saltos en las curvas presentes en la Figura 6.6 (a). Esta caída en el $\alpha_{Ce^{3+}}$ coincide con el decrecimiento en las señales de los productos de reacción. Se detecta CO (curva magenta) y H_2 (curva gris), y levemente CO_2 (curva púrpura) y H_2O (curva azul) en los primeros minutos de la reacción pero pasados los primeros 5 minutos, las señales de estas especies vuelven a sus valores iniciales indicando que no se producen sus reacciones de formación. Esto indica que los materiales analizados no funcionan como catalizadores adecuados en atmósfera de oxidación parcial de metano.

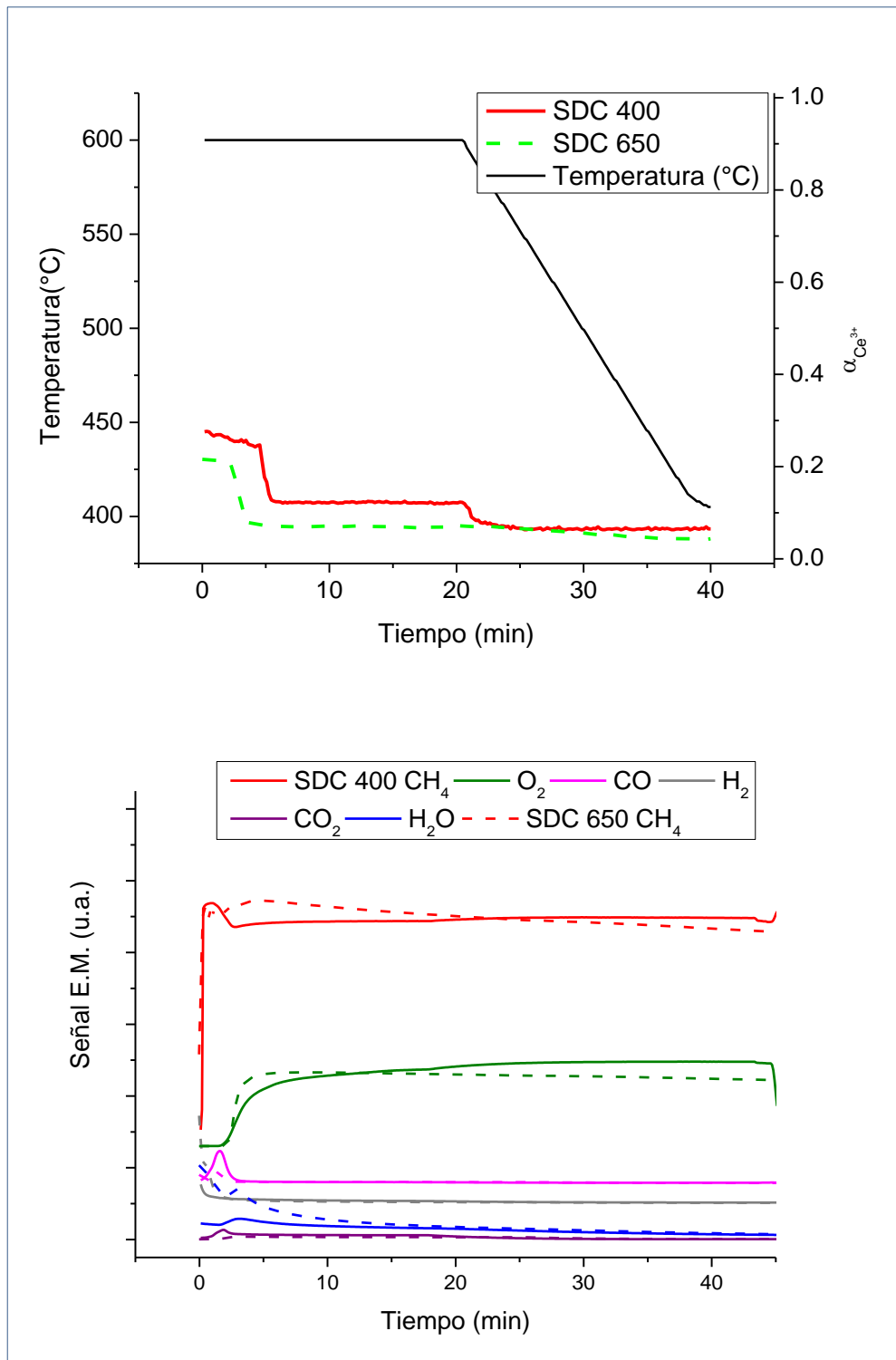


Figura 6.6: a) Fracción de reducción del Ce en función del tiempo para las muestras SDC 400 (línea llena roja) y SDC 650 (línea punteada verde) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmosfera 2:1 CH₄:O₂ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras SDC 400 (líneas llenas) y SDC 650 (líneas de puntos).

Repitiendo esta comparación para las muestras dopadas con Samaria y calcinadas a 900°C y 1100°C, obtenemos la Figura 6.7 donde se presentan en paralelo la evolución de la fracción de Ce^{3+} respecto del tiempo (Figura 6.7 (a)) y las señales colectadas por el espectrómetro de masa (Figura 6.7 (b)) respetando la convención de colores utilizada en la Figura 6.6. En este caso, las curvas llenas son las señales correspondientes a la información colectada en los experimentos con la muestra SDC 900, mientras que las líneas punteadas corresponden a los de la muestra SDC 1100. A partir de la Figura 6.7 (b) podemos observar que ninguna de las dos muestras se comporta como un buen catalizador para las reacciones de oxidación del metano ya que solo se detecta un aumento en los productos al comienzo del experimento pero pasados los primeros 10 minutos estas señales vuelven a los valores iniciales, indicando la no ocurrencia de las reacciones.

Estos resultados nos demuestran que los materiales basados en Ceria y dopados con Samaria no se comportan como catalizadores para las reacciones de oxidación del metano en una atmósfera 2:1 de $CH_4:O_2$.

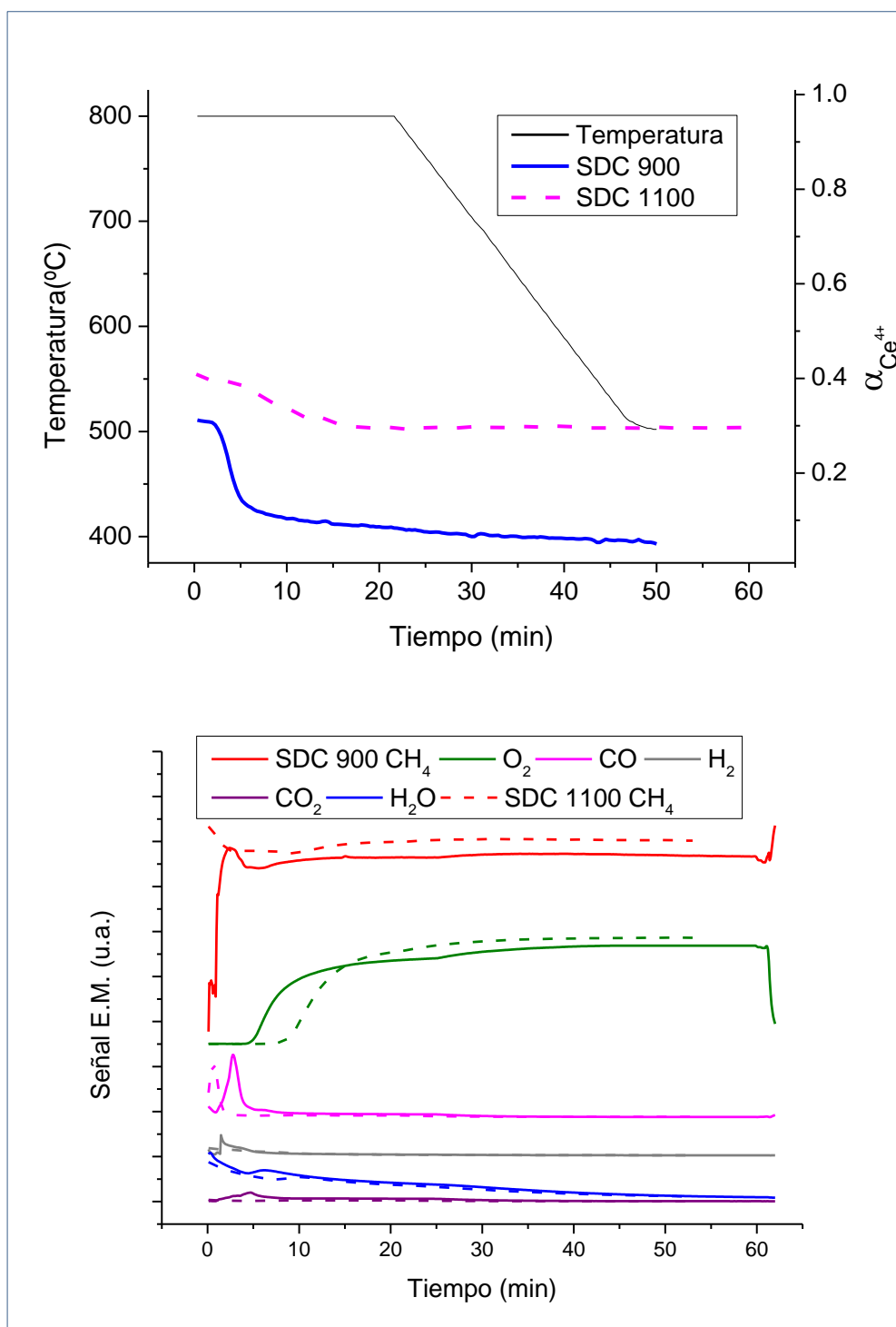


Figura 6.7: a) Fracción de reducción del Ce en función del tiempo para las muestras SDC 900 (línea llena azul) y SDC 650 (línea punteada magenta) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmósfera 2:1 CH₄:O₂ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras SDC 900 (líneas llenas) y SDC 1100 (líneas de puntos).

En la Figura 6.8 (a) se presentan en el mismo gráfico las fracciones de Ni⁰ (rojo) y Ce³⁺ (azul) respecto del tiempo de desarrollo del experimento en atmósfera 2:1 CH₄:O₂ y la rampa de

temperatura correspondiente para la muestra NiSDC calcinada a 400°C (en línea llena) y a 650°C (en línea punteada). A partir de ella se puede observar que el cambio en la fracción de Ce^{3+} comienza después de que la fracción de Ni^0 se estabilizó.

Los datos obtenidos del espectrómetro de masas para dichas muestras durante el experimento de oxidación parcial se muestran en la Figura 6.8 (b). En ella se detallan las señales correspondientes a la medición de las especies presentes en el gas de salida del reactor, indicando la ocurrencia de las reacciones de oxidación del metano, para ambas muestras, para NiSDC 400 las señales se representan con líneas llenas, mientras que para NiSDC 650 se representan con líneas de puntos. En la Figura 6.8 (b) se puede observar que luego de incorporarse el CH_4 (rojo) y el O_2 (verde), se incrementan las señales del CO (magenta), H_2 (gris), el CO_2 (púrpura) y H_2O (azul), indicando que hay una mezcla de productos provenientes de la oxidación total y parcial del átomo de carbono que posee la molécula de metano. Luego de que las señales del CO y del H_2 disminuyen simultáneamente, se observa un incremento en la señal del CO_2 , indicando que se favorece la ocurrencia de la oxidación total. Este cambio en las señales coincide con el comienzo de la rampa de descenso de la temperatura. Esto ocurre para ambas muestras, la diferencia en sus comportamientos se comienza a notar para temperaturas menores a 500°C. Aproximadamente a los 30 minutos de comenzado el experimento, a $T=460^\circ C$ para la muestra NiSDC 400 y $T=495^\circ C$ para NiSDC 650, las señales de los productos de la reacción de oxidación total disminuyen, mientras que la de los reactivos aumentan, mostrando la desactivación del catalizador ya que no se desarrolla la reacción. Esta temperatura de desactivación coincide con los quiebres de las curvas de las evoluciones de los iones Ce^{3+} y Ni^0 observados en la Figura 6.8 (a).

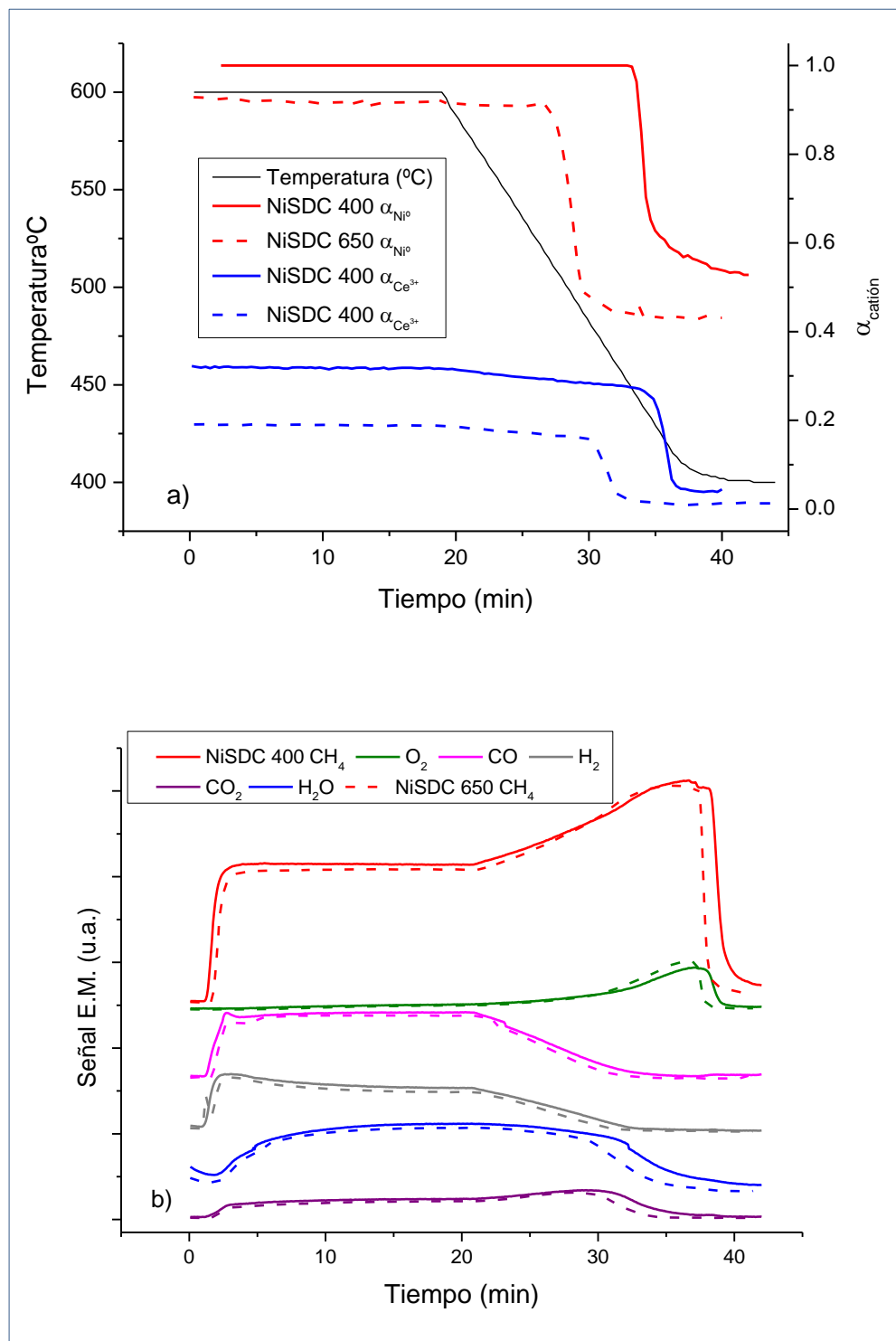


Figura 6.8: a) Fracción de reducción del Ni (rojo) y del Ce (azul) en función del tiempo para las muestras NiSDC 400 (línea llena) y NiSDC 650 (línea punteada) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmósfera 2:1 $\text{CH}_4:\text{O}_2$ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras NiSDC 400 (líneas llenas) y NiSDC 650 (líneas de puntos).

En la Figura 6.9 (a) se presentan las fracciones de Ni⁰ (rojo) y Ce³⁺ (azul) respecto del tiempo de desarrollo del experimento en atmósfera 2:1 CH₄:O₂ y la rampa de temperatura correspondiente para las muestras NiSDC calcinada a 900°C (en línea llena) y a 1100°C (en línea punteada). La Figura 6.9 (b) contiene los datos obtenidos a partir del espectrómetro de masas. En ella se detallan las señales correspondientes a la medición de las especies presentes en el gas de salida del reactor, indicando la ocurrencia de las reacciones de oxidación del metano, para ambas muestras, para NiSDC 900 las señales se representan con líneas llenas mientras que para NiSDC 1100 se representan con líneas de puntos.

A partir de la Figura 6.9 (a) se puede observar que la fracción de Ce³⁺ para ambas muestras permanece prácticamente constante, mientras que el α_{Ni^0} presenta un salto a temperaturas diferentes para cada muestra, como se señala en la Figura 6.5 (b). Este comportamiento distinto entre cada una se ve reflejado en el contenido de los gases a la salida del reactor captados por el espectrómetro de masas y volcado en la Figura 6.9 (b). A partir de esta figura se puede observar que, para ambas muestras y a T=800°C, se detectan las señales de los gases correspondientes al CO y H₂, indicando que se produce la reducción parcial de metano. Al disminuir la temperatura para el experimento con la muestra NiSDC 1100 (línea punteada) se detecta una disminución de las señales de CO y H₂ al decrecer la fracción de Ni⁰ y antes de alcanzar la temperatura mínima se observa un leve aumento en la señal de CO₂ indicando que se podría producir la oxidación total de metano. Para la muestra NiSDC 900, las señales de los productos de reacción muestran que al comenzar el experimento se detectan productos confirmando la ocurrencia tanto de la reacción de oxidación parcial como la de oxidación total. Estas señales decrecen al transcurrir el tiempo, se observa una pendiente más pronunciada al comenzar la rampa de temperatura, alcanzándose valores mínimos antes de lograr la temperatura mínima.

Comparando el contenido de los gases de salida de cada muestra, parecería que la muestra de mayor tamaño de cristalita presenta un mejor comportamiento como catalizador para la reacción de oxidación del metano. Pero a temperatura alta, ambas mediciones muestran que dicha reacción ocurre.

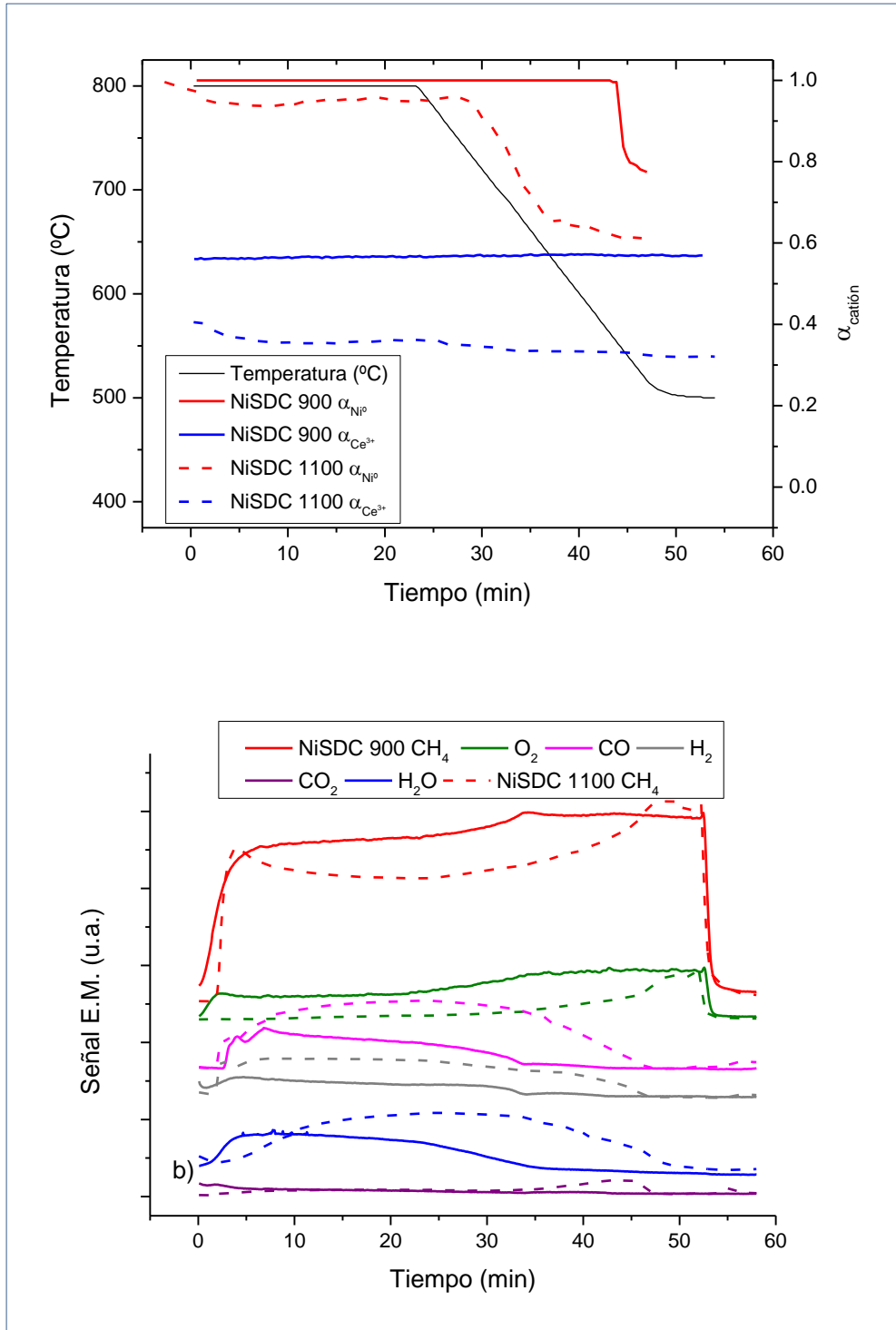
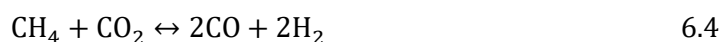


Figura 6.9: a) Fracción de reducción del Ni (rojo) y del Ce (azul) en función del tiempo para las muestras NiSDC 900 (línea llena) y NiSDC 1100 (línea punteada) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmosfera 2:1 $\text{CH}_4:\text{O}_2$ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras NiSDC 900 (líneas llenas) y NiSDC 1100 (líneas de puntos).

A partir de esto, se puede suponer que existen rangos de temperatura en las cuales las reacciones de oxidación total y parcial coexisten, en este caso a 600°C, debajo del cual la oxidación parcial deja de producirse mientras que la oxidación total continúa hasta T=490°C, temperatura a la cual se desactiva el material. La presencia simultánea de monóxido de carbono y de dióxido de carbono en el gas de salida del reactor lleva a pensar que la reacción de oxidación parcial del metano no es la única que se produce. Esto se condice con los resultados obtenidos por Dickin et. al[86], que estudiaron catalizadores de Níquel soportados por distintos óxido y propusieron dos mecanismos de reacción para la oxidación parcial del metano. Por un lado, la oxidación completa del metano dando dióxido de carbono y agua (Ec 6.1), luego estos reaccionarían con el CH₄ de la siguiente manera [87]:



Por otro lado, la pirolisis del CH₄ seguida de la oxidación del carbono superficial a CO y la desorción del H₂[88]. Luego de sus experimentos, llegaron a la conclusión de que el primer mecanismo era el que ocurría bajo las condiciones de sus ensayos.

Chalupka et. al.[89] también estudiaron la oxidación parcial del CH₄ en catalizadores con Níquel y encontraron que existen rangos de temperatura para los cuales prevalece un mecanismo frente al otro. Encontraron que a temperaturas menores a 750°C se favorece la oxidación total de metano, cuyos productos reaccionan con el CH₄ a través de las Ec. 6.3 y 6.4. Y que para temperaturas mayores se favorece la reacción de oxidación parcial directa (Ec 6.2). Dong et. al [90] concuerdan con estos resultados. Ellos estudiaron catalizadores basados en NiO/CeO para oxidación parcial de metano a 800°C y proponen un el mecanismo de reacción observado en la Figura 6.10. El metano es adsorbido en el Ni metálico y luego es disociado dando xH(ads) y una especie carbonada (CH_x, x=0-3), las cuales migran a la interfase Ni-CeO₂ para reaccionar con el oxígeno gaseoso o el que aporta el electrolito, formando CO, H₂O o H₂.

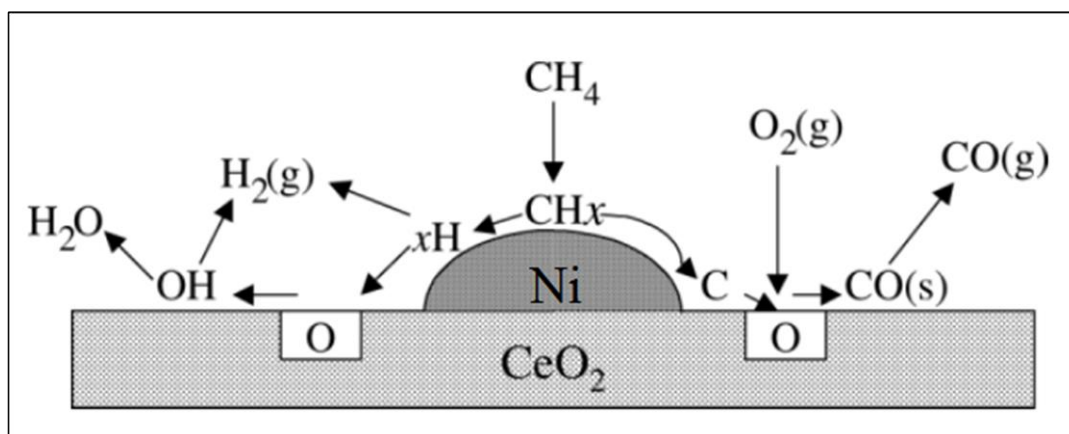


Figura 6.10: Esquema del mecanismo de oxidación parcial de metano sobre catalizadores de Ni/CeO_2 [90].

Estudios realizados sobre catalizadores con Ni completamente y parcialmente reducido, revelan la existencia de sitios activos donde el CH_4 puede adsorberse para crear intermediarios en la reacción de oxidación parcial. Esto fue estudiado por Jin et. al.[91] para catalizadores de $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ reducidos completa y parcialmente antes de iniciar el experimento con metano. Encontraron que la conversión de metano y la selectividad del CO son mucho mayores para los catalizadores completamente reducidos *in situ*.

Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos para los materiales compuestos que contienen Samario e Itrio ya que observamos que a temperaturas constantes se producen las reacciones de oxidación parcial y total simultáneamente indicando que el mecanismo de reacción podría ser como el propuesto por Dong et. al, que existen temperatura por debajo de la cual solo se produce la oxidación total o se reoxida todo el material como observó Chulapka et. al.

6.2.4 Análisis en el borde L3 del Cerio para atmósfera 1:2 $\text{CH}_4:\text{O}_2$

6.2.4.1 Muestras sin impregnar

Como se mencionó en la introducción, se realizaron mediciones de la fracción de reducción del Ce y del Ni en atmósfera de oxidación total del metano, 1:2 $\text{CH}_4:\text{O}_2$ para todas las muestras, así como el análisis de los gases a la salida del reactor. En la Figura 6.11 a) y b) se muestran las evoluciones de las fracciones de reducción del Ce en función del tiempo y la rampa de temperatura utilizada para la muestra SDC 400 (roja) y 650 (verde) (a) y SDC 900 (azul) y SDC 1100 (magenta) (b) durante los ensayos en atmósfera de oxidación total.

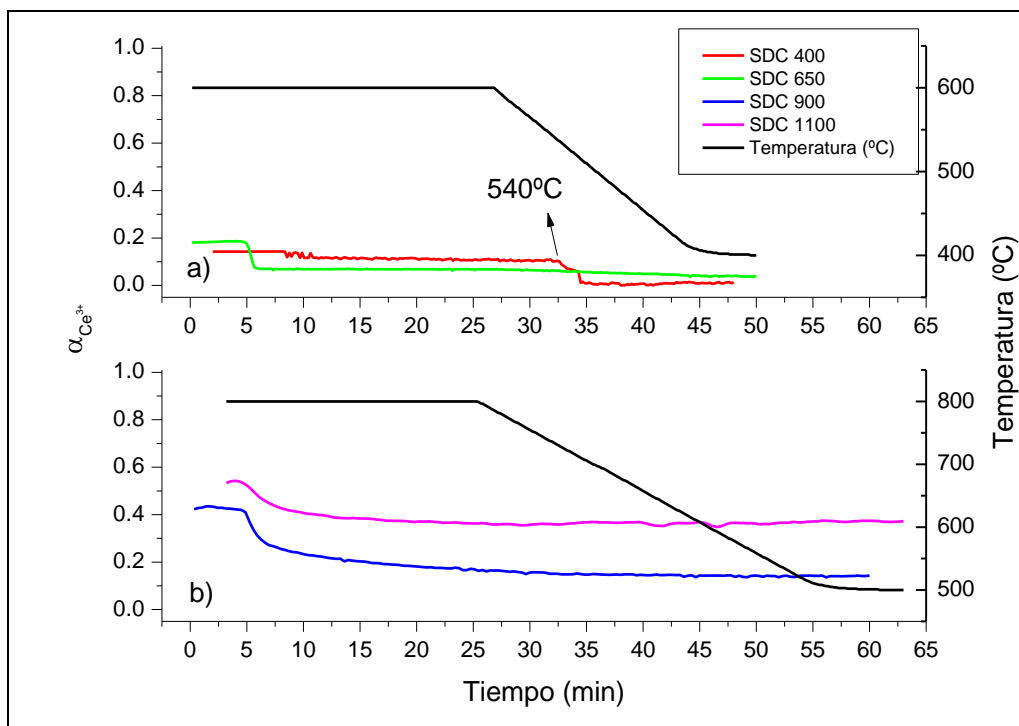


Figura 6.11: Evoluciones de las fracciones de reducción del Ce en función del tiempo y la rampa de temperatura utilizada para la muestra SDC 400 (roja) y 650 (verde) (a) y SDC 900 (azul) y SDC 1100 (magenta) (b) durante los ensayos en atmosfera de oxidación total.

En la Figura 6.11 se puede observar el cambio en la fracción de Ce^{3+} durante los experimentos con mayor contenido de oxígeno. A partir de la Figura 6.11 (a) podemos notar que la muestra calcinada a menor temperatura mantiene su contenido de Ce^{3+} hasta alcanzar los $540^{\circ}C$, mientras que la fracción de Ce^{3+} en la muestra tratada a $650^{\circ}C$ decrece bruscamente pasado los primeros 5 minutos del experimento cuando aún no hubo cambio de temperatura. A partir de la Figura 6.11 (b) se observa que para la muestra SDC 900 el contenido de Ce^{3+} se mantiene constante durante 5 minutos y luego decae a la mitad mostrando un decrecimiento leve pero constante. Para el caso de la muestra con mayor tamaño de cristalita, el valor de $\alpha_{Ce^{3+}}$ disminuye al comenzar el experimento pero luego se mantiene constante con un valor de 0.4 durante el resto del experimento.

6.2.4.2 Muestras impregnadas con Níquel

Repitiendo el análisis para las muestras que contienen Samaria y fueron impregnadas con Níquel, se obtuvieron los valores de $\alpha_{Ce^{3+}}$ en función del tiempo. En la Figura 6.12 se observan la evolución de la fracción de Ce^{3+} para cada una de las muestras, diferenciando cada temperatura de calcinación y, por lo tanto, cada tamaño de cristalita con un color, y agrupando los resultados según la temperatura alcanzada en cada experimento. De esta manera, los cambios en la fracción de Ce^{3+} de las muestras NiSDC 400 y NiSDC 650, que se llevaron a

600°C durante los ensayos, se presentan en la Figura 6.12 (a) y los correspondientes a las muestras NiSDC 900 y NiSDC 1100 se muestran en la Figura 6.12 (b). Las rampas de temperatura se representan con las curvas negras.

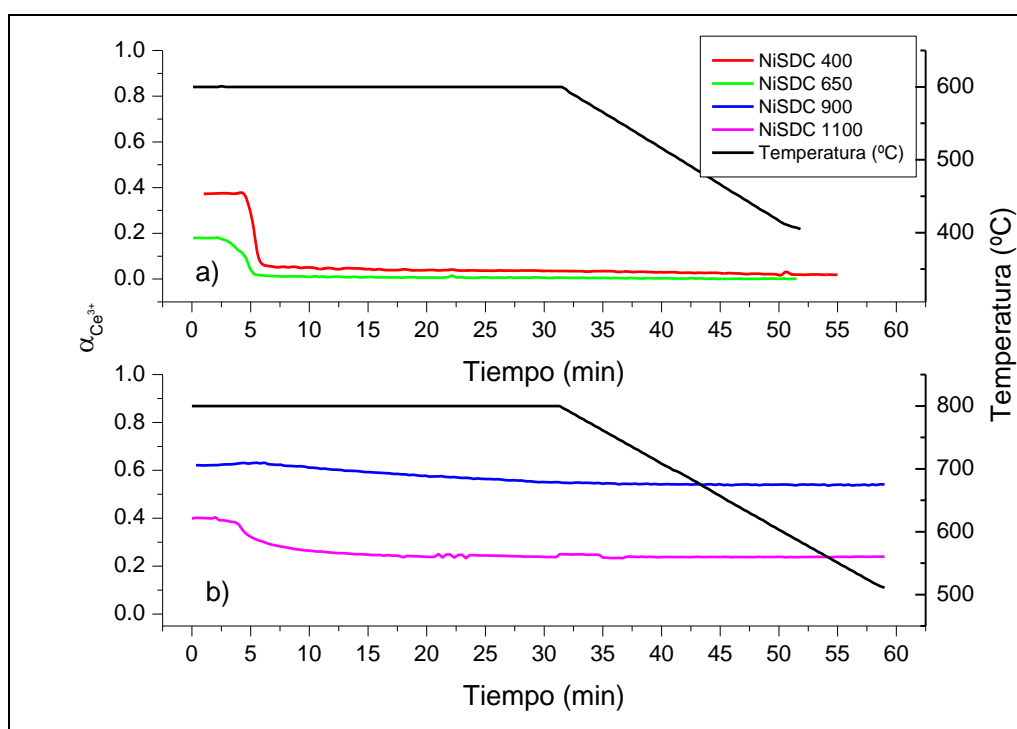


Figura 6.12: Cambios en la fracción de Ce^{3+} de las muestras NiSDC 400 y NiSDC 650, que se llevaron a 600°C durante los ensayos, se presentan en la Figura 6.9 (a) y los correspondientes a las muestras NiSDC 900 y NiSDC 1100 se muestran en la Figura 6.9 (b)

A partir de la Figura 6.12 (a) se puede observar que ambas muestras se desactivan completamente al iniciar el experimento. La presencia de Níquel aumenta el valor de $\alpha_{Ce^{3+}}$ inicial pero no contribuye con la estabilidad del Ce^{3+} presente en el material en una atmosfera con gran cantidad de oxígeno. Para el caso de las muestras de mayor tamaño de cristalita (Figura 6.12 (b)), las fracciones de Ce^{3+} se comportan de manera similar que para las muestras sin Níquel, con las diferencias de que la muestra calcinada a 900°C presenta mayor $\alpha_{Ce^{3+}}$ que la tratada a 1100°C, y que es la de mayor tamaño de cristalita la que sufre una leve caída en la fracción de Ce^{3+} en los primeros 5 minutos del experimento para luego mantener un valor constante. En este caso, la incorporación de Níquel contribuye a estabilizar el Ce^{3+} de la muestra NiSDC 900, pero no el de la muestra NiSDC 1100.

6.2.5 Borde K del Níquel para atmósfera 1:2 CH₄:O₂

En esta sección se analizarán los resultados de los experimentos de absorción de rayos x medidos en el borde K del Níquel para las muestras dopadas con Samaria. En la Figura 6.13 se observan la evolución de la fracción de Ce^{3+} para cada una de las muestras diferenciando cada

sistema con un color, de esta manera la curva roja corresponde a la muestra NiSDC 400 y la verde a NiSDC 650 (Figura 6.11 (a)), la azul es para NiSDC 900 y la magenta para NiSDC 1100 (Figura 6.11 (b)). La evolución de la temperatura con el tiempo se representa a través de las curvas negras.

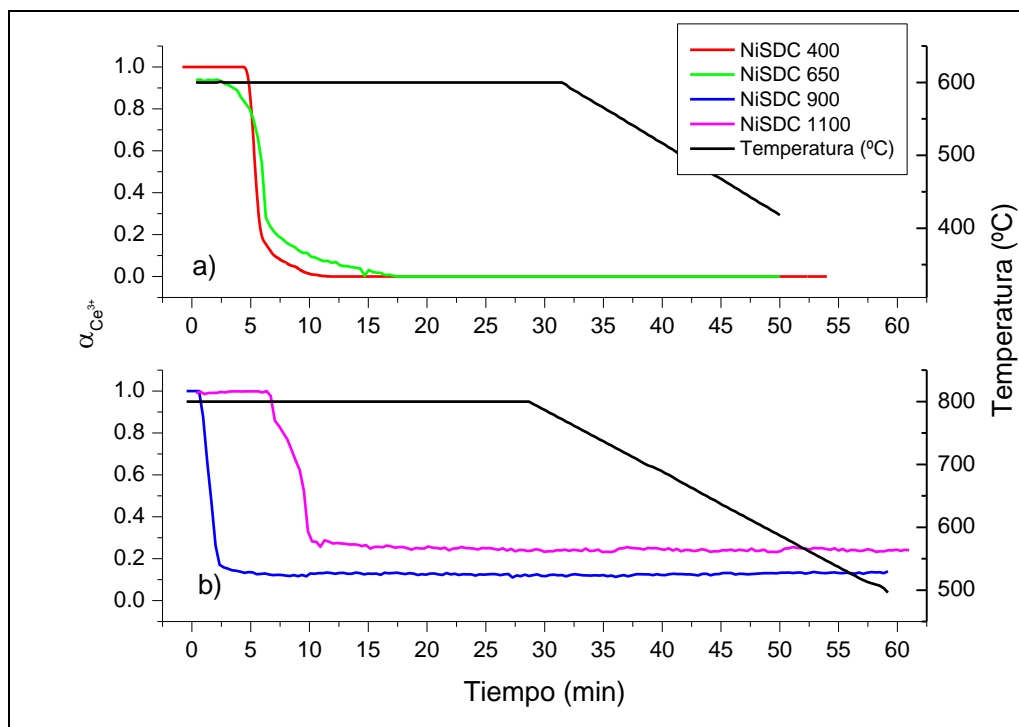


Figura 6.13: Fracción de reducción del Ni (rojo) y del Ce (azul) en función del tiempo y de la temperatura para la muestra NiSDC 400 y 650 (a) y NiSDC 900 y 1100 (b) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmosfera 1:2 CH₄:O₂.

A partir de la Figura 6.13, se puede observar que todas las muestras sufren una caída del contenido de Ni^o mientras la temperatura permanece sin variar. En la Figura 6.5 (a) se comparan las muestras NiSDC 400 y NiSDC 650 que fueron llevadas a 600°C durante este experimento. El comportamiento de estas muestras es muy similar, desactivándose en los primeros 10 minutos. Las muestras de mayor tamaño de cristalita (Figura 6.13 (b)) presentan comportamientos similares pero desfazados en el tiempo, la muestra tratada a 1100°C se desactiva en un tiempo mayor pero esto puede deberse a que los gases se inyectaron en un lapso mayor de tiempo, como veremos en la próxima sección al analizar los datos del espectrómetro de masas.

Estos resultados nos podrían indicar que los materiales propuestos no son buenos catalizadores de la reacción de oxidación total del metano.

6.2.6 Análisis cualitativo de la composición del gas de salida en los ensayos de oxidación total de metano

Como para los experimentos de en atmosfera de oxidación parcial, en el caso de las mediciones en atmosfera 1:2 de $\text{CH}_4:\text{O}_2$, el espectrómetro de masa acoplado a la salida del reactor nos permitió detectar la ocurrencia o no de las reacciones de oxidación y reducción. En esta sección se analizaran cualitativamente la información obtenida por el espectrómetro de masa, que nos permiten corroborar los resultados previos.

En la Figura 6.14 (a) se presentan la evolución de la fracción de Ce^{3+} para las muestras SDC 400 y SDC 650 con las curvas roja y verde, respectivamente, en paralelo con las señales colectadas por el espectrómetro de masa (Figura 6.14 (b)), que permiten conocer cualitativamente la composición de los gases a la salida del reactor. En la Figura 6.14 (b) se muestran las señales de los principales gases involucrados en las reacciones de oxidación parcial y total del metano. Las curvas llenas son las señales correspondientes a la información colectada en los experimentos con la muestra SDC 400, mientras que las líneas punteadas corresponden a los de la muestra SDC 650. Si bien, la evolución de la fracción de Ce^{3+} muestra un comportamiento distinto para los materiales SDC 400 y 650 ya que la caída en el $\alpha_{\text{ce}^{3+}}$ de la muestra SDC 400 se produce al disminuir la temperatura, los datos del espectrómetro de masa estarían indicando que no ocurren las reacciones de oxidación ya que no se detectan cambios en las señales de los gases productos de dichas reacciones. Esto indica que los materiales analizados no funcionan como catalizadores adecuados en atmosfera de oxidación parcial de metano.

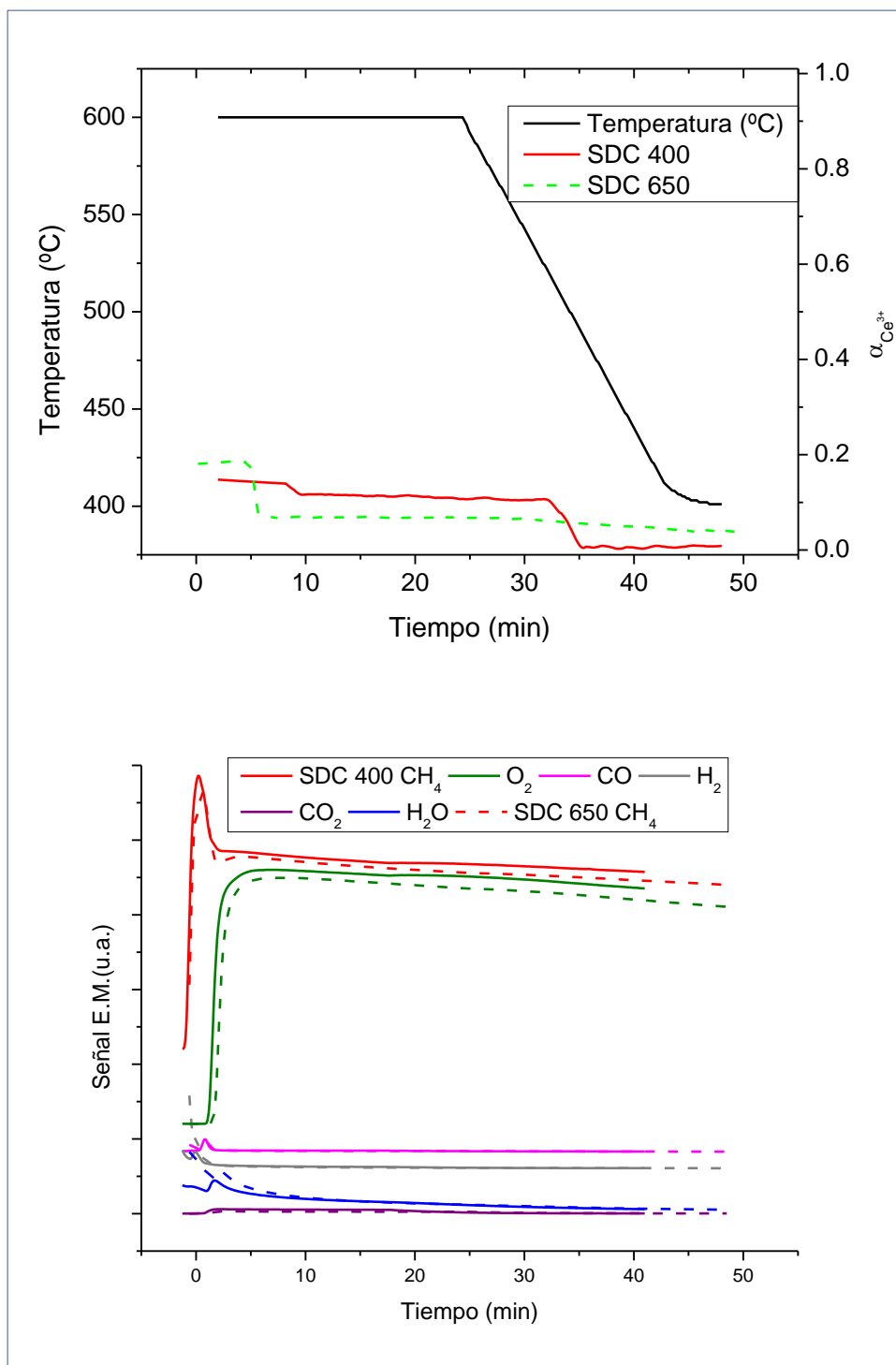


Figura 6.14: a) Fracción de reducción del Ni (rojo) y del Ce (azul) en función del tiempo para las muestras SDC 400 (línea llena) y SDC 650 (línea punteada) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmósfera 1:2 CH₄:O₂ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras NiSDC 400 (líneas llenas) y NiSDC 650 (líneas de puntos).

Repitiendo esta comparación para las muestras dopadas con Samaria y calcinadas a 900°C y 1100°C, obtenemos la Figura 6.15 donde se presentan en paralelo la evolución de la fracción de Ce^{3+} respecto del tiempo junto con la rampa de temperatura (Figura 6.15 (a)) y las señales colectadas por el espectrómetro de masa (Figura 6.15 (b)) respetando la convención de colores utilizada en la Figura 6.14. En este caso, las curvas llenas son las señales correspondientes a la información colectada en los experimentos con la muestra SDC 900, mientras que las líneas punteadas corresponden a los de la muestra SDC 1100. A partir de la Figura 6.15 (a) podríamos esperar que la muestra calcinada a mayor temperatura presente un comportamiento distinto que el de la muestra SDC 900, pero al analizar las señales obtenidas por el espectrómetro de masas observamos que ninguna de las dos muestras se comporta como un buen catalizador para las reacciones de oxidación del metano ya que solo se detecta un aumento en los productos al comienzo del experimento pero pasados los primeros 10 minutos estas señales vuelven a los valores iniciales, indicando la no ocurrencia de las reacciones.

Estos resultados nos demuestran que los materiales basados en Ceria y dopados con Samaria no se comportan como catalizadores para las reacciones de oxidación del metano en una atmósfera 1:2 de $CH_4:O_2$.

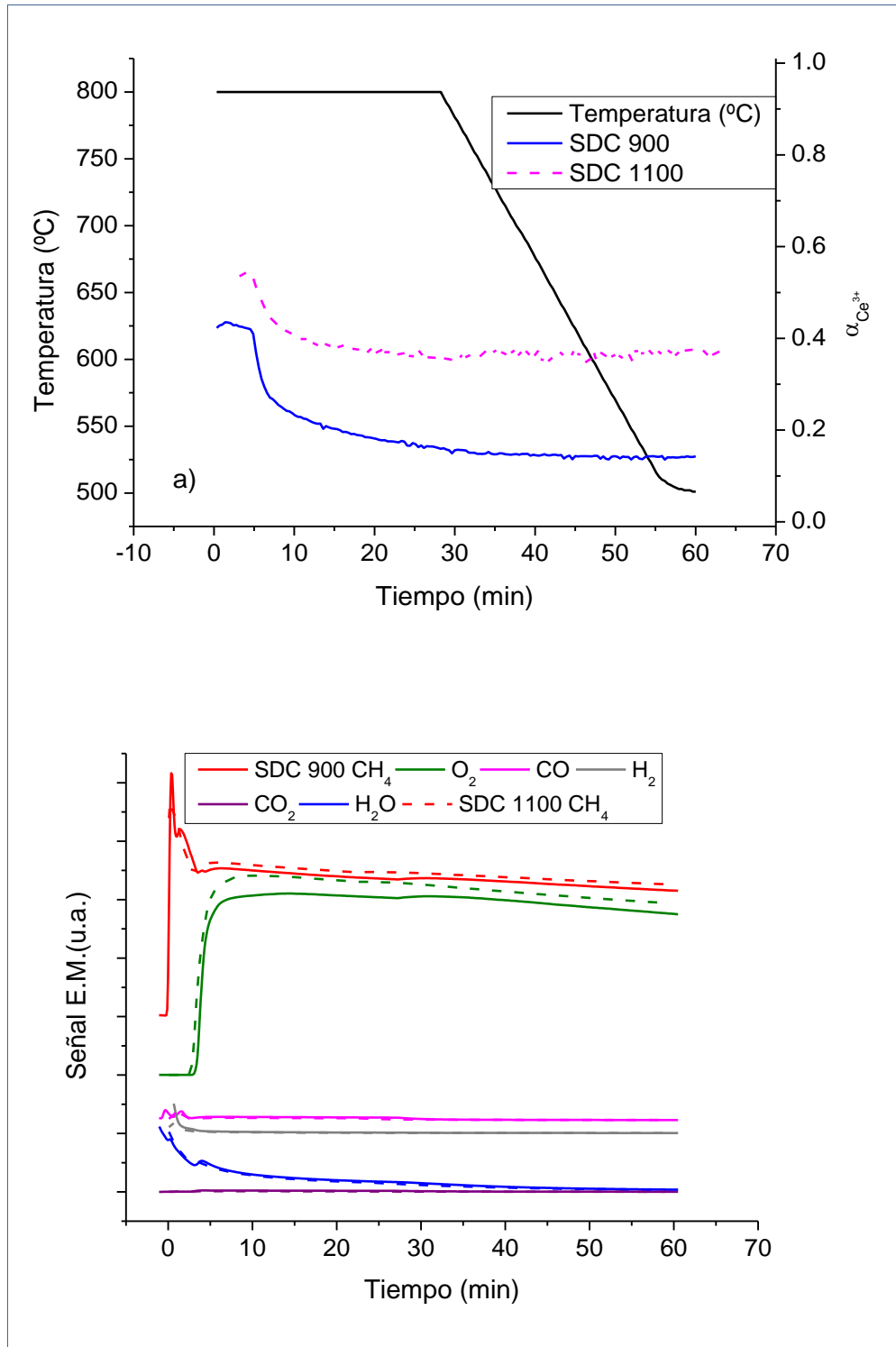


Figura 6.15: a) Fracción de reducción del Ni (rojo) y del Ce (azul) en función del tiempo para las muestras SDC 900 (línea llena) y SDC 1100 (línea punteada) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmósfera 1:2 CH₄:O₂ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras SDC 900 (líneas llenas) y SDC 1100 (líneas de puntos).

En la Figura 6.16 (a) se presentan en el mismo gráfico las fracciones de Ni⁰ (rojo) y Ce³⁺ (azul) respecto del tiempo de desarrollo del experimento en atmósfera 1:2 CH₄:O₂ y la rampa de temperatura correspondiente para la muestra NiSDC calcinada a 400°C (en línea llena) y a 650°C (en línea punteada). A partir de ella se puede observar que los cationes de ambos materiales se reoxidan en los primeros 10 minutos del experimento.

Los datos obtenidos del espectrómetro de masas para dichas muestras durante el experimento de oxidación total se muestran en la Figura 6.16 (b). En ella se detallan las señales correspondientes a la medición de las especies presentes en el gas de salida del reactor para ambas muestras, para NiSDC 400 las señales se representan con líneas llenas, mientras que para NiSDC 650 se representan con líneas de puntos. En la Figura 6.16 (b) se puede observar que luego de incorporarse el CH₄ (rojo) y el O₂ (verde), se incrementan las señales del CO (magenta), H₂ (gris), el CO₂ (púrpura) y H₂O (azul), indicando que hay una mezcla de productos provenientes de la oxidación total y parcial del átomo de carbono que posee la molécula de metano. Pasados los primeros 10 minutos del experimento, las señales de los productos regresan a sus valores iniciales y las de los reactivos se estabilizan en sus valores máximos. Estos cambios en la composición de los gases indican que las reacciones de oxidación no están sucediendo y coinciden con la desactivación de ambos materiales. Estos resultados indican que los materiales NiSDC 400 y NiSDC 650 no son catalizadores adecuados para la oxidación de CH₄ en una atmósfera rica en O₂.

La Figura 6.17 presenta los resultados de las fracciones de catión en función del tiempo obtenidos para las muestras NiSDC 900 y NiSDC 1100 junto con la composición cualitativa del gas de salida del reactor.

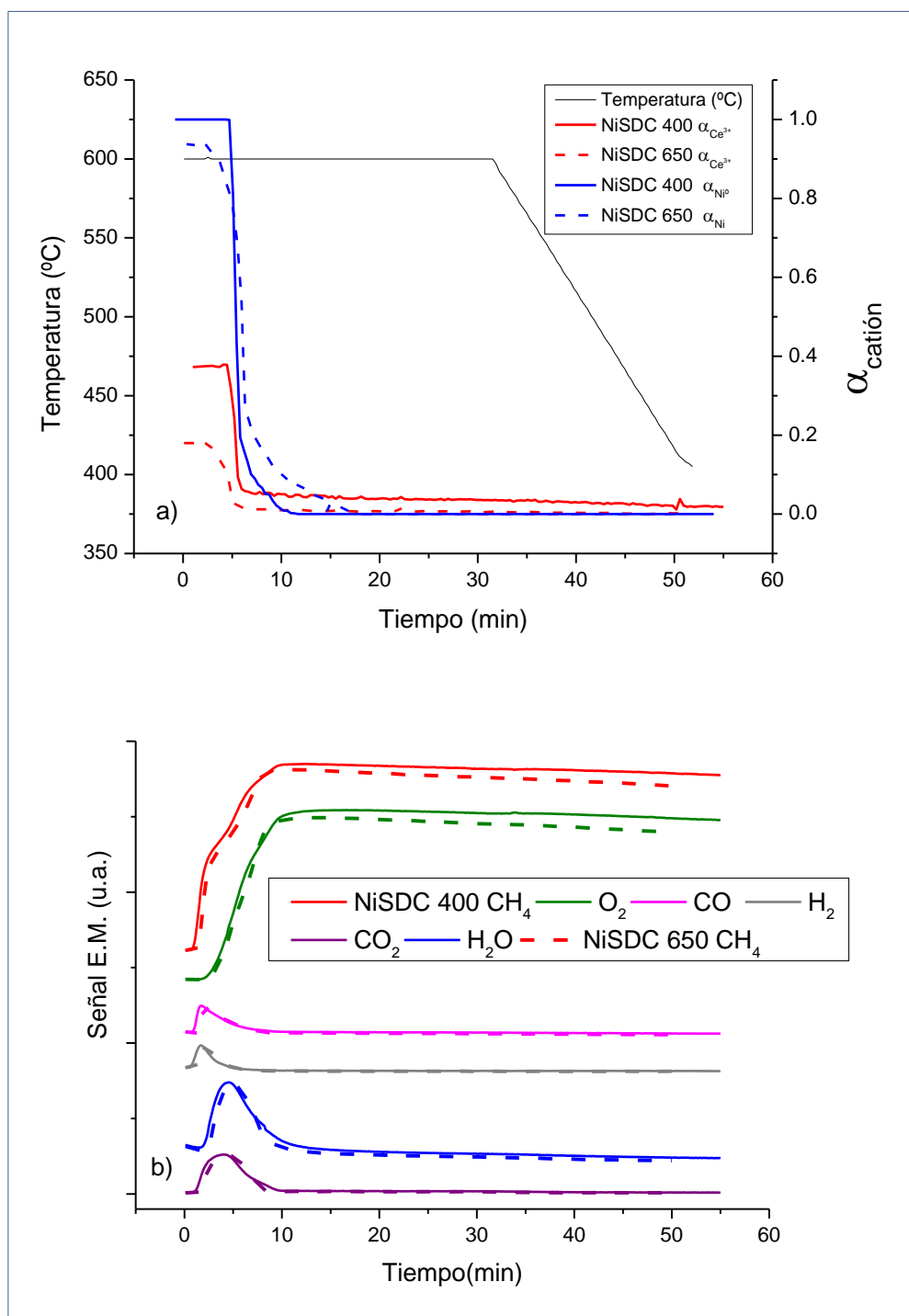


Figura 6.16: a) Fracción de reducción del Ni (rojo) y del Ce (azul) en función del tiempo para las muestras NiSDC 400 (línea llena) y NiSDC 650 (línea punteada) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmosfera 1:2 $\text{CH}_4:\text{O}_2$ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras NiSDC 400 (líneas llenas) y NiSDC 650 (líneas de puntos).

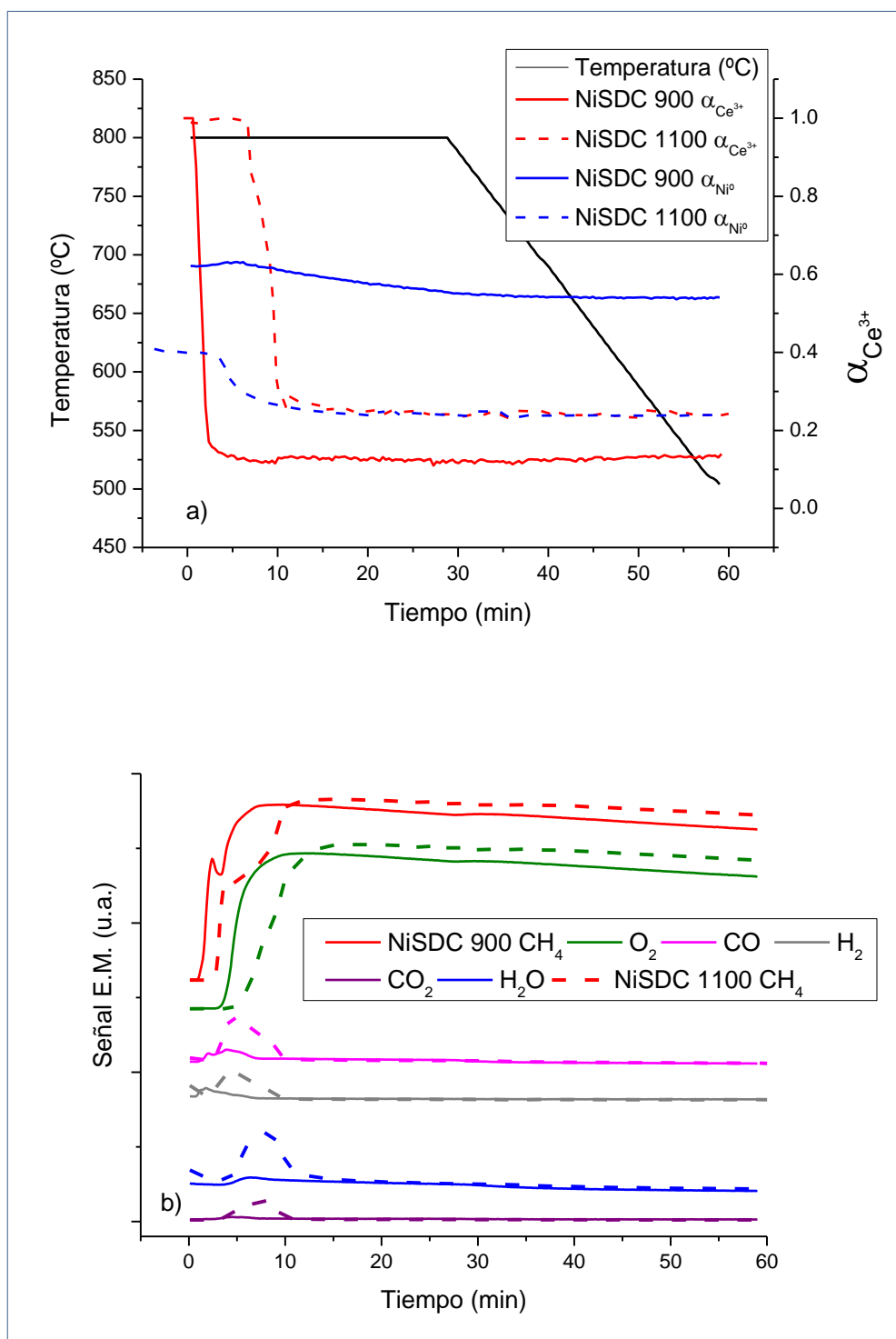


Figura 6.17: a) Fracción de reducción del Ni (rojo) y del Ce (azul) en función del tiempo para las muestras NiSDC 900 (línea llena) y NiSDC 1100 (línea punteada) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmósfera 1:2 CH₄:O₂ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras NiSDC 900 (líneas llenas) y NiSDC 1100 (líneas de puntos).

En la Figura 6.17 (a) se presentan en el mismo gráfico las fracciones de Ni⁰ (rojo) y Ce³⁺ (azul) respecto del tiempo de desarrollo del experimento en atmósfera 1:2 CH₄:O₂ y la rampa de temperatura correspondiente para la muestra NiSDC calcinada a 400°C (en línea llena) y a 650°C (en línea punteada). A partir de ella se puede observar que el Níquel de ambos materiales se reoxida en los primeros 10 minutos del experimento, mientras que el Cerio presenta una disminución al comienzo y luego se estabiliza en $\alpha_{Ni^0} = 0.55$ y $\alpha_{Ni^0} = 0.25$ para las muestras NiSDC 900 y NiSDC 1100 respectivamente.

La Figura 6.17 (b) representa los datos obtenidos del espectrómetro de masas para dichas muestras durante el experimento de oxidación total. En ella se detallan las señales correspondientes a la medición de las especies presentes en el gas de salida del reactor para ambas muestras, para NiSDC 900 las señales se representan con líneas llenas, mientras que para NiSDC 1100 se representan con líneas de puntos. En la Figura 6.17 (b) se puede observar que luego de incorporarse el CH₄ (rojo) y el O₂ (verde), se incrementan las señales del CO (magenta), H₂ (gris), el CO₂ (púrpura) y H₂O (azul), indicando que hay una mezcla de productos provenientes de la oxidación total y parcial del átomo de carbono que posee la molécula de metano. Pasados los primeros 10 minutos del experimento, las señales de los productos regresan a sus valores iniciales y las de los reactivos se estabilizan en sus valores máximos. Estos cambios en la composición de los gases indican que las reacciones de oxidación no están sucediendo, a pesar de que la fracción Ce³⁺ en ambas muestras se mantenga en valores mayores al 0.2. Estos resultados indican que la presencia de Ni⁰ es necesaria para que la reacción de oxidación del CH₄ ocurra. Al desaparecer la fase activa del Níquel, se detiene la reacción.

Esta desactivación del catalizador puede deberse a la presencia de depósitos de grafito en el material, como ha sido reportado en la bibliografía [9]–[11]. Si bien algunos autores proponen métodos de remoción del carbono depositado[12], el principal problema en materiales con Níquel es el mecanismo de formación de grafito, ya que el carbono penetra en el interior del material rico en Níquel[13], produciendo precipitados de grafito y aumentando las presiones en el interior del material, provocando la fractura del mismo, como puede observarse en la Figura 6.18. En esta figura se presenta la foto de la pastilla que contiene NiSDC 900 utilizada para el experimento de absorción de rayos X en atmósfera de oxidación total de metano, 1:2 CH₄:O₂.



Figura 6.18: Fotografía de una pastilla que contiene NiSDC 900 luego del experimento de absorción de rayos X en atmosfera de oxidación total de metano.

Estos resultados indican que los materiales NiSDC 900 y NiSDC 1100 no son catalizadores adecuados para la oxidación de CH_4 en una atmosfera rica en O_2 .

6.2.7 Comparación del comportamiento catalítico al cambiar el dopante

En esta sección se presenta un análisis preliminar del comportamiento las muestras calcinadas a 650°C con sus tres dopantes estudiados en atmosfera en proporciones 2:1 de $\text{CH}_4:\text{O}_2$. En la Figura 6.19 (a) se incluye en el mismo gráfico el cambio en la fracción de Ce^{3+} (línea de puntos) y Ni^0 (línea llena) en función del tiempo, simultáneamente para las muestras NiGDC (en rojo), NiSDC (en verde) y NiYDC (en azul) en paralelo con los datos recolectados por el espectrómetro de masas (b), donde las líneas llenas corresponden a las señales de los gases presente en el experimento con NiGDC, la líneas de puntos (--) y las líneas de puntos y rayas (-.-) corresponden a las señales colectadas para los experimentos con NiSDC y NiYDC respectivamente.

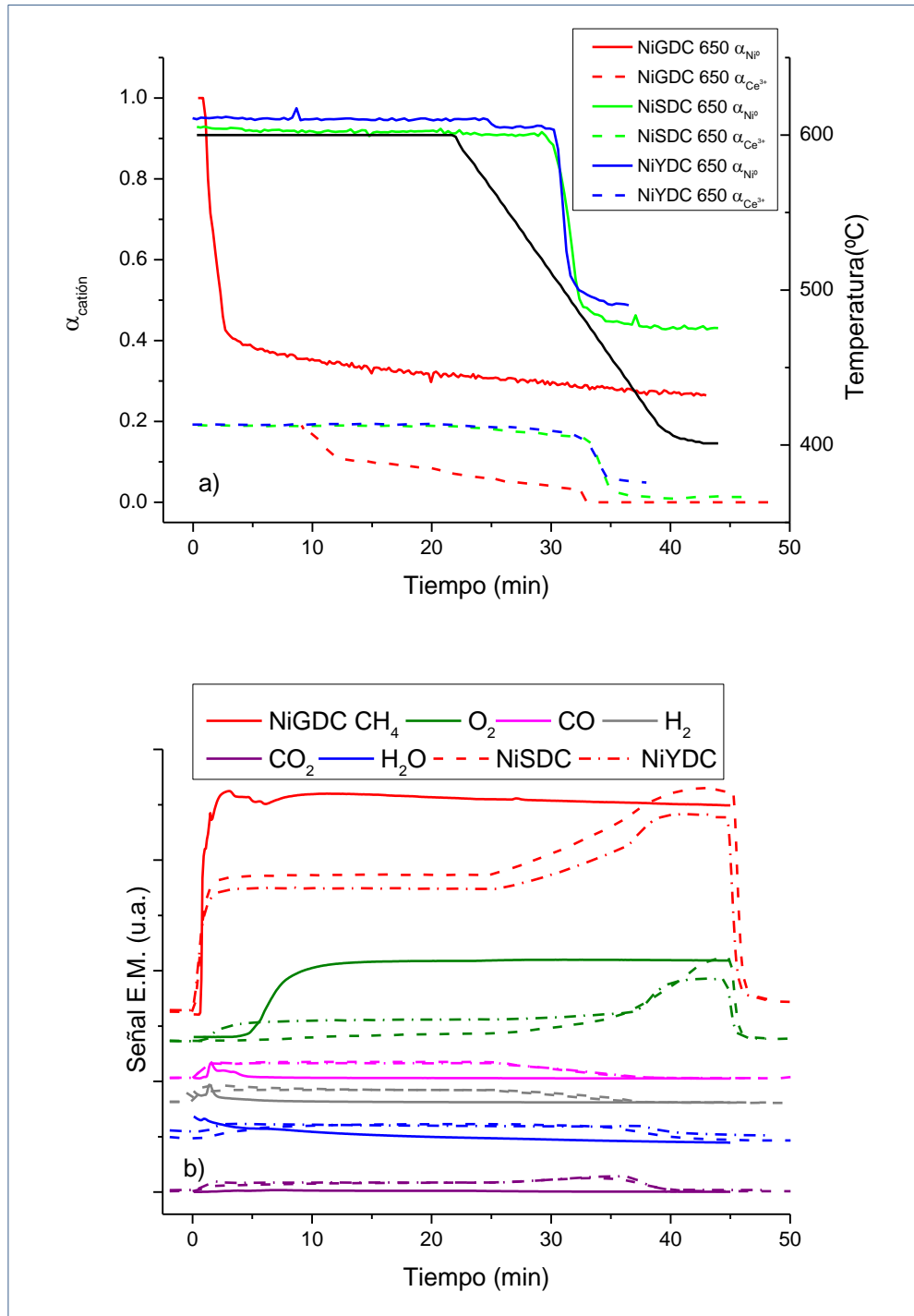


Figura 6.19 a) Fracción de reducción del Ni (línea llena) y del Ce (línea de puntos) en función del tiempo para las muestras NiGDC 650 (roja), NiSDC 650 (verde) y NiYDC 650 (azul) durante los ensayos de absorción de rayos X en atmosfera 1:2 $\text{CH}_4:\text{O}_2$ y de la temperatura en función del tiempo durante estos experimentos. b) Datos de espectrometría de masas obtenidos durante los ensayos para las muestras NiGDC 650 (líneas llenas), NiSDC 650 (líneas de puntos) y NiYDC 650 (líneas de puntos y rayas).

En la Figura 6.19 (a) se puede observar que el cambio en la fracción de Ce^{3+} y Ni^0 para las muestras NiSDC y NiYDC es similar, los cambios en $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ y α_{Ni^0} ocurren a tiempo similares y una vez que se supera la meseta a $T=600^\circ\text{C}$ y la temperatura comienza a bajar, mientras que la muestra NiGDC 650 sufre una reoxidación del Ni presente en ella en los primeros minutos del experimento. La fracción de Ce^{3+} de esta muestra desciende de manera más gradual pero antes de que comience la rampa de descenso de temperatura, su valor se estabiliza en el mínimo. Esto indicaría que el NiGDC 650 se desactiva al estar en contacto con una atmósfera 2:1 $\text{CH}_4:\text{O}_2$. Analizando la información que brinda el espectrómetro de masas acoplado al reactor para los experimentos con las diferentes muestras (Figura 6.19 (b)), se observa que las señales correspondientes a los ensayos con NiSDC 650 y NiYDC 650 son muy similares, mostrando que se produjeron las reacciones de oxidación de metano, favoreciéndose la formación de CO y H_2 mientras la temperatura se mantuvo constante y, al descender esta, se detecta un aumento en las señales de los productos de la oxidación total. La presencia de los productos de reacción de observa hasta el momento que coincide con la caída en la fracción de Ni^0 . Para el caso de las señales correspondientes a la muestra NiGDC 650 (líneas llenas de la Figura 6.19 (b)), se observa una leve actividad al comienzo del experimento pero al finalizar el agregado de O_2 , las señales de los gases de alimentación toman sus valores máximos y las correspondientes a los productos de reacción vuelven a los valores iniciales indicando que las reacciones no se producen.

Este comportamiento diferenciado entre las muestras dopadas con Samaria e Itria, respecto a la que contiene Gadolinia es muy llamativo e interesante y abre las puertas para que se estudie con más detenimiento el efecto del dopante en el comportamiento del material en atmósfera de oxidación parcial. Este es un resultado preliminar y sería necesario estudios complementarios, como análisis por cromatografía gaseosa u otro ensayo catalítico para comprender los resultados obtenidos por DXAS.

6.3 Comentarios finales y conclusiones del capítulo

- Las mediciones realizadas utilizando la técnica de absorción de rayos X *in situ* permitió realizar un seguimiento de las especies en estudio durante los experimentos a distintas atmósferas, brindando información muy valiosa e interesante sobre el comportamiento de los materiales de estudio bajo esas condiciones.
- Los ensayos en atmósfera donde se favorece la oxidación parcial del metano evidencian que en las muestras que contienen Níquel, el Cerio se reoxida más lento que en las muestras que no tienen metal, indicando que existe un efecto estabilizador de Ce^{3+} por la incorporación de Níquel.

- Al analizarse la evolución del $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ agrupando las muestras que contienen Níquel según la temperatura a las que fueron sometidas durante el experimento, se observa que las de menor tamaño se comportan como mejores catalizadores, esta son NiSDC 400 y NiSDC 900, ya que sus $\alpha_{\text{Ce}^{3+}}$ iniciales son mayores y la reoxidación del Ce^{3+} ocurre a temperatura menor.
- El análisis realizado en el borde del Níquel, muestra que los materiales que se reoxidan a menor temperatura son el NiSDC 400 y el NiSDC 900, como sucedía en el borde del Cerio. Esto indica que el tamaño de cristalita afecta el desempeño de los catalizadores y que un menor tamaño de cristalita mejora el comportamiento del catalizador, en atmósfera 2:1 $\text{CH}_4:\text{O}_2$.
- Cabe destacar que a temperatura constante, las muestras que contienen Níquel, mantienen sus fracciones de Ce^{3+} y Ni^0 constantes, indicando que las cuatro muestras son adecuadas como catalizadores en atmósfera de oxidación parcial.
- El espectrómetro de masas acoplado al reactor brinda información cualitativa de las especies presentes en el gas de salida del reactor, permitiendo reconocer la ocurrencia o no de las reacciones de oxidación del metano. A partir de esta información en los ensayos en atmósfera 2:1 $\text{CH}_4:\text{O}_2$, se comprobó que para las muestras de menor tamaño de cristalita (NiSDC 400 y NiSDC 650) mientras la temperatura se mantuvo en 600°C , ocurren tanto la reacción de oxidación parcial como la de oxidación total, ya que se detectan los productos de ambas reacciones. Al disminuir la temperatura, se favorece la reacción de oxidación total y, a partir de la temperatura en la que se detecta la reoxidación de las especies Ce^{3+} y Ni^0 , dejan de detectarse productos de reacción.
- El mecanismo de oxidación del metano no es claro, pero por la información que aporta el espectrómetro de masas, podemos concluir que depende de la temperatura de trabajo, ya que se favorece la producción de CO a alta temperatura y de CO_2 al disminuirla.
- Analizando lo que sucede con los materiales en atmósfera de proporción 1:2 $\text{CH}_4:\text{O}_2$, observamos que en los materiales calcinados a menor temperatura tanto el Ce^{3+} como el Ni^0 se reoxidan al comenzar los experimentos a $T= 600^\circ\text{C}$. A partir de los datos recolectados por el espectrometro de masa, se detecta que existen productos de las reacciones de oxidación parcial y total, pero estos desaparecen al desactivarse el material.
- Para el caso de las muestras de mayor tamaño de cristalita, se observa que en un atmósfera de proporción 1:2 $\text{CH}_4:\text{O}_2$, el contenido de Ce^{3+} disminuye en ambas muestras pero se estabiliza en valores mayores a 0.2. Mientras que la fracción de Ni^0 sufre una caída brusca para ambas muestras en los primeros 10 minutos de experimento. Analizando los datos del espectrometro de masa, se observa que, mientras el α_{Ni} es

mayor a 0.3, se detectan la presencia de CO y CO₂ a la salida del reactor, es decir, se produce la oxidación de metano. Pero al estabilizarse el valor de α_{Ni} , el valor de los productos de reacción disminuye, manteniendo valores similares a los iniciales, es decir, el CH₄ no se oxida. Con esto concluimos que la desactivación del catalizador podría deberse a que al reoxidarse el Níquel se pierden sitios activos donde el metano formaría intermediarios para las reacciones de oxidación.

- Una de las razones por las cuales se perderían estos sitios activos podría ser que, en atmosfera de oxidación total, se forman depósitos de carbono, provocando un deterioro en el material.

7. Respuesta Electrocatalítica en Hidrógeno

Para evaluar la performance de los materiales propuestos como ánodos de IT-SOFCs, se decidió realizar estudios en celdas simétricas con atmósfera de hidrógeno mediante la técnica de espectroscopia de impedancia. Estos ensayos se realizaron para las muestras que contienen Samario impregnadas con Níquel, NiSDC, variando la temperatura de medición y la proporción de Hidrógeno. En esta sección se presentan los resultados preliminares más relevantes y el análisis de los mismos, sentando las bases para realizar un estudio más detallado en el futuro.

7.1 Preparación del electrolito y del electrodo

Los parámetros utilizados para la preparación del electrolito y el electrodo se seleccionaron basándose en trabajos previos del grupo [67],[13]. Las pastillas de electrolito utilizadas se obtuvieron a partir del prensado del polvo comercial de GDC y luego se sinterizaron a 1450°C. La presión empleada fue de aproximadamente 1,5 Ton/cm² y el diámetro de la matriz utilizada para el prensado fue de 16mm. La temperatura del tratamiento térmico fue incrementada gradualmente, con una tasa de 4°C/min la temperatura final se mantuvo por 4 hs a 1450°C. Para mejorar el contacto entre el electrolito y el electrodo, se colocó una capa del material del electrolito antes de la del material de estudio, mezclando material del electrolito con un solvente, colocando una película gruesa de este material y realizando un tratamiento térmico para garantizar su correcta adhesión que consistió en aumentar la temperatura hasta 1000°C con una tasa de 4°/min y mantener durante dos horas la temperatura.

Los ánodos se depositaron mediante la técnica de película gruesa a partir de polvos de NiSDC 400 mezclados con un solvente apropiado (decoflux) para obtener una pintura, con cantidades iguales de muestra y Decoflux en masa. Ésta fue depositada con un pincel en las pastillas de electrolito sinterizadas y se controló el área de deposición a fin de controlar el área.

Se ensayaron diversas temperaturas de fijado del electrodo al electrolito a fin de encontrar un límite de adherencia que garantice un buen contacto entre el material del ánodo y el electrolito y permita controlar el tamaño de cristalita del material de manera de analizar su efecto en las propiedades electroquímicas del ánodo. Se comenzó el análisis a 900°C, evaluando la adhesión mecánicamente. Se comprobó que 1050°C es la menor temperatura a la cual el electrodo se fija al electrolito ya que no se detectó desprendimiento de material. A partir de esto, se prepararon muestras a una mayor temperatura, 1200°C, para evaluar la influencia de la temperatura de fijado, y el consiguiente aumento del tamaño de cristalita, en el comportamiento

del material. Se depositaron los ánodos sobre ambas caras del electrolito y fueron fijados en horno en aire estático, un grupo de muestras a 1050°C y otro a 1200° durante dos horas, siguiendo el procedimiento utilizado previamente por el grupo [13], [67]. Una vez fijados los electrodos, se depositó una capa de pintura de Plata metálica a fin de actuar como colector de corriente, realizándole un tratamiento térmico para asegurar su fijado en todos los casos, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta llegar a 700°C. De esta manera se obtuvieron las celdas simétricas (ánodo/electrolito/ánodo) que se utilizaron en las mediciones de EIS.

7.2 Diseño experimental

Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Óxidos Multifuncionales del Centro Atómico Constituyentes. En la Figura 1 a) se observa una foto de la celda de medición utilizada para los ensayos de espectroscopia de impedancia, donde pueden identificarse la entrada (manguera azul) y la salida (manguera blanca) de los gases, los contactos de salida hacia el equipo de medición, el cabezal donde se coloca la muestra, la ampolla de cuarzo y el horno.

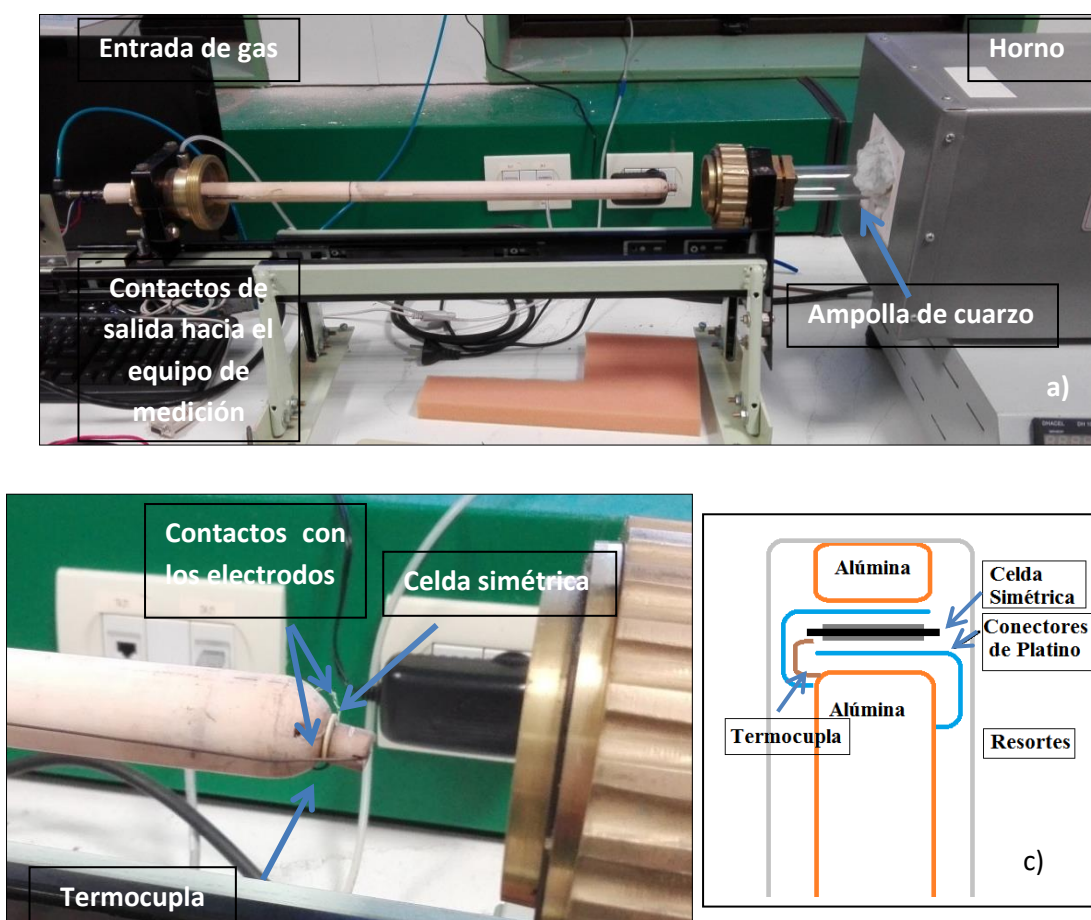


Figura 7.1: a) Equipo de Espectroscopia de impedancia. b) Ampliación del cabezal donde se coloca la celda simétrica con el material de estudio. c) Esquema de la celda de medición.

En la Figura 7.1 b) se presenta la ampliación del cabezal donde se coloca la muestra. Utilizando un sistema de resorte y un cilindro de alúmina se sostiene la celda simétrica cuidando que el contacto entre los electrodos y el alambre de platino sea el correcto, que no exista cortocircuito entre ellos ni con la termocupla, como se esquematiza en la Figura 7.1 c). A través de ellos se aplica un estímulo eléctrico y se observa la respuesta del electrodo.

Las mediciones de impedancia se realizaron a temperaturas fijas que varían desde los 700°C a los 550°C, dando el tiempo suficiente al sistema para que se establezca a dicha temperatura, aproximadamente una hora. Las mediciones se realizaron en caudal fijo de gas. El caudal de trabajo se seleccionó comparando el comportamiento de la muestra para dos flujos distintos, 70 ml/min y 100ml/min. A partir de esas pruebas, se realizaron mediciones con mezclas de gases con distintas proporciones de gas Noxal (10% H₂ en Ar) y Ar, manteniendo el caudal fijo en 100 ml/min.

Para cada uno de los ensayos de EIS se utilizó una tensión alterna de 20mV en equilibrio (0V de continua) y el barrido de frecuencias desde 0,01Hz hasta 300KHz. En cada medición se colectó el espectro de impedancia y luego se calculó la resistencia de polarización del electrodo.

7.3 Resultados preliminares y discusión

7.3.1 Selección del caudal de trabajo

Para seleccionar el caudal de trabajo, se midieron los espectros de impedancia para dos flujos distintos a cinco temperaturas diferentes. En la Figura 7.2 se presentan las componentes imaginaria vs real de la impedancia, conocido como Diagrama de Nyquist, correspondientes a las mediciones realizadas a 580°C para la muestra NiSDC 400. El recuadro a) corresponde a la medida con un flujo de trabajo de 70 ml/min de Noxal y el b) con un flujo de 100 ml/min de la misma mezcla. Cada punto del gráfico corresponde a una frecuencia.

A partir de la Figura 7.2, se puede observar que ambos espectros presentan al menos tres arcos en las frecuencias de estudio a esta temperatura. Cada arco representa un proceso electroquímico que puede representarse con distintos elementos de circuito que simulan ese comportamiento. Los arcos correspondientes a altas (mayores que 6x10Hz, proceso I) e intermedias (entre 6x10 y 5x10⁻¹Hz, proceso II) frecuencias pueden observarse completos, mientras que el correspondiente a bajas frecuencias (menores a 5x10⁻¹Hz, proceso III) queda fuera del rango de frecuencias accesible. Esto se evidencia en que los datos no vuelven a intersectar el eje real. Utilizando los tres arcos observados se obtuvo la resistencia a la polarización (R_p) de los tres procesos en serie, definida como la diferencia entre los valores de Z_{real} donde el espectro corta al eje x a altas y muy bajas frecuencias, como se mencionó en la sección 2.8.1 del Capítulo 2. Se debe aclarar que la determinación de la resistencia a la

polarización se dificultó debido a que no se contaba con el valor de Z_{real} donde el arco del proceso III corta el eje x. Suponiendo que no existen más procesos que estos tres observados y que cada proceso puede asociarse a un circuito equivalente RC en paralelo, podemos ajustar el espectro de impedancia y obtener el valor de R_p .

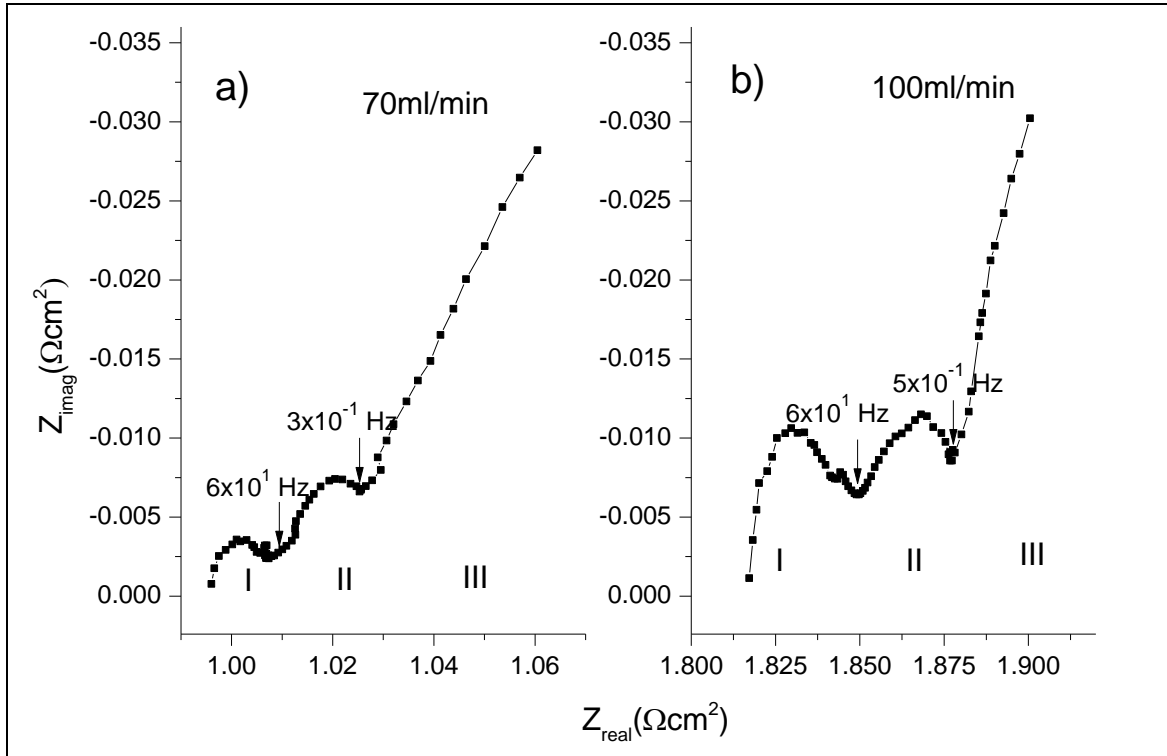


Figura 7.2: Espectros de impedancia obtenidos a 580°C en atmósfera 10% mol H₂ de ánodos de NiSDC 400, con caudal de 70ml/min (izquierda) y 100ml/min (derecha).

Utilizando este criterio, se determinaron los valores de R_p para cada medición y, con la ec. 2.17 mencionada en el capítulo 2, se calculó el valor de la Resistencia de Polarización Específica (ASR) para cada temperatura y cada muestra. Estos se plasman en la Figura 7.3 en función de $1000/T(K)$.

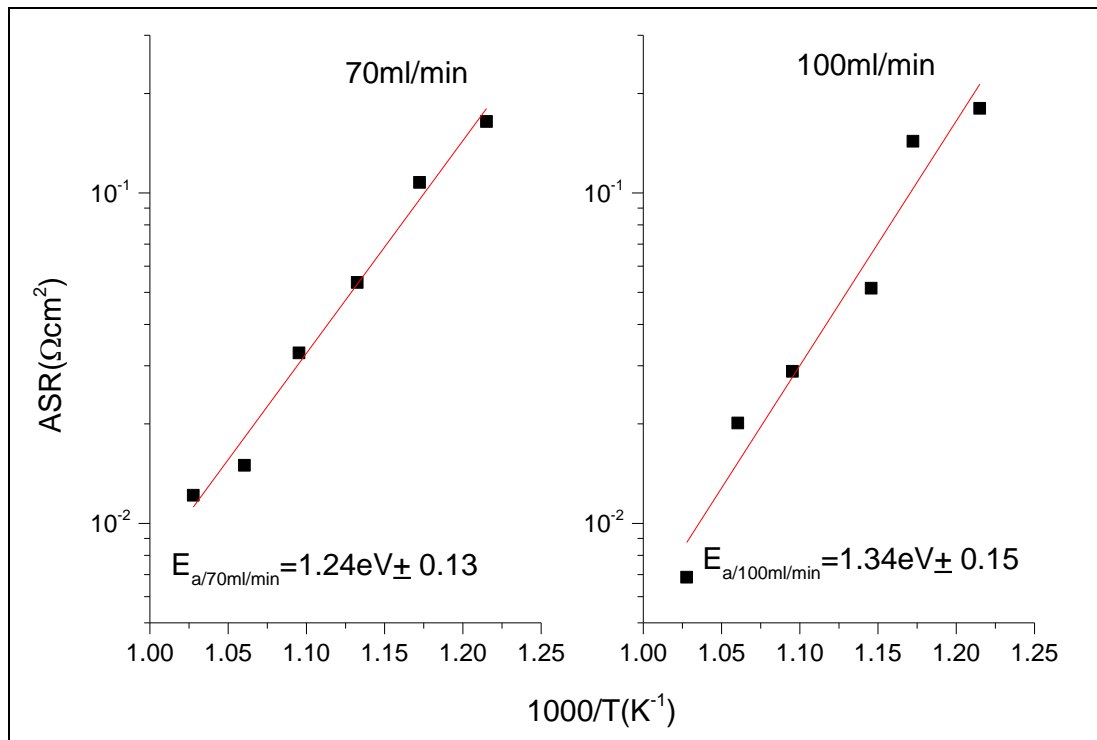


Figura 7.3: ASR en función de $1000/T$ en atmósfera de 10% H_2 para dos caudales y la recta de ajuste (rojo).

A partir de la Figura 7.3, se puede observar que la muestra se comporta de manera similar independientemente del caudal utilizado, tomando valores de ARS menores que $0.3\Omega.cm^2$, lo que corresponde al límite de los valores recomendados para el buen desempeño de electrodo[92]. A pesar de que la Energía de activación calculada para los experimentos con 70 ml/min de flujo es menor que para el flujo mayor, esta diferencia se encuentra dentro del error de la medición. Se decidió continuar las mediciones de impedancias variando el contenido de hidrógeno, utilizando un caudal total de 100 ml/min, ya que el arco de baja frecuencia se ve mejor definido.

7.3.2 Variación de la proporción de H_2

7.3.2.1 Electrodo fijado a 1050°C

Utilizando el caudal de 100ml/min, se procedió a cambiar la concentración de H_2 del gas de alimentación para analizar el efecto que este tiene sobre el comportamiento del material del ánodo. En la Figura 7.4 se presentan los espectros de impedancia para la muestra NiSDC 400 medidos a 600°C para cuatro atmosferas distintas, que varían de 0.1% v/v a 5%v/v de H_2 , en el mismo gráfico. Esta imagen permite notar que al aumentar la cantidad de H_2 , los espectros de impedancia se desplazan a valores menores, tanto para la componente real de Z como para la imaginaria. El aspecto general de los espectros es similar, ya que se observan los tres arcos mencionados anteriormente, pero se encogen al aumentar el % de H_2 . Para analizar con más

detalle dichos espectros, se los separó con el fin de utilizar una escala más apropiada para cada uno, Figura 7.5. En ella se puede apreciar los tres arcos diferenciables en el rango de frecuencias medidos. El proceso dominante es el de baja frecuencia, correspondiente al arco III.

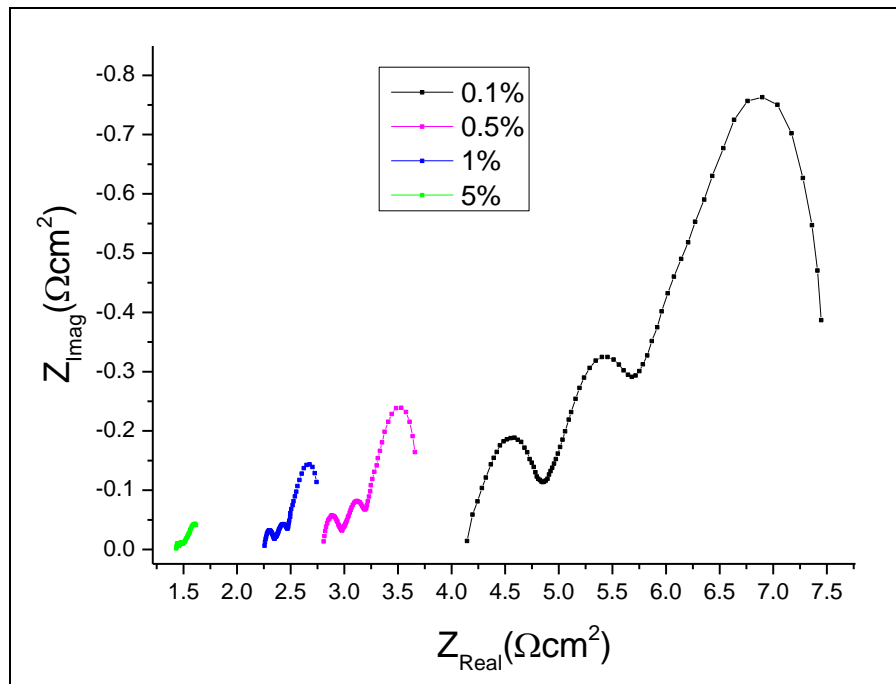


Figura 7.4: Espectros de impedancia para la muestra NiSDC 400 medidos a 600°C para proporciones de H_2 entre 0.1% v/v y 5% v/v.

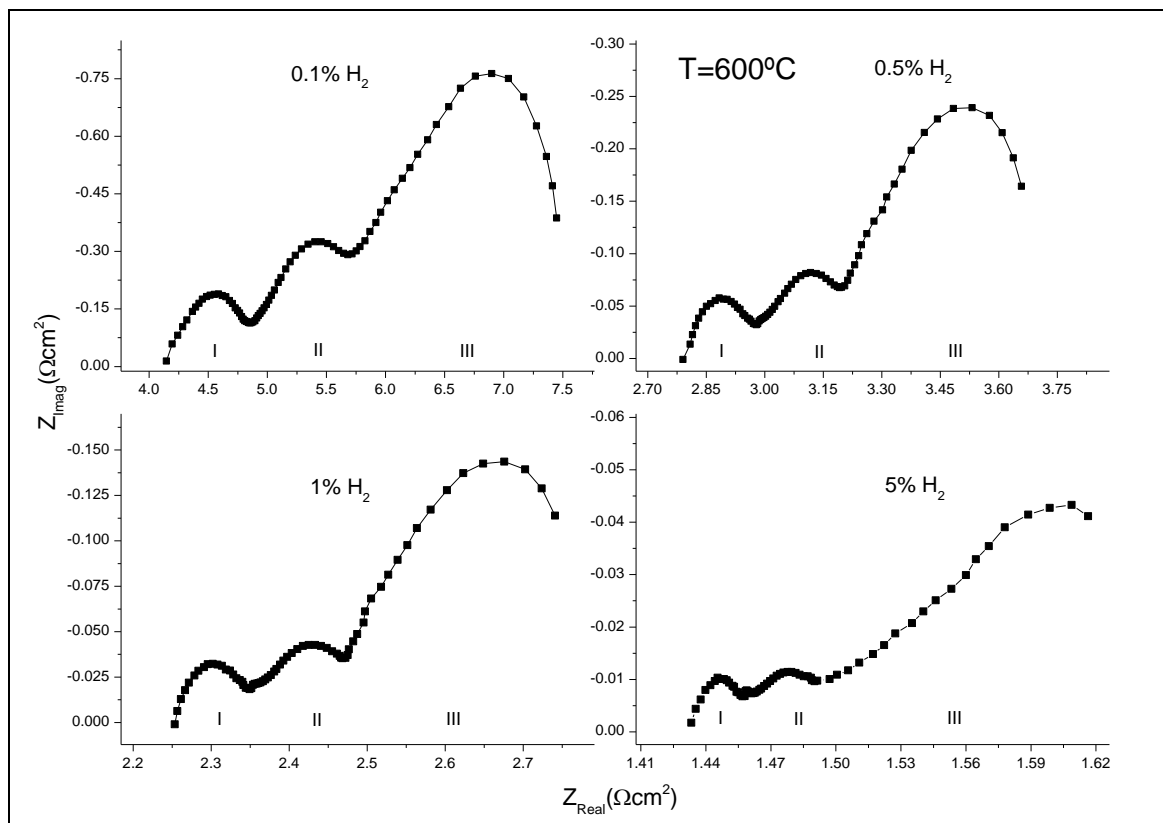


Figura 7.5: Espectros de impedancia medidos a $T=600^{\circ}\text{C}$ para la muestra Ni/SDC 400 para gases con distintos contenidos de H_2 .

En la Figura 7.6 se presentan los espectros de impedancia para la misma muestra, medidos a 700°C para distintas concentraciones de entrada. En todos los casos, al igual que en las mediciones a 600°C , el arco a bajas frecuencias (arco III) es el más importante indicando que el proceso asociado a él es el dominante. Por otro lado, para las mediciones realizadas con 1% H_2 , por ejemplo, se puede observar una disminución significativa en el arco I respecto a este mismo en la Figura 7.5, indicando que el proceso que gobierna en ese rango de frecuencias es más sensible al cambio de temperaturas que el resto.

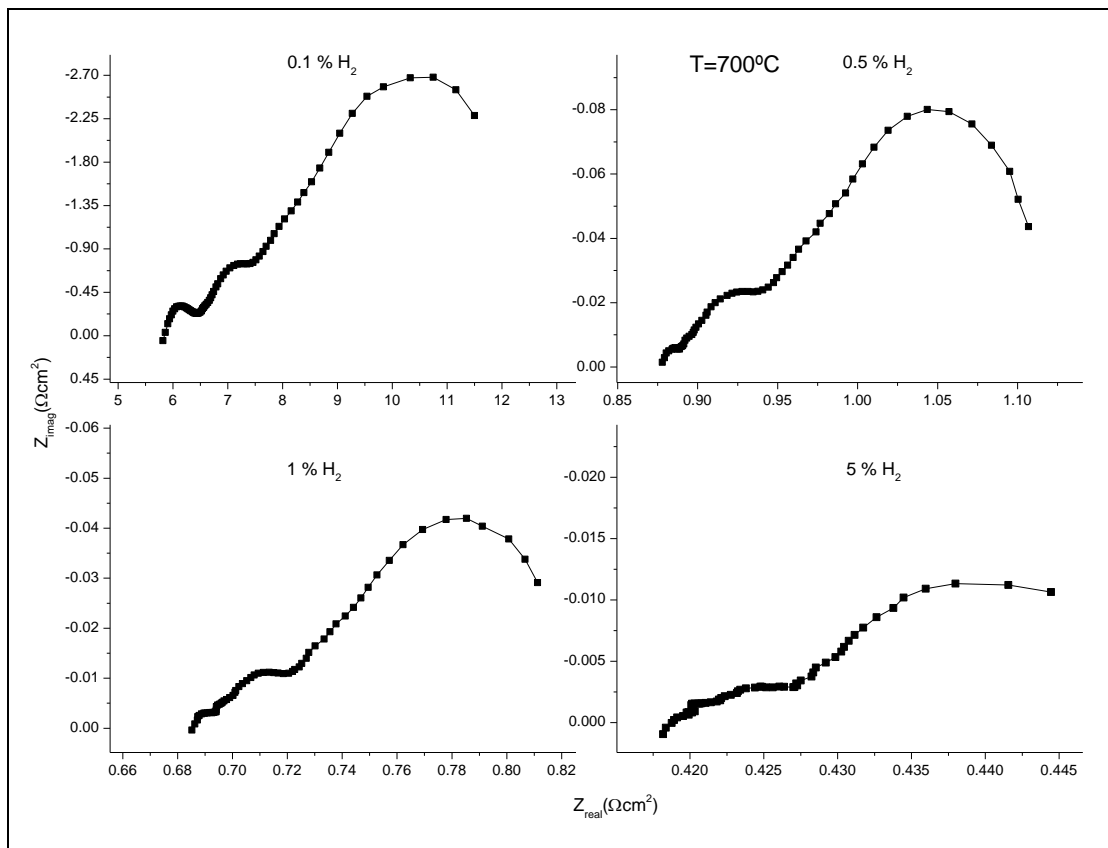


Figura 7.6: Espectros de impedancia medidos a distintas concentraciones de H_2 a 700°C para electrodos con temperatura de fijado a 1050°C .

Una vez obtenidos los espectros de impedancia, se procedió al análisis mediante circuitos equivalentes mencionado en la sección 2.8.1 del Capítulo 2. Se modelarán las curvas de impedancia utilizando los elementos de los circuitos eléctricos. Para ello se utilizó un programa especialmente diseñado soportado por el software MatlabTM y los valores iniciales de iteración fueron obtenidos a partir del software ZViewTM.

Se analizó la bibliografía para definir cuál es el circuito equivalente más adecuado a nuestros espectros. Zimicz et al[67] estudiaron electrodos de materiales compuestos de

Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ y Ni/SDC variando el porcentaje de Ni, utilizando como electrolito SDC comercial. Propusieron dos circuitos posibles que consisten en una resistencia (R_s), en serie con un paralelo entre una resistencia (R₁) y un elemento de fase constante (CPE) que se debe a la reacción de oxidación del H₂ en la interfase electrodo/H₂. Estos están en serie con un Warburg o un Gerischer asociados a la difusión de iones O²⁻, y a un proceso de difusión acoplado con la ocurrencia de una reacción química, respectivamente. Los autores concluyeron que los mejores resultados del modelado de los procesos dentro del ánodo se obtuvieron con el circuito con el elemento Gerischer.

Sousa et al. [93] analizaron electroquímicamente al sistema de óxido de cerio dopado con gadolinio impregnado con cobre en atmosfera reductora con Hidrogeno y con biogás. Para el ajuste de los espectros utilizaron un circuito que básicamente consta de una R_s para el electrolito, en serie con dos resistencias (R₂ y R₃) en paralelo con elementos de fase constante (CPE₂ y CPE₃). Los arcos de alta y baja frecuencia (atribuidos a (R-CPE)₂ y (R-CPE)₃) se asocian con la transferencia de carga y los procesos de difusión, respectivamente.

Por su parte, Primdahl et al. [94][95] estudiaron electrodos de zirconia estabilizada con itria y níquel mediante espectroscopia de impedancia. Identificaron tres arcos distintos en los espectros de impedancia. Estos fueron ajustados con un circuito equivalente de una resistencia (R_s) en serie con 3 (R-CPE) en paralelo: R_s(R-CPE)₁(R-CPE)₂(R-CPE)₃. Encontraron que el arco de alta frecuencia es sensible a la estructura del material (tamaño de partícula) y relativamente insensible a la composición atmosférica. El arco a frecuencias intermedias y el de bajas frecuencias son sensibles a la composición atmosférica.

Jamil et. al. [96] estudiaron un método distinto de fabricación de ánodos de Ni/AG/SDC. El rendimiento electroquímico se examinó en diferentes concentraciones de hidrógeno humidificado (3% H₂O) y en un rango de temperaturas (600° a 750°C). Los electrodos se integraron con éxito en una celda de combustible y se operaron tanto en H₂ como en gas de síntesis. El circuito equivalente que se utilizó consistió en R_s(RCPE)₁(RCPE)₂ consiguiéndose ajustes muy buenos de los espectros experimentales.

A partir de esta búsqueda en la bibliografía y teniendo en cuenta las similitudes y diferencias entre las curvas experimentales obtenidas y las consultadas, se decidió realizar el análisis utilizando el siguiente circuito equivalente: una inductancia (L) para considerar esa contribución del cableado (como en varias de las referencias mencionadas), en serie con una resistencia (R_p), que corresponde al electrolito y tres resistencias (R-CPE) en paralelo para cada arco identificado en el diagrama de Nyquist, esto es LR_p(RCPE)₁(RCPE)₂(RCPE)₃, como se puede observar en la Figura 7.7.

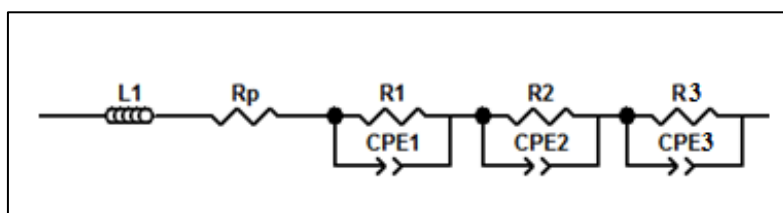


Figura 7.7: Circuito equivalente utilizado para modelar los datos experimentales.

En la Tabla 7.1 se presentan las expresiones matemáticas de los elementos utilizados[97] en el análisis por circuitos equivalentes y los parámetros a ajustar con el simulador. R corresponde a la resistencia, L es la inductancia, T y P son los parámetros propios de cada elemento CPE. La variable T está asociada al tiempo de relajación del capacitor y P se relaciona con cuanto se diferencia el sistema de un capacitor ideal, así si P=1 el sistema se comporta como un capacitor ideal.

Elemento	Impedancia	Parámetros
Resistencia	$Z=R$	R
Inductancia	$Z=j\omega L$	L
CPE (elemento de fase constante)	$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P}$	T=RCP

Tabla 7.1: Expresiones matemáticas de los elementos que componen el circuito equivalente utilizados para el análisis electroquímico y los parámetros a ajustar [97].

Se realizaron los ajustes para los espectros obtenidos para el electrodo fijado a 1050°C para cada temperatura con diferentes flujos de H₂. En las Figuras 7.8 se presentan, a modo de ejemplo, los espectros con el ajuste correspondiente para los espectros de impedancia colectados a T=640°C (a) y T=580°C (b) en atmosfera con 5% de H₂ v/v. Se puede observar que en ambos casos hay un buen acuerdo entre los valores experimentales y las curvas de ajuste.

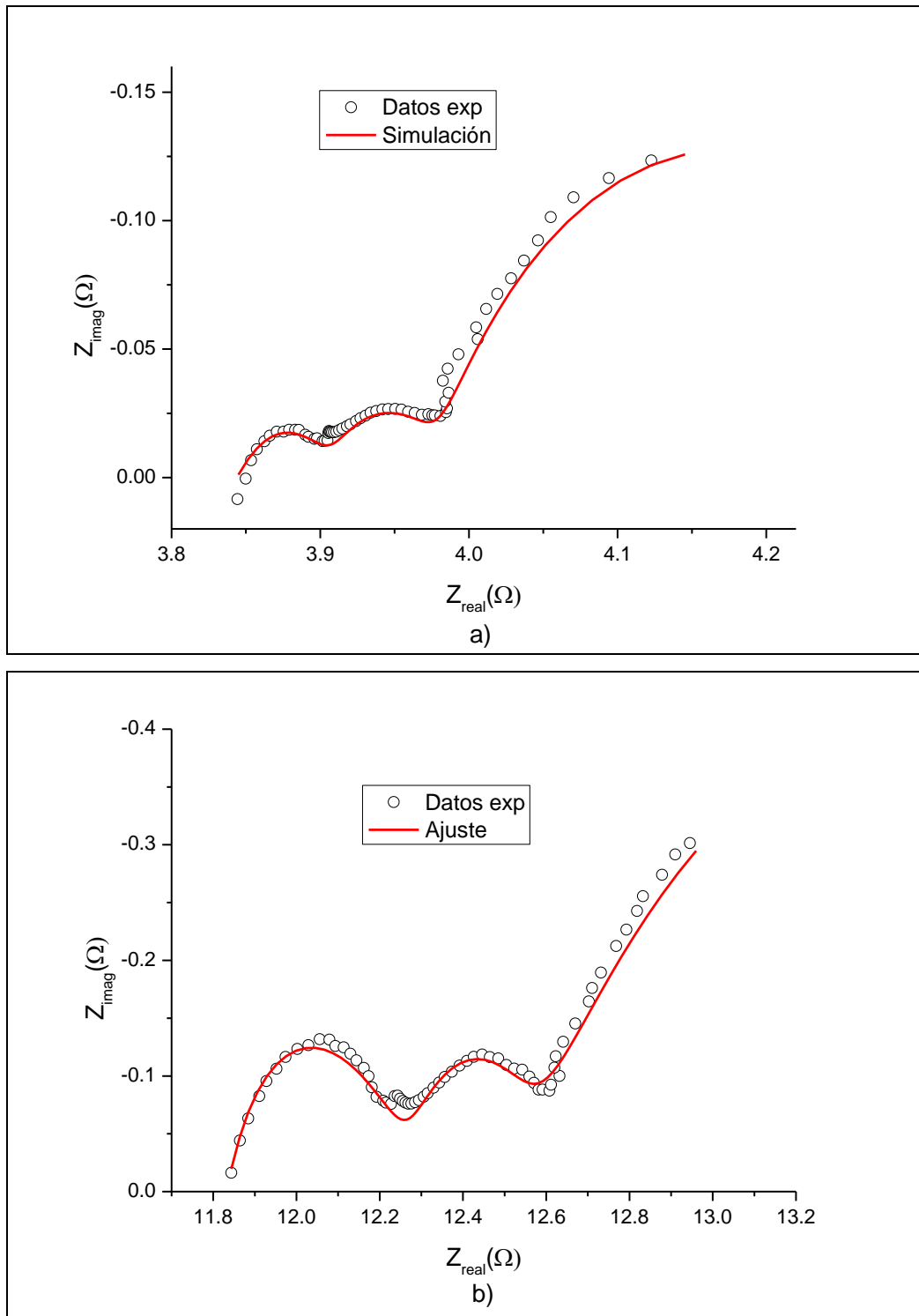


Figura 7.8: Espectro de impedancia experimental (negro) y su ajuste por circuito equivalente (rojo) para $T=640^{\circ}\text{C}$ (a) y $T=580^{\circ}\text{C}$ (b) en atmosfera con 5% de H_2 en Ar.

Luego de analizar y modelar los espectros para todas las temperaturas y concentraciones de H_2 , se comparan los parámetros R_1 , R_2 y R_3 en las Figuras 7.9 a 7.11 respectivamente en función de la presión parcial de H_2 . Se analizaron los datos utilizando la relación entre $R \propto p_{\text{H}_2}^n$, donde “n” da información sobre el proceso que da origen a esa resistencia [98].

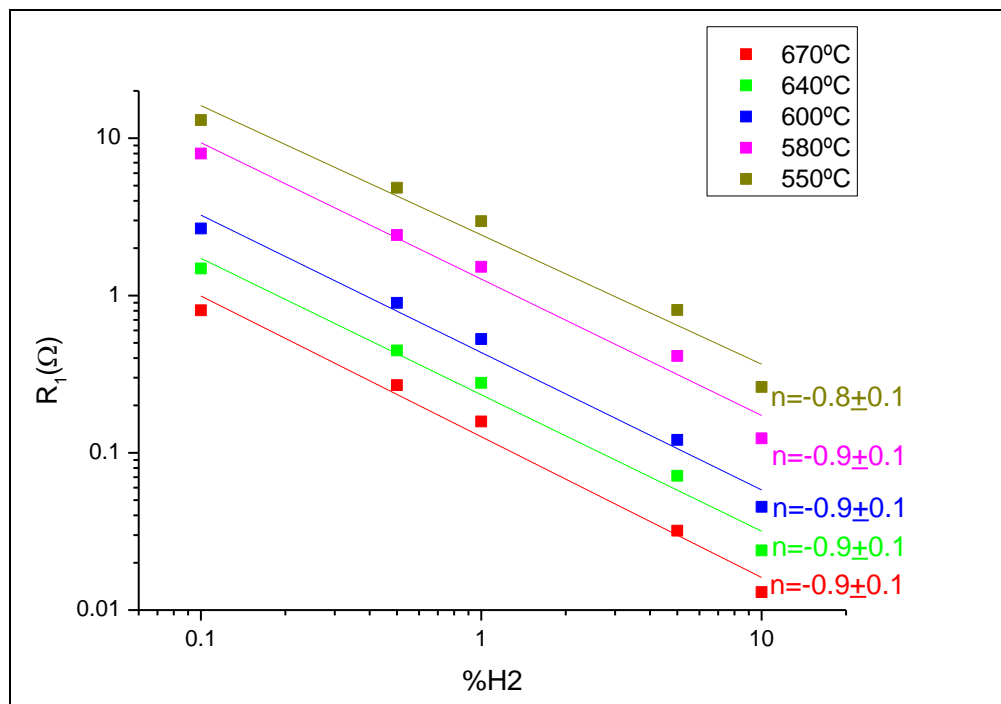


Figura 7.10: Variación de R_1 de los espectros experimentales del electrodo fijado a 1050°C a distintas temperaturas en función del $\%H_2$.

En la Figura 7.9 se observa los valores para la resistencia asociada al proceso I, obtenidos a partir de los ajustes, respecto de la cantidad de H_2 presente para cada temperatura medida. En ella se observa que las rectas son casi paralelas entre sí comprobándose al obtener los valores de la pendiente para cada temperatura ya que son similares.

La Figura 7.10 contiene los valores de la resistencia asociada al proceso II, obtenidos a partir de los ajustes, respecto de la cantidad de H_2 presente para cada temperatura medida junto con la recta de fito que permite obtener los valores de la pendiente para cada temperatura. Puede observarse que los valores obtenidos son muy cercanos pero evidencian una tendencia decreciente al aumentar la temperatura, ya que al aumentar la temperatura de medición su pendiente incrementa el módulo.

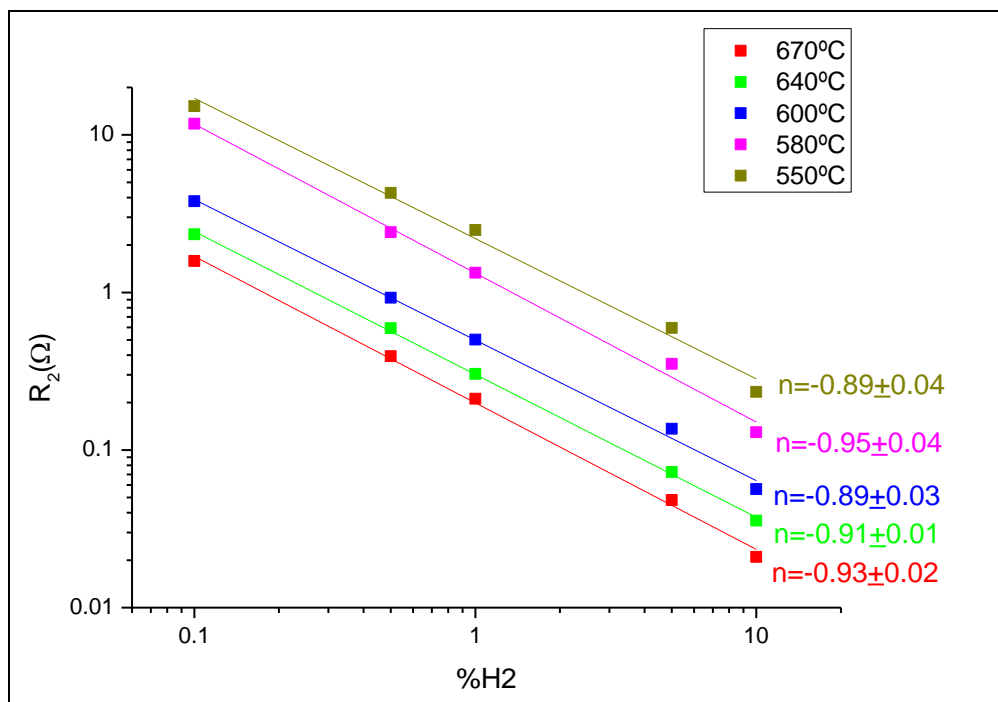


Figura 7.10: Variación de R_2 de los espectros experimentales del electrodo fijado a 1050°C a distintas temperaturas en función del %H₂.

En la Figura 7.11 se observa los valores para la resistencia asociada al proceso III, obtenidos a partir de los ajustes, respecto de la cantidad de H₂ para cada temperatura medida. Como sucedía con R_2 , se observa que los valores de la pendiente obtenidos aumentan en módulo al aumentar la temperatura de medición, en este caso pasando de aproximadamente 0.6 a 0.9.

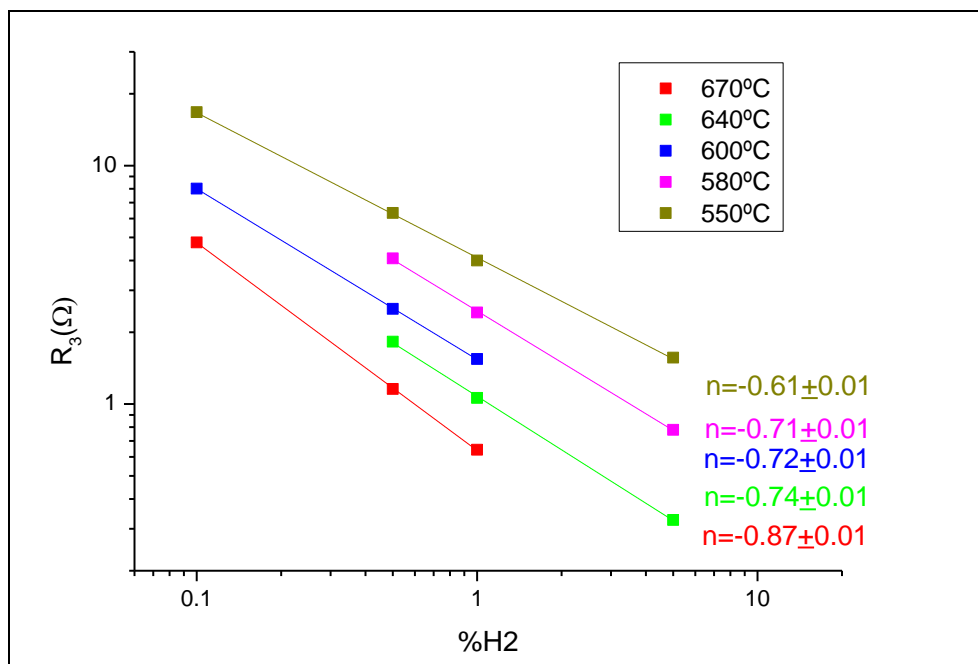


Figura 7.11: Variación de R_3 de los espectros experimentales del electrodo fijado a 1050°C a distintas temperaturas en función del %H₂.

Zheng et al. [99] estudiaron las reacciones que ocurren en el ánodo de una celda de combustible, especialmente en el punto triple (3PB), utilizando electrodos de Cu-SDC. Realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia variando el %H₂O y %H₂ y analizaron la relación entre R y la presión parcial de agua e hidrógeno, proponiendo una relación entre el calor de n, en $R \propto p_{H_2}^n$, con uno o más procesos electroquímicos, como puede observarse en la tabla 7.3.

Paso	Ecuación elemental	$R_p \propto$
Adsorción de H ₂	$H_2 \leftrightarrow H_{2(Cu)}$	$p_{H_2}^{-1}$
Disociación y migración de H ₂	$H_{2(Cu)} \leftrightarrow 2H_{(3PB)}$	$p_{H_2}^{-1}$
Disociación del H ₂ O	$H_2O_{(g)} + O_O^x + V_O^{\cdot\cdot} \leftrightarrow 2HO_{O(3PB)}$	$p_{H_2O}^{-1}$
Transferencia de carga	$H_{(3PB)} + HO_{O(3PB)} \leftrightarrow H_2O_{O(3PB)} + e^-$	$p_{H_2}^{-\frac{1}{4}} p_{H_2O}^{-\frac{3}{4}}$
Desorción del H ₂ O	$H_2O_{O(3PB)} \leftrightarrow H_2O_{(g)} + V_O^{\cdot\cdot}$	p_{H_2O}

Tabla 7.3: Etapas de una reacción en el punto triple de un electrodo de Cu-SDC y la dependencia de R_p con la presión de H₂O e H₂ [99].

A partir de las rectas de ajustes obtenidos en las Figuras 7.9, 7.10 y 7.11 podemos observar que los valores de las pendientes de los procesos I y II son cercanos a -1, mientras que los que corresponden al proceso III varían su valor dependiendo de la temperatura de medición. En la Figura 7.12 se presentan los valores de las pendientes correspondientes a cada resistencia en función de la temperatura de medición. De esta manera, se observa que los valores que toma n para R₁ y R₂ son prácticamente constantes respecto de la temperatura, pero para el caso de R₃, los valores de n disminuyen al aumentar la temperatura indicando que existe un cambio en el proceso controlante asociado a la respuesta a bajas frecuencias. Los cambios en los valores de n obtenidos para el proceso III estarían indicando que, dicha respuesta electroquímica, está asociada a distintos procesos o al solapamiento de varios de ellos dependiendo de la temperatura. A bajas temperatura, la transferencia de carga es dominante, ya que la pendiente es menor a -0.75. Pero al aumentar la temperatura, los valores de n aumentan en módulo, indicando que la adsorción, disociación y migración del H₂ representan los pasos controlantes a bajas frecuencias. Bessler et al. [100] observaron un comportamiento similar para el NiYSZ como electrodo de trabajo. Observaron que la transferencia de carga es el paso limitante a bajas temperaturas y que al aumentar la temperatura los pasos de adsorción, disociación y migración de H₂ se transforman en colimitantes.

Teniendo en cuenta los resultados plasmados en la Tabla 7.3, esto parece indicar que, los procesos I y II (de alta e intermedia frecuencia), están asociados a procesos de adsorción, disociación y migración del H₂, mientras que el proceso III (de baja frecuencia) está asociado a

la transferencia de carga. En el proceso de transferencia de carga existe formación de agua y, teniendo en cuenta que en el desarrollo del experimento no hubo reposición de H_2O ya que el gas de ingreso no se burbujeo en agua, esto podría afectar este tipo de proceso incrementando su resistencia y podría justificar su variación al cambiar la temperatura. Sin embargo se requiere un estudio más profundo sobre este aspecto.

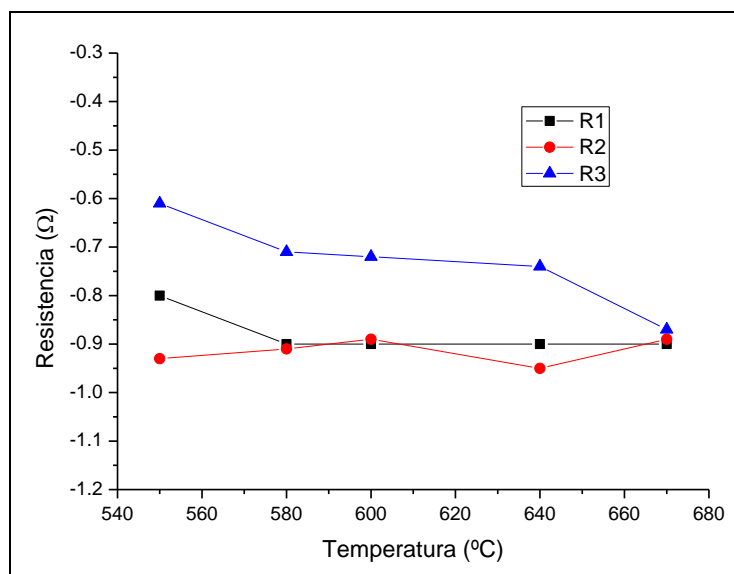


Figura 7.12: Valores de n correspondientes a R_1 (negro), R_2 (rojo) y R_3 (azul) en función de la temperatura de medición.

7.3.2.2 Electrodo fijado a $1200^{\circ}C$

Para analizar el efecto del tamaño de cristalita del electrodo, se estudiaron los espectros de impedancia, de cátodos fijados a distintas temperaturas. El electrolito se preparó manteniendo los parámetros descritos en la sección 7.1, se le depositó una capa de material de electrolito y se lo calcinó a $1050^{\circ}C$. Luego se colocó una capa de electrodo, cuya temperatura de fijado fue de $1200^{\circ}C$. Se repitieron las mediciones en función de la concentración de H_2 en la atmósfera.

En las Figuras 7.13 y 7.14 se pueden ver los gráficos de Nyquist obtenidos para las mediciones realizadas a $550^{\circ}C$ y a $700^{\circ}C$ para distintas concentraciones de H_2 .

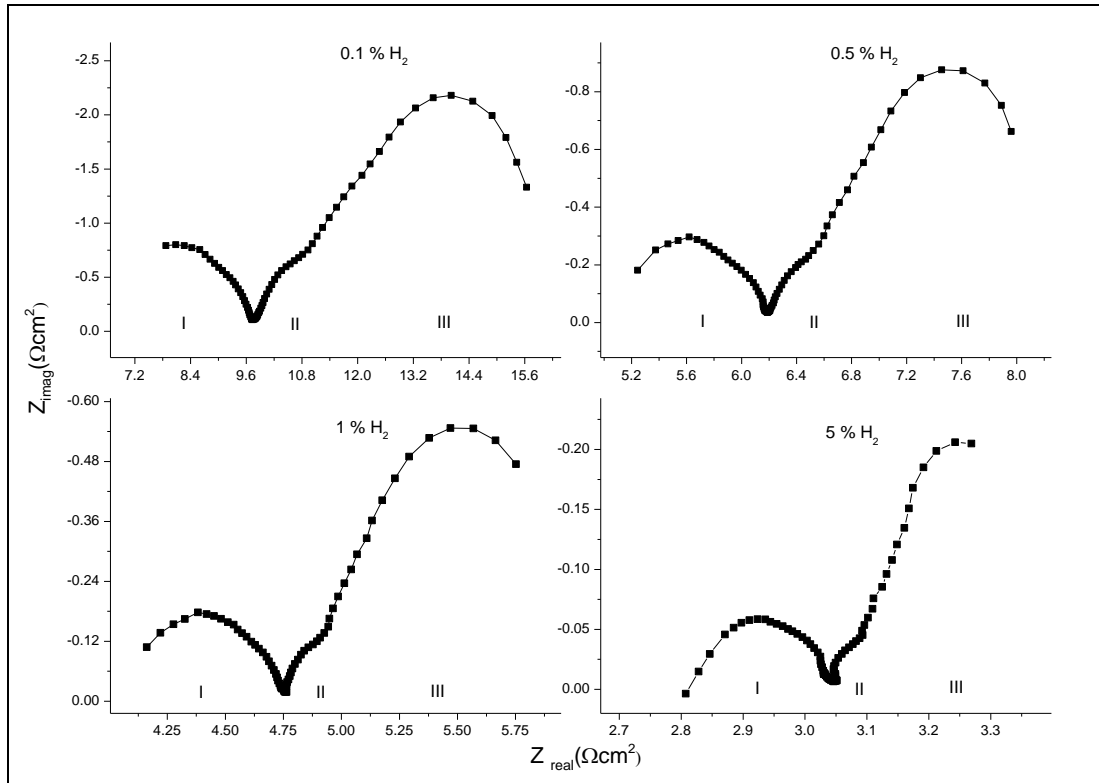


Figura 7.13: Espectros de impedancia medidos a distintas concentraciones de H_2 a $550^\circ C$ para electrodos con temperatura de fijado de $1200^\circ C$.

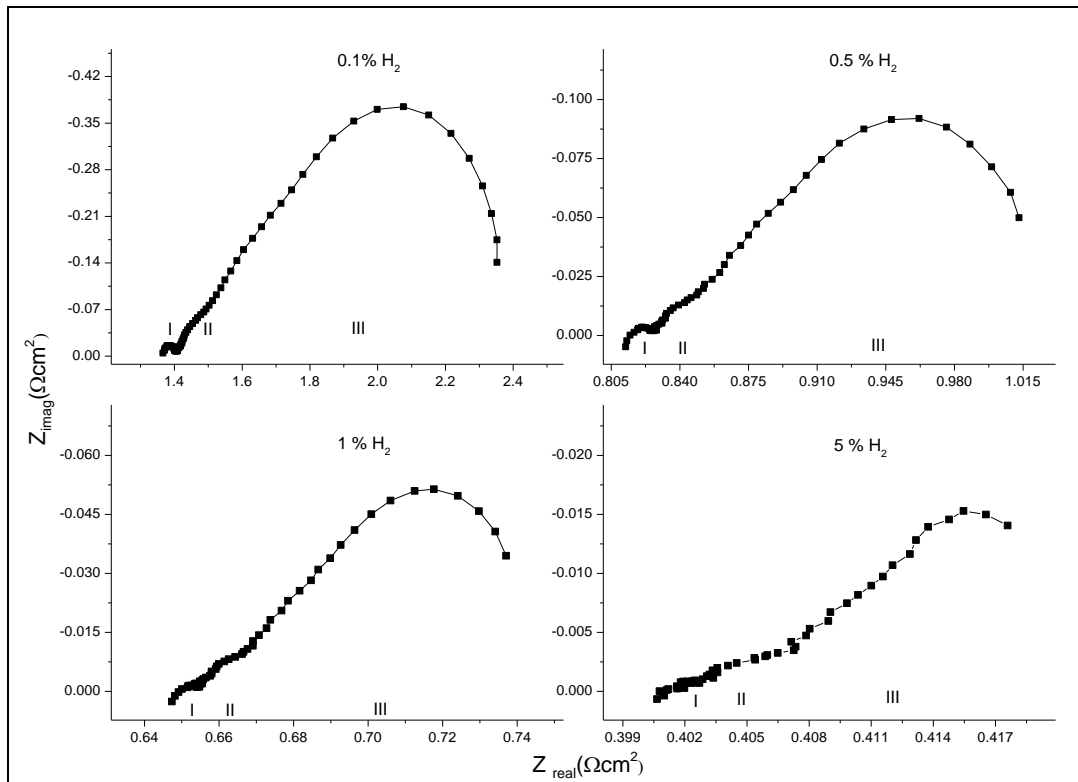
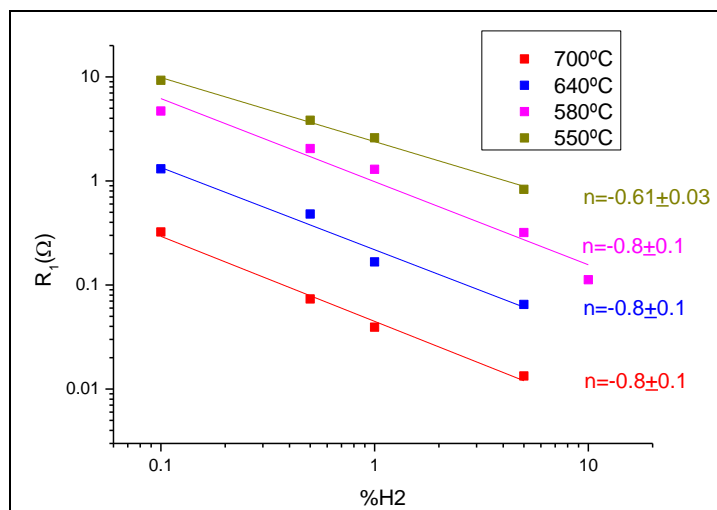


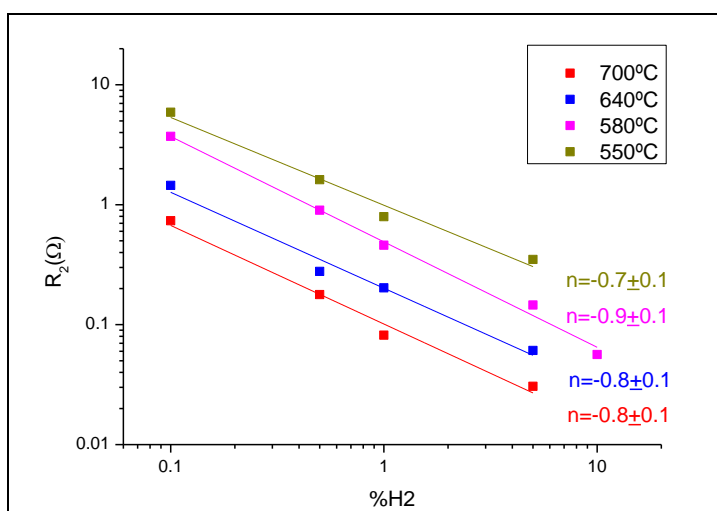
Figura 7.14: Espectros de impedancia medidos a distintas concentraciones de H_2 a $700^\circ C$ para electrodos con temperatura de fijado de $1200^\circ C$.

A partir de las Figuras 7.13 y 7.14 se pueden reconocer los tres procesos observados previamente, aunque no tan diferenciados como para el electrodo con temperatura de pegado menor. El arco correspondiente a frecuencias intermedias (II) está solapado con el de bajas frecuencias (III) para todas las concentraciones y temperaturas. Además, se observa un cambio significativo en los espectros al disminuir la temperatura. El tamaño del proceso I en las mediciones a 700°C es menos significativo que para las mediciones a 550°C.

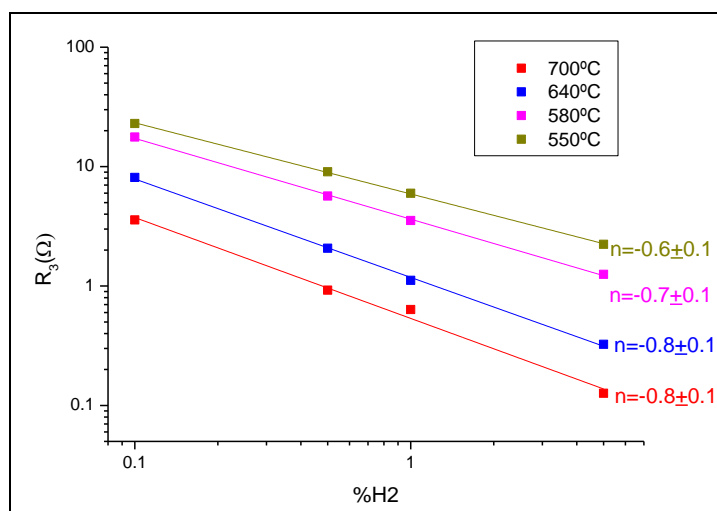
Realizamos el análisis por circuitos equivalentes de forma similar a la presentada para los electrodos fijados a 1050°C (sección 7.3.2). Se obtuvieron los valores para R_1 , R_2 y R_3 en función del porcentaje de H_2 para cada temperatura de medición. En la Figura 7.15 se presentan dichos valores junto con la recta de ajuste y su pendiente en función del % H_2 para cada temperatura medida. La Figura 7.15 (a) corresponde a la información obtenida para el proceso I, a alta frecuencia, mientras que en las Figuras 7.15 (b) y (c) se plasma lo obtenido para los procesos de frecuencias intermedias y bajas, respectivamente. En ella se puede observar que al aumentar el porcentaje de H_2 , los valores de las resistencias disminuyen con pendientes cuyo módulo varía entre 0.6 y 0.9, al aumentar la temperatura de medición.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.15: R_1 (a), R_2 (b) y R_3 (c) en función del porcentaje de H_2 para cada temperatura de medición del electrodo con temperatura de fijado de 1200°C.

Considerando los valores obtenidos para las pendientes de las tres resistencias, podemos observar que para R_1 y R_2 (Figuras 7.15 (a) y (b)) se obtuvieron valores distintos para cada temperatura y no tan cercanos a -1 como sucedía con las muestras a 1050°C. En este caso, se puede observar que las resistencias correspondientes a los tres arcos observados en los diagramas de Nyquist están asociados a más de un paso en la reacción de oxidación de H_2 . Dado que los valores de n se mantienen mayores a -1, se podría inferir que los tres procesos tienen un aporte resistivo por la transferencia de carga pero también se ven afectados por la adsorción, disociación y migración del H_2 .

7.3.3 Efecto del tamaño de cristalita

En la Figura 7.16 se presentan, en simultáneo, los valores de las resistencias asociadas a cada proceso (I, II y III Figura 7.15 (a), (b) y (c) respectivamente) para los electrodos fijados a $T=1050^\circ\text{C}$ (puntos negros) y $T=1200^\circ\text{C}$ (puntos rojos) para dos temperaturas de medición, $T=640^\circ\text{C}$ (puntos llenos) y $T=550^\circ\text{C}$ (puntos vacíos). Esto nos permite comparar los valores de las resistencias asociadas a cada proceso obtenidos a partir de los ajustes por circuitos equivalentes en función del contenido de H_2 .

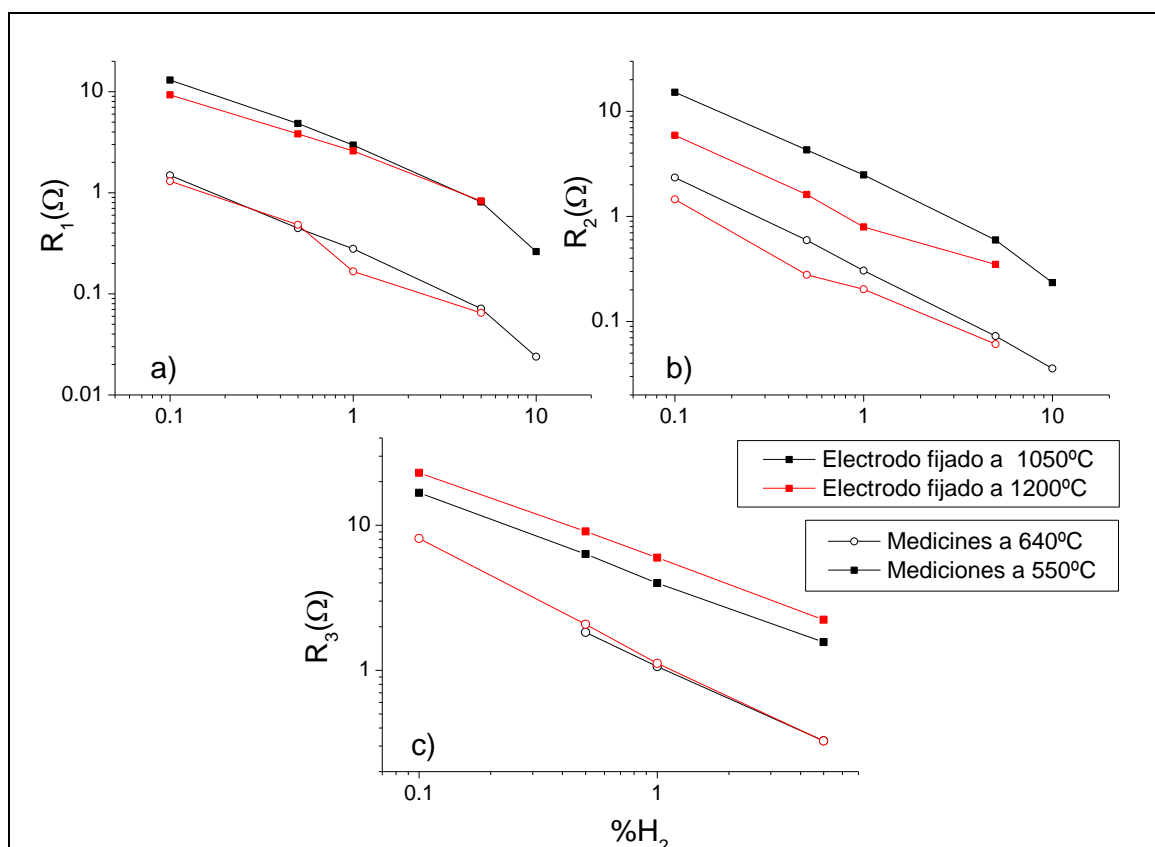


Figura 7.16: Comparación de los valores de R_1 (a), R_2 (b) y R_3 (c) para los electrodos calcinados a 1050°C (negro) y 1200°C (rojo) en función del contenido de H_2 , medidos a dos temperaturas $T=640^\circ\text{C}$ (puntos llenos) y $T=550^\circ\text{C}$ (puntos vacíos).

En la Figura 7.16 (a) se comparan los valores de la resistencia asociada al proceso de alta frecuencia respecto a la cantidad de H_2 presente. Se puede observar que los valores obtenidos para los dos electrodos estudiados son cercanos. Esto no ocurre con R_2 , como se observa en la Figura 7.16 (b). En ella se puede notar que los valores de la resistencia del proceso a frecuencia intermedia para el electrodo con mayor tamaño de cristalita son menores que los obtenidos para el electrodo tratado a $1050^\circ C$. Lo que indica que el proceso II se ve afectado por el cambio de tamaño de cristalita. Por otro lado, al analizar las resistencias asociadas al proceso de bajas frecuencias, observamos que para las mediciones realizadas a $640^\circ C$ los valores de R_3 se asemejan significativamente para ambos electrodos, Figura 7.16 (c), pero al disminuir la temperatura, el electrodo tratado fijado a $1200^\circ C$ presenta valores de resistencia mayores

En la Figura 7.17 se comparan los valores del exponente que relaciona la resistencia con la proporción de H_2 , n , en función de la temperatura obtenidos para los dos electrodos estudiados. Los puntos de color negro corresponden a los valores de n correspondientes para las resistencias asociadas al proceso de alta frecuencia (R_1), los de color rojo y azul corresponden a las R_2 y R_3 respectivamente, se diferencian los valores de cada electrodo representando los que corresponden al electrodo fijado a $1050^\circ C$ con puntos llenos y los del electrodo de mayor tamaño de cristalita con puntos vacíos. A partir de la Figura 7.17 observamos que los valores de n para R_1 presentan un cambio significativo, disminuyendo en módulo al aumentar el tamaño de cristalita del electrodo.

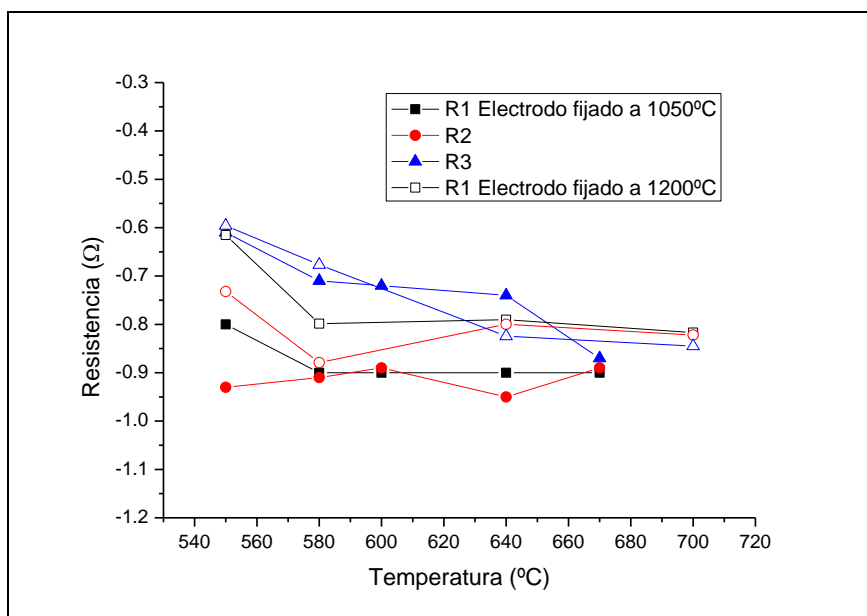


Figura 7.17: Valores de n correspondientes a R_1 (negro), R_2 (rojo) y R_3 (azul) en función de la temperatura de medición para el electrodo fijado a $1050^\circ C$ (puntos llenos) y el fijado a $1200^\circ C$ (puntos vacíos).

Analizando los valores de n obtenidos para el proceso II en ambos electrodos, observamos que al aumentar la temperatura de fijado las pendientes obtenidas para el electrodo fijado a 1200°C poseen menor módulo que para el fijado a 1050°C . Esto indicaría que al aumentar el tamaño de cristalita los procesos que dependen a la -1 con la proporción de H_2 se vuelven menos significativos a frecuencias intermedias. Por lo tanto, esto nos indicaría que los procesos a frecuencias altas e intermedias están asociados a más de una etapa de la reacción.

Comparando los valores de las pendientes de las curvas de R_3 en función del porcentaje de H_2 para ambos electrodos (puntos azules en la figura 7.17), observamos que a bajas temperaturas los valores correspondientes a cada electrodo concuerdan pero al aumentar la temperatura de medición difieren, tomando valores menores para el electrodo fijado a 1050°C .

Estos resultados no brindan información suficiente para determinar si las respuestas observadas en los espectros de impedancia corresponden cada una a una etapa del mecanismo de oxidación del H_2 .

Cabe destacar que durante las mediciones de espectroscopía de impedancia no se estudió el efecto de la presión parcial de agua y se trabajó con muy bajo contenido de H_2O lo cual podría afectar en los resultados obtenidos. Para comprobar esto es necesario realizar nuevos estudios donde sea posible controlar la presión parcial de agua de manera de determinar su papel en el comportamiento electroquímico de estos materiales.

7.4 Comentarios finales y conclusiones del capítulo

En este capítulo se evaluaron los materiales basados en ceria, dopados con Samaria e impregnados con Níquel, de menor tamaño de cristalita. Se presentaron los estudios con distintos caudales de alimentación, con diferentes porcentajes de H_2 , a distintas temperaturas de medición para dos electrodos fijas a temperaturas diferentes a fin de estudiar el efecto del tamaño de cristalita. A continuación se enumerarán las conclusiones más importantes obtenidas a partir de esta técnica:

- Los estudios en H_2 diluido permitieron optimizar la temperatura de fijado del electrodo, determinando que la temperatura mínima necesaria es de 1050°C . Los valores de resistencia de polarización específica, ARS, medidos se asemejan a los reportados en la literatura para materiales anódicos medidos en condiciones similares [101].
- Se estudiaron los efectos del porcentaje de H_2 presenta en la atmósfera en el comportamiento electroquímico del material a diferentes temperaturas. Utilizando los ajustes mediante circuitos equivalentes se buscó mejorar la comprensión de los procesos que ocurren en el ánodo.

- Se identificaron tres procesos en el rango de frecuencias medido. Analizando los efectos del porcentaje de H_2 presente en la atmósfera y los efectos del tamaño de cristalita se logró asociar a cada uno con un paso del mecanismo de reacción de oxidación de H_2 propuesto para los materiales compuestos [102].
- Para el electrodo fijado a $1050^\circ C$, se concluyó que los procesos I y II (de alta e intermedia frecuencia), están asociados a procesos de adsorción, disociación y migración del H_2 , mientras que el proceso III (de baja frecuencia) a bajas temperaturas está asociado a la transferencia de carga, mientras que a altas temperaturas los procesos de adsorción, disociación y migración del H_2 influyen en él.
- El análisis realizado para el electrodo fijado a $1200^\circ C$, mostró que las resistencias correspondientes a los tres arcos observados en los diagramas de Nyquist están asociados a más de un paso en la reacción de oxidación de H_2 . Dado que los valores de n se mantienen entre -0.6 y -0.9 , se podría inferir que los tres procesos tienen un aporte resistivo por la transferencia de carga pero también se ven afectados por la adsorción, disociación y migración del H_2 .
- La variación de los valores de las resistencias y sus dependencias con el contenido de H_2 al aumentar el tamaño de cristalita no son concluyentes y no permiten determinar con seguridad a que etapa de la reacción están asociados.

8. Conclusiones y perspectivas

8.1 Análisis general de los resultados obtenidos

En esta tesis de doctorado, se analizó el efecto del tamaño de cristalita en materiales basados en óxido de Cerio dopados $\text{Ce}_2\text{O}/\text{D}_3\text{O}_4$ ($\text{D}=\text{Gc}, \text{Sm}, \text{Y}$) y en materiales compuestos, composite de cerámicos, $\text{NiO}/\text{Ce}_2\text{O}/\text{D}_3\text{O}_4$. El objetivo fue el de comparar el efecto del dopante y del tamaño de cristalita para obtener un mejor comportamiento catalítico en presencia de H_2 y para la oxidación del metano.

Estos materiales bifásicos de Cerio-Níquel se obtuvieron mediante el método de impregnación húmeda. La composición fue verificada a través del análisis de fluorescencia de rayos X y del análisis EDAX. Los resultados obtenidos por ambos métodos concuerdan. Además, mediante el análisis EDAX se verificó que la distribución del NiO sobre la superficie del Cerio es homogénea.

El tamaño de cristalita se varió utilizando tratamientos térmicos tanto para los materiales con níquel como para los que no contienen níquel. Utilizando difracción de rayos X (XPD) y microscopía electrónica por transmisión (TEM), se comprobó que todos los materiales poseen estructura fluorita y homogeneidad en cada una de las fases, sin presencia de impurezas, y la obtención de diferentes tamaño de cristalita para cada tratamiento térmico. Utilizando imágenes TEM y SEM se verificó que los materiales libres de níquel mostraron un tamaño de cristalita nanométrico y homogéneo, mientras que para los materiales compuestos se encontró una gran variedad de tamaños para cada muestra con una morfología particular. Los resultados de las técnicas de difracción y microscopía utilizadas para obtener estos resultados concuerdan para materiales de tamaño pequeño pero presentan ciertas discrepancias al aumentar la temperatura del tratamiento térmico.

A partir de los ensayos de BET, se comprobó que el alto contenido de níquel para las muestras impregnadas provoca una disminución de la superficie específica respecto a la de los materiales sin impregnar debido a la formación de las dos fases y al tamaño de cristalita mayor en el caso de la fase metálica. Por otro lado, al aumentar la temperatura de calcinación la superficie específica disminuye debido al aumento del tamaño de cristalita.

Los estudios realizados mediante la técnica de XANES *in situ* permitieron monitorear el estado de oxidación del Ce y del Ni en los bordes de absorción L3 del Cerio y K del Níquel. Estos resultados indican que la reducibilidad tanto del Cerio como del Níquel se ve beneficiada con la disminución del tamaño de cristalita. Este es un resultado muy prometedor para la

aplicación de estos materiales como ánodos de IT-SOFCs ya que la mayor reducibilidad del NiO nanocristalino permite un aumento en la conductividad electrónica a menor temperatura, mientras que el aumento en la fracción de Ce^{3+} contribuye tanto a la conductividad electrónica como a la iónica al aumentar la concentración de vacancias de O^{2-} . El sistema que mostró mayor reducibilidad a menor temperatura fue el NiGDC.

La técnica de TPR convencional confirma las observaciones realizadas sobre la presencia de especies con distintas capacidades redox ya que los perfiles obtenidos para todos los sistemas muestran más de un pico para los materiales compuestos y las muestras tratadas a 400°C y 650°C sin Níquel, indicando que la reacción de dichas especies suceden a temperaturas diferentes.

Combinando TPR con la técnica XANES, es posible relacionar los perfiles TPR obtenidos de manera convencional con la reacción de reducción de cada catión en particular ya que por XANES realiza el seguimiento de cada catión. Se construyeron los perfiles TPR a partir de los resultados de XANES, con una buena concordancia entre las técnicas. Dependiendo del sistema, existe un corrimiento entre los perfiles obtenidos por ambas que puede deberse a que los resultados del TPR convencional están fuertemente influenciados por la selección de las condiciones experimentales y, si bien se mantuvieron similares condiciones para cada experimento, en cada experimento no se utilizó la misma cantidad de material. Estas pueden ser las causas de los corrimientos en las distintas curvas.

Los ensayos de XANES *in situ* en atmósfera de oxidación parcial de metano mostraron que los materiales impregnados con Níquel son buenos catalizadores de las reacciones de oxidación de metano a temperaturas intermedias. Se realizaron los experimentos a dos temperaturas, $T=600^{\circ}C$ para NiSDC 400 y NiSDC 650 y $T=800^{\circ}C$ para NiSDC 900 y NiSDC 1100. Comparando el comportamiento de estos dos grupos de muestras, se concluyó que a igual temperatura de medición las muestras que poseen menor tamaño de cristalita presentan un mayor contenido de Ce^{3+} y, al disminuir, la temperatura la reoxidación tanto del Ce^{3+} como de Ni^0 se produce a menor temperatura. El mecanismo de oxidación del metano no es claro, pero por la información que aporta el espectrómetro de masas, podemos concluir que tanto la reacción de oxidación parcial como la de oxidación total ocurren simultáneamente favoreciéndose una respecto a la otra según la temperatura de trabajo, ya que se favorece la producción de CO a alta temperatura y de CO_2 al disminuirla.

Al aumentar el contenido de O_2 en la atmósfera se buscó favorecer la oxidación total de metano pero ninguno de los materiales de estudio tuvo un comportamiento de buen catalizador, ya que se reoxidó completamente Ni en los primeros 10 min del experimento y, a partir de ese momento, se dejaron de detectar los productos de reacción de oxidación de metano. Estos

resultados indican que la desactivación del catalizador podría deberse a que al reoxidarse el Níquel se pierden sitios activos donde el metano formaría intermediarios para las reacciones de oxidación.

Se realizó un estudio preliminar del comportamiento electroquímico del material NiSDC 400 en atmósfera reductora. A partir de él, se buscó comprender los mecanismos de oxidación del H₂ que ocurre en el ánodo de la celda de combustible, identificando los procesos limitantes. Se varió la temperatura de medición, la proporción de H₂ y el tamaño de cristalita del electrodo cambiando la temperatura de fijado. A pesar de los análisis realizados, no se pudieron determinar con seguridad a que etapa de la reacción están asociados cada proceso observados por espectroscopia de impedancia.

8.2 Perspectivas y líneas de trabajo futuros

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, es posible definir algunas líneas de acción para profundizar el conocimiento en estos óxidos mixtos y su aplicación como ánodos de IT-SOFCs.

Una de las líneas interesantes para profundizar es el estudio del comportamiento de los materiales basados en CeO₂ en atmósferas donde se favorezca la oxidación parcial del metano. En este trabajo se observó que el dopante utilizado podría afectar el desempeño del material como catalizador. Esto necesitaría un estudio más detallado utilizando técnicas convencionales de catálisis que permitan complementar las observaciones descritas aquí.

Por otro lado, los análisis electrocatalíticos no fueron concluyentes. En este sentido se propone realizar un estudio más detallado del efecto de la presión parcial de H₂ y de H₂O en el comportamiento electroquímico del material estudiado y así ampliar la comprensión de los mecanismos de reacción que ocurren en el ánodo.

9. Publicaciones en el transcurso de esta Tesis

9.1 Revistas nacionales e internacionales

- Temperature-programmed reduction and dispersive X-ray absorption spectroscopy studies of CeO₂-based nanopowders for intermediate-temperature Solid-Oxide Fuel Cell anodes, M. S. Bellora, J. Sacanell, C. Huck-Iriart, A. L. Soldati, S. A. Larrondo and D. G. Lamas Materials Sciences and Applications 10 (2019) 631-642.

9.2 Actas en congresos

- *In-situ DXAS Study of NiO/CeO₂-Sm₂O₃ nanocomposites for IT-SOFC anodes*, M. S. Bellora, D. G. Lamas, C. Huck-Iriart, L. Toscani, R. Bacani, S. A. Larrondo, M. Fantini Actas del 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Agosto, 2017- Hyderabad, India.
- *Estudio In-Situ por Absorción de Rayos X en Modo Dispersivo de las Propiedades Catalíticas para Oxidación de Hidrógeno o Metano de Nanomateriales Compuestos de NiO/CeO₂-Gd₂O₃*, M.S. Bellora; L. Toscani; S.A. Larrondo; D.G. Lamas, Actas de la Reunion Anual de la Asociacion Argentina de Cristalografía, Octubre 2015- La Plata, Argentina.
- *Caracterización y Análisis Catalítico de Nanocompuestos de NiO/CeO₂-Gd₂O₃ para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia*, M.S. Bellora; L. Toscani; H. Troiani; A. L. Soldati; S.A. Larrondo; D.G. Lamas, Acta del XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Marzo 2016- CABA, Argentina.
- *Propiedades Catalíticas para oxidación de Hidrógeno de Nanocompuestos de NiO/CeO₂-Sm₂O₃: Estudio por Espectroscopía de Absorción De Rayos X y Reducción a Temperatura Programada*, M.S. Bellora; L. Toscani; S.A. Larrondo; D.G. Lamas, Actas de la Reunion Anual de la Asociacion Argentina de Cristalografía, Octubre 2015- La Plata, Argentina.
- *Propiedades Catalíticas de Nanomateriales de NiO/CeO₂-Sm₂O₃ para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia*, M.S. Bellora; R. Bacani; L. Toscani; M. Mazan; T. Martins; R. Junqueira Prado; M. Carvalho De Abreu Fantini; S.A. Larrondo; D.G. Lamas, Actas de la Reunion Anual de la Asociacion Argentina de Cristalografía, pág. 48, Octubre 2014- Mar del Plata, Argentina.

- *Propiedades Catalíticas de Nanomateriales de NiO/CeO₂-Sm₂O₃ para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia*, M.S. Bellora; R. Bacani; L. Toscani; M. Mazan; T. Martins; R. Junqueira Prado; M. Carvalho De Abreu Fantini; S.A. Larrondo; D.G. Lamas, Actas del Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014, Octubre 2014-Santa Fe, Argentina.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación no podría haber realizado sin el apoyo de las instituciones que financiaron mi beca, el CONICET y la UNSAM, brindaron los fondos para realizar las mediciones necesarias, LNLS y Agencia, me brindaron un lugar de trabajo y la capacitación académica requerida, el Instituto Sabato, CNEA, CINSO, UNCOMA.

Quiero agradecerles a mis directores y a los investigadores que colaboraron conmigo dedicándome tiempo, conocimiento, experiencia y paciencia, tanto aquí en Argentina, como en mis viajes a Brasil.

El apoyo de mi familia y amigos fue fundamental para que haya podido superar los obstáculos para llegar a este momento. Gracias a mis amigos y compañeros de almuerzo, a mis amigas y descargas emocionales que a cualquier hora estuvieron conmigo, a mi compañero de vida y de sueños. Especialmente a mi familia que son fuente de mi inspiración.

Referencias

- [1] F. C. on C. C. (United Nations), “Urban environment related mitigation benefits and co-benefits of policies, practices and actions for enhancing mitigation ambition and options for supporting their implementation,” Tech. Pap. by Secr., 2016.
- [2] REN21, “Avanzando en la transición mundial hacia la energía renovable,” p. 45, 2017.
- [3] Bloom Energy, “<https://www.bloomenergy.com/>.”
- [4] R. P. Systems, “<https://www.redoxenergy.com/>.” .
- [5] ZEG Power, “<http://www.zegpower.no/?lang=en>.” .
- [6] Ceres Power, “<http://www.cerespower.com/>.”
- [7] Ballard, “<https://www.ballard.com/>.” .
- [8] H/Cell Energy, “<https://www.hcellenergy.com/>.” .
- [9] R. J. Gorte and J. M. Vohs, “Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons,” *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 477–486, 2003.
- [10] B. C. H. Steele, “Fuel-cell technology: Running on natural gas,” *Nature*, vol. 400, no. August, pp. 619–621, 1999.
- [11] B. C. H. Steele and A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies,” *Nature*, vol. 414, pp. 345–352, 2001.
- [12] S. McIntosh and R. J. Gorte, “Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4845–4865, 2004.
- [13] M. P. Abdala, “Materiales nanoestructurados para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia,” Universidad Nacional de San Martín, Dirigido por Dr. d. G. Lamas, 2010.
- [14] S. P. Jiang, Y. Ye, T. He, and S. B. Ho, “Nanostructured palladium-La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃/Y₂O₃-ZrO₂ composite anodes for direct methane and ethanol solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 185, no. 1, pp. 179–182, 2008.
- [15] V. Dusastre and J. A. Kilner, “Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications,” *Solid State Ionics*, vol. 126, no. 1, pp. 163–174, 1999.

- [16] C. Lu, W. L. Worrell, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, "SOFCs for Direct Oxidation of Hydrocarbon Fuels with Samaria-Doped Ceria Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, p. A354, 2003.
- [17] S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell," *Nature*, vol. 404, no. 4, pp. 265–267, 2000.
- [18] M. P. K and T. H.L., "Ionic conduction in the Gd₂Ti₂O₇-Gd₂Zr₂O₇ System," *Solid State Ionics*, no. 2, pp. 470–474, 1988.
- [19] J. Y. Park, H. Yoon, and E. D. Wachsman, "Fabrication and characterization of high-conductivity bilayer electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 9, pp. 2402–2408, 2005.
- [20] F. Abraham, J. C. Boivin, G. Mairesse, and G. Nowogrocki, "The bimevox series: A new family of high performances oxide ion conductors," *Solid State Ionics*, vol. 40–41, no. PART 2, pp. 934–937, 1990.
- [21] S. P. Jiang, Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review, vol. 43, no. 21. 2008.
- [22] S. Bernal, J. Calvino, J. Gatica, C. L. Cares, J. Pintado, and E. A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*. London: Imperial College Press, 2002.
- [23] A. Trovarelli, "Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 38, no. 4, pp. 439–520, 1996.
- [24] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, "Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 16, pp. 166601/1-166601/4, 2002.
- [25] C. Sun and U. Stimming, "Recent anode advances in solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 247–260, 2007.
- [26] M. Liu, D. Ding, Y. Bai, T. He, and M. Liu, "An Efficient SOFC Based on Samaria-Doped Ceria (SDC) Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 6, pp. B661–B665, 2012.
- [27] A. M. Abdalla et al., "Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. August 2017, pp. 353–368, 2018.
- [28] M. S. Bellora, "Estudio In-Situ por Técnicas de Luz Sincrotrón de Nanomateriales para

Ánodos de Celdas de Combustible de Óxido Sólido,” Universidad Nacional del Comahue, 2012.

- [29] J. Nicola, “Crystallography: Atomic secrets,” *Nature*, p. 2014, 2014.
- [30] B. D. Cullity, *X-RAY Diffraction*. United State of America, 1956.
- [31] R. Klockenkämper and A. Von Bohlen, “Worldwide distribution of Total Reflection X-ray Fluorescence instrumentation and its different fields of application: A survey,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 99, pp. 133–137, 2014.
- [32] L. J. Somervaille, D. R. Chettle, and M. C. Scott, “In vivo measurement of lead in bone using x-ray fluorescence,” *Phys. Med. Biol.*, vol. 30, no. 9, pp. 929–943, 1985.
- [33] G. Custo, M. I. Litter, D. Rodríguez, and C. Vázquez, “Total reflection X-ray fluorescence trace mercury determination by trapping complexation: Application in advanced oxidation technologies,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 10-11 SPEC. ISS., pp. 1119–1123, 2006.
- [34] C. Vázquez, A. Albornoz, A. Hajduk, D. Elkin, G. Custo, and A. Obrustky, “Total reflection X-ray fluorescence and archaeometry: Application in the Argentinean cultural heritage,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 12, pp. 1415–1419, 2008.
- [35] P. A. M. Dirac, “The Quantum Theory of the Electron,” 1957.
- [36] S. D. Rasberry and K. F. J. Heinrich, “Calibration for Interelement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 46, no. 1, pp. 81–89, 1974.
- [37] J. W. Criss and L. S. Birks, “Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters,” *Anal. Chem.*, vol. 40, no. 7, pp. 1080–1086, 1968.
- [38] M. Bansal, K. Deep, and R. Mittal, “Checking of XRF Observations with Matrix Terms Involved in Sample Analysis,” vol. 2013, no. May, pp. 23–27, 2013.
- [39] A. Prange, “Total reflection X-ray spectrometry: method and applications,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 44, no. 5, pp. 437–452, 1989.
- [40] E. Viollier, D. Jézéquel, G. Michard, M. Pépe, G. Sarazin, and P. Alberic, “Geochemical study of a crater lake (Pavin Lake, France): Trace-element behaviour in the monimolimnion,” *Chem. Geol.*, vol. 125, no. 1–2, pp. 61–72, 1995.

- [41] M. Ebert, V. Mair, R. Tessadri, P. Hoffmann, and H. M. Ortner, "Total-reflection X-ray fluorescence analysis of geological microsamples," *Spectrochim. acta, Part B At. Spectrosc.*, vol. 55, no. 3, pp. 205–212, 2000.
- [42] J. B. Cordon, *Surface Area and Porosity Determination by Physisorption: Measurements and Theory*, First. 2006.
- [43] Gregg S J and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity," New York, Academic Press. pp. 195–197, 1982.
- [44] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [45] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [46] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Marseille, France, 1999.
- [47] S. J. Gregg and J. Jacobs, "An examination of the Adsorption Theory of Brunauer, Emmett and Teller and Brunauer, Deming, Deming and Teller," *Trans. Faraday Soc.*, no. 5, pp. 574–588, 1948.
- [48] D. M. Nevskaja and A. Guerrero-Ruiz, "Comparative Study of the Adsorption from Aqueous Solutions and the Desorption of Phenol and Nonylphenol Substrates on Activated Carbons," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 234, no. 2, pp. 316–321, 2001.
- [49] F. Bouvier and G. Weber, "Adsorption of a Polar or non-Polar Chloroalkene on a ZSM-5 Zeolite at 298 K," *J. Therm. Anal.*, vol. 54, pp. 881–889, 1998.
- [50] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 1, pp. 309–319, 1938.
- [51] Quantachrome instruments, "NOVAe® Series, High Speed Surface Area and Pore Size Analyzer," 2017.
- [52] M. Boaro, M. Vicario, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, "The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: Characterization of ceria-based, model three-way catalysts," *Catal. Today*, vol. 77, no. 4, pp. 407–417, 2003.

- [53] V. Rives, M. A. Ulibarri, and A. Montero, "Application of temperature-programmed reduction to the characterization of anionic clays," *Appl. Clay Sci.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 83–93, 1995.
- [54] D. A. M. Monti and A. Baiker, "Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters," *J. Catal.*, vol. 83, no. 2, pp. 323–335, 1983.
- [55] P. Malet and A. Caballero, "The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, vol. 84, no. 7, p. 2369, 1988.
- [56] F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. De Beer, and P. J. Gellings, "Vanadium oxide monolayer catalysts. 3. A Raman spectroscopic and temperature-programmed reduction study of monolayer and crystal-type vanadia on various supports," *J. Phys. Chem.*, vol. 84, no. 21, pp. 2783–2791, 1980.
- [57] E. Rocchini, M. Vicario, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, "Reduction and oxygen storage behavior of noble metals supported on silica-doped ceria," *J. Catal.*, vol. 211, no. 2, pp. 407–421, 2002.
- [58] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, and C. Li, "Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 246, no. 1, pp. 1–9, 2003.
- [59] G. Balducci, M. S. Islam, J. Kašpar, P. Fornasiero, and M. Graziani, "Reduction process in CeO₂-MO and CeO₂-M₂O₃ mixed oxides: A computer simulation study," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 20, pp. 3781–3785, 2003.
- [60] S. C. Dantas, J. C. Escribano, R. R. Soares, and C. E. Hori, "Effect of different promoters on Ni/CeZrO₂ catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 2, pp. 380–387, 2010.
- [61] M. Newville, "Fundamentals of XAFS," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 78, no. 1, pp. 33–74, 2014.
- [62] A. Brown, "Van Gogh's darkening legacy," *Sci. un Sch.*, no. 19, pp. 19–25, 2011.
- [63] A. Bianconi et al., "Specific intermediate-valence state of insulating 4f compounds detected by L₃ x-ray absorption," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 2, pp. 806–812, 1987.
- [64] H. Dexpert et al., "X-ray absorption studies of CeO₂, PrO₂, and TbO₂. II. Rare-earth

- valence state by LIII absorption edges,” *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 3, pp. 1750–1753, 1987.
- [65] G. Kaindl, G. Schmiester, E. V. Sampathkumaran, and P. Wachter, “Pressure-induced changes in LIII x-ray-absorption near-edge structure of CeO₂ and CeF₄: Relevance to 4f-electronic structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 10174–10177, 1988.
- [66] A. V. Soldatov, T. S. Ivanchenko, S. Della Longa, A. Kotani, Y. Iwamoto, and A. Bianconi, “Crystal-structure effects in the Ce L₃-edge x-ray-absorption spectrum of CeO₂: Multiple-scattering resonances and many-body final states,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 8, pp. 5074–5080, 1994.
- [67] M. G. Zimicz, “Síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos apropiados para el uso como Ánodos de Celdas de Combustible de Óxido Sólido,” Universidad Nacional de Buenos Aires, 2011.
- [68] J. C. Cezar et al., “Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNL: Investigation on strongly correlated metal oxides,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 17, no. 1, pp. 93–102, 2010.
- [69] J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Second ed. Wiley - Interscience, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [70] J. R. Macdonald, “Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 223, no. 1–2, pp. 25–50, 1987.
- [71] J. Schwarz and C. Contescu, “Methods for preparation of catalytic materials,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 477–510, 1995.
- [72] P. L. Chen and I. W. Chen, “Grain growth in CeO₂: Dopant effects, defect mechanism, and solute drag,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 7, pp. 1793–1800, 1996.
- [73] H. Inaba, T. Nakajima, and H. Tagawa, “Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria,” *Solid State Ionics*, vol. 106, no. 3–4, pp. 263–268, 1998.
- [74] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. New York, 1976.

- [75] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [76] A. . McClellan and H. . Harnsberger, "Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 577–599, 1967.
- [77] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis," *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012.
- [78] D. H. Prasad et al., "Effect of nickel nano-particle sintering on methane reforming activity of Ni-CGO cermet anodes for internal steam reforming SOFCs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, no. 3–4, pp. 531–539, 2011.
- [79] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts. I. Oxygen storage, *J. Catal.* 86 (1984) 254–265..
- [80] R.V. Wandekar, M. Ali (Basu), B.N. Wani, S.R. Bharadwaj, Phisocochemical studies of NiO-GDC composites, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 289-292.
- [81] Y. Takahashi, A. Manceau, N. Geoffroy, M.A. Marcus, A. Usui, Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71 (2007) 984–1008.
- [82] K.L. Pandya, R.W. Hoffman, J. McBreen, W.E. O'Grady, In Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Nickel Oxide Electrodes, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 439–449.
- [83] G. Jacobs, B.H. Davis, Surface interfaces in low temperature water-gas shift: The metal oxide synergy, the assistance of co-adsorbed water, and alkali doping, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 3522–3536.
- [84] D. H. Prasad et al., "Effect of nickel nano-particle sintering on methane reforming activity of Ni-CGO cermet anodes for internal steam reforming SOFCs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, no. 3–4, pp. 531–539, 2011.
- [85] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, and C. Wang, "Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 19, pp. 1465–1469, 2000.
- [86] A. M. Diskin, R. H. Cunningham, and R. M. Ormerod, "The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts," *Catal. Today*, vol. 46, no. 2–3, pp. 147–154,

1998.

- [87] H. Papp, P. Schuler, and Q. Zhuang, "CO₂ reforming and partial oxidation of methane," *Top. Catal.*, vol. 3, no. 3–4, pp. 299–311, 1996.
- [88] Y. H. Hu and E. Ruckenstein, "Transient kinetic studies of partial oxidation of CH₄," *J. Catal.*, vol. 158, no. 1, pp. 260–266, 1996.
- [89] K. A. Chalupka, W. K. Jozwiak, J. Rynkowski, W. Maniukiewicz, S. Casale, and S. Dzwigaj, "Partial oxidation of methane on NixAlBEA and NixSiBEA zeolite catalysts: Remarkable effect of preparation procedure and Ni content," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, pp. 227–236, 2014.
- [90] W.-S. Dong, K.-W. Jun, H.-S. Roh, Z.-W. Liu, and S.-E. Park, "Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce-ZrO₂ catalysts," *Catal. Letters*, vol. 78, no. 1–4, pp. 215–222, 2002.
- [91] R. Jin et al., "Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 201, no. 1, pp. 71–80, 2000.
- [92] D. Marrero-López, R. Romero, F. Martín, and J. R. Ramos-Barrado, "Effect of the deposition temperature on the electrochemical properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode prepared by conventional spray-pyrolysis," *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 308–317, 2014.
- [93] A. R. O. Sousa et al., "Electrochemical assessment of one-step Cu-CGO cermets under hydrogen and biogas fuels," *Mater. Lett.*, vol. 191, pp. 141–144, 2017.
- [94] Primdahl Søren, "Nickel/yttria-stabilised zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells," 1999.
- [95] S. Primdahl, "Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 7, p. 2431, 1998.
- [96] Z. Jamil, E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin, and N. P. Brandon, "Anode fabrication for solid oxide fuel cells: Electroless and electrodeposition of nickel and silver into doped ceria scaffolds," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 22, pp. 9627–9637, 2016.
- [97] J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Second edi. Wiley - Interscience, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [98] S. Zeng, L. Wang, M. Gong, and Y. Chen, "Catalytic properties of Ni/ceria-yttria

- electrode materials for partial oxidation of methane,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, no. 5, pp. 509–514, 2010.
- [99] M. Zheng, S. Wang, M. Li, and C. Xia, “H₂ and CO oxidation process at the three-phase boundary of Cu-ceria cermet anode for solid oxide fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 345, pp. 165–175, 2017.
- [100] W. G. Bessler et al., “Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 42, pp. 13888–13903, 2010.
- [101] D. Ding, W. Zhu, J. Gao, and C. Xia, “High performance electrolyte-coated anodes for low-temperature solid oxide fuel cells: Model and Experiments,” *J. Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 177–185, 2008.
- [102] E. V. Tsipis and V. V. Kharton, “Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: A brief review : I Performance-determining factors,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 12, no. 9, pp. 1039–1060, 2008.