

Curso 2012/1  
**CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/32**  
I.S.B.N.: 978-84-15939-02-3

**JAASIEL MARRERO JEREZ**

**Materiales basados en óxido de cerio.  
Aplicación en pilas de combustible  
de óxidos sólidos y en catálisis**

**Director**  
**PEDRO NÚÑEZ COELLO**



**SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS**  
**Serie Tesis Doctorales**

- Esta Tesis Doctoral ha sido realizada dentro de los siguientes proyectos de investigación de ámbito nacional:
  - “Materiales para la futura generación de SOFCs” (Ref. MAT2007-60127), financiado por el MEC, Plan Nacional de Materiales (P.N. de Materiales) 2008-2010.
  - “Desarrollo de Materiales para SOFC” (Ref. MAT2010-16007), financiado por el MICINN, Plan Nacional de Materiales (P.N. de Materiales) 2011-2013.
  
- El doctorando ha sido becario FPI del Ministerio de Ciencia e Innovación (2008-2012) dentro del proyecto “Materiales para la futura generación de SOFCs” (Ref. MAT2007-60127).
  
- Durante el periodo de preparación de esta tesis, el doctorando ha realizado dos estancias en centros de investigación de relevancia para mejorar y completar su formación como investigador científico:
  - School of Chemical Engineering and Advanced Materials (Newcastle University) bajo la dirección del profesor Ian S. Metcalfe, del 13 de septiembre de 2010 al 18 de diciembre de 2010.
  - Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga bajo la dirección del profesor Enrique Rodríguez Castellón, del 10 de abril de 2012 al 11 de junio de 2012.

Publicaciones que ha dado lugar esta memoria.

### *Artículos científicos:*

**Autores:** J. Marrero-Jerez, E. Chinarro, B. Moreno, M.T. Colomer, J.R. Jurado, P. Núñez

**Título:** “TPR studies on NiO-CGO composites prepared by combustion synthesis”

**Referencia:** Ceramics International (Enviado)

**Autores:** J. Marrero-Jerez, P. Núñez, J.R. Frade

**Título:** “Re-examination of effects of alumina on bulk and grain boundary conductivities of CGO solid electrolytes”

**Referencia:** Journal of Power Sources (En redacción)

**Autores:** J. Marrero-Jerez, S. Larrondo, E. Rodríguez-Castellón, P. Núñez

**Título:** “TPR and XRD characterization of ceria-based materials synthesized by freeze-drying method”

**Referencia:** (En redacción)

**Autores:** A. Arango-Díaz, E. Moretti, A. Talon, M. Lenarda, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón

**Título:** “Preferential CO oxidation (CO-PROX) catalyzed by CuO supported on nanocrystalline CeO<sub>2</sub>”

**Referencia:** Applied Catalysis A General (Enviado)

**Autores:** A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, E. Moretti, A. Talon, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón

**Título:** “Comparative study of CuO supported on CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0,8</sub>Al<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> based catalysts in the CO-PROX reaction”

**Referencia:** International Journal of Hydrogen Energy (Enviado)

### *Comunicaciones a Congresos:*

“Oxidación preferencial de CO con catalizadores de CuO soportado sobre CeO<sub>2</sub> nanocrystalino”. Reunión SECAT 2011. Zaragoza, España. 29 Junio 1 Julio 2011. A. Arango-Díaz, E. Moretti, A. Talon, M. Lenarda, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón.

“CuO-CeO<sub>2</sub> nanopowders for selective CO oxidation”. International Symposium on “Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry”. Alcobendas, Madrid (Spain) 27-29<sup>th</sup> June 2012. A. Arango-Díaz, E. Moretti, A. Talon, M. Lenarda, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón.

“Oxidación preferencial de CO (CO-PROX) catalizada con CuO soportado en CeO<sub>2</sub> nanocrystalino”. Congreso nacional de pilas de combustible Connapice 2012. Madrid, España, 21-23 Noviembre 2012. A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, E. Moretti, A. Talon, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón.

## **AGRADECIMIENTOS.**

*Me gustaría agradecer al Profesor Pedro Núñez Coello, director de la presente tesis, por darme la oportunidad de entrar a formar parte del Grupo de Investigación, por haber confiado en mí en todo momento y por su apoyo y ayuda durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.*

*Quiero recalcar mi gratitud por los consejos y la ayuda recibida por parte de los profesores José Ramón Jurado Egea (IPNA-CSIC) y Jorge Frade (Universidad de Aveiro) durante la realización de este trabajo de investigación. También, a la profesora Susana Larrondo (Universidad de Buenos Aires) por su inestimable ayuda en la instalación y puesta a punto del equipo Autochem II y sus consejos en la utilización del mismo.*

*Dar las gracias a los profesores Ian Metcalfe (Universidad de Newcastle) y Enrique Rodríguez Castellón (Universidad de Málaga) por recibirme en sus laboratorios en mis dos estancias, primero en Newcastle y luego en Málaga, y por su ayuda en el desarrollo de este trabajo de investigación. Asimismo, a los miembros de dichos grupos de investigación, especialmente a Arul Murugan, Ana Arango y Juan Cecilia.*

*A los compañeros del grupo de investigación por su ayuda y consejos; Juan Carlos Ruiz Morales, David Marrero López, Juan Peña Martínez, Stanislav Savvin, Malika Amsif, Diego Lozano Gorrín, Jesús Manuel Domínguez González y Ricardo Fernández González con los que he compartido parte de mi trabajo en el departamento. También, agradecer a Luis Hernández González por la asistencia técnica, a Asunción Herrera Bello por la ayuda administrativa y, en general, a todos los integrantes del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna.*

*Quiero dar mi mayor agradecimiento a mi familia y seres queridos por apoyarme en todo y estar a mi lado en los buenos y malos momentos.*

*Finalmente agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España por financiarme con una beca de Formación de Personal Investigador (FPI), lo cual me ha permitido realizar este trabajo de investigación.*



*DEDICADO A MI FAMILIA*

## Lista de abreviaturas

|                      |  |
|----------------------|--|
| SOFC:                | Pilas de combustible de óxidos sólidos                         |
| AFC:                 | Pilas de combustible alcalinas                                 |
| PAFC:                | Pilas de combustible de ácido fosfórico                        |
| MCFC:                | Pilas de combustible de carbonatos fundidos                    |
| PEMFC:               | Pilas de combustible de membrana polimérica                    |
| IT-SOFC:             | Pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia |
| $V_{O^{\bullet}}$ :  | Vacantes de oxígeno  |
| $O_{O^x}$ :          | Oxígeno de la red  |
| $Ce_{Ce^x}$ :        | Ion Ce en una posición de la red                               |
| $Ln_{Ce^+}$ :        | Ion $Ln^{+3}$ en la posición del $Ce^{+4}$ (catión dopante)    |
| $e^{\bullet}$ :      | Electrón libre   |
| $h^{\bullet}$ :      | Hueco electrónico libre  |
| EDTA:                | Ácido etilendiamintetracético                                  |
| TGA/DTA:             | Análisis Termogravimétrico/Análisis Térmico Diferencial        |
| XRD:                 | Difracción de rayos-X  |
| XPS:                 | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X                      |
| SEM:                 | Microscopía electrónica de barrido                             |
| BE:                  | Energía de ligadura de los electrones                          |
| TEM:                 | Microscopía electrónica de transmisión                         |
| BET:                 | Superficie específica por adsorción de nitrógeno               |
| CPE:                 | Elemento Constante de Fase                                     |
| CGO:                 | $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$                                     |
| TPR-CO:              | Reducción de Temperatura Programada con Monóxido de Carbono    |
| TPR-H <sub>2</sub> : | Reducción de Temperatura Programada con Hidrógeno              |
| TPD:                 | Desorción de Temperatura Programada                            |
| TPO:                 | Oxidación de Temperatura Programada                            |
| CO-PROX:             | Oxidación Preferencial de Monóxido de Carbono                  |

# *ÍNDICE*

# ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>0. RESUMEN / SUMMARY .....</b>   | <b>i</b>  |
| <b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. Economía del Hidrógeno .....   | 2         |
| 1.2. Pilas de combustible.....  | 3         |
| 1.2.1. Ventajas de las pilas de combustible.....  | 6         |
| 1.3. Historia de las pilas de combustible.....  | 7         |
| 1.4. Tipos de pilas de combustible.....   | 8         |
| 1.5. El Hidrógeno como combustible .....  | 12        |
| 1.6. Pilas de combustible de óxidos sólidos.....  | 13        |
| 1.6.1. Funcionamiento .....   | 13        |
| 1.6.2. Componentes y requisitos .....   | 15        |
| 1.6.3. Mecanismos de conducción iónica.....   | 21        |
| 1.7. Ceria. Estructura cristalina y morfología. Propiedades electroquímicas y catalíticas ..... | 23        |
| 1.7.1. Estructura cristalina y morfología .....   | 23        |
| 1.7.2. Propiedades electroquímicas y catalíticas .....  | 24        |
| 1.8. Antecedentes y motivación del trabajo.....   | 28        |
| 1.9. Desarrollo del trabajo.....  | 33        |
| <b>2. MÉTODOS EXPERIMENTALES .....</b>  | <b>35</b> |
| 2.1. Síntesis de materiales policristalinos .....   | 36        |
| 2.1.1. Método cerámico .....  | 37        |
| 2.1.2. Métodos de precursores .....   | 38        |
| 2.1.2.1. Método de coprecipitación.....   | 39        |
| 2.1.2.2. Método de sol-gel.....   | 39        |
| 2.1.2.3. Método de spray combustión.....  | 40        |
| 2.1.2.4. Método hidrotermal .....   | 40        |
| 2.1.2.5. Método de liofilización .....  | 41        |
| 2.2. Caracterización estructural y térmica.....   | 45        |
| 2.2.1. Análisis térmico .....   | 45        |
| 2.2.2. Difracción de rayos X (DRX) .....  | 46        |
| 2.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....                                     | 48        |
| 2.2.4. Análisis de superficie y partículas .....  | 50        |
| 2.3. Procesado de muestras.....   | 50        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.3.1. Análisis termomecánico (TMA).....   | 51        |
| 2.3.2. Adición de elementos metálicos por impregnación .....                             | 52        |
| 2.4. Caracterización microestructural.....   | 53        |
| 2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....                                    | 53        |
| 2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....                                 | 54        |
| 2.5. Caracterización eléctrica .....   | 55        |
| 2.5.1. Química de defectos de los materiales basados en $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ..... | 55        |
| 2.5.1.1. Condiciones poco reductoras.....  | 61        |
| 2.5.1.2. Condiciones muy reductoras .....  | 61        |
| 2.5.1.3. Condiciones ligeramente oxidantes .....   | 62        |
| 2.5.1.4. Interacción de defectos.....  | 64        |
| 2.5.2. Modelo de Brick Layer .....   | 66        |
| 2.5.3. Modelo de la Capa de Cargas Espaciales (Core Space Charge Layer Model) .....      | 71        |
| 2.5.4. Conductividad eléctrica .....   | 77        |
| 2.5.4.1. Espectroscopia de impedancia compleja .....                                     | 78        |
| 2.5.4.2. Diseño experimental y proceso de medidas .....                                  | 81        |
| 2.6. Caracterización catalítica .....  | 84        |
| 2.6.1. Conceptos básicos .....   | 84        |
| 2.6.2. Equipamiento.....   | 86        |
| 2.6.3. Tipos de análisis.....  | 87        |
| 2.6.3.1. Análisis de desorción de temperatura programada (TPD).....                      | 87        |
| 2.6.3.2. Análisis de reducción de temperatura programada (TPR).....                      | 88        |
| 2.6.3.3. Análisis de oxidación de temperatura programada (TPO).....                      | 88        |
| 2.6.3.4. Análisis de quimisorción por pulsos .....                                       | 88        |
| 2.6.3.5. Análisis de área superficial BET .....  | 88        |
| 2.6.3.6. Análisis de área superficial Langmuir.....                                      | 88        |
| 2.6.4. Instalación y puesta a punto del equipo Autochem II 2920 .....                    | 89        |
| 2.7. Oxidación preferencial de CO (CO-PROX).....   | 89        |
| 2.7.1. Conceptos básicos .....   | 89        |
| 2.7.2. Catalizadores para procesos CO-PROX.....  | 90        |
| 2.7.3. Ensayos catalíticos para CO-PROX.....   | 92        |
| <br>   |           |
| <b>3. MATERIALES BASADOS EN CGO-ALUMINA .....</b>  | <b>93</b> |
| 3.1. Método de síntesis .....  | 95        |
| 3.2. Análisis térmico .....  | 95        |
| 3.3. Análisis estructural .....  | 96        |
| 3.3.1. Difracción de rayos X.....  | 96        |
| 3.3.2. Densificación y sinterabilidad de las muestras.....                               | 102       |

|   |            |
|---|------------|
| 3.3.3. Mejora de la sinterabilidad de los materiales CGO01-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....             | 103        |
| 3.3.3.1. Adición de 2% Molar de Co .....  | 103        |
| 3.3.3.2. Exposición de las muestras a ultrasonidos .....  | 104        |
| 3.3.3.3. Fast-Firing .....  | 104        |
| 3.3.3.4. Variación de rampas de calentamiento .....   | 105        |
| 3.3.3.5. Moliendas .....  | 105        |
| 3.3.3.6. Otras técnicas alternativas para la mejora de la sinterización .....                               | 105        |
| 3.4. Procesado de muestras.....   | 105        |
| 3.5. Análisis microestructural (SEM).....   | 106        |
| 3.6. Caracterización eléctrica .....  | 109        |
| 3.7. Caracterización catalítica .....   | 125        |
| <br>  |            |
| <b>4. MATERIALES DE ELECTROLITO BASADOS EN CGO.....</b>   | <b>131</b> |
| 4.1. Preparación de muestras .....  | 132        |
| 4.1.1. Síntesis por liofilización .....   | 132        |
| 4.1.2. Síntesis por el método hidrotermal asistido por microondas .....                                     | 132        |
| 4.1.3. Impregnación. Ce <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> O <sub>2-δ</sub> -Y (con Y = 1%Al, 2%Gd ó 2%Zn)..... | 134        |
| 4.2. Análisis térmico .....   | 134        |
| 4.3. Análisis estructural .....   | 134        |
| 4.3.1. Difracción de rayos X.....   | 134        |
| 4.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....   | 139        |
| 4.4. Análisis microestructural (SEM).....   | 142        |
| 4.5. Procesado de muestras.....   | 146        |
| 4.6. Caracterización eléctrica .....  | 146        |
| 4.7. Caracterización catalítica .....   | 154        |
| <br>  |            |
| <b>5. MATERIALES DE ÁNODO BASADOS EN CGO .....</b>  | <b>161</b> |
| 5.1. Síntesis y caracterización de CGO01-MO (M=Cu, Ni).....   | 162        |
| 5.1.1. Síntesis por liofilización .....   | 162        |
| 5.1.2. Análisis estructural (DRX) .....   | 162        |
| 5.1.3. Análisis microestructural (SEM).....   | 164        |
| 5.1.4. Caracterización catalítica .....   | 164        |
| 5.1.4.1. Caracterización REDOX de los cermets CGO01-Cu .....  | 164        |
| 5.1.4.2. Caracterización REDOX de los cermets CGO01-Ni .....  | 168        |
| 5.1.4.3. Comparativa de experimentos TPR-CO, TPD y TPO .....  | 173        |
| 5.2. Otros cermets estudiados (CGO01-Co-Sm) .....   | 177        |
| 5.3. Síntesis y caracterización de CGO18-NiO .....  | 180        |

|  |            |
|--|------------|
| 5.3.1. Síntesis por combustión (UCS).....                          | 180        |
| 5.3.2. Caracterización estructural (DRX).....                      | 181        |
| 5.3.3. Caracterización mediante estudios de TPR.....               | 183        |
| 5.3.4. Caracterización microestructural (SEM).....                 | 187        |
| 5.3.5. Conclusiones .....  | 188        |
| <b>6. MATERIALES CATALÍTICOS BASADOS EN CeO<sub>2</sub>.....</b>   | <b>189</b> |
| 6.1. Método de síntesis .....                                      | 190        |
| 6.2. Análisis estructural (DRX).....                               | 190        |
| 6.3. Análisis microestructural (TEM).....                          | 191        |
| 6.4. Impregnación.....   | 192        |
| 6.5. Caracterización REDOX.....                                    | 192        |
| 6.6. Oxidación preferencial de CO.....                             | 195        |
| 6.6.1. Preparación de los catalizadores CuO/CeO <sub>2</sub> ..... | 195        |
| 6.6.2. Adsorción-Desorción de N <sub>2</sub> .....                 | 196        |
| 6.6.3. TPR-H <sub>2</sub> .....                                    | 197        |
| 6.6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....        | 199        |
| 6.6.5. Actividad catalítica.....                                   | 201        |
| <b>7. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS.....</b>                          | <b>205</b> |
| <b>8. REFERENCIAS.....</b>   | <b>211</b> |
| <b>9. APÉNDICE .....</b>   | <b>223</b> |



## *Resumen / Summary*

## 0. RESUMEN.

El objetivo principal de este trabajo de investigación ha sido el estudio de materiales basados en óxido de cerio, especialmente en lo relacionado con la caracterización electroquímica y catalítica de los mismos, con el fin de valorar su potencial aplicación en pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) y/o en catálisis.

Así, se ha analizado el efecto producido por la adición de  $Gd^{3+}$  en la red cristalina del  $CeO_2$ , que da lugar a la solución sólida  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1$  y  $0.2$ ). Los cationes aliovalentes con estado de oxidación inferior al del  $Ce^{4+}$  generan vacantes de oxígeno y, como consecuencia, se produce un aumento de la concentración de tales “portadores” de carga iónica.

Los materiales caracterizados se han preparado mayoritariamente por el método de la “liofilización”, que se basa en la obtención de un precursor amorfo a partir de la deshidratación por sublimación de una disolución congelada de sales metálicas. Las fases cristalinas se obtienen tras la calcinación de estos precursores a temperaturas tan bajas como  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , consiguiéndose materiales con tamaños de grano nanométricos. Para tratar de mejorar la sinterización se han estudiado diferentes métodos y tratamientos térmicos tales como sinterización por etapas (step sintering), adición de Co como aditivo sinterizante, tratamiento con molienda previa (ball milling) y otros tipos de procesamiento como calcinación rápida (fast-firing).

El estudio de las propiedades de transporte iónico en condiciones de presión parcial de oxígeno atmosférico o de  $pO_2=0.21\text{ atm}$ , se ha realizado mediante Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIS). En los espectros, se aprecian tres contribuciones fundamentales: una asociada al proceso de conducción en el interior del grano (bulk), otra asociada al proceso de conducción del límite de grano (grain boundary) y otra asociada a la transferencia de carga entre el material y los electrodos, aunque no siempre es posible discernir entre estas contribuciones debido a las temperaturas de medida y a los correspondientes solapamientos de los espectros de EIS. La temperatura y el tiempo de sinterización, así como la utilización de diversos dopantes ( $Gd^{3+}$  y  $Al_2O_3$ ) y aditivos (Gd, Al, Ni y Cu), producen cambios apreciables en las propiedades microestructurales, que están relacionadas con los diferentes mecanismos de conducción observados.

Se ha analizado el efecto que se produce en las propiedades de conducción del grano y del límite de grano al variar la cantidad de dopante trivalente (de 0 a 20% mol). El proceso de conducción asociado al interior del grano es altamente dependiente de la interacción entre las vacantes de oxígeno y el propio dopante trivalente. Un aumento del 20% en la concentración inicial de dopante, produce un aumento en la asociación de defectos ( $Ce_{Ce} \cdot V_O$ ), que tiene como consecuencia una clara disminución de la conductividad del interior de grano a baja temperatura. Por otro lado, el proceso de conducción del límite de grano depende fuertemente de la cantidad de dopante que se segregue en el mismo, ajustándose su comportamiento de forma muy adecuada al “Modelo de la Capa de Cargas Espaciales”. Al contrario que en el caso del grano, un aumento de la cantidad de dopante produce un descenso del efecto bloqueante asociado al límite de grano, debido a que el potencial positivo espacial de cargas disminuye considerablemente como consecuencia de la diferencia de concentración de dopante a lo largo de la capa espacial. La disminución de las tensiones producidas por la incorporación, en la red cristalina de la fluorita, de cationes “mayores” que el catión original da lugar a un aumento de las propiedades de transporte (conductividad), ya que el  $Gd^{3+}$  se ajusta bien al radio iónico del  $Ce^{4+}$ .

Además, partiendo de la identificación de fases secundarias y de su dependencia con la composición y las condiciones de tratamiento térmico, se han evaluado los efectos que produce la adición de alúmina en las propiedades de grano y de borde de grano de los electrolitos basados en ceria-gadolinia. La solubilidad de la alúmina puede contribuir a mejorar las propiedades bulk de muestras con bajos contenidos de Gd, lo cual se debe, probablemente, al aumento de la concentración de vacantes de oxígeno como principales portadores de carga. Sin embargo, esta ganancia se revierte ligeramente cuando hay una adición excesiva de Al, probablemente al combinarse los efectos de agotamiento de Gd en la fase fluorita, debido a la formación de  $GdAlO_3$ , con los cambios microestructurales. Para muestras con contenidos de Gd intermedios se puede encontrar que la alúmina afecta principalmente a las propiedades del límite de grano como consecuencia del agotamiento de Gd (incluso con cantidades de Al relativamente bajas) y, posiblemente, debido a heterogeneidades inducidas por la localización preferencial de fases secundarias en los bordes de grano. Además, las adiciones de Al pueden ejercer un efecto ligeramente positivo en la conductividad de grano de muestras con contenidos relativamente altos de Gd. En este último caso, la precipitación de  $GdAlO_3$  puede contribuir a optimizar la

composición final de la fase fluorita en cuanto a obtener la cantidad idónea de Gd que favorezca las propiedades eléctricas del material.

Por otro lado, se han llevado a cabo estudios de reducción de temperatura programada (TPR) para investigar la reducibilidad de los polvos cerámicos. Tras la reducción de los materiales basados en ceria, la solución sólida tipo fluorita de CGO permanece estable. El TPR muestra dos picos que se asocian a los procesos de reducción superficial y másico respectivamente. Además, después de las medidas de TPR, los productos resultantes presentan alta estabilidad de fases. La composición y el estado de oxidación de los elementos sobre la superficie de los catalizadores se han estudiado por XPS y están de acuerdo con los resultados de TPR y DRX.

Adicionalmente, se han sintetizado y caracterizado una serie de composites de CGO-MO (M= Ni o Cu). Los composites de CGO-NiO y CGO-CuO han sido estudiados en los últimos años debido a que presentan buena conductividad y actividad catalítica. Por ello, son candidatos como ánodos en pilas de combustible de óxido sólido (IT-SOFCs) y como materiales catalizadores en diferentes procesos, como por ejemplo la oxidación preferencial de CO. En nuestro caso, se obtuvieron polvos nanocristalinos de  $Ce_{0.99}Gd_{0.01}O_{2.8}$  mediante el método de liofilización y éstos fueron luego impregnados con óxidos metálicos. Para ello, al soporte se le añadieron nitrato de níquel o cobre disuelto en etanol en diferentes relaciones estequiométricas. Esta mezcla da lugar a una pasta que se seca y luego se calcina en aire para obtener los composites CGO-NiO y CGO-CuO.

Los materiales resultantes se caracterizaron mediante las técnicas DRX, TPR, TPD y TPO. Los TPR mostraron picos solapados que se asocian a las distintas etapas de reducción. La reducción de las partículas de menor tamaño del óxido de metal ocurre a menores temperaturas que las de las partículas aglomeradas y, éstas, a menor temperatura que la reducción del soporte CGO. Después de la reducción de los polvos CGO-MO, los materiales exhiben la presencia de Ni o Cu, los óxidos metálicos no están presentes y la solución sólida fluorita CGO permanece estable. Los TPD muestran que en los sistemas CGO-NiO se adsorben especies de CO sobre la superficie del material, mientras que esto no ocurre para CGO-CuO. Los resultados de los TPO indican que sobre los materiales impregnados con NiO existen depósitos de C pero no pasa lo mismo para el sistema CGO-CuO. Esto indica que el método de liofilización da lugar a materiales adecuados para su uso en ánodos para IT-SOFC.

En este estudio de posibles ánodos, también se utilizó el método de síntesis por combustión de urea (UCS) para obtener composites de CGO-NiO en diferentes composiciones. Mediante técnicas de DRX y SEM-EDX, se ha estudiado el comportamiento estructural, microestructural y composicional de los polvos precursores. Además, se realizaron experimentos de reducción de temperatura programada (TPR) para investigar la reducibilidad de los composites. La morfología y el tamaño de las nanopartículas y agregados de los polvos precursores obtenidos en la combustión promueven la presencia de puntos activos a temperaturas intermedias (400-800 °C) para ser aplicados en ánodos SOFC. El TPR muestra picos solapados que se asocian a las dos primeras etapas de reducción; una relacionada con la reducción del NiO superficial y la otra con el proceso debido a la reducción de especies de NiO másico/bulk junto con CGO superficial. Después de la reducción de los polvos CGO-NiO, los materiales exhiben la presencia de Ni, los óxidos metálicos no están presentes y la solución sólida fluorita CGO permanece estable. Este hecho sugiere que el método de combustión con urea (UCS) también es un método de síntesis adecuado y fiable en la preparación de cermets.

Finalmente, se prepararon y testearon una serie de catalizadores basados en CeO<sub>2</sub>-CuO con diferentes pequeñas cargas de Cu para su utilización en la oxidación preferencial de CO en una corriente rica en H<sub>2</sub> (CO-PROX). La oxidación preferencial de CO tiene una gran aplicación industrial en la purificación de gas de síntesis al oxidarse el CO (que es un veneno para los electrodos de Pt en PEMFC) pero no el hidrógeno de la mezcla. La CeO<sub>2</sub> nanocristalina, con un tamaño regular de cristalito de 9.5 nm, se preparó por liofilización y se calcinó a 600 °C durante 5 horas. Luego se añadió a la ceria una disolución acuosa de acetato de Cu (II) mediante impregnación obteniéndose pastas que luego se calcinaron a 400 °C. Los materiales resultantes se caracterizaron por DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, TEM, TPR-H<sub>2</sub> y XPS. Todos los catalizadores preparados resultaron muy activos y selectivos a la reacción CO-PROX a bajas temperaturas, también en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Como trabajo de futuro, se plantea continuar trabajando en la optimización de materiales basados en ceria con aplicaciones tanto en las pilas de combustible de óxidos sólidos (combinando componentes de la tecnología YSZ con la de CGO), como en la catálisis, especialmente en el campo de la purificación de hidrógeno.

## 0. SUMMARY.

The study of ceria based materials was the main objective of this research, especially with regard to their electrochemical and catalytic characterization in order to evaluate their potential application in solid oxide fuel cells (SOFCs) and/or catalysis.

To this end, the effect of adding a cation  $Gd^{3+}$  to the ceria crystalline structure was analyzed. The adding of the cation yields the solid solution  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ ). The aliovalent cations with an oxidation state lower than that of  $Ce^{4+}$  generate oxygen vacancies and, as a consequence, an increase in the concentration of ionic charge “carriers”.

The characterized materials were mainly prepared by a freeze-drying synthesis method, which is based on obtaining an amorphous precursor after the de-hydration of a frozen metallic salt solution via sublimation. The crystalline phases are obtained after a calcination of these precursors at temperatures as low as 400 °C, producing materials with different nanometric size grains. To improve sinterability of these materials, a range of methods and heat treatments were performed, such as step sintering, Co addition as an aid to sintering, ball milling and others such as fast firing have been performed.

The study of the ionic transport properties in atmospheric pressure conditions ( $pO_2=0.21$  atm) was carried out by electrochemical impedance spectroscopy. Three main contributions can be seen on the spectra: the bulk one; the grain boundary one and another associated with the charge transference between the material and the electrode, although it may not always be possible to differentiate between these contributions. The temperature and sintering time, as well as the use of different dopants ( $Gd^{3+}$  and  $Al_2O_3$ ) and additives (Co, Gd, Al, Ni y Cu), give rise to significant changes in the microstructural properties, which are related to the different conductivity mechanisms observed.

The effect produced by the introduction of different amounts (0 to 20 mol%) of the trivalent dopant ( $Gd^{3+}$ ) on the bulk and grain boundary conduction properties was analyzed. The conduction process associated with the grain interior is highly dependent on the interaction between oxygen vacancies and the trivalent dopant. An increase of 20 mol% in the dopant concentration produces more defect association and, as a consequence, a decrease in bulk conductivity at low temperatures. Also, the grain boundary conduction process is strongly influenced by the amount of trivalent cation

segregation and this fits well to the Space Charge Layer Model. In opposition to the bulk case, an increase in the amount of dopant produces a decrease in the blocking effect associated with the grain boundary conduction process, due to a significant decrease in the space charge potential. Likewise, the addition of different trivalent cations clearly influences the ionic transport properties. The decrease in stress produced by the incorporation, in the fluorite crystalline framework, of “bigger” cations than the original ones improves the transport properties (conductivity).

In addition, identification of secondary phases and their dependence on composition and firing conditions was used to provide guidelines for re-examination of the effects of alumina on bulk and grain boundary properties of ceria-gadolinia electrolytes. The solubility of alumina may contribute to enhanced bulk properties of samples with low gadolinia content, probably by enhancing the concentration of oxygen vacancies as prevailing charge carriers. This gain is slightly reverted by excessive addition of Al, probably combining the effects of Gd depletion in the fluorite phase, due to production of  $\text{GdAlO}_3$ , and microstructural changes. For samples with intermediate Gd content, it can be seen that alumina affects mainly the grain boundary properties, as a consequence of depletion of Gd, even for relatively low additions of Al, possibly due to heterogeneities induced by preferential location of secondary phases at grain boundaries. Addition of Al may have a slight positive effect on bulk conductivity of samples with relatively high Gd content, i.e. above the composition with highest bulk conductivity. In this case, precipitation of  $\text{GdAlO}_3$  may contribute to optimizing the final composition of the fluorite phase concerning the obtention of the appropriate amount of Gd to improve electrical properties of the material.

In addition, a series of temperature programmed reduction (TPR) analyses were performed to investigate the reducibility of the ceramic powders. After reduction of the ceria based materials, the fluorite type CGO solid solution remains stable. The TPR shows two peaks which are associated with the surface and bulk ceria reduction processes. Further, after the TPR measurements, the resulting products have high phase stability and reproducibility. The composition and the oxidation state of the elements at the surface of the catalysts were studied by XPS confirming XRD and TPR results.

In addition, a series of CGO-MO composites have been synthesized and characterized. The CGO-NiO and CGO-CuO composites have been studied over recent



years because they have good conductivity and catalytic activity. Because of this, they are promising candidates as anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) and as catalytic materials in different processes such as for instance CO preferential oxidation. In our case, nanocrystalline powders of  $\text{Ce}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$  were obtained by a freeze-drying precursor method and then they were impregnated with metallic oxides. In order to do this, nickel or copper in an ethanol solution were added to the support in different stoichiometric amounts. This mixture turns into a paste which is dried and then calcined in air to obtain the CGO-NiO and CGO-CuO composites.

The resulting materials were characterized by XRD and TPR, TPD and TPO techniques. The TPR show wide overlapping peaks which are associated with the two primary reduction stages; one is related to the reduction of the smaller NiO particles weakly interacting with the support and the other to the reduction of the bigger NiO particles strongly interacting with the support. After reduction of the CGO-MO powders reduction, the materials exhibit the presence of Ni and Cu, the metallic oxides are no longer present, and the fluorite CGO solid solution remains stable. TPD tests show that the system CGO-NiO adsorbs CO species on the material surface while CGO-CuO does not. TPO results indicate that C deposition occurs on the materials impregnated with NiO but not on CGO-CuO system. In conclusion, the freeze drying method yields suitable materials for use in anodes for IT-SOFC.

In the present study, also the Urea Combustion Synthesis (UCS) method was used to obtain CGO-NiO composites in different compositions. By means of XRD and SEM-EDX techniques, the structural, microstructural and compositional behaviour of the as-prepared powders was studied. In addition, temperature programmed reduction (TPR) tests were performed to investigate the reducibility of the composites. After reduction of the Ni-CGO as-prepared compositions, the combustion powders exhibit the presence of Ni, NiO is no longer present, and the fluorite CGO solid solution remains stable. The morphology and size of the nanoparticles and aggregates of the as-prepared combustion powders make them reactive at intermediate temperatures (400-800 °C). TPR tests show wide overlapping peaks which are associated with the two primary reduction stages; one is related to the reduction of the smaller NiO particles weakly interacting with the support and the other to the reduction of the bigger NiO particles strongly interacting with the support. Further, after TPR measurements the resulting products have high phase stability

and reproducibility. This fact suggests that UCS is also a suitable and reliable synthesis method in the preparation of ceramic cermets.

Finally, a series of CeO<sub>2</sub>-CuO catalysts with different small Cu loadings were prepared and tested for preferential CO oxidation in a H<sub>2</sub>-rich stream (CO-PROX). CO preferential oxidation has great industrial applicability in purifying synthesis gas by oxidizing CO (which is a poison for the Pt electrodes in PEMFC) without oxidizing any hydrogen in the mixture. Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> with a regular crystallite size of 9.5 nm was prepared using a freeze-drying method and calcined at 600 °C for 5 hours, and a water solution of Cu(II) acetate was added by incipient wetness impregnation to ceria, obtaining pastes which were then calcined at 400 °C. The resulting materials were characterized by XRD, Adsorption-desorption of N<sub>2</sub> at -196 °C, TEM, H<sub>2</sub>-TPR and XPS. All the prepared catalysts were found to be highly active and selective in the CO-PROX reaction at low temperature, also in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

As future work we intend to keep working on the optimization of ceria based materials with applications both in solid oxide fuel cells (combining components of YSZ and CGO technologies), and catalysis, especially in the field of hydrogen purification.

# *CAPÍTULO 1*

## *Introducción*

## 1. INTRODUCCIÓN.

Actualmente, la demanda energética mundial, estimada en unos 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo, está cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción está centralizada en determinadas zonas del mundo gobernadas por factores esencialmente políticos, lo que origina precios volátiles y elevados. Asimismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años (en los estudios más optimistas), producirá un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global (Zegers, 2006). Además, el aumento en la demanda energética de países emergentes como China, Brasil, India o Rusia podría acelerar el agotamiento del petróleo y acortar dicha predicción.

Desde el punto de vista ambiental, el uso de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  y otros). Estos gases son responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta y sus consecuencias (un aumento de temperatura global del planeta de 1 ó 2 °C acarrearía graves problemas). Esta situación no resulta sostenible a medio y largo plazo y se apunta de forma insistente desde las administraciones públicas la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable (Botas, 2006; Winter, 2012). Este hecho debe venir acompañado, además, de medidas concretas de ahorro energético a nivel global.

## 1.1. Economía del Hidrógeno.

El término *economía del hidrógeno* surge a partir de la idea de utilizar el hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad por medio de las llamadas pilas de combustible para evitar la crisis energética que se avecina. Se da así una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad (Rifkin, 2002). Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las energías renovables.

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales que se describen a continuación:

- Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay que considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Una excelente alternativa, es la electrólisis del agua mediante energía fotovoltaica (aunque deben considerarse tanto el almacenamiento del H<sub>2</sub> como su transporte).

- Por otro lado, para una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para la gasolina y, aunque ya hay hidrogeneras en funcionamiento, son todavía pocas.

- El almacenamiento supone otro reto aún por resolver ya que, debido a su baja densidad energética, se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética.

- Debido a que no se encuentra libre en la naturaleza, el hidrógeno no constituye directamente un combustible aprovechable. Por ello, no debe ser considerado como una fuente de energía, sino como un vector energético (es decir, un portador de energía).

- El precio actual de las pilas de combustible y su fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología por el momento, no obstante, ya se están introduciendo en el mercado y su precio comienza a ser competitivo.

Con lo dicho, se puede observar que la aplicación de las energías limpias y renovables, entre ellas las pilas de combustible, toma una gran importancia de cara al

futuro de la sociedad y, por ello, están siendo potenciadas por los gobiernos de la mayoría de las naciones del Primer Mundo (Winter, 2012). Dentro de este marco, las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) se están investigando intensamente en los últimos años con el objetivo de desarrollar nuevos sistemas de generación de energía que sean más eficientes y, a la vez, sean respetuosos con el medioambiente. Otro elemento a tener en cuenta es que se están llevando a cabo desarrollos de sistemas integrados de energías renovables (solar, eólica, etc.) siendo las pilas de combustible un componente ideal de generación y almacenamiento de energía (Hirschenhofer, 2004; Singhal, 2004; Ruiz-Morales, 2008).

Para ser competitivas, las pilas de combustible no deberían exceder los siguientes valores de coste energético:

- 50 €/kW para vehículos privados.
- 200-300 €/kW para camiones o autobuses.
- 400-600 €/kW para aplicaciones móviles y para cogeneración en edificios.

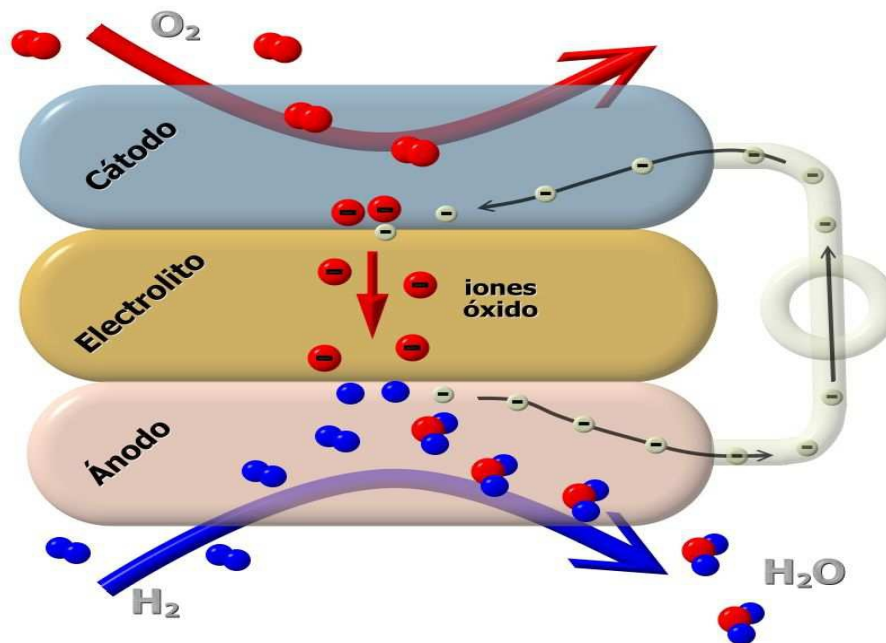
El objetivo a largo plazo es llegar a un sistema energético basado completamente en el uso de fuentes de energía renovable. Sin embargo, no es probable que esto se pueda lograr en los próximos años y, por lo tanto, un uso sostenible de los combustibles fósiles (lo que se traduce en un menor uso del petróleo y un mayor uso del gas natural) así como un posible aporte de energía nuclear se hacen necesarios para cubrir las necesidades energéticas más próximas (Zegers, 2006).

## **1.2. Pilas de combustible.**

Una pila o celda de combustible es un dispositivo de conversión energética que produce electricidad directamente a partir de la combinación electroquímica de un combustible con un oxidante (ambos suelen encontrarse en estado gaseoso como norma general) (Fig. 1.1). Cada pila consta de dos electrodos (un ánodo y un cátodo) separados por un electrolito por el polo negativo (ánodo), y unidos eléctricamente por el polo positivo (cátodo) mediante el circuito externo.

El combustible se suministra al ánodo donde tiene lugar la reacción de oxidación del combustible ( $H_2$ ,  $CH_4$ , ...) y se liberan electrones al circuito externo e iones óxido o protones que pasan a través del electrolito. Simultáneamente, el oxidante se suministra al

cátodo, donde llegan los electrones por el circuito externo, y donde se produce la reacción de reducción con el  $O_2$ . El flujo de electrones, desde el ánodo hacia el cátodo, por el circuito exterior produce corriente eléctrica (Fig. 1.1). El electrolito sólido o membrana es un aislante electrónico que permite el transporte de iones óxido o protones u otras especies entre los dos electrodos. El hidrógeno es el combustible empleado normalmente debido a su alta reactividad electroquímica y a que puede ser obtenido, con relativa facilidad, a partir de hidrocarburos, alcoholes y del agua. En el caso de emplear hidrógeno como combustible, el único "residuo" generado en la interfase electrodo-electrolito será agua. En cuanto al oxidante, el más utilizado es el aire (sencillez de obtención) seguido por el oxígeno puro (Hirschenhofer, 2004; Singhal, 2004, Malavasi, 2010).



**Fig. 1.1.** Esquema general del funcionamiento de una pila de combustible.

En un proceso convencional, la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica (calor), a continuación se transforma en energía mecánica (movimiento) y finalmente se convierte en energía eléctrica (Fig. 1.2). En cada transformación se va reduciendo la eficiencia, especialmente en la transformación de calor a energía mecánica que viene regida por el ciclo de Carnot.





**Fig. 1.2.** Etapas de la transformación de energía química en energía eléctrica por medio de los procesos tradicionales y por medio de una pila de combustible.

El rendimiento de las pilas o celdas de combustible, a diferencia de los motores de combustión (interna y externa) no está limitado por el ciclo de Carnot ya que no siguen un ciclo termodinámico. Por lo tanto, su rendimiento es muy alto (Tabla 1.1) en comparación con otros sistemas de generación eléctrica en una sola etapa, al convertir energía química en eléctrica directamente (Selman, 1993; Blomen, 1993; Minh, 1995; Gellings, 1997; Singhal, 2000 y 2004; Yamamoto, 2000).

En las condiciones típicas de funcionamiento de una pila de combustible, es decir operando a 900 °C, empleando hidrógeno y oxígeno como combustible y oxidante, respectivamente, se produce alrededor de 1V (valor que viene dado por la expresión de Nernst). No obstante, se debe decir que el voltaje útil suele estar comprendido entre 0.5 y 0.7 V.

Por lo tanto, para crear suficiente tensión, las celdas se agrupan combinándolas en serie, en lo que en inglés se denomina "Fuel Cell Stack" (Fig. 1.3). El número de celdas usadas varía según el diseño. En el caso de los apilamientos o "stacks" es necesaria la presencia de otro componente para facilitar las conexiones entre el cátodo de una celda con el ánodo de la siguiente. Estos componentes reciben el nombre de placas bipolares o interconectores.

Las celdas de combustible no pueden almacenar energía como una batería, sino como centrales eléctricas independientes basadas en fuentes "discontinuas" (solares, energía del viento), que se combinan con electrolizadores y sistemas de almacenamiento

para formar un conjunto integrado de generación y almacenamiento de energía. El rendimiento del proceso reversible (de electricidad al hidrógeno y de nuevo a electricidad) de tales plantas se encuentra entre el 30 y el 40%. En "usos combinados de calor y de energía" (cogeneración), se acepta un rendimiento del 50-60%.



**Fig. 1.3.** Stack de pilas de combustible.

### **1.2.1. Ventajas de las pilas de combustible.**

Las pilas de combustible presentan las siguientes ventajas:

- 1) Alta eficiencia en la utilización del combustible. Pueden alcanzar entre el 30% y el 90%, dependiendo del sistema de pila de combustible y si se puede emplear el calor adicional producido (cogeneración).
- 2) Versatilidad en la utilización de diversos combustibles, en especial las de alta temperatura.
- 3) Alta fiabilidad y operatividad debido a la simplicidad mecánica de diseño.
- 4) Altas densidades energéticas que pueden llegar hasta kW/litro.
- 5) Emisiones de contaminantes cero cuando el combustible es el hidrógeno ya que los productos obtenidos en la reacción electroquímica son agua, calor y electricidad.
- 6) Modularidad. El tamaño del sistema se adapta en función de las prestaciones requeridas.
- 7) Funcionamiento silencioso debido a que los equipos no tienen partes móviles, esto hace que sean adecuadas para ubicar en emplazamientos con requerimientos de baja contaminación acústica.

### 1.3. Historia de las pilas de combustible.

Los fundamentos de las pilas de combustible fueron dados a conocer por primera vez en 1839 por Sir William Grove (Grove, 1839), aunque Christian Friedrich Schoenbein descubrió (un año antes) los efectos de la "electrólisis inversa". La pila de Grove usaba ácido sulfúrico como electrolito y trabajaba a temperatura ambiente.

El término "pila de combustible" se usó por primera vez en 1889 cuando Lubwing Mond y Charles Langer intentaron construir una unidad que utilizaba aire y gas de hulla industrial. En este periodo de tiempo, el concepto y fenómeno de conducción eléctrica era difuso. Se sabía que los metales conducían de acuerdo con la ley de Ohm y que las disoluciones acuosas iónicas conducían grandes entidades (iones). En 1893, Ostwald clarificó este panorama al determinar experimentalmente la función de los diferentes componentes de una pila de combustible como son electrodos, electrolito y agentes reductores y oxidantes.

Las pilas de combustible cerámicas vinieron más tarde, éstas comenzaron con el descubrimiento de los electrolitos de óxidos sólidos por parte de Nernst en 1899. Nernst observó que el óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) dopado con diferentes elementos presentaba diferentes tipos de conducción eléctrica (Nernst, 1899). En 1935, Schottky sugirió que la denominada "masa de Nernst" se podría utilizar como un electrolito sólido en una pila de combustible. Sin embargo, no fue hasta 1937 cuando Baur y Preis fabricaron la primera pila de combustible cerámica (operando a 1000 °C) (Baur, 1937). Ellos usaron unos conductores iónicos (con forma de crisol tubular) basados en  $ZrO_2$  dopado con Mg o Y como electrolitos, hierro o carbón como ánodo y  $Fe_3O_4$  como cátodo.

En 1958, Francis Bacon sustituyó los electrolitos ácidos por electrolitos básicos como el KOH (no es tan corrosivo con los electrodos) y esto supuso el desarrollo de las AFCs. Estas pilas tenían un coste muy elevado, pero su fiabilidad las llevó a ser empleadas en el programa espacial Apolo (1968), proporcionando energía y agua para las naves. En 1970 DuPont desarrolló las membranas de Nafion™, este hecho supuso la puesta en marcha de las pilas PEMFC. Durante la década de los 70 y primeros años de los 80 se produjeron numerosos avances de cara al desarrollo práctico de las pilas. De este modo llegaron grandes avances como, por ejemplo, el primer vehículo propulsado por pilas de combustible de la compañía canadiense Ballard (1993).

Hoy en día existen numerosas compañías trabajando en la optimización de esta tecnología en busca de su comercialización en dispositivos móviles. De hecho, la mayoría de los grandes fabricantes de coches, compañías tales como Daimler AG, Volvo, Mazda, Toyota, General Motors o Nissan, entre otras, disponen de prototipos de automóviles o autobuses con sistemas de propulsión basados en pilas de combustible, así como plantas que pueden generar hasta decenas de MW. Además, en Harvard se han desarrollado las primeras pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) que emplean películas delgadas a macroescala, lo que abre un nuevo horizonte en la aplicación de esta tecnología energética (Tsuchiya, 2011).

#### **1.4. Tipos de pilas de combustible.**

En función del tipo de electrolito que se utilice y la temperatura de operación se puede establecer una clasificación dentro de las pilas de combustible. En función de estos parámetros se diferencian ventajas, desventajas y campos de aplicación. Es importante decir que todos los tipos son fuentes de generación de energía de alta eficiencia y baja emisión de contaminantes (Minh, 1995; Singhal, 2004; Ruiz-Morales, 2008).

Los seis tipos de pilas de combustibles más importantes son:

1. Pilas de Combustible de Membrana Polimérica (**PEMFC**).
2. Pilas de Combustible de uso Directo de Metanol (**DMFC**).
3. Pilas de Combustible Alcalinas (**AFC**).
4. Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (**PAFC**).
5. Pilas de Combustible de Carbonato Fundido (**MCFC**).
6. Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (**SOFC**).

Atendiendo a la temperatura de operación, podemos dividir las en:

- PEMFC, DMFC, AFC y PAFC. Operan a baja temperatura y los portadores de carga en el electrolito son los protones o iones hidróxidos.

- MCFC y SOFC. Operan a altas temperaturas y son los iones carbonatos e iones óxido, respectivamente los portadores de carga.

- **Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC).**

Utilizan como electrolito una Membrana Polimérica de Intercambio Protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), generalmente un polímero perfluorado con cadenas laterales que contienen grupos ácido sulfónico (Nafion<sup>TM</sup>). Su temperatura de trabajo está entorno a 60-80 °C y se obtienen unos rendimientos del 40-50%. Los electrodos son de Pt, que actúa además como catalizador, lo que encarece el equipo y lo hace sensible a la presencia de CO, por lo que el combustible debe ser H<sub>2</sub> muy puro, con una concentración de CO < 100 ppm (Araujo, 2012). La baja temperatura de trabajo origina como inconveniente que los gases húmedos den lugar a condensaciones en ciertas regiones y sequedad en otras, no obstante las hace unas buenas candidatas en aplicaciones de uso doméstico, portátiles y para aplicaciones en medios de transporte. Son quizás las más desarrolladas y las más utilizadas por los fabricantes de coches.

- **Pilas de combustible de uso directo de metanol (DMFC).**

Las DMFC son similares a las PEMFC ya que ambas usan una membrana de polímero como electrolito. Sin embargo, en las celdas DMFC es el catalizador del ánodo mismo el que obtiene el hidrógeno del metanol líquido, eliminando la necesidad de un reformador de combustible. Las eficiencias se encuentran alrededor del 40% con este tipo de celdas de combustible y operan a temperaturas entre 50-100 °C. Sin embargo, un problema serio que presentan, es el permeado del combustible (cortocircuito químico o crossover) desde el ánodo hacia el cátodo sin generar electricidad. No obstante, muchas compañías han dicho haber resuelto este problema. Este tipo de pilas también pueden operar con etanol en vez de metanol como combustible.

- **Pilas de combustible alcalinas (AFC).**

Las pilas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cell) reciben su nombre porque utilizan disolución alcalina como electrolito. En ellos, la conducción se produce por iones OH<sup>-</sup>. La temperatura de operación se sitúa entre 100-250 °C y se logran eficiencias cercanas al 70%. Deben usar H<sub>2</sub> muy puro como combustible para evitar la contaminación del electrolito por trazas de CO y CO<sub>2</sub> por formación de carbonatos alcalinos.

- **Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).**

Este tipo de pilas (Phosphoric Acid Fuel Cells) fueron las primeras en comercializarse. El electrolito empleado es ácido fosfórico concentrado, conductor de protones. Los electrodos son de carbón poroso y utilizan Pt como catalizador. Funcionan a temperaturas en torno a 200 °C y las eficiencias varían desde un 40% hasta un 80% si se utiliza cogeneración de energía eléctrica por vapor de agua. Como inconveniente podemos destacar el coste elevado del Pt y la naturaleza líquida y corrosiva del electrolito que limita la elección del resto de materiales de la pila.

- **Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC).**

Estas pilas de combustible (Molten Carbonate Fuel Cells) son de alta temperatura y utilizan como electrolito una combinación de carbonatos alcalinos fijados en una matriz cerámica de  $\text{LiAlO}_2$ . La temperatura de operación es de alrededor de 700 °C. Los electrodos son Ni como ánodo (actúa como catalizador y abarata su coste en comparación con Pt) y NiO como cátodo. La eficiencia de este tipo de pila suele ser del 60% y puede llegar al 85% con cogeneración. Las limitaciones son, por un lado, el carácter corrosivo del electrolito que, junto con las altas temperaturas de operación, afecta de manera negativa a la durabilidad de la pila y, por otro, la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  en el ánodo que contribuye a diluir el combustible (Ruiz-Morales, 2008).

- **Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC).**

Las pilas de combustible de Óxidos Sólidos (Solid Oxide Fuel Cells) trabajan a altas temperaturas de operación y su investigación está en auge. Estas pilas se basan en la capacidad que presentan ciertos óxidos cerámicos de permitir el transporte de iones óxido a 600-1000 °C. Pueden alcanzar eficiencias de entre 60% y 85%.

Debido a las altas temperaturas, los materiales empleados deben tener buenas propiedades termomecánicas. Los materiales más utilizados son los siguientes; para el electrolito, Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) estabilizada con ytrio “Yttria-Stabilized Zirconia” (YSZ) que es un conductor de iones óxido. Para el ánodo; normalmente el material utilizado es un compuesto de NiO e YSZ (formando lo que se denomina “composite”). Para el cátodo; materiales cerámicos del tipo  $\text{LaMnO}_3$  sustituido con Sr son los más usuales.

Un tipo similar de pilas son las llamadas pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia o IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells) que operan entre 400 y 600 °C.

Otro tipo son las pilas de membrana cerámica que operan con electrolitos protónicos (Iwahara, 1988; Norby, 1999; Amsif, 2009 y 2011). En este caso, los protones generados en el ánodo son transportados hacia el cátodo a través del electrolito, donde reaccionan con los iones óxido formando moléculas de agua, mientras que los electrones se mueven desde el ánodo al cátodo a través del circuito externo. La ventaja de esta configuración radica precisamente en la formación de agua en la interfase cátodo-electrolito, evitándose la dilución del combustible en el ánodo y a que estos electrolitos operan a temperatura intermedia.

Para que la tecnología SOFC sea competitiva en generación estacionaria se piensa que un precio de 600 \$/Kw sería aceptable. De esa cantidad, una quinta parte se asocia al coste del stack SOFC. Esto es, unos 125 \$/Kw. Además, la estabilidad y la durabilidad de la pila debe sufrir sólo una degradación del 1% o menor por cada 1000 horas de trabajo (Shao, 2012). Por ello, es necesario el desarrollo de mejores materiales con mejores propiedades y que operen a menores temperaturas para conseguir reducir el coste de las pilas SOFC. En este sentido, el uso de materiales compuestos de YSZ-CGO-buffers parece ser prometedor.

Finalmente, debemos mencionar que combinando las tecnologías MCFC y SOFC se han obtenido otro tipo de pilas conocidas como pilas de combustible híbridas directas de carbón (HDCFC) que son capaces de convertir carbón sólido directamente en energía eléctrica sin necesidad de reformado intermedio (Jiang, 2011).

▪ **Otros tipos de pilas de combustible.**

Las pilas de combustible biológicas (MFC) o celdas de combustible bacterianas (CCB) son dispositivos en los cuales la energía química de un compuesto, típicamente glucosa, se convierte en energía eléctrica mediante la acción bacteriana.

Las potencias obtenidas son normalmente bajas, del orden de un milivatio (mW), y no hay actualmente aplicaciones comerciales disponibles. Sin embargo, hay esperanzas de usarlas en el futuro, por ejemplo, para construir marcapasos que utilicen como fuente de energía la glucosa presente en el flujo sanguíneo.



| <b>Tabla 1.1.</b> Tipos de pilas de combustible y características principales de las mismas.  |                                   |  |                 |   |   |
|---|-----------------------------------|--|-----------------|---|---|
|   | <b>PEMFC/<br/>DMFC</b>            | <b>PAFC</b>  | <b>AFC</b>      | <b>MCFC</b>   | <b>SOFC</b>   |
| <b>Electrolito</b>  | Nafion®<br>Membrana<br>polimérica | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>Matriz de<br>SiC | KOH             | Carbonatos<br>fundidos de:<br>Li/K<br>Li/Na<br>Matriz de:<br>LiAlO <sub>2</sub> | YSZ<br>(ZrO <sub>2</sub> +8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
| <b>Iones</b>  | H <sup>+</sup>                    | H <sup>+</sup>                                     | OH <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | O <sup>2-</sup>   |
| <b>Combustible</b>  | H <sub>2</sub> /<br>Metanol       | Gas natural<br>H <sub>2</sub><br>Butano            | H <sub>2</sub>  | H <sub>2</sub><br>CO  | H <sub>2</sub><br>Hidrocarburo                              |
| <b>Catalizador</b>  | Pt                                | Pt   | Ni/NiO<br>Ni/Ag | Ni-Cr<br>Ni-Al/NiO  | Ni/YSZ cermet   |
| <b>P(W/Kg)</b>  | 400-1000                          | 90   | 9-240           | 40  | 100   |
| <b>T(°C)</b>  | 25-120                            | 150-220  | 25-200          | 600-700   | 700-1000  |
| <b>Eficiencia<br/>(HHV%)</b>  | 40                                | 40   | 30-50           | 45  | 40-50   |
| PEMFC= Polymer Electrolyte/ Proton Exchange Membrane; DMFC= Direct Methanol; PAFC= Phosphoric Acid; AFC: Alkaline Fuel Cell; MCFC= Molten Carbonate; SOFC: Solid Oxide.<br>HHV= high heating voltage. |                                   |  |                 |   |   |

### 1.5. El hidrógeno como combustible.

En principio cualquier especie susceptible de ser oxidada electroquímicamente podría ser utilizada como combustible; sin embargo, el hidrógeno es el gas más ampliamente utilizado en las pilas actuales (Ruiz-Morales, 2008; Winter, 2012).

Uno de los aspectos más importantes en lo que respecta al combustible es la presencia de impurezas de sulfuros que suelen estar presentes en los hidrocarburos y que pueden provocar la degradación del ánodo y retardar o envenenar su actividad catalítica. Por tanto, cuando el material de ánodo no es estable frente a los sulfuros es necesario utilizar un desulfurador externo para purificar el gas de entrada en la pila.

Como se ha comentado anteriormente, el hidrógeno podría ser considerado como el combustible que reemplazará a los hidrocarburos a la hora de satisfacer la demanda energética. Sin embargo, y a diferencia de lo que ocurre con los combustibles fósiles, el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza en forma de yacimientos y, por tanto, es necesario obtenerlo de diversas fuentes. Por otra parte, las particulares propiedades físicas del mismo hacen que aspectos como el almacenamiento y el transporte cobren una gran importancia y deban desarrollarse, ya que las infraestructuras actuales no permitirían el empleo de este gas.

La fuente más habitual para la obtención del hidrógeno es el reformado de gas natural que cubre el 95% del total de la producción. Es un proceso bien conocido y empleado habitualmente en aplicaciones diversas como son la industria del amoníaco y metanol, el refinado de crudo de petróleo, etc. Otros métodos de obtención son la gasificación de biomasa, procesos termoquímicos utilizando la energía solar o nuclear y la producción por electrólisis (p.e. la electrólisis asistida por residuos de la actividad agrobiológica).

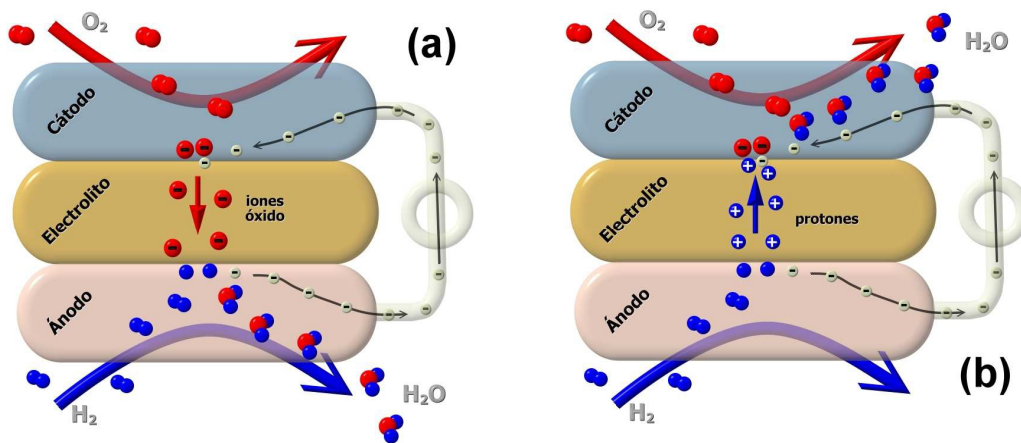
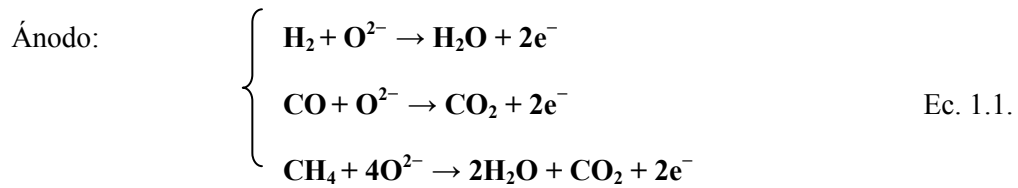
El almacenamiento del hidrógeno es uno de los aspectos cruciales a la hora de asegurar el tránsito hacia una economía donde el hidrógeno juegue un papel importante. Para lograr el almacenamiento, se han planteado diversas tecnologías entre las que cabe destacar, entre otras, el almacenamiento como hidrógeno líquido, como hidruros metálicos o como hidrógeno comprimido.

## **1.6. Pilas de combustible de óxidos sólidos.**

### **1.6.1. Funcionamiento.**

Como ya se ha comentado, en estas pilas se produce el mecanismo electroquímico de reducción-oxidación (redox). Por un lado se produce un proceso de oxidación del combustible (suministrado al ánodo) liberando electrones que circulan por un circuito externo (generación de una corriente eléctrica) (Ec. 1.1). Por otro, se produce la reducción simultánea de un oxidante (en el cátodo) para formar los iones óxido que se mueven a través del electrolito hasta el ánodo donde se combinan con los protones para generar agua (Ec. 1.2) (Fig. 1.4a).

Las reacciones que pueden tener lugar dependiendo del combustible utilizado son:



**Fig. 1.4.** Esquema de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) de conductor iónico (a) y de conductor protónico (b).

También existen otras pilas SOFC que operan con electrolitos cerámicos por conducción protónica (Fig. 1.4b), en este caso los protones generados por la reacción de oxidación al ánodo (Ec. 1.3) son transportados por difusión hacia el cátodo donde reaccionan con los iones óxidos (Ec. 1.4) generando agua, mientras que los electrones circulan por un circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo. Este tipo de pilas presenta la ventaja de no diluir el combustible. El electrolito, que en este caso es un material cerámico conductor protónico, es el medio de transporte de los protones de un electrodo al otro y sirve de separador entre los reactivos anódicos y catódicos.



### 1.6.2. Componentes y requisitos.

Una pila de combustible SOFC está integrada por tres elementos principales: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. Estas monoceldas se ensamblan en serie formando un “stack”. La conexión entre las distintas pilas se hace mediante los interconectores (Singhal, 2004; Malavasi, 2010; Shao, 2012).

Cada componente de la pila debe cumplir una serie de requisitos de estabilidad y compatibilidad con el resto de componentes. Deben poseer estabilidad química, morfológica y mecánica, en las condiciones de operación de la pila, además de ser compatible con el resto de componentes. A continuación se describen las características más importantes que deben tener el electrolito, el ánodo, el cátodo y los materiales interconectores de las pilas.

#### ▪ *Electrolito.*

Su función en una SOFC es la de medio difusor de los iones óxidos o protones (entre el cátodo y el ánodo). Estos iones participarán en la oxidación electroquímica del combustible. Debido a las especiales condiciones de trabajo en este tipo de dispositivos, los electrolitos deben cumplir una serie de requisitos (Ruiz-Morales, 2008; Shao, 2012):

Estabilidad: el electrolito separa el combustible (ánodo) del oxidante (cátodo). Por lo tanto, el material debe ser estable tanto en atmósfera reductora, como oxidante (rango de  $10^{-20}$ -0.21 atm) a 1273 K.

Compatibilidad: el electrolito debe ser química y térmicamente compatible con los materiales de electrodo a las temperaturas de trabajo y de procesado de las celdas para evitar la formación de fases intermedias en la interfase electrodo-electrolito que podrían afectar negativamente al rendimiento de la pila.

Conductividad: debe poseer alta conductividad iónica (para minimizar las pérdidas óhmicas) y una baja conductividad electrónica para evitar caídas de voltaje por el paso directo de electrones a través del electrolito con la consiguiente pérdida de potencia generada.

Porosidad: el electrolito actúa como un separador físico de los compartimentos del ánodo y del cátodo, evitando la mezcla de los diferentes gases. Por eso, el electrolito debe presentar una densidad relativa próxima al 100%.

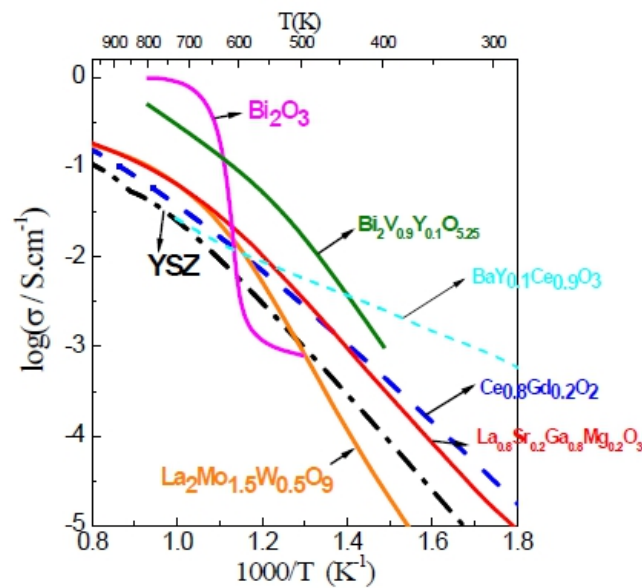
El material más empleado hasta el momento como electrolito es la zirconia, pero no en estado puro, debido a la inestabilidad térmica y a la baja conductividad iónica que presenta. Normalmente se dopa con ciertos óxidos como CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=lantánido). El más usado como dopante de la ZrO<sub>2</sub> es el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proporciones de 8 mol% (YSZ), ya que estabiliza la fase cúbica que presenta un mayor nivel de conductividad iónica a la temperatura de 700-1000 °C, y una alta estabilidad en presencia de atmósferas oxidantes y reductoras (Gerhardt-Anderson, 1981). Sin embargo, la temperatura de operación es relativamente alta, disminuyendo considerablemente el tiempo de vida de los materiales, y aumentando el coste de los mismos.

Como alternativa han surgido otros materiales que trabajan a temperaturas inferiores como son los basados en CeO<sub>2</sub> y dopados con diversos óxidos metálicos con cationes en estado de oxidación inferior al del Ce<sup>4+</sup>, como CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos de tierras raras (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estos materiales presentan una excelente conductividad iónica (de O<sup>2-</sup>) a temperaturas intermedias, así como una baja energía de activación, comparada con la YSZ (Eguchi, 1992; Im, 2008; Lee, 2010; Yan, 2010; Ibusuki, 2011). Sin embargo, a alta temperatura (>700 °C) y bajo condiciones reductoras severas, el Ce<sup>4+</sup> se reduce fácilmente a Ce<sup>3+</sup>, lo que implica una contribución electrónica a la conductividad total, que puede limitar considerablemente su utilización como electrolito, pero que en cambio puede potenciar su uso como ánodo. El dopado con CeO<sub>2</sub> con iones lantánidos La<sup>3+</sup> aumenta la conductividad iónica y disminuye la tendencia del Ce<sup>4+</sup> a reducirse a Ce<sup>3+</sup>.

Otro importante grupo de materiales de electrolito son los basados en la estructura de la perovskita, tales como los basados en el galato de lantano (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>). Estos materiales presentan en general buenas propiedades pero tienen algunos problemas como son la volatilidad del Ga a altas temperaturas y su alta reactividad con el Ni (Ishihara, 1994; Datta, 2009; Malavasi, 2010).

Por otro lado, los materiales basados en el molibdato de lantano (La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) poseen una alta conductividad iónica a temperaturas intermedias, aunque presentan una transición de fase a 580 °C y se produce la reducción del Mo<sup>6+</sup> en condiciones reductoras severas (Lacorre, 2000; Goutenoire, 2000; Marrero-López, 2004 y 2005).

| Tabla 1.2. Ventajas e inconvenientes de diferentes electrolitos para SOFC. |  |   |
|--|--|---|
| ELECTROLITO  | VENTAJAS   | INCONVENIENTES  |
| $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$<br>(Fluorita)                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Excelente estabilidad en condiciones reductoras y oxidantes.</li> <li>● Aceptable conductividad iónica a alta temperatura</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Baja conductividad iónica <math>T &lt; 800^\circ\text{C}</math>. (<math>0.03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}</math> a <math>800^\circ\text{C}</math>) (Mori, 1994).</li> <li>● Incompatibilidad con muchos electrodos.</li> </ul>   |
| $Zr_{0.84}Sc_{0.16}O_{2-\delta}$<br>(Fluorita)                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad iónica <math>V_O^{\bullet\bullet}</math>. (<math>0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}</math> a <math>800^\circ\text{C}</math>).</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Elevado precio del Sc.</li> <li>● Envejecimiento prematuro a alta temperatura.</li> </ul>  |
| $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$<br>(Fluorita)                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad iónica <math>V_O^{\bullet\bullet}</math>. (<math>0.05 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}</math> a <math>700^\circ\text{C}</math>) (Pérez-Coll, 2004).</li> <li>● Buena compatibilidad química con la mayoría de electrodos.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad electrónica por encima de <math>700^\circ\text{C}</math>.</li> <li>● Baja estabilidad por encima de <math>700^\circ\text{C}</math> debido a la reducción <math>Ce^{+4} + e^- \rightarrow Ce^{+3}</math>.</li> </ul>                                 |
| $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$<br>(Perovskita)                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad <math>V_O^{\bullet\bullet}</math> (<math>0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}</math> a <math>800^\circ\text{C}</math>) y alto dominio iónico (Ishihara, 2004).</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Segregación de fases durante la síntesis.</li> <li>● Incompatibilidad con NiO y muchos electrodos tipo perovskita.</li> </ul>  |
| $La_2Mo_2O_9$<br>(Perovskita)  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad iónica <math>V_O^{\bullet\bullet}</math> o <math>H^+</math>. (<math>0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}</math> a <math>750^\circ\text{C}</math>) (Lacorre, 2000).</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Fácil reducción <math>Mo^{+6} + 2e^- \rightarrow Ce^{+4}</math> por encima de <math>700^\circ\text{C}</math>.</li> <li>● Incompatibilidad (física y química) con muchos electrodos.</li> <li>● Transición de fase a <math>\approx 580^\circ\text{C}</math>.</li> </ul> |
| $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$<br>(Perovskita)                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Alta conductividad protónica. (<math>1.1 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}</math> a <math>600^\circ\text{C}</math>) (Katahira, 2000).</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Baja densificación.</li> <li>● Elevada resistencia del límite de grano.</li> </ul>   |



**Fig. 1.5.** Conductividad de diversos electrolitos en función de la temperatura (Singhal, 2004).

▪ **Ánodo.**

En el ánodo se produce la oxidación electroquímica del combustible. Debe ser un conductor electrónico para permitir el transporte de los electrones a través del circuito externo. Debe cumplir una serie de requisitos (Ruiz-Morales, 2008; Gorte, 2009):

Estabilidad química: el ánodo debe ser química y morfológicamente estable en un medio reductor. Además, debe mantener la microestructura en las condiciones de sinterizado y de operación para conseguir el mejor rendimiento de la pila durante más tiempo.

Conductividad: debe presentar una alta conductividad electrónica en condiciones reductoras. Actualmente los estudios se están centrando en el análisis de óxidos conductores mixtos (que presenten una buena conductividad electrónica e iónica y una alta actividad electrocatalítica) que puedan favorecer que la reacción tenga lugar a lo largo de toda la superficie de los mismos, aumentando la eficiencia.

Porosidad: tiene que ser poroso para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de combustible a los sitios de reacción y para la eliminación de los productos formados.

Estabilidad mecánica y térmica: el ánodo debe ser térmica y mecánicamente compatible con el resto de componentes de la pila.

Actividad catalítica: es importante tener una cierta actividad catalítica que favorezca la oxidación electroquímica del combustible.

Debido a la necesaria compatibilidad térmica del ánodo con el electrolito, con frecuencia están formados por un composite (p.ej. el cermet YSZ+Ni). Se emplea Ni mayoritariamente en lugar de cobalto, platino y otros metales nobles debido a su bajo coste comparado con éstos (Huang, 2005; Hornés, 2007 y 2009; Ding, 2012).

En la actualidad los estudios se están centrando en el análisis de óxidos conductores mixtos, que presenten una buena conductividad electrónica e iónica y una alta actividad electrocatalítica, que puedan favorecer que la reacción tenga lugar a lo largo de toda la superficie de los mismos, aumentando la eficiencia, como:  $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ . Otro tipo de materiales interesantes son los basados en las cromitas, tal como el LSCM ( $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ) (Liu, 2002; Tao, 2003; Sun, 2007).

Otros candidatos a ánodo son las fases derivadas del  $\text{SrTiO}_3$  con fórmula:  $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{MO}_{3n+2}$  con  $n=12$  ( $M=\text{Ga}, \text{Mn}, \text{Sc}$ ) que recientemente ha demostrado operar en pilas alimentadas con metano, ofreciendo un alto rendimiento y generando voltajes estables con el tiempo y superiores a 1.2 V en circuito abierto (Zhu, 2003; Canales-Vázquez, 2005; Ruiz-Morales, 2006).

▪ **Cátodo.**

Se encarga de proveer los sitios de reacción donde ocurre la reducción del oxígeno para generar los iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ). Aunque en este caso las condiciones de trabajo son oxidantes, los requisitos son similares a los del ánodo (Ruiz-Morales, 2008; Shao, 2012).

Compatibilidad: no debe reaccionar con el electrolito a las temperaturas de operación ni de fabricación.

Conductividad: debe presentar una conductividad electrónica alta para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el  $\text{O}_2$ .

Porosidad: debe ser poroso para permitir la llegada del oxidante a los sitios activos.

Estabilidad mecánica y térmica: debe ser compatible térmica y mecánicamente con el resto de componentes de la pila.



Actividad catalítica: tiene que poseer actividad catalítica para facilitar la reducción del oxígeno molecular en la formación de iones óxido.

Cuando se trabaja a alta temperatura en las SOFC y se emplea YSZ como electrolito, el cátodo (en el que tiene lugar la semirreacción de reducción del oxígeno) sólo puede estar constituido por metales nobles y óxidos con conductividad electrónica. Los primeros presentan estabilidad frente al ambiente oxidante, no se degeneran y tienen una buena conductividad eléctrica. Sin embargo, muchas veces resultan prohibitivos debido a su alto coste y, en su lugar, se usan óxidos dopados, aunque se produzca una desigual expansión térmica entre ellos y una pérdida de conductividad, que podría solventarse con un degradado (Ruiz-Morales, 2008; Shao, 2012).

El material de cátodo más utilizado es la manganita de lantano con deficiencia de La ( $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ; M=Sr, Ba, Ni, Mg) que posee una alta conductividad eléctrica. La deficiencia de La es necesaria, porque en exceso, puede contener  $\text{La}_2\text{O}_3$  que tiende a hidratarse dando lugar a  $\text{La}(\text{OH})_3$ , pudiendo causar la desintegración de la estructura cristalina del  $\text{LaMnO}_3$ . Las soluciones sólidas de  $\text{LaCrO}_3$  -  $\text{LaMnO}_3$  tienen una mayor resistencia a la reducción de electrodo y una mejor estabilidad morfológica. La mezcla YSZ- $\text{LaMnO}_3$  tiene una mayor resistencia a la sinterización y un coeficiente de dilatación más próximo al del electrolito de YSZ (Sun, 2010).

Otro material usado como cátodo es la cobaltita de lantano ( $\text{LaCoO}_3$ ) dopada con Sr ó Ca (ocupando el lugar del La). Al dopar con estos elementos, se produce un aumento en la conductividad eléctrica respecto a la manganita de lantano. Sin embargo, a altas temperaturas de operación, estos materiales son pocos estables a la reducción, tienen un mayor coeficiente de dilatación térmica y tienden a reaccionar más fácilmente con YSZ (electrolito más utilizado). También hay que destacar otro material con muy buenas propiedades catódicas:  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) utilizado en IT-SOFC (Shao, 2004).

- **Material interconector.**

Los interconectores son los encargados, por un lado, de unir el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente, y por otro, de separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. Por tanto, estos materiales deben presentar elevada conductividad electrónica

y buenas propiedades mecánicas tanto en condiciones reductoras como oxidantes (Ruiz-Morales, 2008; Shao, 2012).

Estabilidad: deben ser estables químicamente en atmósferas asimétricas.

Conductividad: tiene que ser un buen conductor electrónico en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno.

Estabilidad mecánica y térmica: el coeficiente de expansión térmica del interconector debe ser similar al resto de elementos de la celda.

Los interconectores tienen que ser muy estables en condiciones tanto oxidantes como reductoras, suelen presentar una estructura perovskita y deben poseer una alta conductividad electrónica que sea independiente de la presión parcial de oxígeno. Si se consiguiera disminuir la temperatura de operación, se podrían utilizar aceros especiales que abaratarían los costes de producción considerablemente (Shao, 2012).

El material más utilizado para interconectores es la cromita de lantano ( $\text{LaCrO}_3$ ). Se caracteriza por presentar altos valores de estabilidad y conductividad electrónica cuando se somete a las atmósferas del oxidante y el combustible, así como una adecuada compatibilidad con los demás componentes de la pila. Para producir un aumento de la conductividad, suele forzarse una deficiencia catiónica de La y Cr en el  $\text{LaCrO}_3$ . En la mayoría de los casos, la deficiencia de La se produce mediante la sustitución con Sr o Ca; mientras que la deficiencia de Cr se produce mediante sustitución con alguno de los siguientes metales: Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Ti. Como principal desventaja presenta la contaminación de la celda por Cr (Ruiz-Morales, 2006 y 2008).

### **1.6.3. Mecanismos de conducción iónica.**

Los sólidos cristalinos a temperatura ambiente presentan siempre imperfecciones que son las responsables, generalmente, de las propiedades que hacen útil a un material. Así, la conducción de iones en materiales cerámicos y otros sólidos cristalinos se produce como consecuencia de dichos defectos. Éstos los podemos clasificar en función de su forma y tamaño en:

- Defectos Schottky (defectos puntuales intrínsecos). Se debe a un desplazamiento de pares de catión y anión desde el interior del cristal, manteniendo la estequiometría y dando lugar a dos tipos de vacantes (Fig. 1.6a).

- Defectos Frenkel (defectos puntuales intrínsecos). Se deben a desplazamientos de iones en un cristal desde sus posiciones normales a posiciones intersticiales que se producen por fluctuaciones térmicas (Fig. 1.6b).

- Defectos Koch-Wagner (defectos puntuales extrínsecos). Éstos ocurren al introducir dopantes o impurezas en la red cristalina. Al sustituir, por ejemplo, en la red cristalina del  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  iones  $\text{Fe}^{2+}$  por iones  $\text{Fe}^{3+}$  se generan vacantes catiónicas para mantener la electroneutralidad en el cristal y se forman clusters (asociación de  $\text{Fe}^{3+}$  y de vacantes de cationes) lo cual se conoce como Defectos Koch-Wagner.

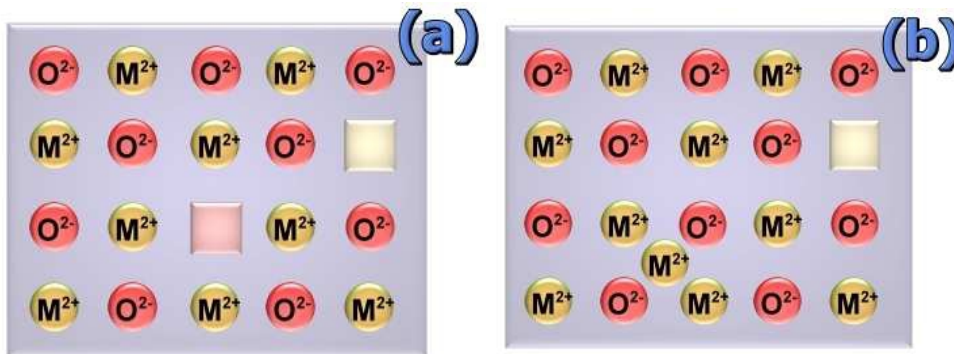


Fig. 1.6. Esquema de los defectos Schottky (a) y Frenkel (b).

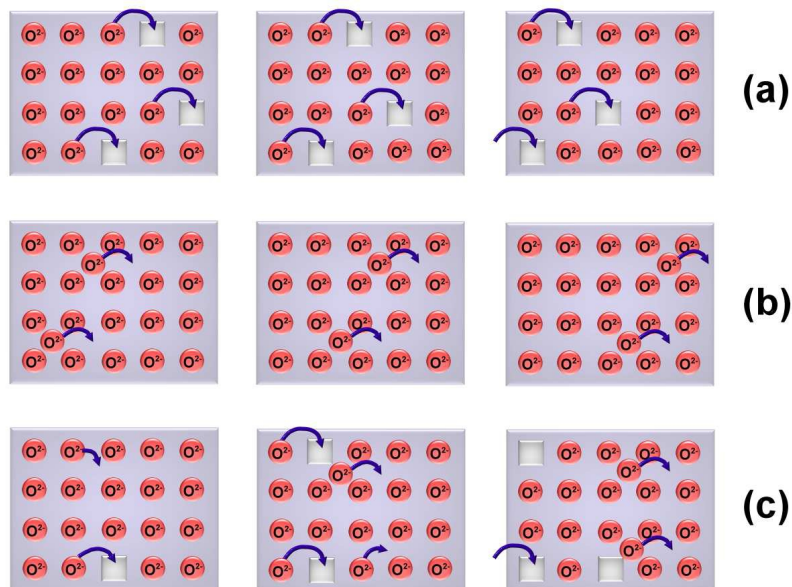


Fig. 1.7. Esquema de los posibles mecanismos de conducción iónica, a) vacantes, b) intersticios y c) vacantes e intersticios.

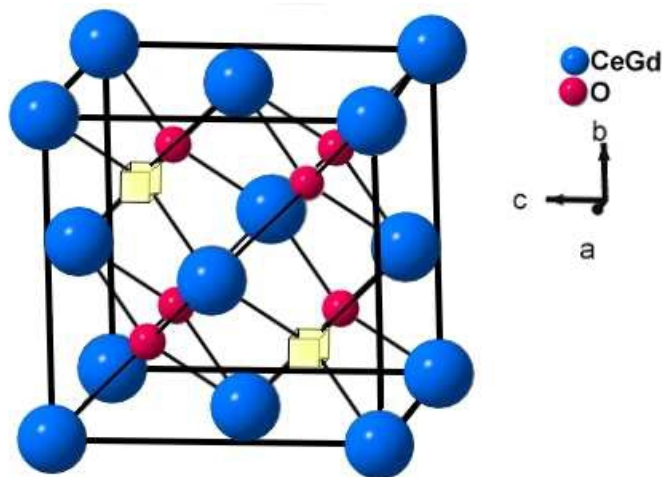
La aplicación potencial como conductor iónico (electrolito SOFC) de un material cerámico viene determinada por la facilidad que tienen sus iones para moverse dentro de su estructura cristalina. Distinguimos los siguientes mecanismos de conducción iónica (Fig. 1.17):

- a) Conducción por vacantes.
- b) Conducción por posiciones intersticiales.
- c) Conducción por vacantes-intersticios.

## 1.7. Ceria. Estructura cristalina y morfología. Propiedades electroquímicas y catalíticas.

### 1.7.1. Estructura cristalina y morfología.

La ceria es un sólido de color amarillo pálido que cristaliza con la estructura de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) en el grupo espacial Fm-3m. En la estructura de la fluorita (Fig. 1.8), los cationes ( $\text{Ce}^{4+}$ ) ocupan las posiciones de una red cúbica centrada en las caras, mientras que los aniones ( $\text{O}^{2-}$ ) ocupan las posiciones correspondientes a todos los huecos tetraédricos creados por los cationes (Rao, 2003; Malavasi, 2010). Una forma alternativa de representar la fluorita es considerando una red cúbica simple de aniones, con los cationes ocupando la mitad de los huecos cúbicos (n.c.=8), quedando la otra mitad de los huecos cúbicos vacante.



**Fig.1.8.** Estructura de fluorita típica de los materiales a base de CeO<sub>2</sub>.

### 1.7.2. Propiedades electroquímicas y catalíticas.

La ceria, bajo condiciones reductoras, se sabe que forma óxidos no estequiométricos de fórmula  $\text{CeO}_{2-x}$  donde  $0 < x < 0.5$ . La extensión de la reducción de la ceria y la formación de fases no estequiométricas se ha estudiado utilizando diversas técnicas de caracterización como son TPR, XRD y medidas magnéticas (Perrichon, 1994; Fornasiero, 1995; Kaspar, 2003; Poggio, 2011). La estructura fluorita se mantiene hasta 900 K bajo atmósfera reductora, sin embargo, se observa que el parámetro de red aumenta al aumentar la temperatura indicando una expansión de la celda. Esta conclusión también se observa para medidas del coeficiente de expansión térmico y de volumen molar. El aumento en el parámetro de red se atribuye a la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ . El radio del ion  $\text{Ce}^{3+}$  es mayor que el de  $\text{Ce}^{4+}$  y por ello la red se ensancha. Las fases no estequiométricas formadas durante el proceso de reducción pueden ser fácilmente reoxidadas a fase  $\text{CeO}_2$  pura cuando se expone al aire o a condiciones ligeramente oxidantes. Sin embargo, la reversibilidad de dicho proceso decrece cuando la ceria se reduce a altas temperaturas. Así, cuando se reduce a 1100-1200 K se detecta la formación de la fase cúbica  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Es importante decir que la fase  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  se reoxida lentamente en aire en comparación con las fases de parámetros expandidos de  $\text{CeO}_2$  que se reoxidan a mayor velocidad. La reducción de la ceria a temperaturas superiores a 1273 K da lugar a la formación de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  hexagonal. Dicha fase es estable a temperatura ambiente y tiene la misma estructura que  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La habilidad de los iones cerio de cambiar entre los estados de oxidación  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  depende de la presión parcial de oxígeno ambiental y se representa como:



La cantidad de oxígeno liberado y consumido en dicha reacción es lo que se conoce como la capacidad de almacenamiento de oxígeno (oxygen storage capacity, OSC) de la ceria (Rao, 2003; Kaspar, 2003).

La combinación de las características estructurales de la ceria con su capacidad de almacenamiento/liberación de oxígeno es crucial en las reacciones catalíticas. La ceria puede ser empleada como portador de oxígeno cuando va acompañada de un metal de transición dando lugar a materiales con propiedades catalíticas únicas. Asimismo, también se cree que la ceria ayuda a preservar la superficie específica, la distribución del tamaño de poro y la actividad catalítica de los materiales en los que está presente. En esta

línea, se han estudiado multitud de materiales basados en ceria entre los que destacan:  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-HfO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd/CeO}_2$  y  $\text{Au/CeO}_2$ . Además, en los últimos años se han realizado esfuerzos en la síntesis de nanopartículas de ceria cuyas propiedades físico-químicas para diversas aplicaciones han resultado ser mejores que las que presentan las micropartículas de ceria.

La aplicación más importante de los materiales basados en ceria es en la catálisis de gases de escape en motores de combustión de vehículos. Los catalizadores de tres vías (TWC) se diseñan para convertir de manera simultánea los contaminantes de los gases de escape de los automóviles (hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno) en productos menos dañinos con el medio ambiente como son el dióxido de carbono, el agua y el nitrógeno. Los catalizadores TWC suelen contener Pt, Rh, Pd o combinaciones de los mismos dispersos en un soporte que tradicionalmente ha sido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a su alta superficie específica y a su buena estabilidad térmica. La ceria y los materiales basados en la misma como  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  se han añadido posteriormente debido a la ya nombrada habilidad de almacenadores de oxígeno. Los catalizadores TWC deben trabajar en unas condiciones determinadas de mezcla ratio aire/combustible para tener una alta eficiencia en la conversión y los materiales basados en ceria consiguen que la conversión sea alta en un mayor rango de dicho ratio. Además la ceria mantiene la dispersión de los metales activos y proporciona estabilidad térmica a la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **Propiedades redox de la ceria.**

Se ha visto que la movilidad de los iones oxígeno superficiales de la ceria es mayor que la de otros óxidos convencionales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{ZrO}_2$ . Esas especies móviles superficiales se pueden eliminar fácilmente bajo atmósfera reductora dando lugar a  $\text{CeO}_{2-x}$ . Los iones  $\text{Ce}^{3+}$  forman defectos y la disolución sólida se electroneutraliza con la formación de vacantes de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ).

Las propiedades redox de la ceria se han estudiado mediante diferentes técnicas de caracterización. Sin embargo, la reducción de temperatura programada (TPR) es única para estudiar la dependencia del comportamiento reductor con la temperatura de los materiales basados en ceria. La reducción de la ceria ocurre esencialmente en dos etapas o intervalos de temperatura. La primera región se encuentra entre 573 y 873 K y la segunda entre 973 y 1273 K en función de las condiciones de síntesis utilizadas en su obtención.

Estas dos regiones son características de la ceria y se atribuyen a la reducción superficial y másica respectivamente (Rao, 2003, Paz-Fiuza, 2010; Han, 2011; Arango-Díaz, 2012).

La alta movilidad de los iones oxígeno de la superficie favorece la eliminación del oxígeno de red durante el proceso de reducción. De esta manera, los oxígenos superficiales son fácilmente eliminados durante la reducción a bajas temperaturas mientras que el oxígeno másico debe transportarse hasta la superficie antes de reducirse. Consecuentemente, la reducción de los oxígenos másicos ocurre a mayores temperaturas que los superficiales.

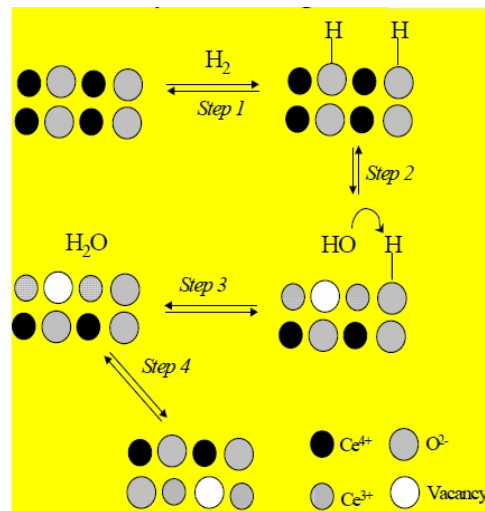
Otro aspecto importante a tener en cuenta es que el consumo de hidrógeno (o de otro agente reductor) en las regiones de bajas temperaturas aumenta con el área específica de la ceria. Generalmente se puede observar una correlación lineal entre el consumo de hidrógeno y el área específica. Una superficie de ceria con tamaños de cristalito pequeños suele contener iones  $O^{2-}$  en diferentes posiciones y con diferentes números de coordinación debido a pequeñas imperfecciones morfológicas existentes en las superficies de los óxidos. La variedad y cantidad de dichos iones  $O^{2-}$  aumenta al aumentar el área específica.

#### **Modelo de la reducción de la ceria.**

Se ha propuesto un modelo de reducción de la ceria basado en medidas de TPR y otras técnicas (Perrichon, 1994; Rao, 2003). Dicho modelo consiste en 4 pasos (Fig. 1.9):

- 1) Disociación de hidrógeno quimisorbido para formar grupos hidroxilo.
- 2) Formación de vacantes aniónicas y reducción de los  $Ce^{4+}$  vecinos.
- 3) Desorción de agua por recombinación de hidrógeno y grupos hidroxilo.
- 4) Difusión de vacantes aniónicas superficiales sobre la parte bulk o másica.

La reducción inicial es muy sensible al área superficial del material y la reducción bulk o másica empieza sólo cuando se ha completado totalmente la reducción de los sitios superficiales.



**Fig. 1.9.** Modelo de reducción de la  $\text{CeO}_2$ .

En aplicaciones de catalizadores de tres vías, la principal preocupación de los materiales basados en ceria es la estabilidad térmica a altas temperaturas. A temperaturas superiores a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria decrece fuertemente por envejecimiento térmico debido al crecimiento del tamaño de cristalito produciéndose una pérdida de superficie activa y una formación de fases secundarias como  $\text{GdAlO}_3$  y/o  $\text{CeAlO}_3$  (Zhang, 2002; Chockalingam, 2011; Venancio, 2011).

La incorporación de cationes aliovalentes en la estructura de la ceria mejora su estabilidad térmica y modifica sus propiedades físicas (densidad, conductividad iónica y parámetros de red). Además, la estabilidad térmica y el comportamiento redox de la ceria se pueden mejorar con la incorporación de  $\text{ZrO}_2$  (Larrondo, 2005; Wang, 2005; Moretti, 2011). Las soluciones sólidas  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  muestran mejor capacidad de almacenamiento de oxígeno y comportamiento reductor que la ceria pura. Las soluciones sólidas que presentan entre un 10 y un 50 mol% de ceria presentan estructura tetragonal mientras que las que poseen más de un 50 mol% de ceria muestra fase cúbica. La fase cúbica tiene mejores propiedades redox que las fases tetragonal o monoclinica (Rao, 2003).

Por otro lado, los materiales basados en ceria y óxidos de V, Mn, Ni, Co y Cu se han estudiado desde el punto de vista redox y catalítico. Existen diversos procesos catalíticos tales como steam reforming, adsorción oxidativa de NO, oxidación de CO y oxidación total de hidrocarburos que son promovidos por la presencia de iones de metales de transición en la estructura de la ceria. La interacción entre los iones de los metales de



transición y la propia ceria es crucial para la actividad catalítica de los composites formados. Así, el composite  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$  muestra una notable actividad catalítica en la oxidación de CO a bajas temperaturas (Moretti, 2008a, 2008b y 2011; Han, 2011; Araujo, 2012; Arango-Díaz, 2012). La actividad de dichos materiales se atribuye a la participación directa del par redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  estabilizado por interacción química con la ceria. Mediante diferentes técnicas se han estudiado las interacciones de las partículas de CuO con  $\text{CeO}_2$  y los resultados muestran la presencia de diferentes especies de CuO con distintas coordinaciones y dispersión sobre la superficie de la ceria. También se ha determinado que la extensión de la dispersión de las partículas de CuO y su interacción con la superficie de la ceria dependen del método de preparación del propio composite (Gurbani, 2010).

### **1.8. Antecedentes y motivación del trabajo.**

El desarrollo de nuevos materiales sigue teniendo un gran interés, generando riqueza y avances inimaginables prácticamente en todas las áreas del conocimiento. Este trabajo, englobado en el proyecto de Investigación “Materiales para la futura generación de SOFC” se centra en el estudio de nuevos óxidos cerámicos para su posible aplicación como materiales (ánodos, cátodos o electrolitos) en pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) así como su posible aplicación en el campo de la catálisis.

Tradicionalmente, el material más ampliamente utilizado como electrolito en las SOFCs ha sido el  $\text{ZrO}_2$  dopado con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , debido a su buena estabilidad térmica, tanto en condiciones reductoras y oxidantes, y a su aceptable conductividad iónica en torno a los 1000 °C (temperatura de operación de las SOFCs). Sin embargo, esta elevada temperatura conlleva un elevado coste del resto de componentes del sistema, así como un envejecimiento prematuro de los mismos. Por tanto, la obtención de electrolitos con alta conductividad iónica a menores temperaturas de operación (500-700 °C) se ha convertido en uno de los objetivos prioritarios para la aplicación a gran escala de la tecnología SOFC. Por ello, es necesario el desarrollo y estudio de nuevos materiales que aumenten el rendimiento y el tiempo de vida de estos dispositivos así como la mejora o la creación de nuevos métodos de síntesis que consigan mejorar las propiedades de los mismos y abaratar los costes de producción (Malavasi, 2010; Shao, 2012).

En este sentido, los materiales basados en  $\text{CeO}_2$  han atraído gran interés en los últimos años debido a que poseen unos valores de conductividad iónica del orden de 1-2 veces superiores a los de la YSZ en ese rango de temperatura (Gerhardt-Anderson, 1981; Kilner, 1983; Eguchi, 1992; Maricle, 1992; Inaba, 1996; Christie, 1996; Hong, 1998; Huijismans, 2001). Los materiales basados en ceria se han investigado concienzudamente para conocer sus propiedades mecánicas y estructurales, su comportamiento no estequiométrico y reductor, su capacidad de almacenamiento de oxígeno y su interacción con componentes metálicos. Dichos materiales muestran resultados prometedores en multitud de aplicaciones, tanto en pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) como en catálisis medioambiental, catálisis redox, oxidación de contaminantes orgánicos y en las reacciones de desplazamiento de vapor de agua. Además, los materiales basados en ceria tienen un papel fundamental en los catalizadores de 3 vías (Rao, 2003; Guo, 2006; Fuentes, 2009; Chockalingam, 2011, Arango-Díaz, 2012).

Para su potencial aplicación como electrolito en SOFC y, con el fin de obtener valores elevados de conductividad, es necesario dopar el  $\text{CeO}_2$  con cantidades adecuadas de cationes aliovalentes. La sustitución parcial del  $\text{Ce}^{4+}$  por cationes del tipo  $\text{Ln}^{3+}$  produce un aumento de la conductividad iónica y mejora la estabilidad en condiciones reductoras (Bevan 1979, Steele, 2000; Mogensen, 2000; Yamamoto, 2000). Uno de los principales inconvenientes de los materiales basados en ceria para su aplicación como electrolito SOFC es la reducción  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , que se produce en ellos al disminuir la presión parcial de oxígeno. Esto puede disminuir la estabilidad mecánica e introducir una componente de conductividad electrónica que no es deseable para los materiales de electrolito (Blumenthal, 1970 y 1974; Tuller, 1977 y 1981; Naik, 1978; Cales, 1984). No obstante, los materiales que presentan comportamiento de conductor mixto podrían ser utilizados como ánodos en las pilas SOFC (Mogensen, 1994).

Otro aspecto negativo que pueden presentar los materiales basados en ceria es la necesidad de altas temperaturas de sinterización (1500-1600 °C) para obtener un alto grado de densificación. Este hecho suele llevar asociado un descenso de la estabilidad mecánica del material debido al aumento del tamaño de grano. En este sentido, se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de óxidos metálicos, consigue reducir la temperatura de sinterización notablemente (Kleinlogel, 1999 y 2000b; Lewis, 2000;

Zhang, 2002a, 2003, 2004a, 2004b y 2005; Pérez-Coll, 2009), aumentando su estabilidad mecánica.

El proceso de conducción de los materiales basados en ceria se explica mediante la química de defectos (Tuller, 1981; Kilner, 1981; Mogensen, 2000). De esta manera, la introducción de especies  $\text{Ln}^{3+}$  en el compuesto de  $\text{CeO}_2$  puede producir diferentes tipos de defectos que determinarán el proceso de conducción (Atlas, 1968; Tuller, 1979; Kilner, 1982a y 1983). Así, en la actualidad, se asume que el proceso de compensación de carga tras la introducción de cationes del tipo  $\text{Ln}^{3+}$  en la estructura del  $\text{CeO}_2$  viene mayoritariamente gobernado por la creación de vacantes de oxígeno (Vinokurov, 1969 y 1970; Steele, 1971; Faber, 1975; Mogensen, 2000).

Por tanto, el tipo de dopante y su cantidad afectan a la estructura del material y, como consecuencia, sus propiedades de transporte variarán. Se ha estudiado que la energía de activación del proceso de conducción del grano a baja temperatura es fuertemente dependiente de la concentración de dopante (Wang, 1981a y 1981b), produciéndose un claro aumento a medida que esta última aumenta. El proceso ha sido atribuido a un efecto de asociación de defectos del tipo  $(\text{Ln}'_{\text{Ce}} \cdot \text{V}_{\text{O}}'')$ , cuya formación será menos favorable en condiciones diluidas (menor  $[\text{Ln}_{\text{Ce}}']$ ). Así pues, el aumento de la energía de activación al aumentar la cantidad de dopante se relaciona con un aumento en la entalpía de asociación de los citados defectos.

Kilner (Kilner, 1982a y 1983) estudió el efecto de la introducción del catión dopante en la conductividad a través de la razón  $R = r_{\text{dopante}}/r_{\text{huesped}}$  y concluyó que el valor debía ser mayor o igual que 1, ya que unos valores inferiores a 1 producirían un gran aumento en la energía de asociación de los defectos. En ese mismo sentido Kim (Kim, 1989) indicó que los mayores valores de conductividad se obtendrían para los dopantes que no produjeran tensiones en la estructura, es decir, para aquellos que tuviesen el radio iónico más próximos a  $r_{\text{c}}$ . Así, los iones más adecuados para el dopado de la fase  $\text{CeO}_2$  han resultado ser  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ .

En la mayoría de las muestras policristalinas la conducción de la carga eléctrica suele verse afectada por el proceso asociado al límite de grano, que generalmente produce un efecto altamente bloqueante para el transporte de la carga (Bauerle, 1969; Kilner, 1981; Verkerk, 1982; Aoki, 1996). El efecto bloqueante en la conducción, generalmente ha sido atribuido a la segregación de impurezas, normalmente de  $\text{SiO}_2$  (Bauerle, 1969;

Beekmans, 1976; Mecartney, 1987; Hughes, 1989; Badwal, 1990, 1994 y 1995), a una alta porosidad o incluso a la formación de una fase líquida en el mismo (Boutz, 1994). Sin embargo, en muestras con una alta pureza se ha encontrado que el límite de grano continúa siendo muy resistivo, lo que sugiere que las impurezas no son las únicas causantes del efecto bloqueante (Ioffe, 1975; Verkerk, 1982; Aoki, 1996; Guo, 2001b). Así, muchos autores han asignado el efecto bloqueante del límite de grano a un propio proceso intrínseco, asociado a un fenómeno de segregación de cationes en el límite de grano (Kliwer, 1965; Verkerk, 1982; Maier, 1986). Según este modelo, el límite de grano está constituido por un “core” cargado positivo y dos capas adyacentes en las que se distribuyen las segregaciones de los cationes (cargadas negativamente) (“Modelo de la Capa de Cargas Espaciales”). Debido a esto, se forma un “potencial de cargas espaciales” que impide el movimiento de las vacantes en el límite de grano y produce una disminución de la conductividad en el mismo (Winnubst, 1983; Theunissen, 1992; Guo, 1995).

Por otra parte, el Modelo de Brick Layer ha sido propuesto para explicar el transporte general a lo largo de los materiales cerámicos policristalinos (Van Dijk, 1981; Maier, 1995; Fleig, 1998; Waser, 2000), identificando los diferentes tipos de transporte a través del grano y del límite de grano. Este modelo permite relacionar los efectos microestructurales con la resistencia asociada al proceso global, lo que es crucial para poder discriminar entre los efectos producidos por el propio proceso de conducción y por otros factores, asociados principalmente con el tamaño de grano y el espesor del límite de grano (Abrantes, 2000). Sin embargo, se han encontrado limitaciones a este modelo basadas principalmente en distribuciones inhomogéneas de tamaños de grano, aglomeraciones de granos, diferentes tipos de límite de grano o “contactos imperfectos” entre granos (Fleig, 1998 y 2000).

Otro aspecto que ha creado una gran controversia, es el relacionado con el proceso de reducción de  $Ce^{+4}/Ce^{+3}$  cuando los materiales son dopados con diversos tipos y cantidades de cationes trivalentes. Aunque la idea general es que la adición de óxidos del tipo  $Ln_2O_3$  produce un aumento de la estabilidad ante ambientes reductores (Zachau-Christiansen, 1996; Mogensen, 2000; Yamamoto, 2000), muchos autores han indicado que la introducción de cationes trivalentes en la estructura del  $CeO_2$  facilita la reducción (Schneider, 1997; Wang, 1997 y 1998; Kobayashi, 1999; Otake, 2003). Además, el

proceso de reducción introduce una componente electrónica, que es perjudicial desde el punto de vista de la utilización de los materiales como electrolitos (Blumenthal, 1974; Tuller, 1981; Cales, 1984; Lewis, 2000; Kleinlogel, 2000b) pero que puede ser útil al aplicarla a materiales de electrodo.

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido la obtención de materiales basados en ceria con un tamaño de grano submicrométrico para obtener materiales con propiedades mejoradas. Para ello, se ha utilizado el método de liofilización (El-Himri, 2004; Marrero-López, 2005) con el cual se ha conseguido reducir la temperatura de síntesis y se han obtenido materiales con tamaño de partícula nanométrica que producen buenos resultados catalíticos.

En nuestro caso, hemos dopado el  $\text{CeO}_2$  con  $\text{Gd}^{3+}$  como catión aliovalente en distintas proporciones  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0.01, 0.05, 0.1$  y  $0.2$ ) (CGO $_x$ ) y hemos estudiado cómo varían las propiedades estructurales, microestructurales, electroquímicas y catalíticas con dichas cantidades para su posible aplicación como electrolito en SOFC.

También, parte de estos materiales, se doparon con distintos contenidos en alúmina para obtener  $(1-y)\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta} - y\text{Al}_2\text{O}_3$  con ( $x = 0.01, 0.05, 0.1$  y  $0.2$ ) e ( $y = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$  y  $0.3$ ) y se re-examinaron los efectos que produce la adición de alúmina en las propiedades de grano y borde de grano de los electrolitos basados en ceria-gadolinia así como la influencia que tiene en los procesos de reducción.

Además, a parte de esos materiales iniciales  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  se les añadió Gd, Ce o Al por impregnación para estudiar la influencia de dichas adiciones en las propiedades eléctricas y catalíticas y la posible influencia del método de síntesis.

Adicionalmente, se sintetizaron y caracterizaron una serie de composites de CGO-MO. Los composites de CGO-NiO y CGO-CuO han sido ampliamente estudiados en los últimos años debido a que son prometedores candidatos como ánodos para pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs). En nuestro caso se añadieron al soporte CGO varias composiciones de óxido metálico mediante diferentes métodos de síntesis y se caracterizaron.

En nuestro caso y, con el objetivo de mejorar o facilitar la sinterización de los materiales basados en ceria, se han estudiado diferentes métodos y tratamientos térmicos tales como sinterización por etapas (step sintering), adición de Co como aditivo

sinterizante, tratamiento con molienda (ball milling) y/o calcinación rápida (fast-firing), etc.

Finalmente, se prepararon y testearon una serie de catalizadores basados en CuO-CeO<sub>2</sub> con pequeñas cargas de Cu para la oxidación preferencial de CO en una corriente rica en H<sub>2</sub> (CO-PROX).

De este modo, el objetivo de la presente Tesis Doctoral ha sido preparar materiales basados en ceria, principalmente mediante el método de liofilización, con el fin de mejorar la estabilidad, las propiedades eléctricas y las propiedades catalíticas para su posible aplicación en pilas de combustibles o en sistemas catalíticos. Para ello, los diversos materiales sintetizados han sido caracterizados por diversas técnicas de caracterización estructurales, microestructurales, electroquímicas y catalíticas.

## **1.9. Desarrollo del trabajo.**

La realización de este trabajo ha tenido lugar mayoritariamente en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, donde se ha realizado la preparación de las muestras, así como la mayor parte de la caracterización de las mismas. Por otro lado, debemos resaltar el trabajo realizado durante dos estancias realizadas; una de 3 meses en Newcastle upon Tyne y otra de 2 meses en Málaga, en la Escuela de Ingeniería Química y Materiales Avanzados de la Universidad de Newcastle y en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga, bajo la supervisión de los Profesores Ian Metcalfe y Enrique Rodríguez Castellón, respectivamente.

La estructura de la memoria presentada está constituida por 6 capítulos independientes, además de las correspondientes conclusiones finales, el resumen inicial, las referencias y un apéndice. El resumen y las conclusiones se han escrito también en inglés, debido a que esta memoria se presenta en la modalidad de Tesis con mención de “Doctor Internacional”.

En el primer capítulo se hace una pequeña introducción a las Pilas de Combustible, destacando las características propias de las Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFCs). Además, se realiza una revisión de los antecedentes y el estado actual de los

materiales a base de ceria y sus propiedades más relevantes, que serán el objeto de estudio de este trabajo.

En el segundo capítulo se desarrollan, en una primera parte, los métodos de síntesis, preparación de muestras y caracterización estructural y microestructural de las mismas. A continuación se exponen las técnicas utilizadas para la caracterización electroquímica de los materiales como la espectroscopía de impedancia compleja. Asimismo, también se describen algunos de los principios fundamentales que será necesario conocer para realizar la correspondiente discusión de los resultados. En particular, desarrollaremos la Química de defectos de los materiales a base de ceria; el modelo de Brick Layer y el modelo de la Capa de Cargas Espaciales en cuanto al estudio eléctrico de los materiales. En cuanto al estudio catalítico de los mismos, se analizarán los conceptos básicos de los procesos de reducción, desorción y oxidación de temperatura programada (con una breve descripción del equipo puesto a punto durante el desarrollo de este trabajo de investigación) y el proceso de oxidación preferencial de CO.

El tercer capítulo se basa en el estudio de las propiedades de la solución sólida  $\text{Ce}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{1.95}$ , así como el efecto producido por la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en diferentes cantidades) en la microestructura, en las propiedades eléctricas y en las catalíticas.

En el cuarto capítulo se analizan las propiedades de los compuestos en  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  con distintas cantidades de Gd ( $x=0.05, 0.1$  y  $0.2$ ) y la influencia en los mismos de la adición de pequeñas cantidades de Gd, Ce y Al.

En el quinto capítulo se analizan las propiedades de los compuestos catalíticos basados en ceria y dopados con Ni o Cu (sintetizadas mediante liofilización más impregnación o combustión) para su posible aplicación como material de ánodo SOFC.

En el sexto capítulo se analizan las propiedades de los soportes basados en ceria y dopados con Cu en bajas proporciones (3, 6 y 12% en peso) para su posible aplicación como catalizador en la reacción de reducción preferencial de CO (CO-PROX).

Finalmente, después de las conclusiones y la bibliografía, capítulos 7 y 8 respectivamente, se proporciona un listado de las publicaciones que ha dado lugar este trabajo de investigación hasta el momento, quedando otra parte importante aún por publicar en revistas internacionales.

## *CAPÍTULO 2*

### *Métodos Experimentales*



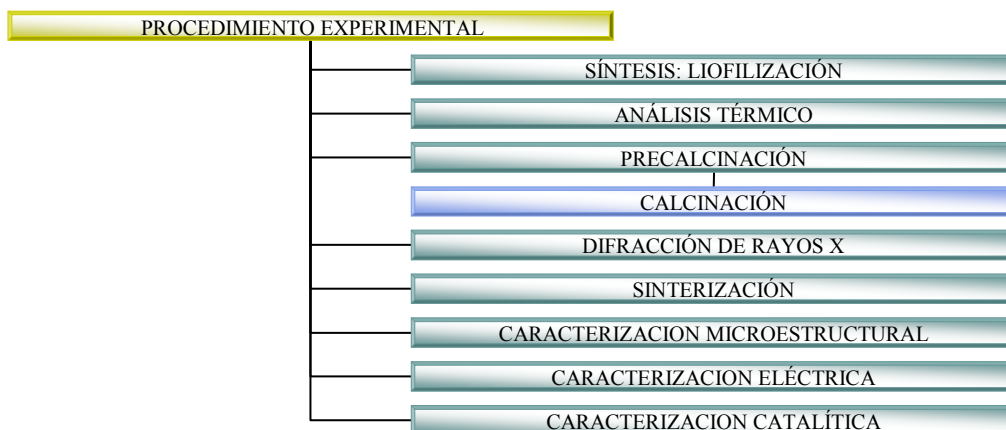
## 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

Este capítulo está dedicado a describir los métodos de síntesis utilizados en la preparación de los materiales cerámicos policristalinos así como las diferentes técnicas que se han llevado a cabo para la caracterización estructural, microestructural, electroquímica y catalítica de los mismos.

Los materiales cerámicos fueron preparados por métodos alternativos de precursores (principalmente liofilización). Posteriormente, se realizaron estudios térmicos mediante (TGA/DTA). Además, se utilizaron técnicas de estado sólido para caracterizar los materiales, como es el caso de la difracción de rayos X para la identificación de fases y análisis estructural, y las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión para el estudio microestructural de las muestras. También se han realizado estudios de análisis de partículas y superficie mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y XPS, respectivamente. La caracterización también incluye técnicas electroquímicas (espectroscopia de impedancia compleja) y catalíticas (reducción de temperatura programada y conversión/selectividad en el proceso CO-PROX) para el estudio de las propiedades de los materiales cerámicos obtenidos.

El desarrollo de nuevos materiales de electrolito y electrodo, así como los avances en técnicas de fabricación de electrodo es crítico para reducir la temperatura de operación y como consecuencia, disminuir el coste de las SOFCs. Además, la optimización de las técnicas de síntesis de los polvos iniciales es también importante en la reducción de los costes de fabricación. Los métodos de precursores se caracterizan por la mezcla homogénea conseguida a escala atómica de los materiales de partida que evita problemas de bloqueo por difusión y asegura una menor temperatura de síntesis. Además, el tamaño de partícula, la morfología de las mismas y el área específica se pueden controlar.

Como se ha comentado previamente, este trabajo de investigación consiste en la síntesis y caracterización de materiales basados en  $\text{CeO}_2$ . Los materiales estudiados han sido diversos pero para la síntesis y caracterización de los mismos, el procedimiento general llevado a cabo ha sido similar en todos ellos y se puede resumir en el esquema 2.1.



Esquema. 2.1. Procedimiento experimental.

## 2.1. Síntesis de materiales policristalinos.

El método de síntesis más comúnmente utilizado en la Química del Estado Sólido es el método cerámico. En este método, los reactivos de partida se mezclan en las proporciones estequiométricas y se calcinan a alta temperatura, durante periodos de tiempo más o menos largos, para permitir la difusión de los reactivos y la completa reacción entre los mismos. La reacción en estado sólido depende, entre otros, de los siguientes factores: temperatura, tiempo de reacción y naturaleza de las especies reaccionantes. La temperatura es uno de los factores determinantes en las reacciones de estado sólido, la difusión y el transporte de las diferentes especies que intervienen en la reacción se favorece a mayor temperatura. Por otro lado, hay especies que difunden mucho más lentas que otras, por lo que el tiempo de reacción es otro de los factores a tener en cuenta. Debido a las altas temperaturas de síntesis en el método cerámico y la dificultad para obtener determinados compuestos que son inestables a alta temperatura, durante las últimas décadas han surgido nuevos métodos de síntesis basados en

precursores (Rao, 1986; Moulson, 1989; Gorte, 2009; Shao, 2012). En estos métodos, la reacción en estado sólido no está tan limitada por la difusión, ya que las diferentes especies reaccionantes están íntimamente mezcladas a escala atómica en el precursor. Existen numerosos métodos para sintetizar materiales en Química del Estado Sólido, a continuación se describen algunos de los más utilizados:

### 2.1.1. Método cerámico.

El método de síntesis cerámico, como se ha comentado anteriormente, consiste en la reacción en estado sólido de los reactivos de partida a elevadas temperaturas y durante un tiempo de síntesis relativamente largo. Este método de síntesis tiene una serie de inconvenientes entre los que cabe destacar:

a) Problemas de difusión. Si los reactivos de partida están formados por granos excesivamente grandes y no funden durante el proceso de síntesis, la distancia a recorrer por las diferentes especies será relativamente alta. La reacción entre los reactivos tendrá primero lugar en las fronteras de los granos que están en contacto (Fig. 2.1a) y luego progresará por difusión al interior de los mismos (Fig. 2.1b). La distancia que deben recorrer los reactivos es cada vez mayor a medida que crece la interfase (Fig. 2.1c) al ir penetrando en el grano, por lo que la velocidad de reacción se verá frenada. Sin embargo, mediante moliendas intermedias durante las diferentes etapas de calentamiento puede acelerarse la reacción. Todo esto provoca que la reacción venga limitada por la difusión de las especies reaccionantes. Para que la reacción transcurra a una velocidad mayor se necesitan temperaturas más elevadas para favorecer la difusión, incluso en estas condiciones se necesitan periodos de tiempo largos, debido a las grandes distancias que deben recorrer los reactivos (Ruiz-Morales, 2008).

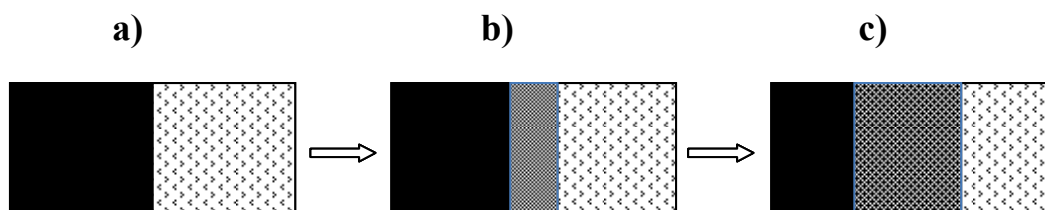


Fig. 2.1. Reacción en estado sólido por método cerámico.

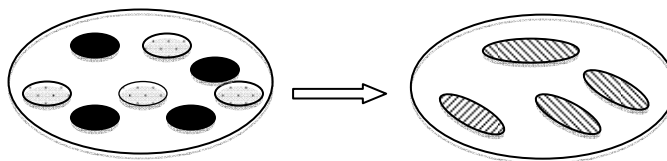
b) Fases inhomogéneas. Otro inconveniente del método cerámico es la dificultad de obtener, en ocasiones, compuestos monofásicos debido a la reacción incompleta de las especies reactantes (Fig. 2.1c) por la lenta difusividad en estado sólido.

c) Tamaño de grano grande. Por último, la alta temperatura de síntesis necesaria en el método cerámico, provoca que los granos de reactivo se unan entre sí, obteniéndose un material con tamaño de grano relativamente grande y formas irregulares, que en ocasiones es perjudicial para las diferentes propiedades del material, como es el caso de la reactividad y estabilidad mecánica. El tamaño de grano cerámico después de la síntesis puede ser reducido mediante técnicas mecánicas como *ball-milling*, con un molino de bolas. No obstante, el uso de estas técnicas mecánicas puede introducir impurezas provenientes de las bolas o del propio recipiente utilizados en la molienda. Estas impurezas normalmente no son detectables mediante técnicas elementales como DRX ya que son minoritarias o amorfas como es el caso de la sílice. Además, estas impurezas pueden afectar a otras propiedades físicas del material cerámico, como es el caso de la conductividad (Martin, 2003).

### **2.1.2. Métodos de precursores.**

La utilización de estos métodos persigue evitar las limitaciones del método cerámico y obtener nuevos materiales que no es posible obtener por dicho método (El-Himri, 2004; Shao, 2012). Con este objetivo han aparecido métodos alternativos de síntesis basados en precursores, entre los que cabe destacar: los métodos de sol-gel, coprecipitación, liofilización, combustión, hidrotermal, solvotermal, etc.

En estos métodos, la reacción en estado sólido no está tan limitada por la difusión, ya que las diferentes especies reaccionantes están íntimamente mezcladas a escala atómica en los granos del precursor (Fig. 2.2). En estos métodos las distancias de difusión se acortan, y en general aumenta considerablemente la velocidad de reacción. Esto permite la obtención del producto a más baja temperatura, en menor periodo de tiempo y, además, permite controlar el tamaño y la morfología de las partículas (incluso nanométricas) y el área específica. Los materiales obtenidos por métodos de precursores poseen normalmente mejores propiedades físico-químicas y un menor tamaño de grano que los preparados por el método cerámico (Rao, 1986; West, 1984; Smart, 2005; Shao, 2012).



**Fig. 2.2.** Reacción en estado sólido por método de precursor.

### **2.1.2.1. Método de coprecipitación.**

En este método es necesaria la precipitación simultánea de los iones metálicos. Se parte de una disolución homogénea de cationes metálicos en la relación estequiométrica requerida y se añade un agente precipitante que da lugar a la formación inmediata de: carbonatos, oxalatos, hidróxidos, etc. Se obtiene una mezcla muy homogénea que permite la obtención de un óxido puro después de calcinar (Ruiz-Morales, 2008). La limitación fundamental de este método de síntesis es que no siempre es posible la precipitación simultánea de todos los cationes en disolución, debido a la diferente solubilidad de éstos.

### **2.1.2.2. Método de sol-gel.**

Comenzaron a utilizarse para la obtención de materiales inorgánicos a mitad del siglo XVII con los estudios de Ebelman y Graham sobre la silica gel (Ebelmen, 1846 y 1847; Graham, 1864), pero fueron Roy y colaboradores quienes observaron las posibles aplicaciones de este método en la síntesis de óxidos mixtos, preparando nuevos materiales cerámicos con composición de Al, Si, Ti, etc., que no pudieron ser obtenidos anteriormente por el método cerámico (Roy, 1956).

Para obtener materiales por sol-gel, se debe preparar un sol a partir de los reactivos de partida en un disolvente adecuado. Un sol es una dispersión coloidal de partículas en un líquido con diámetros entre 1-100 nm, mientras que un gel es un sólido con poros de dimensiones micrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud es mayor de una micra. En el proceso de sol-gel, la disolución inicial se transforma en un gel homogéneo. Tras la eliminación del disolvente, el gel deshidratado se calienta a la temperatura adecuada para obtener el producto deseado. Existen diferentes variantes de los métodos de sol-gel, entre los más utilizados cabe destacar el método de Pechini, citrato y acetil-acetonato (Pechini, 1967; Klein, 1988; Livage, 1988; Lessing, 1989; Brinker, 1990; Segal, 1991; Nagarajan, 1991; Pickup, 1999; Shao, 2012).

### 2.1.2.3. Método de spray combustión.

En el método de *spray-combustion*, los reactivos disueltos en el disolvente adecuado, son pulverizados en finas gotas ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) en una cámara caliente. El disolvente se evapora instantáneamente conduciendo a una mezcla íntima de los reactivos. El pequeño tamaño de las gotas y la rapidez de evaporación del disolvente minimizan la segregación de los componentes durante el secado (Dubois, 1989; Shao, 2012). Este método es el más empleado en la industria para obtener materiales cerámicos nanocristalinos.



Fig. 2.3. Algunos métodos de síntesis utilizados en la preparación de materiales cerámicos.

### 2.1.2.4. Método hidrotermal.

La síntesis hidrotermal es un proceso que utiliza agua caliente a alta presión para la precipitación de polvos cerámicos anhidros y bien cristalizados. Debido a que no requiere calcinación como otros métodos de precursor, esta técnica produce materiales no aglomerados. El método, generalmente, se inicia disolviendo los reactivos necesarios (generalmente nitratos) individualmente en agua y coprecipitándolos con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a un pH cercano a 10. El gel precipitado formado se introduce en un autoclave de teflón y se trata hidrotermalmente a  $260^\circ\text{C}$  durante 10 horas. Posteriormente los autoclaves se enfrían hasta temperatura ambiente y se lava el polvo cristalizado repetidamente con agua

destilada. Finalmente se seca el polvo en una mufla y se obtiene el material cerámico deseado (Shao, 2012). Las síntesis realizadas en este trabajo de investigación por el método hidrotermal asistido por microondas se llevaron a cabo en un equipo Ethos advanced microwave labstation perteneciente a Milestone Microwave Lab. systems.

#### **2.1.2.5. Método de liofilización.**

La liofilización es un método de secado ampliamente utilizado desde hace años en las industrias alimentaria y farmacéutica. Muchos productos no pueden ser deshidratados mediante la evaporación del disolvente con calor, debido a que estos se pueden degradar o pueden cambiar sus propiedades.

En Química del Estado Sólido, los primeros en utilizar la liofilización para la obtención de materiales cerámicos fueron Schenetter *et. al* (Schenetter, 1968). Esta técnica permite mantener la homogeneidad y estequiometría de los cationes en disolución en el producto liofilizado después de deshidratar. La idea del método consiste en sublimar (en vacío) el disolvente de una disolución previamente congelada que contiene los cationes metálicos en la estequiometría requerida. Después, este material amorfo se calcina a una temperatura relativamente baja y se obtiene la fase final con un tamaño de cristalito de dimensiones reducidas.

Existen varias razones por las que la liofilización es un método de precursor con muchas ventajas cuando se compara a otros métodos, como el sol-gel y coprecipitación. Los métodos de coprecipitación, como comentamos anteriormente, sólo se pueden aplicar cuando todos los cationes precipitan al mismo tiempo, mientras que en los métodos de sol-gel pueden quedar restos de carbono provenientes del agente complejante o gelificante que no descomponen totalmente hasta llegar a los 1273 K. El precursor amorfo que se obtiene con el método de liofilización, en general, tan solo contiene nitratos que se descomponen a muy baja temperatura (~473 K).

El sistema de liofilización está formado por una bomba de vacío y un condensador. El proceso de liofilización transcurre, en nuestro caso, en dos etapas que son: la precongelación y el secado. El liofilizador utilizado en este trabajo (*Heto Lyolab 3000*) no distingue entre secado primario y secundario, sino que la muestra va absorbiendo calor del exterior gradualmente hasta alcanzar la temperatura ambiente al final del proceso. Seguidamente explicamos con más detalle las etapas del proceso:

**Precongelación:** la disolución acuosa que contiene los cationes en las proporciones estequiométricas adecuadas se deja gotear lentamente desde un embudo de decantación sobre un vaso de precipitados lleno de nitrógeno líquido ( $T_{eb} = 77 \text{ K}$ ) a la vez que se agita con una varilla de vidrio para evitar la aglomeración y la fusión de las gotas entre sí. La congelación es instantánea “flash freezing” manteniendo la homogeneidad y estequiometría en cada gota congelada.

**Secado:** después de la congelación del producto, se deben establecer las condiciones óptimas de temperatura y presión para eliminar el agua del producto congelado vía sublimación. Las moléculas de agua emigran desde el producto congelado de mayor presión de vapor hacia la zona de menor presión en la bomba de vacío. El grado de sublimación de las muestras congeladas depende de la diferencia entre la presión de vapor del producto congelado y la presión de vapor del condensador. Mediante un condensador de gas, se capturan los gases para evitar que lleguen a la bomba y la dañen.



**Fig. 2.4.** Equipo liofilizador Heto Lyolab 3000.

En la Fig. 2.5 se muestra el diagrama de fases del agua, que ayuda a entender el proceso de la liofilización. El producto debe ser enfriado por debajo de la línea de congelación hasta el punto A. A continuación la muestra se lleva por debajo de la temperatura crítica (punto B) hasta el punto C mediante la reducción de la presión con la bomba de vacío conectada al liofilizador. El condensador debe encontrarse a una temperatura inferior (unos 20 grados por debajo de la temperatura de la muestra) para actuar como una trampa del agua sublimada (punto D) y evitar el deterioro de la bomba de vacío.



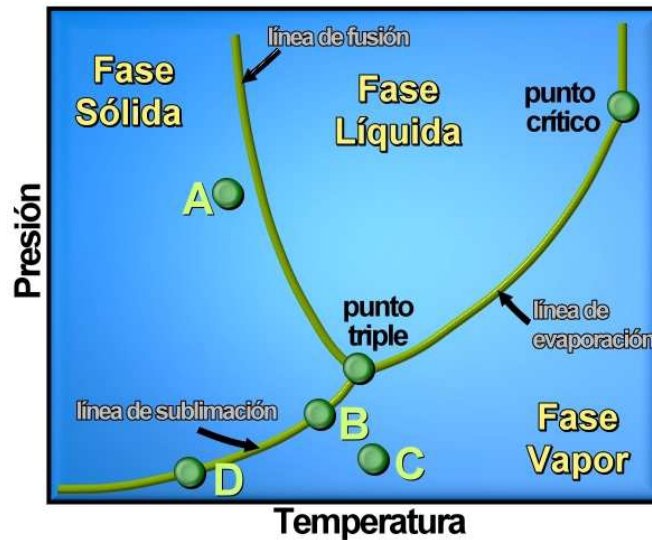


Fig. 2.5. Diagrama de fase que ilustra el método de liofilización.

Un componente que resulta esencial en el sistema de liofilización es la energía, que en este caso se suministra en forma de calor. Hace falta, al menos, diez veces más energía para sublimar un gramo de agua procedente de la fase congelada que la que se requiere para congelar un gramo de agua líquida. El calor debe ser perfectamente controlado, porque suministrar una cantidad mayor de calor del que el sistema pueda eliminar dará lugar a un calentamiento del producto por encima del punto triple del agua. Este calor se suministra de distintas maneras según el sistema de liofilización empleado, y en nuestro caso se obtiene directamente del ambiente exterior (Manifold drying).

#### Procedimiento experimental.

Debido a la experiencia adquirida por el grupo de investigación de Materiales Cerámicos y Pilas de Combustible de Canarias, al intentar obtener diferentes tipos de materiales con el método del precursor liofilizado, se ha encontrado que existen una serie de inconvenientes/recomendaciones al preparar determinadas disoluciones de cationes y obtener un buen producto liofilizado. Así, podemos destacar:

a) La concentración de cationes de la disolución a congelar no puede ser demasiado elevada para evitar la formación de grandes agregados de partículas en el producto policristalino final, siendo esto perjudicial para la sinterización de los materiales.

b) El pH es otro factor importante a tener en cuenta. Se sabe que todas las disoluciones con pH muy ácido, por debajo de 3, no liofilizan correctamente, licuándose la disolución durante el proceso de liofilización.

c) Para solucionar los problemas de la precipitación de los hidroxocomplejos al subir el pH (muy difíciles de redissolver) a la hora de liofilizar, se modificó el método de liofilización introduciendo un agente complejante, normalmente EDTA que estabiliza los cationes en disolución (Marrero-López, 2005).

El método experimental consiste en preparar inicialmente la disolución de las sales metálicas que contiene las proporciones estequiométricas adecuadas. En ocasiones es complicado obtener las disoluciones iniciales, pues a veces la mezcla de varios productos disueltos produce precipitados. Por otro lado, existen casos como el del  $\text{CeO}_2$  que se disuelve mal en ácido nítrico, lo que produce disoluciones inestables y con precipitados. Por esa razón los productos de partida provienen de los nitratos, que se disuelven muy fácilmente en agua, aunque tienen el inconveniente de ser higroscópicos. Para evitar errores en la pesada, se determinó previamente el contenido exacto de los reactivos, mediante descomposición en una balanza termogravimétrica hasta peso constante.

Una vez conseguimos las disoluciones individuales a partir de los reactivos de partida disueltos en agua, se mezclan dichas disoluciones de los cationes en una única disolución. A continuación, se le añade una disolución de EDTA (un agente complejante que permite aumentar el pH de la disolución sin que precipiten los cationes metálicos) preparada en la relación molar 1-1 EDTA-Metal. De esta manera la liofilización se puede hacer sin que la disolución se licue en ningún momento, ni precipiten los hidroxocomplejos. Posteriormente, la disolución con los cationes metálicos se coloca en un embudo de decantación, y se añade gota a gota sobre nitrógeno líquido agitando continuamente para evitar la aglomeración de las gotas congeladas. Esta congelación instantánea da lugar a la obtención de microcristales con las composiciones estequiométricas adecuadas de los elementos constituyentes. En la Fig. 2.6 se muestra un esquema del proceso experimental llevado a cabo. Las muestras congeladas se introducen en varios matraces de boca esmerilada que se conectan al liofilizador (Heto Lyolab 3000) en el que se producirá la deshidratación de las mismas mediante el proceso de sublimación a lo largo de unos 3 días. Durante la liofilización y debido al alto porcentaje de agua de la disolución original, el soluto colapsa dando lugar a un material seco y

amorfo con la estequiometría deseada y de tamaño de grano nanométrico. El hecho de tener los átomos o iones metálicos tan íntimamente mezclados hace que la energía necesaria en la calcinación para que ocurra la reacción sea mucho menor y, por tanto, la temperatura de síntesis mucho más baja.

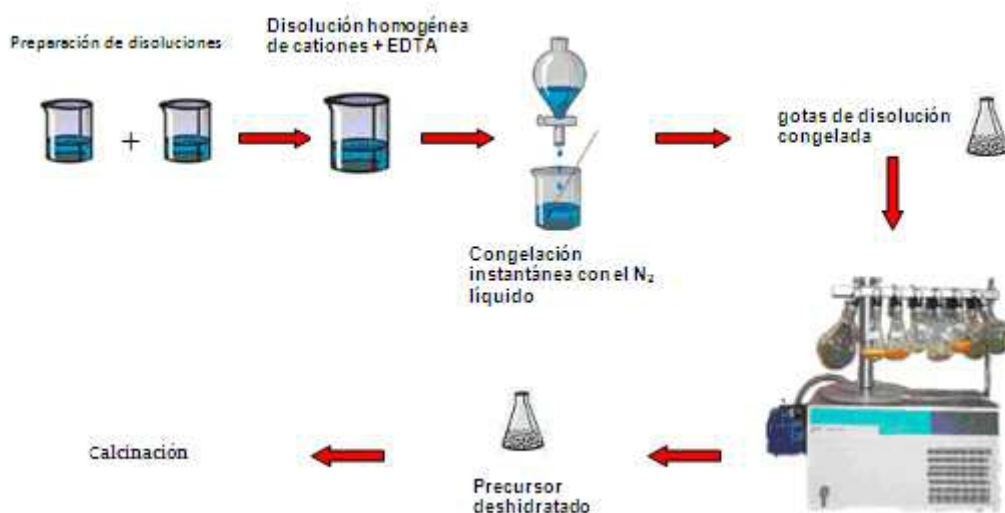


Fig. 2.6. Esquema del proceso de liofilización.

## 2.2. Caracterización estructural y térmica.

### 2.2.1. Análisis térmico.

Una vez obtenidos los precursores por el método de síntesis, éstos se pre-calcinan generalmente a 400 °C durante periodos de tiempo relativamente cortos (2-4 horas) para eliminar la mayor parte de la materia orgánica. Posteriormente, se realiza un estudio del proceso de descomposición del material mediante técnicas termogravimétricas (TGA-DTA) para obtener una idea de la temperatura de síntesis. Se utiliza un equipo de la casa Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond TGA/DTA que permite hacer medidas simultáneas de termogravimetría (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Este equipo pertenece al Servicio de Análisis Térmico (SAT) de los Servicios Generales de Ayuda a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. El equipo puede operar desde temperatura ambiente hasta los 1773 K y con rampas de calentamiento/enfriamiento que van desde 0.1 hasta 100 K/min. El sistema simultáneo de TGA/DTA puede ser usado para aplicaciones tales como oxidaciones, pérdidas de agua, análisis de composición, etc.

Para muestras orgánicas que descomponen a baja temperatura (<873 K) se emplean crisoles de aluminio desechables, mientras que para más alta temperatura se usan crisoles de Pt o alúmina, dependiendo del tipo de material a estudiar. La máxima masa recomendable para utilizar en este equipo es de 200 mg con una precisión de medida de 0.2  $\mu\text{g}$  en pérdida/ganancia de peso y 0.006  $\mu\text{V}$  en las medidas de DTA (según el fabricante).

El equipo puede trabajar con una gran variedad de gases (aire,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{O}_2$ , 5% $\text{H}_2$ /Ar,  $\text{NH}_3$ , 5% $\text{CH}_4$ /Ar y mezclas de éstos), para ello hace uso de un mezclador de gases que se controla con el software del equipo. Además, el TGA/DTA tiene acoplado un espectrómetro de masas QuadStar 422 (marca Pfeiffer) para identificar las especies que se están desprendiendo o absorbiendo en cada momento de la muestra. El software del equipo (MUSE v. 2.01) permite hacer medidas con diferentes rampas de calentamiento/enfriamiento, estabilización y el uso en cada rampa de distintos gases. Esto es muy útil para el estudio de estabilidad de los materiales en diferentes atmósferas. Este equipo se ha utilizado para estudiar la descomposición de los precursores y conocer la temperatura óptima de cristalización, así como en la determinación del grado de hidratación en nitratos y otros reactivos que son higroscópicos.

### **2.2.2. Difracción de rayos X (DRX).**

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Es una técnica no destructiva, indispensable para el estudio de materiales y, especialmente, para la caracterización estructural de sólidos cristalinos.

De un difractograma de rayos X de un material en polvo se puede extraer toda la información estructural del material. Así, un sencillo análisis del difractograma nos proporciona la siguiente información básica:

a) A partir de la posición de los picos de difracción podemos obtener la simetría y los parámetros de la celda unidad.

b) A partir de la posición, del perfil y de la intensidad (área integrada) de los picos de Bragg, obtenemos datos de la estructura cristalina, vibración térmica, posición de los átomos, etc.

c) A partir del perfil de los picos de Bragg (especialmente, anchura a media altura) obtenemos el tamaño medio de cristal, microtensiones, etc.

Para cada uno de nuestros productos sintetizados, se debe hacer un análisis mediante DRX para la determinación estructural de las fases obtenidas después de los diferentes tratamientos térmicos (precalcinación del precursor y calcinaciones sucesivas).

Se han utilizado dos difractómetros PANalytical (antiguamente Philips) que forman parte del Servicio Integrado de Difracción de Rayos-X de La Universidad de La Laguna (SIDIX). Estos dos equipos son:

- Un Philips X'Pert con cargador automático de muestras, spinner y detector tipo X'Celerator usando radiación  $\text{CuK}\alpha$ , para medidas de rutina.

- Un Philips X'Pert PRO con monocromador primario y detector de tipo X'Celerator, para una mejor resolución estructural.

Las medidas para estudios estructurales fueron llevadas a cabo en el modo de alta resolución, usando sollar slit de 0.02 rad., máscara de 10 mm, y antiscatter slit de  $1/4^\circ$ . Los patrones de difracción fueron tomados entre  $10-120$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.008-0.016$  ( $2\theta$ ) y tiempo de adquisición de  $300-1000$  s/paso. Los análisis estructurales se hicieron utilizando el programa FULLPROFF (Rodríguez-Carvajal, 2005) y el WinPlotr (Roisnel, 2005) para visualización de los difractogramas. Además, para la identificación de las fases y estructuras también se ha trabajado con los siguientes programas:

- X'Pert HighScore Plus (v. 2.0.1), 2004.

- FindIt (v. 1.4.6) con la base de datos cristalográfica ICSD (2009-01).

### **Preparación de muestras.**

Los rayos-X de rutina para la identificación de las fases se realizaron en el X'Pert, depositando el producto sobre portamuestras de silicio orientado. No se tuvo muy en cuenta la posible aparición de orientaciones preferenciales, ni se tuvo un cuidadoso control del tamaño de partícula.

### 2.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Las propiedades de la superficie de un sólido son siempre importantes, pero también lo es el tener los medios para medir esas propiedades. Las superficies de los sólidos juegan un papel sobresaliente en un gran número de procesos y en el comportamiento de materiales de importancia tecnológica. Antes que nada, debemos conocer cual es el significado de la superficie de un sólido. Idealmente, la superficie se puede definir como el punto en el cual el sólido termina, esto es, la última capa atómica antes que la fase adyacente (vacío, vapor, líquido, u otro sólido) comience. En la práctica, esta distancia de caída es del orden de 5-20 nm. Las superficies son tan importantes por un doble motivo; primero, porque las propiedades de los átomos de la superficie son generalmente diferentes de los mismos átomos en el conjunto del sólido, y segundo, porque en cualquier interacción de un sólido con otra fase, los átomos superficiales son los primeros en interaccionar.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es actualmente la técnica analítica de superficie más ampliamente utilizada. Las razones de la gran popularidad del XPS proceden de la combinación excepcional de información composicional y química, su fácil manejo y la disponibilidad de equipos comerciales.

La comprensión de los mecanismos básicos de catálisis ha sido uno de los objetivos más importantes del XPS desde su descubrimiento. Para este fin la técnica se ha usado de dos maneras: (1) en el estudio de los catalizadores “reales” que se asemejan a aquellos usados en la industria; (2) en el estudio de catalizadores “modelo” donde se reduce el número de parámetros usando superficies cristalinas bien caracterizadas. El curso y la eficiencia de la reacción catalizada estarán gobernadas por los estados de oxidación de los elementos en la superficie. Otras aplicaciones recientes de XPS en problemas catalíticos incluyen las interacciones catalizador-soporte, variación de la carga del catalizador en la superficie, efectos de reducción y caracterizaciones de especies activas en la superficie.

Para la caracterización de los materiales por XPS, normalmente es necesario un primer espectro amplio de baja resolución para identificar todos los elementos presentes en la superficie de la muestra. A continuación, un segundo de corta exposición (menos de 10 minutos) donde sólo se registran las señales de los elementos a estudiar, ya que una mayor exposición de radiación puede fotorreducir algunos de ellos (Cu, Ce o V) alterando la veracidad de los resultados. Finalmente, se hace un tercero de mayor resolución donde

aparecen las señales de los elementos que componen las muestras y que permite la determinación de las características químicas y su cuantificación a nivel superficial. Para corregir el efecto de carga se toma como referencia la posición del pico C 1s, correspondiente con el carbono adventicio presente siempre en las muestras como impureza procedente del aire y que se fija a una energía de ligadura de 284.8 eV.

La técnica de XPS se basa en la radiación de un sólido en alto vacío con rayos-X blandos monoenergéticos y en la energía emitida por los electrones de los átomos por efecto fotoeléctrico. Los electrones emitidos por los átomos presentan una energía cinética:  $E=h\nu-BE-\phi$ , donde  $h\nu$  es la energía de los fotones,  $BE$ , la energía de ligadura de los electrones en los orbitales atómicos donde se arrancan (y que corresponde a la diferencia de energía entre el estado inicial y final después de que el fotoelectrón abandone el átomo) y  $\phi$  es la función de trabajo del espectrofotómetro.

El XPS es una técnica superficial, debido a que los rayos-X interactúan tan solo con las capas atómicas más externas. Como cada elemento tiene un conjunto único de energías de ligadura, el análisis por XPS puede usarse para identificar y determinar la concentración y estado de oxidación de los elementos en la superficie.

La energía de ligadura o binding energy (BE) de un electrón interno en un átomo depende del estado de oxidación del elemento químico y la posición de un pico puede variar varios eV al pasar de un estado de oxidación a otro. Además, el BE de los átomos puede presentar un pequeño desplazamiento dependiendo del entorno químico.

Los espectros XPS se han realizado con un espectrómetro Physical Electronics PHI-5700 en la Universidad de Málaga. El equipo viene equipado con una fuente dual de radiación de rayos-X de Mg-K $_{\alpha}$  ( $h\nu=1253.6$  eV) y de Al-K $_{\alpha}$  ( $h\nu=1483.6$  eV). Los espectros se registraron en un ángulo de 45° con un analizador hemisférico multicanal Electronics modelo 80-365B, que opera a un paso de energía constante de 25.9 eV. Durante la toma de datos se mantuvo una presión residual en la cámara de ionización por debajo de  $1.3 \cdot 10^{-7}$  Pa. La energía de ligadura se determinó con una precisión de  $\pm 0.1$  eV, usando como referencia la señal C(1s) del carbono adventicio a 284.4 eV.

Para el análisis de los datos se utilizó el software PHI ACCES ESCA-V6.0 F. Se eliminó la señal de background mediante una curva tipo Shirley y los espectros se ajustaron utilizando curvas Gauss-Lorentz para determinar la energía de enlace.

Se estimó el error en BE en torno a 0.1 eV. Se utilizaron tiempos de adquisición de datos cortos (10 min) para examinar las regiones Cu  $2p$  y Ce  $3d$  con el fin de evitar en lo posible la fotoreducción de las especies Cu<sup>2+</sup>. No obstante, no se puede descartar una posible reducción en alto vacío de Cu<sup>2+</sup> durante el análisis.

En este trabajo de investigación, la técnica de XPS se ha usado para conocer los estados de oxidación del Ce y del Cu. El conocer qué estado de oxidación adopta cuando se reduce es de gran importancia para estudiar la estabilidad de estos materiales, las propiedades catalíticas que presenta y la posible presencia de conductividad electrónica.

#### **2.2.4. Análisis de superficie y partículas.**

La superficie específica de los polvos cerámicos ha sido determinada mediante las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a -196 °C. Los equipos utilizados fueron el GEMINI B y ASSAP 2020 de la empresa Micromeritics y pertenecientes al Servicio de Análisis de Partículas (LAP) del Servicio de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la ULL. Ambos equipos disponen de un software para la adquisición y análisis de los datos.

Antes de cada medida, las muestras se trataron (desgasificaron) durante 2 horas a 200 °C y a  $1 \times 10^{-2}$  Pa. A partir de dichas medidas se calculó el área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) mediante la ecuación BET y se obtuvo el volumen específico de poro ( $v_p$ ) a  $P/P_0 = 0.98$ . La distribución del tamaño de poro fue obtenida siguiendo el método BJH asumiendo un modelo de poro cilíndrico.

### **2.3. Procesado de muestras.**

Para una buena caracterización eléctrica de los materiales cerámicos, es importante que éstos tengan una densidad superior al 90% comparada a la teórica obtenida a partir de los datos cristalográficos. Si las muestras presentan porosidad alta, aparecerán diferentes contribuciones en los espectros de impedancia, debidas al interior de grano y las interfases (límite de grano y porosidad). Esto hace que sea mucho más difícil la interpretación de los resultados y que no se puedan obtener con un cierto rigor los valores reales de conductividad del interior de grano. Además, para una completa y correcta caracterización de los conductores de ión óxido, éstos deben ser muy densos y estancos a los gases, ya que en la mayor parte de las técnicas electroquímicas, la alta densidad de las muestras es uno de los requisitos indispensables para su utilización.



El estudio eléctrico se realiza en muestras en forma de pastillas. Con el objetivo de obtener una buena caracterización eléctrica, el material cerámico en polvo se compacta y se sinteriza para obtener densidades relativas superiores al 90%, comparando la densidad real con la densidad teórica cristalográfica (base de datos ICSD).

Las pastillas del material en estudio para la caracterización electroquímica y para el análisis de microscopía electrónica, se prepararon por medio de diversos troqueles de WC de 6 ó 10 mm de diámetro y 1-2 mm de espesor en una prensa hidrostática, aplicando una presión de 0.5-1 Ton/cm<sup>2</sup>.

Los materiales obtenidos al calcinar los precursores a baja temperatura suelen presentar un alto grado de aglomeración que es perjudicial para la sinterización. Debido a ello, en ocasiones se someten a un proceso de desagregación en un molino de bolas de YSZ para reducir el tamaño de grano y facilitar la posterior densificación. Este proceso se realiza en recipientes de circona con bolas de YSZ y utilizando etanol como agente dispersante. El molino de bolas utilizado es un molino planetario (Pulverisette 7, Fritsch). Después de la molienda durante un período de 4 horas, se decanta la suspensión y se seca en una estufa, obteniéndose un material muy fino que se utiliza para preparar las pastillas. En general las muestras fueron sinterizadas a 1600 °C durante 4 horas.

Para las medidas eléctricas, en general, ambas caras de las pastillas se pintaron con pasta de platino (Engerlhard INK6082) y se calcinaron a 900 °C para eliminar la resina orgánica y conseguir una buena adherencia y conductividad de los electrodos de Pt. La temperatura de calcinación de los electrodos fue siempre inferior a la de sinterización de las pastillas, para evitar cambios microestructurales en las mismas.

### **2.3.1. Análisis termomecánico (TMA).**

Para optimizar la temperatura de sinterización se recurre al Análisis Termomecánico (TMA), usando un dilatómetro (Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond) que permite medidas hasta 1500 °C. Este equipo pertenece al Servicio de Análisis Térmico (SAT) de los Servicios Generales de Ayuda a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. El analizador termomecánico (TMA) permite determinar cambios de dimensiones en los materiales, en función del tiempo, temperatura y presión. Se usa para medir cambios en longitud, anchura y volumen de los materiales.

El equipo viene con una gran variedad de accesorios que permiten hacer diferentes tipos de experimentos. Entre ellos, medidas de coeficientes de expansión térmicos, transiciones de fases estructurales, transiciones vítreas, medidas de relajación-fatiga para el estudio de la resistencia mecánica de los materiales a ciclos de esfuerzo, medidas del módulo de Young, etc. Puede operar desde temperatura ambiente hasta los 1773 K, y con rampas de calentamiento/enfriamiento que van desde los 0.1 hasta los 100 K/min. La sensibilidad del equipo a las variaciones de longitud es de 0.02  $\mu\text{m}$ . Este equipo se ha usado para obtener la temperatura óptima de sinterización de los materiales policristalinos. Los estudios de sinterización se llevaron a cabo en muestras policristalinas prensadas a 1 Ton/cm<sup>2</sup> en pastillas de 6 mm de diámetro y aproximadamente 5-7 mm de espesor. Las medidas se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 5 K/min, entre temperatura ambiente y 1450 °C. Las curvas de encogimiento en función de la temperatura nos suministrarán información muy valiosa en cuanto a la sinterización de los materiales y la temperatura necesaria para obtener una alta densificación.

### **2.3.2. Adición de elementos metálicos por impregnación.**

Para dopar los materiales a base de ceria, hemos procedido a la adición de distintos cationes metálicos (Gd, Al, Zn, Ni, Cu, Co y Sm) en pequeñas proporciones molares respecto al compuesto inicial, partiendo de los nitratos y/o acetatos respectivos y disolviendo la cantidad estequiométrica necesaria en etanol. Dichas disoluciones fueron utilizadas para impregnar los materiales a estudio ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ , generalmente precalcinado a 400 °C durante 2-4 horas) y formar así una pasta con la mezcla de ambos, que fue homogeneizada mediante molienda en un mortero de ágata y llevada a sequedad. El polvo seco se calcinó a 650 °C durante 1 h para producir la difusión de los iones a lo largo de todo el producto, pero evitando al mismo tiempo la introducción de los mismos en la estructura cristalina de los compuestos.

## **2.4. Caracterización microestructural.**

### **2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

Para observar detalles superficiales de un objeto de dimensiones reducidas se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM). Con esta técnica se puede ver la forma, el grado de aglomeración, la homogeneidad y la organización de partículas muy pequeñas.

El funcionamiento de la técnica es bastante sencillo y consiste en un haz de electrones muy fino de 2-50 nm de diámetro focalizado sobre la muestra y un detector que recoge la señal proveniente de la superficie de la muestra, dando lugar a una imagen.

En este trabajo se ha usado un microscopio electrónico de barrido de la casa Jeol modelo JSM-6300 perteneciente al SEGAI de La ULL el cual permite trabajar a un potencial de aceleración de 3-30 kV con filamento de  $\text{LaB}_6$  y resolución de 3 nm.

La observación de las imágenes de SEM permitió analizar diferentes aspectos de los materiales como son el tamaño de grano, el grado de aglomeración o la homogeneidad de los mismos, factores que son fundamentales en el posterior procesamiento y que deben ser optimizados para poder obtener unas muestras adecuadas.

### **Preparación de muestras**

El SEM se ha utilizado para el estudio de la microestructura de muestras en forma de polvo y de pastillas sinterizadas. A las muestras sinterizadas en forma de pastilla se les realizó una limpieza superficial introduciendo las pastillas en etanol y se las trató en ultrasonidos durante 15 minutos. Posteriormente se realizó un etching térmico para producir el revelado del grano. El etching térmico se realiza calentando la muestra a 200 grados por debajo de la temperatura de sinterización manteniendo dicha temperatura durante 15 min. Finalmente se vuelven a tratar las pastillas durante 15 minutos en ultrasonidos y se colocan en los portamuestras.

Para su estudio, tanto las muestras en forma de pastilla como los polvos, fueron colocadas sobre cintas de grafito y, éstas, a su vez, se fijaron sobre portamuestras de aluminio. Las muestras al ser aislantes se quedan, generalmente, cargadas bajo el haz de electrones, disminuyendo la resolución de la imagen. Una de las maneras de evitar que se carguen es trabajando con bajos voltajes de aceleración, sin embargo, esto limita la

resolución y los aumentos a los que se puede trabajar. Para resolver dicho problema, se recubrieron las muestras con una fina capa de oro de 1-5 nm de espesor, usando un sputtering.

#### **2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

Un microscopio electrónico de transmisión proporciona una imagen dimensional a escala atómica. La principal ventaja de esta técnica es que la organización de átomos en un material puede ser determinada a partir de fenómenos de dispersión o scattering experimentados por los electrones, después de interactuar con el potencial causado por los átomos en la estructura. Los estudios que se pueden llevar a cabo con un microscopio de transmisión incluyen tres principales técnicas: difracción de electrones (SAEDs), imágenes (HRTEM) y espectroscopía de energía dispersada (EDS) o microanálisis. La combinación de estas técnicas hace al TEM una herramienta muy útil para la caracterización de materiales sólidos. El microscopio electrónico de transmisión que se ha empleado es un Philips CM200 que opera a 10 kV perteneciente a la Universidad de Málaga. Las medidas se registraron utilizando una probeta EDAX CM200ST.

#### **Preparación de muestras.**

Las muestras para el estudio por TEM se prepararon a partir de la suspensión de una pequeña cantidad de producto en 2-propanol. Se depositaron unas gotas de esta suspensión en una rejilla de níquel para evitar interferencias en las medidas de Cu.

## 2.5. Caracterización eléctrica.

### 2.5.1. Química de defectos de los materiales basados en $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ .

El objetivo de este trabajo de investigación es el estudio de materiales basados en la ceria ( $\text{CeO}_2$ ) dopada o no con catión trivalente ( $\text{Gd}^{3+}$ ) y con elementos metálicos (Al, Co, Cu, Ni). La solución sólida resultante,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ , presenta la estructura de fluorita correspondiente al compuesto puro de  $\text{CeO}_2$ , con ligeros cambios en el parámetro de celda de la misma, resultantes de la introducción de cationes con un radio iónico algo diferente al catión original ( $\text{Ce}^{4+}$ ).

El análisis del comportamiento de un material debe ser realizado teniendo en cuenta las interacciones que éste produce con el medio que le rodea. Los procesos de conducción iónica ( $\text{O}^{2-}$ ) en los sólidos cristalinos a base de óxidos metálicos, requieren de temperaturas elevadas para vencer la energía de activación de los mismos. Debido a esta alta temperatura, los materiales son altamente sensibles a reaccionar con elementos del entorno en el que se encuentran. En nuestro caso particular, se formará un equilibrio entre los iones de oxígeno del compuesto y el oxígeno del medio en el que el material está inmerso.

El análisis de los distintos equilibrios que tendrán lugar en el sistema, resulta determinante para poder identificar los procesos de conducción y poder relacionarlos con los resultados experimentales. A continuación se presentan los equilibrios y ecuaciones resultantes de la química de los defectos que pueden surgir en los materiales a base de  $\text{CeO}_2$  dopado, y que serán los responsables de los distintos procesos de conducción. El desarrollo formal de los mismos será realizado bajo la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956 y 1958).

En general, la conductividad de cualquier especie química que presenta un material viene determinada por:

$$\sigma_i = z_i e [C]_i \mu_i \quad \text{Ec. 2.5.1}$$

donde  $i$  representa a la especie química cargada que es transportada,  $z_i e$  representa la carga que posee,  $[C]_i$  representa la concentración de la misma y  $\mu_i$  representa su movilidad (Gellings, 1997).

Cuando el material presenta conductividad de diferentes especies químicas, la conductividad total del mismo viene representada por la suma de todas ellas. En el caso particular de un conductor mixto, que presente conductividad iónica y conductividad electrónica, la conductividad total del mismo viene indicada por:

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_e \quad \text{Ec. 2.5.2}$$

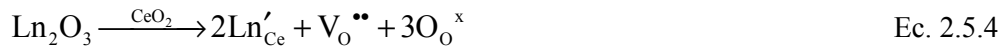
Los materiales que estudiamos en esta memoria son conductores iónicos en condiciones normales de presión parcial de oxígeno ( $p_{O_2} \sim 0.21 \text{ atm}$ ), y los procesos de conducción ocurren a alta temperatura, pues a temperatura ambiente la movilidad de sus portadores es muy pequeña. Estos procesos necesitan ser activados con la temperatura, lo que implica que se producirá un aumento de la conductividad a medida que la temperatura va aumentando. El proceso de conducción, térmicamente activado, como función de la temperatura de trabajo, viene expresado a través de la relación empírica de Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Ec. 2.5.3}$$

donde  $\sigma_0$  es el factor pre-exponencial,  $T$  es la temperatura absoluta,  $E_a$  es la energía de activación del proceso, y  $k$  es la constante de Boltzmann. La Ec. 2.5.3 sugiere la representación de  $\ln(\sigma T)$  vs.  $1/T$  para el análisis de la conductividad en función de la temperatura y para la obtención de la energía de activación del proceso. La estructura de fluorita formada por el  $\text{CeO}_2$  puro posee una conductividad iónica muy baja, y una fácil reducibilidad en condiciones de baja presión parcial de oxígeno (Mogensen, 2000), como sucede bajo la presencia del combustible. Esta reducción da lugar a la formación de defectos en la forma de  $\text{Ce}^{3+}$ , que producen un aumento de conductividad electrónica y una disminución de la estabilidad mecánica del material (Tuller, 1977 y 1981).

Para producir un aumento de la conductividad iónica en el  $\text{CeO}_2$  (Ec. 2.5.1), se introducen vacantes de oxígeno mediante dopado con óxidos metálicos de cationes aliovalentes, de estados de oxidación inferiores al del  $\text{Ce}^{4+}$ . Esto produce la eliminación de una parte de los iones  $\text{O}^{2-}$  de la estructura, conservando así la neutralidad de la carga eléctrica total y produciendo, por tanto, una deficiencia aniónica de  $\text{O}^{2-}$  (vacantes). En nuestro caso particular, analizaremos lo que ocurre al introducir en las estructuras del  $\text{CeO}_2$  diferentes proporciones de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . En la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956),

esquemática en la Tabla 2.1, el proceso de introducción de este tipo de óxidos puede expresarse como:



En este formalismo se consideran neutras las cargas de los elementos que forman parte de la estructura inicial de  $\text{CeO}_2$ . De esta manera se considera que el  $\text{Ce}^{4+}$  y el  $\text{O}^{2-}$  en sus posiciones normales de la red tienen carga cero ( $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$  y  $\text{O}_\text{O}^x$  respectivamente). Así pues, el balance de carga de cada nuevo elemento introducido en ella, se realiza respecto a la carga de los elementos iniciales de la red. Por tanto, al introducir un óxido del tipo  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  en la estructura del  $\text{CeO}_2$ , el  $\text{Ln}^{3+}$  ocupa la posición del  $\text{Ce}^{4+}$ , lo que puede ser expresado como la introducción de un ion con carga negativa ( $\text{Ln}_{\text{Ce}}'$ ) respecto a la carga que corresponde a dicha posición. La presencia de dos cationes del tipo  $\text{Ln}^{3+}$  obliga a la eliminación de un anión de oxígeno de la estructura, o lo que es lo mismo, a la creación de un sitio “vacante de oxígeno” en ella ( $\text{V}_\text{O}''$ ), con carga efectiva positiva.

| Tabla 2.1. Esquema de Notación de Kroger-Vink para defectos puntuales en sólidos. |  |  |
|---|--|--|
| Tipo de defecto   | Símbolo                                    | Comentario   |
| Vacante en sitio O  | $\text{V}''_\text{O}$                      | Anión divalente para $\text{MO}_2$ ( $\text{M}^{4+}$ y $\text{O}^{2-}$ ) |
| Vacante en sitio M  | $\text{V}''_\text{M}$                      | ( $'$ ) = Carga negativa efectiva  |
| Ion en sitio de la red  | $\text{M}^x_\text{M}, \text{O}^x_\text{M}$ | ( $^x$ ) = sin carga   |
| $\text{O}^{2-}$ en sitio intersticial   | $\text{O}_\text{i}$                        |  |
| Ln en sitio M   | $\text{Ln}'_\text{M}$                      | $\text{Ln}^{3+}$ en sitio de $\text{Ce}^{4+}$                            |
| Electrón libre  | $e'$                                       |  |
| Hueco libre   | $h'$                                       | ( $'$ ) = Carga efectiva positiva  |

El aumento de la concentración de vacantes de oxígeno significa un aumento de portadores iónicos y, como consecuencia, un posible aumento de la conductividad iónica de  $\text{O}^{2-}$ . En condiciones de presiones reductoras o moderadamente reductoras ( $p\text{O}_2 < 0.21$  atm), el equilibrio entre el oxígeno del medio y el del propio material puede ser expresado como:



En esta ecuación se ha asumido implícitamente que los electrones procedentes de la transformación del  $O^{2-}$  en  $O_2$  son consumidos totalmente en el proceso de reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  (Steele, 2000; Mogensen, 2000). La cantidad de dopante trivalente introducido en el material produce cambios en las concentraciones de las distintas especies a tener en consideración.

Si suponemos que no se producen interacciones entre los diferentes defectos (en primera aproximación, válido para pequeñas concentraciones de los mismos), la ley de acción de masas para esta reacción puede expresarse como:

$$K_R = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Ce'_{Ce}]^2 pO_2^{1/2}}{[O_O^x][Ce_{Ce}^x]^2} \quad \text{Ec. 2.5.6.}$$

donde  $K_R$  es la constante de equilibrio de la reacción;  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  representa la concentración de vacantes de oxígeno;  $[Ce'_{Ce}]$  y  $[Ce_{Ce}^x]$  las concentraciones de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ , respectivamente;  $[O_O^x]$  la concentración de oxígeno en su posición natural de la red y  $pO_2$  representa la presión parcial de oxígeno.

Por otro lado, teniendo en cuenta que  $K_R(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$  y  $\Delta G_0 = \Delta H_R - T\Delta S_R$ :

$$K_R(T) = \exp\left(\frac{\Delta S_R}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_R}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.5.7}$$

donde  $\Delta S_R$  y  $\Delta H_R$  corresponden con la entropía y la entalpía de reducción respectivamente. El equilibrio de la Ec. 2.5.5, produce vacantes de oxígeno en el material para presiones reductoras ( $pO_2 < 0.21$  atm), lo que genera electrones que son consumidos en el proceso de reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  según la ecuación:



Este proceso tiene como consecuencia la coexistencia en el material de las especies de  $Ce_{Ce}^x$  y  $Ce'_{Ce}$ , que son las responsables de una conductividad electrónica tipo-n, debido a un mecanismo de salto de los electrones ("hopping") desde el  $Ce'_{Ce}$  hacia el  $Ce_{Ce}^x$  (Blumenthal, 1970 y 1974; Tuller, 1977 y 1981; Naik, 1978; Cales, 1984; Navarro, 1997). Este fenómeno puede ser visualizado como un movimiento neto de las especies de



$Ce_{Ce'}$  a lo largo de la estructura, por lo que se considera que dicha especie es la portadora de la carga electrónica (“polarón”).

El principio de conservación de la carga eléctrica, aplicado a las especies relevantes del proceso, puede ser expresado según:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{Ce}] + [Ln'_{Ce}] \quad \text{Ec. 2.5.9}$$

Por otro lado, la creación de vacantes de oxígeno en la solución sólida de la ceria dopada con cationes trivalentes,  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$ , puede ser expresada como una pérdida en la estequiometría de la misma.  $x$  representa la concentración (fracción molar) de dopante trivalente, y  $\delta$  representa la pérdida de estequiometría.

Según la Ec. 2.1.4, las vacantes de oxígeno creadas por la introducción del  $Ln^{3+}$  están directamente relacionadas con la concentración de  $Ln^{3+}$  introducido según:

$$[V_O^{\bullet\bullet}]_1 = \frac{[Ln']}{2} = \frac{4}{v_0} \frac{x}{2} \quad \text{Ec. 2.5.10}$$

donde  $v_0$  representa el volumen de la celda unidad y se ha introducido para emplear unidades de concentración adecuadas ( $m^{-3}$ ), y el factor 4 expresa el número de cationes por celda unidad.

A su vez, las vacantes de oxígeno creadas en el equilibrio de la Ec. 2.5.5 nos indican la pérdida de estequiometría que sufre el compuesto en condiciones reductoras:

$$[V_O^{\bullet\bullet}]_2 = \frac{4}{v_0} \delta \quad \text{Ec. 2.5.11}$$

Resaltar, obviamente, que las vacantes de oxígeno presentes en el material son consecuencia de los dos procesos que acaban de ser citados ( $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_O^{\bullet\bullet}]_1 + [V_O^{\bullet\bullet}]_2$ ). Además, la concentración de  $Ce_{Ce'}$  como consecuencia de la formación de vacantes de oxígeno (Ec. 2.5.5) es igual al doble de la concentración de las vacantes creadas en dicha reacción:

$$[Ce'_{Ce}] = n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]_2 = \frac{4}{v_0} \cdot 2\delta \quad \text{Ec. 2.5.12}$$

Sustituyendo las Ecs. 2.5.10-12 en la Ec. 2.5.9, la condición de electroneutralidad queda resumida en:

$$[V_o^{**}] = \frac{4}{v_0} \left( \delta + \frac{x}{2} \right) \quad \text{Ec. 2.5.13}$$

Y las concentraciones de  $Ce^{4+}$  y  $O^{2-}$  se pueden expresar como:

$$[Ce_{Ce}^x] = \frac{4}{v_0} (1 - x - 2\delta) \quad \text{Ec. 2.5.14}$$

$$[O_o^x] = \frac{4}{v_0} \left( 2 - \frac{x}{2} - \delta \right) \quad \text{Ec. 2.5.15}$$

Con las Ecs. 2.5.12-15 tenemos expresadas las concentraciones de las especies más relevantes en función del cambio de estequiometría que sufre el compuesto ( $\delta$ ). Estos cambios de estequiometría pueden dar lugar a variaciones en la conductividad electrónica e iónica de los materiales (Ec. 2.5.1) como función de la presión parcial de oxígeno, según:

$$\sigma_n(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \delta (pO_2, T) \mu_n(pO_2, T) \quad \text{Ec. 2.5.16}$$

$$\sigma_i(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \left[ \delta (pO_2, T) + \frac{x}{2} \right] \mu_i(pO_2, T) \quad \text{Ec. 2.5.17}$$

Además, la variación en la movilidad de las distintas especies portadoras de la carga también podría producir cambios en los diferentes tipos de conductividad. Usando las Ecs. 2.5.12-15, la Ec. 2.5.6 puede expresarse como:

$$K_R(T) = \frac{4\delta^2 \left( \delta + \frac{x}{2} \right) pO_2^{1/2}}{\left( 2 - \frac{x}{2} - \delta \right) (1 - x - 2\delta)^2} \quad \text{Ec. 2.5.18}$$

Esta ecuación general se ha obtenido sin ninguna aproximación concerniente a la dependencia de  $\delta$  con  $pO_2$  en los casos limitantes. Por lo tanto, es válida para explicar el proceso de reducción, en todo el rango de presiones parciales de oxígeno en el que no se produzcan interacciones entre los diferentes tipos de defectos (suposición utilizada en la obtención de la Ec. 2.5.6). En ocasiones suele hacerse la aproximación de considerar que el denominador de la Ec. 2.5.18 es una constante (cuando las variaciones de  $\delta$  son pequeñas), por lo que muchas veces es introducido dentro de la constante de equilibrio.

### 2.5.1.1. Condiciones poco reductoras.

En la zona de dominio electrolítico, la concentración de vacantes producidas por la introducción del  $\text{Ln}^{3+}$  ( $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]_1$ ) es mucho mayor que la correspondiente al proceso de reducción del oxígeno ( $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]_2$ ), esto es  $\delta \ll x$ , y la Ec. 2.5.18 puede expresarse como:

$$\delta = \left( \frac{K_R(2-x/2)}{2x} \right)^{1/2} (1-x) \cdot pO_2^{-1/4} = K_R' \cdot pO_2^{-1/4} \quad \text{Ec. 2.5.19}$$

Es decir, para la zona poco reductora ( $pO_2$  no muy bajas), obtenemos una dependencia en forma potencial con un coeficiente de (-1/4) para el cambio de estequiometría en función de la presión parcial de oxígeno. Esta dependencia no se cumple cuando la  $pO_2$  disminuye apreciablemente y la reacción de reducción del  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  empieza a ser importante. Además, en la zona de dominio electrolítico suele considerarse que la movilidad de las vacantes de oxígeno es constante y, por tanto, que la conductividad iónica no sufre grandes alteraciones con la presión parcial de oxígeno (Ec. 2.5.17). Si se considera que la movilidad de los portadores electrónicos también es constante, despreciando la interacción entre los defectos, las Ecs. 2.5.16 y 2.5.19 nos indican que la conductividad electrónica sufre una variación del tipo  $\sigma_n \sim pO_2^{-1/4}$ . Así pues, en la zona de dominio electrolítico las conductividades electrónica e iónica pueden expresarse, respectivamente, como:

$$\sigma_n(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \mu_n(T) \left( \frac{K_R(T)(2-x/2)}{2x} \right) (1-x) pO_2^{-1/4} = \sigma_n^0(T) \cdot pO_2^{-1/4} \quad \text{Ec. 2.5.20}$$

$$\sigma_i(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \frac{x}{2} \mu_i(T) = \sigma_i(T) \quad \text{Ec. 2.5.21}$$

### 2.5.1.2. Condiciones muy reductoras.

Para condiciones de  $pO_2$  muy reductoras, en las que se puede considerar que la concentración de las vacantes creadas por la reacción del oxígeno es mucho mayor que la correspondiente a la introducción del  $\text{Ln}^{3+}$ , es decir  $\delta \gg x/2$ , pero son todavía pequeñas en comparación con la concentración de oxígeno y cerio iniciales ( $\delta \ll 1$ ), la Ec. 2.5.18 puede ser expresada como:

$$\delta = C(T) pO_2^{-1/6} \quad \text{Ec. 2.5.22}$$

donde puede considerarse que el factor  $C(T)$  es aproximadamente constante para cada temperatura.

Debido a esta nueva dependencia potencial para el cambio de estequiometría, las conductividades electrónica e iónica pueden expresarse como:

$$\sigma_n(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \mu_n(pO_2, T) \cdot C(T) pO_2^{-1/6} \quad \text{Ec. 2.5.23}$$

$$\sigma_i(pO_2, T) = 2e \frac{4}{v_0} \frac{x}{2} \mu_i(pO_2, T) + 2e \frac{4}{v_0} \mu_i(pO_2, T) \cdot C(T) pO_2^{-1/6} \quad \text{Ec. 2.5.24}$$

Estos comportamientos pueden desviarse apreciablemente de los generalmente asumidos para todo el rango de presiones parciales de oxígeno, en los que se suele considerar que la conductividad iónica permanece constante y que la conductividad electrónica sufre una variación potencial con un coeficiente de  $-1/4$ . Según se acaba de comprobar, esto sólo se cumple para la zona de  $pO_2$  no muy reductora. A su vez, es de resaltar que en principio, si la movilidad de los portadores de carga no varía con la  $pO_2$ , las conductividades iónica y electrónica tendrían una dependencia potencial con la  $pO_2$  con un coeficiente de  $-1/6$ , indicando esto la posibilidad de que la conductividad iónica no fuese constante. Además, cuando las deficiencias de oxígeno son muy altas, es posible que se produzcan interacciones entre distintos tipos de defectos que hagan variar todo este razonamiento y produzcan desviaciones del mismo.

### 2.5.1.3. Condiciones ligeramente oxidantes.

En el caso de presiones oxidantes ( $pO_2 \sim 0.21$  atm), los materiales a base de ceria presentan una conductividad electrónica tipo p, producida por un mecanismo de conducción por huecos, creados en la siguiente reacción (Van Handel, 1974; Baker, 1977; Panhans, 1993):



2.5.25

La constante de equilibrio para esta reacción viene descrita por:

$$K_R = \frac{[O_o^x][h^\bullet]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}]pO_2^{1/2}} \quad \text{Ec. 2.5.26}$$

Por lo que la concentración de huecos electrónicos puede ser expresada como función de la presión parcial de oxígeno según:

$$[h^\bullet] = \left( \frac{K_R [V_o^{\bullet\bullet}]}{[O_o^x]} \right)^{1/2} pO_2^{1/4} \quad \text{Ec.2.5.27}$$

En la zona moderadamente oxidante se puede considerar que  $[V_o^{\bullet\bullet}]$  y  $[O_o^x]$  son aproximadamente constantes y vienen dominadas por la cantidad de dopante trivalente (x) (Ecs. 2.5.13 y 2.5.15). Así, la conductividad electrónica tipo p puede expresarse como:

$$\sigma_p(pO_2, T) = e\mu(T) \left( \frac{K_R(T) \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]}{[O_o^x]} \right)^{1/2} pO_2^{1/4} = \sigma_p^0(T) \cdot pO_2^{1/4} \quad \text{Ec. 2.5.28}$$

Por tanto, el comportamiento de la conductividad electrónica tipo p, en condiciones moderadamente oxidantes, y como función de la presión parcial de oxígeno, sigue una ley potencial con un coeficiente de 1/4. La formación de electrones y huecos está gobernada por el equilibrio siguiente:

$$0 = e' + h^\bullet$$

$$K_o = [e'] \cdot [h^\bullet]$$

No analizaremos la zona de presiones parciales de oxígeno muy oxidantes ( $pO_2 \gg 0.21 \text{ atm}$ ) ya que se aleja en gran medida de las condiciones de operación de las pilas de combustible y de las condiciones en las que se ha desarrollado este trabajo de investigación.

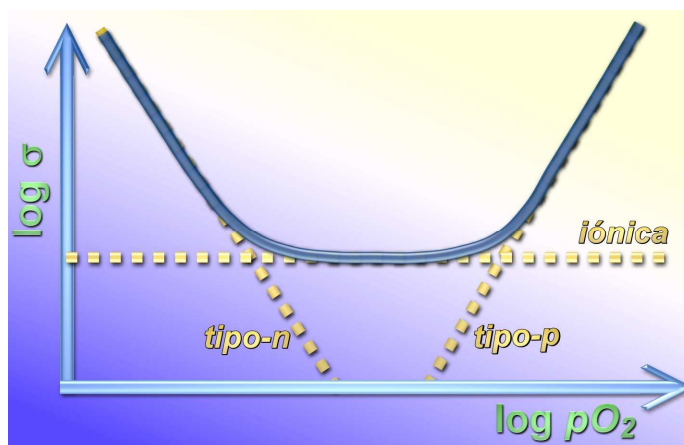


Fig. 2.7. Dependencia de la conductividad total en un conductor mixto.

#### 2.5.1.4. Interacción de defectos.

El análisis realizado hasta el momento se ha basado en la suposición de que no se producen interacciones entre los diferentes tipos de defectos que se encuentran en el material. Sin embargo, esta suposición sólo es real en determinadas condiciones, en las que la cantidad de defectos es lo suficientemente pequeña para que no interaccionen entre ellos.

En el caso de  $p_{O_2}=0.21$  atm, los defectos mayoritarios existentes en la red cristalina son los formados por la introducción del dopante trivalente  $Ln^{3+}$  ( $Ln_{Ce}'$ ), y las vacantes de  $O^{2-}$  ( $V_O''$ ) generadas tras la introducción de los primeros. Cuando la cantidad de dopante trivalente es muy elevada, se generan muchas vacantes de oxígeno en la estructura cristalina y, como consecuencia, puede producirse una interacción de tipo electrostático entre estas dos especies cargadas con signos opuestos, que tiene como resultado la formación de un nuevo defecto asociado del tipo siguiente (Wang, 1981a y 1981b; Kilner, 2000):



Este nuevo defecto produce un bloqueo en el movimiento de las vacantes de oxígeno que forman parte de él, y tiene como consecuencia un aumento en la energía de activación y una disminución de la conductividad iónica. Generalmente, este fenómeno es más apreciable a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas ya se ha vencido la barrera de disociación de los defectos, y todas las vacantes de oxígeno pueden considerarse como libres, y que participan pues, en el proceso de conducción iónica. Por tanto, es necesario considerar estas dos situaciones bien distintas que van a afectar al proceso de conducción a alta y baja temperatura (Wang, 1981a y 1981b; Butler, 1983; Catlow, 1983; Faber, 1989). La energía de activación del proceso de conducción a baja temperatura no será sólo la energía necesaria para activar la movilidad de las vacantes libres, sino que también será empleada en la ruptura o disociación de los defectos ( $Ln_{Ce}' \bullet V_O''$ ). Esto puede expresarse como:

$$E_{aLT} = \Delta H_m + \Delta H_a$$
 Ec. 2.5.30

donde  $E_{aLT}$  representa la energía de activación del proceso de conducción a baja temperatura,  $\Delta H_m$  representa la entalpía de migración de los iones  $O^{2-}$  y  $\Delta H_a$  representa la

entalpía de asociación de los defectos indicados. Según lo anteriormente mencionado, en la zona de altas temperaturas puede considerarse que todos los defectos se encuentran disociados y que todas las vacantes participan en el proceso de conducción. Así pues, la energía de activación a alta temperatura coincidirá con la entalpía de migración iónica, según:

$$E_{aHT} = \Delta H_m \quad \text{Ec. 2.5.31}$$

Estos dos tipos de comportamientos hacen que la representación de Arrhenius de  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  no tenga una relación lineal en todo el rango de temperaturas, sino que se puede descomponer en dos comportamientos lineales caracterizados por distintas energías de activación, uno a alta y otro a baja temperatura. El cálculo de la entalpía de migración iónica puede obtenerse directamente de la pendiente de la representación de Arrhenius a alta temperatura (Ec. 2.5.3), mientras que la entalpía de asociación de defectos puede obtenerse a partir de la diferencia de las pendientes de los procesos de baja y alta temperatura respectivamente:

$$\Delta H_a = E_{aLT} - E_{aHT} \quad \text{Ec. 2.5.32}$$

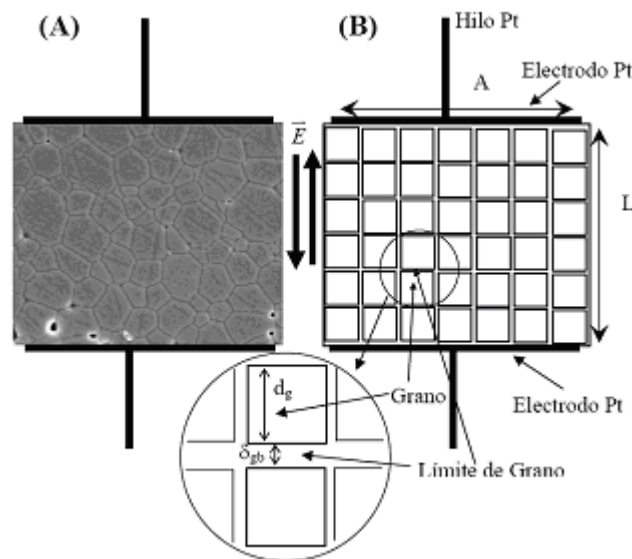
Para el caso de  $pO_2 < 0.21$  atm, puede surgir otro tipo de defectos que provienen del proceso de reducción del material, y que nuevamente vuelven a alejarnos de las condiciones ideales. Como indica la Ec.2.5.18, el descenso de la  $pO_2$  produce el aumento de la pérdida de estequiometría  $\delta$ , que se traduce en un aumento de  $[V_{O''}]$  y  $[Ce_{Ce'}]$  (Ec. 2.5.12-13). Al igual que en el caso anterior, este aumento de especies químicas con cargas opuestas puede producir asociación de defectos del tipo  $(Ce_{Ce'} \cdot V_{O''})'$ , para valores elevados de deficiencia de oxígeno (Butler, 1983; Catlow, 1983; Minervini, 1999). Estas posibles asociaciones de defectos pueden hacer que se produzca una desviación del proceso ideal de no interacción entre los diferentes defectos, utilizado para la obtención de la Ec. 2.5.18 (Schneider, 1997; Abrantes, 2003).

Es de destacar que todo el análisis realizado para la química de defectos de los materiales a base de  $CeO_2$  se ha llevado a cabo en torno a las propiedades de la estructura cristalina del material, y en ningún momento se ha hecho referencia a las propiedades relativas al límite de grano. Por tanto, cuando se analicen los resultados experimentales correspondientes a los procesos de conducción a través del material, habrá que tener

especial cuidado con el proceso de conducción del límite de grano, ya que en su comportamiento influirán otros factores que veremos en la sección 2.5.3.

### 2.5.2. Modelo de Brick Layer.

En la Fig. 2.8 se presenta de forma esquemática la microestructura de una muestra cerámica densa real (A) y de una idealización de la misma (B), con dos electrodos simétricos aplicando un campo eléctrico sobre ella.



**Fig. 2.8.** Esquema del modelo de Brick Layer de una muestra policristalina densa.

Esta idealización de la muestra cerámica policristalina recibe el nombre de “Modelo de Brick Layer”, y se basa en la asunción de que la muestra consiste en granos cúbicos idénticos, que están orientados de forma paralela a los electrodos que suministran el campo eléctrico (Van Dijk, 1981; Maier, 1995; Fleig, 1998; Waser, 2000). Las contribuciones específicas a la conductividad de la carga, así como a la permitividad dieléctrica son atribuidas a cada uno de los siguientes elementos del sistema:

- Interfase con los electrodos, atribuida a la zona de interfase entre el metal y el material cerámico.
- Región de la frontera de grano, atribuida a la zona entre granos del material (grain boundary).
- Región del propio interior de grano del material policristalino (bulk).



En general, pueden presentarse desviaciones del “modelo ideal” si las muestras cerámicas presentan una porosidad apreciable, segregaciones de fase en puntos triples o inhomogeneidades en la distribución de tamaños de grano, ya que estos fenómenos podrían dar lugar a distorsiones en el diagrama de impedancias (Fleig, 1998, 1999, 2000 y 2002).

En los materiales cerámicos a base de ceria, en la región de bajas temperaturas, las fronteras de grano suelen ser altamente resistivas al movimiento de los portadores de carga iónica. Esto da lugar a que la conductividad de límite de grano sea incluso hasta dos órdenes de magnitud inferior a la del grano. Aunque en muchas ocasiones se ha tratado de atribuir el efecto altamente bloqueante de la frontera de grano a segregaciones de impurezas de SiO<sub>2</sub> en la misma (Bauerle, 1969; Beekmans, 1976; Metcartney, 1987; Hughes, 1989; Badwal, 1990, 1994 y 1995), diferentes medidas en muestras con alta pureza dieron lugar a valores de conductividad todavía dos órdenes de magnitud inferiores a los del grano (Ioffe, 1975; Verkerk, 1982; Aoki, 1996; Guo 2001b y 2003), indicando que deben existir causas adicionales para explicar esta conductividad tan baja. En la sección 2.5.3 trataremos de exponer el “Modelo de la Capa de Cargas Espaciales” para analizar el transporte de carga en el límite de grano, intentando responder a la anomalía comentada. Atendiendo a la Fig. 2.8, la resistencia atribuida al proceso de conducción del grano se puede expresar como:

$$R_B = \rho_B \cdot \frac{L_B}{A_B} \quad \text{Ec. 2.5.33}$$

donde  $\rho_B$  es la resistividad del proceso de conducción del bulk,  $L_B$  es el espesor atribuido a la suma de todos los granos del material y  $A_B$  es el área efectiva de todos los granos. En una aproximación bastante realista se puede asumir que la suma de todos los espesores de los granos del material es igual al espesor total de la muestra ( $L_B \approx L$ ), mientras que el área efectiva sobre la que es aplicado el campo eléctrico coincide con el área de los electrodos ( $A_B \approx A$ ). Así pues, la conductividad del proceso del grano puede expresarse como:

$$\sigma_B = \frac{L}{A} \frac{I}{R_B} \quad \text{Ec. 2.5.34}$$

donde  $L$  es el espesor de la muestra y  $A$  el área de los electrodos. De la misma manera, el proceso capacitivo total asociado a la conducción en el grano viene indicado por:

$$C_B = \epsilon_{rB} \epsilon_0 \frac{A}{L} \quad \text{Ec. 2.5.35}$$

Haciendo un análisis similar para el límite de grano (Fig. 2.8), la resistencia total atribuida a la contribución de todos ellos, se puede expresar según:

$$R_{GB} = \rho_{GB} \frac{L_{GB}}{A_{GB}} \quad \text{Ec. 2.5.36}$$

El espesor efectivo de todos los límites de grano ( $L_{GB}$ ) puede ser considerado como:

$$L_{GB} = N_{GB} \cdot \delta_{GB} \quad \text{Ec. 2.5.37}$$

donde  $N_{GB}$  es el número total de límites de grano en la muestra y  $\delta_{GB}$  es el espesor medio de un límite de grano individual. El número total de límites de grano a lo largo de la muestra es prácticamente igual al número de granos y puede expresarse en función del tamaño de grano medio ( $d_g$ ) y del espesor de la muestra (Fig. 2.8) según:

$$N_{GB} \cong N_G \approx \frac{L}{d_g} \quad \text{Ec. 2.5.38}$$

Así pues, sustituyendo las Ecs. 2.5.37-38 en la Ec. 2.5.36, la conductividad del límite de grano viene expresada en función del tamaño de grano medio y del espesor medio de límite de grano según:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} \frac{L}{A} \frac{\delta_{GB}}{d_g} \quad \text{Ec. 2.5.39}$$

La Ec.2.5.39 nos indica que la conductividad del límite de grano no puede ser obtenida directamente a partir de la resistencia total de límite de grano y de las dimensiones de la muestra (espesor  $L$  y área de los electrodos  $A$ ), ya que existe una dependencia con la microestructura para el valor de resistencia (es decir, con el espesor medio del límite de grano y con el tamaño de grano medio). Esto nos indica que para muestras con igual naturaleza de conducción (misma  $\sigma_{GB}$ ), la resistencia de límite de grano aumentará a medida que el tamaño de grano disminuye. Por tanto, la comparación

entre las resistencias de dos muestras diferentes no será un buen indicativo para el análisis de la conductividad del límite de grano, debido a que es posible que al tener distintos tamaños de grano, sean éstos los que producen variaciones en la resistencia, y que no sean debidos realmente a cambios en la conductividad. Asimismo, la Ec. 2.5.39 expresa la dificultad en la obtención de la conductividad del límite de grano, debido a que, aunque generalmente el tamaño de grano medio puede ser fácilmente determinado mediante medidas de SEM, el espesor medio del límite de grano es una magnitud muy difícil de medir experimentalmente. Según el mismo razonamiento seguido anteriormente, el proceso capacitivo asociado al límite de grano puede expresarse como:

$$C_{GB} = \varepsilon_{rGB} \varepsilon_0 \frac{A}{L_{GB}} \quad \text{Ec. 2.5.40}$$

Sustituyendo nuevamente las Ecs. 2.5.37-2.5.38 en la Ec. 2.5.40, llegamos a una expresión para la capacidad del límite de grano en función del tamaño de grano medio y del espesor medio del límite de grano:

$$C_{GB} = \varepsilon_{rGB} \varepsilon_0 \frac{A}{L} \frac{d_g}{\delta_{GB}} \quad \text{Ec. 2.5.41}$$

Combinando las Ecs. 2.5.39 y 2.5.41, la conductividad de límite de grano puede ser expresada como:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB} \cdot C_{GB}} \varepsilon_0 \varepsilon_{rGB} \quad \text{Ec. 2.5.42}$$

Y asumiendo que la permitividad del grano es aproximadamente igual a la del límite de grano ( $\varepsilon_{rGB} = \varepsilon_r$ ), y según la definición para la frecuencia de relajación del proceso de conducción de límite de grano, indicada por:

$$\omega_{GB} = 2\pi f_{GB} = \frac{1}{R_{GB} \cdot C_{GB}} \quad \text{Ec. 2.5.43}$$

La conductividad del límite de grano puede ser expresada en función de la frecuencia de relajación y de la permitividad del material según:

$$\sigma_{GB} = 2\pi f_{GB} \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad \text{Ec. 2.5.44}$$

donde la permitividad del material puede obtenerse a partir de los valores de capacidad del bulk, del espesor de la muestra y el área de los electrodos utilizando la Ec. 2.5.35. Según se puede ver en las Ec. 2.5.39 y 2.5.41, los factores microestructurales ( $d_g$ ,  $\delta_{GB}$ ) y los factores geométricos de la muestra ( $A$ ,  $L$ ), ejercen efectos opuestos sobre la capacidad y la resistencia de límite de grano. Debido a esto, la frecuencia de relajación (Ec. 2.5.43) del proceso de límite de grano será independiente de las dimensiones microestructurales. Por tanto, la Ec. 2.5.44 nos proporciona una herramienta muy potente para la obtención de la conductividad de límite de grano a partir de la frecuencia de relajación del proceso, y que resulta independiente de las consideraciones microestructurales (tamaño de grano y espesor de límite de grano) y únicamente dependiente de la naturaleza del propio proceso de conducción (Pérez-Coll, 2003a). Esto nos permitirá comparar los resultados obtenidos para muestras con diferentes valores de tamaño de grano y espesor de límite de grano, ya que dichos resultados no dependerán de estos últimos.

Una información adicional acerca del proceso de conducción puede ser extraída a partir de la estimación del espesor medio del límite de grano (Pérez-Coll, 2005), que se obtiene mediante la combinación de las Ecs. 2.5.39 y 2.5.42 según:

$$\delta_{GB} = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_r}{L C_{GB}} d_g \quad \text{Ec. 2.5.45}$$

El transporte de carga neto a lo largo del material se verá afectado de manera directa por cada una de las dos contribuciones que acabamos de analizar, por lo que la resistencia total del material se puede expresar como:

$$R_T = R_B + R_{GB} \quad \text{Ec. 2.5.46}$$

Así pues, para una muestra cilíndrica de espesor  $L$ , y con un campo eléctrico aplicado sobre dos electrodos simétricos de superficie  $A$  en las caras planas de la muestra, se define la conductividad iónica total como:

$$\sigma_T = \frac{L}{A} \frac{1}{R_B + R_{GB}} \quad \text{Ec. 2.5.47}$$

Según esto, el proceso de conducción iónica a lo largo del material dependerá de las contribuciones asociadas a los procesos de grano y límite de grano, de forma que cada

una de ellas tendrá un valor determinante en el proceso de conducción total. Debido a esto, la optimización de ambos procesos resulta crucial para la posible utilización de este tipo de materiales como electrolitos sólidos en las SOFC.

### **2.5.3. Modelo de la Capa de Cargas Espaciales (Core-Space Charge Layer Model).**

Según el Modelo de Brick Layer, los materiales cerámicos están constituidos por una sucesión de granos, más o menos regulares, separados unos de otros por un límite de grano. Generalmente, a bajas temperaturas el límite de grano produce un efecto altamente bloqueante en el proceso de conducción iónico de los electrolitos sólidos de  $O^{2-}$ . Si atendemos a las Ecs. 2.5.34 y 2.5.39, y suponemos unos valores de resistencia de grano y de límite de grano dentro del mismo orden, obtendremos unos resultados de conductividad para el límite de grano en torno a 2 o incluso 3 órdenes de magnitud inferiores a los del grano (que coinciden con los valores experimentales típicos de estos materiales). Notar que en la Ec. 2.5.39 los valores de espesor medio de límite de grano están entorno a  $\delta_{gb} \sim 10^0$  nm, mientras que los valores de tamaño de grano medio suelen estar alrededor de  $d_g \sim 10^2-10^3$  nm. Este efecto altamente bloqueante del límite de grano ha sido atribuido en numerosas ocasiones al efecto bloqueante que ejercen las impurezas en el mismo, generalmente impurezas de  $SiO_2$  (Bauerle, 1969; Beekmans, 1976; Mecartney, 1987; Hughes, 1989; Badwal, 1990, 1994 y 1995).

Sin embargo, en muestras con una alta pureza, en las cuales no se observa fase silíceas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), la conductividad específica del límite de grano continúa siendo dos órdenes de magnitud inferior a la del grano (Ioffe, 1975; Verkerk, 1982; Aoki, 1996; Guo 2001b y 2004). Este fenómeno sin duda hace suponer la existencia de un proceso intrínseco como el responsable del efecto bloqueante en la conducción del límite de grano. El Modelo de la Capa de Cargas Espaciales (“Core-Space Charge Layer Model”) (Kliwer, 1965; Verkerk, 1982; Maier, 1986; Guo, 1995, 1996, 2001b y 2003) ha sido introducido para tratar de explicar este comportamiento, y se basa, como veremos a continuación, en el análisis de las distintas especies químicas segregadas en el límite de grano y sus alrededores.

Desde un punto de vista eléctrico, el límite de grano puede considerarse formado por un “núcleo” (“grain boundary core”) y dos zonas espaciales adyacentes cargadas (“space

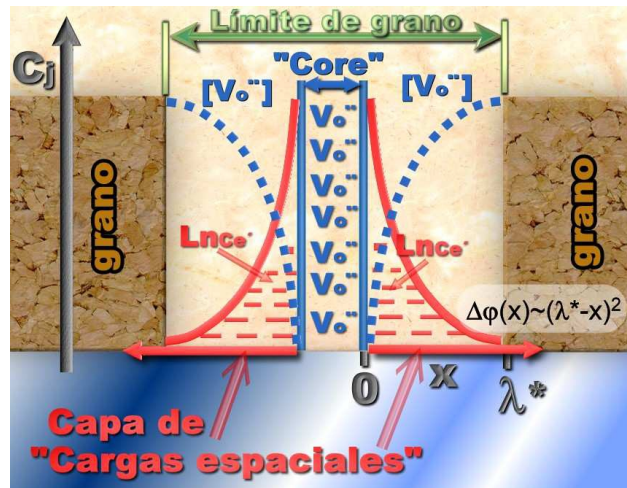
charge layer”) (Maier, 1986; Guo, 1995 y 1996). Desde el punto de vista estructural, el espacio de cargas puede pertenecer al bulk, pero desde el punto de vista eléctrico forma parte del límite de grano. Así pues, el espesor del “límite de grano eléctrico”, bajo determinadas condiciones, puede ser considerablemente superior al del “límite de grano cristalográfico”. Guo *et al.* (Guo, 2001a) obtuvieron valores de “espesores eléctricos” alrededor de 140 nm, frente a “espesores cristalográficos” del orden de 1 nm, para muestras de SrTiO<sub>3</sub> dopadas con 0.016% de Fe.

Algunos estudios en ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> dopadas con diferentes tipos de cationes han llevado a la conclusión de que el “core” del límite de grano posee un potencial positivo (Hwang, 1990; Tian, 2000). Hwang *et al.* realizaron el análisis sobre muestras de ZrO<sub>2</sub> dopadas con 2mol% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a las que luego se añadieron cationes divalentes, trivalentes y pentavalentes. Se observó un significativo enriquecimiento de segregaciones de los cationes divalentes y trivalentes (con carga efectiva negativa) en el límite de grano, mientras que no se observó enriquecimiento de segregaciones de los aditivos pentavalentes (con carga efectiva positiva) en el mismo (Hwang, 1990 y 1999). Un comportamiento similar fue obtenido para muestras de CeO<sub>2</sub> dopadas con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tian, 2000) y dopadas con Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Blom, 1997), en las que se observó enriquecimiento de segregaciones de Y<sup>3+</sup> (Y<sub>Ce</sub><sup>'</sup>) y Gd<sup>3+</sup> (Gd<sub>Ce</sub><sup>'</sup>) en el límite de grano.

Así pues, en los materiales que estamos analizando (CeO<sub>2</sub> dopada con cationes trivalentes), puede suponerse que tenemos un “core” de límite de grano que está cargado positivamente, y que los cationes trivalentes (con carga efectiva negativa) se segregan en el límite de grano, formando una capa espacial cargada negativamente alrededor del “core”, para mantener la electroneutralidad. En la Fig. 2.9 se presenta un esquema para este concepto del límite de grano con un “core” positivo y un espacio de cargas negativo para una muestra de CeO<sub>2</sub> dopada con Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El potencial positivo en el “core” es producido por una acumulación de vacantes de oxígeno en el mismo. La posible explicación a este suceso puede encontrarse en el hecho de que los aniones O<sup>2-</sup> tienen un radio iónico muy grande y se encuentran muy ajustados en el límite de grano (Tian, 2000). Desde un punto de vista energético es más favorable dejar ese espacio del límite de grano sin ocupar, como fue confirmado mediante simulaciones computacionales de “límites de grano” en óxidos (Duffy, 1986).

El enriquecimiento de los cationes trivalentes ( $\text{Ln}_{\text{Ce}}'$ ) alrededor del “core” positivo (exceso de  $\text{V}_\text{O}''$ ), va disminuyendo a medida que nos alejamos del “core”, es decir a lo largo de la “capa de cargas espaciales”; mientras que la distribución de concentración de vacantes de oxígeno ( $\text{V}_\text{O}''$ ) va aumentando. En la Fig. 2.9 se muestran los perfiles de distribución de las concentraciones de portadores de carga en el “core” y en la “capa de cargas espaciales”.



**Fig. 2.9.** Distribuciones de las distintas especies cargadas y potencial electrostático en la capa de cargas espaciales del límite de grano.

Diferentes medidas experimentales han confirmado perfiles de este tipo para las distribuciones de los portadores en muestras de  $\text{ZrO}_2$  dopada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y de  $\text{CeO}_2$  dopada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Ikuhara, 1997; Tian, 2000). Según la Fig. 2.9 en la capa de cargas se genera un potencial negativo, debido a la segregación de las especies  $\text{Ln}_{\text{Ce}}'$ , que va disminuyendo a medida que nos acercamos al bulk.

El potencial electrostático creado por una determinada especie cargada  $j$ , y debido a la acumulación de la misma en diferentes zonas (movilidad de los propios defectos), está relacionado con la razón de concentraciones de dicha especie según:

$$\frac{c_j(x)}{c_j(\text{bulk})} = \exp\left(-\frac{ze\Delta\phi(x)}{kT}\right) \quad \text{Ec. 2.5.48}$$

En el caso particular que estamos analizando,  $\Delta\phi(x)$  representa el potencial electrostático en la capa de cargas espaciales (respecto al potencial en el bulk) debido a la

variación en las concentraciones de las especies cargadas en el mismo. Además  $x$  es la distancia tomada como referencia a partir de la interfase entre el “core” y la “capa de cargas”. Así pues, en la zona de la interfase  $x=0$  y, a medida que  $x$  va aumentando, nos vamos acercando al bulk, a lo largo de la capa de cargas. Para estudiar el proceso de conducción iónica en el espacio de cargas, debemos analizar la concentración de vacantes iónicas a lo largo del mismo y considerar que el mecanismo de conducción de carga en el límite de grano es similar al del grano (Maier, 1986; Guo, 2001b), es decir, que la movilidad de las vacantes es la misma. Así pues, la razón de conductividades iónicas entre un punto del espacio de cargas  $x$  y el bulk, es igual a la razón de concentraciones de vacantes iónicas en ellos:

$$\frac{[V_o^{\bullet\bullet}](x)}{[V_o^{\bullet\bullet}](\infty)} = \frac{\sigma(x)}{\sigma(bulk)} = \frac{\rho(bulk)}{\rho(x)} = \exp\left[-\frac{2e}{kT}\Delta\varphi(x)\right] \quad \text{Ec. 2.5.49}$$

Para obtener el valor de resistividad en el límite de grano calculamos el valor de resistividad medio en el espacio de cargas (Guo, 2001b) según:

$$\frac{\rho_{gb}}{\rho_B} = \frac{1}{\lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \exp\left(\frac{2e}{kT}\Delta\varphi(x)\right) dx \quad \text{Ec. 2.5.50}$$

donde  $\lambda^*$  representa el espesor de la capa de cargas espaciales, que viene indicado por:

$$\lambda^* = \lambda \sqrt{\frac{4e}{kT}\Delta\varphi(0)} \quad \text{Ec. 2.5.51}$$

En esta expresión,  $\Delta\varphi(0)$  es el valor del potencial en la interfase que forma el “core” con la capa del espacio de cargas, y  $\lambda$  es la longitud de Debye, que viene dada por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{kT\epsilon}{4e^2C_{Ln}}} \quad \text{Ec. 2.5.52}$$

donde  $C_{Ln}$  es la concentración de dopante y  $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ .

Las Ecs. 2.5.51-52 conducen a la siguiente expresión para el espesor de la capa de cargas:



$$\lambda^* = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \Delta \varphi(0)}{e \cdot C_{Ln}}} \quad \text{Ec. 2.5.53}$$

Para obtener el potencial en dicha zona (Waser, 2000), recurrimos a la ecuación diferencial general del potencial electrostático en medios materiales (1ª Ecuación de Maxwell):

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = -\frac{\gamma(\vec{r})}{\varepsilon(\vec{r})} - \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \varepsilon(\vec{r}) \cdot \nabla \varphi(\vec{r}) \quad \text{Ec. 2.5.54}$$

donde  $\gamma$  representa la densidad de carga.

Esta ecuación se simplifica apreciablemente suponiendo la constante dieléctrica  $\varepsilon_r$  independiente de la dirección espacial, y para el caso unidimensional, (ecuación de Poisson):

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\gamma(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \text{Ec. 2.5.55}$$

Para temperaturas inferiores a 1000 °C, se ha probado que la segregación del aditivo trivalente se mantiene congelada (Winnubst, 1983; Hughes, 1990 y 1991; Theunissen, 1992), mientras que la disminución de las vacantes de oxígeno en el espacio de cargas se espera que continúe con la variación de temperatura hasta temperaturas mucho más bajas. Debido al vaciado de vacantes de oxígeno en la capa de cargas espaciales, puede considerarse que la densidad de carga neta en dicha región viene determinada únicamente por el contenido del aditivo trivalente, cuyo perfil puede suponerse horizontal, debido al relativamente pequeño factor de segregación del mismo. Así pues, resolviendo la ecuación de Poisson bajo estas condiciones (aproximación de Mott-Schottky (Mott, 1939; Schottky, 1939)), obtenemos la siguiente expresión para el potencial espacial:

$$\Delta \varphi(x) = \frac{eC_{Ln}}{\varepsilon} (\lambda^* - x)^2 \quad \text{Ec. 2.5.56}$$

La Ec. 2.5.56 muestra que el potencial de cargas presenta un máximo en  $x=0$  (interfase core-capas de cargas espaciales), y que se anula cuando  $x=\lambda^*$  (bulk). En la Fig. 2.9 se puede apreciar una representación general del potencial a lo largo de la capa de cargas espaciales, de acuerdo con la Ec. 2.5.56. Sustituyendo las Ec. 2.5.52 y Ec. 2.5.56

en la Ec. 2.5.49, obtenemos la siguiente expresión para la concentración de vacantes en el espacio de cargas:

$$\frac{[V_o^{\bullet\bullet}](x)}{[V_o^{\bullet\bullet}](\infty)} = \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \frac{(\lambda^* - x)^2}{\lambda^2}\right] \quad \text{Ec. 2.5.57}$$

Generalmente, el espesor de la capa de cargas espaciales suele aproximarse a la mitad del espesor del límite de grano (Fig. 2.9):

$$\lambda^* \approx \frac{\delta_{gb}}{2} \quad \text{Ec. 2.5.58}$$

Sustituyendo el valor de  $\lambda$  por el obtenido a partir de la Ec. 2.5.51, y el valor de  $\lambda^*$  por el valor indicado en la Ec. 2.5.58, la Ec. 2.5.57 queda como:

$$\frac{[V_o^{\bullet\bullet}](x)}{[V_o^{\bullet\bullet}](\infty)} \approx \exp\left[-2 \frac{e\Delta\phi_0}{kT} \cdot \left(1 - \frac{2x}{\delta_{gb}}\right)^2\right] \quad \text{Ec. 2.5.59}$$

Por otro lado, la resolución de la Ec. 2.5.50, utilizando el valor del espesor de la capa de cargas obtenido a partir de la Ec. 2.5.53 y la relación entre  $x$  y  $\Delta\phi(x)$  indicada por la Ec. 2.5.56, se obtiene según:

$$\frac{\rho_{gb}}{\rho_B} = -\left(\frac{e \cdot C_{Ln}}{\varepsilon \cdot \Delta\phi_0}\right)^{1/2} \int_{\Delta\phi_0}^0 \exp\left(\frac{2e}{kT} \Delta\phi(x)\right) \frac{d\Delta\phi(x)}{\left(\frac{4e}{\varepsilon} C_{Ln} \Delta\phi(x)\right)^{1/2}} =$$

$$\frac{\rho_{gb}}{\rho_B} \approx \frac{1}{2\Delta\phi_0} \int_0^{\Delta\phi_0} \exp\left(\frac{2e}{kT} \Delta\phi(x)\right) d\Delta\phi(x) = \frac{\exp(2e\Delta\phi_0/(kT)) - 1}{4e\Delta\phi_0/(kT)}$$

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_{gb}} \approx \frac{\exp(2e\Delta\phi_0/(kT))}{4e\Delta\phi_0/(kT)} \quad \text{Ec. 2.5.60}$$

En esta última expresión tenemos una relación entre la razón de conductividades en el límite de grano y en el bulk y el potencial en la interfase core-capa de cargas espaciales ( $\Delta\phi_0 = \Delta\phi(x=0)$ ). A partir de las Ecs. 2.5.59-60 podemos relacionar los valores experimentales de conductividad de grano y de límite de grano con la variación que sufre

la concentración de vacantes de oxígeno a lo largo de la capa de cargas, y con el valor de potencial en la interfase core-capas de cargas ( $\Delta\varphi_0$ ).

El análisis del potencial de cargas espaciales es una herramienta que puede resultar fundamental para explicar el proceso de conducción iónica a lo largo del límite de grano, sobre todo en muestras que presentan una alta pureza, ya que en aquellas otras que presenten contaminación apreciable en el límite de grano probablemente la combinación de los dos factores afectará al proceso de conducción.

#### 2.5.4. Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica es una magnitud característica de cada material que se puede determinar conociendo la resistencia eléctrica al paso de una corriente. Para un material con una geometría determinada (p.e. cilíndrica, rectangular, etc.), la resistencia eléctrica se puede calcular con la ley de Ohm, aplicando una diferencia de potencial (V) a la muestra, y midiendo la corriente que pasa a través de ella (I).

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 2.5.61}$$

$$\sigma = \frac{L}{S \cdot R} \quad \text{Ec. 2.5.62}$$

Siendo la  $\sigma$  conductividad, L es el espesor de la muestra y S su superficie.

El método de dos contactos con voltaje d.c. no se puede aplicar a un conductor iónico para medir la conductividad total. Al aplicar un potencial continuo, los iones  $O^{2-}$  y las vacantes de oxígeno se mueven hacia los electrodos positivo y negativo respectivamente. Este movimiento produce la polarización del material debido a la acumulación de cargas opuestas en los electrodos del mismo. Este hecho hace que a la resistencia del electrolito se le sume una resistencia de polarización, de manera que la resistencia determinada con un método d.c. de 2 puntas es mucho mayor que la real. Para evitar este problema de polarización se recurre a la espectroscopía de impedancia compleja.

### 2.5.4.1. Espectroscopía de Impedancia Compleja.

La espectroscopía de impedancia es una técnica muy interesante para estudiar sistemas y procesos electroquímicos y, también, para el estudio de la conductividad de materiales iónicos o protónicos. Esta técnica consiste en la aplicación de un campo alterno de frecuencia variable y amplitud muy pequeña sobre la muestra (MacDonald, 1953 y 1987). La corriente a través del electrolito debe mantenerse pequeña para evitar la acumulación de carga en los electrodos, reducir su polarización y también para evitar efectos de campo eléctrico no lineales.

- El potencial que se aplica sobre la muestra es:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad \text{Ec. 2.5.63}$$

Siendo  $V_0$  la amplitud de la señal,  $\omega$  la frecuencia angular variable de oscilación y  $t$  el tiempo.

- La corriente a través de la muestra viene dada por:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad \text{Ec. 2.5.64}$$

Siendo  $I_0$  la amplitud de la corriente y  $\theta$  el desfase entre potencial aplicado y la corriente.

- Por definición, la impedancia se obtiene como cociente entre la corriente y el potencial:

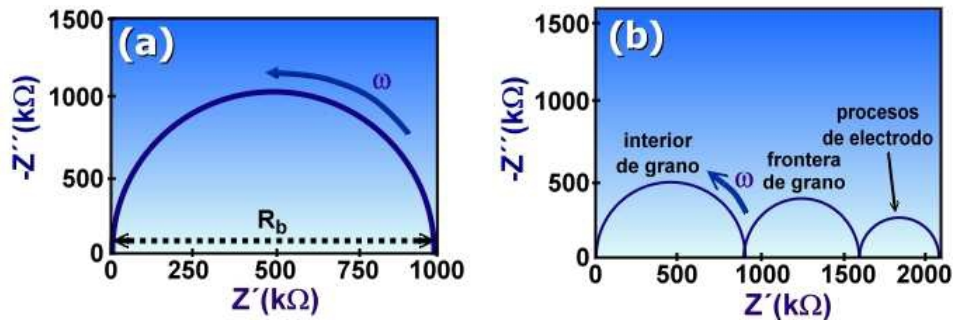
$$Z(\omega) = V(t) / I(t) = |Z| e^{-i\theta} \quad \text{Ec. 2.5.65}$$

- La impedancia expresada en forma vectorial, puede separarse en componentes real e imaginaria en el plano complejo de impedancia como:

$$Z = |Z| \cos\theta + i|Z| \sin\theta = Z' + iZ'' \quad \text{Ec. 2.5.66}$$

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se presentan en un diagrama de Nyquist donde se representa la parte imaginaria  $Z''$  de la impedancia frente a la parte real  $Z'$ . El diagrama de Nyquist más sencillo se encuentra en materiales monocristalinos con un único mecanismo de conducción, que da lugar en el plano de impedancias complejas a un semicírculo de radio  $R_b/2$ , igual a la resistencia del material y con centro en el eje real a  $(R_b/2, 0)$ . Los puntos situados a la derecha del diagrama

corresponden a los de menor frecuencia y  $R_b$  es la resistencia óhmica del material en corriente continua (Fig. 2.10.a).



**Fig. 2.10.** Diagrama Nyquist y combinaciones de elementos en circuitos equivalentes (a) un circuito y (b) tres circuitos.

En materiales policristalinos, suelen aparecer tres procesos, éstos son típicamente asignados al interior de grano (*bulk*), frontera o borde de grano (*grain boundary*) y proceso de electrodo.

A muy baja frecuencia suelen aparecer otros procesos, debido a la difusión de los iones óxido (o protones en su caso) y a los procesos de transferencia de carga que ocurren en la interfaz electrodo/electrolito. En la Fig. 2.10b se muestra un caso ideal en el que aparecen los procesos bien separados, la resistencia de cada uno se obtiene a partir de la interpretación de cada semicírculo con el eje real y la capacidad del condensador equivalente a partir de las frecuencias de los máximos del espectro de impedancia:

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi \cdot R \cdot C} \quad \text{Ec. 2.5.67}$$

Los resultados experimentales se ajustan a circuitos equivalentes formados por una resistencia y un condensador en paralelo. La impedancia de un circuito RC viene expresada por:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega \cdot R \cdot C} \quad \text{Ec. 2.5.68}$$

Donde, R es la resistencia, C es la capacidad y  $\omega$  es la frecuencia angular.

La componente real e imaginaria de la impedancia vienen expresadas por:

$$Z' = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega \cdot R \cdot C)^2} \quad \text{Ec. 2.5.69}$$

$$Z'' = \frac{\omega \cdot R \cdot C}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega \cdot R \cdot C)^2} \quad \text{Ec. 2.5.70}$$

De estas dos ecuaciones, elevando al cuadrado y sumando se llega a:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \frac{R^2}{4} \quad \text{Ec. 2.5.71}$$

De donde se demuestra que un circuito (RC) es un semicírculo en el plano complejo de impedancias con radio  $R/2$  y centro en  $(R/2, 0)$ .

En materiales policristalinos existen diferentes procesos. Se pueden utilizar combinaciones de elementos (RC) para estudiar cada uno de ellos por separado. Cada circuito (RC) se asigna a un determinado proceso a partir de los valores de capacidad. En la Tabla 2.2, se presenta un resumen de los valores de capacidades de diferentes procesos que tiene lugar en un material cerámico (Irvine, 1990).

| <b>Tabla 2.2.</b> Valores de capacidades de diferentes procesos de un material cerámico. |                                      |
|--|--------------------------------------|
| <b>Proceso</b>   | <b>Capacidad (F·cm<sup>-1</sup>)</b> |
| Interior de grano  | 10 <sup>-12</sup>                    |
| Fases secundarias  | 10 <sup>-11</sup>                    |
| Límite de grano  | 10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-11</sup>  |
| Interfaz material/electrodo  | 10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-7</sup>   |
| Reacciones electroquímicas   | 10 <sup>-4</sup>                     |

### 2.5.4.2. Diseño experimental y proceso de medidas.

#### Celdas de impedancias.

Para hacer las medidas de impedancia en condiciones atmosféricas de aire a presión ambiental ( $p_{O_2}=0.21$  atm) a diferentes temperaturas se ha utilizado la celda que se ilustra en la Fig. 2.11. Esta consta principalmente de un tubo de alúmina que forma el cuerpo de la celda. La muestra va colocada en un extremo del tubo apoyada en una pastilla de alúmina de mayor tamaño y presionada con los electrodos de Pt con la ayuda de dos resortes y un alambre metálico de nicron (aleación Cr-Ni) resistente a las altas temperaturas. Para evitar el contacto eléctrico del nicrón con los electrodos, se introduce el hilo en un tubo delgado de alúmina que actúa de aislante. En el otro extremo de la celda van las conexiones eléctricas: el electrodo de trabajo, contraelectrodo, las referencias y las conexiones del termopar. Por tres tubos delgados de dos perforaciones cada uno, se introducen hilos de Pt para las conexiones eléctricas de la pastilla con el analizador de impedancias y el termopar, que va situado a unos pocos milímetros de la pastilla para tener un correcto valor de la temperatura de la muestra en todo momento. El termopar tipo-S está hecho con dos hilos de Pt y Pt-10%Rh. El electrodo de trabajo y su referencia están cortocircuitados sobre la propia muestra, lo mismo para el contraelectrodo y su referencia. Con esta celda de 4 contactos, la resistencia que mide el analizador de impedancias es debida sólo a la muestra, sin ninguna contribución óhmica asociada a los hilos de Pt que conectan al analizador de impedancia con la pastilla, permitiendo medir valores de resistencia tan pequeños como  $0.05 \Omega$ .

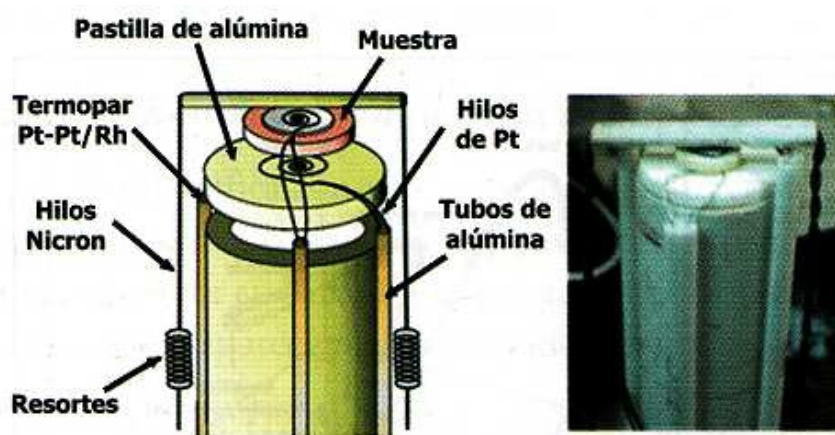
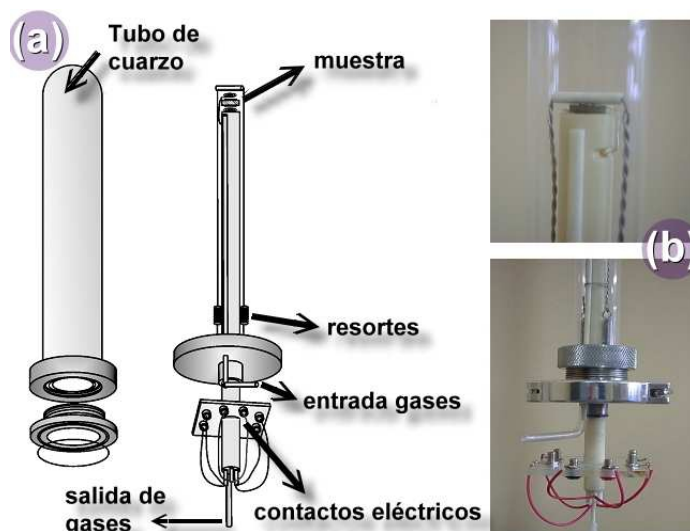


Fig. 2.11. Esquema de la celda de impedancias.

También se ha utilizado otra celda para hacer medidas en diferentes atmósferas, haciendo circular la mezcla de gases ( $5\%H_2$ -Ar). Esta celda se muestra de manera esquematizada en la Fig. 2.12 y es similar a la celda de impedancia en aire salvo que posee un tubo de cuarzo que permite hacer circular la mezcla de gases alrededor de la muestra a medir.



**Fig. 2.12.** Esquema del montaje experimental para las medidas de impedancia con la celda de gases, mostrando detalles de las conexiones.

Para estudiar la conductividad eléctrica de los compuestos, los materiales policristalinos fueron prensados, de manera general, en una prensa uniaxial sobre unos moldes cilíndricos de 10 mm de diámetro. Las pastillas cilíndricas resultantes, con un espesor de unos 1-2 mm, se sinterizaron en un horno de alta temperatura para obtener los valores de densificación adecuados. A continuación, se depositaron sobre las superficies planas de cada una, dos electrodos de Pt circulares y simétricos, con el fin de obtener un buen contacto eléctrico entre el material y los hilos de Pt que suministrarán el campo eléctrico. Para producir el contacto eléctrico entre las superficies de platino de la pastilla y los cables que envían la señal del equipo de medida, empleamos unos hilos de platino de 0.25 mm de diámetro para reducir al máximo la resistencia de la celda.

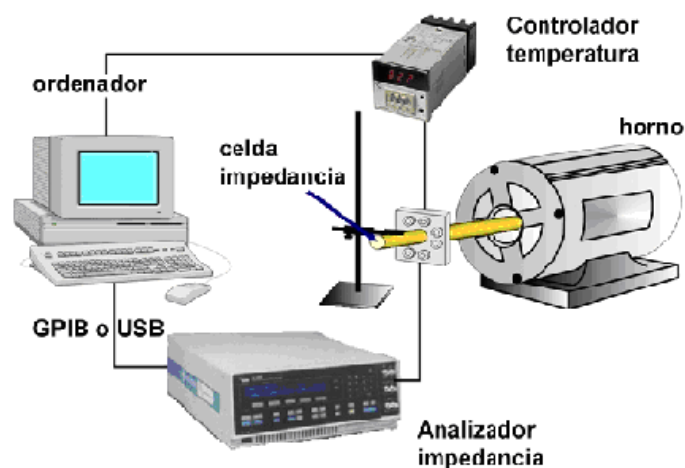
Los electrodos son depositados a partir de una pasta en la que el Pt está disperso en una resina orgánica, y que luego es calcinada a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos para obtener la capa de Pt poroso (Engelhard 6032). La pastilla se coloca en la celda “home made”,



descrita anteriormente (Fig. 2.11) y ésta se introduce en un horno de medida que trabaja hasta 1100 °C.

Las medidas de Espectroscopía de Impedancia Compleja se realizaron con un Analizador de Impedancias (Solartron, 1260) y utilizando “4 hilos” de Pt colocados de manera que dos de ellos actúan como referencia para cada uno de los electrodos que suministran el potencial desde el equipo, minimizando así la resistencia “residual” introducida por el sistema externo. Las medidas se realizaron tanto en aire como en la mezcla gaseosa 5%H<sub>2</sub>-Ar dentro de un horno a presión ambiental, aplicando un potencial de 50 mV, en un rango de frecuencias de 10<sup>-1</sup>-10<sup>6</sup> Hz y en el rango de temperatura de 950-100 °C.

El control del proceso es automatizado a través de un PC conectado al equipo de medidas mediante una tarjeta de adquisición de datos GPIB (National Instruments). A su vez, el PC también controla la temperatura del horno de medida, mediante el programa CDTv3 (Ruiz-Morales, 2001) desarrollado en el grupo de investigación, y a través de una conexión RS232 que va unida al controlador de temperaturas (Eurotherm 808). El programa Zplot controla al analizador de impedancias (Solartron 1260) y permite la adquisición de datos de manera automatizada. Los análisis de los resultados experimentales se realizaron con el programa ZView (Johnson, 2002). Éste nos permite presentar gráficamente los resultados obtenidos, así como compararlos con otros modelos teóricos.



**Fig. 2.13.** Esquema del montaje experimental para hacer las medidas de impedancia.

## 2.6. Caracterización catalítica.

Debido a que esta memoria constituye el primer trabajo realizado en el grupo en relación al estudio redox en función de la temperatura de materiales cerámicos, se pretende exponer en la misma aspectos básicos fundamentales para mejorar el entendimiento y el análisis de los resultados. Asimismo, se detalla el funcionamiento del equipo de quimisorción AutoChem II 2920, que ha sido puesto a punto por el candidato durante el desarrollo de este trabajo de investigación y se enumeran los distintos análisis que se pueden realizar.

### 2.6.1. Conceptos básicos.

Un catalizador es una sustancia capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, permaneciendo este mismo inalterado. A este proceso se le llama catálisis. Los catalizadores no alteran el balance energético final de la reacción química, sino que sólo permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad. Muchos de los catalizadores actúan alterando superficies, permitiendo encontrarse y unirse o separarse a dos o más reactivos químicos (Reiche, 2000). Los catalizadores pueden ser de dos tipos:

Homogéneos: cuando los catalizadores están en la misma fase que los reactivos. Actúan cambiando el mecanismo de reacción, es decir, se combinan con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable que se combina con más reactivo dando lugar a la formación de los productos, al mismo tiempo que se regenera el catalizador.

Heterogéneos o de contacto: cuando los catalizadores están en distinta fase que los reactivos. Son materiales capaces de adsorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos, o debilitando sus enlaces y disminuyendo la energía de activación. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman y éste queda libre para seguir actuando.

### **Adsorción. Fisorción y quimisorción.**

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. La adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial entre dos fases. El resultado es la formación de una

película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. Considérese una superficie limpia expuesta a una atmósfera gaseosa. En el interior del material, todos los enlaces químicos (ya sean iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes están satisfechos. En cambio, por definición, la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible y, por ello, se produce de forma espontánea (Reiche, 2000).

La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los especímenes implicados, pero el material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido o quimisorbido. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se evapora, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio.

#### Quimisorción.

La quimisorción ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma. El grado de intercambio depende de los materiales involucrados. La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea, la forma más común en la industria, donde un catalizador sólido interacciona con un flujo gaseoso (el o los reactivos) en lo que se denomina reacción en lecho fluido. La adsorción del reactivo por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula de reactivo y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias. La quimisorción es importante para estudiar:

- Caracterización de superficies.
- Área superficial metálica.
- Tipos de sitios activos (ácidos, básicos).
- Número de sitios activos.
- Reactividad de sitios activos.
- Estabilidad de sitios activos.

### 2.6.2. Equipamiento.

El AutoChem II permite realizar una gran variedad de experimentos de temperatura programada. Estos experimentos se basan, de manera simplificada, en los siguientes pasos:

- Entrada del gas en el analizador.
- Interacción entre el gas y el analizador a medida que cambia la temperatura.
- Paso del gas a través del detector.
- Obtención de datos por parte del detector.
- Cálculo de resultados por parte del software del equipo.



**Fig. 2.14.** Equipo Autochem II 2920.

El equipo Autochem hace sus medidas por comparación de medidas gracias a un by-pass que divide la corriente de gas en dos, una que pasa por la muestra a estudio y otra que no (Fig. 2.15). Los detectores (uno en cada rama del by-pass) contienen unos filamentos calientes. Éstos miden las conductividades térmicas del gas que circula a través del filamento de la muestra y del que circula a través del filamento de referencia detectando la diferencia de conductividades térmicas que se produce entre ellos.

Los gases fluyen a través de los detectores y extraen el calor de los mismos. En función de la conductividad térmica del gas (característica intrínseca para cada uno), el detector se enfría a mayor o menor velocidad. A mayor conductividad térmica de un gas, se produce un mayor enfriamiento del filamento y, por ello, se requiere mayor energía

para mantenerlo a la temperatura de trabajo. Al colocar una muestra en el seno de ese flujo de gas, puede ocurrir una reacción entre la muestra y el gas. Este hecho, provoca un cambio en la composición del gas y, consecuentemente, en su conductividad térmica, lo cual se detecta en el equipo mediante la cantidad de electricidad (voltios) que debe aplicarse al filamento para mantener su temperatura constante. Hay que decir, que la temperatura de la muestra tiene un papel importante en la velocidad de interacción con el gas y, por eso, los análisis se hacen en un rango de temperatura.

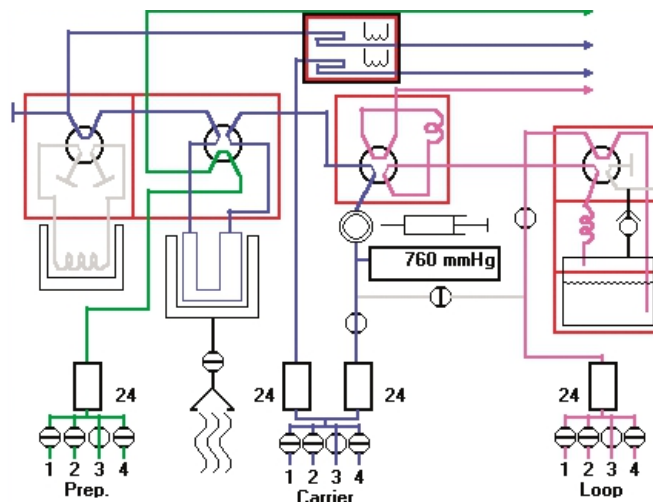


Fig. 2.15. Panel de control del equipo Autochem II 2920.

### 2.6.3. Tipos de análisis.

#### 2.6.3.1. Análisis de desorción de temperatura programada (TPD).

Los análisis de desorción de temperatura programada (TPD) determinan el número, tipo y fuerza de los sitios activos disponibles en la superficie de un catalizador midiendo la cantidad de gas desorbido a varias temperaturas (Reiche, 2000).

Estos análisis comienzan con una rampa ascendente de temperatura y lineal con el tiempo a la vez que una corriente de gas inerte pasa a través de la muestra. A cierta temperatura, el calor sobrepasa la energía de activación y se rompen los enlaces entre el adsorbato y el adsorbente. Si existen en la muestra diferentes especies, habrá diferentes desorciones a diferentes temperaturas. Las diferentes moléculas desorbidas se incorporan a la corriente de gas y pasan a través del detector que es capaz de medir la concentración de las mismas. A partir de ahí se pueden obtener los sitios activos.

### **2.6.3.2. Análisis de reducción de temperatura programada (TPR).**

La reducción de temperatura programada (TPR) determina el número de especies reducibles que hay en un catalizador revelando la temperatura a la que ocurre la reducción. Estos análisis consisten en hacer pasar una corriente de mezcla de gases hidrógeno-inerte (argón o nitrógeno) a través de la muestra, normalmente a temperatura ambiente, mientras se aplica una rampa de temperatura lineal con el tiempo y se monitoriza el consumo de hidrógeno por adsorción/reacción (Reiche, 2000).

### **2.6.3.3. Análisis de oxidación de temperatura programada (TPO).**

La oxidación de temperatura programada (TPO) examina la extensión a la cual un catalizador puede ser oxidado y/o fue previamente reducido. Normalmente, en este tipo de análisis, la muestra es pretratada y los óxidos metálicos son reducidos a metal usando una mezcla de gases hidrógeno-inerte (argón o nitrógeno) para, posteriormente, hacerle pasar una corriente de 5% oxígeno en helio que puede ser continua o mediante pulsos. Dicho análisis se puede realizar a temperatura fija o variable (Reiche, 2000).

### **2.6.3.4. Análisis de quimisorción por pulsos.**

Estos análisis determinan el área superficial activa, la dispersión metálica y la media del tamaño de partículas activas mediante la aplicación de dosis de gas reactivo a la muestra. El gas reacciona con cada sitio activo hasta agotarlos. Una vez todos los sitios activos han reaccionado, se observa que la misma cantidad de gas que entra, sale del sistema y se da por finalizado el experimento.

### **2.6.3.5. Análisis de área superficial BET.**

Permite evaluar el área superficial total de catalizador antes y después de una quimisorción. Después de eliminar el gas ocluido en la muestra se hacen pasar mezclas de nitrógeno y helio a través de la muestra inmersa en un baño de nitrógeno líquido grabándose tanto la adsorción como la desorción.

### **2.6.3.6. Análisis de área superficial Langmuir.**

Permite evaluar el área superficial total de catalizador y es especialmente útil para sistemas que adsorben sólo en monocapa.

#### 2.6.4. Instalación y puesta a punto del equipo Autochem II 2920.

Durante este trabajo de investigación se ha instalado y puesto a punto el aparato Autochem II 2920. En un primer momento, se colocó el equipo en el laboratorio y se montaron las conducciones de los diferentes gases (5% $\text{H}_2$ -Ar, He,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ , Aire) que unen la red de conducción de gases del laboratorio con el propio equipo. Finalmente se puso a punto el equipo de Autochem, realizándose las calibraciones pertinentes y verificando que el equipo realizaba medidas correctas usando experimentos patrones.

### 2.7. Oxidación preferencial de CO (CO-PROX).

#### 2.7.1. Conceptos básicos.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se ha realizado una colaboración (estancia incluida) en el departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga con el objetivo de estudiar la aplicabilidad de catalizadores basados en sistemas  $\text{CeO}_2$ -CuO para el pretratamiento de combustibles en pilas de membrana polimérica (PEMFC).

En la actualidad, la oxidación preferencial del CO (CO-PROX) tiene gran importancia en el proceso de producción de  $\text{H}_2$  como combustible, ya que es una de las vías más simples y económicas para la eliminación del CO presente en las corrientes de  $\text{H}_2$  (recordar que el CO es un compuesto que produce el envenenamiento del ánodo de las pilas PEMFC) (Harrison, 2000; Carrette, 2001; Avgouropoulos, 2002; Choudhary, 2002; Schubert, 2004; Trimm, 2005; Yu, 2005; Minemura, 2005; Zheng, 2005; Martínez-Arias, 2006; Moretti, 2009).

Como muestra la Fig. 2.16, la reacción CO-PROX tiene lugar tras la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, water gas shift reaction). El proceso CO-PROX consiste en oxidar selectivamente CO con  $\text{O}_2$  externo en presencia de un exceso de  $\text{H}_2$  y transcurre según la reacción:



Al tratarse de un proceso exotérmico y existir mezcla de gases, un factor muy importante a controlar en este proceso es la temperatura. Se sabe que temperaturas bajas ralentizan el proceso y limitan la conversión de CO mientras que temperaturas elevadas

favorecen la oxidación del  $H_2$  a agua (que es una reacción competidora que interesa evitar).



**Fig. 2.16.** Esquema de la producción y purificación de  $H_2$ .

Con el objetivo de lograr un buen material en este campo, es imprescindible analizar la influencia de la composición del soporte y de la carga metálica en el comportamiento del catalizador en los procesos CO-PROX. Generalmente, la caracterización de este tipo de catalizadores se realiza utilizando diferentes técnicas. Así, para el estudio estructural se realizan análisis de difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de  $N_2$  y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Asimismo, con las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y reducción de temperatura programada con  $H_2$  (TPR- $H_2$ ) se estudian las propiedades redox de los mismos. Se debe tener en cuenta que dicha caracterización debe hacerse tanto antes como después del proceso de oxidación preferencial de CO (ensayo catalítico) con el objetivo de ver la evolución del material en las condiciones de reacción.

### 2.7.2. Catalizadores para procesos CO-PROX.

En los últimos años han surgido diversas investigaciones dirigidas a encontrar y desarrollar el catalizador más adecuado para CO-PROX (Gurbani, 2010; Reyes-Carmona, 2011; Ayastuy, 2011; Arango-Díaz, 2012; Zeng, 2012). Se busca que el catalizador sea activo para la oxidación del CO, pero inactivo a la oxidación del  $H_2$  a  $H_2O$  a las temperaturas de operación de las pilas de combustible PEMFC. Así, los estudios se han centrado en una serie de catalizadores que se resumen en la Tabla 2.3.

El primer grupo corresponde a los metales nobles, principalmente Pt (Korotkikh, 2000). Como se aprecia en la tabla, este grupo alcanza valores de conversión aceptables (50%) y una buena resistencia a  $CO_2$  y a  $H_2O$ . Sin embargo, su baja selectividad y su elevado precio limitan su aplicabilidad.



El segundo grupo lo forman sistemas basados en Au soportado sobre diversos materiales ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) (Kahlich, 1999; Bocucci, 2000; Panzera, 2004). Estos catalizadores presentan valores de actividad altos a temperaturas bajas pero presentan una pobre resistencia a  $\text{CO}_2$  y a  $\text{H}_2\text{O}$  lo cual no les permite obtener buenos resultados en las condiciones reales de operación.

Finalmente, está el grupo de los sistemas formados por óxidos basados en  $\text{CeO}_2$  y Cu (Martínez-Arias, 2000; Zhang, 2002; Kim, 2003; Manzoli, 2005; Chen 2006; Dong, 2006; Gamarra, 2007; Mariño, 2008; Arango-Díaz, 2012). Entre las ventajas de éstos, se encuentra su bajo coste en comparación con el de los anteriores grupos, su elevada actividad catalítica y su excepcional selectividad para los procesos CO-PROX.

| <b>Tabla 2.3. Catalizadores para CO-PROX.</b>      |  |   |  |
|--|--|---|--|
| <b>Catalizadores</b>                               | <b>Metales Nobles<br/>(Pt; PrRu; RhPt)</b> | <b>Au soportado<br/>(Au/<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>; Au/<math>\text{TiO}_2</math>)</b> | <b>Cobre-Ceria<br/>(CuO/<math>\text{CeO}_2</math>)</b> |
| Ventana de conversión                              | 100-200 °C                                 | 50-100 °C   | 120-200 °C   |
| Selectividad (a 100% de Conversión)                | 50%  | 50-100%   | 100%   |
| Resistencia a $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ | Buena                                      | Pobre   | Razonable  |

La alta actividad de estos sistemas para la oxidación de CO se relaciona con la existencia de efectos sinérgicos entre el CuO y el  $\text{CeO}_2$  que parecen facilitar la reducción-oxidación del óxido de cobre. En dichos materiales, se observa una correlación entre la actividad redox y la catalítica que sugiere la existencia de mecanismos de reacción tipo redox. En estos mecanismos, tanto el óxido de cobre como el soporte de ceria (sitios de interfase) pueden estar involucrados y las propiedades fisico-químicas de las interfases  $\text{CuO}_x$ - $(\text{Ce},\text{M})\text{O}_y$  (que dependen fundamentalmente de la naturaleza del óxido de cobre y el soporte) influyen en los resultados (Polster, 2009).

En cualquier caso, se debe indicar que la actividad catalítica de cualquier catalizador CO-PROX se ve influenciada fuertemente por diversos factores como son la morfología y dispersión de las partículas metálicas, la morfología del soporte y la interacción soporte-metal, factores que dependen a su vez del método de síntesis utilizado (Araujo, 2012).

### 2.7.3. Ensayos catalíticos para CO-PROX.

Los ensayos catalíticos para estudiar la reacción CO-PROX se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica (Universidad de Venecia). Antes de iniciar los experimentos catalíticos, las muestras se calentaron in situ a 400 °C en una corriente de aire durante 30 minutos y acto seguido se realizó un enfriamiento hasta temperatura ambiente en He. El tiempo de contacto empleado fue de  $0.18 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $\text{GHSV} = 22000 \text{ h}^{-1}$ ). La composición de la mezcla de reacción fue de 1.2% CO, 1.2% O<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub> y el resto He. Dicha corriente se consigue mezclando las cantidades necesarias de cada gas mediante controladores de flujo másico a partir de balas comerciales. A la salida del reactor se coloca una trampa de agua-hielo para condensar la mayor cantidad de agua formada durante la reacción con el fin de que no entre agua en el cromatógrafo de gases que se utiliza como medidor y, a partir del cual, se obtienen las concentraciones de salida de los diferentes gases tras la reacción CO-PROX. Para analizar la composición de los gases de salida se empleó un cromatógrafo de gases HP6890CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). El límite del detector utilizado es 10 ppm. Se utilizó He como carrier y una columna tipo CP Carboxplot P7. De este modo, se midieron las actividades catalíticas a varias temperaturas en el rango de 40-190 °C. Además, se estudió el efecto del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O en experimentos separados mediante la adición de 15 vol.% CO<sub>2</sub> y 10 vol.% H<sub>2</sub>O.

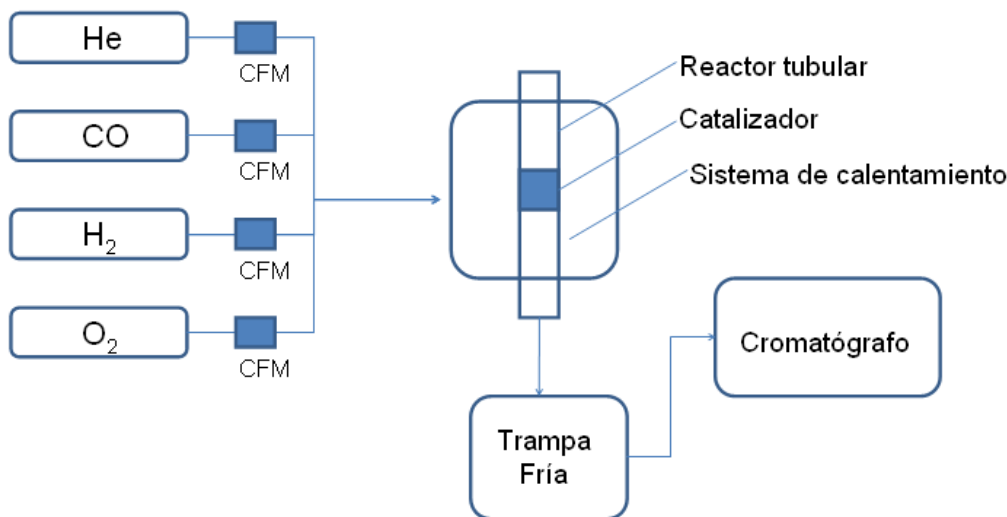


Fig. 2.17. Esquema del reactor CO-PROX.

## *CAPÍTULO 3*

### *Materiales basados en CGO-Alúmina*

### 3. MATERIALES BASADOS EN CGO-ALUMINA.

El método de síntesis utilizado en la preparación de materiales cerámicos afecta a la morfología y a las propiedades, tanto físicas como químicas, de éstos. Los métodos de precursores influyen en la microestructura y pueden dar lugar a materiales con tamaños de grano de dimensiones nanométricas, de mayores áreas superficiales y que presentan una mayor reactividad y actividad catalítica. Además, la conductividad eléctrica del límite de grano suele estar muy influenciada por la microestructura. Así, por ejemplo, una alta porosidad y baja conectividad entre los granos provoca una reducción considerable de la conductividad. Por ello, la optimización de la microestructura es fundamental para mejorar las propiedades mecánicas y de transporte en los materiales cerámicos (Omata, 2007; Ruiz-Trejo, 2007; Im, 2008; Chandradass, 2009; Arango-Díaz, 2012).

Los materiales sintetizados y caracterizados en este trabajo de investigación se basan en la fase  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ , material que puede utilizarse como electrolito iónico en las SOFCs. Su principal desventaja es la reducción parcial  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  que incide negativamente en las propiedades mecánicas, especialmente cuando se somete a ciclos térmicos. La ceria dopada con alúmina adquiere mejores propiedades mecánicas, lo que produce efectos positivos en su aplicación como electrolito (Bhowmick 2011), pero su influencia en las propiedades eléctricas y catalíticas está todavía poco estudiada.

En materiales para pilas de combustible, la alúmina ha sido utilizada como un posible refinador de grano, dando lugar a efectos positivos en propiedades mecánicas (Zhang, 2002b; Xu, 2007). Además, se ha utilizado como agente sinterizante, concretamente mediante co-adiciones de alúmina y óxido de cobre, con el fin de obtener electrolitos basados en ceria con mejor estabilidad mecánica y menor envejecimiento (Kang, 2009). Así, Choi *et al.* (Choi, 2008) han publicado mejoras en la densificación de  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ , principalmente por adiciones de alúmina hasta el límite de solubilidad ( $\approx 1\%$ ). Sin embargo, este comportamiento se revierte ligeramente para mayores adiciones de alúmina, dando claras evidencias de crecimiento de grano, más que de refinamiento del mismo, para contenidos de alúmina intermedios ( $\approx 2\%$ ). En este sentido, la precipitación de una fase secundaria puede explicar que se revierta la tendencia cuando hay un exceso de solubilidad. Lee *et al.* han mostrado evidencias de que la adición de alúmina puede incluso hacer crecer el tamaño de grano tanto dentro como fuera de los límites de solubilidad (Lee, 2004).

La alúmina puede también afectar a la conductividad iónica de los materiales basados en ceria, principalmente por su impacto en las propiedades del límite de grano (Zhang, 2002b; Cho, 2007; Kang, 2008; Park, 2008). Estos efectos pueden ser bastante complejos y variar con el contenido en alúmina (Xu, 2007). Xu *et al.* publicaron la existencia de una disminución en la conductividad cuando se introducía alúmina a  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (adiciones por debajo del límite de solubilidad), la existencia de efectos de *scavenging* para adiciones moderadas de alúmina por encima de la solubilidad y, finalmente, un decrecimiento en la conductividad para adiciones excesivas de alúmina ( $> 5 \text{ mol\% Al}_2\text{O}_3$ ) debido a los efectos bloqueantes del límite de grano. Asimismo, también se observó que la energía de activación se incrementaba con las adiciones de alúmina (hasta el límite de solubilidad), posiblemente debido a distorsiones en la red provocadas por las grandes diferencias entre los radios iónicos y que la energía de activación se mantenía estabilizada a un valor aproximadamente constante por encima de la solubilidad.

Otra razón para estudiar el impacto de la alúmina en materiales basados en ceria es el potencial interés como catalizador y electrocatalizador, tal y como se propone para la utilización directa de metanol sin reformado en SOFC (Venancio, 2011). En este caso, se dan temperaturas relativamente altas y condiciones reductoras impuestas por los combustibles que dan lugar a la fase perovskita  $\text{CeAlO}_3$  (Schmitz, 1993), co-existiendo con la fase fluorita. Sin embargo, esta fase perovskita se descompone en fase fluorita y alúmina cuando se la expone a atmósferas oxidantes en temperaturas típicas de operación SOFC.

En este capítulo se abordan el estudio estructural, microestructural, eléctrico y catalítico de los materiales de composición  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (CGOx) dopándolos con alúmina, y preparados a partir del método de la liofilización (descrito en la sección 2.1.2.5). Así, se revisan los efectos que produce la adición de alúmina en las propiedades de grano y borde de grano de los materiales basados en CGOx, con el objeto de demostrar las diferencias esperadas entre materiales basados en ceria con contenidos en lantánido trivalente bajos, intermedios y altos y la influencia que tiene la alúmina en el comportamiento redox de los materiales CGO.

### 3.1. Método de síntesis.

En la Tabla 3.1 se muestran las composiciones que analizaremos en el presente capítulo y las cuales han sido obtenidas por el método de la liofilización (sección 2.1.2.5). Además, se especifican las condiciones (temperatura y tiempo) de precalcínación del precursor y la notación empleada.

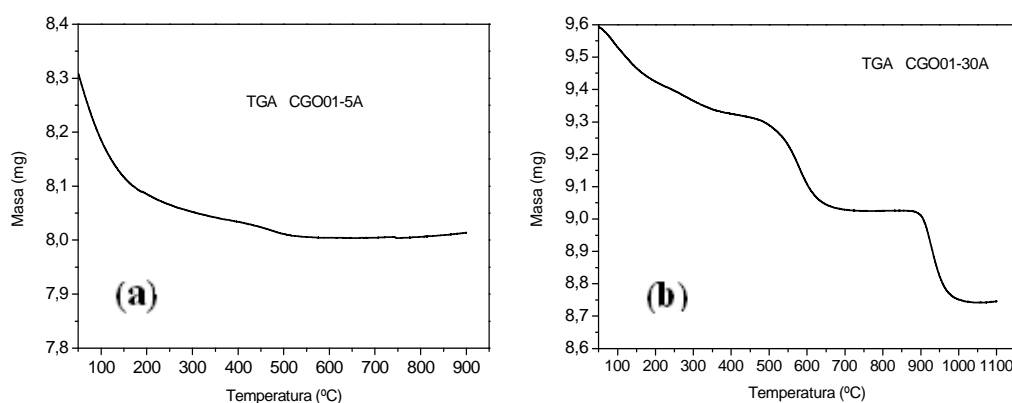
| <b>Tabla 3.1.</b> Composiciones de las muestras CGO01-Alúmina preparadas por liofilización y precalcínadas a 400 °C durante 2 horas. |           |
|--|-----------|
| COMPUESTO  | Notación  |
| $\text{Ce}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{2-d}$   | CGO01     |
| 99% $(\text{Ce}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{2-d})$ -1% $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (mol%)  | CGO01-1A  |
| 98% $(\text{Ce}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{2-d})$ -2% $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (mol%)  | CGO01-2A  |
| 95% $(\text{Ce}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{2-d})$ -5% $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (mol%)  | CGO01-5A  |
| 90% $(\text{Ce}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{2-d})$ -10% $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (mol%)   | CGO01-10A |
| 70% $(\text{Ce}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{2-d})$ -30% $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (mol%)   | CGO01-30A |

Las distintas fases  $(1-y)\cdot\text{Ce}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{1,995} - y\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (% molar) ( $y = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.30$ ) se han obtenido disolviendo en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada las cantidades estequiométricas correspondientes de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.99%),  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.99%) y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%). La utilización de los nitratos como productos de reacción permite que las muestras se disuelvan en agua fácilmente. Las disoluciones obtenidas en cada caso se han congelado en  $\text{N}_2$  líquido y luego liofilizado durante 3 días (sección 2.1.2.5) (Pérez-Coll, 2003a, 2003b; Marrero-López, 2004; El-Himri, 2004).

### 3.2. Análisis térmico.

Los precursores obtenidos, que son amorfos, se analizaron mediante técnicas termogravimétricas (TGA) para estudiar el proceso de descomposición del precursor liofilizado. Las medidas se realizaron en aire (sección 2.2.1), en el rango de 20 - 1150 °C, con rampas de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min. En la Fig. 3.1 se muestran las

curvas de pérdida de masa en función de la temperatura de calentamiento para el precursor para las muestras CGO01-5A y CGO01-30A.



**Fig. 3.1.** TGA de las muestras (a) CGO01-5A (b) CGO01-30A preparadas por liofilización.

En la Fig. 3.1a se observa un proceso de pérdida de masa continuado que finaliza alrededor de los 500 °C, temperatura a partir de la cual la masa de la muestra permanece prácticamente constante. Esta pérdida de masa se debe a la eliminación de agua en primer lugar y a la descomposición de los nitratos procedentes de los productos usados en la síntesis y la materia orgánica procedente del complejante.

En cambio, para la muestra CGO01-30A se observa en la Fig. 3.1b un primer proceso de pérdida de masa que se debe a la pérdida de agua absorbida por el precursor tras el proceso de liofilización (el material, tras ser deshidratado tiene una gran tendencia a la absorción de agua, ya que es altamente higroscópico). A continuación se produce una gran pérdida de masa escalonada en dos pasos desde los 400 °C hasta los 1000 °C que se atribuye a la descomposición de los nitratos procedentes de los productos usados.

### 3.3. Análisis estructural.

#### 3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).

Los polvos precursores liofilizados son amorfos, y la fase fluorita sólo cristaliza mediante tratamiento térmico. El estudio de las estructuras cristalinas tras los tratamientos térmicos o calcinaciones se realizó mediante medidas de DRX (sección 2.2.2). Los patrones de DRX obtenidos para las diferentes muestras sintetizadas a distintas temperaturas se muestran a continuación (Fig. 3.2-3.7):

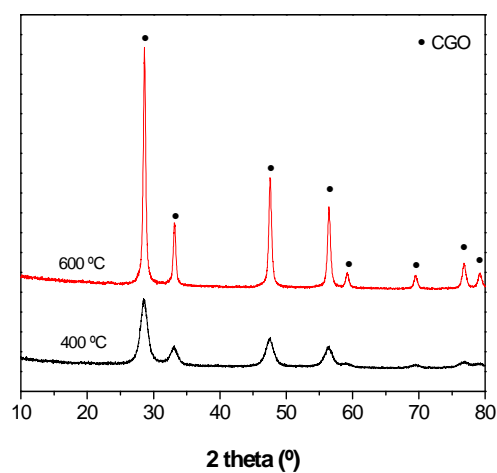


Fig. 3.2. Difractogramas de Rayos X de la muestra CGO01.

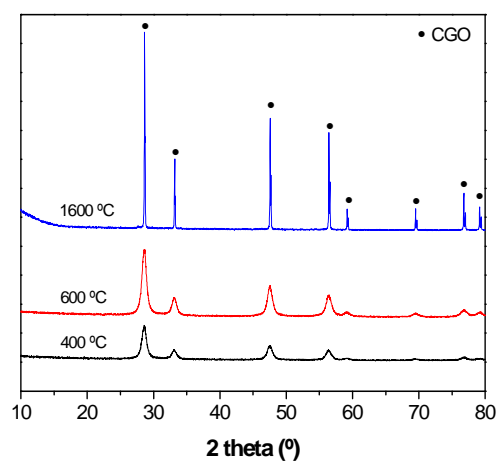


Fig. 3.3. Difractogramas de Rayos X de la muestra CGO01-1A.

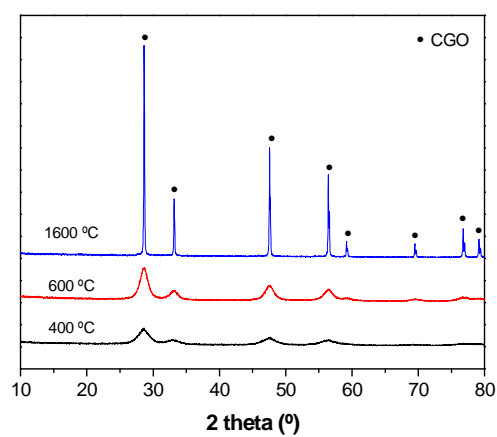
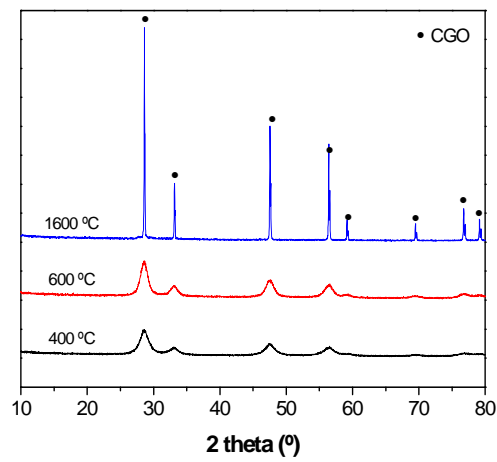
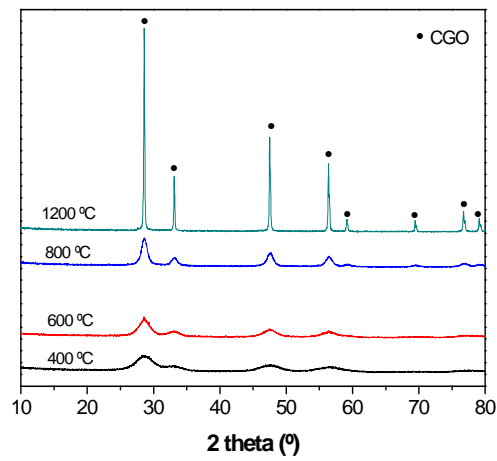


Fig. 3.4. Difractogramas de Rayos X de la muestra CGO01-2A.

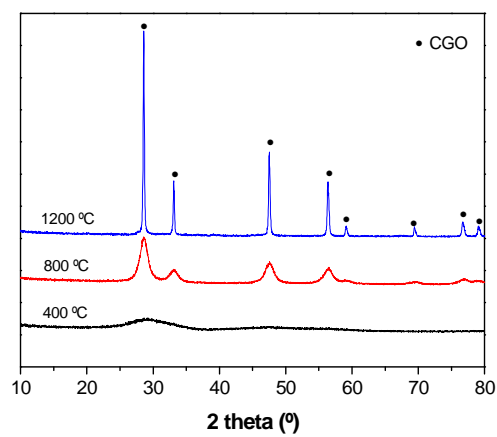




**Fig. 3.5.** Difractogramas de Rayos X de la muestra CGO01-5A.



**Fig. 3.6.** Difractogramas de Rayos X de la muestra CGO01-10A.

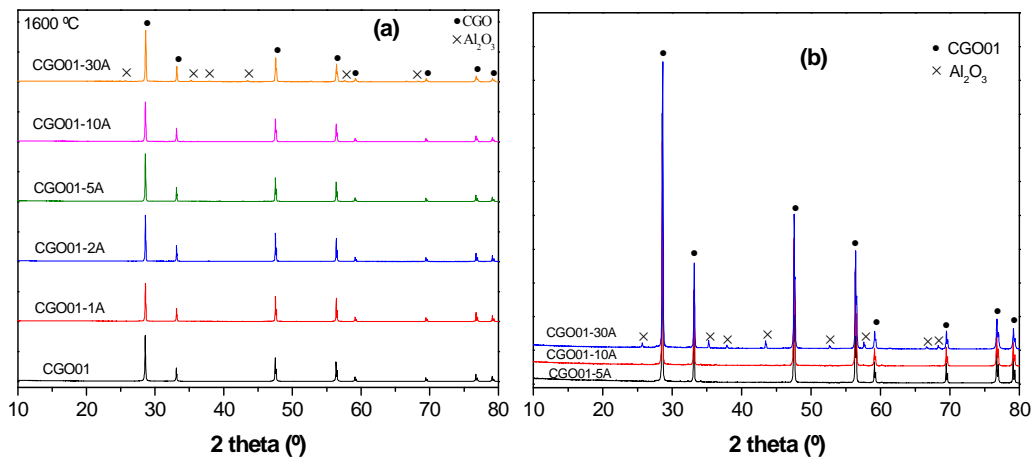


**Fig. 3.7.** Difractogramas de Rayos X de la muestra CGO01-30A.

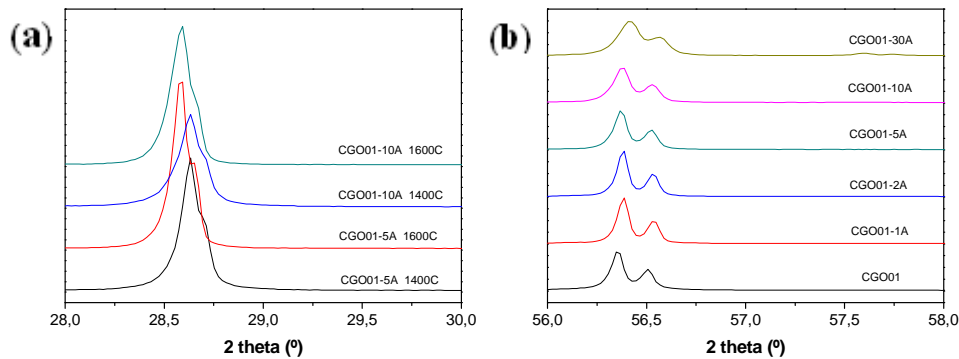
En las Fig. 3.2-3.7 se muestran los gráficos correspondientes a los patrones de DRX para las muestras de CGO-Alúmina (en sus diferentes proporciones) calcinadas a diferentes temperaturas. Con el fin de estudiar la evolución de la fase con respecto a la temperatura se calcinaron las muestras a diferentes temperaturas (entre 400 y 1600 °C) durante 2 horas. En los difractogramas se observa que la estructura monofásica de fluorita correspondiente al compuesto original de  $\text{CeO}_2$  se obtiene calcinando a temperaturas tan bajas como 400 °C durante 2 horas (por el método cerámico se requieren temperaturas mucho mayores). Los picos de difracción correspondientes a las temperaturas más bajas tienen una anchura relativamente grande. Esto es debido al tamaño submicrométrico del grano. Por otro lado, se observa un claro estrechamiento en los picos de difracción al aumentar la temperatura, hecho que está asociado al aumento del tamaño de grano.

En la Fig. 3.8 se observa la aparición de picos adicionales que no pertenecen a los patrones de la fase fluorita de la  $\text{CeO}_2$  para la muestra con composición de 30% $\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando se calcina a 1600 °C. Este hecho se debe a que se ha producido una segregación de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se ha generado una doble fase formada por  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para las composiciones con menores cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no se observa este comportamiento y, por lo tanto, se puede decir que el Al se mantiene dentro de la red de la fluorita hasta 1600 °C, al menos hasta un 10% molar de contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En cualquier caso, se deduce de la Fig. 3.8a que incluso a 1600 °C, sólo una pequeña parte del aluminio se ha segregado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el resto debe permanecer como solución sólida en la fluorita.

La Fig. 3.7 muestra la sorprendente habilidad de la fase  $\text{Ce}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{1.995}$  (CGO01) de mantener y contener el inicio de la formación de fases secundarias hasta con un 30% molar de alúmina, para temperaturas tan altas como 1200 °C. Nótese que la solubilidad descrita en la literatura es menor al 2 mol% de alúmina, al menos para  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , como se puede deducir de la dependencia de los parámetros de red y la sinterabilidad de la fase al variar los contenidos de alúmina (Lee, 2004; Xu, 2007). Esto indica que la segregación de la fase secundaria a partir de precursores liofilizados con alta uniformidad está fuertemente impedida por factores cinéticos. Estas limitaciones cinéticas se suprimen mediante la calcinación a temperaturas muy altas, dando lugar a picos relativamente intensos asignados a la fase alúmina. Además, las limitaciones estructurales impuestas por una alta sobresaturación pueden ser también responsables del retraso en la obtención de una alta cristalinidad de la fase fluorita.



**Fig. 3.8.** Difractogramas de Rayos X de las muestras CGO01- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% molar) sinterizadas a 1600 °C 4 horas. a) Diferentes composiciones, b) Segregación de fase alúmina de la CGO01.



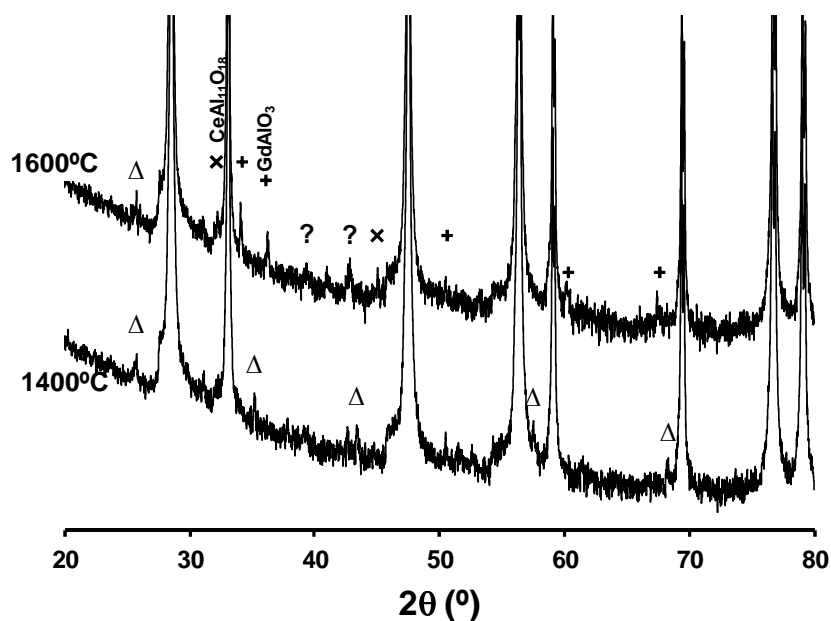
**Fig. 3.9.** Difractogramas de Rayos de las muestras CGO01- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% molar) (a) antes (1600 °C) y después (1400 °C) del revelado térmico, (b) muestras sinterizadas a 1600 °C, 4 horas.

En las Fig. 3.9 a y b se muestra un detalle de los difractogramas del sistema CGO01- $x\text{Al}_2\text{O}_3$ . En la Fig. 3.9a se observa que la posición de los picos de Bragg coincide para las muestras sinterizadas a la misma temperatura e independientemente del contenido en alúmina. Esto se puede atribuir a que a estas temperaturas (1400 y 1600 °C) se ha alcanzado el máximo de solubilidad de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la CGO01.

En nuestro caso (GCO01), la alúmina pura es la fase secundaria que prevalece para altos contenidos de Al, mientras que adiciones relativamente bajas dan lugar principalmente a aluminatos tales como  $\text{GdAlO}_3$  y  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ . Otros, han observado, principalmente, la formación de la fase  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  para  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (Akin 2011), fase que suele aparecer para composiciones con contenidos bajos en Gd y relativamente

altos en Al. Para contenidos intermedios de Gd, la alúmina coexiste con los aluminatos. Otros autores han encontrado como fases secundarias mayoritarias las fases  $\text{LnAlO}_3$  en electrolitos basados en ceria con contenidos en lantánidos relativamente altos (Lee, 2004; Kim, 2006; Choi, 2008; Salnikov, 2011; Chockalingam, 2011; Ramesh, 2012).

Aunque las fases correspondientes a CGO05 se estudian en el capítulo 4, queremos mostrar aquí que para el sistema CGO05- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtienen resultados similares (Fig. 3.10), observándose la coexistencia de fases alúmina y aluminatos. Además, se observa una precipitación mayoritaria de alúmina a temperaturas de sinterización intermedias y precipitación de aluminatos después de quemar a temperaturas mayores. Otros autores también han publicado precipitación de alúmina, incluso para adiciones de lantánidos de hasta 20%, para muestras obtenidas a bajas temperaturas (Ramesh, 2012), o con características microestructurales complejas tales como inclusiones de ceria o gadolinia dentro de los granos de alúmina (Chockalingam, 2011). Esto puede ser debido a la dependencia de la solubilidad con la temperatura, promocionándose la precipitación de la alúmina a temperaturas del orden de 1400 °C o menores y posiblemente combinadas con limitaciones cinéticas en precipitaciones en forma de aluminatos.



**Fig. 3.10.** Difractogramas de Rayos X de la muestra CGO05- 5A donde el símbolo  $\Delta$  muestra las reflexiones asociadas a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura, el símbolo + muestra las de  $\text{GdAlO}_3$  y el símbolo x muestra las de  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ .

### 3.3.2. Densificación y sinterabilidad de las muestras.

Para que las medidas de conductividad sean reproducibles se requieren materiales densos. Para determinar las temperaturas de densificación idóneas, se realizaron medidas de dilatometría (TMA) en el rango de 20-1400 °C, con velocidades de calentamiento de 5 °C/min (sección 2.3.1).

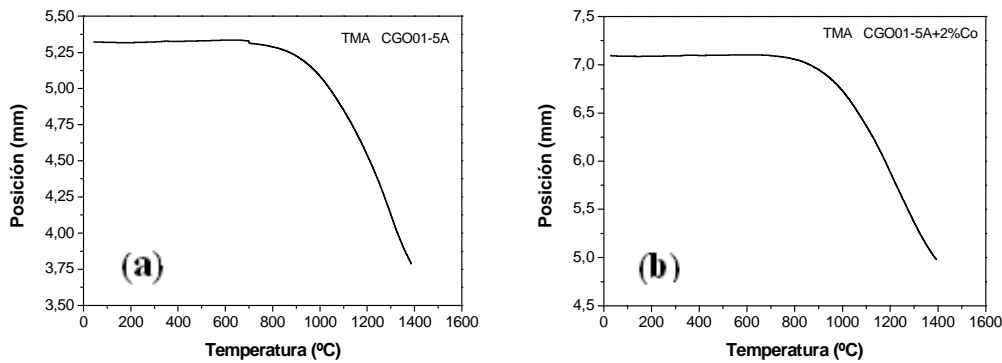


Fig. 3.11. TMA de las muestras (a) CGO01-5A (b) CGO01-5A+2%Co (liofilización).

En la Fig. 3.11 se presentan las curvas de sinterización de las muestras de CGO01-5A (con o sin 2%Co (molar) como aditivo) en función de la temperatura. Los resultados indican que a partir de 1400 °C todavía no se ha alcanzado la temperatura de máxima densificación (hay que recordar que el proceso de medida ha sido un proceso dinámico), por lo que se puede alcanzar una densificación bastante mayor si se aumenta el tiempo de calentamiento estático. En la Fig. 3.11b no se aprecia que la adición de Co facilite el comienzo de la sinterización como cabía esperar (no se observa desplazamiento hacia temperaturas inferiores de la curva) (Pérez-Coll 2004 tesis). Estas altas temperaturas de sinterización hacen que el tamaño de grano de las muestras aumente, lo que produce una disminución de la estabilidad mecánica, que resulta perjudicial para su utilización.

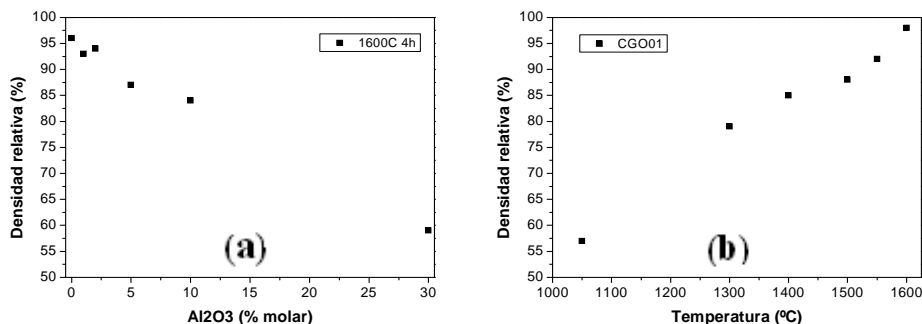


Fig. 3.12. Densidad relativa (%) para la fase CGO01 en función de: (a) la cantidad de dopante alúmina en la mezcla y (b) de la temperatura.

En la Fig. 3.12a se muestra la evolución de la densificación de las pastillas de CGO01 en función de la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En ella, se observa una disminución lineal de la densificación de las muestras al aumentar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otro lado, en la Fig. 3.12b se aprecia un aumento lineal de la densificación de la CGO01 al aumentar la temperatura de sinterización.

### 3.3.3. Mejora de la sinterabilidad de los materiales CGO01- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Con el objetivo de favorecer el proceso de sinterización de las muestras CGO01- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se realizaron una serie de procedimientos que se detallan a continuación:

#### 3.3.3.1 Adición de 2% Molar de Co.

En anteriores trabajos realizados en el grupo de investigación se ha utilizado, con resultados favorables, la adición mediante impregnación de 2%Co (molar) como agente para favorecer la sinterización de materiales  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.10$  y  $0.20$ ) (Pérez-Coll 2004 tesis). Además, se ha estudiado que adiciones de otros elementos como Ca en materiales basados en  $\text{CeO}_2$  han conseguido obtener densificaciones del 97-98% a 1250 °C (Moure, 2011). En nuestro caso, se ha encontrado que la adición de un 2 mol % de Co mejora aproximadamente la densificación en un 5-10% para las muestras CGO01 sin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando se comparan las densificaciones a iguales temperaturas. En cambio, al ir añadiendo alúmina, la adición de Co pierde su capacidad de ayuda en la sinterización y para composiciones de 10% $\text{Al}_2\text{O}_3$  o superiores, no se aprecia apenas mejora (Fig. 3.13). Como conclusión se puede decir que la adición de Co no favorece la densificación de las muestras de CGO01, con un contenido en Gd de tan solo un 1%.

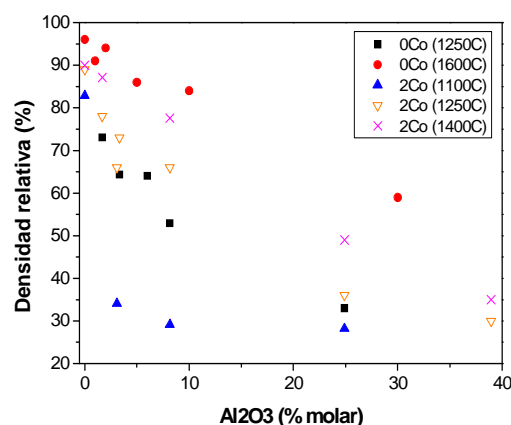


Fig. 3.13. Variación de la densificación por adición de Co a diferentes temperaturas (4 h).

### 3.3.3.2. Exposición de las muestras a ultrasonidos.

Con el fin de buscar un método alternativo o adicional para mejorar la sinterización, se realizó un estudio para ver si la exposición a ultrasonidos influía. Para ello, las muestras en polvo (precalcinadas entre 400 y 600 °C) se sometieron a ultrasonidos durante 30 minutos. Se realizaron estudios con el polvo sólo y con el polvo en etanol observándose resultados iguales en la densificación de las pastillas realizadas posteriormente. Las pastillas obtenidas (sinterizadas a 1600 °C y 4 h) presentan una densificación aproximadamente un 2% mayor que aquellas a las que no se les realizó el tratamiento con ultrasonidos. Por ello, se puede decir que un tratamiento en ultrasonidos de los polvos precalcinados puede favorecer ligeramente la densificación de los materiales basados en ceria.

### 3.3.3.3. Fast-Firing.

Como alternativa al tratamiento convencional de sinterizado, en el cual las pastillas se introducen en un horno y se calientan hasta la temperatura final con un calentamiento de 5 °C/min, se llevó a cabo un tratamiento térmico de sinterización conocido como Fast-Firing. Esta técnica consiste en introducir gradualmente las pastillas en un horno tubular, desde un extremo hasta el centro del mismo, en un periodo de tiempo relativamente corto, con el objetivo de hacer un tratamiento térmico con rampas de calentamiento y enfriamiento rápidas (para ello es necesario un calibrado previo de la temperatura en función de la distancia en el interior del horno tubular).

En nuestro caso, las pastillas de CGO01-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes proporciones de alúmina fueron calentadas a razón de 200 °C/min desde 200 a 1200 °C, se mantuvieron 5 minutos a 1200 °C y luego se enfriaron con una rampa de 50 °C/min hasta 200 °C. A partir de los resultados obtenidos se observa que la densificación del material con esta técnica es bastante menor (aproximadamente un 30% menor) a la conseguida con la técnica tradicional que requiere más tiempo de permanencia en el horno. Probablemente, la técnica de fast-firing no se puede aplicar a la ceria ya que sus propiedades mecánicas no son ideales, debido a los cambios de volumen por la oxidación/reducción del par Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> a alta temperatura que conlleva cambios en los parámetros de la celda unidad.

#### **3.3.3.4. Variación de rampas de calentamiento.**

En este caso, en lugar de calentar a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1600 °C y dejarlo 4 horas (proceso convencional de sinterización), se implementó una técnica en la cual se variaba la rampa de temperatura con el objetivo de minimizar la formación de fase alúmina. Para ello, se utilizaron rampas de 4 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C y de 8 °C/min desde dicha temperatura hasta 1600 °C dejándolo 4 horas a la temperatura máxima. Como resultado, se observó un aumento de aproximadamente un 10% en la densificación de las pastillas con altos contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ej. 30%). En cambio, en las muestras con contenidos intermedios o bajos de alúmina no se aprecia una mejora en la densificación.

#### **3.3.3.5. Moliendas.**

Se determinó que tanto una molienda mecánica (molino de bolas) de los polvos calcinados, como una molienda manual intermedia a la hora del prensado para generar las pastillas, favorece ligeramente la densificación (en torno a un 2-3%).

#### **3.3.3.6. Otras técnicas alternativas para la mejora de la sinterización.**

Otras técnicas que se utilizaron para favorecer la densificación fueron:

- Técnica de step-sintering. Dicha técnica consiste en llevar la pastilla a una temperatura máxima (ej. 1600 °C) y luego bajarla hasta una temperatura media alta (ej. 1200 °C) y dejarla un periodo de tiempo relativamente largo (ej. 6-10 horas).

- Realización de pastillas y sinterización de las mismas justo después de precalcinar el precursor liofilizado para así evitar que los polvos perdieran reactividad.

- Exposición de las pastillas a microondas (sinterización mediante microondas).

No se observaron mejoras apreciables en la densificación de la muestras con ninguno de estos procedimientos.

### **3.4. Procesado de muestras.**

Para analizar las propiedades microestructurales y eléctricas de los materiales, se prepararon pastillas de 10 mm de diámetro y alrededor de 1 mm de espesor, aplicando un prensado uniaxial de 0.2 ton (sección 2.5.4.2). Las muestras fueron sinterizadas a 1600 °C



durante 4 horas para obtener pastillas con alta densificación. Las medidas de densidad de los compuestos fueron calculadas a partir de sus valores de volumen y masa. Luego, estos valores fueron comparados con la densidad teórica cristalográfica.

Al objeto de analizar la microestructura de las muestras, las pastillas sinterizadas para tal fin se sometieron a un tratamiento de limpieza en ultrasonidos durante 30 minutos sumergiéndolas en etanol. Posteriormente se realizó un revelado térmico introduciendo las pastillas en un horno a 1400 °C durante 30 minutos y finalmente se procedió a otra limpieza en ultrasonidos bajo las mismas condiciones que la limpieza inicial.

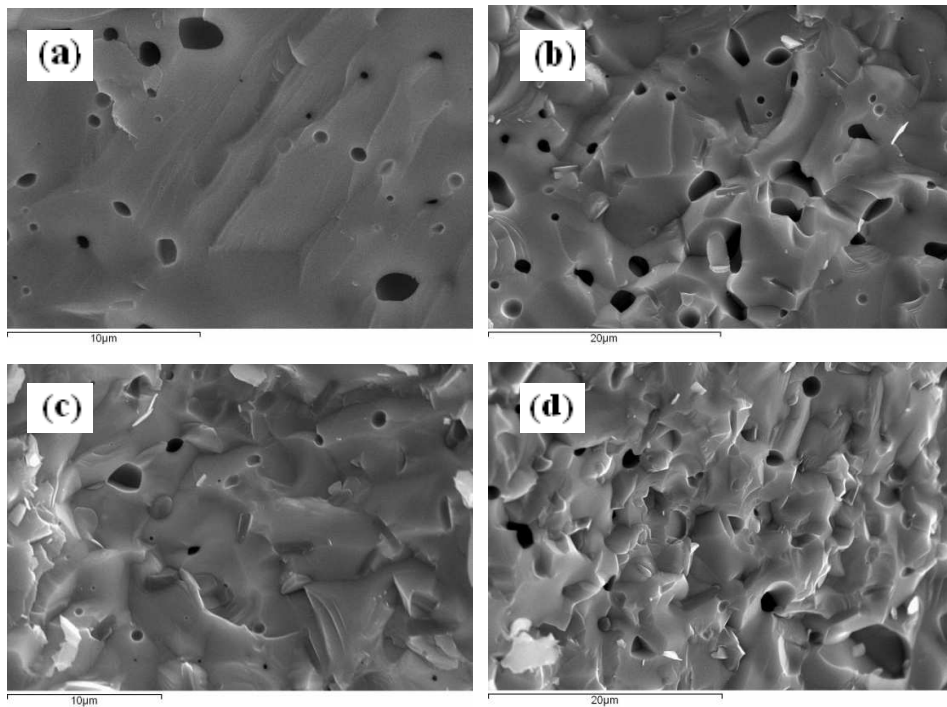
Para la caracterización eléctrica, las pastillas no fueron sometidas a limpieza en etanol ni revelado térmico. El tratamiento realizado en este caso consiste en sinterizado, lijado superficial, pintado con pintura de Pt por ambas caras y calentamiento a 900 °C durante 30 minutos para eliminar los disolventes orgánicos de la pintura de Pt y para fijar el Pt sobre la superficie de la muestra a estudiar.

### **3.5. Análisis microestructural (SEM).**

El análisis de las microestructuras se realizó mediante microscopía SEM (sección 2.4.1) y se presenta en las Fig. 3.14 y 3.15. Todas las muestras se prepararon siguiendo el mismo procedimiento (sección 2.4.1).

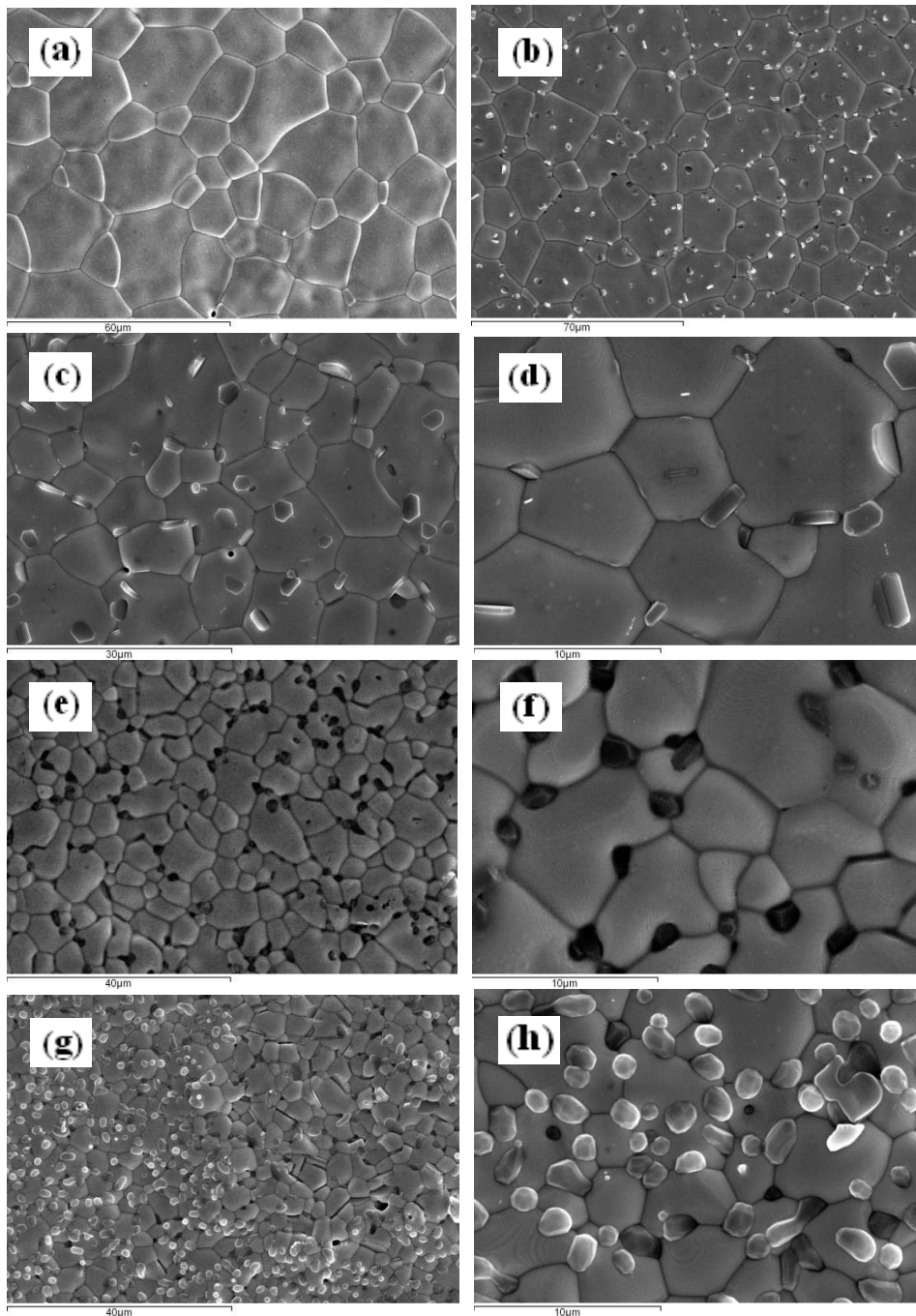
La caracterización microestructural confirma la coexistencia de diferentes fases precipitadas, como se muestra en las Figs. 3.14c y d para CGO01-5A o CGO01-10A respectivamente. La pastilla fracturada de 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra dos tipos de partículas de precipitado y que son fácilmente distinguibles por su forma y aspecto. Nótese que el inicio de ambos tipos de partículas precipitadas se asignan a condiciones de sinterización (1600 °C). Se puede asumir que los precipitados en forma de placa son partículas  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que cristalizan con estructura hexagonal.

También, al analizar las imágenes de SEM del interior de las pastillas detectamos cierta porosidad interna de las mismas siendo más notoria para las cantidades de alúmina mayores (5% y 10%) (Fig. 3.14).



**Fig. 3.14.** Interior de pastilla fracturada, (a) CGO01, (b) CGO01-2A, (c) CGO01-5A y (d) CGO01-10A.

| <b>Tabla 3.2.</b> Tamaños de grano de las pastillas sinterizadas a 1600 °C, 4 horas. |                                   |                                    |
|--|-----------------------------------|------------------------------------|
| <b>Composición</b>   | <b>Tamaño medio de grano (µm)</b> |                                    |
|  | <b>CGO</b>                        | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> |
| CGO01  | 25                                | -                                  |
| CGO01-1A   | 20                                | 1                                  |
| CGO01-2A   | 15                                | 2                                  |
| CGO01-5A   | 10                                | 2                                  |
| CGO01-10A  | 10                                | 3                                  |



**Fig. 3.15.** Superficie de pastillas sinterizadas a 1600 °C, (a) CGO01, (b) CGO01-1A, (c-d) CGO01-2A, (e-f) CGO01-5A y (g-h) CGO01-10A.

Los granos más oscuros observados en la Fig. 3.15 de la muestra CGO01-10A se pueden asignar a precipitados de alúmina, lo cual se confirma por DRX para las muestras con los contenidos más altos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 3.8b). La aparición de dichos precipitados se puede asignar a la sinterización. Por el contrario, el inicio de otros precipitados más pequeños está claramente relacionado con el posterior etching térmico (a 1400 °C durante 30 minutos). Notar también que estos precipitados más pequeños muestran localización preferencial en los límites de grano de los granos de alúmina previamente formados.

Por otro lado, al aumentar el contenido en alúmina desde el 1% hasta el 10% molar se observa la aparición de mayor cantidad de segregación de fase alúmina entre los bordes de los granos de ceria (Fig. 3.15). Finalmente,

Como se puede apreciar en la Fig. 3.15, los granos del material tratados a 1600 °C presentan unos tamaños medios entre 10-25  $\mu\text{m}$  (ver tabla 3.2) dependiendo de la cantidad de alúmina y muestran una homogeneidad relativamente alta. Las microestructuras de la Fig. 3.15 también confirman que el incremento en las adiciones de alúmina promueven el refinamiento de grano. La confirmación de que las adiciones de alúmina dificultan el crecimiento de grano se muestra también en la Fig. 3.15.

### **3.6. Caracterización eléctrica.**

#### **Efectos microestructurales en las propiedades de transporte.**

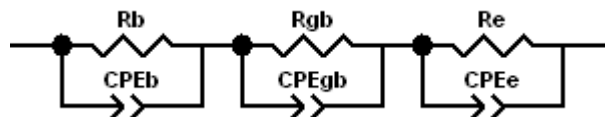
Las propiedades de transporte iónico de los materiales han sido analizadas mediante espectroscopía de impedancia compleja (EIS). Debido a que esta técnica nos permite separar procesos caracterizados por diferentes valores de frecuencia de relajación, podremos separar las contribuciones que en el transporte de carga total tienen el grano, el límite de grano y la polarización de los electrodos (sección 2.5.4.1).

Se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia, en el intervalo de temperatura de 100-900 °C, en el rango de frecuencia de  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz y con una amplitud de la señal de voltaje de 50 mV, en pastillas sinterizadas a 1600 °C. En general, los espectros de impedancia obtenidos en el rango de 150-650 °C nos permitieron separar los procesos adscritos al grano, a la frontera de grano y a la transferencia de carga de la interfase material/electrodo, mientras que en el rango de 700-900 °C sólo se pudo obtener las contribuciones de conductividad total del material (sección 2.5.4.1).

En las Fig. 3.17 y 3.18 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos de las medidas de impedancia tanto en condiciones oxidantes (aire) como en condiciones reductoras ( $5\%H_2/Ar$ ) a diferentes temperaturas para dos de las composiciones estudiadas de CGO01- $Al_2O_3$ .

Para obtener los valores de resistencia y capacidad, así como para poder identificar cada uno de los diferentes procesos, los espectros fueron ajustados a circuitos equivalentes del tipo R-CPE (Fig. 3.16).

Normalmente, para materiales basados en CGO, el arco de altas frecuencias más próximo al origen ( $fr \sim 10^4$ - $10^6$  Hz) tiene una capacidad del orden de  $10^{-11}$  F por lo que está atribuido al proceso de transporte de carga del grano (Gellings, 1997; Macdonald, 1988). El arco de frecuencias intermedias ( $fr \sim 10^1$ - $10^2$  Hz) presenta unos valores de capacidad del orden de  $10^{-8}$  F, por lo que se atribuye al proceso de transporte del límite de grano; mientras que el arco de bajas frecuencias (arco alejado del origen) es atribuido al proceso de transferencia de carga entre el material y los electrodos de Pt, debido a que presenta unos valores de capacidad del orden de  $10^{-5}$  F.



**Fig. 3.16.** Circuitos equivalentes empleados para ajustar los resultados de impedancia.

En las Fig. 3.19 y 3.20 se realiza el análisis comparativo de la conductividad de los distintos procesos que caracterizan a las diferentes muestras CGO01- $Al_2O_3$  por medio de los gráficos de Arrhenius, que nos proporcionan información de los procesos de conducción en función de la temperatura.

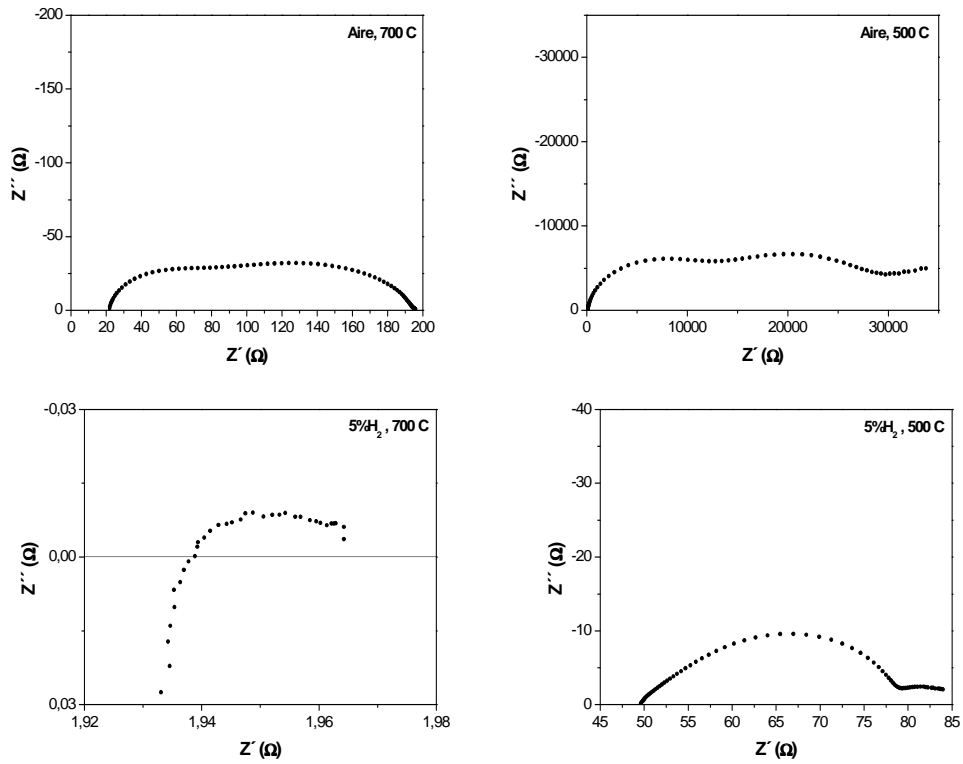


Fig. 3.17. Diagramas de Nyquist de la muestra CGO01 a 700 y 500 °C (Aire y en 5%H<sub>2</sub>/Ar).

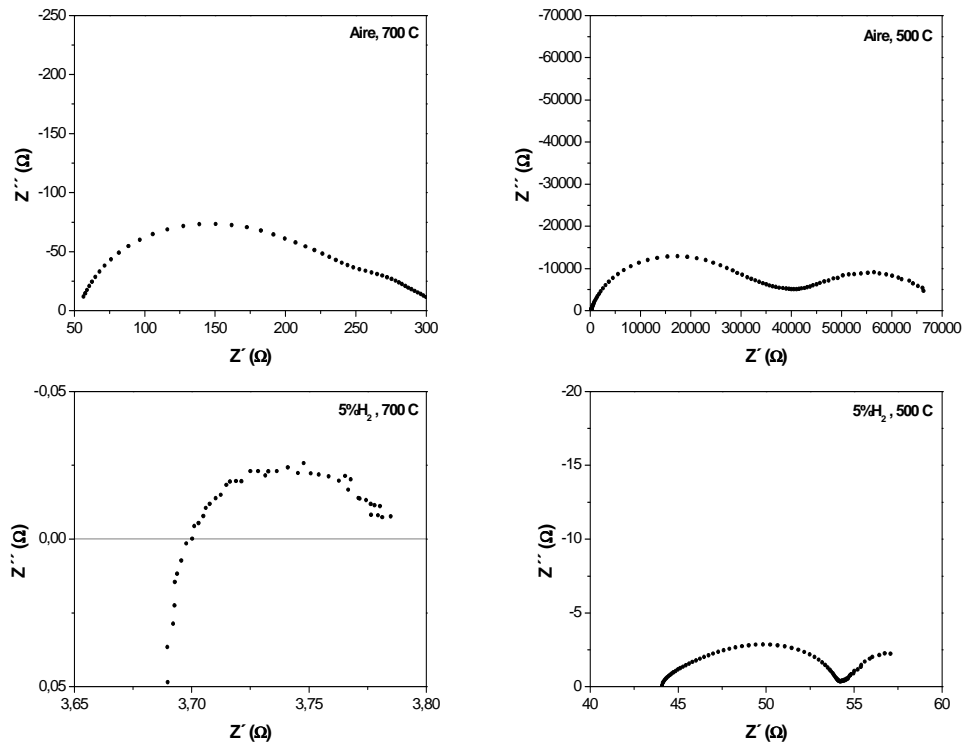


Fig. 3.18. Diagramas de Nyquist de CGO01-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 700 y 500 °C (Aire y en 5%H<sub>2</sub>/Ar).

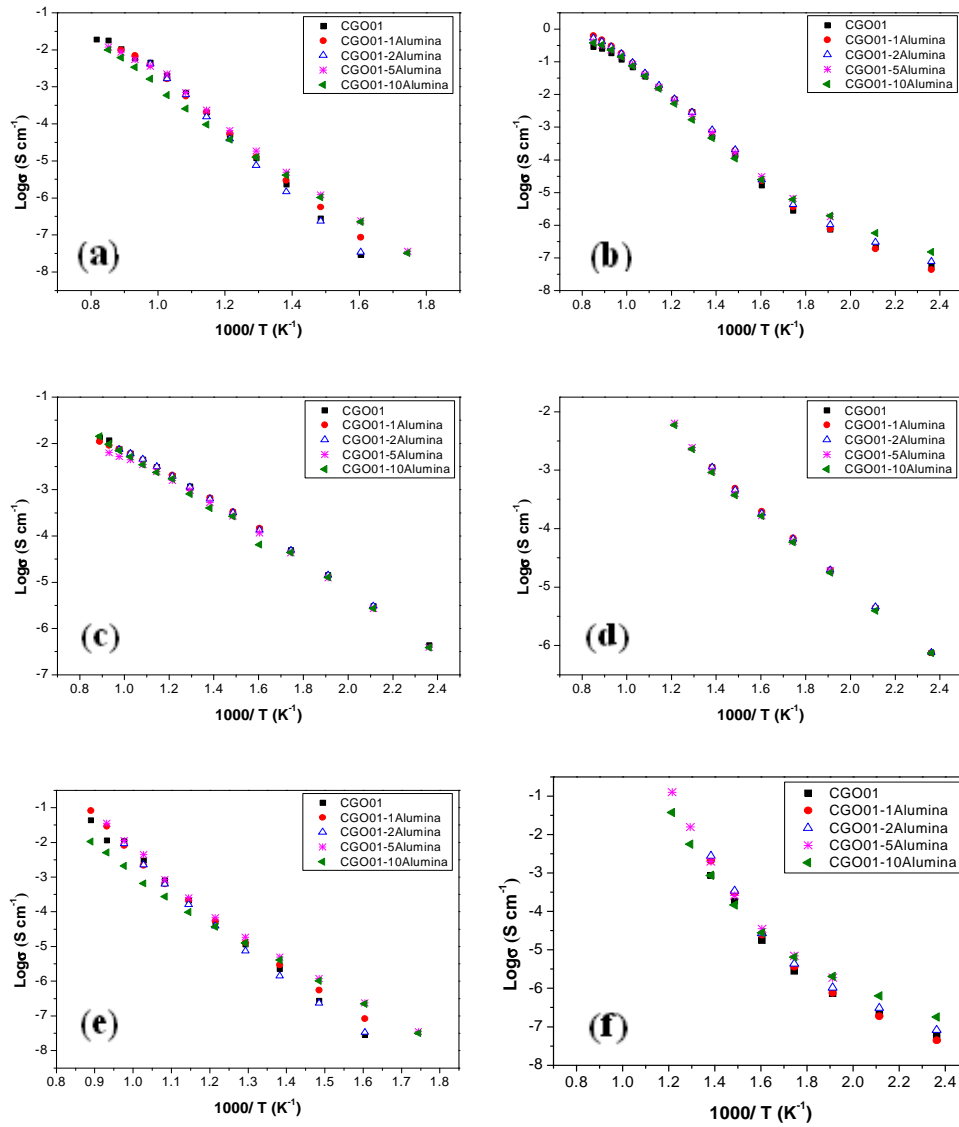
En la Fig. 3.19a se observa que al añadir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a la fase CGO01 se produce un ligero aumento de la conductividad total (en condiciones oxidantes) con un máximo cuando se llega al 5% molar de alúmina. Traspasado este umbral del 5%, a medida que aumenta el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las muestras, el material se va volviendo menos conductor progresivamente debido probablemente a que la alúmina se segrega en los bordes de grano y aumenta la resistencia de los mismos. Este fenómeno se observa también para la conductividad del límite de grano (Fig. 3.19e). Además, se puede deducir a partir de las Fig. 3.19a y 3.19e que el proceso de conducción depende fuertemente de la conductividad del límite de grano.

Un comportamiento similar en cuanto a la influencia de la adición de la alúmina en la fase CGO01 se puede observar en las Fig. 3.19b y 3.19f correspondientes a las medidas de conductividad en condiciones reductoras. No obstante, se debe destacar que la conductividad de todas las muestras es mayor en condiciones reductoras que en condiciones oxidantes (variando hasta en 2 órdenes de magnitud) y siendo este comportamiento más notorio a bajas temperaturas. Asimismo, en las Fig. 3.19c y 3.19d se puede ver que las conductividades del grano (bulk) no varían en función del contenido en alúmina, tal y como cabía esperar. La conductividad del bulk es en torno a 2 órdenes de magnitud mayor que la del borde de grano, de manera que la conductividad total viene controlada por esta última contribución mucho más resistiva. Resultados similares a los descritos se observan en condiciones reductoras. Para todas las muestras CGO01-Alúmina estudiadas se pueden calcular las conductividades totales (condiciones oxidantes) a unas temperaturas mínimas de 300-350 °C. Los materiales se vuelven muy resistivos y superan los  $10^6$  Ohmios.

Como norma general y, tanto en condiciones oxidantes como reductoras, se observa que aumentar el contenido en Gd (de 1 a 5%) influye más que en contenido de alúmina (de 1 a 5%) en la variación de la energía de activación del proceso (conductividad total y de borde de grano) y que al pasar de 1%Gd a 5%Gd la  $E_a$  disminuye (Fig. 3.20). Además, se observa que a partir de 400 °C hay una variación en las pendientes de los arrhenius, que la energía de activación es algo menor en 5% $\text{H}_2$ -Ar que en aire y que la  $E_a$  del bulk apenas se ve modificada al cambiar de atmósfera.

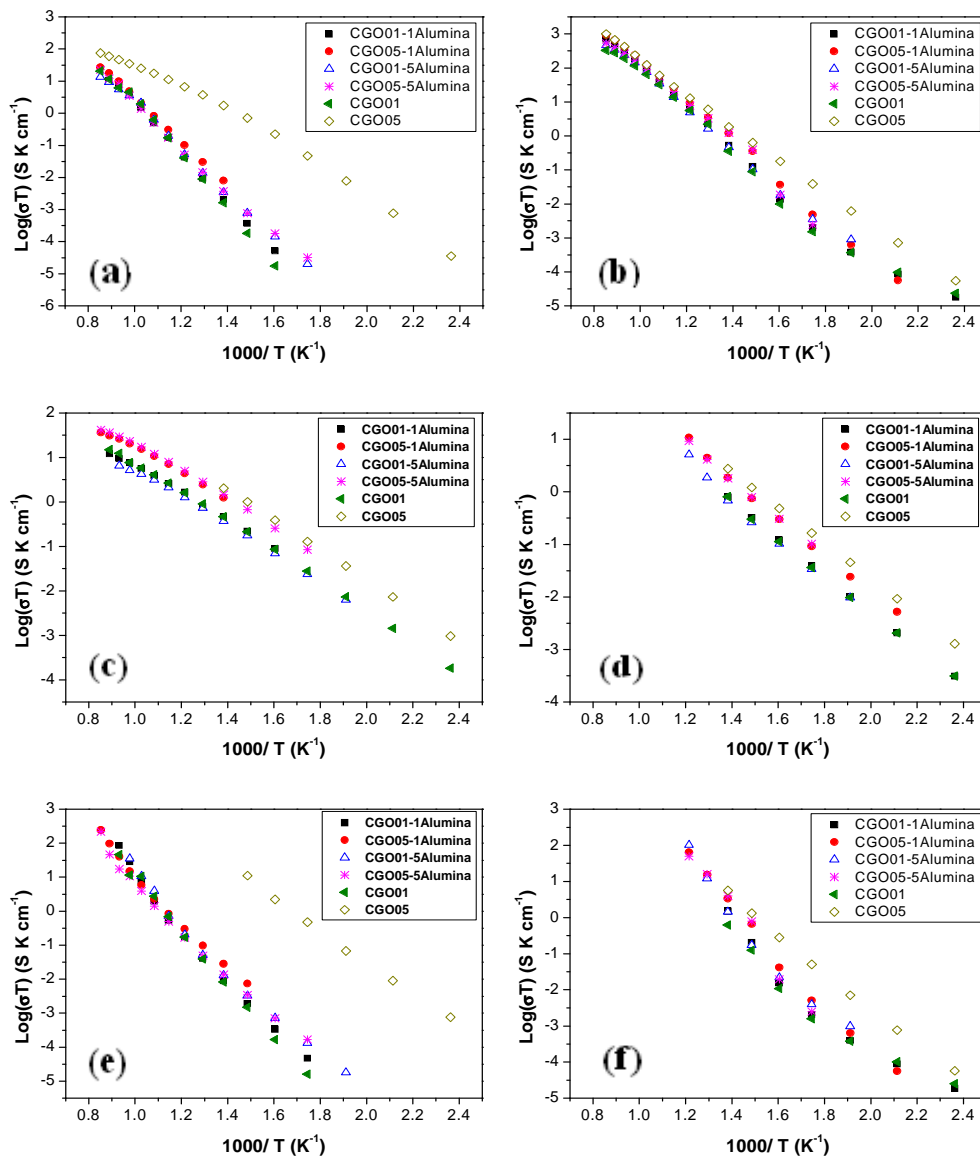
Los materiales con un 30% en alúmina no fueron caracterizados por impedancia debido a las bajas densificaciones obtenidas para las pastillas de los mismos.

Arrhenius de las muestras (1-y)CGO01-yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 3.19.** Comparativa de las conductividades de las muestras CGO01-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) total en aire, (b) total en 5% $\text{H}_2$ , (c) interior de grano en aire, (d) interior de grano en 5% $\text{H}_2$ , (e) borde de grano en aire y (f) borde de grano en 5% $\text{H}_2$ .

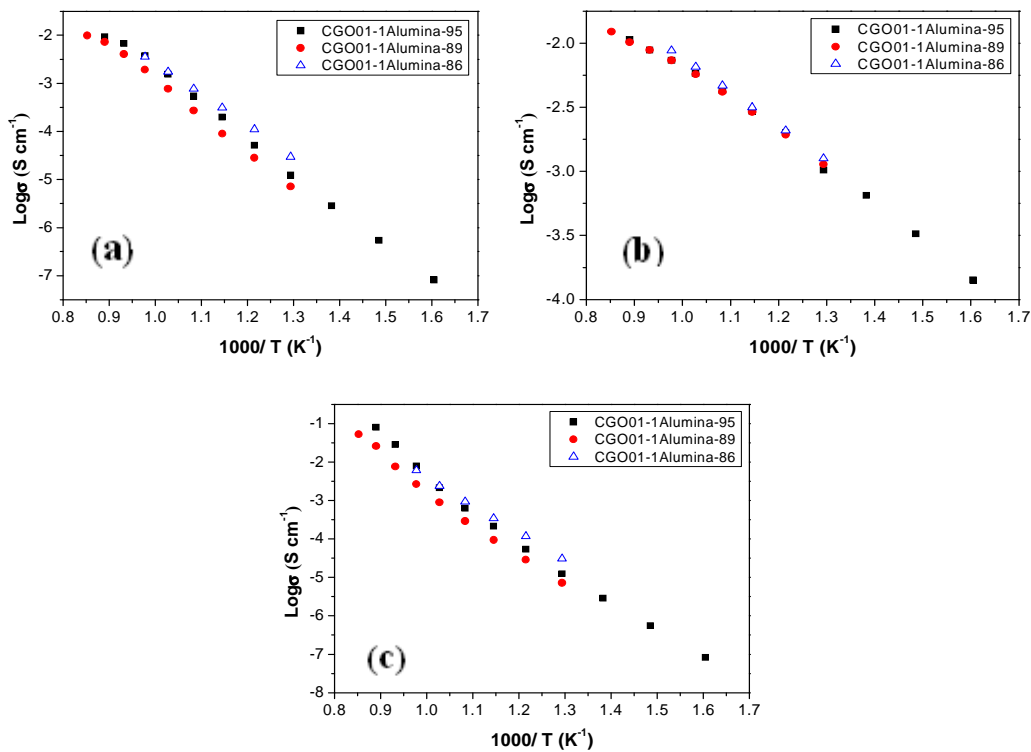


Arrhenius de las muestras  $(1-y)\text{CGO}_x\text{-yAl}_2\text{O}_3$ .

**Fig. 3.20.** Comparativa de las conductividades ( $\sigma T$ ) de las muestras  $\text{CGO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ : (a) total en aire, (b) total en  $5\% \text{H}_2$ , (c) interior de grano en aire, (d) interior de grano en  $5\% \text{H}_2$ , (e) borde de grano en aire y (f) borde de grano en  $5\% \text{H}_2$ .

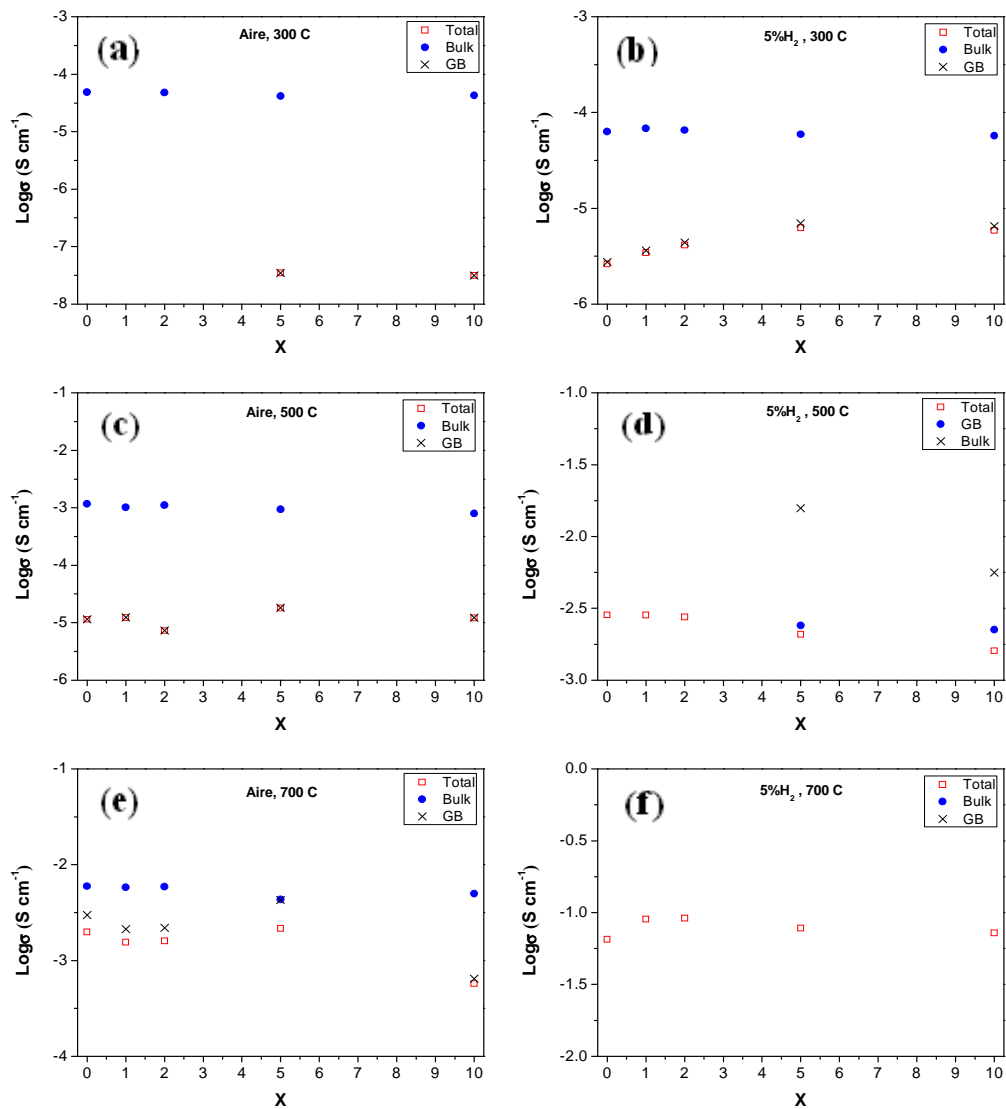
Por otra parte, se debe destacar que a temperaturas intermedias (p.e. 500 °C), en condiciones reductoras, el arco asociado al proceso de límite de grano sufre una modificación pasando de un semicírculo (más o menos puro) a un semicírculo con una zona lineal de unos 45° en la parte inicial del mismo que va acompañada de un aumento drástico de la conductividad en este rango de temperatura (Fig. 3.17 y 3.18). Este comportamiento puede deberse a la aparición de electrones en el sistema procedentes de la reducción de la ceria tal y como puede confirmarse en los estudios de TPR.

Las medidas de impedancia realizadas para pastillas de CGO01 de diferente espesor (0.3-1.2 mm) y densificación (85-95%) muestran resultados similares de conductividad total en aire para todas ellas (Fig. 3.21), indicando una buena reproducibilidad en las medidas.



**Fig. 3.21.** Conductividades en aire (a) total, (b) interior de grano y (c) borde de grano de muestras CGO01-1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de pastillas con diferentes densidades relativas.

### Conductividades de las muestras CGO01 en función del contenido en alúmina.



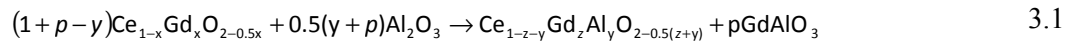
**Fig. 3.22.** Conductividades de las muestras CGO01- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en función de la cantidad de alúmina: (a) 300 °C en aire, (b) 300 °C en 5% $\text{H}_2$ , (c) 500 °C en aire, (d) 500 °C en 5% $\text{H}_2$ , (e) 700 °C en aire y (f) 700 °C en 5% $\text{H}_2$ .

En la Fig. 3.22 se puede observar la variación de las conductividades total, de interior de grano y de borde de grano (tanto en condiciones oxidantes como reductoras) en función del contenido en alúmina para varias temperaturas fijas (300, 500 y 700 °C). En ellas se observa claramente como la conductividad bulk de las muestras CGO01- $\text{Al}_2\text{O}_3$

no varía con el contenido en alúmina. Sin embargo, tanto la conductividad total como la de borde de grano sí varían ligeramente y presentan un máximo cuando se introduce alrededor de un 5% mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Propiedades de interior de grano (bulk) y borde de grano (grain boundary).

Los precipitados ricos en alúmina formados en estos sistemas, a menudo se identifican como aluminatos de lantánidos tales como  $\text{GdAlO}_3$  (Lee, 2004) o  $\text{SmAlO}_3$  (Choi, 2008). Los efectos combinados del límite de solubilidad y la precipitación de esta fase perovskita se pueden describir como:



donde  $y$  es la solubilidad de Al en la fase fluorita,  $p$  es el ratio de perovskita a fluorita,  $x$  es la fracción de Gd en la fase fluorita sin adición de Al y  $z$  es la fracción resultante de Gd después de la adición de alúmina. El balance de masa elemental nos permite obtener la fracción catiónica de  $\text{Al}^{3+}$  en la composición global:

$$w = \frac{\text{Cationes de Al}^{3+}}{\text{Cationes totales (Ce + Gd + Al)}} = \frac{y + p}{1 + 2p} \quad 3.2$$

Y también el contenido de Gd en la fluorita:

$$z = x(1 + p - y) - p = x(1 - y) - \frac{(1 - x)(w - y)}{1 - 2w} \quad 3.3$$

Así, con la adición de 10 atom% Al ( $w=0.1$ ), y asumiendo una solubilidad típica de 1% alúmina ( $y=0.01$ ) en CGO20 ( $x=0.2$ ) se obtendría  $z = 0.108$ , cambiando la composición de la fase fluorita desde un 20% hasta 10.8% en Gd.

$$z = 0.2(1 - 0.01) - (1 - 0.2) \frac{0.1 - 0.01}{1 - 0.2} = 0.108$$

Una adición similar de alúmina ( $w=0.09$ ) a CGO10 ( $x=0.1$ ) daría incluso una caída más drástica en el contenido de Gd en la fase fluorita, p.e.  $z = 0.011$  (1.1% en Gd).

En realidad, unos cambios tan extremos en la composición son improbables como se muestra más adelante, posiblemente debido a la formación de la fase perovskita se puede detener cuando el potencial químico de gadolinia cae por debajo de un valor crítico, principalmente para cerias con bajos contenidos en lantánidos trivalentes. En tal caso, se

puede esperar el comienzo de la formación de alúmina como fase secundaria, o co-existiendo como  $\text{GdAlO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Una caída en el contenido de lantánido trivalente en la fase fluorita puede ejercer efectos significativos en la conductividad iónica, principalmente cuando las adiciones de alúmina se acercan, o incluso exceden, al contenido de los aditivos lantánidos. El inicio de la formación de  $\text{GdAlO}_3$ , y el correspondiente decrecimiento en el contenido de Gd en la fase fluorita, implica cambios en la química de defectos tal y como se describe a continuación:



El impacto en la conductividad iónica puede también depender de la composición original de los materiales basados en ceria, debido a la dependencia de la conductividad bulk con el contenido de lantánido trivalente. Dicha conductividad pasa a través de un máximo a composiciones intermedias, típicamente en el rango de 10-20%Ln (Mogensen, 2000; Inaba, 1996; Pérez-Coll, 2006 y 2007). Por ello, adiciones pequeñas de Al pueden, incluso, jugar un rol positivo en la conductividad bulk para CGO con contenidos relativamente altos de Gd.

La ecuación 3.4 puede también ser insuficiente para predecir los efectos de la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en cerias apenas dopadas con bajos contenidos en lantánido trivalente, concretamente cuando la solubilidad de la alúmina es del mismo orden de magnitud que el dopado de lantánido. Esto se predice asumiendo la siguiente compensación de carga para la solubilidad de la alúmina en la fase fluorita:



Así, las adiciones de alúmina pueden contribuir al incremento de la conductividad iónica para los materiales basados en ceria con contenidos de lantánidos trivalentes relativamente bajos.

También es de esperar diferencias significativas entre los efectos relativos de las propiedades de bulk y borde de grano. Nótese que las propiedades de borde de grano de los materiales basados en ceria muestran una gradual y fuerte dependencia de la composición (Guo, 2003), mientras que la conductividad de interior de grano pasa a través de un máximo a composiciones intermedias (Pérez-Coll, 2006 y 2007). Los

cambios pasajeros en la composición que ocurren durante la sinterización pueden también contribuir a suprimir las propiedades de borde de grano, como se ha encontrado en CGO10 impregnado con nitrato de cerio antes de la sinterización (Tanaka, 2012).

La Fig. 3.23 muestra los espectros de impedancia obtenidos para la muestra CGO05-5A, divididos por la resistencia de la contribución a alta frecuencia, tomados como la resistencia intergranular del bulk, para enfatizar los efectos dominantes de los límites de grano resistivos. Este hecho se asigna, previa inspección de la naturaleza de las diferentes contribuciones del espectro de impedancia (bulk, borde de grano o interfaz material/electrodo) basados en gráficos de permitividad relativa (Tanaka, 2012):

$$\left(\frac{C}{\epsilon_o}\right)\left(\frac{L}{A}\right) = \frac{1}{2M'\epsilon_o}\left(\frac{L}{A}\right) = \frac{1}{4\pi f Z''\epsilon_o}\left(\frac{L}{A}\right) \quad 3.9$$

donde  $M' = 2\pi f Z''$  es la parte real del módulo. Esta representación se muestra frente a la parte real de la impedancia (Fig. 3.24), para dar énfasis a la transición desde la contribución del bulk a la contribución predominante del borde de grano muy resistivo (Fig. 3.24). Debemos mencionar que la permitividad relativa del bulk de las cerias es del orden de  $\epsilon_r \approx 30$  (Christie, 1996), y los correspondientes valores de contribución de borde de grano se espera que sean alrededor de 3 órdenes de magnitud más altos, debido a diferencias entre el tamaño de grano en el rango de los micrómetros y la capa de cargas espaciales de borde de grano en angstrom en el rango de los nanómetros (Guo, 2003; Pérez-Coll, 2006) (ver sección 2.5.3 donde se describe el modelo de carga espacial). Nótese también que el hombro adicional en el rango de baja frecuencia, (p.e. intervalo superior de valores de  $Z'$ ), debe asignarse al solapamiento de la contribución de electrodo, basándose en el incremento correspondiente en la capacitancia (Fig. 3.24).

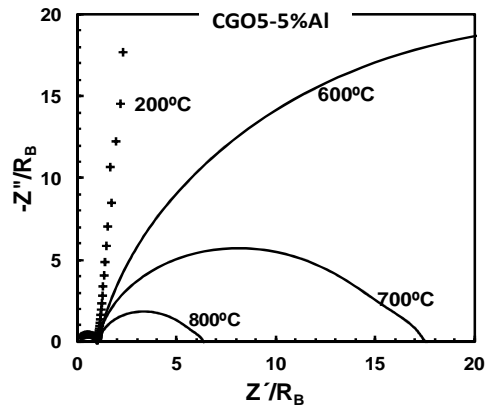


Fig. 3.23. Espectro de impedancia normalizado de la muestra CGO5-5A.

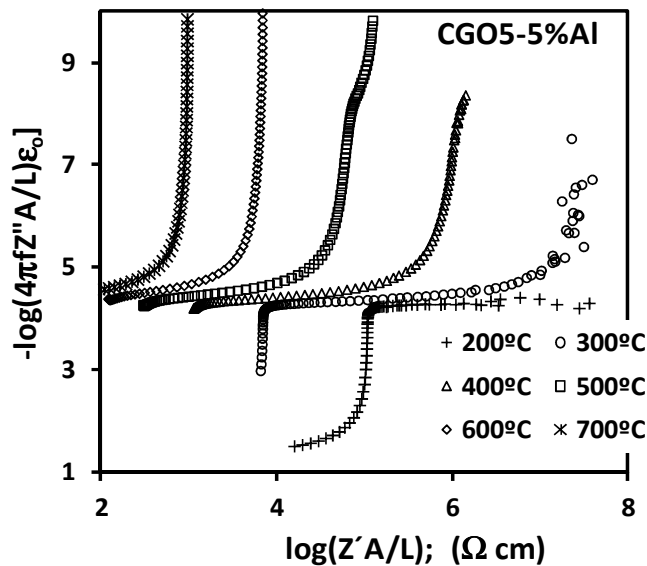
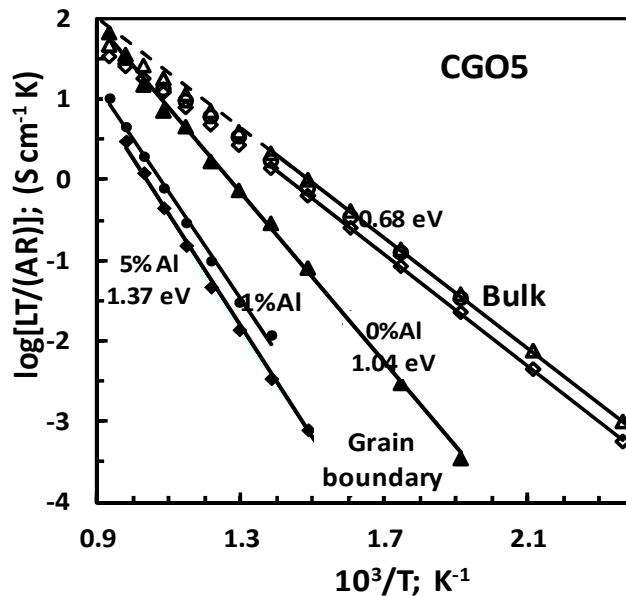


Fig. 3.24. Permeabilidad relativa para CGO5-5A utilizado para asignar las contribuciones del grano, borde de grano y electrodo de los espectros de impedancia.

Las conductividades del interior de grano y del borde de grano se obtuvieron del espectro de impedancia basándose en asociaciones de contribuciones en serie de interior de grano, borde de grano y electrodo (RQ). Los resultados correspondientes a CGO05 con y sin la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se muestran en la Fig. 3.25. Aunque las propiedades del interior de grano se ven ligeramente afectadas, posiblemente debido al agotamiento del contenido en Gd en el interior de grano de la fluorita por la formación de  $\text{GdAlO}_3$ , los efectos en la conductividad de borde de grano son más severos, incluso para cargas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  relativamente pequeñas. Hasta cierto punto, se puede asignar este hecho a la

formación de precipitados en los límites de grano, dando lugar a mayores cambios en composición (p.e. caída en el contenido de Gd) en las proximidades de los límites de grano. Esta explicación está, también, apoyada por resultados recientes en los que la conductividad del borde de grano disminuye drásticamente al añadir un ligero exceso de Ce al polvo precursor (Tanaka, 2012).



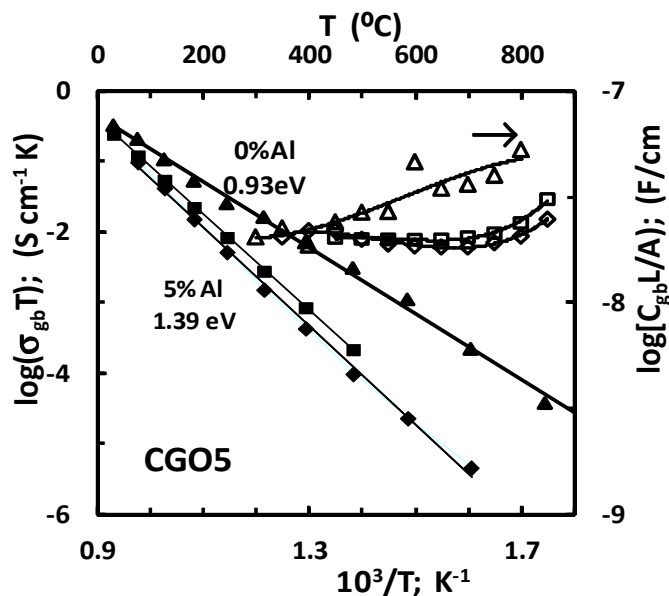
**Fig. 3.25.** Conductividades de grano y borde de grano de la muestra CGO5. Sin adición de alúmina (triángulos), con 1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esferas) y con 5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (diamantes). Los símbolos huecos se utilizan para las contribuciones de grano y los rellenos para las de borde de grano.

Las diferencias de conductividad de borde de grano observadas para diferentes contenidos de alúmina pueden deberse parcialmente a los cambios microestructurales, concretamente a la disminución del tamaño de grano para las adiciones mayores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y también, posiblemente, a los efectos de restricción ejercidos por la localización preferente de la fase secundaria resistiva en los límites de grano. Por lo tanto, se pueden reexaminar las propiedades específicas de borde de grano, asumiendo razonablemente que el refinamiento de grano y/o las constricciones en el borde de grano corresponden a diferencias en la ratio espesor efectivo/área, con efectos contrapuestos en la resistencia y en la capacitancia; lo que da lugar a la conductividad específica de borde de grano:

$$\sigma_{gb} = 1/\rho_{gb}^{-1} = 2\pi f_{gb} \epsilon_o \epsilon_r \quad \text{deducida en la sección 2.5.2, (ecuación 2.5.44)}$$



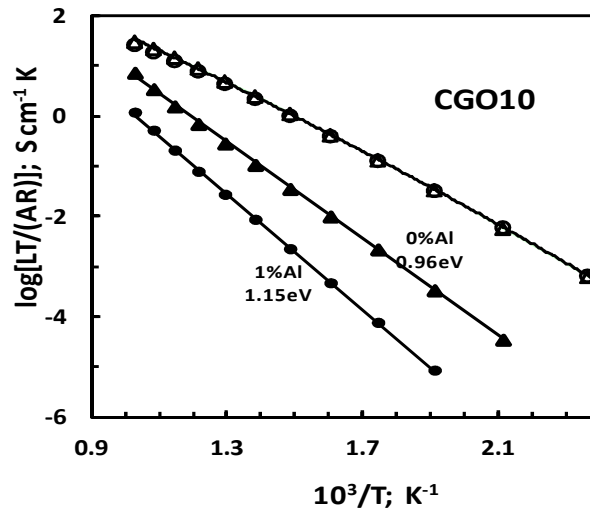
Considerando valores típicos de permeabilidad relativa de  $\epsilon_r \approx 30$  (Christie, 1996) se llega a los resultados que se muestran en la Fig. 3.26. No obstante, se puede comprobar que los efectos observados de adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la conductividad específica de borde de grano (Fig. 3.26) muestran tendencias similares a aquellas ya reveladas por  $L/(\text{AR}_{\text{gb}})$  en la Fig. 3.25, incluyendo cambios en la energía de activación cuando se añade alúmina. Las diferencias correspondientes en la capacitancia de interior de grano son también más pequeñas que la diferencia en la conductividad de borde de grano, confirmando que las diferencias microestructurales están lejos de ser el factor que gobierna. Así, cambios mayores en las propiedades de interior de grano deberían asignarse principalmente a cambios en la composición de la fase fluorita, más que a diferencias microestructurales.



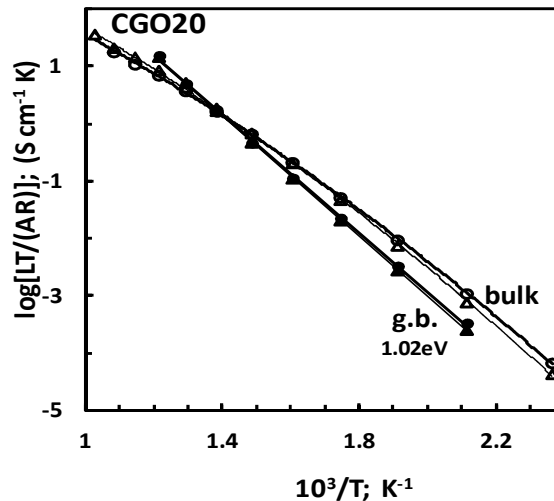
**Fig. 3.26.** Conductividad específica de borde de grano (símbolos rellenos) y capacitancia (símbolos huecos) de CGO5 sin adición de alúmina (triángulos), con 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cuadrados) y con 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (diamantes).

Los resultados de interior de grano y borde de grano obtenidos para CGO10 (Fig. 3.27) todavía muestran efectos predominantes de la alúmina sobre las propiedades de borde de grano, sin efectos significativos en las propiedades del interior de grano. Debemos destacar, también, que la energía de activación de la contribución del borde de grano es mayor para las muestras con adición de Al que para las que no tienen dicha

adición. Así, los cambios en la composición del interior de grano, asignados a la formación de  $\text{GdAlO}_3$  (Ecuación 3.4), son insuficientes para explicar el efecto de la adición del 1% Al sobre las conductividades de borde de grano. También, se puede considerar el rol de las heterogeneidades provocadas por la formación de fases secundarias en los bordes de grano, como se ha demostrado al añadir un exceso de Ce a los polvos de precursores de CGO10 (Tanaka, 2012).



**Fig. 3.27.** Resultados para interior de grano (símbolos huecos) y borde de grano (símbolos rellenos) obtenidos para CGO10 sin adición de alúmina (triángulos) y con 1% $\text{Al}_2\text{O}_3$  (esferas).



**Fig. 3.28.** Resultados para interior de grano (símbolos huecos) y borde de grano (símbolos rellenos) obtenidos para CGO20 sin adición de alúmina (triángulos) y con 1% $\text{Al}_2\text{O}_3$  (esferas).

La Fig. 3.28 muestra los resultados obtenidos para muestras con contenidos relativamente altos de Gd (CGO20). En este caso, las diferencias en las conductividades de interior de grano sugieren leves mejoras al añadir alúmina, posiblemente porque el contenido global de Gd (20%) excede al óptimo (Pérez-Coll, 2007). El inicio de la formación de  $GdAlO_3$  puede, así, suprimir el exceso de Gd y promover el incremento en la conductividad de interior de grano, pero este hecho se revierte cuando hay adiciones excesivas de  $Al_2O_3$ , como se ha publicado previamente (Kim, 2006). Las diferencias entre las conductividades de borde de grano entre muestras con y sin 1%  $Al_2O_3$  se encuentran dentro de los errores experimentales, principalmente debido al solapamiento de las contribuciones de borde de grano y electrodo de los espectros de impedancia. Además, la conductividad de borde de grano es mayor para 20%Gd que para contenidos de Gd menores (Pérez-Coll, 2007), y la dependencia de la composición también disminuye con el incremento en Gd. Además, el agotamiento relativo inducido por el 1 at%  $Al_2O_3$  es también menor para CGO20, que para CGO10 o CGO05.

Los efectos de la adición de  $Al_2O_3$  en las propiedades de bulk y borde de grano de las muestras con bajos contenidos en lantánido trivalente (Fig. 3.29) son significativamente diferentes de aquellas obtenidas para contenidos de Gd intermedios o altos, probablemente porque la solubilidad de la alúmina es del mismo orden de magnitud que los contenidos de Gd. En este caso, no se deberían despreciar los efectos de la alúmina en la química de defectos (Ec. 3.5) en la conductividad de interior de grano, como se ha comentado. Esto explicaría el incremento en la conductividad de interior de grano con las adiciones de 1%  $Al_2O_3$ . Los efectos de la alúmina están sin duda limitados a su solubilidad esperada, lo cual explica el por qué mayores adiciones fallan en mejorar la conductividad de interior de grano.

En realidad, la Fig. 3.29 sugiere que los resultados obtenidos para 10%  $Al_2O_3$  son ligeramente más pobres que para 1%  $Al_2O_3$ , posiblemente por agotamiento de Gd, como se indica debido a la formación de la fase  $GdAlO_3$ , combinado con la presencia de fracciones molares despreciables de fases secundarias resistivas. La formación de las fases secundarias y su localización en los límites de grano pueden, también, afectar a la contribución del borde de grano.

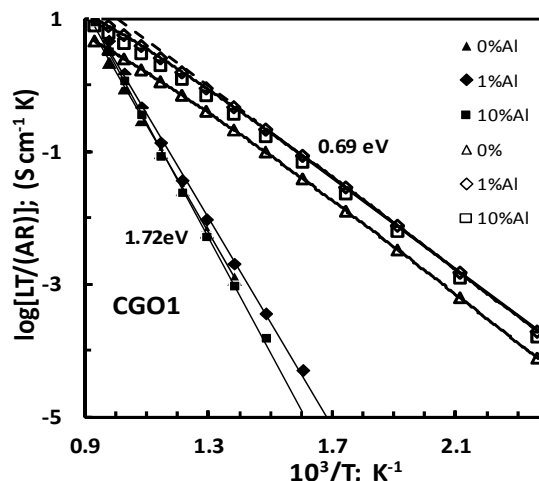


Fig. 3.29. Resultados para interior de grano (símbolos huecos) y borde de grano (símbolos rellenos) obtenidos para muestras CGO01 con diferentes contenidos de alúmina

### 3.7. Caracterización catalítica.

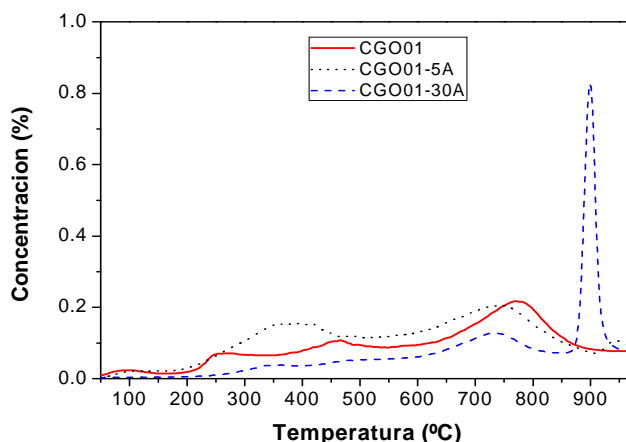
Tras llevar a cabo la caracterización estructural y eléctrica, se analizan las propiedades catalíticas (materiales en polvo) en un equipo de quimisorción. Para ello, se programan distintos experimentos de reducción, desorción y oxidación para estudiar su comportamiento cuando se les expone a flujos de gases reductores u oxidantes en función de la temperatura. Como norma general, los experimentos se realizaron utilizando 100 mg de muestra y se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con rampas de temperatura de 10 °C/min y utilizando 20 ml/min como caudal de flujo de los gases. Nota: los experimentos en los que se mide la concentración en lugar de la señal de conductividad (TCD) fueron realizados en Newcastle utilizando un equipo Catlab y un espectrómetro de masas modelo QIC-20 model, ambos de la empresa Hiden Analytical. El resto fueron realizados en La Laguna con el Autochem 2920. Los materiales basados en ceria se caracterizaron mediante los siguientes análisis termoprogramados:

**TPR (Temperature programmed reduction):** Se realizan con mezclas gaseosas 5%CO-95%He o bien 5%H<sub>2</sub>-95%(Ar o He).

**TPD (Temperature programmed desorption):** Se realiza haciendo pasar una corriente de He sobre la muestra a analizar, normalmente tras un proceso de TPR.

**TPO (Temperature programmed oxidation):** Se realiza haciendo pasar una corriente de 5%O<sub>2</sub>-He sobre la muestra a analizar.

### ESTUDIOS TPR-TPD-TPO.



**Fig. 3.30.** TPR-CO de muestras CGO01- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

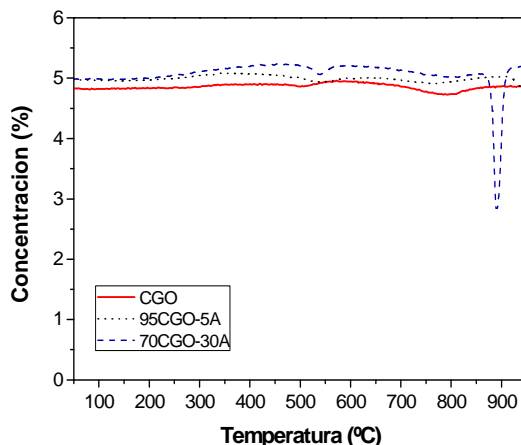
En la figura Fig. 3.30 se muestran los TPR-CO (producción de CO<sub>2</sub>) de las muestras CGO01, CGO01-5A y CGO01-30A.

En el TPR-CO (Fig. 3.30) se puede ver que la muestra CGO01 apenas produce CO<sub>2</sub> (consume CO) en el rango de temperatura estudiado (50 - 950 °C) y, por lo tanto, no da lugar a una gran producción de CO<sub>2</sub>. Esta oxidación ocurre como consecuencia de la cesión de oxígeno por parte del material basado en ceria. Los dos pequeños picos existentes, a 450 °C y 775 °C para nuestras muestras, coinciden con lo descrito en la bibliografía para muestras de CGO con un contenido en Gd de 10%, siendo las temperaturas en este caso de 450 °C y 750 °C (Hari Prasad, 2011).

Asimismo, para la muestra CGO01-5A tampoco se observa un gran consumo de CO. Se detecta igualmente una pequeña producción de CO<sub>2</sub> consecuencia de los procesos de reducción superficial y másico de la ceria. Se debe destacar que la presencia de alúmina genera un tercer pico de pequeño tamaño centrado alrededor de 960 °C y que se atribuye a la formación de la fase CeAlO<sub>3</sub> (Venancio, 2011).

Finalmente, en la muestra CGO01-30A observamos en el TPR-CO (Fig. 3.30) tres procesos de reducción (tres picos) situados a 500 °C, 750 °C y a 900 °C. Los dos primeros procesos se asocian a las ya mencionadas reducciones del oxígeno superficial y másico de la ceria. El tercer pico, que presenta una producción de CO<sub>2</sub> relativamente alta, es atribuido a la formación de la fase CeAlO<sub>3</sub> (Venancio, 2011). Además, se debe destacar

que un aumento en la cantidad de alúmina favorece la formación de dicha fase a una menor temperatura y en una mayor extensión, tal y como puede deducirse de la posición y del área del pico mencionado.



**Fig. 3.31.** TPR- $H_2$  de muestras CGO01-  $Al_2O_3$ .

Los materiales se analizaron también cambiando el gas/agente reductor. Para la muestra sin dopar de CGO01, se observan 2 pequeños picos en el TPR- $H_2$  asociados al consumo de  $H_2$  a 500 °C y a 800 °C (Fig. 3.31). Para otros autores que han estudiado muestras de  $CeO_2$ , los picos se encuentran aproximadamente a 425 °C y 800 °C (Pintar, 2005; Wang, 2005; Wandekar, 2006; Hornés, 2007; Profeti, 2009; Guimaraes-Maciel, 2011; Han, 2011; Hari Prasad, 2011; Mai, 2011; Poggio, 2011; Venancio, 2011; Solsona, 2012). Datos similares a la muestra CGO01, se obtuvieron para la muestra CGO01-5A. Por otro lado, se observa que la muestra CGO01-30A consume  $H_2$  alrededor de 550 °C y de 900 °C donde aparece el mayor pico. Se observa, por tanto, que la adición de alúmina en la fase CGO01 retrasa la aparición de los procesos redox dependientes de la temperatura. Este hecho puede atribuirse a un descenso de área específica al añadir  $Al_2O_3$ . Además, en los tres casos estudiados, aparece otro pequeño pico de producción a 100 °C, éste se atribuye a la eliminación de la humedad ambiental presente en la muestra.

Si se comparan los experimentos de TPR realizados con CO con los realizados con  $H_2$  para las tres muestras estudiadas (0%, 5% y 30% Alúmina) en lo que respecta a la posición de aparición de los picos de los procesos de reducción. Otra diferencia que se aprecia entre los procesos de TPR-CO y TPR- $H_2$ , es que los picos, y en particular el pico

asociado a la formación de la fase  $\text{CeAlO}_3$ , es más estrecho para los experimentos hechos con  $\text{H}_2$ . Esto se debe a que el  $\text{H}_2$  es más reductor que el  $\text{CO}$ .

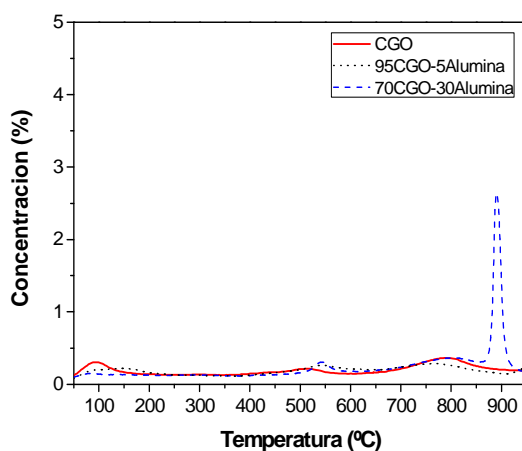


Fig. 3.32. TPR- $\text{H}_2$  de muestras CGO01-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tras la reducción termoprogramada, se realizaron a la muestra una desorción y una oxidación de temperatura programada. El TPD (Fig. 3.33) no muestra ningún pico para ninguna de las muestras estudiadas (nótese en la escala la oscilación alrededor del 0.01%, que es un valor despreciable ya que está dentro del error de la técnica). Esto se debe a que no se ha adsorbido  $\text{H}_2$  durante el TPR sobre la superficie de la muestra. Por otra parte, el TPO (Fig. 3.34) no muestra producción de  $\text{H}_2\text{O}$  así que concluimos que no ha habido adsorción de  $\text{H}_2$  durante el TPR realizado previamente.

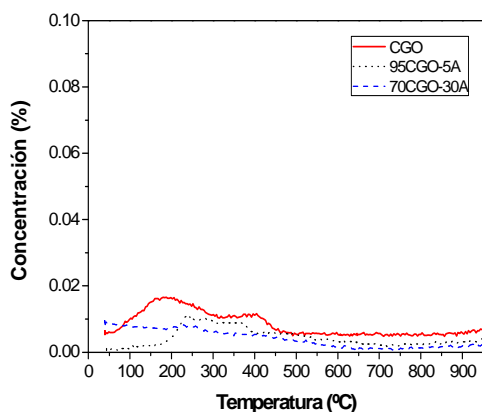


Fig. 3.33. TPD de muestras CGO01-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

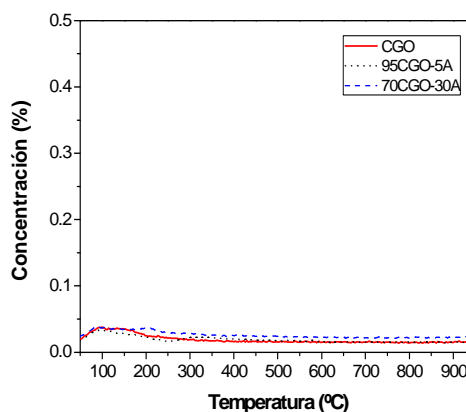


Fig. 3.34. TPO de muestras CGO01-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Estas medidas (muestras CGO01 pura y con adición de aluminio) se complementaron con estudios de TPR- $H_2$  realizados en la universidad de La Laguna (Fig. 3.35). En ella observamos un consumo con dos contribuciones (superficial y másica) para CGO01 con picos centrados en 550 °C y 850 °C, respectivamente. Existe un desplazamiento hacia mayores temperaturas con respecto a las medidas realizadas en Newcastle (Fig. 3.32) debido a las diferentes condiciones de medida (diferentes caudales de gases, equipo de medida y tipo de detector) que hacen variar las curvas de reducción.

Además, vemos nuevamente como la adición de  $Al_2O_3$  modifica las propiedades redox del material soporte CGO01. Las muestras con  $Al_2O_3$  presentan 3 picos, los dos primeros se asocian a las propias reducciones de la ceria y el tercero se relaciona con la formación de la fase perovskita  $CeAlO_3$ . Nótese que la introducción de aluminio/alumina en la fase CGO01 hace que la reducción  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  de las partículas de la superficie del material ocurran a mayor temperatura con un desplazamiento de 50° C hacia temperaturas superiores (posiblemente debido a un aumento de superficie específica), mientras que el proceso  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  másico ocurre a menor temperatura con un desplazamiento de 25 °C a temperaturas inferiores. Esto origina el solapamiento parcial de los dos picos iniciales de la ceria. Finalmente, se observa una tercera contribución en el proceso de reducción (situado alrededor de los 925 °C) que se solapa en parte con el proceso de reducción de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  másico y que se asocia a la formación de la fase perovskita  $CeAlO_3$ , como ya se ha comentado. Asimismo, es destacable decir que la presencia de  $Al_2O_3$  favorece la reducibilidad de la ceria, tal y como se deduce de la mayor área presente en los picos al aumentar el contenido de  $Al_2O_3$  en las muestras. Todo ello indica que la presencia de alúmina en el sistema favorece la circulación de oxígeno en el material.

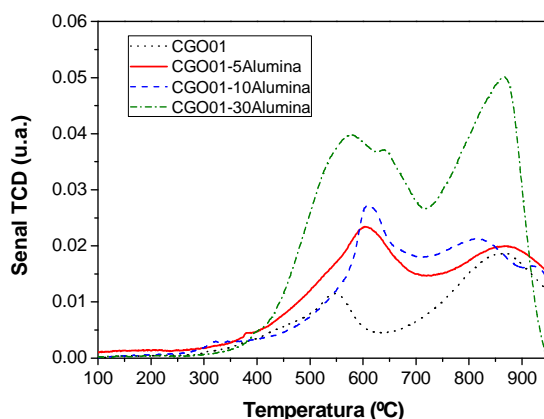
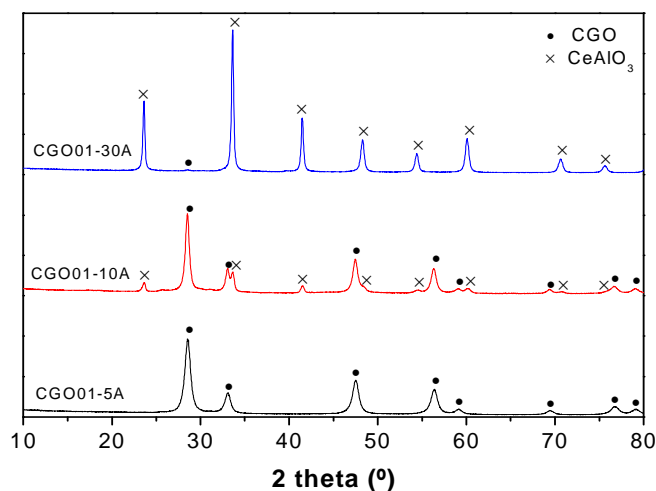


Fig. 3.35. TPR- $H_2$  de muestras CGO01-  $Al_2O_3$ .





**Fig. 3.36.** Patrones de difracción de Rayos X de las muestras CGO-Alúmina tras TPR.

Finalmente, se ha estudiado estructuralmente mediante DRX el comportamiento del material tras aplicación de atmósfera reductora. Como se puede observar en los difractogramas de la Fig. 3.36, la fase CGO01-30A molar pasa de ser una única fase cúbica antes de la reducción, a ser una doble fase  $\text{CeO}_2\text{-CeAlO}_3$  cuando se somete a atmósfera reductora. Un comportamiento similar se aprecia para la fase con un 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En cambio la muestra con 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con composiciones con menor cantidad de alúmina no muestran este comportamiento de formación de la fase  $\text{CeAlO}_3$ .

A modo de resumen del capítulo se puede decir que se ha realizado un estudio sistemático de materiales del tipo  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  con adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en distintas proporciones y se ha estudiado su influencia en las propiedades eléctricas y redox. En cuanto a la conductividad eléctrica, en muestras con bajos contenidos en Gd, la alúmina contribuye a la conductividad bulk. Para contenidos intermedios de Gd, la conductividad bulk viene controlada en cierta extensión por la formación de la fase  $\text{GdAlO}_3$  (causa el agotamiento del Gd) y para contenidos altos de Gd, la conductividad bulk prácticamente no cambia. En cambio, la conductividad de borde de grano se ve afectada mayoritariamente para contenidos intermedios de Gd.

Además, las medidas de TPR- $\text{H}_2$  revelaron que los materiales basados en ceria-alúmina se reducen en tres etapas; la primera (a baja temperatura) se debe a la reducción superficial del  $\text{Ce}^{+4}$ , la segunda se asigna a la reducción del  $\text{Ce}^{+4}$  bulk y la tercera a la formación de la fase  $\text{CeAlO}_3$ .

## *CAPÍTULO 4*

### *Materiales de electrolito basados en CGO*

## 4. MATERIALES DE ELECTROLITO BASADOS EN CGO.

El material más empleado hasta el momento como electrolito en SOFC es la zirconia dopada con  $Y_2O_3$ , generalmente, en una proporción de 8 mol% (YSZ). Este material presenta un buen nivel de conductividad iónica a 700-1000 °C y una alta estabilidad en presencia de atmósferas oxidantes y reductoras (Gerhardt-Anderson, 1981). Sin embargo, estas temperaturas de operación son relativamente altas y producen una disminución considerable del tiempo de vida de los materiales aumentando el coste de los mismos.

Como alternativa, han surgido otros materiales que operan a temperaturas inferiores. Este es el caso de los materiales basados en  $CeO_2$  y dopados con diversos óxidos metálicos con cationes en estado de oxidación inferior al del  $Ce^{4+}$ . En los últimos años, los materiales basados en ceria han recibido mucha atención por parte de los investigadores. Así, por ejemplo, se ha propuesto que los que presentan ceria nanocrystalina producen mayores conductividades, mejores resultados de actividad catalítica y propiedades redox que los de ceria microcrystalina (Omata, 2007; Ruiz-Trejo, 2007; Im, 2008; Kidner, 2008; Chandradass, 2009; Shao, 2012).

En cuanto al proceso de conducción iónica, se explica mediante la química de defectos (Tuller, 1981; Kilner, 1981; Mogensen, 2000), así, se conoce que la introducción de especies  $Ln^{3+}$  en  $CeO_2$ , puede producir diferentes tipos de defectos que determinarán el proceso de conducción (Atlas, 1968; Tuller, 1979; Kilner, 1982a, 1982b y 1983). De este modo, en la actualidad, se asume que el proceso de compensación de carga tras la introducción de cationes del tipo  $Ln^{3+}$  en la estructura del  $CeO_2$  viene mayoritariamente gobernado por la creación de vacantes de oxígeno e inhibe en alguna extensión la reducción parcial  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  (Vinokurov, 1969 y 1970; Faber, 1975; Mogensen, 2000).

En este capítulo, se describe la síntesis por liofilización de materiales dopando el  $CeO_2$  con  $Gd^{3+}$  como catión aliovalente en distintas proporciones  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1$  y  $0.2$ ) (CGOx) y se estudia cómo varían las propiedades estructurales, microestructurales, electroquímicas y catalíticas con la composición con el fin de examinar su posible aplicación como electrolito en SOFCs. Además, a una parte de esos materiales  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ , se les añadió Gd, Zn o Al por impregnación para estudiar la influencia de dichas adiciones en las propiedades eléctricas y catalíticas y la posible influencia del método de síntesis.

## 4.1. Preparación de muestras.

### 4.1.1. Síntesis por liofilización.

En la Tabla 4.1 se muestran las composiciones que analizaremos en este capítulo y que han sido obtenidas por el método de la liofilización descrito en la sección 2.1.2.5, así como las temperaturas de calcinación del precursor y la notación empleada.

| <b>Tabla 4.1.</b> Composiciones de las muestras CGOx preparadas por liofilización y precalcinadas a 400 °C durante 2 horas. |                  |
|---|------------------|
| COMPUESTO   | Notación         |
| CeO <sub>2</sub>  | CeO <sub>2</sub> |
| Ce <sub>0,99</sub> Gd <sub>0,01</sub> O <sub>2-δ</sub>  | CGO01            |
| Ce <sub>0,95</sub> Gd <sub>0,05</sub> O <sub>2-δ</sub>  | CGO05            |
| Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>  | CGO10            |
| Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub>  | CGO20            |

Las distintas fases Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.2) se han obtenido disolviendo en H<sub>2</sub>O destilada las cantidades estequiométricas correspondientes de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.99%) y Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.99%). Las disoluciones obtenidas en cada caso se han congelado en N<sub>2</sub> líquido y luego liofilizado durante 3 días (sección 2.1.2.5) (Pérez-Coll, 2003a y 2003b; El-Himri, 2004; Marrero-López, 2004).

### 4.1.2. Síntesis por el método hidrotermal asistido por microondas.

Los compuestos Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0.05, 0.1 y 0.2) también fueron sintetizados mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas. Para ello, se parte de los mismos reactivos (y cálculos estequiométricos) que se han utilizado en el método de liofilización y que se ha descrito con anterioridad.

En este caso, el procedimiento consiste en disolver las cantidades requeridas de los nitratos en agua (una síntesis típica utiliza 25 ml de agua por cada gramo de muestra deseada). Posteriormente, se introduce la disolución resultante en un reactor de teflón y se coloca éste en la cámara del equipo ETHOS. Se programa el equipo con las condiciones

de presión, tiempo y temperatura deseadas. La reacción de síntesis se lleva a cabo bajo los efectos de las microondas, la temperatura y la presión. Las condiciones de síntesis en las que se han obtenido las diferentes fases se detallan a continuación:

1) Calentamiento desde temperatura ambiente hasta 160 °C durante 30 minutos (velocidad de calentamiento entre 4 y 5 °C/min).

2) Se mantiene 12 horas (“plateau”) a 160 °C con una presión máxima de 10 bares y a una potencia máxima de 360 w.

Tras el tratamiento, se obtiene un polvo amarillento en suspensión. Se decanta el producto, se separa por centrifugación, se deja secar en estufa y posteriormente se realiza una calcinación a 350 °C durante 2 horas.

Se realizaron diferentes experimentos para optimizar la síntesis hidrotérmal asistida por microondas variando diversas condiciones (tiempo de reacción, adición de urea y concentración de cationes). Cuando se realiza la síntesis durante sólo 4 horas no se observa el polvo fino insoluble que se observa a mayores tiempos de reacción. No obstante, la fase se obtiene tras calcinar, aunque como se verá más adelante con algunas impurezas, en cambio, para tiempos de 12 y 24 horas, sí se obtiene la fase.

Asimismo, se realizaron síntesis variando la concentración de las disoluciones de partida observándose que la mayor concentración a la que se obtiene la fase es con 25 ml de agua por cada gramo de muestra deseada.

También se llevaron a cabo experimentos con urea como aditivo en las disoluciones de partida. Tanto con la adición de urea como sin ella se obtiene la fase. Con la adición de urea, las condiciones de pH pasan de pH=5 antes de las microondas a pH=8 al final del proceso mientras que sin la adición de urea, las condiciones son pH=5 tanto antes como después de la reacción de síntesis por microondas. En este último caso, se comprobó que la reacción no era completa tras la síntesis. Si se aumenta el pH por adición de NH<sub>3</sub> de la disolución sobrenadante hasta pH=9 se observa la formación de un precipitado. Aparentemente se pueden conseguir las fases sin impurezas y con relativa alta cristalinidad por este método de síntesis en todos los casos. Pero no se puede garantizar la estequiometría de la fase final ya que el líquido sobrenadante podía contener parcialmente disuelto Ce y/o Gd. Por ello, las fases obtenidas por este método sólo fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X.

#### 4.1.3. Impregnación. $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}-Y$ (con $Y = 1\%Al, 2\%Gd$ ó $2\%Zn$ ).

Parte del material sintetizado por liofilización fue impregnado con distintos metales que posteriormente se caracterizaron. Dichos materiales se prepararon mediante impregnación. Para ello, se le añade una solución etanólica de sales metálicas (en nuestro caso nitratos de aluminio, gadolinio o zinc) a la fase base de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ , se mezclan en un mortero de ágata formándose una pasta y se elimina por evaporación el etanol en estufa. Posteriormente, se calcina el polvo seco a 650 °C durante 1 hora para descomponer los nitratos y eliminar cualquier tipo de residuo. Las muestras CGOx-2Gd-c fueron sintetizadas mediante el método cerámico utilizando  $Gd_2O_3$ .

#### 4.2. Análisis térmico.

Al objeto de determinar las temperaturas idóneas de síntesis, se llevaron a cabo análisis térmicos de las muestras. En la Fig. 4.1 se muestran los TGA de algunas de las muestras estudiadas en este capítulo. A partir de 500 °C no se aprecia pérdida de masa.

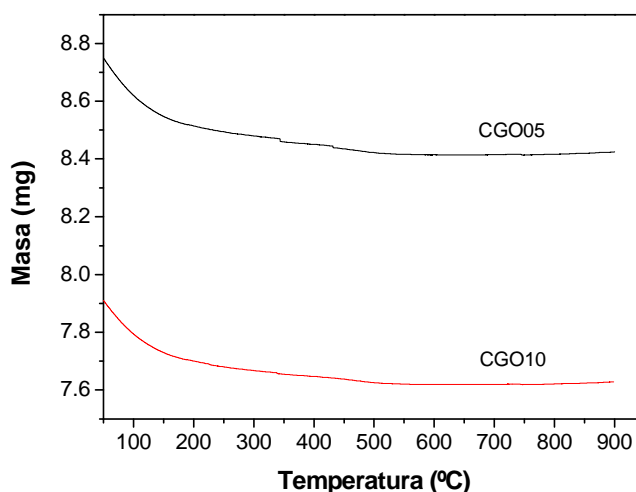


Fig. 4.1. TGA de las muestras CGOx tras la síntesis por liofilización.

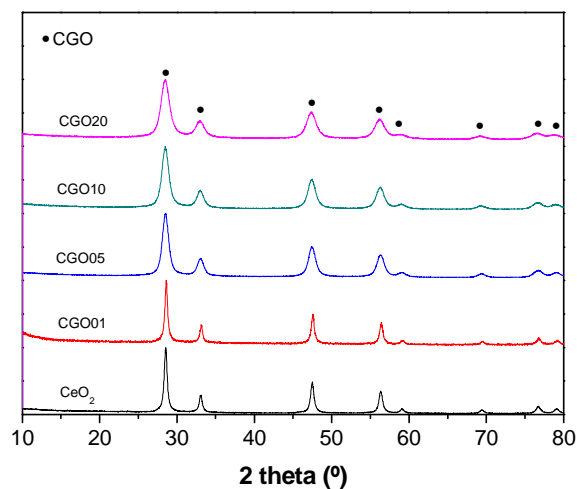
#### 4.3. Análisis estructural.

##### 4.3.1. Difracción de rayos X (DRX).

La Fig. 4.2 muestra los difractogramas de rayos X de muestras en polvo de los materiales  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1$  y  $0.2$ ) sintetizados por liofilización y calcinados a 400 °C durante 2 horas. A partir de los difractogramas se observan dos

resultados importantes; en primer lugar se puede destacar que los cinco materiales basados en óxido de cerio con diferentes cantidades de gadolinio como dopante se han obtenido tras calcinar a una temperatura tan baja como 400 °C en un periodo de sólo 2 horas. Esto se deduce al observar los picos característicos de la fase fluorita de la ceria y no detectarse picos adicionales correspondientes a otras fases o impurezas. Por ello, se puede afirmar que el Gd ha entrado en la red de la ceria tal y como se esperaba. Es de destacar que la temperatura tan baja de precalcinación y el período tan corto son indicativos de una mezcla muy íntima y uniforme de los reactivos en el precursor (material liofilizado) y que dichas condiciones de temperatura y tiempo permiten llegar a obtener materiales submicrométricos con una gran superficie específica.

Además, se observa que las distintas muestras  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  (CGOx) presentan un aumento en la anchura de los picos de Bragg a medida que aumenta el contenido en Gd que se introduce en la estructura, siendo la muestra  $CeO_2$  la que presenta los picos más estrechos y CGO20 los más anchos. Este ensanchamiento está directamente relacionado con la disminución del tamaño de partícula.

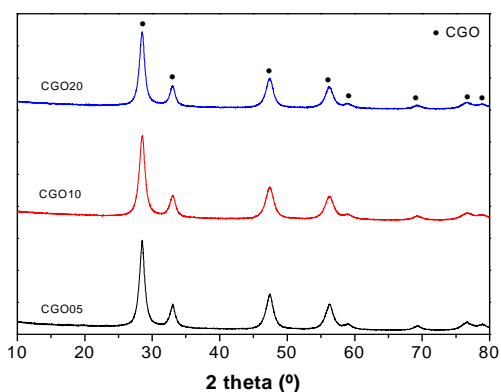


**Fig. 4.2.** Difractogramas de Rayos X de los materiales  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$  y  $0.20$ ) sintetizados por liofilización y calcinados a 400 °C durante 2 horas.

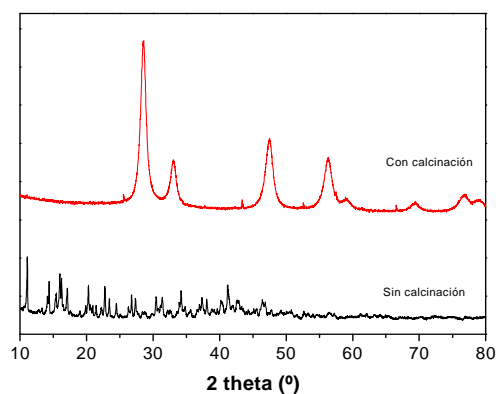
A partir de estos materiales obtenidos,  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ), se prepararon pastillas para la caracterización eléctrica. Para ello, el polvo se sometió a 30 minutos de ultrasonidos y, una vez secos, se prensaron y calcinaron en aire a 1600 °C

durante 4 horas. De esta forma se obtienen densidades medias en torno al 92% y unas densificaciones máximas de 96%.

Por otra parte, la Fig. 4.3 muestra los difractogramas de rayos X de muestras en polvo de los materiales  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-8}$  ( $x= 0.05, 0.1$  y  $0.2$ ) sintetizados por el método hidrotérmal asistido por microondas. En este caso, los difractogramas sugieren que las fases se obtienen sin impurezas tras calcinar a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas, para tiempos de síntesis hidrotérmal de 12 y 24 horas. En las Fig. 4.4, 4.5 y 4.6 se muestran los patrones de DRX de la muestra CGO20 antes y después de la calcinación para las síntesis de 4, 12 y 24 horas, respectivamente. No obstante, tal como se comentó anteriormente, no se puede asegurar que la estequiometría de las fases sea la prevista en los cálculos debido a la existencia de un precipitado en el sobrenadante desechado tras subir el pH del mismo.

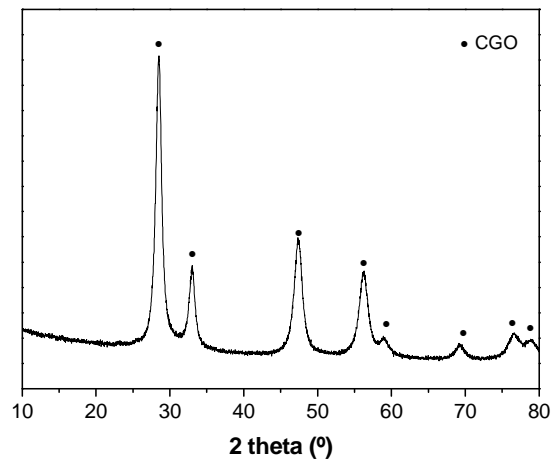


**Fig. 4.3.** Difractograma de Rayos X comparativo de la obtención de las fases CGO05, CGO10 y CGO20 sintetizadas mediante el método hidrotérmal asistido por microondas.

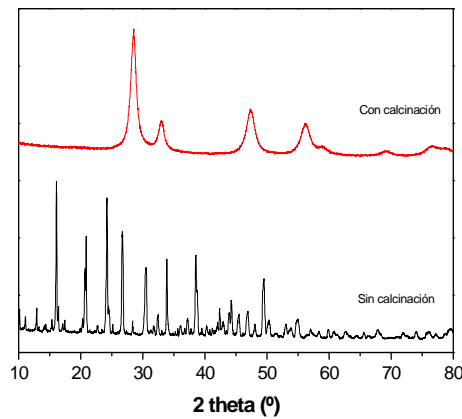


**Fig. 4.4.** Difractograma de Rayos X de la muestra CGO20 sintetizada por el método hidrotérmal asistido por microondas (360w, sin y con calcinación durante 4h y sin urea).





**Fig. 4.5.** Difractograma de Rayos X de la muestra CGO20 sintetizada por el método hidrotermal asistido por microondas (360w, con calcinación durante 12h y sin urea).



**Fig. 4.6.** Difractograma de Rayos X de la muestra CGO20 sintetizada por el método hidrotermal asistido por microondas (360w, sin y con calcinación durante 24 h y con urea).

En las Fig. 4.7, 4.8 y 4.9 se observan los patrones de DRX de las muestras dopadas con diversos metales por impregnación de las fases obtenidas por liofilización CGO05, CGO10 y CGO20, respectivamente. No se observan modificaciones apreciables de la estructura fluorita de la ceria al añadir los materiales por impregnación en ninguna de sus composiciones (CGO05, CGO10 y CGO20), si bien es cierto que al ser porcentajes bajos pueden no detectarse fases secundarias mediante DRX, ya que estaría por debajo del umbral de detección.

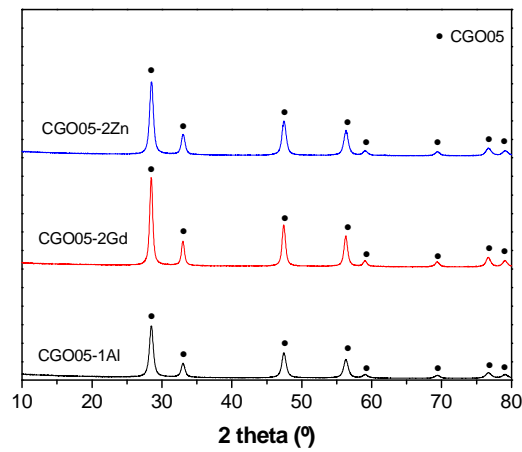


Fig. 4.7. Difractograma de Rayos X de CGO05 dopada con diferentes metales (impregnación).

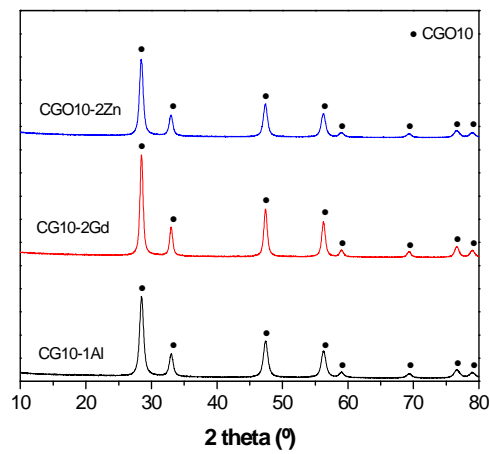


Fig. 4.8. Difractograma de Rayos X de CGO10 dopada con diferentes metales (impregnación).

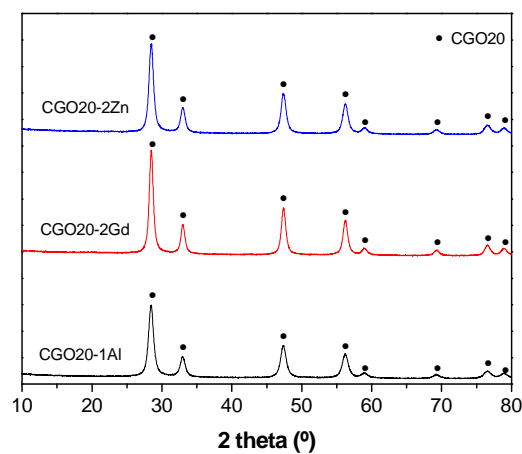


Fig. 4.9. Difractograma de Rayos X de CGO20 dopada con diferentes metales (impregnación).

### 4.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Los espectros de XPS se llevaron a cabo en los equipos del departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.3. Las figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 muestran los espectros de XPS de varias fases estudiadas en este capítulo.

La asignación de las bandas de los espectros de XPS para el Ce en CeO<sub>2</sub> se conoce bien en la literatura (Schmitz, 1993; Zhang F., 2004). Por ello, está aceptada la asignación de 10 picos (5 dobletes) al Ce localizados en el rango de entre 875 y 925 eV, 6 de dichos picos (3 y sus correspondientes dobletes) se asignan a la presencia de Ce<sup>4+</sup> y los demás a la de Ce<sup>3+</sup>. Así, los 6 picos asignados a Ce<sup>4+</sup> aparecen a energías de ligadura de 883(v), 889(v') y 898(v'') eV y sus correspondientes dobletes aparecen a 901(u), 907(u') y 917(u'') eV. Mientras que los 4 picos asociados a Ce<sup>3+</sup> aparecen a 881(v<sub>0</sub>) y 884(v') eV y sus correspondientes dobletes aparecen a 899(u<sub>0</sub>) y 903(u') eV.

A partir de la suma de las áreas de los picos correspondientes, se puede obtener un análisis cuantitativo de la cantidad de Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup> con respecto a la cantidad total (suma de Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup>) presente sobre la superficie del material. Sin embargo, la técnica de XPS produce la fotorreducción de los materiales y este hecho puede afectar a la veracidad de los resultados. En la Fig. 4.10a podemos observar los 10 picos mencionados con lo cual se puede asegurar la presencia de Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup> sobre la superficie del material CeO<sub>2</sub>, lo cual teóricamente, no debería suceder ya que formando ese compuesto todo el cerio debería ser Ce<sup>4+</sup>. Por lo tanto, y pese al cuidado que se tuvo al realizar las medidas haciendo el análisis con un período de tiempo corto, no se pudo evitar que parte del cerio se fotorredujera durante la medida. De todas formas, hay que destacar que viendo las áreas asociadas a los picos de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> la cantidad de Ce<sup>4+</sup> es mayoritaria. Por otro lado, observando la Fig. 4.10b donde se muestra el espectro de XPS del elemento O en el CeO<sub>2</sub>, se puede decir que existe sólo un tipo de oxígeno sobre la superficie del material CeO<sub>2</sub> debido a la presencia de un sólo pico (con su correspondiente doblete).

Un análisis similar se puede hacer para el resto de muestras de materiales basados en ceria y estudiadas por XPS, como son CGO05, CGO10 y CGO20. Cabría esperar que la cantidad de Ce<sup>3+</sup> se redujera con la adición de Gd en las muestras ya que dicha entrada crea vacantes de oxígeno en el material y provoca que parte del Ce<sup>4+</sup> no se reduzca a Ce<sup>3+</sup>. Sin embargo, la comparación de los diagramas de XPS del Ce de las distintas muestras

(Fig. 4.10a, 4.11a, 4.12a y 4.12b) indica que la cantidad de  $\text{Ce}^{3+}$  es similar en todas ellas (Tabla 4.2). Como información adicional, se puede decir que en todas ellas hay presencia de un sólo tipo de oxígeno y un solo tipo de gadolinio superficial ya que existe un único doblete en los diagramas correspondientes (Fig. 4.11b, 4.11c, 4.12b, 4.12c, 4.12e y 4.12f). Finalmente, se debe comentar que la técnica de XPS hay que tratarla con sumo cuidado a la hora de interpretar resultados basados en materiales con Ce.

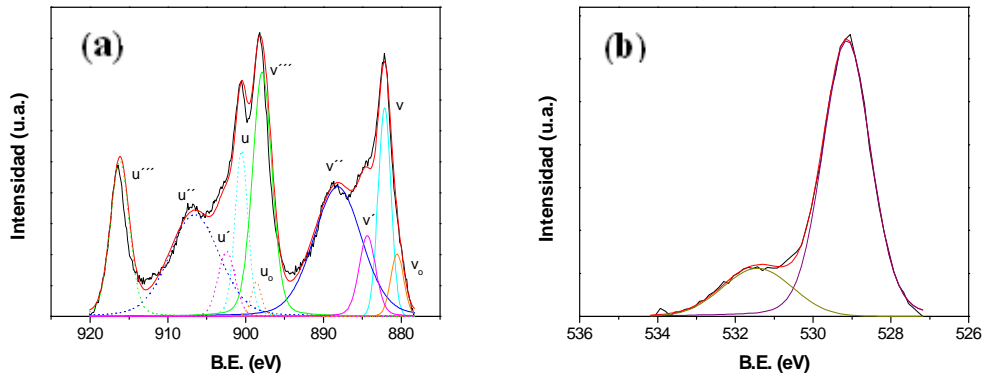


Fig. 4.10. Espectros de XPS del  $\text{CeO}_2$  (a) del elemento Ce y (b) del elemento O.

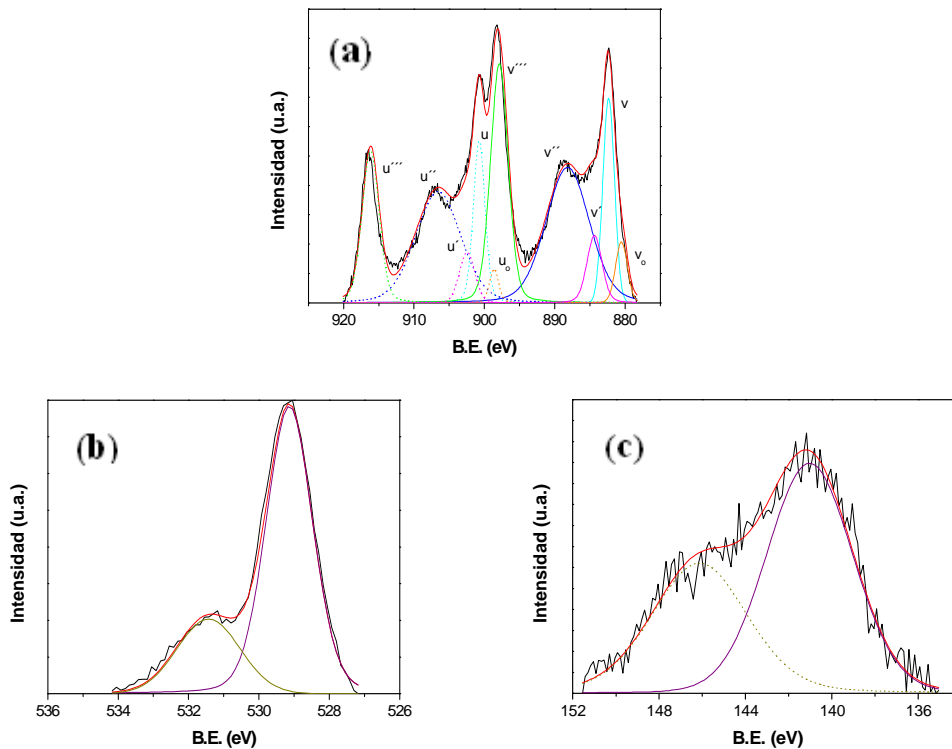
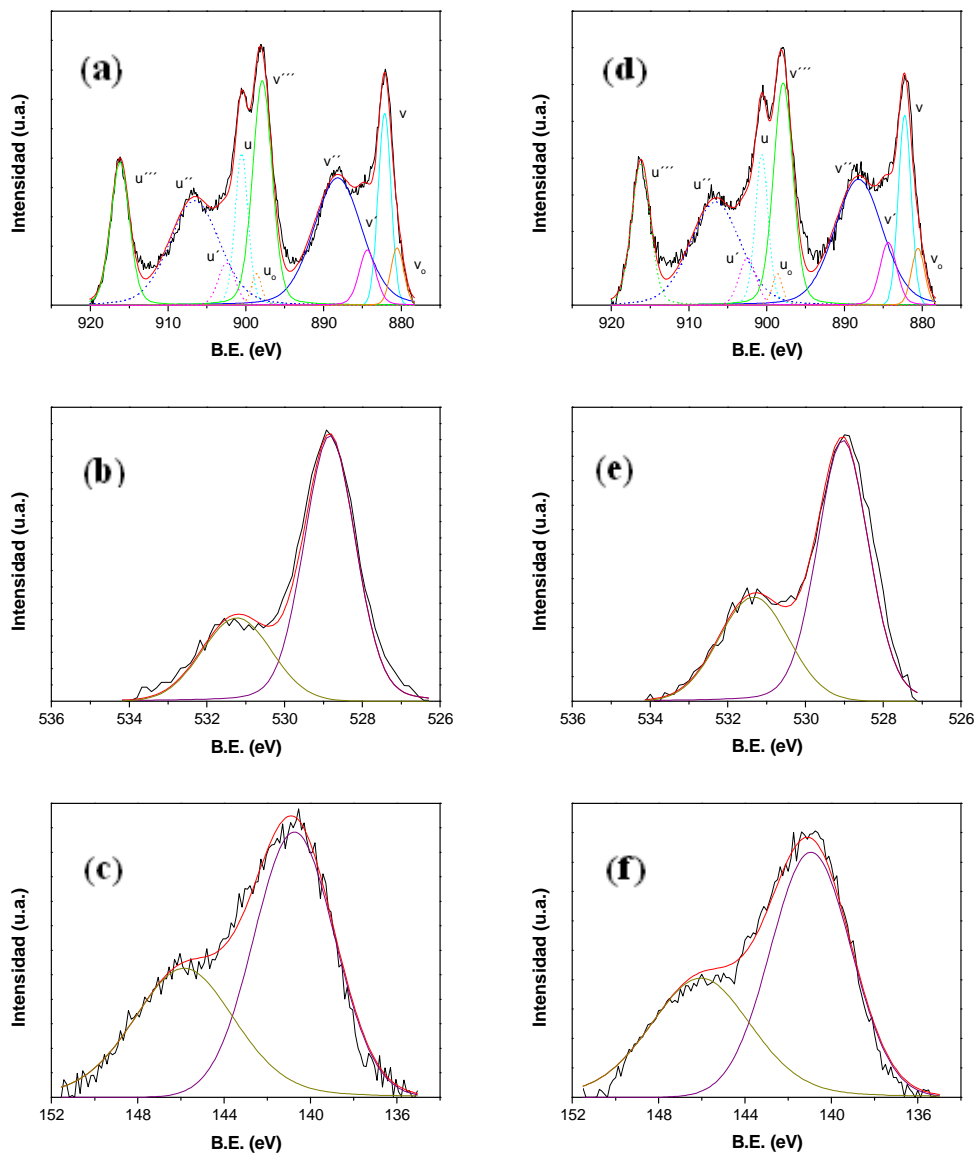


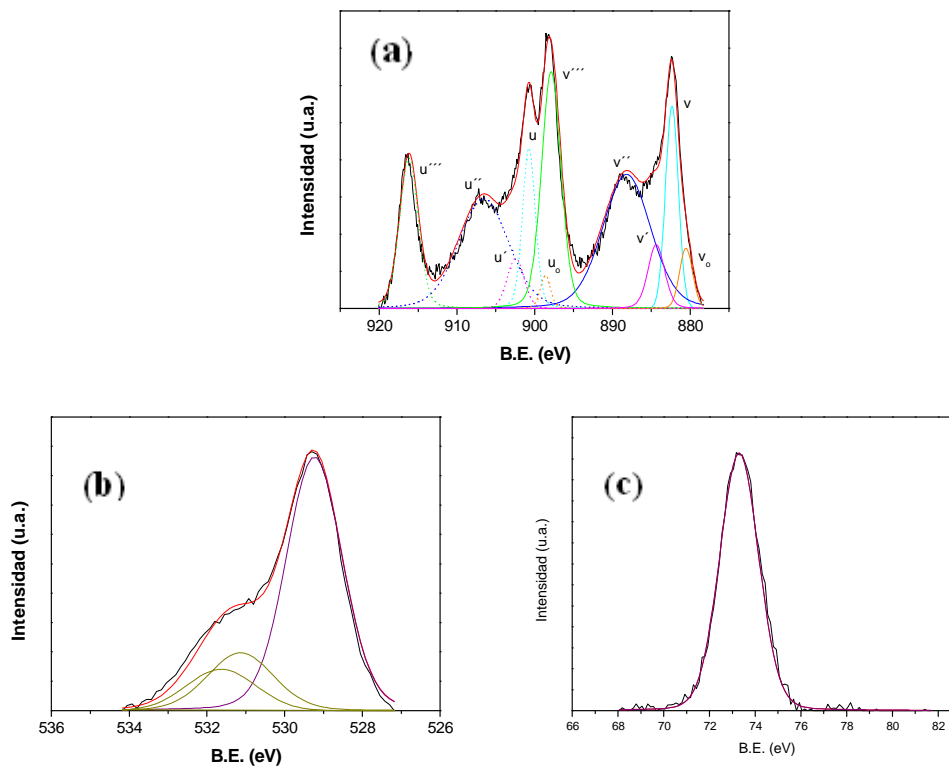
Fig. 4.11. Espectros de XPS del CGO5 de los elementos a) Ce, b) O y c) Gd.



**Fig. 4.12.** Espectros de XPS del CGO10 de los elementos a) Ce, b) O y c) Gd y Espectros de XPS del compuesto CGO20 de los elementos d) Ce, e) O y f) Gd.

| <b>Tabla 4.2.</b> Porcentaje superficial de $\text{Ce}^{3+}$ en diferentes muestras estudiadas por XPS |  |
|--|--|
| <b>Muestra</b>   | <b><math>\text{Ce}^{3+}</math> (%)</b> |
| $\text{CeO}_2$   | 13,1                                   |
| $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   | 11,1                                   |
| CGO05  | 11,3                                   |
| CGO10  | 10,5                                   |
| CGO20  | 11,4                                   |

Se puede llevar a cabo una asignación similar de los picos de XPS del sistema  $\text{CeO}_2$ -20% $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 4.13a y 4.13c) en cuanto a la coexistencia de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ . Los cambios en los espectros de XPS del elemento oxígeno 4.13b se deben a la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la superficie y las dos contribuciones del oxígeno, de la fluorita y la alúmina.



**Fig. 4.13.** Espectros de XPS de la muestra 80% $\text{CeO}_2$ -20% $\text{Al}_2\text{O}_3$  a) del elemento Ce, b) del elemento O y c) del elemento Gd.

#### 4.4. Análisis microestructural (SEM).

El análisis de las microestructuras se realizó mediante microscopía SEM utilizando un equipo de la casa Jeol modelo JSM-6300 y siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4.1.

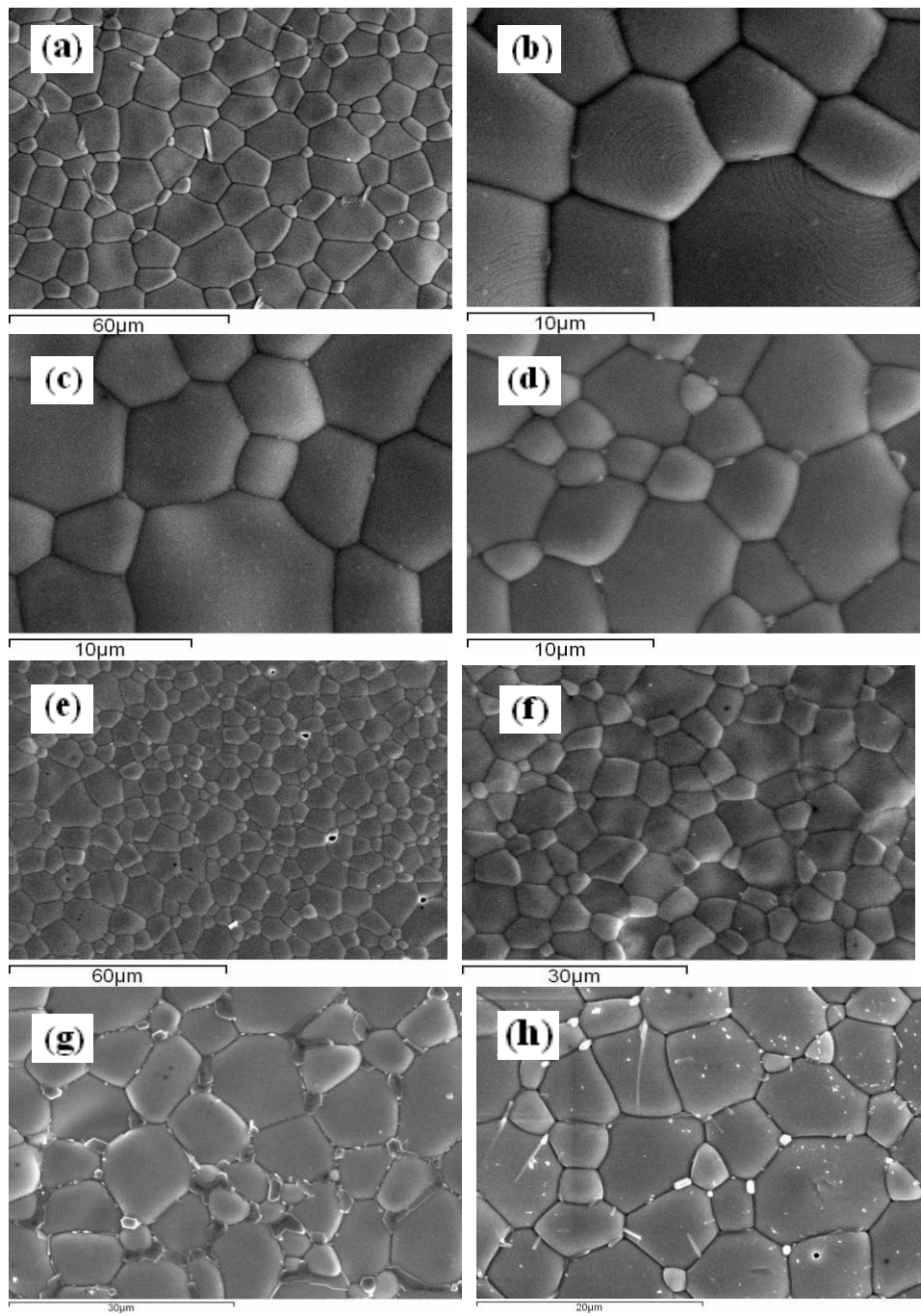
En las Fig. 4.14 y 4.15 se muestran las imágenes de SEM. Como se puede apreciar, los granos de ceria del material tratados a 1600 °C presentan tamaños entre 5-20  $\mu\text{m}$ . Los granos de material dopante se encuentran preferentemente en los bordes de los granos de ceria y su tamaño oscila entre 1 y 5  $\mu\text{m}$  (ver tabla 4.3).

Como norma general, se observa que al aumentar el contenido en gadolinio dentro de la síntesis por liofilización, el tamaño de grano de la ceria disminuye ligeramente. Por otro lado, la adición de Gd o Al por impregnación se distribuye uniformemente por el material y se queda localizada en la zona de bordes de grano.

En la Fig. 4.14 se presentan imágenes de SEM obtenidas en muestras sinterizadas a 1600 °C de CGO05, CGO10 y CGO20 (con y sin dopar con Gd). En ellas se observa una alta densificación y tamaño de grano relativamente pequeño y uniforme (entre 5 y 20 micras).

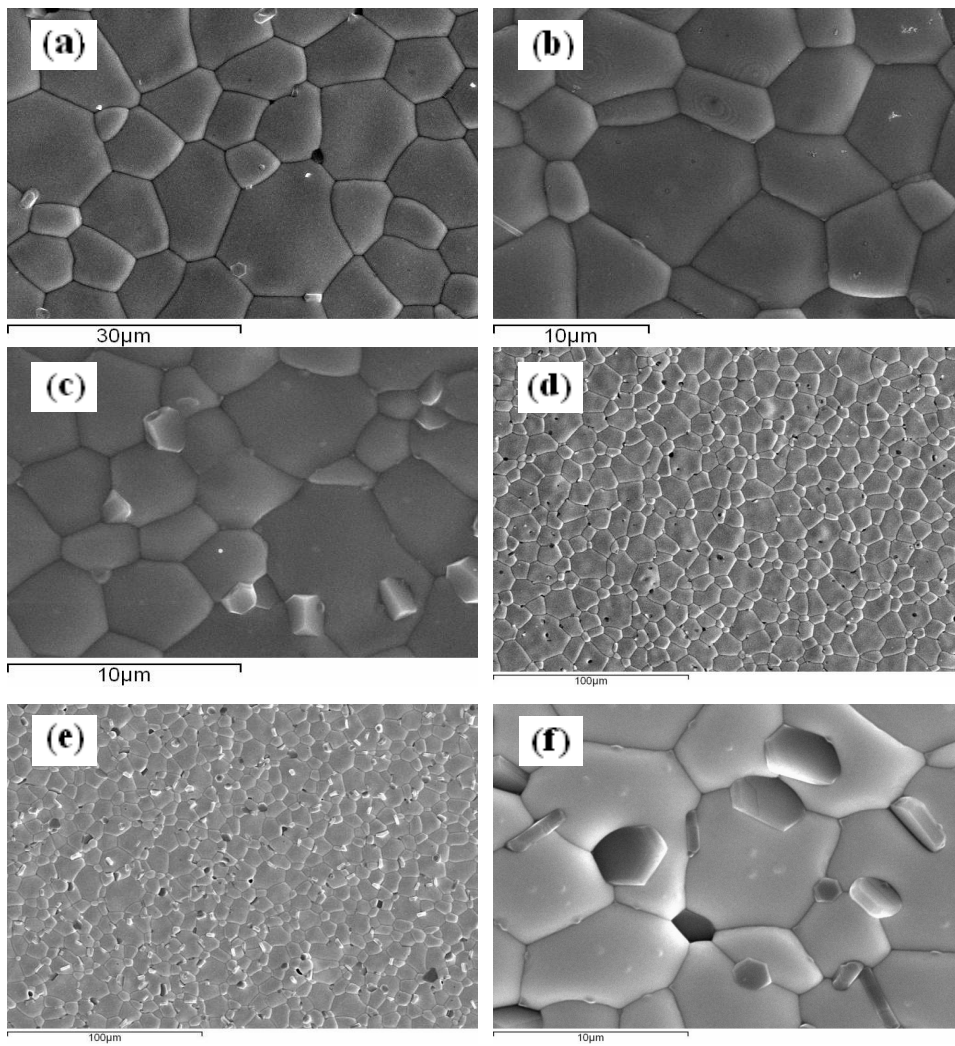
| <b>Tabla 4.3.</b> Tamaños de grano de las pastillas sinterizadas a 1600°C 4 h. |   |                |
|--|---|----------------|
| <b>Composición</b>   | <b>Tamaño de grano (media) <math>\mu\text{m}</math></b> |                |
|  | <b>CGO</b>  | <b>Dopante</b> |
| CGO05  | 12,5  | -              |
| CGO10  | 10  | -              |
| CGO20  | 10  | -              |
| CGO05-2Gd  | 12,5  | -              |
| CGO05-2Gd-c  | 12,5  | 2              |
| CGO10-2Gd  | 10  | -              |
| CGO10-2Gd-c  | 10  | 2              |
| CGO20-2Gd  | 10  | -              |
| CGO05-1Al  | 12,5  | 2              |
| CGO10-1Al  | 10  | 2              |
| CGO20-1Al  | 10  | 2              |
| CGO05-1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10  | 2              |
| CGO05-5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10  | 4              |

En la Fig. 4.15 se muestran las imágenes de SEM obtenidas en muestras sinterizadas a 1600 °C de CGO05, CGO10 y CGO20 dopadas con Al obtenidas mediante diferentes métodos de síntesis. En ellas se observa una dispersión uniforme de la fase alúmina en los bordes de los granos de la ceria tanto cuando se añade por impregnación (Fig. 4.15 a-c) como cuando se introduce en el material mediante liofilización y posteriormente segrega a altas temperaturas (Fig. 4.15 d-f). A mayor contenido en alúmina, mayor cantidad de segregación observada en todos los casos.



**Fig. 4.14.** Superficie de pastillas sinterizadas a 1600 °C, (a) CGO05 (b) CGO10 (c) CGO20 (d) CGO05-2%Gd (e) CGO10-2%Gd (f) CGO20-2%Gd (g) CGO05-2%Gd cerámico (h) CGO10-2%Gd cerámico.





**Fig. 4.15.** Superficie de pastillas sinterizadas a 1600 °C, (a) CGO05-1%Al (b) CGO10-1%Al (c) CGO20-1%Al (d) CGO05-1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e-f) CGO05-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.5. Procesado de muestras.

Para analizar las propiedades eléctricas de los materiales con y sin aditivos metálicos por impregnación se prepararon pastillas de 10 mm de diámetro y alrededor de 1 mm de espesor, aplicando un prensado uniaxial de 0.2 Tn (sección 2.3). Las muestras fueron sinterizadas a 1600 °C durante 4 horas, para obtener pastillas altamente densificadas. Las medidas de densidad de los compuestos fueron calculadas por el método geométrico, es decir, a partir de sus valores de volumen y masa. Estos valores se compararon con los de la densidad teórica (ej. 7.2 g/cm<sup>3</sup> para CGO01) tomados de la base de datos ICSD.

Al objeto de analizar la microestructura de las muestras, las pastillas sinterizadas para tal fin se sometieron a un tratamiento previo de limpieza (ver sección 2.4.1). Se utilizó este método ya que cuando se usa el alternativo, puliendo la muestra a espejo antes del revelado térmico, las imágenes presentaban mucha suciedad superficial.

#### Procesado de muestras para medidas de impedancia.

Para la caracterización eléctrica, las pastillas se sinterizaron a alta temperatura y se alcanzaron densidades relativas superiores al 90% como se puede ver en la tabla 4.4. El tratamiento que se le ha realizado después del sinterizado y antes del inicio de las medidas eléctricas es el habitual (sección 3.4): lijado superficial, pintado con Pt por ambas caras y calentamiento a 900 °C durante 30 minutos para eliminar los disolventes orgánicos de la pintura de Pt y para fijar dicho platino sobre la superficie de la muestra.

| Muestra | Densidad relativa (%) |        |
|---------|-----------------------|--------|
|         | Media                 | Máxima |
| CGO05   | 97                    | 99     |
| CGO10   | 94                    | 97     |
| CGO20   | 91                    | 95     |

#### 4.6. Caracterización eléctrica.

En las Fig. 4.16 y 4.17 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos de las medidas de impedancia tanto en condiciones oxidantes (aire) como en condiciones reductoras (5%H<sub>2</sub>/Ar) a diferentes temperaturas para dos de las composiciones estudiadas de CGO10 con y sin impregnación.

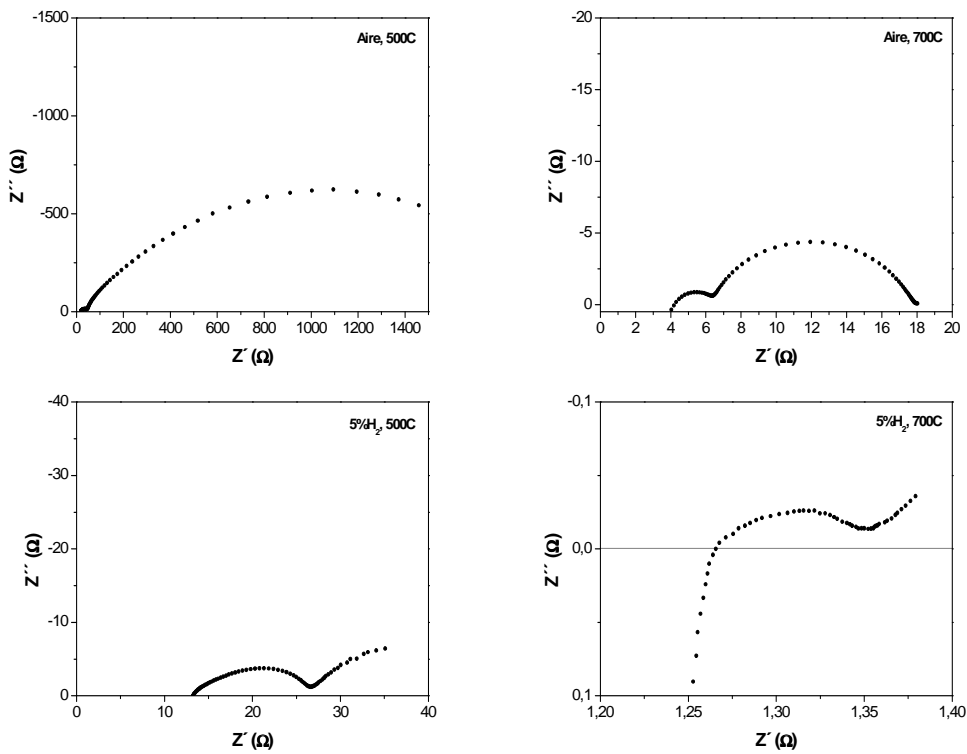


Fig. 4.16. Diagramas Nyquist de CGO10 a 500 °C y 700 °C en Aire y en 5% $H_2$ /Ar.

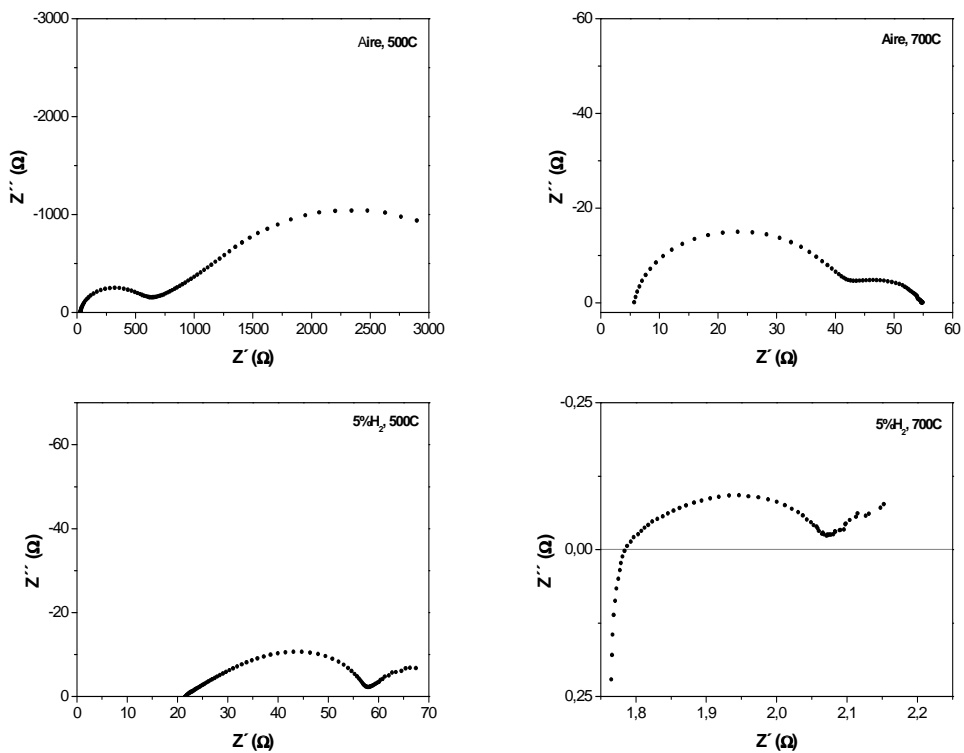
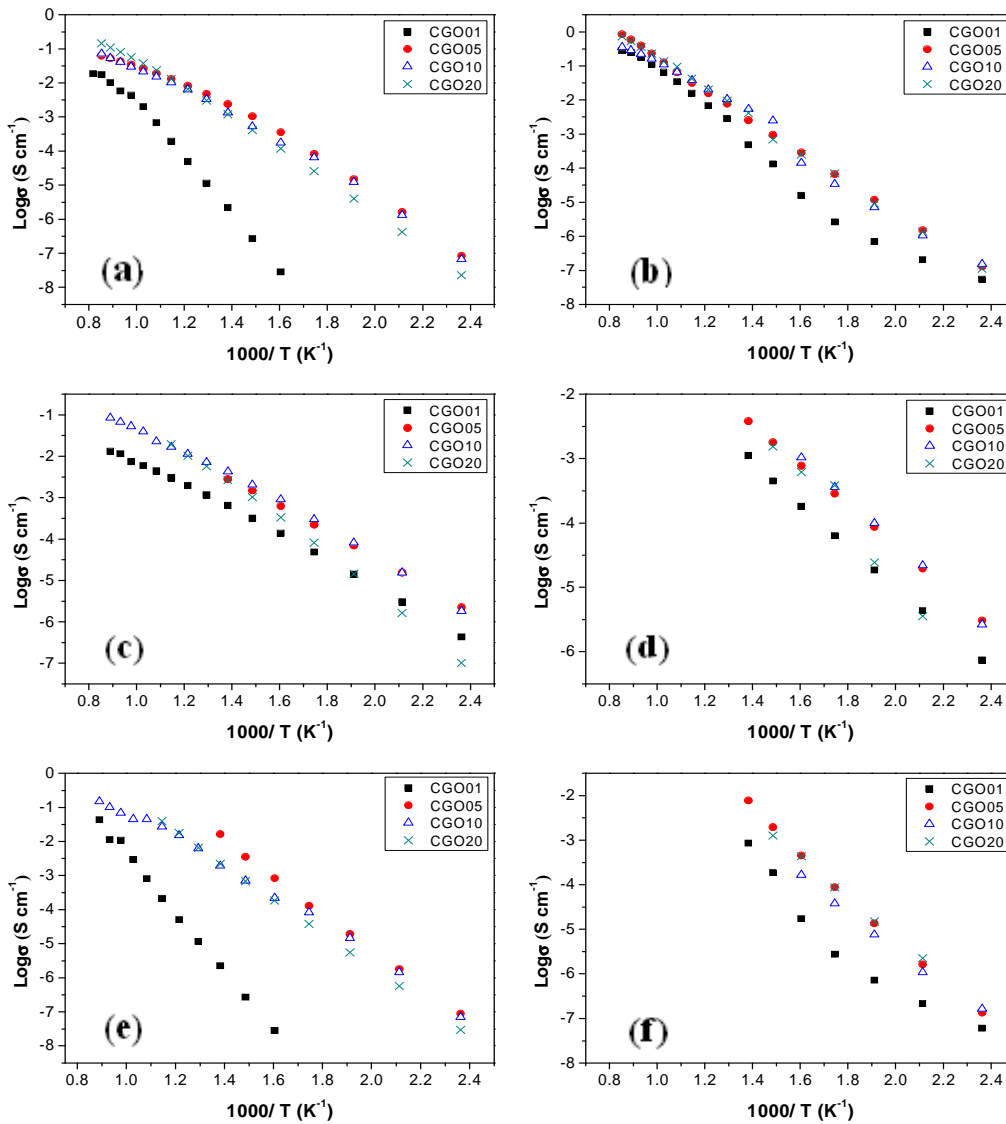
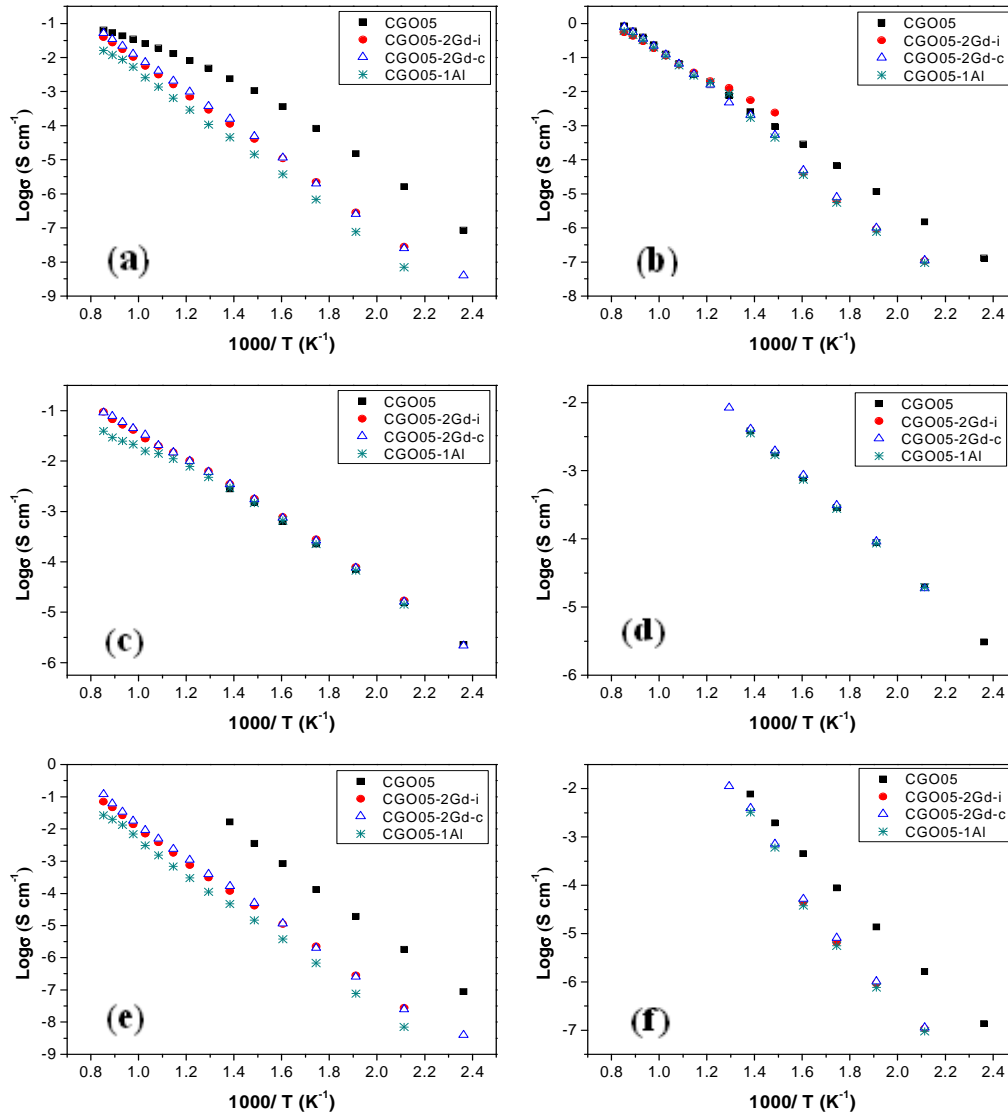


Fig. 4.17. Diagramas Nyquist de CGO10-2%Gd a 500 °C y 700 °C en Aire y en 5% $H_2$ /Ar.

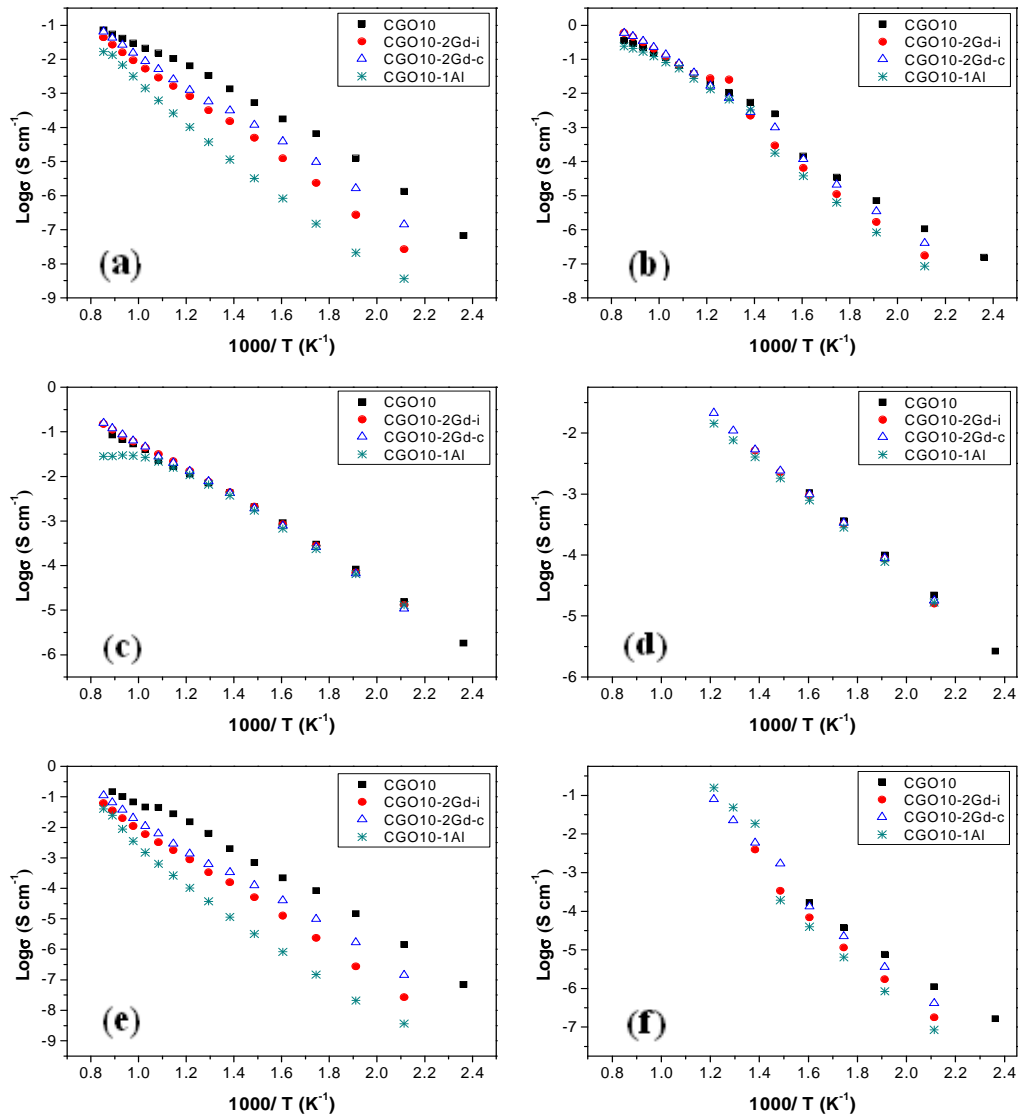
Las Fig. 4.18-4.21 muestran los gráficos de Arrhenius de las muestras  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  tanto en condiciones oxidantes como reductoras para  $x=0.01, 0.05, 0.1$  y  $0.2$  con y sin adición de dopantes por impregnación.



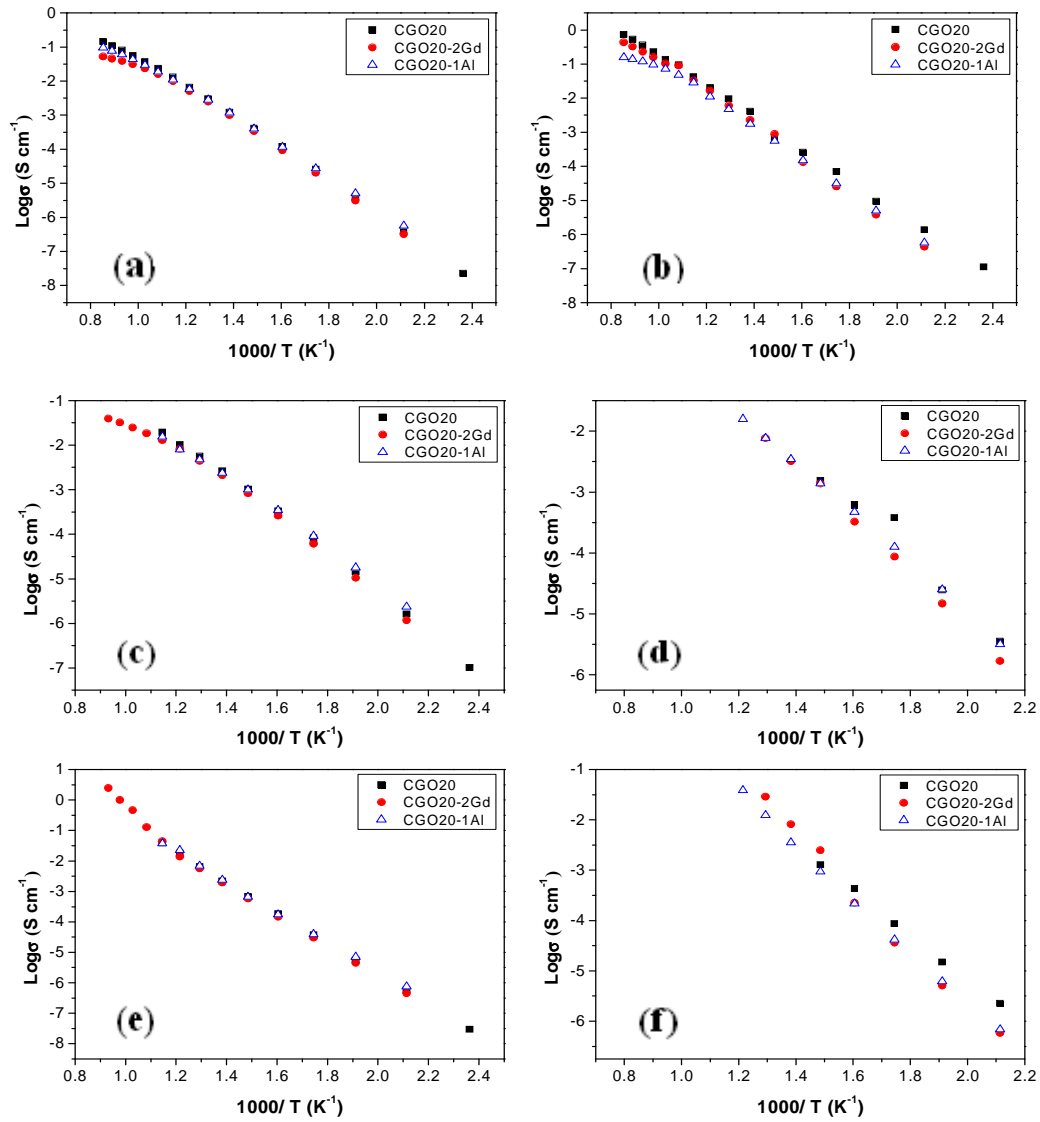
**Fig. 4.18.** Conductividades de las muestras CGOx (a) total en aire, (b) total en 5% $H_2$ , (c) interior de grano en aire, (d) interior de grano en 5% $H_2$ , (e) borde de grano en aire y (f) borde de grano en 5% $H_2$ .



**Fig. 4.19.** Conductividades de las muestras CGO05-impregnaciones (a) total en aire, (b) total en 5% $\text{H}_2$ , (c) interior de grano en aire, (d) interior de grano en 5% $\text{H}_2$ , (e) borde de grano en aire y (f) borde de grano en 5% $\text{H}_2$ .



**Fig. 4.20.** Conductividades de las muestras CGO10-impregnaciones (a) total en aire, (b) total en 5% $\text{H}_2$ , (c) interior de grano en aire, (d) interior de grano en 5% $\text{H}_2$ , (e) borde de grano en aire y (f) borde de grano en 5% $\text{H}_2$ .



**Fig. 4.21.** Conductividades de las muestras CGO20-impregnaciones (a) total en aire, (b) total en 5% $\text{H}_2$ , (c) interior de grano en aire, (d) interior de grano en 5% $\text{H}_2$ , (e) borde de grano en aire y (f) borde de grano en 5% $\text{H}_2$ .

A partir del estudio de la Fig. 4.18a-f, que muestran los gráficos de Arrhenius para las muestras  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0.01, 0.05, 0.10$  y  $0.20$ ), podemos deducir que la conductividad total en aire de la muestra CGO20 es muy similar a la de CGO10 (en un amplio rango de temperaturas) y que ambas son ligeramente mayores que la de CGO05. Además, se observa que todas ellas tienen conductividades totales de un orden de magnitud mayor que la fase CGO01 a altas temperaturas y de tres órdenes de magnitud a temperaturas intermedias. Se corrobora, por tanto, que la adición de Gd en cantidades intermedias mejora bastante la conductividad de  $CeO_2$  y que una adición de 1% de Gd es insuficiente para tal fin. Resultados similares a los presentados aquí se encontraron en la literatura (Waldhausl, 2012).

Asimismo, la conductividad total en condiciones reductoras (5% $H_2$ ) presenta un comportamiento similar al descrito para condiciones oxidantes. Sin embargo, debe destacarse que para todas las muestras, la conductividad total en 5% $H_2$  es al menos un orden de magnitud superior a las conductividades obtenidas en condiciones oxidantes, siendo este aumento más significativo a temperaturas intermedias o bajas y para contenidos en Gd más bajos. Esto probablemente se debe a que el contenido en catión aliovalente ( $Gd^{3+}$ ) no inhibe la reducción del par  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , hecho que sí ocurre para concentraciones mayores de  $Ln^{3+}$ .

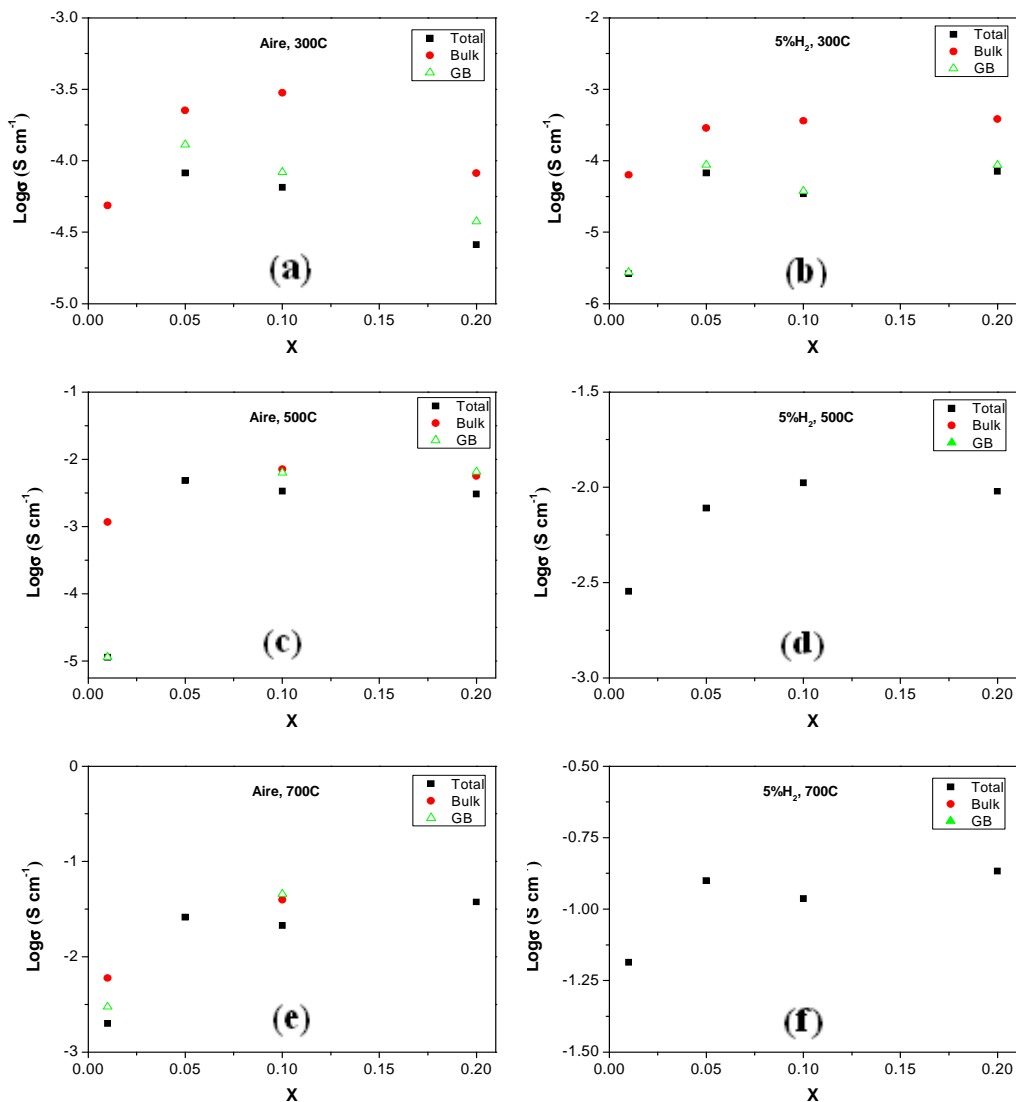
Los valores de Energía de activación asignados a la conductividad total son similares entre sí para todas las muestras, tanto en aire como en 5% $H_2$  exceptuando la muestra CGO01 a bajas temperaturas, la cual presenta una energía de activación mayor a las demás.

Por otro lado, la adición de 2% de Gd por impregnación a las muestras CGO05 y CGO10 produce la disminución de la conductividad total, tanto en aire como en 5% $H_2$  con respecto a las fases sin impregnar (Fig. 4.19-21). Sin embargo, este hecho no se refleja en la conductividad de la muestra CGO20 ya que la adición de 2% de Gd por impregnación no parece modificar los valores de conductividad total ni en aire ni en 5% $H_2$ . En el caso de las muestras CGO05 y CGO10, la caracterización se realizó para dos muestras sintetizadas de forma diferente con el fin de comparar la influencia del tipo de síntesis en las propiedades eléctricas. Adición de un 2% de Gd mediante impregnación o método cerámico. Según los resultados analizados, las conductividades son similares para



ambos casos, con lo cual el método de adición/síntesis en este caso no parece influir en los resultados de conductividad total, ni en aire, ni en 5% $H_2$ .

Al observar los resultados para las muestras con adición de un 1% de Al por impregnación, se observa para las muestras CGO05 y CGO10 una disminución de la conductividad total, tanto en aire como en 5% $H_2$  en dos órdenes de magnitud, teniendo por tanto un efecto más negativo que la adición de Gd (Fig. 4.19-21). Al igual que en el caso del dopado con Gd, en la conductividad de la muestra CGO20 con adición de 1% de Al por impregnación no existe apenas variación con respecto a la fase sin dopar.

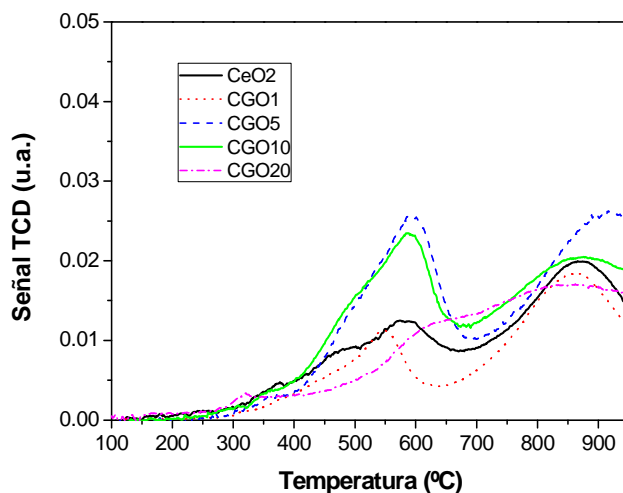


**Fig. 4.22.** Conductividades de las muestras CGOx en función de la cantidad de Gd: (a) 300 °C en aire, (b) 300 °C en 5% $H_2$ , (c) 500 °C en aire, (d) 500 °C en 5% $H_2$ , (e) 700 °C en aire y (f) 700 °C en 5% $H_2$ .

En la Fig. 4.22a-f se puede observar la variación de las conductividades total, de grano y de borde de grano, tanto en condiciones oxidantes como reductoras, en función del contenido en Gd para varias temperaturas fijas (300, 500 y 700 °C). En ellas se observa claramente como la conductividad bulk de las muestras CGOx aumenta al aumentar el contenido en Gd hasta adquirir un máximo cuando el contenido en Gd es de un 10%mol, y luego disminuyen ligeramente para la muestra 20%Gd. Este comportamiento mencionado es más evidente en las medidas realizadas en condiciones oxidantes que en las reductoras.

#### 4.7. Caracterización catalítica.

En el gráfico de TPR-H<sub>2</sub> (Fig. 4.23) se puede observar claramente que para los cinco materiales basados en Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> estudiados existen 2 procesos de reducción definidos. Estos procesos suelen asignarse a los 2 picos observables y que corresponden a la reducción del Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> de las partículas de la superficie del material (proceso centrado en los 575 °C) y a la reducción del Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> másico que tiene lugar en el interior del material (proceso centrado alrededor de los 875 °C) (Rao, 2003; Wandekar, 2006; Hari Prasad, 2008; Fuentes, 2009) como ya se ha comentado en apartados anteriores.

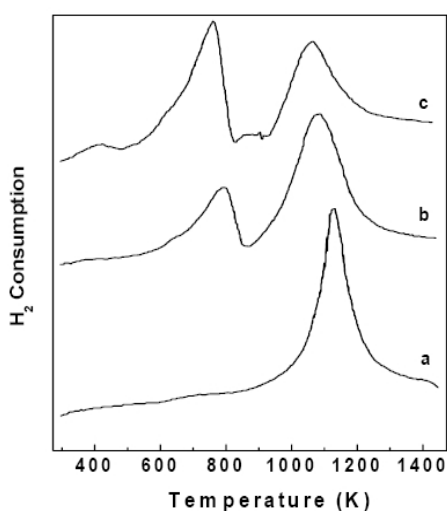


**Fig. 4.23.** TPR-H<sub>2</sub> de materiales basados en Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>.

A la vista de los resultados, se podría decir que la introducción de Gd da lugar a que las reducciones (Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> superficial y másica) ocurran en un menor rango de temperatura. Por un lado, la reducción superficial ocurre a mayor temperatura a medida

que aumentamos el contenido en Gd, y por otro, la reducción másica ocurre a menor temperatura tendiendo a unir ambos procesos. Al alcanzar un valor del 20% molar de Gd (CGO20) se empieza a mostrar un proceso de reducción solapado en lugar de los dos picos separados. Este hecho podría relacionarse con una mayor movilidad de las especies de oxígeno presentes en el seno del material al aumentar la concentración de Gd, además de con pequeñas diferencias en área específica o tamaño de partícula. En este sentido, R. Rao *et al.* (Rao, 2003) estudiaron la variación de los procesos de reducción de materiales CGO y observaron que los picos de los procesos de reducción se separaban al aumentar el área específica de las muestras (Fig. 4.24).

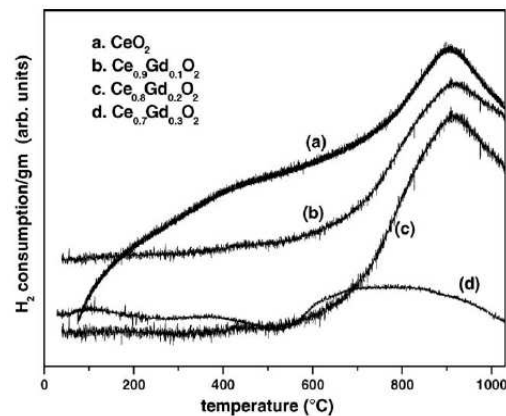
Asimismo, también se observa que al aumentar el contenido en Gd el consumo de  $H_2$  se iguala entre el proceso superficial y el másico (bulk) de la reducción de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ . Las muestras CGO05 y CGO10 presentan mayor reducibilidad superficial. Para las muestras estudiadas, cuando el contenido en Gd aumenta hasta llegar a un 5-10% molar de Gd, el consumo de  $H_2$  va aumentando y luego disminuye ligeramente para la muestra con 20% molar de Gd. Este comportamiento coincide con el comportamiento observado en la conductividad de estos materiales.



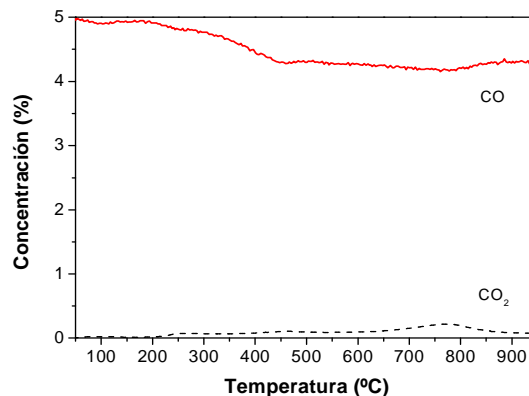
**Fig. 4.24.** TPR- $H_2$  de  $CeO_2$  con diferente área específica a)  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , b)  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  y c)  $130 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Si comparamos nuestros resultados con los descritos en la literatura (Wandekar, 2006) se observa, en general, que son similares entre sí salvo algunas pequeñas diferencias que se deben tener en cuenta. Así, en la Fig. 4.25 se pueden ver los procesos de consumo de  $H_2$  para las muestras CGO con diferentes cantidades de Gd de estos

autores. En ella, vemos que el proceso de reducción  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  másico es similar al obtenido en nuestro caso en cuanto a consumo relativo de  $\text{H}_2$ , posición (ocurren a una temperatura ligeramente superior) y forma de los picos. Sin embargo, se observa cierta diferencia en los procesos de reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  superficial ya que en sus TPR este proceso es casi inexistente. La explicación de esta diferencia en los resultados puede deberse al método de síntesis utilizado y las características de las partículas obtenidas ya que Wandekar *et al.* (Wandekar, 2006) utilizaron el método cerámico, que produce materiales con mayores tamaño de grano, menor capacidad de dispersión y menor superficie específica que los materiales preparados por métodos de precursor como la liofilización. En nuestros materiales no se observa la tendencia que se observa en la Fig. 4.25 (Wandekar, 2006) en la cual se aprecia que al aumentar el contenido en Gd, el proceso de reducción másico de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  se ve disminuido. En nuestro caso, el comportamiento es casi opuesto, al aportar Gd aumenta el proceso de reducción másico.



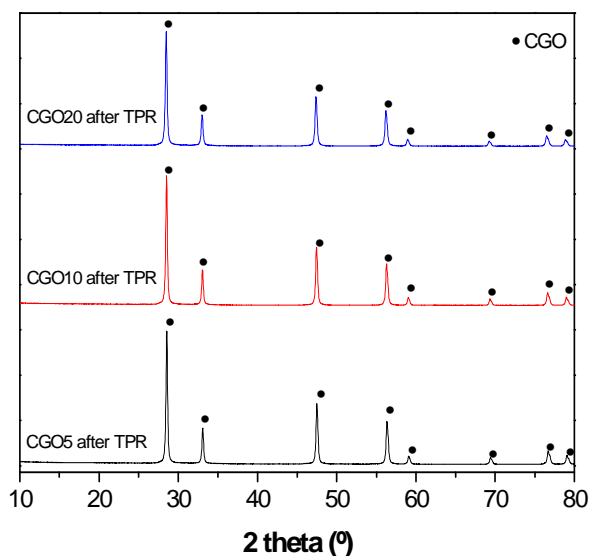
**Fig. 4.25.** TPR- $\text{H}_2$  de materiales basados en  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ . Sintetizado por método cerámico.



**Fig. 4.26.** TPR-CO de materiales basados en CGO01.

Si comparamos estos resultados de reducciones con  $H_2$  con las reducciones con CO como agente reductor (Fig. 4.26), podemos ver que, aunque el proceso de reducción es el mismo, las temperaturas a las que tienen lugar los procesos son diferentes, produciéndose la reducción a menores temperaturas para TPR-CO que para TPR- $H_2$ . La reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  de las partículas de la superficie del material ocurre alrededor de  $475\text{ }^\circ\text{C}$  y la reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  másico a unos  $775\text{ }^\circ\text{C}$  para TPR-CO. Por lo tanto, la reacción de reducción de CO ocurre a una temperatura alrededor de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por debajo de aquella de la reducción con  $H_2$ , dato que puede ser interesante para elegir materiales y procesos adecuados en función del gas reductor presente (por ejemplo, para conocer la selectividad en CO-PROX). Estos efectos se deben a la diferencia entre las interacciones soporte-gas reductor existentes en el material.

En la Fig. 4.27 se analiza, mediante DRX, la estabilidad de los distintos materiales basados en CGOx tras la realización de los TPR. No se detectan cambios estructurales ni aparición de impurezas o fases secundarias en ninguna de las fases dopadas estudiadas, con lo cual se puede decir que el material presenta cierta estabilidad al variar  $pO_2$ .



**Fig. 4.27.** Espectros de DRX de las muestras  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.1$  y  $0.2$ ) tras los TPR.

La adición de dopantes a la fase CGO varía ligeramente el comportamiento reductor de las muestras tal y como se explica a continuación. La introducción de Gd por impregnación reduce las distancias entre las temperaturas a las que ocurren las

reducciones superficial y bulk de la  $Ce^{4+}$  tal y como puede observarse en la Fig. 4.28. La reducción superficial ocurre a mayor temperatura (unos 25 °C más) y la del bulk a menor (unos 50 °C menos) con lo cual se produce un solapamiento parcial de los dos procesos. En cuanto al consumo de  $H_2$ , se puede observar que un aporte del 2% de Gd por impregnación cuando hay un 5% ya presente dentro de la estructura, no modifica sustancialmente la reducibilidad de la muestra en cuanto a la actividad catalítica. De igual manera, un efecto similar a éste se observa cuando se dopa con 1% de Al. En cambio, la adición de 2% de Zn modifica las propiedades de CGO05 de manera diferente ya que produce una disminución de las temperaturas a las cuales se producen, tanto el proceso de reducción de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  superficial como el másico (en torno a 50 °C cada proceso), lo cual es indicativo de que se mejoran las propiedades redox.

Un comportamiento similar al descrito para la fase CGO05 puede observarse también para las muestras CGO10 impregnadas con 2%Gd, 1%Al y 2%Zn (Fig. 4.29). En este caso, el solapamiento de los procesos de reducción para las muestras dopadas con 2%Gd y 1%Al es mayor que el observado para la muestra CGO05. En este caso, se suma el efecto debido al dopado con Gd (o con Al) al efecto producido por la mayor cantidad de Gd en la estructura y que produce el solapamiento de los procesos de reducción tal y como se ha explicado en apartados anteriores.

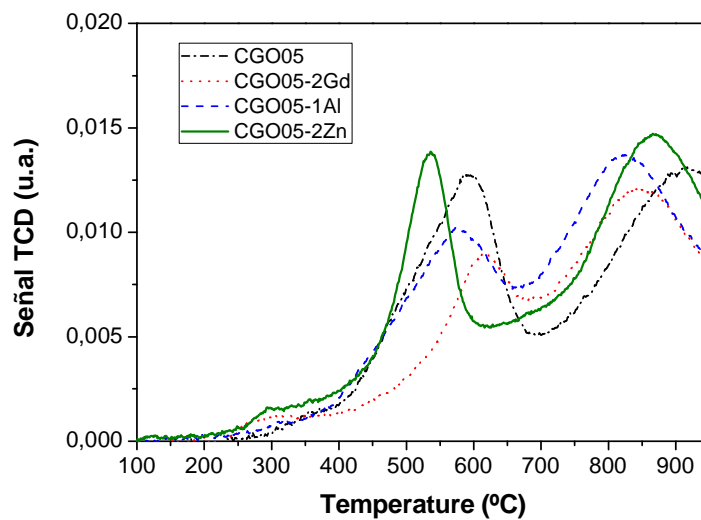


Fig. 4.28. TPR- $H_2$  de materiales basados en CGO05 con diferentes impregnaciones.

En cambio, para la muestra CGO20 (Fig. 4.30) se puede observar un comportamiento ligeramente diferente al mostrado por CGO05 y CGO10. En este caso, la adición de Gd, Al o Zn favorece el proceso de la reducción superficial de la ceria tal y como se deduce del aumento en el área del primer pico. Además, sigue siendo claro el efecto de solapamiento de los procesos de reducción debido a la presencia de mayor cantidad de Gd en la fase.

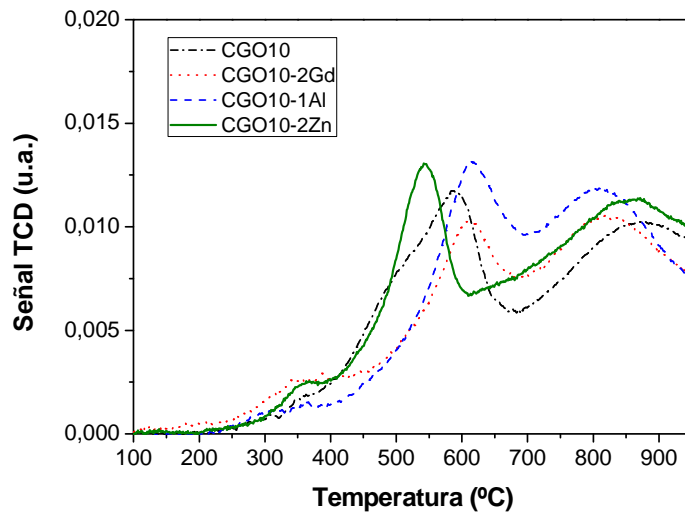


Fig. 4.29. TPR-H<sub>2</sub> de materiales basados en CGO10 con diferentes impregnaciones.

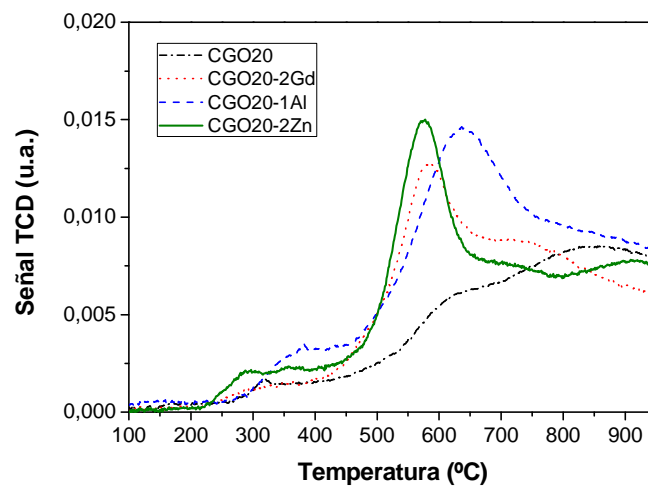


Fig. 4.30. TPR-H<sub>2</sub> de materiales basados en CGO20 con diferentes impregnaciones.

Como conclusión se debe mencionar que se lograron obtener los materiales CGO<sub>x</sub> (fase fluorita) en forma de polvos nanométricos mediante el método de liofilización y tras calcinar a temperaturas tan bajas como 400 °C durante 2 horas. Estas condiciones de síntesis favorecen las propiedades redox de los materiales basados en ceria. Además, la impregnación de estos materiales con metales como Gd, Al o Zn no modificaron sustancialmente la estructura de los mismos y se observó mediante TPR que afectan ligeramente el comportamiento reductor de los materiales basados en CGO modificando la ubicación y la extensión de los procesos de reducción. Los TPR-H<sub>2</sub> muestran dos procesos de reducción los cuales se atribuyen de la siguiente manera. Por un lado, el primer proceso situado alrededor de 550 °C, se asigna a la reducción del Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> localizado en la superficie del material. Por otro lado, el segundo proceso de reducción se asigna a la reducción másica del material.



## *CAPÍTULO 5*

### *Materiales de ánodo basados en CGO*

## 5. MATERIALES DE ÁNODO BASADOS EN CGO.

Los materiales de ánodo de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) deben cumplir una serie de requisitos entre los que destacan una buena actividad electrocatalítica para oxidar los combustibles, buena conductividad eléctrica, un adecuado coeficiente de expansión térmica y compatibilidad química con el resto de componentes de la pila (Minh, 1995; Gorte, 2009; Paz-Fiuza, 2010; Ding, 2012). Como se ha comentado con anterioridad, para aplicaciones de temperatura baja o intermedia, la CGO muestra mayor conductividad iónica que la YSZ y, por ello, se está potenciando el uso de electrodos que presentan CGO en sus composiciones para disminuir incompatibilidades térmicas y químicas entre los materiales de la pila. Cuando se trata la ceria a altas temperaturas bajo atmósfera reductora ocurre una eliminación parcial del oxígeno del material hacia el medio que lo rodea. Este hecho produce una fase no estequiométrica que permanece con la misma estructura fluorita que la  $\text{CeO}_2$  inicial y luego, cuando se somete a una atmósfera de oxígeno, es capaz de volver a su estado inicial gracias al llenado rápido y completo de cada vacante de oxígeno (Rao, 2003; Huang, 2005).

Los cermets CGO-Ni y CGO-Cu han ganado importancia como materiales apropiados para ánodo de IT-SOFCs (Chourashiya, 2011; Chavan, 2012). En estos composites, tanto el Ni como el Cu actúan como catalizador para la oxidación de los combustibles y aportan conductividad electrónica, mientras que la CGO actúa como soporte para el metal (Ni, Cu o mezcla de ambos) y evita que las partículas se aglomeren bajo condiciones de operación. Al mismo tiempo, el cermet CGO-M (M=Ni, Cu) amplía la extensión del límite de la triple fase (TPB) (Gil, 2007). Las reacciones electroquímicas para la oxidación del hidrógeno están directamente relacionadas con el área de la TPB y se pueden obtener grandes áreas a partir de granos finos y homogéneos. Esto significa que la actuación del ánodo depende de su microestructura y ésta depende en gran medida del método de síntesis utilizado en la obtención del material (Bieberle, 2001; Okawa, 2005).

El objetivo de este capítulo es analizar las propiedades estructurales y redox por medio de las técnicas de DRX, TPR, TPD y TPO de los cermets CGO-NiO y CGO-CuO, con altos (18 mol%) y bajos (1mol%) contenidos en Gd, obtenidos por dos métodos de síntesis diferentes (liofilización-impregnación y método de combustión con urea) para determinar su potencialidad como ánodo en SOFCs.

## 5.1. Síntesis y caracterización de CGO01-MO (M=Cu, Ni).

### 5.1.1. Síntesis por liofilización.

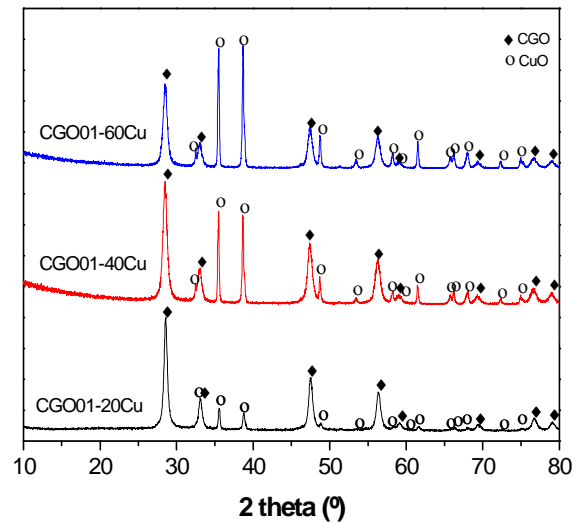
Partiendo del material base CGO01, cuya síntesis y caracterización fue descrita en el capítulo 3, y mediante impregnación con nitratos de sales metálicas (sección 2.3.2), se prepararon diferentes materiales para su posible aplicación como ánodos en SOFCs. Para ello, se le añade una solución etanólica de sales metálicas (en nuestro caso nitratos de cobre o níquel) a la fase base de CGO01, se mezclan en un mortero de ágata formándose una pasta y se elimina por evaporación el etanol en estufa. Posteriormente, se calcina el polvo seco a 650 °C durante 1 hora para descomponer los nitratos y eliminar cualquier tipo de residuo. Los materiales preparados y su notación se encuentran en la Tabla 5.1.

| <b>Tabla 5.1.</b> Composiciones nominales de los cermets basados en CeO <sub>2</sub> preparados por liofilización e impregnación. Calcinados a 650°C durante 1h. |            |
|--|------------|
| COMPUESTO (% en peso)  | Notación   |
| 80%Ce <sub>0,99</sub> Gd <sub>0,01</sub> O <sub>2-δ</sub> - 20%Cu  | CGO01-20Cu |
| 60%Ce <sub>0,99</sub> Gd <sub>0,01</sub> O <sub>2-δ</sub> - 40%Cu  | CGO01-40Cu |
| 40%Ce <sub>0,99</sub> Gd <sub>0,01</sub> O <sub>2-δ</sub> - 60%Cu  | CGO01-60Cu |
| 80%Ce <sub>0,99</sub> Gd <sub>0,01</sub> O <sub>2-δ</sub> - 20%Ni  | CGO01-20Ni |
| 60%Ce <sub>0,99</sub> Gd <sub>0,01</sub> O <sub>2-δ</sub> - 40%Ni  | CGO01-40Ni |
| 40%Ce <sub>0,99</sub> Gd <sub>0,01</sub> O <sub>2-δ</sub> - 60%Ni  | CGO01-60Ni |

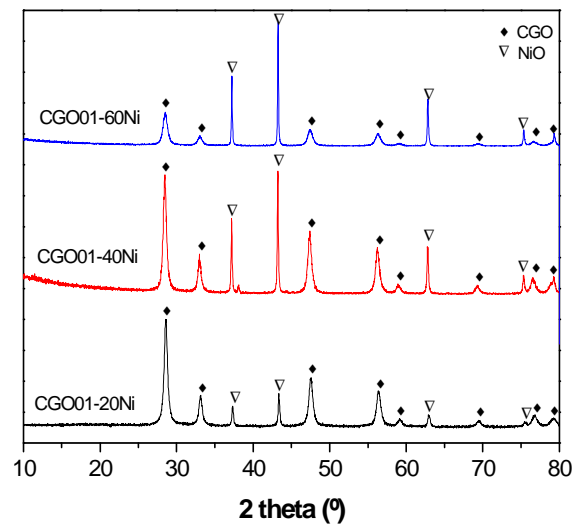
### 5.1.2. Análisis estructural (DRX).

En la Fig. 5.1 se representan los difractogramas del sistema CGO01-Cu con diferentes proporciones de cobre, 80-20, 60-40 y 40-60. Se observan dos fases diferenciadas, las correspondientes a CGO01 y a CuO, lo que significa que el Cu no se incorpora a la estructura de la fluorita, es decir, las partículas metálicas no forman parte de la estructura del CGO, sino que éstas se encuentran dispersas en la superficie del material. Un comportamiento similar se puede ver para las muestras dopadas con Ni (Fig. 5.2), en este caso las dos fases observadas son CGO01 y NiO, no existiendo en ninguno de los cermets impurezas o fases secundarias. Asimismo, en ambos casos (Fig. 5.1 y 5.2) se comprueba que la intensidad de los picos de Bragg correspondientes al óxido metálico

(CuO o NiO) crece al aumentar el contenido en dopante metálico tal y como era de esperar.



**Fig. 5.1.** Difractogramas de Rayos X de los materiales de ánodo SOFC basados CGO01 sintetizados por liofilización e impregnados con nitrato de cobre.



**Fig. 5.2.** Difractogramas de Rayos X de los materiales de ánodo SOFC basados en CGO01 sintetizados por liofilización e impregnados con nitrato de níquel.

### 5.1.3. Análisis microestructural (SEM).

En la Fig. 5.3 se muestran micrografías de SEM de una de las composiciones estudiadas (CGO01-40Ni) antes (Fig. 5.3a) y después (Fig. 5.3b) de someterse a tratamientos consecutivos de reducción, desorción y oxidación de temperatura programada (las muestras con 20 y 60% Ni presentaban un comportamiento similar). Como se puede observar, el polvo del cermet es uniforme y se encuentra, en ambos casos, formando aglomerados. Además, no se aprecian cambios importantes en la morfología después del tratamiento de TPR-TPD-TPO lo cual indica la buena estabilidad del material, hecho que se confirma más adelante mediante DRX (Fig. 5.20).

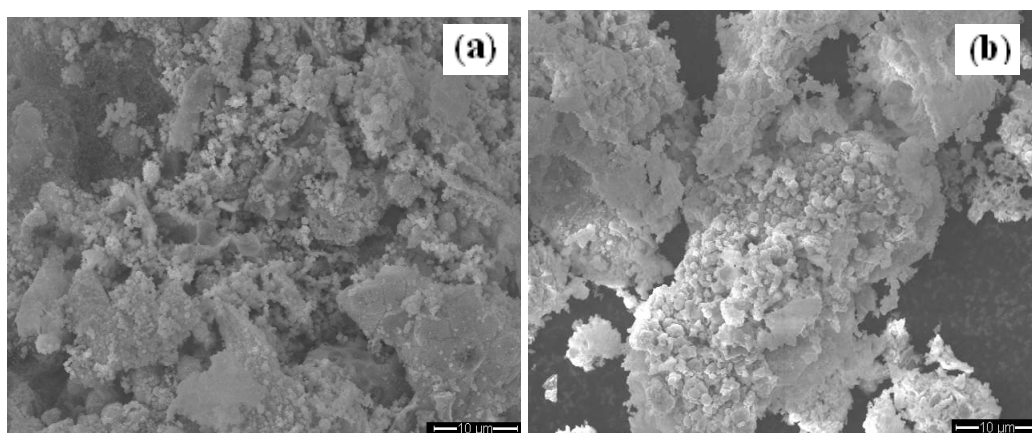


Fig. 5.3. Microestructura de fase CGO01-40Ni en polvo a) antes y b) después de TPR-TPD-TPO.

### 5.1.4. Caracterización catalítica.

#### 5.1.4.1. Caracterización REDOX de los cermets CGO01-Cu.

En la Fig. 5.4 se pueden observar las curvas de consumo de hidrógeno de los catalizadores  $\text{Ce}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$  - Cu con 3 cargas diferentes: 20%, 40% y 60% en peso de Cu. Para estos 3 cermets estudiados, se observa un comportamiento general similar entre ellos en cuanto a que para cada material existen al menos cuatro picos que se asocian a cuatro procesos de reducción diferentes. Todos estos procesos de reducción van asociados a la oxidación (consumo) del agente reductor (en este caso, el  $\text{H}_2$  que se transforma en  $\text{H}_2\text{O}$ ).

A bajas temperaturas (entre 150 °C y 450 °C) aparecen los procesos de reducción asociados al Cu. La forma no simétrica de los picos (Fig. 5.4) indica que al menos dos

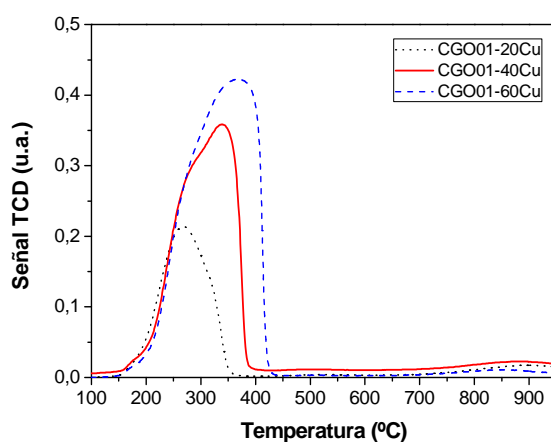
procesos distintos de reducción se están produciendo (pudiendo existir más de dos). Dichos procesos suelen ser asociados de manera diferente en la bibliografía. Algunos autores aseguran que la contribución al proceso que ocurre a menores temperaturas (primer pico u hombro situado a la izquierda) se debe a la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  al  $\text{Cu}^{1+}$  y las contribuciones que ocurren a mayores temperaturas (segundo pico u hombro situado a la derecha) es producida por la reducción de  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^0$  (Mai, 2011; Araujo, 2012). En cambio, otros autores asignan el primer proceso a la reducción de partículas de  $\text{CuO}$  que se encuentran muy dispersas sobre el soporte y que interaccionan débilmente con el mismo. Y el segundo proceso lo asignan a la reducción de partículas de  $\text{CuO}$  que se encuentran poco dispersas y que interaccionan fuertemente con el soporte (Pintar, 2005; Araujo, 2012; Zhang, 2012; Guimaraes-Maciel, 2012b; Jia, 2012). En cualquier caso, es posible que el proceso real que ocurre sea la suma de las dos corrientes interpretativas comentadas. Para conocer con más precisión qué tipo de proceso está ocurriendo la técnica de TPR ha de ser complementada con otras técnicas de caracterización como son TEM, XPS, DRX, etc, tal y como se ha hecho durante este trabajo de investigación.

En cuanto a los otros dos procesos existentes a más alta temperatura, existe acuerdo general para asignar el proceso que ocurre alrededor de los  $575\text{ }^\circ\text{C}$  a la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  de las partículas de la superficie del material y, también, para asignar el pico que se observa alrededor de los  $875\text{ }^\circ\text{C}$  a la reducción  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  que tiene lugar en el interior del material. Además, se observa en nuestro caso que la variabilidad en el contenido en  $\text{Cu}$  no afecta significativamente ni en el área ni en la posición de los picos asociados a la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  bulk. Sin embargo, comparando el área de los picos de TPR- $\text{H}_2$  de CGO01 con  $\text{CuO}$  (Fig. 5.4) y sin  $\text{CuO}$  (ver por ejemplo Fig. 3.35; capítulo 3), podemos deducir que las muestras dopadas con  $\text{Cu}$  tienen un consumo mucho mayor de  $\text{H}_2$  (y mayor actividad catalítica) que las muestras sin dopar con  $\text{Cu}$  y, además, que la presencia del  $\text{Cu}$  influye ligeramente en los procesos de reducción inherentes de  $\text{Ce}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{2.8}$  ya que modifican la temperatura a la que se producen los ya comentados procesos de reducción  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  tanto superficiales como máxicos.

Si comparamos las muestras dopadas con distintas proporciones de  $\text{Cu}$  entre sí, observamos que los picos asociados al proceso de reducción del mismo presentan mayor área al aumentar el contenido en  $\text{Cu}$ . Este hecho es el esperado dado que existe una mayor cantidad de especies reducibles. También se aprecia (Fig. 5.4) que al aumentar el

contenido en Cu, los picos de reducción de las especies CuO se desplazan a mayores temperaturas. Así, para el catalizador CGO01-20Cu, el proceso se encuentra centrado a 260 °C, para CGO01-40Cu a 310 °C y para CGO01-60Cu a 350 °C. Eso indica que a medida que hay más contenido en Cu en el material, existe menor dispersión de metal sobre el catalizador y el proceso es más parecido al proceso de reducción del CuO puro.

Finalmente, otro aspecto observado es que al aumentar el contenido en Cu, el pico asociado al segundo proceso cobra mayor importancia. Este hecho refuerza la hipótesis que asigna ese proceso a la reducción de especies másicas o bulk, en contraposición al que asigna el segundo pico a la reducción de  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^0$ .



**Fig. 5.4.** TPR- $\text{H}_2$  del sistema CGO01-Cu (en distintas proporciones).

Tras estos resultados, se debe destacar que los procesos de reducción se producen en un rango relativamente amplio de temperaturas y que se asignan a procesos y/o especies diferentes dentro del propio material. Además, es importante recordar que el conocimiento de a qué temperaturas se produce la reducción es particularmente útil para obtener materiales que se ajusten a las necesidades de rango de temperatura de una determinada reacción catalítica, como por ejemplo la aplicación de un material como ánodo para un determinado tipo de pilas de combustible (LT-SOFC, IT-SOFC) o el proceso CO-PROX previo a la alimentación de pilas PEMFC para reducir el contenido en CO del combustible.

En general, la forma y posición de los picos de reducción observados en los TPR para un determinado material dependen de muchos factores, entre ellos el tipo y cantidad de metal y soporte y de la morfología y la microestructura de los materiales

constituyentes, que a su vez dependen del método de síntesis (incluyendo el tratamiento térmico necesario para obtener la fase). Por ello, algunos autores han centrado sus esfuerzos en el estudio del proceso de reducción del CuO puro (sin CGO) observando que el proceso de reducción asociado tiene lugar entre 175 °C y 300 °C (Pintar, 2005; Mai, 2011), mientras que otros han estudiado la influencia del método de síntesis en muestras de la misma composición (Pintar, 2005; Guimaraes-Maciel, 2012a)

Si comparamos estos resultados utilizando como agente reductor  $H_2$  (Fig. 5.4) con las reducciones con CO (Fig. 5.5), podemos ver que los procesos de reducción de los materiales basados en ceria con CO ocurren por debajo de los 200 °C y en un rango estrecho de temperaturas, mientras que para la reducción con  $H_2$  la reducción se sitúa entre 200 y 400 °C. Nótese que sólo se realizó el estudio para la muestra con 40% por ser la que presenta el contenido intermedio. Este hecho es especialmente importante en los procesos catalíticos de oxidación preferencial (CO-PROX) ya que se puede prever, en parte, la selectividad del proceso de reducción. Así, manteniendo las condiciones de reacción por debajo de 200 °C se conseguirá oxidar el CO sin oxidar apenas el  $H_2$ .

La Fig. 5.6 muestra el TPD de la muestra CGO01-40Cu, en el cual no se aprecia ningún pico. Esto se debe a que no se ha adsorbido CO durante el TPR sobre la superficie de la muestra y, por lo tanto, no hay desorción de CO.

Por otra parte, el TPO (Fig. 5.7) tampoco muestra picos relevantes de producción de  $CO_2$ , lo que significa que no se han producido depósitos de C durante el TPR. El pequeño pico observado a 550 °C es, en realidad, despreciable ya que la escala está amplificada. El máximo tiene un valor de 0.04% y está dentro del error experimental.

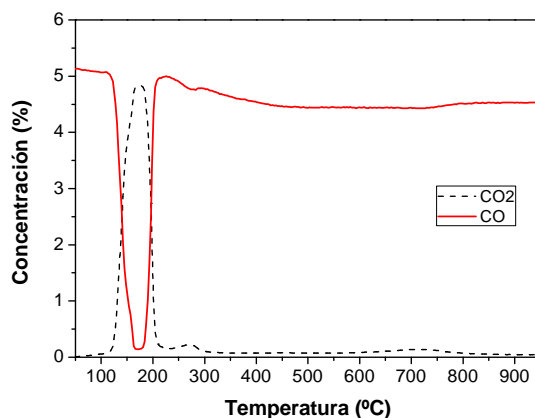


Fig. 5.5. TPR-CO de CGO01-40Cu.



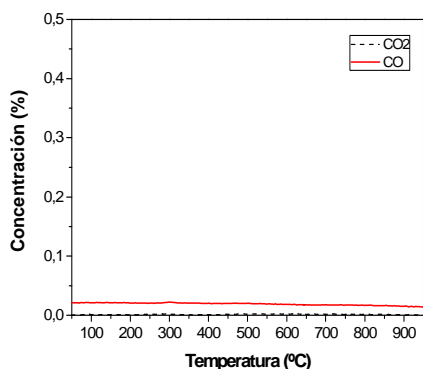


Fig. 5.6. TPD-CO de la muestra CGO01-40Cu.

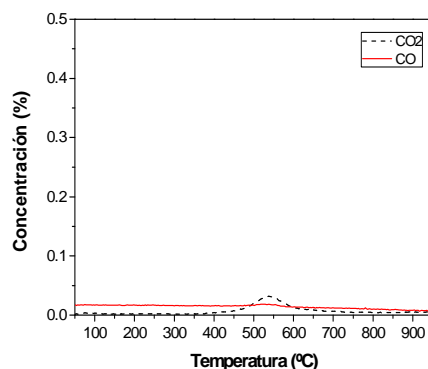


Fig. 5.7. TPO-O<sub>2</sub> de la muestra CGO01-40Cu.

#### 5.1.4.2. Caracterización REDOX de los cermetos CGO01-Ni.

En la Fig. 5.8 se pueden observar las curvas de consumo de hidrógeno (TPRs) de los catalizadores CGO01- Ni con tres cargas diferentes: 20%, 40% y 60% en peso de Ni. Para estos tres cermetos estudiados se observa un comportamiento general similar entre ellos. Para cada uno de ellos, existen al menos cuatro picos que se asocian a cuatro procesos de reducción.

En general, los procesos de reducción asociados a las especies de NiO aparecen a temperaturas entre 250 y 400 °C. La forma no simétrica de los picos indica que al menos dos procesos distintos de reducción se están produciendo (pudiendo existir más de dos). Sin embargo, se encuentra cierta controversia en la bibliografía, dado que distintos autores hacen una asignación de los procesos de manera contradictoria. Así, algunos autores aseguran que la contribución al proceso que ocurre a menores temperaturas (primer pico u hombro situado a la izquierda) se debe a la reducción del Ni<sup>3+</sup> al Ni<sup>2+</sup> y las que ocurren a mayores temperaturas (segundo pico u hombro situado a la derecha) se producen por la reducción de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> (Hari Prasad, 2011; Solsona, 2012). En cambio, otros autores asignan el primer proceso a la reducción de partículas de NiO que se encuentran muy dispersas sobre el soporte y que interaccionan débilmente con el mismo y el segundo proceso lo asignan a la reducción de partículas de NiO que se encuentran poco dispersas y que interaccionan fuertemente con el soporte (Wandekar, 2006; Augusto, 2012). Como se sugirió con anterioridad en la interpretación de las fases CGO-Cu, es posible que el proceso real que ocurre sea una combinación de ambas asignaciones.

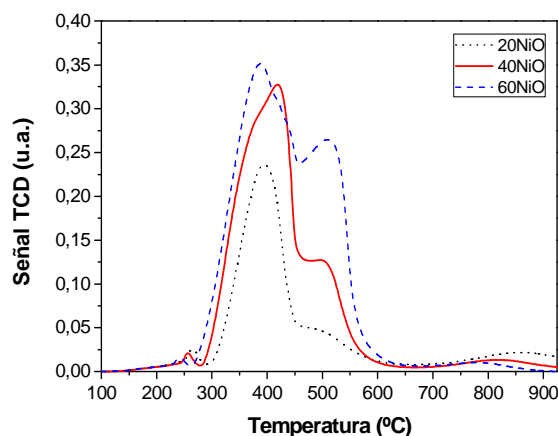


Fig. 5.8. TPR-H<sub>2</sub> de materiales CGO01 -Ni (en distintas proporciones). Primera reducción.

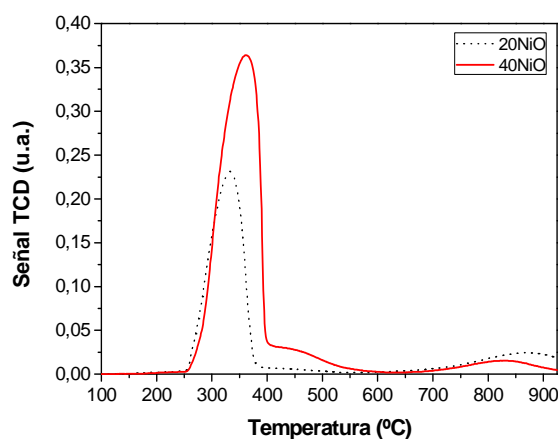


Fig. 5.9. TPR-H<sub>2</sub> de materiales CGO01-Ni (en distintas proporciones). Segunda reducción.

Por otro lado y, en cuanto a los otros dos procesos existentes, hay acuerdo en la bibliografía al asignar el pico (proceso) que ocurre alrededor de los 525 °C a la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  superficial y el pico que se observa alrededor de los 840 °C a la reducción  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  que tiene lugar en el interior del material como se ha comentado en capítulos anteriores (Shan, 2003; Wandekar, 2006). Además, en este caso, y a diferencia de lo que se apreciaba para las muestras CGO01-Cu, sí se observa que el contenido de Ni afecta ligeramente la posición de los picos asociados a la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  lo cual implica una mayor interacción entre NiO y  $\text{CeO}_2$  que entre CuO y  $\text{CeO}_2$ .

Si comparamos las muestras dopadas con distintas proporciones de Ni entre sí, observamos que a mayor contenido en Ni, los picos asociados al proceso de reducción

presentan mayor área (existe mayor cantidad de especies reducibles). Asimismo, al igual que otros autores (Shan, 2003; Solsona, 2012), se observa que el segundo pico asociado a la reducción de las especies NiO (alrededor de 500 °C) va ganando importancia al aumentar el contenido en Ni. Este hecho puede estar relacionado con el aumento de Ni en el interior de la solución sólida de la fase CGO y también con el aumento de especies NiO aglomeradas sobre la superficie del soporte.

También se puede deducir de la Fig. 5.8 que al aumentar el contenido en Ni, los picos se desplazan a mayores temperaturas, al igual que ocurría en las muestras CGO01-Cu. Eso indica que, para altas concentraciones, a medida que aumenta el contenido en Ni, existe menor dispersión de metal sobre el catalizador, por formación de agregados, y el proceso de reducción es más parecido al proceso de óxido de níquel puro (NiO bulk).

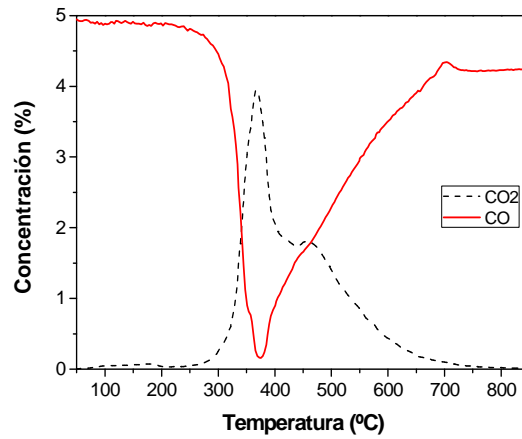
Si comparamos los resultados de las reducciones con H<sub>2</sub> del sistema CGO01-Ni (Fig. 5.8) con las obtenidas cuando se utiliza CO como agente reductor (Fig. 5.10), podemos ver que los procesos de reducción de los cermets CGO01-Ni con CO ocurren aproximadamente en el mismo rango de temperaturas (entre 350 °C y 650 °C) que cuando se utiliza H<sub>2</sub>. Este resultado es diferente al obtenido en las muestras CGO01-Cu donde se observa claramente que el proceso de reducción ocurre a diferentes temperaturas dependiendo del agente reductor que se emplea.

Para los procesos TPR cíclicos (Fig. 5.9) se observa que los picos se estrechan al someter a las muestras CGO01-Ni a procesos de reducción sucesivos, lo cual se puede asignar a una ligera variación de la morfología de las partículas metálicas y a la desactivación de parte de las mismas.

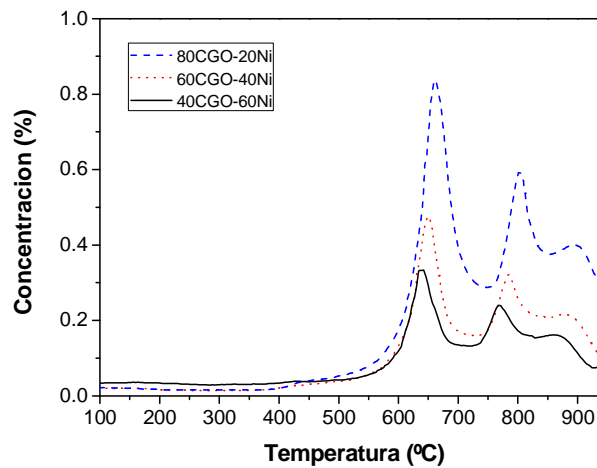
En el TPR-CO (Fig. 5.10) se observa que la muestra CGO01-40Ni consume CO y produce. Dichos picos se asignan a dos procesos diferentes de reducción de las especies de Ni presentes (Ni en diferentes estados de oxidación o interactuando con el soporte con diferentes fuerzas de cohesión).

En el TPD (Fig. 5.11) se observan, para cada composición, cuatro pequeños picos centrados a 650 °C, 775 °C, 875 °C y 950 °C que se atribuyen a la desorción de CO de diferentes especies de CO-Ni que tienen diferentes fuerzas de cohesión y/o diferentes tamaños de partícula. El hecho de que los picos del TPD para los cermets con diversos contenidos en níquel (Fig. 5.11) aparezcan en la misma posición (temperatura) y con la

misma forma, indica claramente que las partículas metálicas están en un mismo entorno y con la misma morfología. Esto es una constatación de la reproducibilidad de nuestro método de síntesis, incluso variando los contenidos en Ni.



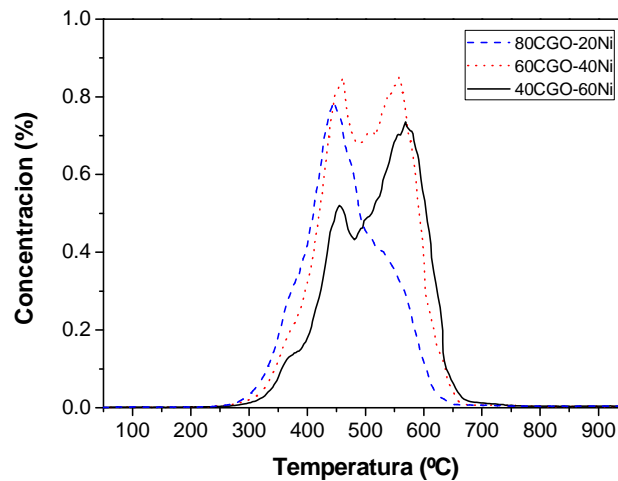
**Fig. 5.10.** TPR-CO de la muestra CGO01-40Ni.



**Fig. 5.11.** TPD de la muestra CGO01-Ni con diferentes composiciones.

En el TPO de la muestras CGO01-Ni (Fig. 5.12) se muestran picos correspondientes a la producción de CO<sub>2</sub> entre 400 °C y 600 °C que se deben a la oxidación del carbón depositado durante la reducción realizada previamente. La existencia de dos picos solapados indica que hay dos tipos diferentes de depósitos de C en nuestra muestra. Normalmente, se asocian los picos a bajas temperaturas, con C débilmente asociado y los de altas temperaturas con C más fuertemente asociado.

Podemos asegurar (por el área de los picos) que las muestras con 40%Ni son las que más depósitos de C presentan, seguidas por los otros contenidos en Ni como son 60% y 20% que presentan similares cantidades entre sí. Por otra parte, se observa que a menor cantidad de Ni se necesita menor temperatura para formar  $\text{CO}_2$ , debido a la naturaleza de las especies adsorbidas previamente. Esta secuencia en la que la cantidad de depósitos de C es mayor para el cermet del 40% que para aquellos con 20% o 60%, se podría explicar tentativamente de la manera siguiente: en las muestras del 60% se ha superado el límite de percolación y las partículas metálicas crecen y se aglomeran produciendo una disminución en las fuerzas de cohesión metal-soporte y, consecuentemente, se reducen los depósitos de carbón en la superficie.



**Fig. 5.12.** TPO- $\text{O}_2$  de la muestra CGO01-Ni con diferentes composiciones.

Además, a partir de los resultados del TPD y TPO se puede deducir que no todo el CO que se consume en el TPR se utiliza en la reducción de nuestra muestra, pues parte del CO se adsorbe en el material a estudio y otra parte forma depósitos de C.

Globalmente, con todos estos resultados podemos afirmar que la presencia de Ni tiene una influencia catalítica positiva en la CGO, pero presenta la desventaja de depósitos de C, lo cual limita su aplicación, ya que los depósitos de C sobre un material de pila de combustible son perjudiciales al reducir el rendimiento de la misma.

### 5.1.4.3. Comparativa de experimentos TPR-CO, TPD y TPO.

#### Reducción de temperatura programada (TPR-CO).

Tanto el consumo de CO como la producción de CO<sub>2</sub> en los experimentos de temperatura programada realizados en la Universidad de Newcastle se determinaron con un espectrómetro de masas, en lugar de utilizar un detector TCD (Universidad de La Laguna).

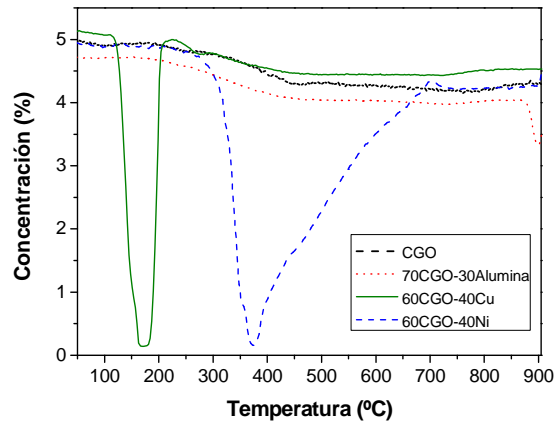


Fig. 5.13. TPR-CO consumo CO de las muestras estudiadas (comparación).

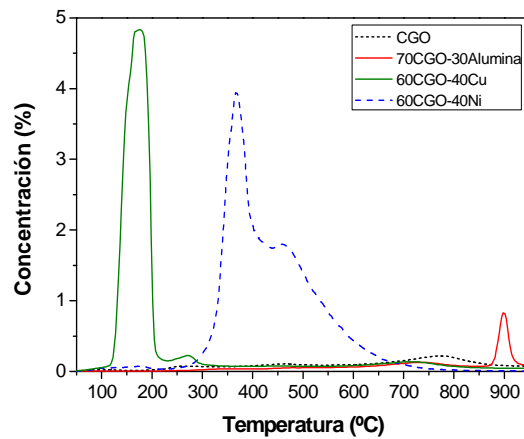


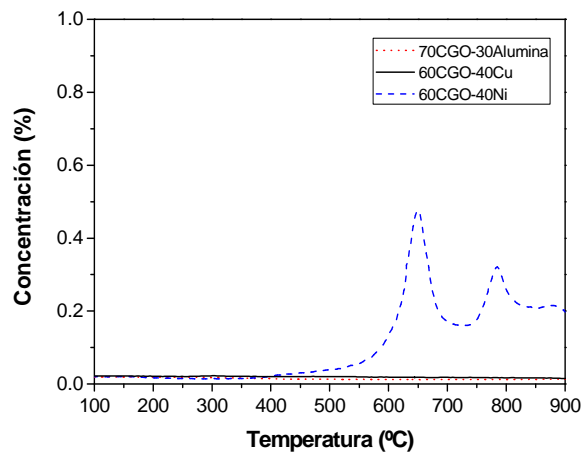
Fig. 5.14. TPR-CO producción CO<sub>2</sub> de las muestras estudiadas (comparación).

Comparando al área de los picos presentes en la Fig. 5.13, podemos deducir que los cermets CGO01-Ni tienen un mayor consumo (mayor actividad catalítica) que los CGO01-Cu y, estos últimos, mayor que las muestras dopadas con alúmina. Asimismo, se observa que la muestra sin dopar no muestra apenas actividad. Además, en las muestras

con Cu, la reacción de reducción ocurre a menor temperatura y de manera más rápida, que las muestras con Ni o con Al. En la Fig. 5.14 se muestran resultados similares a los descritos en el párrafo anterior. Como cabía esperar, los cermets CGO01-Ni presentan la mayor producción de CO<sub>2</sub> seguidos de los de Cu, los de Alúmina y, finalmente, la muestra sin dopar. Finalmente, recordar que el rango de temperaturas en las que opera el material para una determinada aplicación es la variable que va a determinar la idoneidad de una u otra muestra.

#### **Desorción de CO de temperatura programada (TPD).**

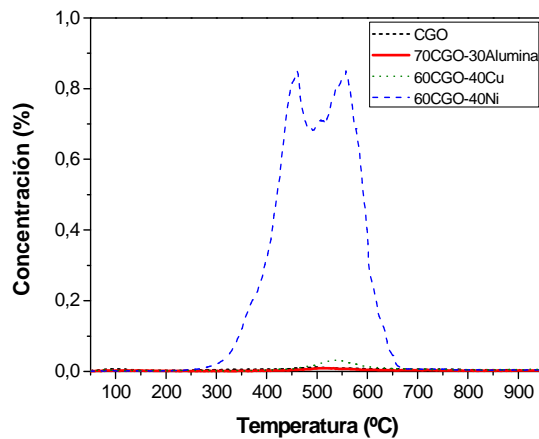
En la Fig. 5.15 se observa que la desorción de CO sólo ocurre en las muestras con Ni, no en aquellas que contienen alúmina o Cu. Esto significa que el Ni produce formación de depósitos de C sobre la superficie de la muestra, de manera que el C depositado puede reaccionar con el oxígeno de la muestra durante el proceso de TPD formando CO.



**Fig. 5.15.** TPD de las muestras estudiadas (comparación).

#### **Oxidación de temperatura programada (TPO).**

En la Fig. 5.16 se muestra la producción de CO<sub>2</sub> al oxidar con O<sub>2</sub> el C depositado previamente en el proceso de reducción. Como se comentó anteriormente, los cermets con Ni presentan depósitos de C, mientras que las otras muestras no.



**Fig. 5.16.** TPO-O<sub>2</sub> de las muestras estudiadas (comparación).

Finalmente, si comparamos los cermets CGO01-Cu con los CGO01-Ni (todos ellos preparados por liofilización más impregnación con sales metálicas), se puede concluir que las muestras con Cu producen las reacciones de reducción de los agentes reductores (H<sub>2</sub> y CO) a menores temperaturas que las muestras con Ni. Además, los cermets con Cu no presentan depósitos de C, mientras que los de Ni sí los presentan.

#### **Estabilidad estructural de las muestras tras someterlas a los TPR.**

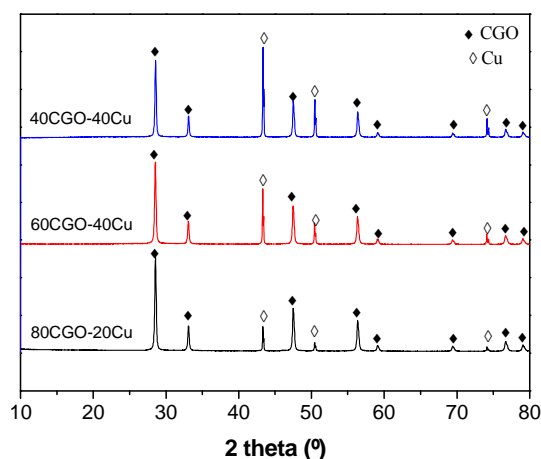
En los difractogramas (Fig. 5.17 y 5.18) se puede observar tanto en el caso de los cermets con Cu como los de Ni respectivamente, que tras el proceso de reducción (TPR), aparecen dos fases puras bien diferenciadas que son la fase fluorita de la ceria y la fase metálica correspondiente a Cu o Ni, respectivamente. En los patrones de DRX no aparece ningún tipo de reactividad ni impureza al no existir picos de Bragg asociados a otras fases. Además, al no observarse óxidos metálicos se puede afirmar que, como es de esperar, las muestras se han reducido totalmente durante los TPR.

Por otra parte, para el composite CGO01-60Ni se llevaron a cabo dos procesos de TPR consecutivos con oxidación intermedia, esto es 1) calentamiento con flujo de H<sub>2</sub>; 2) enfriamiento a temperatura ambiente; 3) calentamiento en flujo de oxígeno; 4) enfriamiento a temperatura ambiente; 5) calentamiento en flujo de H<sub>2</sub> y 6) enfriamiento.

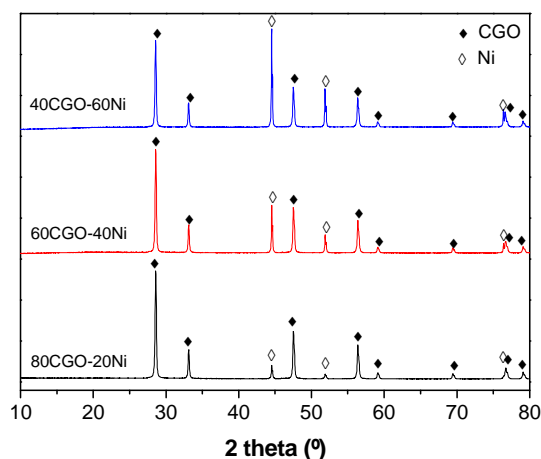
En la Fig. 5.19 se puede observar que durante el primer TPR se originan dos picos con máximos diferenciados centrados en 450 y 650 °C, probablemente debidos a la reducción de partículas con distinto tamaño y/o grado de interacción con el soporte. Tras



la oxidación, el material sufre ciertos cambios y en el segundo TPR se observa un pico doble solapado con un sólo máximo situado a 550 °C. Al ser diferentes los picos correspondientes al primer y segundo ciclo de reducción-oxidación se puede deducir que ha habido un cambio en el material y que posiblemente han surgido aglomerados y/o han cambiado las interacciones partícula-soporte (NiO-CGO). Este hecho podría ser indicativo de que el material no es térmica o químicamente estable, no obstante, los resultados de DRX mostrados con anterioridad (Fig. 5.17 y 5.18) no indican ni descomposición ni reacción de los materiales tras someterlos al primer TPR y los patrones de DRX mostrados en la Fig. 5.20 confirman la estabilidad química de las muestras tras someterlos a un ciclo TPR-oxidación-TPR.



**Fig. 5.17.** Difractogramas de Rayos X de los materiales de ánodo CGO-Cu tras TPR.



**Fig. 5.18.** Difractogramas de Rayos X de los materiales de ánodo CGO-Ni tras TPR.

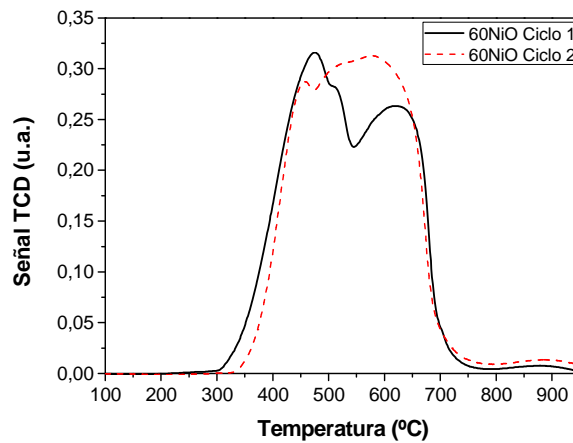


Fig. 5.19. TPR-H<sub>2</sub> de materiales CGO01- 60Ni (ciclos).

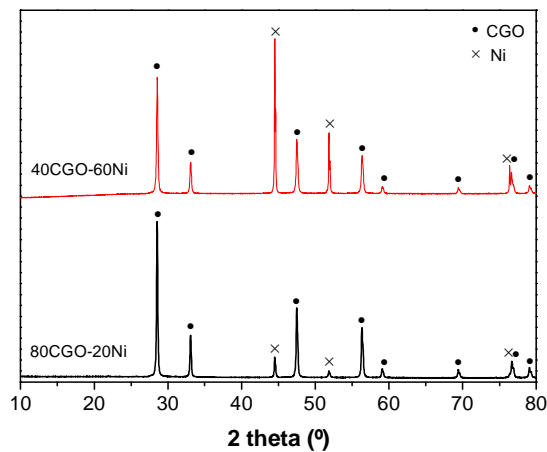


Fig. 5.20. Difractogramas de Rayos X de las muestras CGO01-20Ni y CGO01-60Ni tras ciclo TPR-oxidación-TPR.

## 5.2. Otros cermetos estudiados (CGO01-Co-Sm).

De manera adicional, y a modo de caracterización preliminar, se estudiaron las reducciones termoprogramadas de los materiales 80%CGO01-10%Co-10%Sm y 60%CGO01-20%Co-20%Sm, impregnando con sales metálicas de cobalto y samario a la fase CGO01 tal y como se ha descrito en la sección 5.1.1.

En la Fig. 5.21 se muestra el proceso de reducción de las muestras CGO01-Co-Sm. Para éstas, aparece un proceso principal (pico centrado en 480 °C) que debe corresponder a la reducción de las especies de Co en diferentes tamaños de partículas e interacciones.

También se observa que el proceso de reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  superficial se solapa en forma de hombro con el pico del proceso anterior, mientras que el de  $\text{Ce}^{4+}$  bulk aparece centrado a 850 °C como un pico de menor intensidad y achatado.

Además, se observa que al aumentar el contenido en Co-Sm se produce un mayor consumo de  $\text{H}_2$  y con un desplazamiento de los procesos de reducción hacia mayores temperaturas tal y como se ha visto para los cermetos CGO-CuO y CGO-NiO.

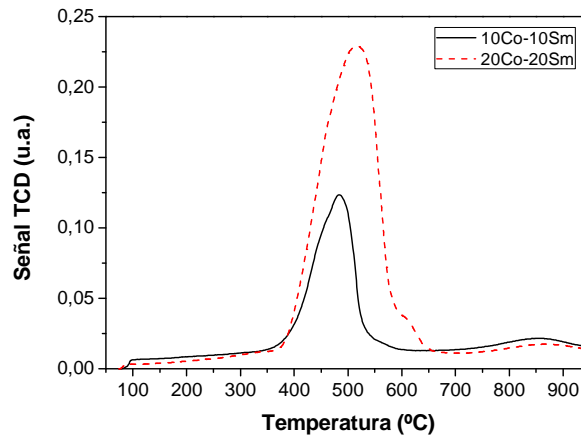


Fig. 5.21. TPR- $\text{H}_2$  de materiales CGO01 - Co-Sm.

#### Estabilidad estructural de las muestras CGO01-Co-Sm.

Los difractogramas de los sistemas CGO01-Co-Sm, antes y después de ser sometidos a la reducción de temperatura programada, se muestran en las Fig. 5.22 y 5.23.

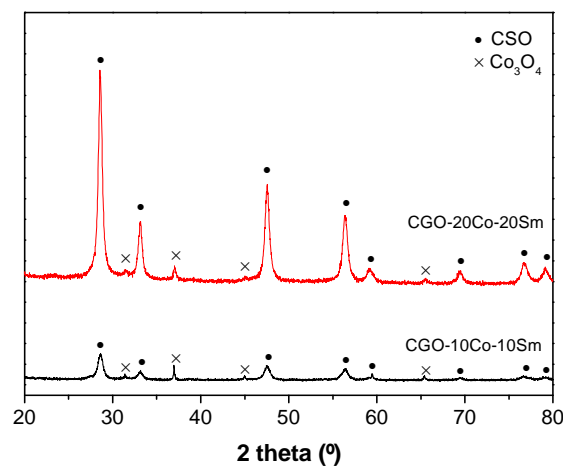
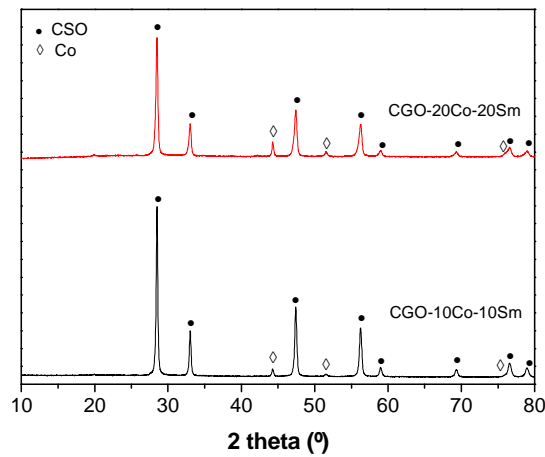


Fig. 5.22. Patrones de DRX de las muestras CGO01-Co-Sm (lío-filización más impregnación). Pre-TPR.



**Fig. 5.23.** Patrones de DRX de las muestras CGO01-Co-Sm (liofilización más impregnación). Post-TPR.

De la Fig. 5.22 se puede deducir que la fase se obtiene sin impurezas, con la introducción del Sm en la estructura fluorita de la ceria y con la presencia de óxido de cobalto sobre la superficie del soporte. Tras el TPR, aparecen dos fases puras bien diferenciadas correspondiente a la fase fluorita (ceria dopada con Sm) y a la fase metálica (correspondiente a Co metálico). Además, de los patrones de DRX se deduce que las muestras se han reducido totalmente en los TPR y que no hay ningún tipo de reactividad, en tanto que no se observan impurezas o fases secundarias.

Según los resultados de TPR y DRX, estos materiales con Co y Sm basados en ceria podrían tener aplicación tanto como materiales de ánodo en pilas IT-SOFC como para soportes de catalizadores en procesos CO-PROX, no obstante, se requiere un mayor estudio de los mismos.

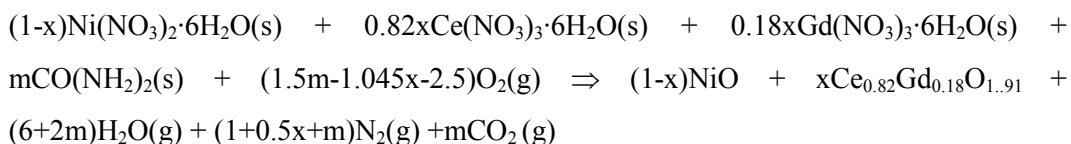
### 5.3. Síntesis y caracterización de CGO18-NiO.

#### 5.3.1. Síntesis por combustión (UCS).

En los apartados anteriores del presente capítulo, se ha realizado la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), medidas de reducción de temperatura programada (TPR) y SEM de las muestras obtenidas partiendo del material base CGO01 (sintetizado por liofilización) e impregnado con nitratos de sales metálicas para lograr los cermets CGO01-NiO y CGO01-CuO en diferentes proporciones. En este apartado se caracterizan, utilizando las mismas técnicas anteriormente mencionadas, los cermets  $Ce_{0.82}Gd_{0.18}O_{1.91}$ -NiO (con diferentes composiciones de NiO) en un trabajo de colaboración con el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC, Madrid) (Tabla 5.2).

En este caso, los materiales han sido sintetizados por el método de combustión con Urea (UCS). Se obtuvieron cermets con composición  $(1-y)CGO18-(y)NiO$  donde  $y = 0.35, 0.5$  y  $0.65$  (en proporción mol/mol). La fase CGO18 corresponde a  $Ce_{0.82}Gd_{0.18}O_{1.91}$  y el valor de 18% es debido a que los cálculos se hicieron con 90%  $CeO_2$  y 10%  $Gd_2O_3$  molares. Para la obtención de los materiales se utilizaron los siguientes reactivos:  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.0%, Aldrich),  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%, Aldrich),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99.0%, Aldrich), como precursores de cationes y urea como combustible,  $CO(NH_2)_2$  (98.0%, Aldrich). Dichos reactivos se calentaron a 300 °C dentro de una campana y bajo ventilación para evitar la inhalación de los posibles gases  $NO_x$  producidos. La reacción de combustión fue rápida (menos de 15 minutos) e intensa y como resultado se obtuvieron precursores homogéneos en forma de polvo muy fino en una síntesis de una sola etapa. Varios autores (Fumo, 1997; Colomer, 1999; Chinarro, 2007) sugieren que la temperatura que se obtiene durante reacciones de combustión de este tipo es superior a 800 °C, que es una temperatura que permite la formación del composite deseado CGO-NiO.

La reacción global de síntesis que ocurre se puede escribir como:



donde  $m = 2.12, 2.01$  ó  $1.91$  mol de urea para  $x = 0.65, 0.5$  ó  $0.35$ , respectivamente (siendo  $m = (10 + 4.18x)/6$ ).

| <b>Tabla 5.2.</b> Composiciones nominales de los cermetes basados en CeO <sub>2</sub> preparados por combustión. |             |
|--|-------------|
| COMPUESTO (% molar)  | Notación    |
| 65%Ce <sub>0,82</sub> Gd <sub>0,18</sub> O <sub>2-δ</sub> -35%NiO  | CGO18-35NiO |
| 50%Ce <sub>0,82</sub> Gd <sub>0,18</sub> O <sub>2-δ</sub> -50%NiO  | CGO18-50NiO |
| 35%Ce <sub>0,82</sub> Gd <sub>0,18</sub> O <sub>2-δ</sub> -65%NiO  | CGO18-65NiO |

### 5.3.2. Caracterización estructural (DRX).

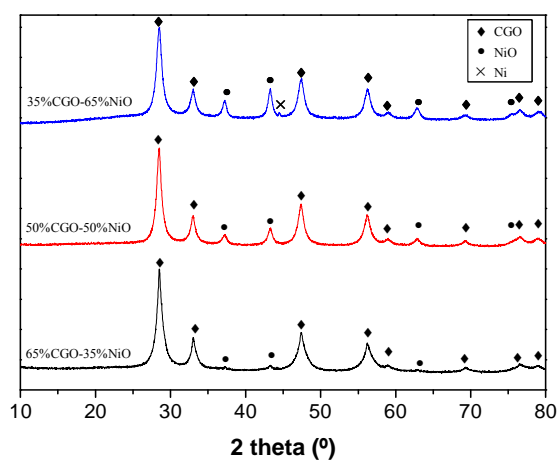
Una vez preparados los cermetes CGO18-NiO, éstos se sometieron a análisis estructural por medio de DRX y SEM con el objetivo de caracterizarlos. La Fig. 5.24 muestra que, a pesar del corto tiempo de reacción, los patrones de DRX de los precursores exhiben las fases CGO18-NiO (con baja cristalinidad). Los precursores obtenidos muestran dos fases, una con estructura de fluorita de CGO y otra de NiO. Este hecho demuestra que la reacción de combustión de urea es muy exotérmica y da el calor necesario para que tengan lugar las reacciones de síntesis a partir de los nitratos. En este caso, la temperatura alcanzada es lo suficientemente alta para promover la síntesis del cermet. A partir de los patrones de DRX, se puede demostrar que la reacción de síntesis se logró en una sola etapa. Además, no aparecen otras fases ni productos de reacción tales como carbonatos y nitratos.

La Fig. 5.24 también muestra, en el caso de la composición CGO18-65%NiO, un pequeño pico de Bragg asociado a Ni metálico. Este hecho confirma la presencia de una atmósfera reductora durante la síntesis por combustión, debido al consumo total del oxígeno circundante en ciertos puntos de la llama.

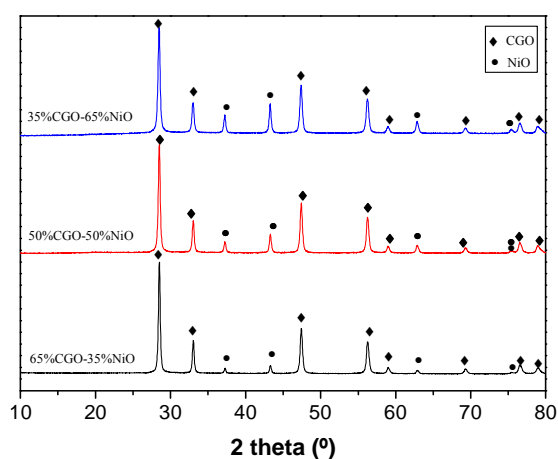
Los materiales obtenidos fueron estudiados posteriormente mediante TPR, donde se encontró la existencia de ciertas impurezas (Fig. 5.26). Los picos que aparecen a bajas temperaturas (200-300 °C) se pueden asociar bien a oxígeno adsorbido (Shan, 2003) o a especies residuales que no se han eliminado del todo durante la síntesis por combustión. Dichas especies son normalmente nitratos o carbonatos presentes en bajas concentraciones y que no pueden detectarse mediante la técnica de DRX, por estar en concentraciones por debajo del umbral de detección de la técnica o por estar en formas amorfas. El tiempo de reacción es corto y, por lo tanto, los nitratos residuales puede que

no se hayan eliminado completamente en la reacción. Por ello, se decidió someter a los cermetes precursores a un tratamiento térmico posterior.

La Fig. 5.25 presenta los patrones de DRX de las muestras CGO18-NiO con 35, 50, 65 mol% en Ni tras someterlas a una calcinación a 900 °C durante 2 horas. Puede observarse que los composites CGO18-NiO permanecen estables a esa temperatura y no se aprecia la formación de impurezas o fases secundarias. Como se puede observar, en todas las muestras se detecta una mezcla de NiO y de solución sólida CGO, aumentando la intensidad de los picos de Bragg asociados al NiO cuando el contenido de Ni aumenta.



**Fig. 5.24.** Difractogramas de Rayos X de los precursores CGO18-NiO (35, 50, 65 mol%, tras combustión).

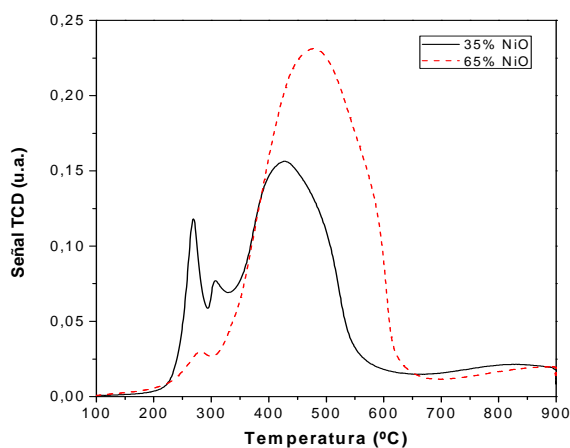


**Fig. 5.25.** Difractogramas de Rayos X de las muestras CGO18-NiO (35, 50, 65 mol% tras calcinar a 900 °C, 2 h en aire).

### 5.3.3. Caracterización mediante estudios de TPR.

Las muestras sintetizadas de los cermets CGO18-NiO en sus distintas composiciones y tratamientos térmicos fueron estudiadas mediante reducción de temperatura programada con el objetivo de determinar la influencia de dichas variables en la reducibilidad del material.

En la Fig. 5.26 se muestran las curvas TPR pertenecientes a las muestras de los precursores. Para la muestra con 35 mol% NiO, se pueden detectar tres picos principales. Los picos solapados que aparecen a bajas temperaturas (entre 270 °C y 310 °C), se asignan a las impurezas anteriormente comentadas debidas a especies residuales. El tercer pico, un pico ancho que presenta solapamiento y que está centrado a 425 °C, se puede asignar a la reducción de las partículas de NiO superficiales y másicas y que presentan diferentes tamaños y/o diferentes interacciones con el soporte CGO18 (Wandekar, 2006; Augusto, 2012). Finalmente, el pico que aparece a 850 °C se asigna a la reducción del material soporte (Shan, 2003; Wandekar, 2006; Hari Prasad, 2011). La muestra con composición CGO18-65 mol% NiO presenta un comportamiento similar. En este caso el primer pico está centrado a 280 °C y el pico ancho solapado a 475 °C (Fig. 5.26).



**Fig. 5.26.** TPR-H<sub>2</sub> de las muestras CGO18-NiO (35 y 65 mol% NiO) tras combustión.

Como se ha comentado previamente, teniendo en cuenta la existencia de picos asociados a impurezas, las muestras precursoras se calcinaron a 900 °C durante 2 horas con el objetivo de eliminar dichas impurezas. Tras la calcinación, se realizaron nuevos

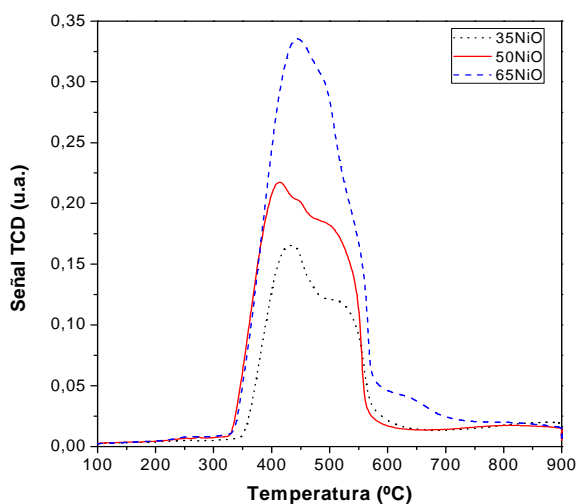


TPR para estudiar las diferencias. Los resultados se muestran en la Fig. 5.27, donde se puede comprobar que los picos asignados a especies residuales han desaparecido y, por tanto, se han eliminado las impurezas.

La muestra con 35 mol% NiO presenta un pico a bajas temperaturas (centrado en 410 °C) que se asigna a las ya mencionadas especies de NiO que interactúan débilmente con el soporte CGO. El segundo pico observado a 540 °C se asigna a especies de NiO que tienen una mayor interacción con el soporte. Finalmente, el pico achatado que aparece entre 750 y 900 °C se asigna a la reducción del soporte (CGO18).

Para la muestra con 50 mol% NiO se pueden observar resultados similares. En este caso, los procesos están centrados en 420 °C y 500 °C para las dos contribuciones más importantes de la reducción de las especies de NiO y a 850 °C para la reducción del CGO18 másico. De igual manera, estos procesos se sitúan entre 480 y 645 °C para el NiO y a 800 °C para el soporte en la muestra CGO18-65 mol% NiO (Fig. 5.27).

Además, tal y como cabía esperar, se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia mayores temperaturas y un aumento del área de los mismos (aumento de consumo de H<sub>2</sub>) cuando el contenido en NiO aumenta. Estos resultados, concuerdan con lo descrito en la bibliografía (Shan, 2003; Solsona, 2011) y lo estudiado par los materiales CGO01-NiO (sección 5.1.4.2).

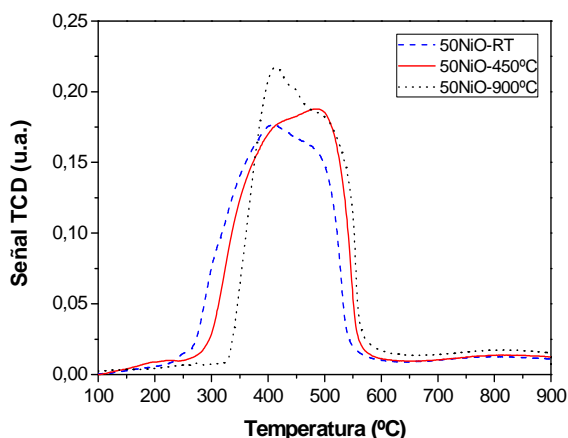


**Fig. 5.27.** TPR-H<sub>2</sub> de las muestras CGO18-NiO (35, 50, 65 mol% NiO) calcinado a 900 °C, 2 h en aire).

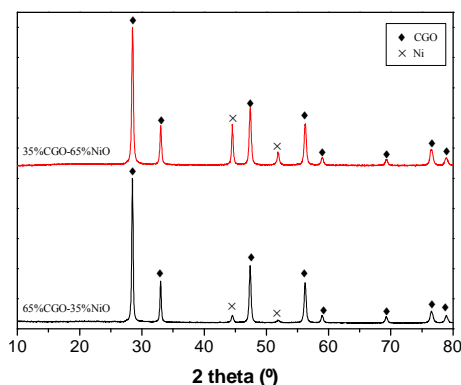
Es importante destacar que, en general, muestras con similares contenidos en NiO sobre el soporte CGO obtenidas por diferentes métodos de síntesis presentan curvas de TPR parecidas. No obstante, existen ligeras variaciones en la posición de los picos y diferencias en el solapamiento de los mismos que pueden indicar comportamientos de reducción diferentes. Estas diferencias suelen darse en materiales que presentan distintos tamaños de partícula y/o distinta área específica. Así, si comparamos las curvas de TPR- $H_2$  de los cermetos CGO<sub>x</sub>-NiO obtenidos por liofilización/impregnación (Fig. 5.8) con las curvas de TPR- $H_2$  de los obtenidos por combustión (teniendo en cuenta que las composiciones son diferentes) (Fig. 5.27), observamos que en ambos casos la reducción del  $H_2$  ocurre entre 300 y 600 °C. No obstante, se puede deducir de la forma de los picos, que la morfología de los polvos y la interacción entre las partículas metálicas y el soporte es ligeramente diferente según el método de síntesis utilizado.

Al objeto de determinar la influencia de la temperatura de calcinación en el comportamiento reductor de los cermetos, se realizaron diferentes tratamientos térmicos a las muestras seguidos por experimentos TPR. Como se puede observar en la Fig. 5.28, el inicio del proceso de reducción tiene lugar a mayores temperaturas cuando la temperatura de calcinación es mayor. En el TPR de la muestra sin precalinar, se observa el inicio de la reducción de las especies de NiO a 250 °C. En la muestra calcinada a 450 °C (durante 2 horas) dicho proceso empieza a 275 °C y en la muestra a 900 °C (durante 2 horas) se produce a 340 °C. Este hecho está relacionado con el incremento en el tamaño de las partículas de NiO y la aglomeración de las mismas sobre la superficie del soporte CGO al aumentar la temperatura de calcinación unido a un posible descenso de la superficie específica. También, se puede observar que, en todas las composiciones, la reducción de las especies de NiO finaliza alrededor de 600 °C. Finalmente, como en resultados anteriores, se observa un pico achatado alrededor de 850 °C perteneciente al proceso de reducción de la ceria.

El efecto de los procesos de TPR en la composición y estructura de las muestras CGO18-NiO se puede observar en los patrones de DRX presentados en la Fig. 5.29. En dichos patrones se confirma que, tras la reducción, todos exhiben la presencia de fase fluorita CGO y Ni metálico como únicas fases presentes. Además y, como cabía esperar, no se detecta la presencia de NiO, así que se puede asegurar que se ha producido la reducción completa de las distintas especies de NiO.



**Fig. 5.28.** TPR- $H_2$  del composite CGO18-50 mol% NiO a diferentes temperaturas de calcinación.

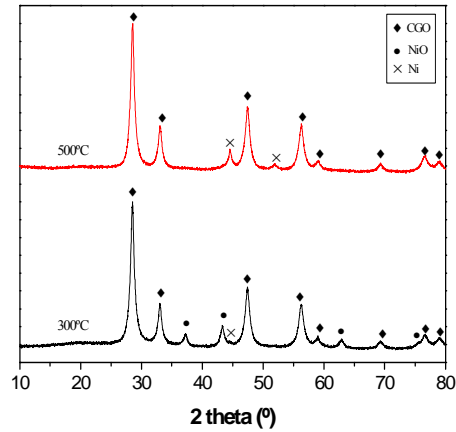


**Fig. 5.29.** Difractogramas de Rayos X de las muestras con 35 y 65 mol% NiO tras TPR.

Con el objetivo de hacer un seguimiento del proceso de reducción se realizó un TPR parcial y se estudiaron los polvos por DRX a temperaturas intermedias (300 y 500 °C). En la Fig. 5.30, se observa para la muestra reducida con 5% $H_2$  en el TPR a 300 °C una cantidad mínima de Ni metálico junto a los picos asignados al NiO y a la fase fluorita de la ceria. Esto indica que el proceso de reducción acaba de iniciarse.

En el difractograma de la fase reducida, a 500 °C se pueden identificar picos asignados a la ceria y el Ni metálico, pero no se observan los picos de Bragg de la fase NiO, lo cual indica que la reducción se ha completado. Por tanto, mediante DRX se puede hacer un seguimiento del proceso de reducción de la muestra y se puede atribuir que, al ir aumentando la temperatura en la reducción, las especies de NiO se van reduciendo

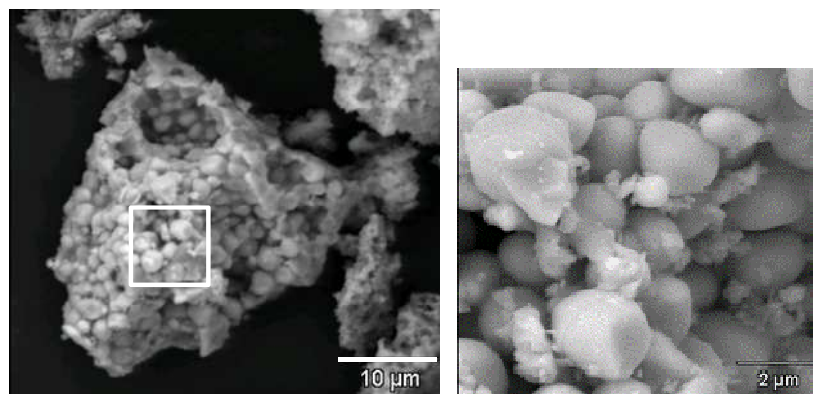
paulatinamente a Ni metálico. Por ello, con este estudio, la hipótesis de que los picos de los TPR se deben a especies de NiO con distinto tamaño e interaccionando con diferentes fuerzas cobra mayor importancia que la que atribuye los distintos picos a la reducción en diferentes estados de oxidación intermedios ( $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{\delta+}$ ).



**Fig. 5.30.** Difractogramas de Rayos X de la muestra 50 mol% NiO tras TPR a 300 y 500 °C.

#### 5.3.4. Caracterización microestructural (SEM).

En la Fig. 5.31 se muestra una micrografía de SEM del polvo precursor. En ella se observa que el polvo es muy fino, homogéneo y con una buena distribución de tamaño de partícula (partículas submicrométricas). Además, se pueden observar aglomerados de cristales muy finos de forma bastante esférica (50 nm). Por otra parte, el material presenta aglomerados de partículas de tamaño nanométrico tras someterlo al TPR con la aparición de una espuma quebradiza coexistiendo con agregados de granos más grandes ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) tal y como se puede apreciar en las Fig. 5.32 a y b.



**Fig. 5.31.** Micrografía de SEM del material precursor CGO18-65 mol%NiO.

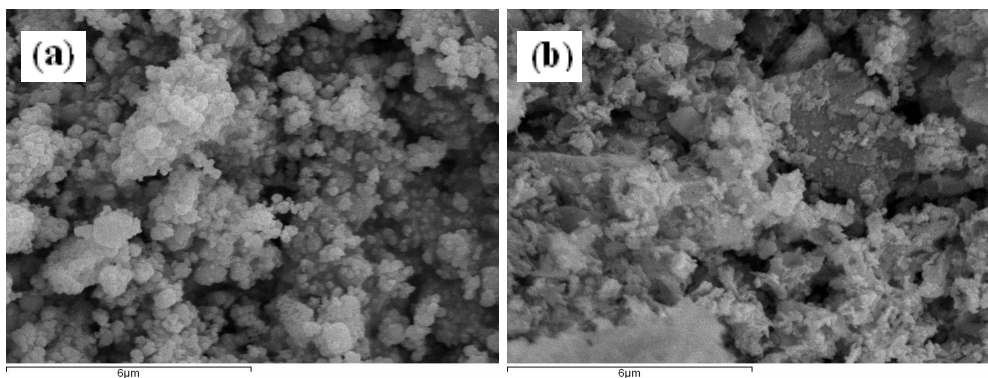


Fig. 5.32. Micrografía de SEM del material a) CGO18-35NiO y b) CGO18-65NiO después de TPR.

#### 5.4. Conclusiones.

Como conclusión, se puede decir que tanto el método de liofilización como el de combustión con urea son adecuados para la obtención de cermets CGO-MO (M= Cu o Ni). El método de liofilización da lugar a materiales cristalinos sin impurezas a temperaturas bajas (400 °C) y el UCS es una ruta de síntesis muy simple y rápida. Ambos métodos son reproducibles para este tipo de compuestos y los polvos cerámicos obtenidos presentan control composicional y alta homogeneidad.

Tras la reducción (TPR) de los precursores de CGO<sub>x</sub>-MO (M=Cu, Ni), se observan, generalmente, tres picos principales. Los dos primeros procesos (picos solapados) se pueden asignar de la siguiente manera: el primero corresponde a la reducción de las partículas bien dispersas de MO que interactúan débilmente con el soporte CGO y el segundo se atribuye a la reducción de las partículas de MO con fuerte interacción con el soporte. El tercer pico, mucho menor y achatado, se corresponde con la reducción del CGO. Los experimentos fueron reproducibles y los materiales obtenidos por ambos métodos mostraron alta estabilidad (para garantizar la pureza del material, los polvos obtenidos por UCS requieren una etapa de calcinación). Además, la concentración de Gd no parece afectar considerablemente al proceso de reducción del material, siendo la concentración de MO la que modifica en mayor medida el comportamiento redox.

En definitiva, los TPR mostraron que los composites CGO<sub>x</sub>-NiO presentan una buena actividad hacia la oxidación de H<sub>2</sub> en el rango de temperaturas 300-600 °C mientras que los CGO01-CuO tienen buena actividad entre 150 y 250 °C.

## *CAPÍTULO 6*

### *Materiales catalíticos basados en CeO<sub>2</sub>*

## 6. MATERIALES CATALÍTICOS BASADOS EN $\text{CeO}_2$ .

En el nuevo escenario energético, las pilas de combustible han emergido como uno de los sistemas de generación más importantes debido a su eficiencia y a que son respetuosos con el medio ambiente. Entre los distintos tipos, las pilas PEMFC están en una fase más avanzada que las demás y se han estudiado intensamente debido a su aplicación en sistemas móviles y portátiles. Hoy en día, el hidrógeno se produce principalmente por reformado de hidrocarburos seguido por la reacción de desplazamiento de agua lo que conlleva a una mezcla gaseosa resultante que suele contener alrededor de un 1% de CO. Para utilizar dicha corriente directamente como alimentación de las PEMFC es necesario reducir la concentración por debajo de 10 ppm ya que el ánodo de Pt es muy sensible al envenenamiento por CO (Lindstrom, 2001).

Actualmente, uno de los métodos más efectivos y baratos para la eliminación de CO es la oxidación preferencial (CO-PROX) (Trimm, 2005; Zhang, 2009; Gurbani, 2010; Zeng, 2012). Los catalizadores para la reacción CO-PROX deben ser muy selectivos (no oxidar el  $\text{H}_2$ ), presentar tolerancia a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y ser estables durante largos periodos. Se ha estudiado que la oxidación de CO ocurre en sitios intersticiales con metal mientras que la de  $\text{H}_2$  ocurre en la totalidad de las partículas soportadas. Por ello, la selectividad mejora cuando el material presenta gran cantidad de posiciones intersticiales (Araujo, 2012).

En este sentido, una de las alternativas más investigadas son los sistemas catalíticos basados en CuO y soportados en  $\text{CeO}_2$ . Utilizando un método de síntesis adecuado, se puede preparar la ceria con diferente morfología y esto repercute en sus propiedades catalíticas (Araujo, 2012). Los materiales CuO/ $\text{CeO}_2$  son selectivos, de bajo coste y estables térmicamente (Avgouropoulos, 2003; Moretti, 2008b). Sus buenos resultados se atribuyen principalmente a las propiedades redox sinérgicas de los sitios interfaciales cobre-ceria (Gamarra, 2007; Moretti, 2009). Además, algunos autores concluyen que las especies de CuO, tanto totalmente oxidadas como parcialmente reducidas se ven afectadas por la interacción con el soporte  $\text{CeO}_2$  (Martínez-Arias, 2003 y 2006).

En este capítulo se describe la preparación de soportes basados en ceria ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) y la del catalizador CuO/ $\text{CeO}_2$  (todos ellos nanocristalinos), y se estudian su comportamiento reductor y catalítico para su utilización en reacciones CO-PROX.

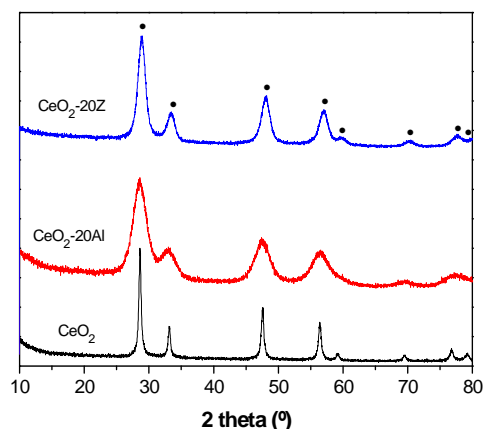
## 6.1. Método de síntesis.

La Tabla 6.1 proporciona las composiciones químicas de los materiales soporte que se estudian en este capítulo y que han sido obtenidos por el método de liofilización (sección 2.1.2.5), así como las temperaturas de calcinación del precursor y la notación empleada.

| SOPORTE  |                       | CALCINACIÓN |              |
|--|-----------------------|-------------|--------------|
| COMPUESTO (%molar)                                     | Notación              | T (°C)      | Duración (h) |
| CeO <sub>2</sub>                                       | CeO <sub>2</sub>      | 600         | 5            |
| 80%CeO <sub>2</sub> -20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CeO <sub>2</sub> -20A |             |              |
| 80%CeO <sub>2</sub> -20%ZrO <sub>2</sub>               | CeO <sub>2</sub> -20Z |             |              |

Las distintas fases basadas en cerio se han obtenido disolviendo en H<sub>2</sub>O destilada las cantidades estequiométricas correspondientes de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.99%), ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99%) y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Aldrich, 98%). Las disoluciones obtenidas en cada caso se han congelado en N<sub>2</sub> líquido y luego liofilizado durante 3 días tal y como se describe en la sección 2.1.2.5 (El-Himri, 2004; Marrero-López, 2004).

## 6.2. Análisis estructural (DRX).



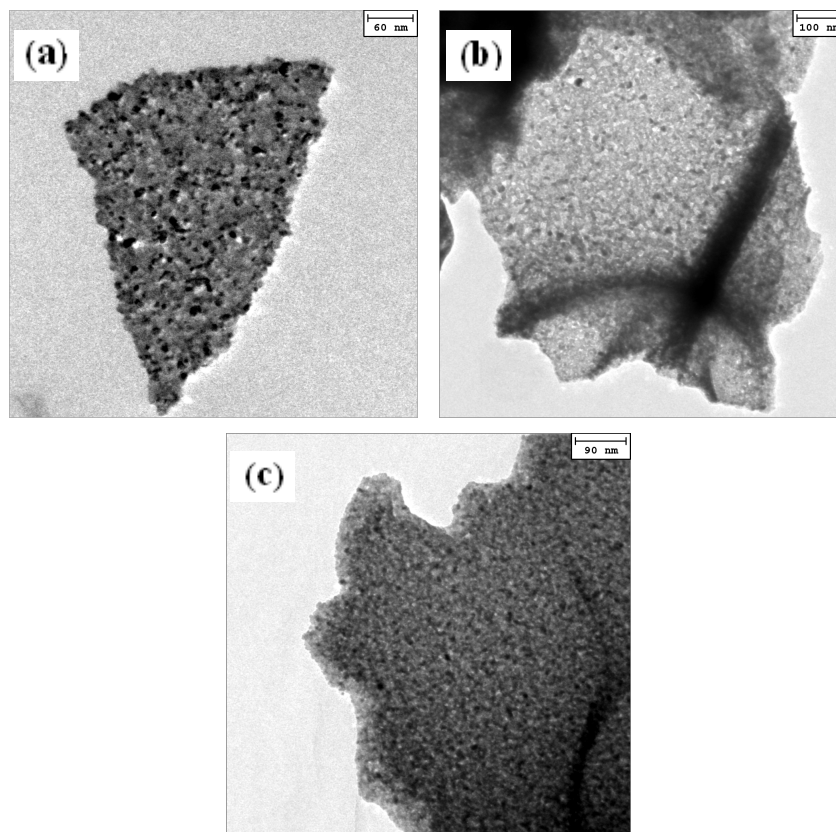
**Fig. 6.1.** Diffractogramas de Rayos X de los soportes de CeO<sub>2</sub> (puro o con 20% molar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o ZrO<sub>2</sub> como aditivo) obtenidos por liofilización y calcinados a 600 °C durante 5 horas.



Los difractogramas de la Fig. 6.1 confirman la obtención de los tres soportes basados en ceria por calcinación a 600 °C durante 5 horas del precursor obtenido por liofilización. Al no observarse picos de Bragg adicionales a los correspondientes a la  $\text{CeO}_2$ , se puede concluir que tanto el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como el  $\text{ZrO}_2$  entran en la estructura de la fluorita formando una solución sólida. También se debe destacar que al añadir tanto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como  $\text{ZrO}_2$  las fases se obtienen con menor tamaño de grano, tal y como se puede deducir de la mayor anchura de los picos de Bragg. Además, se observa que la fase con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como aditivo es la que presenta una menor cristalinidad a pesar de prepararse en las mismas condiciones.

### 6.3. Análisis microestructural (TEM).

En la Fig. 6.2 se presentan las micrografías de TEM para los distintos soportes sintetizados por liofilización,  $\text{CeO}_2$  (Fig. 6.2a),  $\text{CeO}_2$ -20A (Fig. 6.2b) y  $\text{CeO}_2$ -20Z (Fig. 6.2c). Tal y como se puede observar en las imágenes, las superficies de los materiales soporte presentan una textura granular. Además, se observa que los tres soportes presentan un tamaño de partícula submicrométrico.



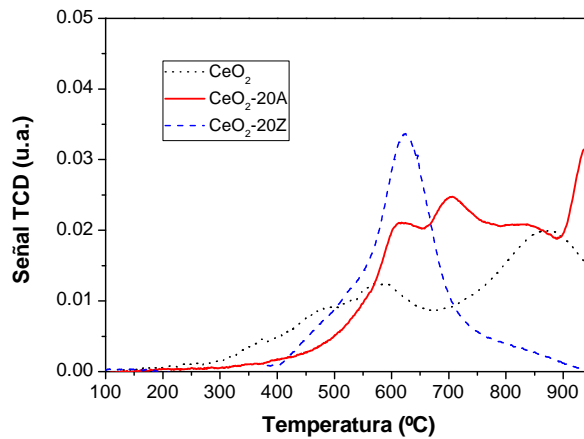
**Fig. 6.2.** Microestructura de las fases en polvo (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{CeO}_2$ -20A y (c)  $\text{CeO}_2$ -20Z.

## 6.4. Impregnación.

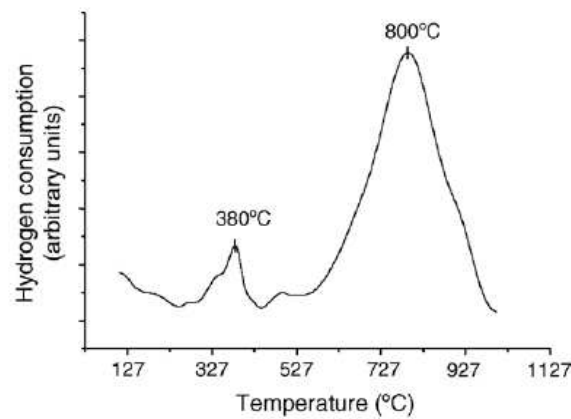
Para mejorar las propiedades catalíticas de los materiales soporte basados en ceria, se debe impregnar con un material catalítico. En nuestro caso se adicionó Cu en pequeñas proporciones en peso con respecto al compuesto inicial. Para ello se disolvió acetato de Cu en etanol con el fin de obtener muestras con 3%, 6% y 12% de Cu en peso y se añadió individualmente al polvo de cada uno de los tres materiales soporte (CeO<sub>2</sub>, 80%CeO<sub>2</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 80%CeO<sub>2</sub>-20%ZrO<sub>2</sub>) dando lugar a pastas que posteriormente fueron homogeneizadas, secadas y calcinadas a 400 °C durante 4 h para producir la difusión de los iones metálicos en la superficie a lo largo de todo el producto, pero evitando al mismo tiempo y, en la medida de lo posible, la introducción de los mismos en la estructura cristalina de los compuestos.

## 6.5. Caracterización REDOX.

Para los soportes de catalizadores para su aplicación en procesos CO-PROX observamos en su correspondiente TPR (Fig. 6.3) un consumo con dos contribuciones (superficial y másica) para CeO<sub>2</sub> tal y como se ha explicado en capítulos anteriores. Además, la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o de ZrO<sub>2</sub> modifica las propiedades redox del material soporte base CeO<sub>2</sub>. En la sección 3.7 se estudiaron los efectos que produce la adición de alúmina. En cuanto a la fase dopada con ZrO<sub>2</sub>, en el perfil de reducción aparece un pico ancho (suma de varios) centrado a 625 °C. Al igual que pasaba con la fase alúmina, la circonita afecta las propiedades redox de la CeO<sub>2</sub> y se produce un sólo proceso de reducción en lugar de los dos típicos de la CeO<sub>2</sub>, debido a que la presencia de ZrO<sub>2</sub> facilita la migración de oxígeno a través de la red (Rao, 2003). Si comparamos nuestros resultados con los descritos en la literatura podemos confirmar que las temperaturas de aparición tanto de las reducciones de Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> superficial como másicas son algo más altas que las de Larrondo *et al.* (Larrondo, 2005) y Poggio *et al.* (Poggio, 2011), pero similares a las obtenidas por Wandekar y colaboradores (Wandekar, 2006) y esto se debe a diferencias microestructurales en el material consecuencia de los métodos de síntesis utilizados.

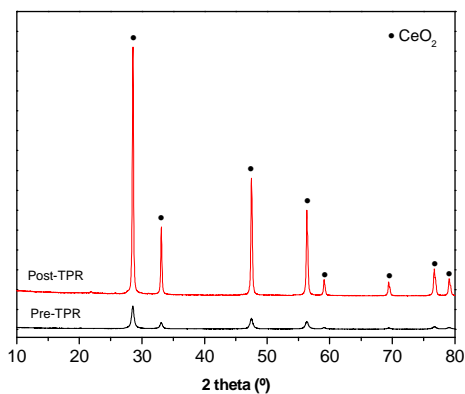


**Fig. 6.3.** TPR-H<sub>2</sub> de materiales soporte de catalizadores CO-PROX basados en ceria.

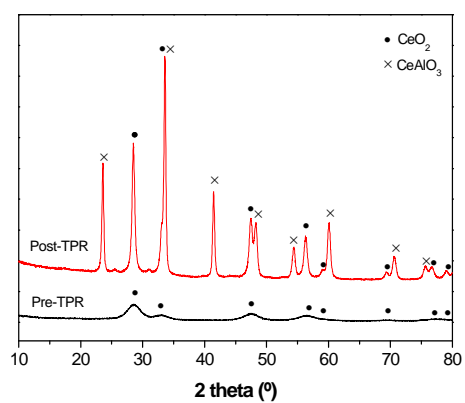


**Fig. 6.4.** TPR-H<sub>2</sub> de CeO<sub>2</sub> Sintetizado por combustión (Larrondo, 2005).

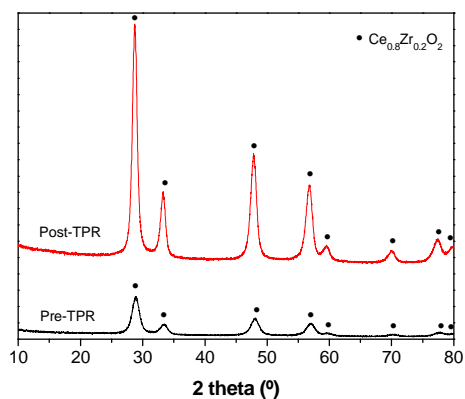
Para estudiar la estabilidad de los materiales soporte en atmósfera reductora se estudiaron los mismos por DRX tras someterlos a los TPR. A la vista de los resultados se observa que los difractogramas de las estructuras de CeO<sub>2</sub> y de 80%CeO<sub>2</sub>-20%ZrO<sub>2</sub> no cambian tras someterse al proceso de reducción (Fig. 6.5 y 6.7), sin embargo el difractograma del soporte 80%CeO<sub>2</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ve modificado tras la reducción, observándose que el material resultante consiste en una mezcla de fases CeO<sub>2</sub> y CeAlO<sub>3</sub> (Fig. 6.6). No se observan picos de la alúmina, por lo que el aluminio está todo en forma de perovskita CeAlO<sub>3</sub> y es de esperar que una pequeña parte permanezca incorporada a la estructura de la fluorita.



**Fig. 6.5.** Difractogramas de Rayos X del soporte de  $\text{CeO}_2$  antes y después de TPR.



**Fig. 6.6.** Difractogramas de Rayos X del soporte de  $\text{CeO}_2$ -20A antes y después de TPR.



**Fig. 6.7.** Difractogramas de Rayos X del soporte de  $\text{CeO}_2$ -20Z antes y después de TPR.

## 6.6. Oxidación preferencial de CO.

Es un hecho bien conocido que cuando se adsorbe CO en catalizadores de cobre soportado, previamente calcinados, el cobre se reduce de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$  y que, dependiendo de la presión parcial del CO y de la temperatura, la reducción puede continuar hasta  $\text{Cu}^0$  (Han 2011; Jia, 2012). Además, se ha observado que el aumento de la carga metálica de Cu en los catalizadores provoca la disminución del área superficial y del volumen de poro. Esto parece indicar que el Cu se dispersa sobre el soporte cubriendo parcialmente los poros del mismo. Por otro lado, se ha visto que el diámetro promedio de poro no varía con el incremento de la cantidad de metal. Para nuestros soportes, en todos los materiales se observa por medidas de adsorción de  $\text{N}_2$  que la distribución del tamaño de poro está dentro de los valores asignados a los materiales mesoporosos (2-50 nm).

La caracterización de los catalizadores fue realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga y en el Departamento de Ciencia Molecular de la Universidad Ca'Foscari de Venecia.

### 6.6.1. Preparación de los catalizadores CuO-CeO<sub>2</sub>.

Se han caracterizado las propiedades catalíticas en la reacción CO-PROX de materiales con Cu soportado en CeO<sub>2</sub>. Como se ha comentado, el soporte basado en CeO<sub>2</sub> se obtiene por el método de liofilización y luego se calcina a 600 °C durante 5 horas, tras ese proceso, se impregna con una solución de acetato de cobre (II) monohidratado en las concentraciones estequiométricas para obtener unas cargas de Cu de 3, 6 y 12% en peso adicional. Tras la impregnación, los materiales se secan a 60 °C y posteriormente se calcinan a 400 °C durante 4 h. Los catalizadores se denotan como CeOCux con x = 3, 6 y 12 (%Cu en peso).

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en un reactor en lecho fijo operando a presión atmosférica (ver sección 2.7.3). La composición de la mezcla de reacción fue de 1.2% CO, 1.2% O<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub> y el resto He. Además, se estudió el efecto del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O en experimentos separados mediante la adición de 15 vol.% CO<sub>2</sub> y 10 vol.% H<sub>2</sub>O. De este modo, se midieron las actividades catalíticas a varias temperaturas dentro del rango de 40-190 °C.

Las conversiones de monóxido de carbono (Ec. 6.1) y oxígeno (Ec. 6.2) se calcularon mediante el consumo de CO y O<sub>2</sub> respectivamente:

$$\chi_{CO}(\%) = \frac{n_{CO}^{entrada} + n_{CO}^{salida}}{n_{CO}^{entrada}} \times 100 \quad \text{Ec. 6.1}$$

$$\chi_{O_2}(\%) = \frac{n_{O_2}^{entrada} + n_{O_2}^{salida}}{n_{O_2}^{entrada}} \times 100 \quad \text{Ec. 6.2}$$

La selectividad hacia CO<sub>2</sub> se obtuvo mediante la Ec. 6.3:

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{n_{CO}^{entrada} + n_{CO}^{salida}}{2(n_{O_2}^{entrada} - n_{O_2}^{salida})} \times 100 \quad \text{Ec. 6.3}$$

y el factor de exceso de oxígeno ( $\lambda$ ) se definió como (Ec. 6.4):

$$\lambda = 2 \times \frac{n_{O_2}^{entrada}}{n_{CO}^{entrada}} \quad \text{Ec. 6.4}$$

Se utilizó un factor  $\lambda = 2$  en todas las medidas catalíticas debido a que en trabajos previos se encontró que dicho valor proporcionaba los valores óptimos para la oxidación preferencial de CO (Moretti, 2008a, 2008b y 2009).

### 6.6.2. Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>.

En la tabla 6.2 se presentan algunas propiedades texturales del sistema CeO<sub>2</sub>/CuO. Las muestras exhiben valores de área BET relativamente bajos entre 14-19 m<sup>2</sup>/g. Se observa que el área específica (S<sub>BET</sub>) disminuye al añadir CuO sobre la ceria. El diámetro de poro (d<sub>p</sub>) permanece constante (0.04 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) para todas las muestras con cobre, mientras que el volumen de poro (V<sub>p</sub>) disminuye al añadir Cu, indicando que el cobre ha llenado parcialmente los poros. Todas las muestras presentan isothermas Tipo II asignadas a materiales mesoporosos y ciclos de histéresis delgados tipo H3 de acuerdo con la clasificación IUPAC.

En la tabla 6.3 se presentan las áreas BET y el tamaño del diámetro de poro de algunos de los materiales sintetizados en este trabajo con el objetivo de ver la influencia del tipo de dopante y la cantidad de los mismos en dichas propiedades. Se puede observar como al aumentar el contenido en Gd (hasta un 10%) de las muestras basadas en ceria

tanto el área superficial del polvo como el tamaño de poro disminuye ligeramente. Asimismo, cuando se adiciona  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a la fase CGO01, también se produce un ligero descenso en la superficie específica pero, en este caso, no se aprecia una variación del tamaño de poro. Finalmente, cuando se añade Ni o Cu al soporte CGO01, se observa un comportamiento similar al que ocurre al añadir alúmina. La superficie específica se reduce notablemente al añadir el metal y, además, a mayor contenido en metal menor superficie. En cuanto al tamaño de poro, la adición de Ni o Cu no parece afectar.

**Tabla 6.2.** Parámetros texturales de las muestras (<sup>a</sup>  $\text{N}_2$  adsorción-desorción. <sup>b</sup> Rietveld).

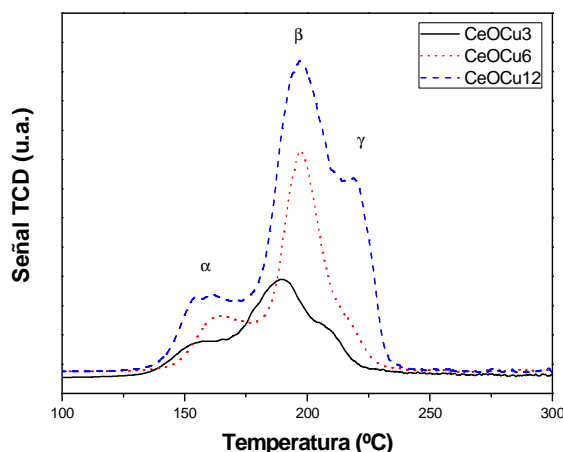
| Muestra                      | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup> | $V_p$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>a</sup> | $d_p(\text{nm})$ <sup>a</sup> | Fase<br>cristalina <sup>b</sup> | Tamaño<br>partícula<br>( $\text{nm}$ ) <sup>b</sup> | Parámetro<br>de red<br>( $\text{a}/\text{\AA}$ ) <sup>b</sup> |
|------------------------------|--|--|-------------------------------|---------------------------------|---|---|
| $\text{CeO}_2$               | 19   | 17.3   | 0.06                          | cerianita                       | 8.5   | 5.412   |
| $\text{CeO}_2\text{Cu}_3$    | 14   | 11.5   | 0.04                          | cerianita                       | 9.9   | 5.412   |
| $\text{CeO}_2\text{Cu}_6$    | 18   | 12.2   | 0.04                          | cerianita                       | 9.9   | 5.412   |
| $\text{CeO}_2\text{Cu}_{12}$ | 15   | 10.1   | 0.04                          | cerianita                       | 9.8   | 5.412   |

**Tabla 6.3.** Comparación de áreas BET y diámetro de poro de algunos de los materiales.

| Material       | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Diámetro poro<br>( $\text{nm}$ ) <sup>a</sup> | Material   | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Diámetro poro<br>( $\text{nm}$ ) <sup>a</sup> |
|----------------|---|---|------------|---|---|
| $\text{CeO}_2$ | 16,64   | 6,8   | CGO01-10A  | 9,61  | 6,6   |
| CGO01          | 17,71   | 7,9   | CGO01-30A  | 12,20   | 8,2   |
| CGO05          | 13,29   | 5,0   | CGO01-20Ni | 12,23   | 7,9   |
| CGO10          | 13,75   | 5,4   | CGO01-20Cu | 11,17   | 8,5   |
| CGO20          | 13,71   | 5,4   | CGO01-40Ni | 10,78   | 9,0   |
| CGO01-1A       | 12,40   | 7,0   | CGO01-40Cu | 6,94  | 8,9   |
| CGO01-2A       | 15,84   | 8,4   | CGO01-60Ni | 7,18  | 7,3   |
| CGO01-5A       | 24,15   | 6,9   | CGO01-60Cu | 4,58  | 7,4   |

### 6.6.3. TPR- $\text{H}_2$ .

Las propiedades redox de los catalizadores se estudiaron con la técnica TPR- $\text{H}_2$ . Los picos presentes en el rango de temperaturas 150-250 °C se asocian a la reducción de especies oxidadas de cobre y, como cabía esperar, el consumo de  $\text{H}_2$  es proporcional a la carga de cobre presente (Fig. 6.8) (Bera, 2002; Luo, 1997; Zou, 2006; Moretti, 2008b y 2011).



**Fig. 6.8.** TPR-H<sub>2</sub> de catalizadores CO-PROX basados en CeO<sub>2</sub>-Cu.

En la Fig. 6.8 se observan tres picos de reducción para todos los catalizadores y que denominamos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La presencia de varios picos es indicativa de la existencia de diferentes especies de óxido de cobre en las muestras. El primer máximo (pico  $\alpha$ ) aparece en torno a 160 °C y corresponde a la reducción de CuO disperso en la superficie de CeO<sub>2</sub>. De acuerdo con la literatura, este pico se asocia a especies altamente dispersas e interaccionando fuertemente con la ceria (Bera, 2002; Luo, 1997; Zou, 2006; Moretti, 2008b y 2009). A 160-200 °C (pico  $\beta$ ) se empiezan a reducir las especies de CuO de mayor tamaño (aunque todavía en un estado de dispersión relativamente alto). Finalmente, el pico en forma de hombro a ~220 °C (pico  $\gamma$ ) se asigna a la reducción de CuO másico o bulk. Normalmente, los picos  $\alpha$  y  $\beta$  se relacionan con CuO altamente disperso no detectable por DRX. También, se observa que el incremento de la carga de Cu produce un ligero desplazamiento de los picos de reducción a mayores temperaturas indicando un aumento en la dificultad del soporte CeO<sub>2</sub> en la promoción de la reducción de las especies de óxido de cobre.

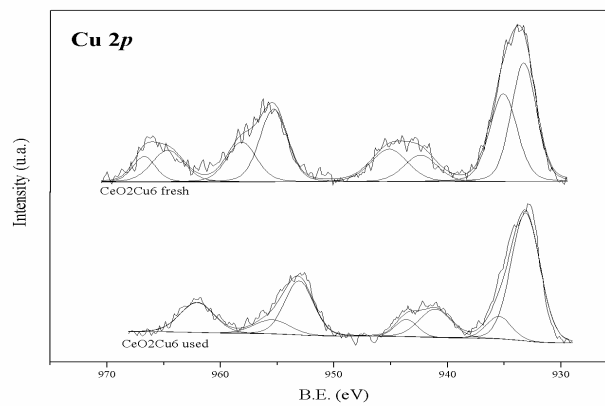
En la tabla 6.4 se resume la descomposición de las curvas TPR-H<sub>2</sub>. Todas las curvas se han resuelto con tres contribuciones solapadas. La proporción de área del pico  $\alpha$  disminuye con el aumento en contenido en Cu; mientras que el área del pico  $\gamma$  aumenta. La relación de áreas  $\alpha/(\beta+\gamma)$  sigue la misma tendencia que el pico  $\alpha$ , sugiriendo una reducción del CuO disperso sobre la superficie, en concordancia con las observaciones en DRX.



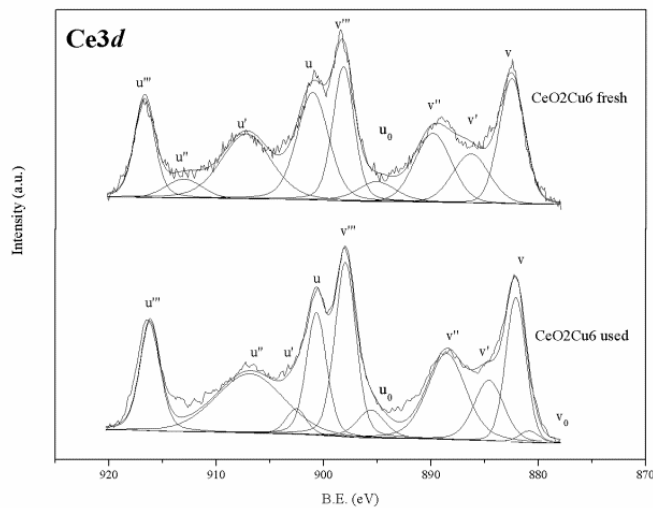
| <b>Tabla 6.4.</b> Valores integrados de los picos TPR- H <sub>2</sub> para los catalizadores CeO <sub>2</sub> Cu <sub>x</sub> . |                                    |                                   |                                    |                                      |   |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---|
| <b>Muestra</b>  | <b>Pico <math>\alpha</math>(%)</b> | <b>Pico <math>\beta</math>(%)</b> | <b>Pico <math>\gamma</math>(%)</b> | <b><math>(\beta + \gamma)</math></b> | <b><math>\frac{\alpha}{\beta + \gamma}</math></b> |
| CeO <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>  | 26.2                               | 60.4                              | 13.4                               | 73.8                                 | 0.36  |
| CeO <sub>2</sub> Cu <sub>6</sub>  | 24.6                               | 59.3                              | 16                                 | 75.3                                 | 0.33  |
| CeO <sub>2</sub> Cu <sub>12</sub>   | 17.4                               | 63.2                              | 19.5                               | 82.7                                 | 0.21  |

#### 6.6.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La composición y el estado de oxidación de los elementos en la superficie de los catalizadores se estudiaron mediante XPS (Fig. 6.9 y 6.10).



**Fig. 6.9.** Difractogramas Cu 2p para la muestra CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> fresca y usada.



**Fig. 6.10.** Difractogramas Ce 3d para la muestra CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> fresca y usada.

En todos los espectros registrados se tomó como referencia la señal C 1s a 284.8 eV que corresponde al carbono adventicio. La señal O 1s muestra dos contribuciones. Esto indica que el oxígeno está presente en diferentes estados, combinado con metales formando óxidos metálicos, CeO<sub>2</sub> a 529.0 eV y óxidos de Cu a 531.5 eV. Después de la reacción, todas las muestras presentan un espectro de O 1s similar. Para evitar la fotorreducción del Ce y del Cu, se utilizaron periodos de irradiación cortos (Basaldella, 2006). Los espectros de la región Cu 2p para el catalizador CeO<sub>2</sub>Cu6 se muestran en la Fig. 6.9. La presencia del pico principal Cu 2p<sub>3/2</sub> con el máximo a 933.1 eV y el shake up satélite a 942.1 eV indican la existencia de Cu<sup>2+</sup>.

El pico principal se puede descomponer en dos contribuciones: una a 932.8 eV asignada a Cu<sup>1+</sup> y otra a mayor energía de enlace alrededor de 934.8 eV, correspondiente a especies de Cu<sup>2+</sup>. Por lo tanto, es de suponer que el cobre está presente en los catalizadores estudiados como CuO y Cu<sub>2</sub>O (Avgouropoulos, 2003; Xiaoyuan, 2003). Los estudios realizados indican que después de la catálisis, la contribución debido a la presencia de Cu<sup>2+</sup> prácticamente desaparece. El pico principal de Cu 2p<sub>3/2</sub> se debe a la presencia de Cu<sup>1+</sup> sobre la superficie. Casi la totalidad del Cu<sup>2+</sup> se ha reducido a Cu<sup>1+</sup>.

La Tabla 6.5 resume la composición química de la superficie de los catalizadores preparados estudiados mediante XPS. Las ratios atómicas de Cu/Ce superficial aumentan proporcionalmente con la cantidad de CuO. Los rangos de Cu/Ce van desde 0.14 para CeO<sub>2</sub>Cu3 hasta 1.17 para CeO<sub>2</sub>Cu12. Esto indica una pérdida de dispersión de CuO sobre la superficie de los soportes, como se indicó previamente. El espectro Ce 3d de la muestra CeO<sub>2</sub>Cu6 antes y después de la reacción catalítica se encuentra en la Fig. 6.10. La complejidad del espectro es consecuencia de la hibridación entre los niveles del Ce 4f y los estados del O 2p (Holgado 2000). El espectro se puede descomponer en diez contribuciones: v, u (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>2</sup> O 2p<sup>4</sup>) y v'', u'' (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>1</sup> O 2p<sup>5</sup>); v''', u''' (estado final de Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>0</sup> O 2p<sup>6</sup>) asignado al Ce (IV); v<sub>0</sub>, u<sub>0</sub> (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>2</sup> O 2p<sup>5</sup>) y v', u' (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>1</sup> O 2p<sup>6</sup>) asignado a Ce(III) (Zhang, 2004). Los valores del par Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> se incluyen en la Tabla 6.5. Después de la catálisis, la ratio atómica aumenta desde 0.32 a 0.40, indicando una reducción parcial del Ce<sup>4+</sup> en la superficie del material.

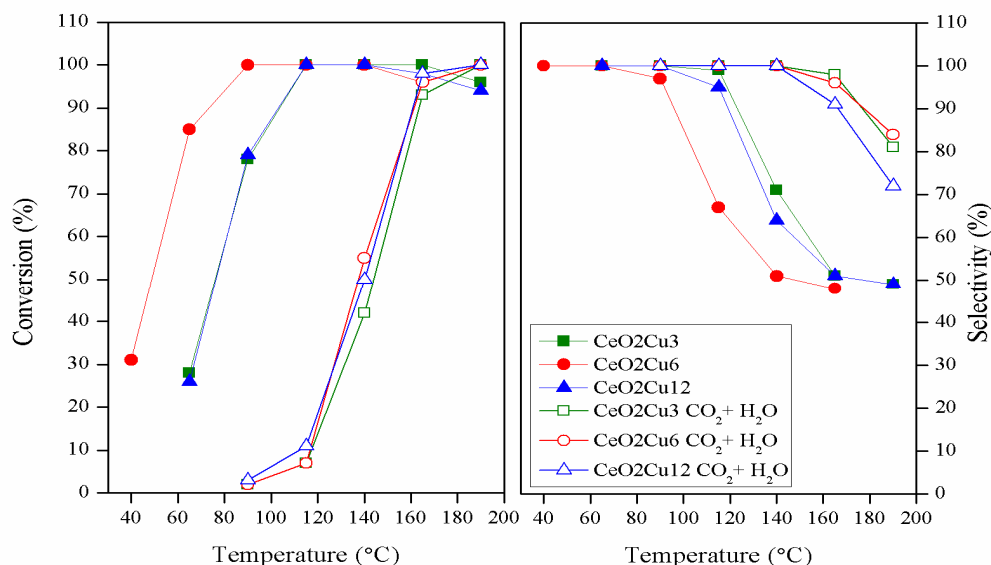
**Tabla 6.5.** Composición química en la superficie (en concentración atómica %), Cu/Ce y Cu/(Cu+Ce) para los catalizadores estudiados obtenida por XPS.

| Muestra                      | %C   | %O   | %Cu  | %Ce  | Cu/Ce | Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4</sup> | Cu/(Cu+Ce) |
|------------------------------|------|------|------|------|-------|-----------------------------------|------------|
| CeO <sub>2</sub>             | 38.8 | 44.8 | ---  | 16.5 | ---   | 0.46                              | ---        |
| CeO <sub>2</sub> Cu3 fresca  | 28.7 | 48.9 | 2.8  | 19.5 | 0.14  | 0.42                              | 0.13       |
| CeO <sub>2</sub> Cu3 usada   | 43.1 | 39.9 | 2.6  | 14.4 | 0.18  | 0.24                              | 0.15       |
| CeO <sub>2</sub> Cu6 fresca  | 30.3 | 48.1 | 7.8  | 13.8 | 0.57  | 0.32                              | 0.36       |
| CeO <sub>2</sub> Cu6 usada   | 34.6 | 39.2 | 13.2 | 12.9 | 1.02  | 0.4                               | 0.51       |
| CeO <sub>2</sub> Cu12 fresca | 25.1 | 47.6 | 14.8 | 12.6 | 1.17  | 0.15                              | 0.54       |
| CeO <sub>2</sub> Cu12 usada  | 31.8 | 43.1 | 6.35 | 18.7 | 2.95  | 0.4                               | 0.75       |

### 6.6.5. Actividad catalítica.

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la reacción CO-PROX y los resultados se presentan en la Fig. 6.11.

Para los tres catalizadores estudiados, la conversión de CO aumenta con la temperatura y es mayor del 95% a 90 °C para la muestra CeO<sub>2</sub>Cu6 y a 115 °C para CeO<sub>2</sub>Cu3 y CeO<sub>2</sub>Cu12 y dicha actividad se mantiene en el 100% hasta 195 °C. La selectividad a CO<sub>2</sub> es 100% en el rango 40-80 °C y, considerando la estequiometría, el factor de exceso de oxígeno utilizado y los valores de conversión de CO, el consumo de O<sub>2</sub> puede atribuirse exclusivamente a la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>. Generalmente, el porcentaje de adición de Cu más favorable se encuentra en torno al 5-7% en peso. Se ha visto que cantidades inferiores a estos valores no proveen suficientes sitios activos mientras que cantidades superiores favorecen la reducción del H<sub>2</sub>O (Ayastuy, 2011). Además, se observa el comportamiento general de los catalizadores en CO-PROX, en cuanto a que la conversión es baja inicialmente (temperaturas más bajas), luego la conversión aumenta con la temperatura hasta un máximo y posteriormente vuelve a descender. Este comportamiento de conversiones bajas se atribuye a limitaciones del tipo cinético/termodinámico a bajas temperaturas y a la presencia de varias oxidaciones simultáneas (reacciones competitivas) a temperaturas altas (Ayastuy, 2011).



**Fig. 6.11.** Dependencia de a) Conversión de CO y b) Selectividad hacia CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para los catalizadores, en ausencia y presencia de 15% CO<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O.

Respecto a la selectividad se observa también un comportamiento muy similar en todos, alcanzando una selectividad a CO<sub>2</sub> del 100% en el intervalo de temperaturas 40-100 °C. A partir de los 100 °C comienza a caer la selectividad. En general, para los catalizadores en reacciones CO-PROX, a temperaturas más altas se observa una disminución de la selectividad a CO<sub>2</sub> debido a que compite con la reacción de oxidación del H<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O como se ha comentado anteriormente. Es importante decir que estos resultados son positivos ya que mejoran los resultados descritos en la bibliografía (Han, 2011; Araujo, 2012; Guimaraes-Maciel, 2012a; Jia, 2012) para muestras similares formadas por CeO<sub>2</sub>-CuO y que se cree se deben al pequeño tamaño de grano de las partículas de CeO<sub>2</sub> y a la gran dispersión lograda por el método de síntesis.

La muestra CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> es con diferencia el catalizador más activo, mientras que CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>Cu<sub>12</sub> son materiales menos activos y muestran similares perfiles de reacción. Por ejemplo, a 90°C (una temperatura de operación bastante común en PEMFC) el catalizador CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> muestra una conversión mayor al 95%, mientras que para los catalizadores CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>Cu<sub>12</sub> la conversión es alrededor del 75%. Esto se puede asignar a la presencia en la primera muestra de la mayor proporción de especies de óxido de cobre reducibles (como se vio en el estudio de TPR).

La alta actividad y la alta selectividad son importantísimas para una aplicación real de CO-PROX, pero hay otros factores importantes que deben ser también considerados, por ejemplo los efectos de una composición gaseosa más realista. Dado que un catalizador de oxidación selectiva de CO debe ser resistente a CO<sub>2</sub> y al H<sub>2</sub>O, todas las muestras se estudiaron en una corriente rica en H<sub>2</sub> en presencia de 15 vol.% CO<sub>2</sub> y 10 vol.% H<sub>2</sub>O.

Al añadir CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O el valor T<sub>50</sub> (temperatura a la cual la conversión de CO es del 50%) el valor se desplaza hasta alrededor de 140 °C, eso sí, con la selectividad a CO<sub>2</sub> todavía al 100%. A pesar de la desactivación parcial, probablemente como consecuencia de la formación y adsorción de carbonatos interfaciales y/o hidroxilos procedentes del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O (Gamarra, 2009; Ayastuy, 2011), se logra una conversión mayor al 90% y una selectividad de alrededor del 90% para todas las muestras a 160 °C.

Estos resultados indican que, en los sistemas CeO<sub>2</sub>/CuO la superficie específica de los catalizadores no es un factor crítico para obtener una buena actividad catalítica. En este sentido, parecen ser aspectos más relevantes para la actividad CO-PROX los relacionados con la competición entre las actividades de oxidación del CO y del H<sub>2</sub> que son básicamente las que determinan la selectividad del proceso. Con respecto a la oxidación del CO, existe un consenso general que indica una relación entre dicha oxidación y la presencia de estados reducidos del cobre (en la forma Cu<sup>+</sup>) en posiciones interfaciales óxido de cobre-ceria. Dichos estados reducidos interfaciales de cobre se podrían presentar en el catalizador inicial o, cuando se empieza con los catalizadores totalmente oxidados, podrían formarse durante el transcurso de la reacción como consecuencia de la interacción redox con la mezcla reactante (Gamarra, 2007).

En este sentido, más allá del valor del área específica, el área interfacial y/o sus características fisicoquímicas parecen ser más relevantes para explicar la actividad en la oxidación del CO lograda por los catalizadores. Con respecto a esto último, los cambios en el tipo de interacción de las superficies de los óxidos tienen también relevancia (Zhou, 2005; Han, 2011).

Más dudas existen con respecto a la selectividad. Se ha propuesto que la selectividad podría ser consecuencia del hecho de que los sitios activos para la oxidación de CO sean diferentes a los necesarios para la oxidación de H<sub>2</sub>, estando este último relacionado con los sitios de cobre reducido formados sobre partículas dispersas de CuO y sujetas a un

bajo grado de interacción con el soporte CeO<sub>2</sub> (Gamarra, 2007). Esta hipótesis también está en concordancia con el hecho de que la cinética para la oxidación de CO no parece verse afectada por la presencia de H<sub>2</sub> (Lee, 2008). Sin embargo, se ha apuntado recientemente que el origen de la selectividad podría estar relacionado con la fuerza de cohesión de la adsorción de CO (formando especies carbonilo quimisorbidas), ya que la oxidación de H<sub>2</sub> empieza cuando los sitios de cobre reducido se liberan tras la desorción de CO. Por lo tanto, se cree que ambas reacciones (oxidación de CO y H<sub>2</sub>) comparten los mismo sitios activos (Kydd, 2011).

En cualquiera de los casos, el papel que juega el soporte parece estar relacionado con la promoción de la reducción del óxido de cobre (dirigiendo así la generación de especies activas de cobre reducido), mientras que el rol específico durante la reacción permanece desconocido, aunque probablemente los sitios activos necesiten también un cierto nivel de reducción interfacial del soporte (Gamarra, 2007).

Así, la mayor actividad obtenida para el catalizador CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> puede ser consecuencia de un conjunto de factores. Por un lado, la presencia de una mayor cantidad de especies altamente dispersas de CuO, dando una mayor cantidad de sitios interfaciales activos para la oxidación de CO. Esto determinaría la mayor actividad del catalizador CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> en comparación con CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, en el cual las entidades dispersas de CuO podrían prevalecer en términos relativos, pero no absolutos. Por otro lado, podría ocurrir que los contactos interfaciales con ceria más activa sean más favorables también en comparación con la muestra con el mayor contenido en Cu.

Como conclusión, se puede indicar que los materiales CuO/CeO<sub>2</sub> nanocristalinos obtenidos mediante el método combinado liofilización e impregnación parecen ser prometedores catalizadores para la eliminación selectiva de CO de corrientes ricas en H<sub>2</sub>. De acuerdo a los resultados expuestos, se puede sugerir que el buen comportamiento de los catalizadores en la reacción CO-PROX preparados por dicho método de síntesis se debe a la alta dispersión de la fase activa (CuO) sobre la superficie de la ceria y a la fuerte interacción entre ambos óxidos a pesar de la baja superficie específica que presentan.

## *CAPÍTULO 7*

*Conclusiones / Conclusions*

## 7. CONCLUSIONES.

- Los materiales basados en ceria estudiados en esta memoria han sido preparados por diversos métodos de precursores, principalmente por el método de liofilización, que permite obtener los materiales, tras una precalcación a tan solo 400 °C y logrando tamaños del cristalito del orden de 10-20 nm (estudiado mediante difracción de rayos X, SEM y TEM). Como se demuestra en esta memoria (y en trabajos previos del grupo de investigación), el método de liofilización es un método de síntesis muy versátil en la preparación de materiales submicrométricos cerámicos. El estudio estructural y microestructural usando diversas técnicas confirmó la pureza de las fases en cada caso.
- Se llevó a cabo un estudio sistemático de materiales basados en ceria-gadolinia ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ) con adiciones de alúmina en distintas proporciones, y su dependencia con las composiciones y temperaturas de calcinación. El estudio de las propiedades eléctricas nos ha llevado a un mejor conocimiento de los cambios efectivos en la composición de la fase fluorita principal CGO, lo cual se puede utilizar como punto de partida para explicar o predecir los cambios correspondientes en la química de defectos y en la conductividad bulk.
- Para diferentes contenidos en Gd se observa que, para muestras con bajos contenidos en Gd, la alúmina contribuye a la conductividad bulk, mientras que para las muestras con contenidos intermedios de Gd, la conductividad bulk viene controlada en cierta extensión por la formación de la fase  $GdAlO_3$ ; que causa el agotamiento del aditivo con la mayor contribución en la conductividad bulk (p.e. lantánido trivalente).
- La conductividad bulk de las muestras con contenidos de lantánido trivalente relativamente altos prácticamente no cambia, en todo caso quizá muestre una ligera mejora al añadir una pequeña fracción de alúmina. Esto se puede entender teniendo en cuenta la dependencia de la conductividad bulk con el contenido en Gd, con un máximo para temperaturas intermedias. La conductividad de borde de grano se ve afectada mayoritariamente para contenidos intermedios de Gd, p.e. en el rango típico de 5-10 at% Gd. En este caso, las conductividades de borde de grano se ven afectadas, incluso cuando el contenido de Al es insuficiente para inducir cambios mayores en la



composición de la fase fluorita por el inicio de la fase  $\text{GdAlO}_3$ . Los efectos dominantes se pueden asignar a heterogeneidades inducidas por localización preferencial de fases secundarias en los límites de grano.

- Se ha comprobado mediante TPR que para los materiales basados en ceria que los iones oxígeno superficiales se eliminan fácilmente durante la reducción en comparación con los oxígenos máscicos o bulk. Asimismo, se ha verificado que el método de preparación influye en la dispersión e incorporación de los dopantes o aditivos metálicos en la ceria. Además, cuando se dopa la ceria con iones  $\text{Zr}^{4+}$  se produce un aumento de la movilidad de los iones oxígeno y los materiales resultantes pueden reducirse/oxidarse a menores temperaturas.
- Los polvos cerámicos de la fase  $\text{CGO-Al}_2\text{O}_3$  sintetizados por el método de liofilización se caracterizaron en términos de propiedades estructurales y de reducibilidad. Se observó la presencia de la perovskita  $\text{CeAlO}_3$  y se demostró que experimenta reacciones reversibles de oxidación-reducción. La fase, se encuentra formando los óxidos de cerio y aluminio en aire, se reduce bajo atmósfera de hidrógeno y se forman  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeAlO}_3$  y si se vuelve a oxidar, se vuelven a formar los óxidos de cerio y aluminio.
- Las medidas de TPR- $\text{H}_2$  revelaron que los materiales basados en ceria se reducen en dos etapas; el proceso a baja temperatura es proporcional al área superficial del óxido, mientras que el segundo, a mayor temperatura, se asigna a la reducción del bulk. Cuando se añade alúmina a la ceria, se observan tres picos, los dos primeros se asocian con la reducción de la ceria (superficial y máscica respectivamente) y el tercero se debe a la formación de la fase perovskita  $\text{CeAlO}_3$ .
- Se logró preparar satisfactoriamente materiales compuestos puros y cristalinos de los sistemas  $\text{CGO-NiO}$  y  $\text{CGO-CuO}$  mediante el método de liofilización y posterior impregnación y mediante el método de combustión con urea en distintas proporciones de Gd, Ni y Cu.
- De los TPR de  $\text{H}_2$ , se deduce que los composites  $\text{CGO-MO}$  ( $\text{MO} = \text{NiO}$  o  $\text{CuO}$ ) estudiados en este trabajo presentan buena actividad catalítica hacia la oxidación de  $\text{H}_2$  en el rango de temperatura 300-600 °C para  $\text{CGO-NiO}$  y en el rango de 150-250 °C para la fase  $\text{CGO-CuO}$ . Los diagramas de TPR muestran diferentes procesos (picos)

que se asignan de la siguiente manera: la primera etapa de reducción a las partículas metálicas altamente dispersas sobre el soporte, el segundo a la reducción de partículas aglomeradas del metal y el tercero a la reducción del soporte. Las medidas de TPD y TPO revelaron la existencia de depósitos de carbono en las muestras de CGO-NiO, pero no en las de CGO-CuO. Todos estos resultados indican, además, que la síntesis por el método de la liofilización es una buena técnica para preparar polvos cerámicos en la fabricación de ánodos para IT-SOFC.

- Para los materiales del sistema CGO-NiO sintetizados por combustión con urea (UCS) y con contenidos relativamente altos de Gd (18%), se obtuvieron resultados similares. Por lo tanto, la concentración de Gd no parece afectar considerablemente al proceso de reducción del composite.
- Los sistemas nanocristalinos CeO<sub>2</sub>/CuO, obtenidos mediante el método de la liofilización más el de impregnación, pueden ser candidatos apropiados como catalizadores para la eliminación selectiva de CO en corrientes de gas ricas en H<sub>2</sub>. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede sugerir que el buen comportamiento catalítico para CO-PROX de estos catalizadores se deben a la alta dispersión de la fase activa sobre la superficie de la ceria y a la fuerte interacción entre los óxidos metálicos.

Como trabajo de futuro, se plantea continuar trabajando en el campo de los materiales para la producción y el almacenamiento de energía. Tanto en el tema de las Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia (IT-SOFC), como en el tema de los Materiales y Sistemas Particulados Catalíticos. En el primer caso se trata de fabricar prototipos de monopilas que combinan componentes de la tecnología YSZ, con los de la LDC que son materiales basados en Ceria dopada con lantánidos, y sistemas alternativos tal como los conductores protónicos. En el segundo tema se trata de seguir estudiando Materiales y Sistemas Particulados Cerámicos con propiedades catalíticas, y especialmente dedicados a la obtención y purificación de Hidrógeno. Ambas investigaciones entroncan perfectamente en la necesidad de producir energía limpia de bajo costo, que es una prioridad mundial, y establecida como una de las tareas científica y tecnológica futura ineludibles. Siempre con el objetivo básico de no alterar, ni degradar nuestra Biosfera y nuestro Medioambiente.

## 7. CONCLUSIONS.

- The ceria based materials studied in this research were prepared using various precursor methods, especially freeze-drying which allows the production of crystalline phases after a heat treatment at temperatures as low as 400 °C with crystallite sizes in the order of 10-20 nm (studied by X-ray diffraction, SEM and TEM). As is demonstrated in this thesis (and in previous work carried out by this research group), the freeze-drying method is a versatile method of producing submicrometric ceramic materials. The high purity of the phases was confirmed using different structural and microstructural studies.
- A systematic study of ceria-gadolinia based materials ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ) with additions of alumina in different proportions, and their dependence on compositions and firing temperatures was carried out. The study of electrical properties provides a better knowledge of effective changes in composition of the main fluorite phase, which may be used to produce guidelines for explaining or predicting corresponding changes in defect chemistry and bulk conductivity.
- Results obtained for samples with different Gd contents show that alumina contributes to bulk conductivity, for samples with low Gd content, whereas the prevailing effects on bulk conductivity of samples with intermediate Gd content is dictated by production of  $GdAlO_3$ ; which causes depletion of the additive with strongest contribution to bulk conductivity (i.e. trivalent lanthanide).
- The bulk conductivity of samples with relatively high trivalent lanthanide contents is nearly unchanged or may even show slight improvement on adding a relatively small fraction of alumina; this can be understood by taking into account the dependence of bulk conductivity on Gd content, with a maximum for intermediate compositions. Grain boundary properties are mostly affected by intermediate Gd content, i.e. in a typical range 5-10% Gd. In this case, grain boundary properties are affected even when the Al content is insufficient to induce major changes in composition of the fluorite phase by production of  $GdAlO_3$ . In this case, the prevailing effects may be ascribed to heterogeneities induced by preferential location of secondary phases at grain boundaries.

- H<sub>2</sub>-TPR tests allowed us verify that for ceria based materials (CGO) surface oxygen ions are easily removed during reduction compared to bulk oxygen ions. In addition, we have verified that the synthesis method has an influence on the dispersion of the dopants or additives on the surface and into the ceria. Besides, doping with Zr<sup>4+</sup> ions enhances the oxygen mobility in ceria and the materials can be reduced/oxidised at lower temperatures.
- CGO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powders were synthesized using the freeze-drying method and characterized in terms of structural properties and reducibility. It was demonstrated that CeAlO<sub>3</sub> undergoes reversible oxidation–reduction reactions, being oxidized in air into cerium and aluminum oxides and reduced back under a hydrogen atmosphere into CeAlO<sub>3</sub>.
- H<sub>2</sub>-TPR measurements revealed that ceria based materials (CGO) are reduced in two steps; a low temperature step, which is associated with the surface area of the oxide, and a second step, at higher temperatures, which can be ascribed to the bulk reduction. When alumina is added to ceria, three peaks are observed, the two ascribed to CGO and a third ascribed to CeAlO<sub>3</sub> phase formation.
- Systems of CGO-NiO and CGO-CuO composites were successfully achieved by the freeze-drying method and subsequent impregnation and by urea combustion synthesis in different proportions of Gd, Ni and Cu.
- From TPR tests it can be deduced that the CGO-MO (MO = NiO or CuO) composites studied in this work present good activity towards the oxidation of H<sub>2</sub> in the temperature range 300-600 °C for CGO-NiO and in the range 150-250 °C for CGO-CuO. TPR diagrams show two wide overlapping peaks corresponding to the following processes: the first peak is ascribed to the reduction of surface NiO particles which have less interaction with the CGO support, while the second peak observed is related to the NiO particles that have a higher interaction with the support, and third peak is ascribed to the reduction of bulk CGO. TPD and TPO measurements revealed the existence of carbon deposition in CGO-NiO samples but no carbon deposition was found for CGO-CuO samples. All these results indicate that the freeze-drying synthesis method is a good technique to prepare powders for IT-SOFC anode fabrication.

- Similar results to those described in the previous paragraph can be applied to the system CGO-NiO with relatively high Gd content (18%), synthesized by urea combustion synthesis (UCS). Hence, Gd concentration does not seem to affect the material reduction properties.
- The considered nanocrystalline CeO<sub>2</sub>/CuO systems considered, which were obtained by freeze drying plus wetness impregnation methods, may be appropriate candidates as catalysts for the selective removal of CO from H<sub>2</sub>-rich gas streams. In line with all results previously described, it can be suggested that the good CO-PROX catalytic behavior of these catalysts is due to the high dispersion of the active phase on the ceria surface, notwithstanding the low surface area and the strong interaction between the two metal oxides.

As future work we intend to keep working in the field of materials for production and storage of energy. Both in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC) and Particulate catalytic systems. In the first case, making prototype cells combining YSZ and LDC technologies and alternative systems such as protonic conductors. In the second case, the intention is to obtain ceramic particulate systems with catalytic properties and especially in the field of hydrogen purification. Both research fields link in the necessity of producing clean and inexpensive energy, which is a world priority. Always having in mind the objective of protecting our biosphere and environment.

## *CAPÍTULO 8*

### *Referencias*

## 8. REFERENCIAS.

### A

- Abrantes, J.C.C.; Labrincha, J.A.; Frade, J.R.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 1603-1609.
- Abrantes, J.C.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2761-2766.
- Akin, I.; Yilmaz, E.; Sahin, F.; Yucel, O.; Goller, G.; *Ceramics Int.*, 39 (2011) 3273.
- Amsif, M.; Marrero-López, D.; Magrasó, A.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Núñez, P.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009) 131.
- Amsif, M.; Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Savvin, S.N.; Gabas, M; Núñez, P.; *J. Power Sources*, 196 (2011) 3461-4369.
- Aoki, M.; Chiang, Y.M.; Kosacki, I.; Lee, I.J.R.; Tuller, H.; Liu, Y.P.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1169.
- Arango-Díaz, A.; Moretti, E.; Talon, A.; Lenarda, M.; Núñez, P.; Marrero-Jerez, J.; Jiménez-Jiménez, J.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E.; *Appl. Catal. A* (2012) (en revisión).
- Araujo, V.D.; Bellido, J.D.A.; Bernardi, M.I.B.; Assaf, J.M.; Assaf, E.M.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 5498-5507.
- Atlas, L.M.; *J. Phys. Chem. Solids*, 29 (1968) 91.
- Augusto, B.L.; Costa, L.O.O.; Noronha, F.B.; Colman, R.C.; Mattos, L.V.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 12258-12270.
- Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Papadopoulou, C.; Batista, J.; Hocevar, S.; Matralis, H.K.; *Catal. Today*, 75 (2002) 157.
- Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; *Appl. Catal. A*, 244 (2003) 155-167.
- Ayastuy, J.L.; Gamboa, N.K.; González-Marcos, M.P.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.; *Chem. Eng. J.*, 171 (2011) 224-231.

### B

- Badwal, S.P.S.; Drennan, J.; *Solid State Ionics*, 40 (1990) 869.
- Badwal, S.P.S.; Rajendran, S.; *Solid State Ionics*, 70 (1994) 83.
- Badwal, S.P.S.; *Solid State Ionics*, 76 (1995) 67.
- Baker, E.H.; Iqbal, M.; Knox, B.E.; *J. Mater. Sci.*, 12 (1977) 305.
- Basaldella, E.; Tara, E.; Aguilar-Armenta, G.; Patiño-Iglesias, M.E.; Rodríguez-Castellón, E.; *J. Sol. Gel Sci. Technol.*, 37 (2006) 141-146.
- Baur, E.; Preis, H.; *Z. Electrochem.*, 43 (1937) 727.
- Bauerle, J.E.; *J. Phys. Cem. Solids*, 30 (1969) 2657.
- Beekmans, N. M.; Heyne, L.; *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 303.

- Bera, P.; Priolkar, K.R.; Sarode, P.R.; Hedge, M.S.; Emura, S.; Kumashiro, R.; *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3591-3601.
- Bevan, D.J.M.; Summerville, E.; Gschneider, K.A.; Eyring, L.; (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earth's*, Vol.4, Amsterdam (1979).
- Bhowmick, S.; Xue, Y.; Winterstein, J.; Barry-Carter, C.; *Solid State Ionics*, 187 (2011) 68–77.
- Bieberle, A.; Meier, L.P.; Gauckler, L.J.; *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) 646-656.
- Blom, D.A.; Chiang, Y.-M.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 458 (1997) 127.
- Blomen, L.J.M.J.; Mugerwa, M.N.; *Fuel Cells Systems*, Plenum Press, New York (1993).
- Blumenthal, R.N.; Panlener, R.J.; *J. Phys. Chem. Solids*, 31 (1970) 1190.
- Blumenthal, R.N.; Hofmaier, R.L.; *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 126.
- Bocucci, F.; Chiorino, A.; *J. Phys. Chem. B.*, 104 (2000) 5414.
- Botas, J.A.; Calles, J.A.; Dufour, J.; San Miguel G.; *Acta científica y tecnológica*, 10 (2006) 21.
- Boutz, M.M.R.; Chen, C.S.; Winnubst, L.; Burggraaf A.J.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 2632.
- Brinker, C.; “Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Process” (1990).
- Butler, V.; Catlow, C.R.A.; Fender, B.E.F.; Harding, J.H.; *Solid State Ionics*, 8 (1983) 109.

## C

- Cales, B.; Baumard, J.F.; *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2407.
- Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Irvine, J.T.S.; Zhou, W.; *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1458.
- Catlow, C.R.A.; *Solid State Ionics*, 8 (1983) 89.
- Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U.; *Fuel Cells*, 1 (2001) 5.
- Chandradass, J.; Balasubramanian, M.; Bae, D.; Kim, K.-H.; *J. Alloys Compd.*, 479 (2009) 363–367.
- Chavan, A.U.; Jadhav, L.D.; Jamale, A.P.; Patil, S.P.; Bhosale, C.H.; Bhardwaj, S.R.; Patil, P.S.; *Ceramics Int.*, 38 (2012) 3191-3196.
- Chen, Y.Z.; Liaw, B.J.; Chen, H.C.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 427.
- Chinarro, E.; Jurado, J.R.; Colomer, M.T.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 3619.
- Cho, Y.-H.; Cho, P.-S.; Auchterlonie, G.; Kim, D.-K.; Lee, J.-H.; Kim, D.-Y.; Park, H.-M.; Drenan, J.; *Acta Mater.*, 55 (2007) 4807-4815.
- Chockalingam, R.; Chockalingam, S.; Amarakoon, V.R.W.; *J. Power Sources*, 196 (2011) 1808–1817.
- Choi, K.H.; Choi, Y.G.; Park, M.W.; Kudas, V.Y.; Groza, J.R.; Lee, J.S.; *J. Alloys Compd.*, 463 (2008) 484-487.
- Choudhary, T.V.; Goodman, D.W.; *Catal. Today*, 62 (2002) 249.
- Chourashiya, M.G.; Jadhav, L.D.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 14984-14995.
- Christie, G.M.; van Berkel, F.P.F.; *Solid State Ionics*, 83 (1996) 17-27.



Colomer, M.T.; Fumo, D.A.; Jurado, J.R.; Segadaes, A.M.; *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2505.

## D

Datta, P.; Majewski, P.; Aldinger, F.; *Materials Charact.*, 60 (2009) 138-143.

Ding, C.; Sato, K.; Mizusaki, J.; Hashida, T.; *Ceramics Int.*, 38 (2012) 85–92.

Dong, X.F.; Zou, H.B.; Lin, W.M.; *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 2337.

Dubois, B.; Ruffier, R.; Odier, P.J.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 713.

Duffy, D.M.; Tasker, P.W.; *Phil. Mag. A* 54 (6) (1986) 759.

## E

Ebelmen, M.C.R.; *Ann. Chimie Phys.*, 16 (1846) 129.

Ebelmen, M.C.R.; *Acad. Sci.*, 25 (1847) 854.

Eguchi, K.; Setoguchi, T.; Inoue T.; Arai H.; *Solid State Ionics*, 52 (1992) 165.

El-Himri, A.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Martín, I.R.; Lavín V.; Rodríguez, V.D.; *J. Solid State Chem.*, 177 (11) (2004) 4213-4220.

## F

Faber, J.; Seitz, M.A.; Mueller, M.H.; *J. Phys. Chem. Solids*, 37 (1975) 903.

Faber, J.; Geoffroy, C.; Roux, A.; Sylvestre, A.; Abelard, P.; *Appl. Phys. A*, 49 (1989) 225.

Fleig, J.; Maier, J.; *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2081.

Fleig, J.; Maier, J.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 693.

Fleig, J.; *Solid State Ionics*, 131 (2000) 117.

Fleig, J.; *Solid State Ionics*, 150 (2002) 181.

Fornasiero, P.; Di Monte, R.; Ranga Rao, G.; Kašpar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M.; *J. Catal.*, 151 (1995) 168.

Fuentes, R.O.; Baker, R.T.; *J. Power Sources*, 186 (2009) 268–277.

Fumo, D.A.; Jurado, J.R.; Segadaes, A.M.; Frade, J.R.; *Mater. Res. Bull.*, 32 (1997) 771.

## G

Gamarra, D.; Hornés, A.; Koppány, Z.; Schay, Z.; Munuera, G.; Soria, J.; Martínez-Arias, A.; *J. Power Sources*, 169 (2007) 110.

Gamarra, D.; Martínez-Arias, A.; *J. Catal.*, 263 (2009) 189.

Gellings, P.J.; Bouwmeester, H.J.M.; *Handbook of Solid State Ionics Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, (1997).

Gerhardt-Anderson R.; Nowick, A.S.; *Solid State Ionics*, 5 (1981) 547.

Gil, V.; Moure, C.; Tartaj, J.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 4205–4209.

Gorte, R.J.; Vohs, J.M.; *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14 (2009) 236.

- Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R.; Lacorre, P.; *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2575-2580.
- Graham, T. J.; *Chem. Soc.*, 17 (1864) 318.
- Grove, W.R.; *Philos. Mag.*, 14 (1939) 127.
- Guimarães-Maciel, C.; Belgacem, M. N.; Assaf, J.M.; *Catal. Lett.*, (2011) 316-321.
- Guimarães-Maciel, C.; Freitas-Silva, T.; Hirooka, M.I.; Belgacem, M. N.; Assaf, J.M.; *Fuel*, 97 (2012a) 245–252.
- Guimarães-Maciel, C.; Freitas-Silva, T.; Profeti, L.P.R.; Moreira-Assaf, E.; Assaf, J.M.; *Appl. Catal. A: General* 431-432 (2012b) 25–32.
- Guo, X.; *Solid State Ionics*, 81 (1995) 235.
- Guo, X.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16 (1996) 575.
- Guo, X.; Fleig, J.; Maier, J.; *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001a) J50.
- Guo, X.; Maier, J.; *J. Electrochem. Soc.*, 148 (3) (2001b) E121.
- Guo, X.; Sigle, W.; Maier, J.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 77–87.
- Guo, X.; Waser, R.; *Progress in Materials Science*, 51 (2006) 151–210.
- Gurbani, A.; Ayastuy, J.L.; González-Marcos, M.P.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 11582-11590.

## H

- Han, J.; Kim, H.-J.; Yoon, S.; Lee, H.; *J. Molecular Catal. A: Chemical* 335 (2011) 82-88.
- Hari Prasad, D.; Son, J.-W.; Kim, B.-K.; Lee, H.-W.; Lee, J.-H.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 3107-3112.
- Hari Prasad, D.; Ji, H.-I.; Kim, H.-R.; Son, J.-W.; Kim, B.-K.; Lee, H.-W.; Lee, J.-H.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 101 (2011) 531-539.
- Harrison, P.G.; Ball, I.K.; Azelee, W.; Daniell, W.; Goldfarb, D.; *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3715.
- Hirschenhofer, J.H.; Stauffer, D.B.; Engleman, R.R.; and Klett, M.G.; “Fuel Cell Handbook”. EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. 7th Ed. Chapter 1 (2004).
- Holgado, J.P.; Munuera, G.; Espinós, J.P.; González-Elipé, A.R.; *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 164-171.
- Hong, S.J.; Virkar, A.V.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 433.
- Hong, S.J.; Mehta, K.; Virkar, A.V.; *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 638.
- Hornés, A.; Gamarra, D.; Munuera, G.; Conesa, J.C.; Martínez-Arias, A.; *J. Power Sources*, 169 (2007) 9-16.
- Hornés, A.; Gamarra, D.; Munuera, G.; Fuerte, A.; Valenzuela, R.X.; Escudero, M.J.; Daza, L.; Conesa, J.C.; Bera, P.; Martínez-Arias, A.; *J. Power Sources*, 192 (2009) 70-77.
- Huang, T.-J.; Lin, H.-J.; Yu, T.-C.; *Catal. Lett.*, 105 (2005) 239-247.
- Hughes, A.E.; Sexton, B.A.; *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 1057.

- Hughes, A.E.; Badwal, S.P.S.; *Solid State Ionics*, 40 (1990) 312.  
Hughes, A.E.; Badwal, S.P.S.; *Solid State Ionics*, 46 (1991) 265.  
Huijsmans, J.P.P.; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 5 (2001) 317.  
Hwang, S.L.; Chen, I.W.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3269.  
Hwang, J.-H.; McLachlan, D.S.; Mason, T.O.; *J. Electroceram.*, 3:1 (1999) 7-16.

## I

- Ibusuki, Y.; Kunigo, H.; Hirata, Y.; Sameshima, S.; Matsunaga, N.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31 (2011) 2663-2669.  
Ikuhara, Y.; Thavortini, P.; Sakuma, T.; *Acta Mater.*, 45 (1997) 5275.  
Im, J.-M.; You, H.-J.; Yoon, Y.-S.; Shin, D.-W.; *Ceramics Int.*, 34 (2008) 877-881.  
Inaba, H.; Tagawa H.; *Solid State Ionics*, 83 (1996) 1.  
Ioffe, A.I.; Inozemtsev, M.V.; Lipilin, A.S.; Perfilev, M.V.; Karpachov, S.V.; *Phys. Status Solidi A*, 30 (1975) 87.  
Irvine, J.T.S.; Sinclair D.C.; West, A.R.; *Adv. Mater.*, 2 (1990) 132.  
Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 3801.  
Ishihara, T.; Shibayama, T.; Ishikawa, S.; Hosoi, K.; Nishiguchi, H. and Takita Y. J.; *Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1329.  
Iwahara, H.; Uchida, H.; Ono, K.; Ogaki, K.; *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 529.

## J

- Jia, A.-P.; Hu, G.-S.; Meng, L.; Xie, Y.-L.; Lu, J.-Q.; Luo, M.-F.; *J. Catal.*, 289 (2012) 199-209.  
Jiang, C.; Irvine, J.T.S.; *J. Power Sources*, 196 (2011) 7318-7322.  
Johnson, D.; ZView, Inc., Southern Pines, NC, (2002).

## K

- Kahlich, M.J.; Gasteiger, A.; Behm, R.J.; *J. Catal.*, 182 (1999) 430.  
Kang, Y.-J.; Park, H.-J.; Choi, G.-M.; *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1602-1605.  
Kang, Y.-J.; Choi, G.-M.; *Solid State Ionics*, 180 (2009) 886-890.  
Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Hickey, N.; *Catal. Today* 77 (2003) 419.  
Katahira, K.; Kohchi, Y.; Shimura, T.; Iwahara, H.; *Solid State Ionics*, 138 (2000) 91.  
Kidner, N.J.; Perry, N.H.; Mason, T.O.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1733-1746.  
Kilner, J.A.; Steele, B.C.H.; in "Nonstoichiometric Oxides", Sorensen, O.T.; Editor, Academic Press, New York (1981) p. 233.  
Kilner, J.A.; Brook, R.J.; *Solid State Ionics*, 6 (1982a) 237.  
Kilner, J. A.; Waters, C. D.; *Solid State Ionics*, 6 (1982b) 253.  
Kilner, J.; *Solid State Ionics*, 8 (1983) 201.

- Kilner, J.; *Solid State Ionics*, 129 (2000) 13.
- Kim, D.-J.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 1415.
- Kim, D.-H.; Cha, J.-E.; *Catal. Lett.*, 86 (2003) 107.
- Kim, H.N.; Park, H.J.; Choi, G.M.; *Electroceram.*, 17 (2006) 793–798.
- Klein, L. C. “Sol-Gel Technology”, Eds. Noyes Pub. New Jersey, (1988).
- Kleinlogel, C.; Gauckler, L.J. in: “SOFC VI, The Electrochemical Society”, Pennington, Singhal, S.C.; Dokiya, M. (Eds.), (1999) 99-19, 225.
- Kleinlogel, C.; Gauckler, L.J.; *J. Electroceram.* 5 (2000a) 23.
- Kleinlogel, C.; Gauckler, L.J.; *Solid State Ionics*, 135 (2000b) 567.
- Kliwer, K.L.; Koehler, J.S.; *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1226.
- Kobayashi, T.; Wang, S.; Dokiya, M.; Tagawa, H.; Hashimoto, T.; *Solid State Ionics*, 126 (1999) 349.
- Korotkikh, O.; Farrauto, R.; *Catal. Today*, 62 (2000) 249.
- Kröger, F.A.; Vink, H.J.; *Solid State Phys.*, 3 (1956) 307.
- Kröger, F.A.; Vink, H.J.; *J. Phys. Chem. Solids*, 5 (1958) 208-223.
- Kydd, R.; Ferri, D.; Hug, P.; Scott, J.; Teoh, W.Y.; Amal, R.; *J. Catal.*, 277 (2011) 64.

## L

- Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; *Nature*, 404 (2000) 856-858.
- Larrondo, S.; Vidal, M.A.; Irigoyen, B.; Craievich, A.F.; Lamas, D.G.; Fábregas, I.O.; Lascalea, G.E.; Walsoe de Reça, N.E.; Amadeo, N.; *Catal. Today*, 107-108 (2005) 53-59.
- Lee, H.C.; Kim, D.H.; *Catal. Today*, 132 (2008) 109-116.
- Lee, J.S.; Choi, K.H.; Ryu, B.K.; Shin, B.C.; Kim, I.S.; *Ceramics Int.*, 30 (2004) 807-812.
- Lee, Y.; Joo, J.-H.; Choi, G.-M.; *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1702-1706.
- Lessing, A.; *Am. Soc. Ceram. Bull.*, 68(5) (1989) 1002.
- Lewis, G.S.; Atkinson, A.; Steele, B.C.H.; in “Proceeding of the 4th European SOFC Forum”, vol.2, Ed. U. Bossel, Oberrohrdorf, Switzerland, (2000) 773.
- Lindström, B.; Pettersson, L.J.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 923-933.
- Liu, J.; Madsen, B.D.; Ji, Z.; Barnett, S.A.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5(6) (2002) A122.
- Livage, J.; Sanchez, C.; Henry, M.; Doueuff, S. *Solid State Ionics*, 32 (1989) 633.
- Luo, M.F.; Zhong, Y.J.; Yuan, X.X.; Zheng, X.M.; *Appl. Catal. A*, 232 (1997) 121-131.

## M

- MacDonald, J.R.; *Phys. Rev.*, 92 (1953) 4.
- MacDonald, J.R.; “Impedance Spectroscopy”, Ed. J. Wiley and sons, New York (1987).
- Macdonald J.R., Francheschetti D., in “Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems”, ed. Macdonald J.R., Wiley-Interscience, (1988) 90.

- Mai, H.; Zhang, D.; Shi, L.; Yan, T.; Li H.; *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 7551-7559.
- Maier, J.; Bunsengues, B.; *Phys. Chem.*, 90 (1986) 26.
- Maier, J.; *Prog. Solid State Chem.*, 23 (1995) 171.
- Malavasi, L.; Fisher, C.A.J.; Islam, M.S.; *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 4370-4387.
- Manzoli, M.; Di Monte, R.; Boccuzzi, F.; Coluccia, S.; J. Kaspar, *Appl. Catal. B: Environ.*, 61 (2005) 192.
- Maricle, D.L.; Swarr, T.E.; Karavolis, S.; *Solid State Ionics*, 52 (1992) 173.
- Mariño, F.; Baronetti, G.; Laborde, M.; Bion, N.; Le Valant, A.; Epron, F.; Duprez, D.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1345.
- Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade, J.R.; *J. Solid State Electrochem.*, 8(9) (2004) 638-643.
- Marrero-Lopez, D.; Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Irvine, J.T.S.; Núñez, P.; *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1807.
- Martin, M.C.; Mecartney, M.L.; *Solid State Ionics*, 161 (2003) 67.
- Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Gálvez, O.; Coronado, J.M.; Anderson, J.A.; Conesa, J.C.; Soria, J.; Munuera, G.; *J. Catal.*, 195 (2000) 207.
- Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Hungria, A.B.; Iglesias-Juez, A.; Galvez, O.; Anderson, J.A.; Conesa, J.C.; Soria, J.; Munuera, G.; *J. Catal.*, 214 (2003) 261-272.
- Martínez-Arias, A.; Hungría, B.; Munuera, G.; Gamarra, D.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 65 (2006) 207.
- Mecartney, M.L.; *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 54.
- Minemura, Y.; Ito, S.; Miyao, T.; Naito, S.; Tomishige, K.; Kunimori, K.; *Chem. Commun.*, (2005) 1429.
- Minervini, L.; Zacate, M.O.; Grimes, R.W.; *Solid State Ionics*, 116 (1999) 339.
- Minh, N.Q.; Takahashi, T.; *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, (1995).
- Mogensen, M.; Lindengaard, T.; Hansen, U.R.; Mogensen, G.; *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2122.
- Mogensen, M.; Sammes, N.M.; Tompsett, G.A.; *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63.
- Moretti, E.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Talon, A.; Montanari, T.; Busca, G.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Turco, M.; G.; Bagnasco, Frattini, R.; *Appl. Catal. A: Gen.* 335 (2008a) 46-55.
- Moretti, E.; Storaro, L.; Talon, A.; Riello, P.; Frattini, R.; Lenarda, M.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 116 (2008b) 575-580.
- Moretti, E.; Storaro, L.; Talon, A.; Moreno-Tost, R.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Lenarda, M.; *Catal. Lett.*, 129 (2009) 323-330.

Moretti, E.; Storaro, L.; Talon, A.; Lenarda, M.; Riello, P.; Frattini, R.; Martínez-Yuso, M.V.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Ternero, F.; Caballero, A.; Holgado, J.P.; *Appl. Catal. B: Environ.*, 102 (2011) 627-637.

Mori, M.; Abe, T.; Itoh, H.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Kawahara, T.; *Solid State Ionics*, 74 (1994) 157-164.

Mott, N.F.; *Proc. Royal Soc. London*, 171 (1939) 27.

Moulson, A. J.; Herbert, J. M. "Electroceramic: Materials, Properties and Applications", London, (1989).

Moure, A.; Moure, C.; Tartaj, J.; *J. Power Sources*, 196 (2011) 10543-10549.

## N

Nagarajan, V.S.; Rao, K.J.J.; *Solid State Chem.*, 94 (1991) 149.

Naik, I.K.; Tien, T.Y.; *J. Phys. Chem. Solids*, 39 (1978) 311.

Navarro, L.; Marques, F.; Frade, J.R.; *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1) (1997) 267.

Nernst, W.; *Z. Elektrochem.*, 6 (1899) 41.

Norby, T.; *Solid State Ionics*, 125 (1999) 1-11.

## O

Okawa, Y.; Hirata, Y.; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 473-480.

Omata, T.; Goto, Y.; Otsuka-Yao-Matsuo, S.; *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 8 (2007) 524-530.

Otake, T.; Yugami, H.; Yashiro, K.; Nigara, Y.; Kawada, T.; Mizusaki, J.; *Solid State Ionics*, 161 (2003) 181.

## P

Panhans, M.A.; Blumenthal, R.N.; *Solid State Ionics*, 60 (1993) 279.

Panzera, G.; Modafferi, V.; Candamano, S.; Donato, A.; Frusteri, F.; Antonucci, P.L.; *J. Power Sources*, 135 (2004) 177.

Park, H.-J.; Choi, G.-M.; *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1746-1755.

Paz-Fiuza, R.; da Silva, M.; Soares-Boaventura, J.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 11216-11228.

Pechini, M.P.; *US. Patent* 330697, (1967).

Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; Abrantes, J.C.C.; *Electrochim. Acta*, 48 (2003a) 1551-1557.

Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; Abrantes, J.C.C.; *Serie Biblioteca de Ciencias, CSIC*, ISBN: 84-00-08110-2, pp. 107-117, Madrid, (2003b).

Pérez-Coll, D.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade J.R.; *J. Solid State Electrochem.*, 8(9) (2004) 644-649.

- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C.; Frade, J.R.; Fagg, D.P.; Kharton, V.V.; Frade, J.R.; *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2799-2805.
- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J. *Electrochem. Soc.* 153 (2006) 478.
- Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Ruiz-Morales, J.C.; Peña-Martínez, J.; Frade, J.R.; *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2001-2008.
- Pérez-Coll, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Marrero-López, D.; Núñez, P.; Frade, J.R.; *J. Alloys Compd.*, 467 (2009) 533-538.
- Perrichon, V.; Laachir, A.; Bergeret, G.; Frety, R.; Tournayan, L.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 773.
- Pickup, D.M.; Mountjou, G.; Wallidge, W.G.; Anderson, R.; Cole, J.; Newport, J.R.; Smith, E.M.J.; *Mater. Chem.*, 9(6) (1999) 1299.
- Pintar, A.; Batista, J.; Hocevar, S.; *J. Colloid Interface Sci.*, 285 (2005) 218-231.
- Poggio, E.; Jobbagy, M.; Moreno, M.; Laborde, M.; Mariño, F.; Baronetti, G.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 15899-16905.
- Polster, C.S.; Nair, H.; Baertsch, C.D.; *J. Catal.*, 266 (2009) 308.
- Profeti, L.P.R.; Ticianelli, E.A.; Assaf, E.M.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 5049.

## R

- Ramesh, S.; Raju, K.C.J.; Reddy, C.V.; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22 (2012) 1486-1494.
- Rao, C.N.R.; Gopalakrishnan, "New Directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge (U.K.) (1986).
- Rao, G.R.; Mishra, B.G.; *Bull. Catal. Soc. India*, 2 (2003) 122-134.
- Reiche, M.A.; Maciejewski, M.; Baiker, A.; *Catal. Today*, 56 (2000) 347-355.
- Reyes-Carmona, A.; Arango-Díaz, A.; Moretti, E.; Talon, A.; Storaro, L.; Lenarda, M.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E.; *J. Power Sources*, 196 (2011) 4382-4387.
- Rifkin, J.; "The Hydrogen Economy: The Creation of the Worldwide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth", Jeremy P. Tarcher Inc., (2002).
- Rodríguez-Carvajal J.; FullProf 2004, version 3.00, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-Saclay, France, (2005).
- Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J.; WinPLOTR, Laboratoire Léon Brillouin-LCSI, France, (2005).
- Roy, D.M.; *Am. Ceram. Soc.*, 39 (1956) 145.
- Ruiz-Morales, J.C.; "CDTv3: Programa Informático para el control de hornos combinado con el Solartrón 1260", Universidad de La Laguna, Tenerife (2001).
- Ruiz-Morales, J.C.; Canales-Vazquez, J.; Savaniu, C.; Marrero-López, D.; Zhou, W.; Irvine, J.T.S.; *Nature*, 439(7076) (2006) 568.

Ruiz-Morales, J.C.; Canales, J.; Marrero, D.; Peña, J.; Pérez, D.; Núñez, P. ; Savaniu, C.; Rodríguez, C.; Dorta V.; and Ballesteros. B.; “Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)”, Centro de la cultura popular canaria (2008).

Ruiz-Trejo, E.; Santoyo-Salazar, J.; Vilchis-Morales, R.; Benítez-Rico, A.; Gómez-García, F.; Flores-Morales, C.; Chávez-Carvayar, J.; Tavizón, G.; *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 3093-3100.

## S

Salnikov, V.V.; Pikalova, E.Y.; Proshina, A.V.; Pankratov, A.A.; Kuzmina, L.A.; *J. Electrochem.*, 47 (2011) 1049-1055.

Schmitz, P.J.; Usmen, R.K.; Peters, C.R.; Graham, G.W.; McCabe, R.W.; *Appl. Surface Sci.*, 72 (1993) 181-187.

Schneider, D.; Godickemeier, M.; Gauckler, L.J.; *J. Electroceram.*, 1 (1997) 165.

Schottky, W.; *Z. Phys.*, 113 (1939) 367.

Schubert, M.M.; Venugopal, A.; Kahlich, M.J.; Plzak, V.; Behm, R.J.; *J. Catal.*, 222 (2004) 32.

Segal, D.; “Chemical Synthesis of Advances Ceramic Materials”, Cambridge University Press, Cambridge, (1991).

Selman, J.R.; Lin, Y.P.; *Electrochim. Acta*, 38(14) (1993) 2063-73.

Shan, W.; Luo, M.; Ying, P.; Shen, W.; Li, C.; *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 1-9.

Shao, Z.; Haile, S.M.; *Nature*, 431(7005) (2004) 170.

Shao, Z.; Zhou, W.; Zhu, Z.; *Prog. Mat. Sci.*, 57 (2012) 804-874.

Singhal, S.C.; *Solid State Ionics*, 135 (2000) 305-313.

Singhal, S.C.; Kendall, K.; “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental, Design and Applications”, Elsevier, Oxford (2004).

Smart, L.; Moore, E. “Solid State Chemistry: An introduction”, Taylor and Francis, 3<sup>rd</sup> Edition, (2005).

Solsona, B.; Concepción, P.; Hernández, S.; Demicol, B.; López-Nieto, J.M.; *Catal. Today*, 180 (2012) 51–58.

Steele, B.C.H.; Floyd, J.M.; *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 19 (1971) 55.

Steele, B.C.H.; *Solid State Ionics*, 129 (2000) 95-110.

Sun, C.; Stimming, U.; *J. Power Sources*, 171 (2007) 247-260.

## T

Tanaka, R.; Oliveira, W.S.; Brandao, A.; Abrantes, J.C.C.; Frade, J.R.; *Electrochim. Acta*, 85 (2012) 116-121.

Tao, S.; Irvine, J.T.S.; *Nat. Mater.*, 2 (2003) 320-323.

Theunissen, G.S.A.M.; Winnubst, A.J.A.; Burggraaf, A.J.; *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 5057.



- Tian, C.; Chan, S.-W.; *Solid State Ionics*, 134 (2000) 89.
- Trimm, D.L.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 296 (2005) 1-11.
- Tsuchiya, M.; Lai, B.K.; Ramanathan, S.; *Nature Nanotechnology*, 6 (2011) 282.
- Tuller, H.L.; Nowick, A.S.; *J. Phys. Chem. Solids*, 38 (1977) 859.
- Tuller, H.L.; Nowick, A.S.; *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 209.
- Tuller, H.L.; in “Non-Stoichiometric Oxides”, O. Sorensen Ed., Academic Press, New York (1981) 271.

## V

- Vandijk, T.; Burggraaf, A.J.; *Phys. Status Solidi A*, 63 (1981) 229.
- Van Handel, G.J.; Blumenthal, R.N.; *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1198.
- Venancio, S.A.; de Miranda, P.E.V.; *Ceramics Int.*, 37 (2011) 3139–3152.
- Verkerk, M.J.; Middelhuis, B.J.; Burggraaf, A.J.; *Solid State Ionics*, 6 (1982) 159.
- Vinokurov, I.V.; Ioffe, V.A.; *Soviet. Phys. Solid State, USSR* 11 (1969) 207.
- Vinokurov, I.V.; *Neorgan. Mater.*, 6 (1970) 31.

## W

- Waldhausl, J.; Preis, W.; Sitte, W.; *Solid State Ionics*, (2012).
- Wandekar, R.V.; Ali, M.; Wani, B.N.; Bharadwaj S.R.; *Mat. Chem. Phys.*, 99 (2006) 289-294.
- Wang, D.Y.; Nowick, A.S.; *Solid State Ionics*, 5 (1981a) 551.
- Wang, D.Y.; Park, D.S.; Griffith J.; Nowick, A.S.; *Solid State Ionics*, 2 (1981b) 95.
- Wang, S.-P.; Zheng, X.-C.; Wang, X.-Y.; Wang, S.-R.; Zhang, S.-M.; Yu, L.-H.; *Catal. Lett. Vol.* 105, Nos. 3-4, (2005) 163-168.
- Wang, S.R.; Inaba, H.; Tagawa, H.; Hashimoto, T.; *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 4076.
- Wang, S.R.; Inaba, H.; Tagawa, H.; Dokiya, M.; Hashimoto, T.; *Solid State Ionics*, 107 (1998) 73.
- Wang, S.-P.; Zheng, X.-C.; Wang, X.-Y.; Wang, S.-R.; Zhang, S.-M.; Yu, L.-H.; Huang, W.-P.; Wu, S.-H.; *Catal. Lett.*, 115 (2005) 163.
- Waser, R.; Hagenbeck, R.; *Acta Mater.*, 48 (2000) 797.
- West, A.R.; “Solid State Chemistry and its applications”, Wiley, Chichester (U.K.) (1984).
- Winnubst, A.J.A.; Kroot, P.J.M.; Burggraaf A.J.; *J. Phys. Chem. Solids*, 44 (1983) 955.
- Winter, C.J.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 16759-16763.

## X

- Xiaoyuan, J.; Liping, L.; Yingxu, C.; Xiaping, Z.; *J. Mol. Catal. A*, 197 (2003) 193-205
- Xu, H.; Yan, H.; Cheng, Z.; *Mat. Sci. Eng. B*, 145 (2007) 85-90.

**Y**

- Yamamoto, O.; *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2423.
- Yan, D.; Liu, X.; Bai, X.; Pei, L.; Zheng, M.; Zhu, C.; Wang, D.; Su, W.; *J. Power Sources*, 195 (2010) 6486-6490.
- Yu, W.Y.; Yang, C.P.; Lin, J.N.; Kuo, C.N.; Wan, B.Z.; *Chem. Commun.*, (2005) 354.

**Z**

- Zachau-Christiansen B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S.; *Solid State Ionics*, 86 (1996) 725.
- Zegers P.; *J. Power Sources*, 154 (2006) 497-502.
- Zeng, S.; Zhang, W.; Guo, S.; Su, H.; *Catal. Com.*, 23 (2012) 62-66.
- Zhang, D.; Qian, Y.; Shi, L.; Mai, H.; Gao, R.; Zhang, J.; Yu, W.; Cao, W.; *Catal. Com.*, 26 (2012) 164-168.
- Zhang, F.; Wang, P.; Koberstein, J.; Khalid, S.; Chan, S.W.; *Surf. Sci.*, 563 (2004) 74-82.
- Zhang, S.M.; Huang, W.P.; Qiu, X.H.; Li, B.Q.; Zheng, X.C.; Wu, S.H.; *Catal. Lett.*, 80 (2002) 41.
- Zhang, T.; Hing, P.; Huang, H.; Kilner, J.; *J. Eur. Cer. Soc.*, 22 (2002a) 27.
- Zhang, T.; Zeng, Z.; Huan, H.; Hing, P.; Kilner, J.; *Mat. Lett.*, 57 (2002b) 124-129.
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Kong, L.B.; Zeng, Z.Q.; Hing, P.; Kilner, J.A.; *Mat. Sci. Eng. B*, 103 (2003) 177.
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Kong, L.B.; Chan, S.H.; Hing, P.; Kilner, J.A.; *Solid State Ionics*, 167 (2004a) 203.
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Leng, Y.J.; Chan, S.H.; Hing, P.; Kilner, J.A.; *Solid State Ionics*, 168 (2004b) 187.
- Zhang, T.S.; Ma, J.; Chan, S.H.; Kilner, J.A.; *Solid State Ionics*, 176 (2005) 377.
- Zhang, Y.; Liang, H.; Gao, X.Y.; Liu, Y.; *Catal. Comm.*, 10 (2009) 1432-1436.
- Zheng, X.C.; Wu, S.H.; Wang, S.P.; Wang, S.R.; Zhang, S.M.; Huang, W.P.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 283 (2005) 217.
- Zhou, K.; Xu, R.; Sun, X.; Chen, H.; Tian, Q.; Shen, D.; Li, Y.; *Catal. Lett.*, 101 (2005) 169.
- Zhu, W.Z.; Deevi, S.C.; *Mat. Sci. Eng. A*, 362 (2003) 228-239.
- Zou, H.; Dong, X.; Lin, W.; *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 2893-2898.

# *Apéndice*

## APÉNDICE.

Publicaciones que ha dado lugar el trabajo de investigación hasta el momento.

1. \_\_\_\_\_

AUTORES: J. Marrero-Jerez, E. Chinarro, B. Moreno, M.T. Colomer, J.R. Jurado, P. Núñez.

TITULO: “TPR studies on NiO-CGO composites prepared by combustion synthesis”

REVISTA: Ceramics International (Enviado).

2. \_\_\_\_\_

AUTORES: J. Marrero-Jerez, P. Núñez, J.R. Frade.

TITULO: “Re-examination of effects of alumina on bulk and grain boundary conductivities of CGO solid electrolytes”

REVISTA: Journal of Power Sources (En redacción).

3. \_\_\_\_\_

AUTORES: A. Arango-Díaz, E. Moretti, A. Talon, M. Lenarda, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón.

TITULO: “Preferential CO oxidation (CO-PROX) catalyzed by CuO supported on nanocrystalline CeO<sub>2</sub>”

REVISTA: Applied Catalysis A General. (Enviado).

4. \_\_\_\_\_

AUTORES: A. Arango-Díaz, J.A. Cecilia, E. Moretti, A. Talon, P. Núñez, J. Marrero-Jerez, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón.

TITULO: “Comparative study of CuO supported on CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based catalysts in the CO-PROX reaction”

REVISTA: International Journal of Hydrogen Energy. (Enviado).

## TPR studies on NiO-CGO composites prepared by Combustion Synthesis

J. Marrero-Jerez<sup>1</sup>, E. Chinarro<sup>2</sup>, B. Moreno<sup>2</sup>, M.T. Colomer<sup>2</sup>, J.R. Jurado<sup>3</sup>, P. Núñez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, 38200 - San Cristóbal de La Laguna, Tenerife, Spain*

<sup>2</sup> *Instituto de Cerámica y vidrio (ICV), CSIC, C/ Kelsen 5, Campus de Cantoblanco UAM, 28049 - Madrid, Spain*

<sup>3</sup> *Instituto de Productos Naturales y Agrobiología (IPNA), CSIC, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez, 38206 - San Cristóbal de La Laguna, Tenerife, Spain*

\* Corresponding author

E-mail address: [pnunez@ull.es](mailto:pnunez@ull.es) (P. Núñez)

### ABSTRACT

The Urea Combustion Synthesis (UCS) method was used for preparing NiO-ceria composites, which are promising candidates as anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). Combustion synthesis is, in general, a highly suitable synthesis method for the production, at low temperatures, of fine and reactive powders. By means of XRD and SEM-EDX techniques, the structural, microstructural and compositional behaviour of the as-prepared powders has been studied. In addition, temperature programmed reduction (TPR) tests were performed to investigate the reducibility of the composites. After reduction of the Ni-CGO as-prepared compositions, the combustion powders exhibit the presence of Ni, the fluorite CGO solid solution that remains stable and NiO is no longer present. The morphology and size of the nanoparticles and aggregates of the as-prepared powders make them reactive at intermediate temperatures (400-800 °C). TPR tests show wide overlapping peaks which are associated with the two primary reduction stages; one is related to the surface NiO reduction mechanism and the other to the coexistence of interactions between the

NiO-CGO surface and bulk reduction processes. Further, after TPR measurements the resulting products have high phase stability and reproducibility.

**Keywords:** ceria, nickel oxide, anode, TPR, SOFC

### I. INTRODUCTION

In recent years, most of the efforts in SOFC development have focussed on intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), often using CGO and/or YSZ as electrolytes [1-3]. For SOFC development, relatively high ionic conductivity of solid electrolytes is not the only requirement. At intermediate temperatures, ceria-based materials may have high enough ionic conductivity at temperatures as low as 600 °C, however they do not have suitable long term stability. YSZ with low thickness (less than 80 µm) is still more appropriate as an electrolyte candidate in SOFC devices [4].

Ni-Ceria based materials are also being considered for use as fuel anode electrodes for IT-SOFCs, even in devices where YSZ is used as the electrolyte [4,5]. Ni-CGO has been considered very effective in preventing coke build-up when using weakly humidified CH<sub>4</sub> fuels. This is due to the ability to transform carbon deposits into CO or CO<sub>2</sub> during or after CH<sub>4</sub> decomposition through the mobile bulk (lattice) oxygen. Thus, ceria has been used as the ceramic part in Ni- or Ru-cermet anodes [6]. Beneficial effects have been interpreted as being due to the enhancement of the length of the three phase boundary zone. Analyses of microstructure, phase stability, reduction behaviour and electrical properties have been carried out on NiO-CGO composites [7]. These are essential factors if these materials are to be used as the anode component.

To date, there has been little research on the routes of synthesis of NiO ceria-doped cermets for IT-SOFC applications. Employed routes include hydrothermal synthesis [8], oxalate co-precipitation [9] and carbonate co-precipitation [10].

As is well-known, these and other wet-chemical synthesis methods produce single or multicomponent oxide powders with high sinterability, large surface areas, well-defined chemical compositions and homogeneous distributions of the elements. However, in spite of the quality of the powders produced and although powder synthesis can be achieved at low temperature, many solution processes are complicated and lengthy procedures which limit their applicability.

In the last decade, Wet Chemical Combustion Synthesis (using fuels such as urea, glycine, sucrose, etc) has been widely employed to obtain multicomponent ceramic oxides [11-13], phosphates [14], etc. These techniques have been gaining reputation as straightforward preparation processes which produce homogeneous, very fine, crystalline powders, in some cases in a single step, without the need for intermediate decomposition and/or calcining steps [13]. The basis of the combustion synthesis technique comes from thermochemical concepts used in the field of propellants and explosives [15]. Exothermic heat released by the reaction causes the temperature to rise very fast and sustains it at the high level necessary for synthesis to occur (around 1000 °C depending on the raw materials). The large amount of evolved gases results in the formation of a foam whose structure is propagated as a wave along the oxide powder precursor. Because of the homogeneity of the raw materials solution and the high speed of the reaction, the resulting product is single phase and homogeneous. In general, the particles are very fine and the temperature reached is usually enough to promote their crystallization.

The aim of this investigation is to prepare NiO-CGO fine crystalline powders with high reactivity due to the size of their particles. Urea combustion synthesis (UCS), which is capable of producing very fine powders of different compounds in a one-pot synthesis was used. These ceramic composites were characterized by XRD and TPR studies.

## II. EXPERIMENTAL

### A) Powder Synthesis

The ceria based ceramics were synthesized by combustion reactions employing hydrated salts,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0%, Aldrich),  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Aldrich),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0%, Aldrich), as cation precursors; and urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (98.0%, Aldrich), was used as fuel.

UCS was used to prepare NiO-CGO composite powders in a one-step reaction. Stoichiometric amounts of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , were taken in the ratio  $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  90%mol : 10%mol to obtain the CGO ( $\text{Ce}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ ) solid solution as one component, and a stoichiometric amount of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was introduced as the second component to produce the NiO-CGO composite. The prepared compositions were 35, 50, and 65 mol% of NiO and 65, 50 and 35 mol% of CGO in the ratios NiO/CGO (mol/mol) of 35:65; 50:50 and 65:35.

Each mixture of stoichiometric compositions was calculated based on the total oxidising and reducing valences of the oxidiser and the fuel, in order to release the necessary energy for the reaction. The reactants were first melted, in a wide-mouth vitreous silica vessel, by heating to 300 °C on a hot-plate inside a fume cupboard, under ventilation. Care must be taken during the decomposition as toxic gases such as  $\text{NO}_x$  can be produced. The reaction lasted for less than 15 minutes and produced dry and very brittle foams, that readily crumbled into very fine powders, accompanied by a large increase in volume when compared to the original volume of liquid. Further details on the combustion reaction can be found elsewhere for other related systems [16].

### B) TPR measurements

By means of Temperature-Programmed Reduction (TPR) tests, the number of reducible species in the Ni-CGO anodes was determined. The results reveal the temperatures at which the reduction takes place. The TPR analysis begins when a reducing gas is passed through the sample. While the

gas is flowing, the temperature of the sample is increased linearly over time and hydrogen consumption by adsorption and reduction is detected. Changes in concentration are determined by measuring the thermal conductivity of gas mixture products. This information yields the hydrogen uptake volume. The equipment is an AUTOCHEM II 2920, Automated Catalyst Characterisation System (Micromeritics).

100 mg of each sample was loaded on top of glass wool in a quartz tube inside an electric furnace. All samples were pre-treated by heating in a helium atmosphere at 350 °C for one hour before the TPR tests in order to remove contaminants. After cooling to room temperature, reduction processes were carried out using a 20 ml min<sup>-1</sup> gas flow of 5 vol.% H<sub>2</sub>/Ar in the temperature range of 25–900 °C at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. Hydrogen consumption was monitored using an *in-situ* thermal conductivity detector (TCD). A cryogenic trap, consisting of a gel formed by adding liquid nitrogen to isopropyl alcohol in a dewar flask, was used to prevent water entering the detector.

### C) Powder Characterisation

In order to investigate the formation of the composites, room temperature X-ray diffraction patterns (XRD) were collected with a PANalytical X'Pert Pro automated diffractometer, equipped with a primary monochromator (Cu K<sub>α1</sub> radiation) and an X'Celerator detector. Scans were performed in the 2θ range (15–100°) with 0.016° steps for 2 h. XRD data treatment was performed using WinPlotr suite software [17]. Phase identification was performed with X'Pert HighScore Plus v.2.0a software [18].

The specific surface area of the powders was determined via the BET method using MS-13 equipment from Quantachrome Corp. Particle size distributions of the samples after the reaction were analyzed using a Laser Pulse Analyser from Malvern (Mastersizer). SEM/EDS observations were performed using ZEISS-DSM 950 EDS equipment, and TEM/EDS observations with Hitachi

H-7100, 125kV equipment. These characterization techniques were used to determine surface morphology and to identify the nickel nano-particles of the Ni-CGO anode cermet. The particle size and crystallinity of the as-prepared powders produced in the stoichiometric reactions were also investigated by TEM.

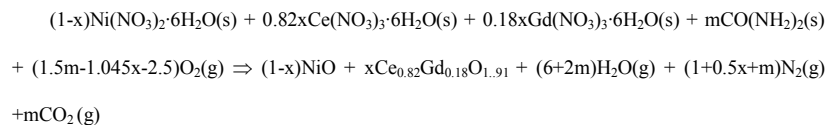
Powder densities were determined by the Arquimedes method in isopropyl alcohol. Powder particles were de-aggregated by ultrasonication in isopropyl alcohol.

The as-prepared powders were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES, Iris Advantage, Thermo Jarrel-Ash, USA) in order to determine the concentration of soluble species. The error in the ICP-OES measurements was below 1% of measured value. The average of three measurements is always given.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A) Synthesis and thermochemical response

The combustion reaction was fast and intense and the resulting as-prepared powders were dry and homogeneous foams. The reaction is quite efficient and produces the whole composite. Only a one-pot synthesis was necessary. The overall synthesis reaction can be written as:



Applying thermochemical concepts from propellant chemistry to this synthesis, the total summatory of the products of the cation and anion valences by the stoichiometric coefficients should be zero (Eq. (1)).

$$\sum \text{oxidant element coefficients} \times \text{Valences} + \sum \text{reductor element coefficients} \times \text{Valences} = 0$$

For the calculation, the following final state valences were assumed: C(+4); O(-2); H(+1); N(0); Ni(+2); Gd(+3) and Ce(+4). These valences should be balanced by the total valences of the fuel; thus the stoichiometric composition of the redox mixture, in order to release the maximum energy for the reaction, demands that  $m = 2.12, 2.01$  or  $1.91$  mol of urea for  $x = 0.65, 0.5$  or  $0.35$  respectively (being  $m = (10 + 4.18x)/6$ ).

According to the literature [12,13,16], the temperature reached locally during the combustion is higher than  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a temperature that allows the formation of the composite.

Using stoichiometric molar compositions of the mixtures, NiO-CGO material was produced. The reactions were rapid and produced smooth dry green foams, accompanied by a large increase in volume when compared to the original volume of liquid. Typical densities of these soft foams (readily transformed into powder merely by handling), calculated based on their geometry, are  $102\text{ kg/m}^3$  for NiO + CGO.

### **B) Powder morphology studies**

The morphology and the particle size of the as-prepared powders produced in the stoichiometric reactions were investigated by TEM. A TEM micrograph of the 65 mol% NiO-CGO sample powders is shown in Figure 1. Typically, aggregates of very fine crystals could be seen. Two kinds of aggregates can be observed, as by SEM (Figure 2): the rounded shape ones with bigger particles ( $\sim 100\text{nm}$ ) which are CGO, and those which consist of smaller particles ( $< 20\text{nm}$ ), which correspond to NiO.

Typical powder morphologies of the stoichiometric as-prepared powders can be observed in the SEM micrographs shown in Figure 2. Two kinds of aggregates can be observed, smaller and more compacted with rounded shape, and others which are larger and very porous, like a natural sponge. Using EDX, no silica or other contaminants were observed, which is an indication that this method

can be used to obtain very pure powders. The final silica content was determined by Inductively Coupled Plasma Chemical (ICP) analysis and was found to be 150 ppm, dispersed and easy to control.

The XRD patterns of NiO-CGO as-prepared powders showed nano crystalline powders of fluorite phase with additional Bragg peaks of the NiO phase (Figure 3). Similar results were obtained by Chavan *et al.* [19]. From the X-ray diffraction patterns of the as-prepared powders it can be seen that the combustion reactions were achieved in a single step. This demonstrates that the urea combustion reaction is extremely exothermic providing the necessary heat for the synthesis reactions from the metallic nitrates as precursors and giving rise to submicrometric powders.

In this case, the temperature is high enough to promote synthesis of the solid solution CGO with the ceria fluorite structure from metallic nitrates, with  $\text{CeO}_2$  and/or  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  no longer reaction products. As mentioned before, the amount of silica is low and well controlled, and uniformly dispersed. Using XRD it can be observed that there are neither other phases nor any significant reaction products such as carbonates or residual precursor or at least at levels lower than the thresholds of this technique. Only a small peak of Ni in the case of 35% CGO-65% NiO is observed, which confirms that a reducer atmosphere is produced locally during the combustion.

### **C) Reduction Behaviour**

As-prepared samples were studied using TPR and several impurities remain in these samples, as shown in Figure 4. Peaks at very low temperatures ( $200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) are associated with either adsorbed oxygen [20], or residual species not well eliminated during the combustion synthesis. These species are normally nitrates, carbonates and organic compounds that may not be detected by XRD. The time of the combustion synthesis is short and therefore the residual nitrates and organic compounds were not removed completely. According to data reported in the literature two main peaks are commonly



found for similar CGO-NiO samples. Thus, the wide overlapping peak at lower temperatures can be assigned to reduction of the distinct states of NiO species while the latter peak may be associated with reduction of the CGO support [20-24].

Figure 4 shows the TPR of the 35 mol% NiO sample. In this case, four peaks are detected. Low temperature peaks, centered at 270 °C and 310 °C, are both associated with the aforementioned impurities. The third, a wide overlapping peak centered at 425 °C, can be ascribed to the surface and/or surface-bulk NiO reduction to Ni mechanisms and also to the different interactions between NiO particles and the CGO support [21,22]. Finally, the peak observed at high temperature (850 °C) is commonly ascribed to CeO<sub>2</sub> bulk reduction [20-24].

The sample with composition 65 mol% NiO-CGO exhibits a first peak at 280 °C, ascribed to impurities, a wide overlapping peak at 475 °C, related to reduction of the different NiO species, and a small peak corresponding to CGO reduction which is centered at 850 °C (Figure 4).

Taking this into account, the as-prepared samples should be pre-treated in order to remove their impurities, and therefore a calcination in air was performed at 900 °C for 2 hours. The XRD spectra can be seen in Figure 5. As can be observed, CGO-NiO composites remain stable after calcination and neither impurities nor secondary phases were detected. After calcination of the powders at 900 °C, new TPR tests were performed. Results for three different CGO-NiO compositions are shown in Figure 6.

For the 35 mol% NiO sample, a first overlapping peak at low temperatures (centered around 410 °C) can be observed. This overlapping peak can be de-convoluted into two peaks, the first peak is ascribed to the reduction of surface NiO particles which have less interaction with the CGO support, while the second peak observed (540 °C) is related to the NiO particles that have a higher interaction with the support [21,22]. The peak found at 850 °C corresponds to reduction of the CGO phase as

mentioned before. In general, powder samples containing NiO, CGO, and/or NiO-CGO and prepared using different synthesis techniques show similar H<sub>2</sub>-TPR profiles [20-23]. According to these authors, the H<sub>2</sub>-TPR profile of the stand-alone NiO powder showed an overlapping reduction peak between 300 and 700 °C, whereas the H<sub>2</sub>-TPR profile for NiO-CGO powder showed two distinct reduction peaks: a wide peak between 300 and 600 °C (reduction of NiO species) and another centered at 850 °C (reduction of the CGO support) [20-21].

Similar results are shown for 50 mol% NiO-CGO (Figure 6). In this case the peaks are centered at 420 °C and 500 °C for the two main contributions to the NiO reduction species and around 850 °C for reduction of the bulk CGO support. In addition, it can be observed that when CGO content increases, a bigger separation between the NiO species peaks occurs. This fact indicates that ceria modifies the nature of the Ni-species [23].

For the 65 mol% NiO-CGO sample, four reduction overlapping peaks centered at 480, 540, 645 and 850 °C were observed in the H<sub>2</sub>-TPR profile (Figure 6). According to Shan *et al.*, crystallized NiO, CGO-NiO solid solution and NiO highly dispersed on CGO co-exist for high nickel contents [20]. In this particular case, the peaks centered at 480 °C and 540 °C are associated with the reduction of NiO species with different interactions with CGO while the peak found at 645 °C may be attributed to the reduction of NiO-CGO solid solution. The last peak (850 °C) can be assigned to the bulk reduction of the CGO support. A slight shift towards higher temperatures in the TPR peak positions as well as an increase in peak area is observed as the NiO content increases. These findings are in good agreement with other authors [20,23].

In order to determine the influence of calcination temperature on the reduction behaviour of the CGO-NiO cermets, different heat treatments and subsequent TPR tests were performed. As we can see in Figure 7, the onset of the reducing process occurs at higher temperatures when calcination

temperature is increased. TPR of the as-prepared sample shows that the overlapping peak associated with reduction of NiO species shows an onset at 250 °C whereas the sample calcined at 450 °C for 2 hours starts its reducing process at 275 °C, and the one calcined at 900 °C begins at 340 °C. This fact is ascribed to the increase in growth of NiO particles on the surface of ceria with increasing calcination temperatures. All samples showed the end of reduction of NiO species at around 600 °C as expected. As has been observed in previous results, the small peak associated with CGO bulk reduction is centered at 850 °C in all cases, thus no influence of calcination temperatures on CGO bulk reduction is observed.

The effect of TPR on the as-prepared samples is shown in Figure 8. The XRD patterns confirm that after reduction due to the TPR tests all the as-prepared samples exhibit the presence of CGO and metallic Ni. NiO is no longer detected after reduction, thus complete reduction of NiO species to Ni is achieved. A relevant result is concerning the XRD 50 mol% NiO-CGO sample pattern shown in Figure 9. In this case, the XRD pattern obtained when the sample was released from the reduction programme at 300 °C showed three different phases. The Bragg peaks were indexed as metallic Ni (small amount) (PDF 01-087-0712), NiO (PDF 00-044-1159) and fluorite-type ceria (CGO) (PDF 01-075-0120). That means that the reduction process has started at 300 °C and NiO species have been partially reduced to metallic Ni at this temperature. In the sample treated at 500 °C, the XRD pattern showed only metallic Ni and fluorite ceria phases so the reduction of NiO species takes place between 300 and 500 °C. This fact agrees well with the TPR results.

Therefore, all the CGO-NiO composites studied in this work present good activity towards the oxidation of H<sub>2</sub> in the temperature range 300-600 °C (with a maximum around 450 °C) as TPR tests show. This fact is a promising result for the application of these materials as candidates for IT-SOFC anodes.

SEM micrographs in Figures 10 and 11 show that the powder after the TPR tests consists of aggregates of particles of nanometric sizes, with the appearance of brittle foam coexisting with harder aggregates of larger grains of ~2 µm. In addition, EDX analysis (Figures 12 and 13) demonstrates that the as-prepared powders after TPR tests exhibit phase stability and reproducibility, confirming the results obtained previously using XRD.

#### IV. CONCLUSIONS

The UCS method has been shown to be a simple and reliable route to synthesize these kinds of materials. The powders can be highly controlled on both composition and homogeneity, and 'really transform', to a composite of fluorite ceria and NiO. After reduction of NiO-CGO as-prepared powders, TPR diagrams show three main peaks, two of them overlapping. After de-convolution, the two overlapping peaks representing the primary reduction steps can be ascribed as follows, the first to the reduction of well dispersed NiO species which interact weakly with CGO, and the second to NiO species with strong interaction with CGO. The third, which is much smaller, is ascribed to the reduction of CGO. The TPR resulting products were shown to have high phase stability. All the tests were reproducible and have the same remaining phases. For as-prepared samples, peaks at very low temperatures (200-300 °C) are associated with either adsorbed oxygen or residual species not well eliminated during the combustion synthesis. These species are present due to the short-time reaction and may include nitrates, carbonates and organic compounds, but at trace levels, as they were not detected by XRD. Also, TPR tests showed that the CGO-NiO composites studied in this work present good activity towards the oxidation of H<sub>2</sub> in the temperature range of 300-600 °C (with a maximum around 450 °C), which is a promising result for the application of these materials as candidates for IT-SOFC anodes.

All these facts indicate that UCS is one of the most reliable synthesis techniques to prepare powders for IT-SOFC anode fabrication.

## V. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for financial support to the European Union for the ROBANODE (FCH-JU-2008-1 No. 245355) project and also to the Spanish Government Research Program for grants MAT2007-60127 and MAT2010-16007 (cofinanced by MICINN and FEDER funds) and one of us (J. M-J) for a pre-doctoral fellowship (FPI). We also thank Dr. S. Kennington and Rosa Navidad for technical support.

## REFERENCES

- [1]. J.B. Goodenough, Y.H.Huang, *J.Power Sources* **173** (2007) 1.
- [2]. E.V. Tsipis, V.V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **12** (2008) 1367.
- [3]. T.J. Huang, C.H. Wang, *J. Power Sources* **163** (2006) 309.
- [4]. N.P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 183.
- [5]. A.U. Chavan, L.D. Jadhav, A.P. Jamale, S.P. Patil, C.H. Bhosale, S.R. Bhardwaj, P.S. Patil, *Ceram. Int.*, **38** (2012) 3191.
- [6]. W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 305.
- [7]. D.L. Maricle, T.E. Swarr, S. Karavolis, *Solid State Ionics* 52 (1992) 173.
- [8]. C. Milliken, S. Guruswamy, A. Khandkar, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 872.
- [9]. P. Duran, C.Moure, J.R. Jurado, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 1940.
- [10]. K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, Y. Hirata, *J. Mater. Res.* **14** (1999) 957.
- [11]. D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadaes, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 1243.
- [12]. D.A. Fumo, J.R. Jurado, A.M. Segadaes, *J.R. Frade, Mater. Res. Bull.* **32** (1997) 771.
- [13]. M.T. Colomer, D.A. Fumo, J.R. Jurado, A.M. Segadaes, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2505.
- [14]. S. Gallini, J.R. Jurado, M.T. Colomer, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 4154.
- [15]. J.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, *Comb. Flame*, **40** (1981) 71.
- [16]. E. Chinarro, J.R. Jurado, M.T. Colomer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 3619.
- [17]. T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOT, Laboratoire Léon Brillouin-LCSI, France, (2005).
- [18]. X'Pert HighScore Plus, version 2.2d, PANalytical BV 2004.
- [19]. A.U. Chavan, L.D. Jadhav, A.P. Jamale, S.P. Patil, C.H. Bhosale, S.R. Bhardwaj, P.S. Patil, *Ceram. Int.*, **38** (2012) 3191.
- [20]. W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **246** (2003) 1.
- [21]. R.V. Wandekar, M. Ali, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj, *Mat. Chem. Phys.*, **99** (2006) 289.
- [22]. B.L. Augusto, L.O.O. Costa, F.B. Noronha, R.C. Colman, L.V. Mattos, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 12258.
- [23]. B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M. López-Nieto, *Catal. Today*, **180** (2012) 51.
- [24]. D. Hari Prasad, H.-I. Ji, H.-R. Kim, J.-W. Son, B.-K. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.*, **101** (2011) 531.

### Figure Captions

Figure 1. TEM micrograph of the stoichiometric as-prepared 65 mol% NiO-CGO sample

Figure 2. SEM micrograph of the 65 mol% NiO-CGO as-prepared sample

Figure 3. XRD of NiO-CGO as-prepared composites with different amounts of NiO

Figure 4. TPR measurements of the NiO-CGO as-prepared samples

Figure 5. XRD of 35, 50, 65 mol% NiO-CGO samples after calcination at 900°C /2 h in air

Figure 6. TPR of CGO-NiO composites after calcination at 900°C /2 h in air

Figure 7. TPR of CGO-50 mol% NiO composites at different calcination temperatures

Figure 8. XRD of 35 and 65 mol% NiO samples after TPR tests

Figure 9. XRD patterns for the 50 mol% NiO-CGO sample after half TPR tests (300 and 500 °C)

Figure 10. SEM micrograph of 35 mol% NiO-CGO (900 °C) after TPR tests (900 °C)

Figure 11. SEM micrograph of 65 mol% NiO-CGO (900 °C) after TPR tests (900 °C)

Figure 12. EDX of CGO-35 mol% NiO (900 °C) after TPR tests (900 °C)

Figure 13. EDX of CGO-65 mol% NiO (900 °C) after TPR tests (900 °C)

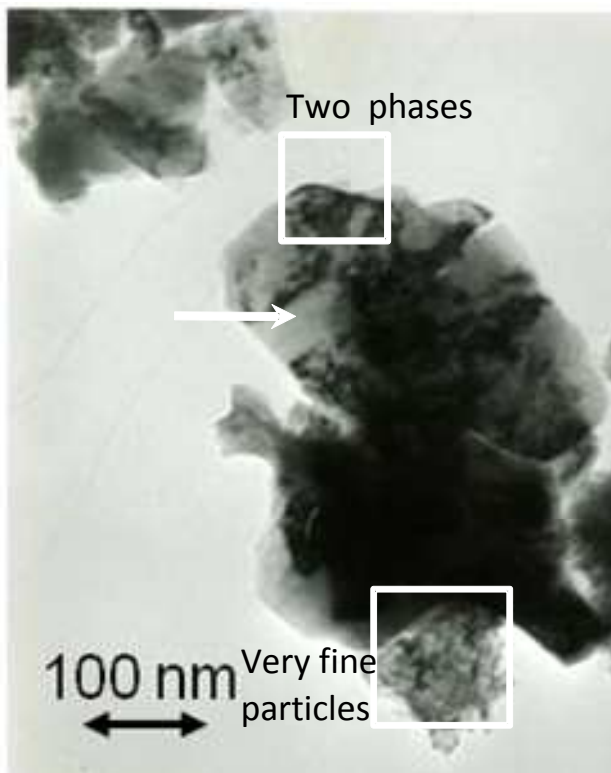


Figure 1. TEM micrograph of the stoichiometric as-prepared 65 mol% NiO-CGO sample

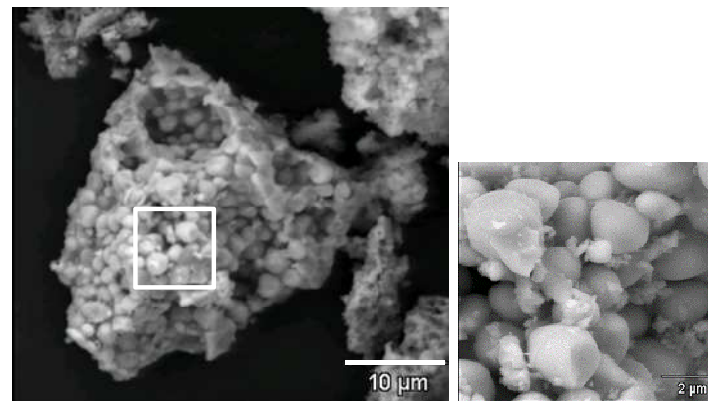


Figure 2. SEM micrograph of the 65 mol% NiO-CGO as-prepared sample

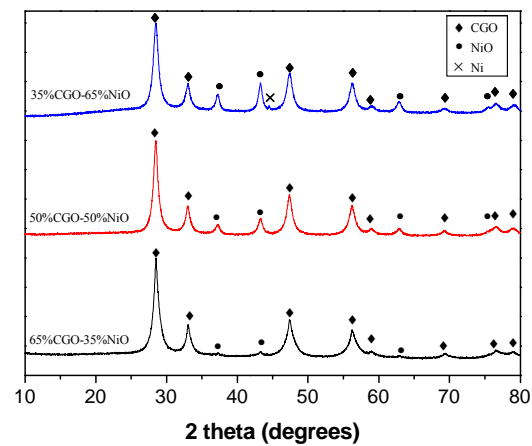


Figure 3. XRD of NiO-CGO as-prepared composites with different amounts of NiO

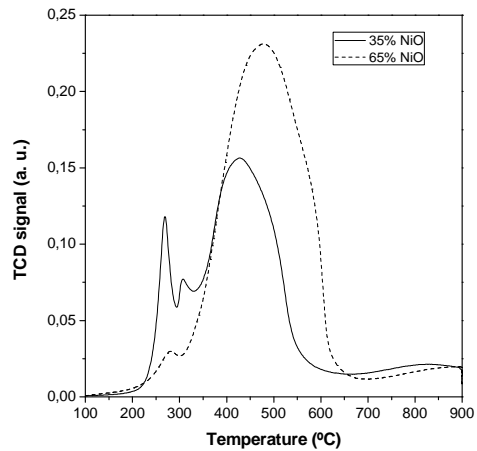


Figure 4. TPR measurements of the NiO-CGO as-prepared samples

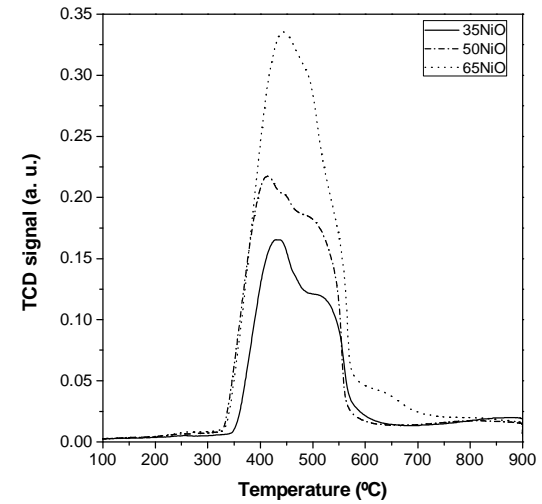


Figure 6. TPR of CGO-NiO composites after calcination at 900°C / 2 h in air

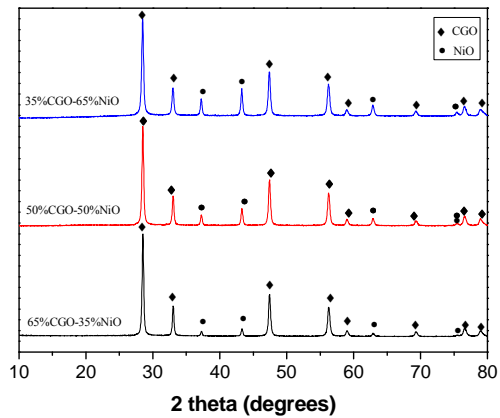


Figure 5. XRD of 35, 50, 65 mol% NiO-CGO samples after calcination at 900°C / 2 h in air

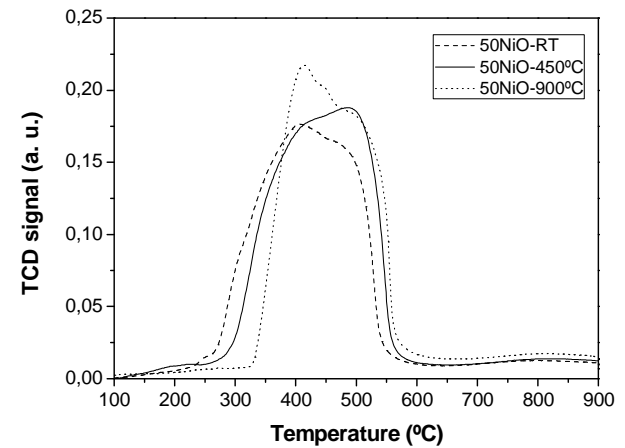


Figure 7. TPR of CGO-50 mol% NiO composites at different calcination temperatures

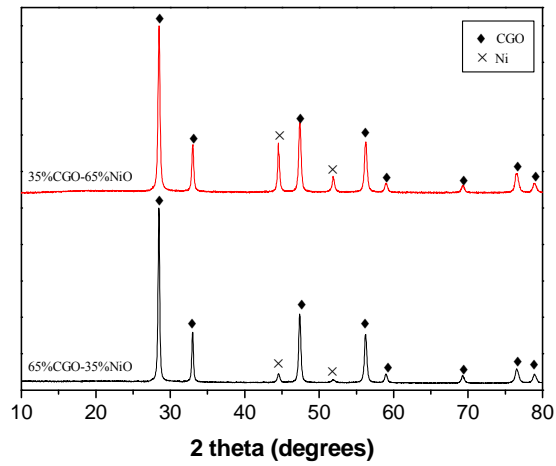


Figure 8. XRD of 35 and 65 mol% NiO samples after TPR tests

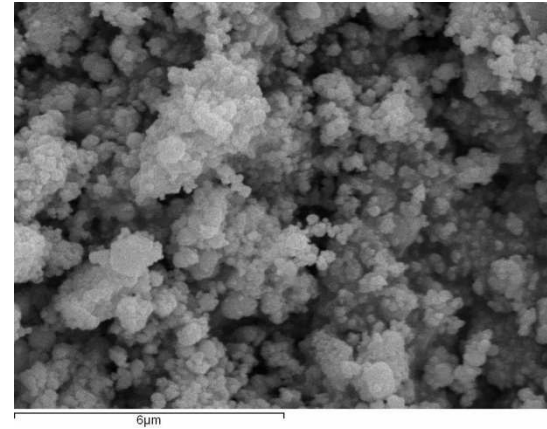


Figure 10. SEM micrograph of 35 mol% NiO-CGO (900 °C) after TPR tests (900 °C)

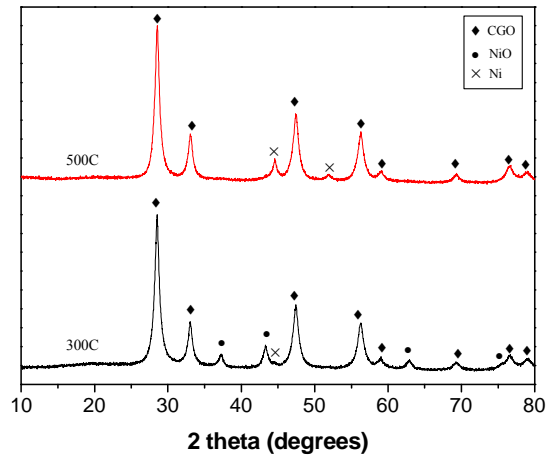


Figure 9. XRD patterns for the 50 mol% NiO-CGO sample after half TPR tests (300 and 500 °C)

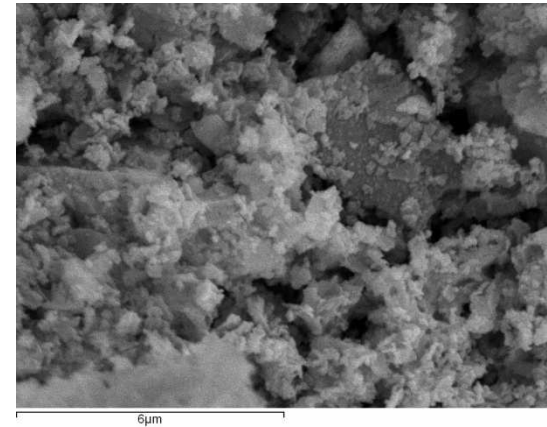


Figure 11. SEM micrograph of 65 mol% NiO-CGO (900 °C) after TPR tests (900 °C)

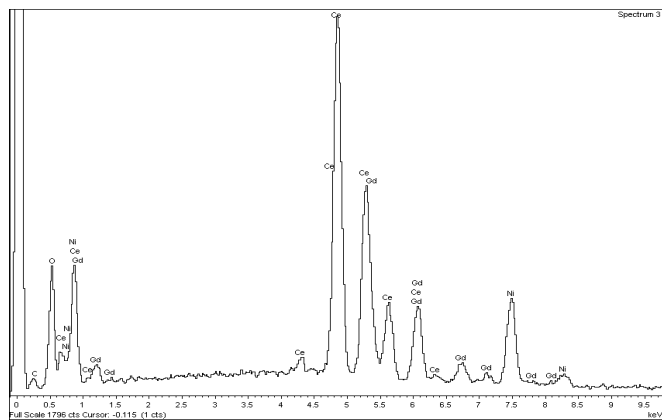


Figure 12. EDX of CGO-35 mol% NiO (900 °C) after TPR tests (900 °C)

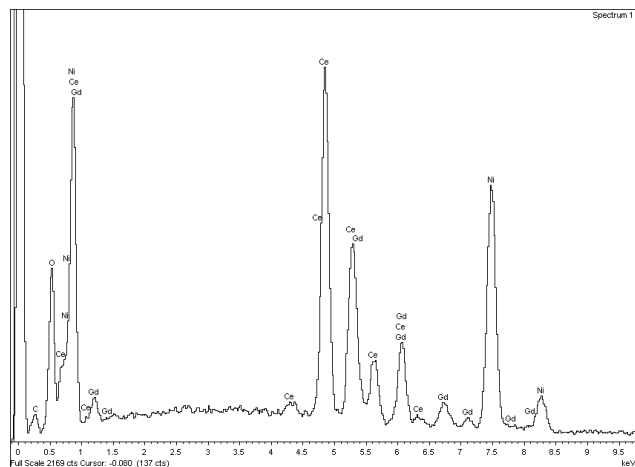


Figure 13. EDX of CGO-65 mol% NiO (900 °C) after TPR tests (900 °C)



## Re-examination of effects of alumina on bulk and grain boundary conductivities of CGO solid electrolytes

J. Marrero-Jerez<sup>1</sup>, P. Nuñez<sup>1</sup>, J.R. Frade<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dep. Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain.

<sup>2</sup> Ceramics Dep., (CICECO), University of Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal.

*Keywords:* CGO, alumina, Gd depletion, ionic conductivity, solid electrolytes.

### Abstract

Identification of secondary phases and their dependence on composition and firing conditions were used as guidelines to re-examine effects of alumina on bulk and grain boundary properties of ceria-gadolinia electrolytes. Solubility of alumina may contribute to enhance bulk properties of samples with low contents of gadolinia, probably by enhancing the concentration of oxygen vacancies as prevailing charge carriers. This gain is slightly reverted for excessive addition of Al, probably combining effects of depletion of Gd in the fluorite phase, due to onset of GdAlO<sub>3</sub>, and microstructural changes. For samples with intermediate contents of Gd one found that alumina affects mainly the grain boundary properties, as a consequence of depletion of Gd, even for relatively low additions of Al, possibly due to heterogeneities induced by preferential location of secondary phases at grain boundaries. Additions of Al may exert a slight positive effect on bulk conductivity of samples with relatively high contents of Gd, i.e., above the composition with highest bulk conductivity. In this case, precipitation of GdAlO<sub>3</sub> may contribute to optimize the final composition of the fluorite phase.

### 1. Introduction

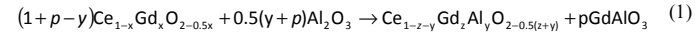
Alumina has also been identified as prospective grain refiner, with additional positive effects on mechanical properties [1, 2]]. One can also find reports on potential gains by adding alumina as sintering aid, namely by co-additions of alumina and copper oxide, and to obtain CGO-based electrolytes with enhanced mechanical strength and slower ageing in solid oxide fuel cell operation [3]. Others [4] reported improved densification Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, mainly for alumina additions up to the expected solubility ( $\approx 1\%$ ). This behaviour was slightly reverted for higher alumina additions, with clear evidence of grain growth rather than grain refinement for intermediate alumina contents ( $\approx 2\%$ ). Precipitation of a secondary phase may

explain the reverted trends on exceeding solubility. Other authors also showed evidence that alumina additions may even grain growth even within the solubility limit [5].

Alumina may also affect the ionic conductivity of ceria-based materials, mainly for its impact on grain boundary properties [1]. These effects may be quite complex, and vary with the alumina contents [2]. These authors reported decrease in conductivity on adding alumina to Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, below the solubility limit, scavenging effects for moderate alumina additions above solubility, and then decrease in conductivity for excessive alumina additions ( $> 5 \text{ mol}\%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), due to grain boundary blocking effects. The activation energy increased with increasing alumina additions, up to the solubility limit, possibly due to lattice distortion, due to major differences in ionic radii. The activation energy stabilized at a nearly constant value on exceeding solubility.

Another reason for studying the impact of alumina on ceria-based materials is the potential interest as catalysts or electrocatalysts, as proposed for direct utilization of methanol in solid oxide fuel cells, without reforming [6,7]. In this case, relatively high temperatures and reducing conditions imposed by fuels are likely to yield the perovskite phase CeAlO<sub>3</sub>, co-existing with the fluorite phase. However, this perovskite phase is expected to decompose to the fluorite phase and alumina on exposing to oxidising atmospheres at typical SOFC operating temperatures.

Alumina-rich precipitates are often identified as lanthanide aluminates such as GdAlO<sub>3</sub> [5] or SmAlO<sub>3</sub> [4]. The combined effects of limited solubility and precipitation of this perovskite phase may be described as:



Where  $\gamma$  denotes the solubility of Al in the fluorite phase,  $p$  is the perovskite to fluorite ratio,  $x$  is the fraction of Gd in the fluorite phase without additions of Al and  $z$  is the resulting fraction of Gd after addition of alumina. Elemental conservation allows one to obtain the cationic fraction of Al<sup>3+</sup> in the overall composition:

$$w = \frac{\gamma + p}{1 + 2p} \quad (2)$$

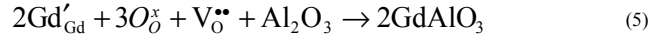
and also the resulting Gd contents in the fluorite:

$$z = x(1 + p - \gamma) - p = x(1 - \gamma) - (1 - x) \frac{w - \gamma}{1 - 2w} \quad (3)$$

Thus, on adding 10 atom% Al ( $w=0.1$ ), and assuming a typical solubility of 1% alumina ( $y=0.01$ ) in CGO20 ( $x=0.2$ ) one would obtain  $z=0.108$ , bringing the composition of the fluorite phase down from 20% to 10.8%. Even greater impact is expected for CGO10, when 9atom% Al should yield a drop from 10%Gd to only 1.1%. Actually, such extreme changes in composition are unlikely because the chemical potential of Gd in the fluorite phase may drop below the chemical potential in the perovskite phase, mainly for cerias with low contents of trivalent lanthanides. In such case, one expects onset of alumina as secondary phase, or co-existence of both secondary phases ( $GdAlO_3$  and  $Al_2O_3$ ). Indeed the onset of alumina as secondary phase should always be expected if the contents of Gd are insufficient for complete incorporation of alumina in the perovskite phase. Conservation can also be used to evaluate this upper limit on setting a lower limit  $z_{min}$  for the residual content of Gd in the fluorite phase in equilibrium with  $GdAlO_3$ , without segregation of  $Al_2O_3$ :

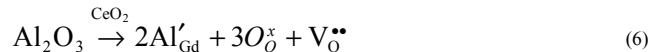
$$w_{lim} = \frac{x + y - 2xy - z_{min}}{1 + x - 2xy - 2z_{min}} \quad (4)$$

Drop of trivalent lanthanide content in the fluorite phase may exert significant effects on ionic conductivity, mainly when the additions of alumina approach or even exceed the contents of lanthanide additive. Onset of  $GdAlO_3$ , and corresponding decrease in Gd content in the fluorite phase implies changes in point defects chemistry, as described by:



Still, the impact on ionic conductivity may also depend on the original composition of ceria-based materials, because the dependence of bulk conductivity on the contents of trivalent lanthanides goes through a maximum at intermediate compositions, typically in the range 10-20%Ln [8-11]. Thus, small additions of Al may even play a positive role on bulk conductivity for CGO with relatively high contents of Gd.

Eq.5 may also be insufficient to predict the effects of Al additions on cerias barely doped with low contents of trivalent lanthanide, namely when the solubility of alumina is of the same order of magnitude. This is predicted on assuming the following charge compensation for the solubility of alumina in the fluorite phase:



Thus, additions of alumina may even contribute to increase the bulk ionic conductivity for ceria-based materials with relatively low contents of trivalent lanthanide.

One may also expect significant differences between the relative effects on bulk and grain boundary properties. Note that whereas grain boundary properties of ceria based materials show strong and gradual dependence on composition [12], whereas bulk conductivity goes through a maximum at intermediate compositions [10,11]. Transient composition changes occurring during sintering may also contribute to suppress the grain boundary properties, as found on impregnating CGO10 with cerium nitrate before sintering [13].

Thus, the present work revises the effects of alumina on bulk and grain boundary properties, to demonstrate the expected differences between materials with low, intermediate and relatively high contents of trivalent lanthanide.

## 2. Experimental

A freeze drying method [14] was used to prepare powders of composition  $Ce_{0.99}Gd_{0.01}O_{1.995}$ ,  $Ce_{0.95}Gd_{0.05}O_{1.975}$ ,  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ,  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ , and derived compositions with additions of alumina up to 30 at%. The alumina additions were directly incorporated in the powder preparation processes, to ensure highly uniform distribution, and to seek microstructural optimization by controlling the onset of secondary phases, as shown below. Starting reactants were hydrated nitrates  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%, Aldrich),  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%, Aldrich) and  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98%, Aldrich), in the required stoichiometric proportions. The reactants were dissolved in distilled water, dropwise frozen into liquid nitrogen and dehydrated in a freeze drier (Heto lyolab 3000) for 3 days. The resulting powders were analysed by simultaneous differential thermal analysis and thermogravimetry (TG/DTA, Perkin-Elmer, Pyris Diamond), pre-calcined at 400 °C for 2 hours, and then heat treated at different temperatures, and characterized by X-Ray diffraction (XRD, Philips X'pert), to monitor formation of the expected fluorite phase, and for identification of secondary phases.

Pellets were sintered at 1600°C, for 4 hours, and used to characterize bulk and grain boundary properties and their dependence on the contents of Gd and additions of alumina, by impedance spectroscopy in the range  $10^1$ - $10^6$  Hz (frequency response analyser, Solartron 1260), at temperatures from 1000°C to 100°C. Pt electrodes were applied with a suitable paste

and fired at 900°C. Scanning electron microscopy (JSM 6300, Jeol LTD) was used for microstructural characterization after cleaning in an ultrasound bath for 30 minutes and thermally etched surfaces. This provided information on residual porosity, average grain sizes, and to confirm onset of secondary phases, their spatial distribution, morphology and preferential location.

### 3. Results

#### 3.1 Structural and microstructural characterization

The as freeze dried powders were XRD amorphous, and the expected fluorite phase only crystallized by thermal treatment. Alumina-free samples show onset of sharp XRD peaks ascribed to the fluorite at temperatures as low as 400°C, whereas higher calcination temperatures are needed to develop similarly sharp fluorite peaks for samples with additions of alumina, mainly for the highest content of alumina (Fig.1).

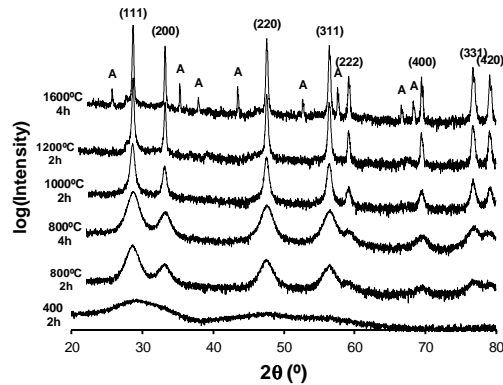


Fig.1: XRD of Ce<sub>0.99</sub>Gd<sub>0.01</sub>O<sub>1.995</sub> powders with 30 at% alumina, after calcinations at different temperatures. Reflections ascribed to alumina are marked (A).

Fig.1 also shows surprising ability of Ce<sub>0.99</sub>Gd<sub>0.01</sub>O<sub>1.995</sub> (CGO1) to retain suppress onset of secondary phases in samples with 30 at% alumina, for temperatures as high as 1200°C. Note that the reported solubility is usually less than about 2 mol% alumina, at least for

Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, as revealed by dependence of lattice parameter and sinterability on the contents of alumina [5]. This indicates that segregation of secondary phases from highly uniform freeze dried precursors is strongly hindered by kinetics. Indeed, these kinetic limitations are suppressed by calcination at very high temperatures, yielding relatively intense peaks ascribed to alumina. Structural constraints imposed by high oversaturation may also be responsible for delaying the high crystallinity of the fluorite phase.

Fig.2 shows the main secondary phases segregated at sintering temperatures (1400-1600°C) from CGO1 with different additions of Al. Pure alumina is, indeed, the prevailing secondary phase for high Al contents, whereas relatively low additions yield mainly aluminate phases such as GdAlO<sub>3</sub>, and also CeAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>. Note that LnAlO<sub>3</sub> has been often found as the prevailing secondary phase in ceria-based electrolytes with relatively high lanthanide contents [4,5,15-18]. CeAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> has been reported for CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> [19], and is expected mainly for these compositions with low contents of Gd and relatively high contents of Al. Alumina co-exist with aluminates at intermediate contents. Note that peak ratios might be misleading because log(intensity) scales are used to facilitate detection of reflections of minor secondary phases.

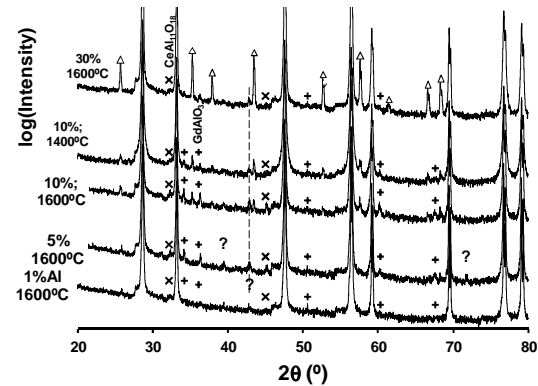


Fig.2: XRD of CGO1 samples with different contents of alumina after firing at 1400°C and 1600°C. Triangles alumina reflections of pure alumina and other symbols show reflections of GdAlO<sub>3</sub> (+) and CeAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> (x).

Similar findings are shown in Fig.3 for CGO5 with 5%Al, with coexistence of alumina and aluminate phases. In addition, this figure shows prevailing precipitation of alumina at intermediate sintering temperatures and prevailing aluminates after firing at higher temperatures. Other authors also reported precipitation of alumina, even for up to 20% lanthanide additives, mainly for samples obtained at relatively low sintering temperatures [17], or even more complex microstructural features such as inclusions of ceria or gadolinia inside alumina grains [18]. This may be due to the dependence of solubility on temperature, promoting ready precipitation of alumina at temperatures in the order of 1400°C or lower, possibly combined with kinetics limitations on precipitation in the form of aluminates. Note that Fig.2 also suggests higher alumina peaks after firing at 1400°C.

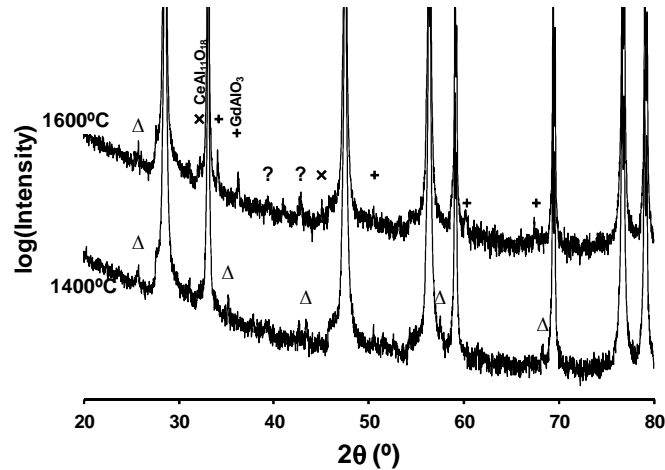


Fig.3: XRD of CGO5 samples with 5%Al, fired at 1400°C and 1600°C. Triangles show expected reflections of pure alumina and other symbols show reflections of  $\text{GdAlO}_3$  (+) and  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  (x).

Microstructural characterization confirm coexistence of different precipitated phases, as shown in Fig.4 for CGO1 with 5%Al or 20%Al. The fracture surface for 5% Al shows two

types of precipitated particles, which are easily distinguished for their shape and aspect ratio. Note onset of both types of precipitated particles must be assigned to sintering conditions (i.e. 1600°C). Though microprobe analysis was insufficient to confirm the composition of plate-like precipitates, one may assume that these are  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  particles, which crystallizes with hexagonal structure and the usual trend for high aspect ratio.

The relatively large darker grains observed in Fig.4 for CGO1 with 20%Al can be ascribed to alumina precipitates, as indicated by X-Ray diffractograms for samples with the highest contents of Al (Fig.2). Their onset can be ascribed to sintering. On the contrary, onset of other smaller precipitates is clearly related to subsequent thermal etching (at 1400°C for 30 minutes). Note also that these smaller precipitates show preferential location at the grain boundaries of previously formed alumina grains.

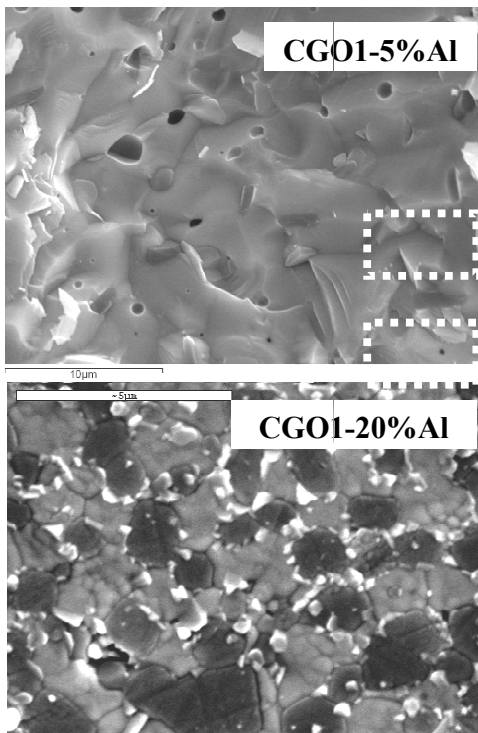


Fig.4: SEM microstructures of CGO1 samples with 5%Al (fracture surface on top) and with 20%Al (bottom).

Microstructural characterization of samples with CGO5, with 1% and 5% Al (Fig.5) also show preferential plate-like particles after thermal etching. These precipitated particles most probably corresponding to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, based on the aspect ratio and also because XRD (Fig.3) shows preferential tendency for precipitation of alumina at temperatures close to thermal etching. The microstructures in Fig.5 also confirm that increasing additions of Al promote grain refinement.

Confirmation that additions of alumina hinder grain growth is shown also in Fig.6, for CGO20 samples (with 20% Gd). Note also that the shape of precipitated particles observed for CGO20 with 1%Al differs significantly from those observed for CGO5 with 5%; this is probably, due to preferential formation of GdAlO<sub>3</sub> when the Gd:Al ratio is sufficiently high, as reported by others [4, 15].

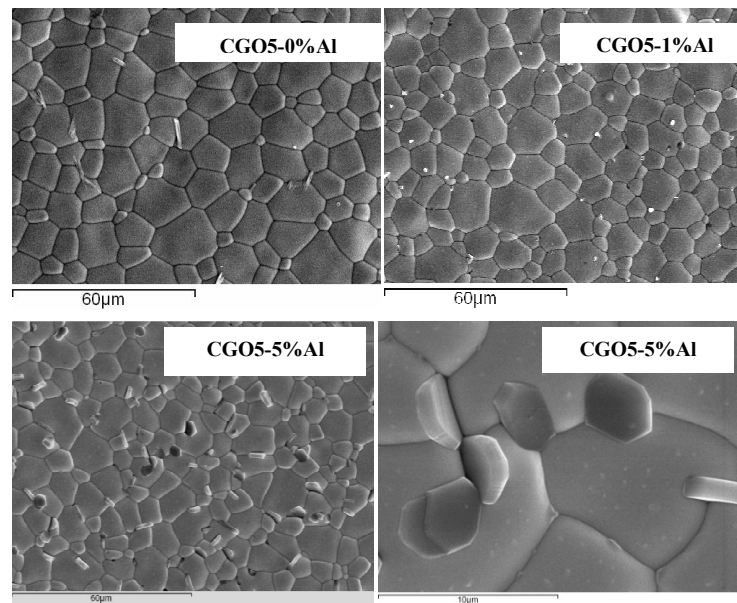


Fig.5. SEM microstructures of CGO5 with different contents of alumina, fired at 1600°C, and thermally etched at 1400°C.

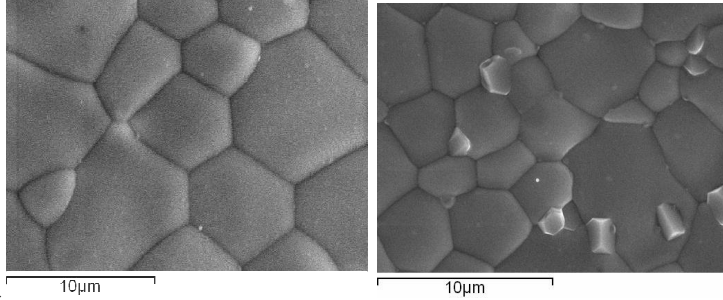


Fig.6 SEM microstructures of CGO20 samples without addition of Al (left) and with 1%Al (right).

### 3.2 Bulk and grain boundary properties

Fig.7 shows impedance spectra obtained for a sample CGO5 with 5%Al, divided by the resistance of the high frequency contribution, taken as bulk intragranular resistance, to emphasize the prevailing effects of resistive grain boundaries. This was ascribed after previous inspection of the nature of different contributions of impedance spectra (bulk, grain boundaries or material/electrode interfaces) based on plots of relative permittivity [13]:

$$\left(\frac{C}{\epsilon_o}\right)\left(\frac{L}{A}\right) = \frac{1}{2M'\epsilon_o}\left(\frac{L}{A}\right) = \frac{1}{4\pi f Z''}\epsilon_o\left(\frac{L}{A}\right) \quad (7)$$

where  $M' = 2\pi f Z''$  is the real part of the modulus. This representation is shown versus the real part of impedance (Fig.8), to emphasize the transition from bulk contribution to the prevailing contribution of very resistive grain boundaries (Fig.8). Note that the relative bulk permittivity of cerias is in the order of  $\epsilon_r \approx 30$  [20], and the corresponding values for grain boundary contribution are expected to be about 3 order of magnitude higher, to account for differences between grain sizes in the micrometer range and grain boundary space charge layers in angstrom to nanometer ranges [10,12]. Note also that the additional shoulder

in the low frequency range, (i.e. upper range of  $Z'$  values) must be ascribed to overlapping of the electrode contribution, based on a corresponding increase in capacitance (Fig.8).

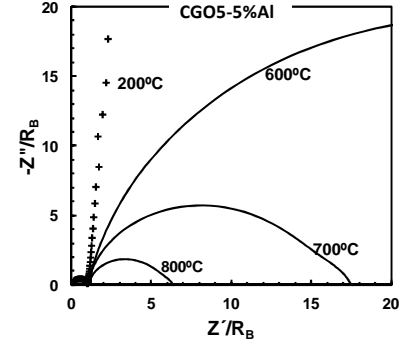


Fig.7: Normalized impedance spectra of CGO5 with 5%Al.

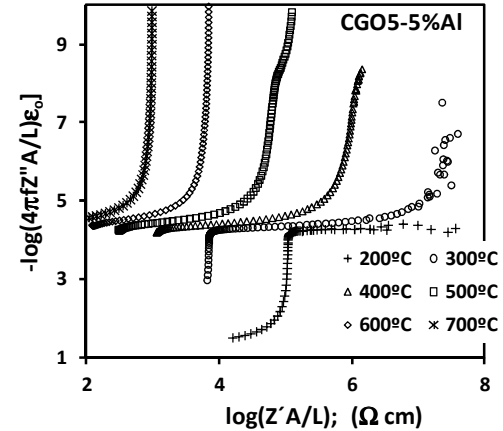


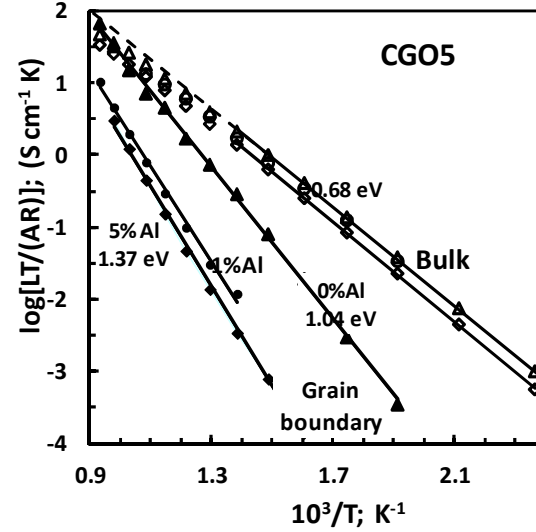
Fig.8: Relative permeability plots for CGO5 with 5%Al, used to ascribe bulk, grain boundary and electrode contributions of impedance spectra.

Bulk and grain boundary properties were, thus, extracted from impedance spectra based on series association of bulk, grain boundary and electrode (RQ) contributions. The corresponding results for CGO5 are shown in Fig.9, to emphasize the effects of additions of Al. Though the bulk properties are slightly affected, possibly due to depletion of the Gd content in the bulk of the fluorite by onset of  $GdAlO_3$ , as shown in Fig.3, the effects on grain boundary conductivity are more severe, even for a relatively small fraction of Al. To some extent, one may ascribe this finding to preferential onset of precipitates at grain boundaries (Fig.3), yielding more extensive composition change (i.e. drop in content of Gd) in the close proximity of grain boundaries. This explanation is also supported by recent findings that grain boundary conductivity decreases drastically on adding a slight excess of cerium to the precursor powders [13].

Differences between the grain boundary properties observed for different contents of alumina may be partially due to microstructural changes, namely decrease in grain size for the highest additions of Al, and possibly also constriction effects exerted by preferential location of resistive secondary phases at grain boundaries. Therefore, one also reexamined the specific grain boundary properties, based on a reasonable assumption that grain refinement and/or grain boundary constrictions correspond to differences in effective thickness to area ratio, with opposite effects on resistance and capacitance; this yields the specific grain boundary conductivity:

$$\sigma_{gb} = 1 / \rho_{gb}^{-1} = 2\pi f_{gb} \epsilon_o \epsilon_r \quad (8)$$

with a typical values of relative permeability  $\epsilon_r \approx 30$  [20]. These results are, thus, shown in Fig.10. Nevertheless, the observed effects of additions of Al on specific grain boundary conductivity show similar trends to those already revealed by  $L/(AR_{gb})$  in Fig.9, including changes in activation energy on adding alumina. Corresponding differences in grain boundary capacitance are also smaller than the difference in grain boundary conductivity, confirming that microstructural differences are far from being the prevailing factor. Thus, major changes in grain boundary properties should be ascribed mainly to changes in composition of the fluorite phase, rather than microstructural differences.



**Fig.9: Bulk and grain boundary properties of CGO5 without additions of alumina (triangles), with 1% Al (spheres) and 5% Al (diamonds). Open symbols are used for bulk contributions and closed symbols for grain boundaries.**

The bulk and grain boundary results obtained for CGO10 (Fig.11) still show prevailing effects of alumina on grain boundary properties, without significant effects on bulk properties. Note also that the activation energy of the grain boundary contributions is higher for the samples with addition of Al than for the alumina free sample. Thus, changes in bulk composition, ascribed to onset of  $GdAlO_3$  (Eq. 5), are insufficient to explain the effect of 1% Al on grain boundary properties. Alternatively, one may consider the role of heterogeneities induced by preferential onset of secondary phases at grain boundaries, as demonstrated on adding excess of cerium to CGO10 precursor powders [13].

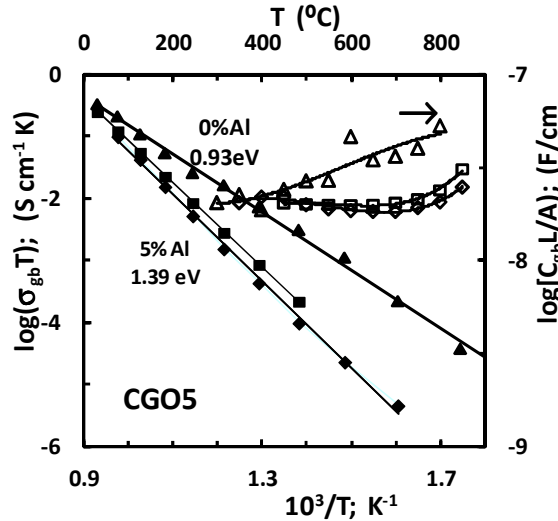


Fig.10: Specific grain boundary conductivity (closed symbols) and capacitance (open symbols) of CGO5 without additions of alumina (triangles), with 1% Al (squares) and 5% Al (diamonds).

Fig.12 shows results obtained for samples with relatively high contents (CGO20). In this case, differences in bulk properties even suggest slight improvement on adding alumina, possibly because the overall content of Gd (20%) exceed the optimum [11]. Onset of  $GdAlO_3$  may, thus suppresses the excess of Gd and may promote increase in bulk conductivity. Indeed, this may be reverted for excessively high additions of Al, as reported previously [15]. Differences between grain boundary properties between samples with and without 1%Al are within experimental errors, mainly because due to overlapping of grain boundary and electrode contributions of impedance spectra. Indeed, grain boundary conductivity is higher for 20%Gd than for smaller Gd contents [11], and the dependence on composition also decreases with increasing contents of Gd. In addition, the relative depletion induced by 1 at% Al is also smaller for CGO20, than for CGO10 or CGO5.

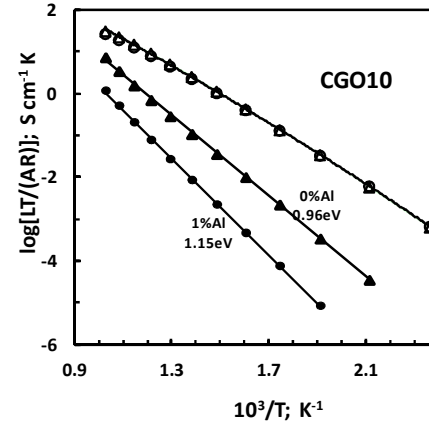


Fig.11: Bulk (open symbols) and grain boundary results (closed symbols) obtained for CGO10 without additions of alumina (triangles) and with 1% Al (spheres).

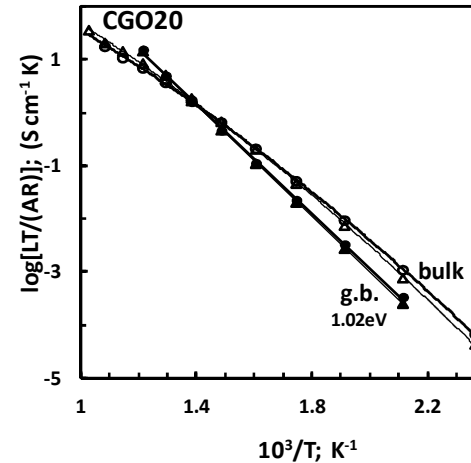


Fig.12: Bulk (open symbols) and grain boundary results (closed symbols) obtained for CGO10 without additions of alumina (triangles) and with 1% Al (spheres).



The effects of additions of Al on bulk and grain boundary properties of samples with low contents of trivalent lanthanide (Fig.13) are significantly different from those obtained for intermediate or high contents of Gd, probably because the solubility of alumina is in the same order of magnitude as the contents of Gd. In this case, one should not neglect the effects of alumina on defect chemistry (Eq.6) and bulk conductivity, as anticipated. This explains the increase in bulk conductivity with additions of 1% Al. The effects of alumina are, indeed, limited to its expected solubility, which explains why higher additions fail to yield further gain in bulk conductivity. Actually, Fig.13 suggests that results obtained for 10% Al are even slightly poorer than for 1% Al, possibly by depletion of Gd, as indicated by onset of  $GdAlO_3$  (Fig.2), combined with presence of non-negligible volume fractions of secondary resistive phases. Preferential onset of secondary phases at grain boundaries might also affect the grain boundary contribution.

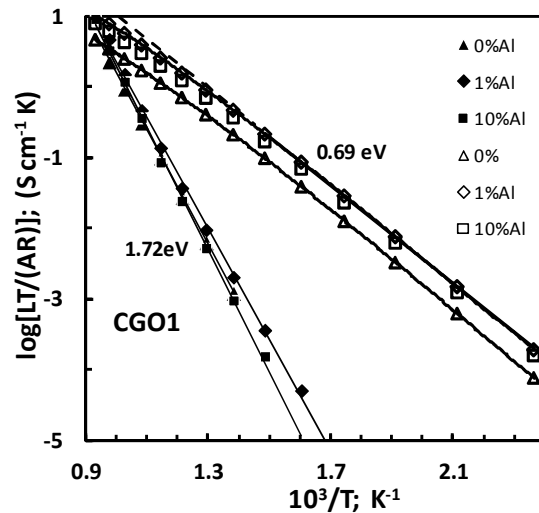


Fig.13: Bulk (open symbols) and grain boundary results (closed symbols) obtained for CGO1 samples with different contents of Al.

## Conclusions

Freeze drying allowed one to study the onset of secondary phase in ceria-gadolinia materials with additions of alumina, and their dependence on compositions and firing temperatures. This provides understanding for effective changes in composition of the main fluorite phase, which may be used as guidelines to explain or predict corresponding changes in defect chemistry and bulk conductivity. Results obtained for samples with different contents of Gd show that alumina contributes to bulk conductivity, for samples with low contents of Gd, whereas the prevailing effects on bulk conductivity of samples with intermediate contents of Gd is dictated by onset of  $GdAlO_3$ ; this causes depletion of the additive with strongest contribution to bulk conductivity, i.e. trivalent lanthanide. The bulk conductivity of samples with relatively high contents of trivalent lanthanide is nearly unchanged or may even show slight improvement on adding a relatively small fraction of alumina; this can be understood by taking into account the dependence of bulk conductivity on the contents of Gd, with a maximum for intermediate compositions. Grain boundary properties are mostly affected for intermediate contents of Gd, i.e. in a typical range 5-10 at% Gd. In this case, grain boundary properties are affected even when the contents of Al are insufficient to induce major changes in composition of the fluorite phase by onset of  $GdAlO_3$ . In this case, the prevailing effects may be ascribed to heterogeneities induced by preferential location of secondary phases at grain boundaries.

## Acknowledgements

J. M-J acknowledges the Spanish Government Research Program for grants MAT2007-60127 and MAT2010-16007 (cofinanced by MICINN and FEDER funds) and for a pre-doctoral fellowship (FPI).

## References

- [1] T.S. Zhang, Z.Q. Zeng, H.T. Huang, P. Hing, J. Kilner, *Mat. Lett.*, 57 (2002) 124-
- [2] **H.M. Xu, H.G. Yan, Z.H. Chen, Mechanical and electrical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> composite electrolytes**, *Mat. Sci. & Eng. B.*, **145** (2007) 85-90
- [3] Y.J. Kang, G.M. Choi, **The effect of alumina and Cu addition on the electrical properties and the SOFC performance of Gd-doped CeO(2) electrolyte**”, *Solid State Ionics*, **180** (2009) 886-890
- [4] K.H.Choi, Y.G.Choi, M.W.Park, V.Y.Kodas, J.R.Groza, J.S.Lee, Effects of alumina additions on sintering behaviour of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> ceramics synthesized by Pechini method, *J. Alloys & Compounds*, 463 (2008) 484-7
- [5] J.S. Lee, K.H. Choi, B.K. Ryu, B.C.Shin, I.S. Kim, Effects of alumina additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria, *Ceram. Int.*, 30 (2004) 807-812
- [6] **S.A Venancio, P.E.V Miranda, “Solid oxide fuel cell anode for the direct utilization of ethanol as a fuel”, Scripta Materialia.**, **65** (2011) 1065-1068
- [7] S.A.Venancio, P.E.V Miranda, Synthesis of CeAlO(3)/CeO(2)-Al(2)O(3) for use as a solid oxide fuel cell functional anode material, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 3139-3152
- [8] M. Mogensen, N.M. Sammes and G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129** (2000) (1-4), p. 63.
- [9] H.Inaba, H.Tagawa, Conductivity maximum in CGO : Ceria-based solid electrolytes - Review, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 1-16
- [10] D. Perez-Coll, P. Nunez and J.R. Frade, *Journal of the Electrochemical Society* **153** (2006) (3), p. A478.
- [11] Coll DP, Nunez P, Ruiz-Morales JC, Martinez JP, Frade JR, Re-examination of bulk and grain boundary conductivities of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-d</sub> ceramics, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2001-8
- [12]. X.Guo, W.Sigle and J.Maier, *Journal of the American Ceramic Society* **86** (2003) (1), p. 77.
- [13] R. Tanaka, W.S. Oliveira, A. Brandão, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Grain boundary conductivity of heterogeneous ceria gadolinia, *Electrochimica Acta*, 85, (2012) 116-121
- [14] D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade, J.C.C. Abrantes, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1551
- [15] H.N. Kim, H.J. Park, G.M. Choi, The effect of alumina addition on the electrical conductivity of Gd-doped ceria, *Electroceram* 17 (2006) 793–798
- [16] V.V. Sal'nikov, E.Y. Pikalova, A.V. Proshina, A.A. Pankratov, and L.A. Kuz'mina, Electrophysical Properties of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> – δ + x mol % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Composite Electrolytes I *Russ. J. Electrochem.*, 47 (2011) 1049–1055.
- [17] S. Ramesh, K.C.J. Raju, C.V. Reddy, Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> electrolyte, *Trans. Non Ferrous Met. Soc. China* 22(2012) 1486-1494
- [18] R. Chockalingam, S. Chockalingam, V.R.W. Amarakoon, The electrical properties of microwave sintered gadolinia doped ceria–alumina nano-composite electrolyte, *J. Power Sources* 196 (2011) 1808–1817
- [19] I.Akin, E.Yilmaz, F.Sahin, O.Yucel, G.Goller, Effect of CeO<sub>2</sub> addition on densification and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ composites, *Ceram. Int.*, 39 (2011) 3273-80
- [20]. G.M. Christie and F.P.F. van Berkel, *Solid State Ionics* **83** (1996) 17.

## Preferential CO oxidation (CO-PROX) catalyzed by CuO supported on nanocrystalline CeO<sub>2</sub>.

Ana Arango-Díaz<sup>1</sup>, Jaasiel Marrero-Jerez<sup>3</sup>, Elisa Moretti<sup>2</sup>, Aldo Talon<sup>2</sup>, Maurizio Lenarda<sup>2</sup>, Pedro Núñez<sup>3</sup>, José Jiménez-Jiménez<sup>1</sup>, Antonio Jiménez-López<sup>1</sup>, Enrique Rodríguez-Castellón<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain*

<sup>2</sup> *Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155/b 30172 Mestre-Venezia, Italy.*

<sup>3</sup> *Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife, Spain.*

\* Corresponding author.

E-mail address: [castellon@uma.es](mailto:castellon@uma.es) (E. Rodríguez-Castellón)

### Abstract

A series of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts with different Cu loadings was prepared and tested for preferential CO oxidation in a H<sub>2</sub>-rich stream (CO-PROX). Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> with a regular size of 9.5 nm was prepared by a freeze-drying method, and a water solution of Cu(II) acetate was added to ceria by incipient wetness impregnation and then calcined at 400 °C. The resulting materials were characterized by XRD, Raman spectroscopy, Adsorption-desorption of N<sub>2</sub> at -196 °C, TEM, H<sub>2</sub>-TPR and XPS. All the prepared catalysts resulted highly active and selective in the CO-PROX reaction at low temperature, also in presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

Keywords: CeO<sub>2</sub> nanocrystalline, freeze-drying method, Copper oxide, Preferential CO oxidation, Hydrogen.

### 1. Introduction

In the new energy scenario, fuel cells have emerged as one of the most important power generation systems. Among the different types of fuel cells, particularly, the Polymer Exchange

Membrane Fuel Cells (PEMFCs) have been intensively studied during the last few years as a result of the increasing interest on the development of more efficient, and environmentally friendly, ways of energy generation [1,2].

Hydrogen-rich gas streams production mainly uses steam reforming of hydrocarbons followed by the water gas shift reaction. The resulting gas mixtures contain about 1%CO, but the CO concentration has to be reduced below 10 ppm, if the stream is used to feed the PEMFC, because the Pt anode is highly sensitive to CO poisoning [3]. One of the most straightforward and cost effective methods for the elimination of CO is the preferential catalytic oxidation (CO-PROX) [4-7]. The catalysts for CO-PROX must be highly selective in a wide temperature range, tolerant to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, and stable for long time. One of the most investigated alternatives to noble metal catalytic systems for CO-PROX is CuO supported on CeO<sub>2</sub>. CuO/CeO<sub>2</sub> based oxide systems appear to be selective, thermally stable and low cost catalysts [8-12]. Their performances are mainly attributed to the synergistic redox properties of the copper-ceria interfacial sites [13-20]. In the preferential oxidation of carbon monoxide, the presence of oxygen vacancy defects (OVDs) and other lattice defects can play a very important role in the surface reactivity [20]. The high performance of copper-ceria catalysts can be, in this sense, ascribed to the strong interaction between the active phase and the support, favored by the elevated concentration of structural defects in cerium oxide [21-23]. Zheng et al. confirmed that the catalytic activity was governed both by the Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> and Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> redox couples [24]. In addition, several authors [25-29] concluded that the CuO species in both fully oxidized and partially reduced states were significantly affected by the interaction with underlying CeO<sub>2</sub> support. Furthermore, the partially reduced state of the copper oxide phase and the redox properties at the interface are two factors contributing to CO oxidation. They also proposed involvement of the interface as the active zone for CO oxidation during the CO-PROX process.

The reducibility of ceria based solid electrolytes is a critical factor mainly because this implies onset of electronic conductivity. In this sense, new promising ceria based materials containing gadolinium and samarium were prepared [30,31]. These ceria based materials have been prepared by a freeze drying method able to yield nanocrystalline materials [32], allowing us to achieve much higher dense pellets. In CuO/CeO<sub>2</sub> systems, ceria can be previously supported in different porous solids (like  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, for instance) or directly used as support; for the latter case, ceria can be prepared with different sizes and morphologies, which play a crucial role in their catalytic activity.

In this paper, we describe the preparation of nanocrystalline ceria by freeze drying. This material was later impregnated with  $\text{Cu}^{2+}$ , aiming to enhance its catalytic properties. The obtained materials were characterized by XRD, Raman Spectroscopy,  $\text{N}_2$  adsorption (BET), TEM,  $\text{H}_2$ -TPR and XPS. Additionally, they were studied as catalysts in the CO-PROX reaction in the temperature range 40°C-190°C.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample preparation

#### 2.1.1. $\text{CeO}_2$ preparation

$\text{CeO}_2$  polycrystalline powders were synthesized by a freeze-drying method, using  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Aldrich) as precursor. Cerium(III) nitrate was dissolved in distilled water and then ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) (99.7% Aldrich) was added as complexing agent to prevent precipitation in a 1:1 molar ligand:metal ratio. The pH of the solution was initially acid so it was adjusted at 7-8 by adding aqueous ammonia. The solution was flash frozen dropwise into liquid nitrogen and then dried in a HetoLyolab freeze-dryer equipment for 3 days. The obtained amorphous precursor was immediately calcined at 300°C for 2 hours to prevent rehydration and to eliminate the organic matter by combustion. Finally, the powder was calcined in an alumina crucible at 600 °C for 5 hours. Under these synthesis conditions, crystallization of  $\text{CeO}_2$  powders to a single phase was achieved. [33].

#### 2.1.2. $\text{CuO-CeO}_2$ catalysts preparation

The incorporation of the active phase was obtained by incipient wetness impregnation of the ceria using a copper(II) acetate monohydrated (Aldrich) solution with the adequate concentration to get a nominal copper loading of 3, 6 and 12 wt.%. After impregnation the materials were dried overnight at 60 °C and calcined during 4 h at 400 °C. The catalysts were named  $\text{CeOCu}_x$ , with  $x = 3, 6$  and 12, referring to the Cu (wt.%) present in the samples.

### 2.2. Catalytic tests

Catalytic activity tests were carried out in a laboratory flow apparatus, with a fixed bed reactor operating at atmospheric pressure. The catalysts (0.100 g), with a defined particle size (0.050–

0.110 mm) were introduced into a tubular Pyrex glass reactor (5 mm i.d.), and placed inside an aluminum heating block. Before the catalytic experiments, the samples were heated in situ at 400 °C under flowing air for 30 min, followed by cooling to RT in He flow. The contact time W/F was  $0.18 \text{ g s cm}^{-3}$  (GHSV =  $22000 \text{ h}^{-1}$ ). The reaction mixture composition was 1.2%  $\text{CO}$ , 1.2%  $\text{O}_2$ , 50%  $\text{H}_2$ , balanced with He. The effect of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  was examined in separate runs with the addition of 15 vol. %  $\text{CO}_2$  and 10 vol. %  $\text{H}_2\text{O}$ . An ice-cooled cold finger was used to trap the excess of water downstream from the reactor. A HP6890CG gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (TCD) was used to analyze the outlet composition. A CP Carboplot P7 column was used, with helium as carrier. The detector limit for CO was 10 ppm. The temperature was varied in the 40–190 °C range, and measurements were carried out till a steady state was achieved. The carbon monoxide (Eq. (1)) and oxygen (Eq. (2)) conversions were calculated based on the CO and  $\text{O}_2$  consumption, respectively:

$$x_{\text{CO}}(\%) = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{in}} + n_{\text{CO}}^{\text{out}}}{n_{\text{CO}}^{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

$$x_{\text{O}_2}(\%) = \frac{n_{\text{O}_2}^{\text{in}} - n_{\text{O}_2}^{\text{out}}}{n_{\text{O}_2}^{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

The selectivity towards  $\text{CO}_2$  was calculated by (Eq. (3)):

$$sel_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{in}} + n_{\text{CO}}^{\text{out}}}{2(n_{\text{O}_2}^{\text{in}} - n_{\text{O}_2}^{\text{out}})} \times 100 \quad (3)$$

and the excess of oxygen factor ( $\lambda$ ) is defined as (Eq. (4)):

$$\lambda = 2 \times \frac{n_{\text{O}_2}^{\text{in}}}{n_{\text{CO}}^{\text{in}}} \quad (4)$$

In all the catalytic tests,  $\lambda = 2$  was used, because this value was previously found optimal for preferential oxidation of CO [11-13].

### 2.3. Characterization methods

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a Philips X'pert PRO apparatus using  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  radiation ( $\lambda = 0.1540 \text{ nm}$ ) with a Ge (111) monochromator working at 45 kV and 40 mA.

All the measurements were made with a step size of  $0.0167^\circ$  in 30 min. High resolution patterns were registered in order to apply the Rietveld method to estimate the average crystallite size, using the same step size but with a total acquisition time of 4 h. The X'pert High Score Plus software was applied for data treatment and calculations, with the standard inner algorithms using pseudo Voigt type curves.

The Raman spectra were obtained using a BRUKER RAM II Raman spectrometer with a Ge detector and the 1064 nm excitation line of Nd-YAG laser. The data were collected by keeping the power at 30 mW, a standard spectral resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$  and 2000 accumulations for spectrum. The temperature operation was the  $\text{N}_2$  liquid temperature. The sample powders were pressed into a small disc and then mounted on the analytic chamber. The Raman scattering measurements were carried out in the  $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  spectral region.

$\text{N}_2$  adsorption-desorption measurements were performed at liquid nitrogen temperature ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) with an ASAP 2020 apparatus from Micromeritics. Before each measurement, samples were outgassed 12 h at  $200\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1 \times 10^{-2}$  Pa. The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) was calculated using the BET equation, and the specific pore volume ( $v_p$ ) was calculated at  $P/P_0 = 0.98$ . The pore size distribution was calculated following BJH method, taking the data of the adsorption branch and assuming a cylindrical pore model.

Transmission electron micrographs were obtained with a Philips CM200 microscope working at 10 kV. The measurements of X-ray dispersive energy were registered using an EDAX CM200ST probe based in a detector Si Li. The samples were dispersed in 2-propanol and dropped over a Ni grid to avoid interferences in the Cu measurements.

Hydrogen temperature-programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR) experiments were carried out using 0.1 g of freshly calcined catalyst placed in U shaped quartz reactor inside of a tubular oven. In order to remove contaminants, the powders were pre-treated with helium ( $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) at  $150\text{ }^\circ\text{C}$  for 1h. After cooling to ambient temperature, TPR experiments were carried out in 10 vol.%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) increasing the temperature from room temperature to  $600\text{ }^\circ\text{C}$  with a heating ramp of  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , by a temperature programmable controller. The water produced in the reduction was eliminated using an isopropanol-liquid  $\text{N}_2$  trap. The hydrogen consumption was calibrated versus CuO and recorded by using as detector a TCD mounted in a GC Shimadzu14-B.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were collected using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non monochromatic Mg  $K_\alpha$  radiation (300 W, 15 kV, 1253.6 eV) for the analysis of the core level signals of O 1s, Ce 3d and Cu 2p and with a multichannel detector. Spectra of powdered samples were recorded with the constant pass energy values at 29.35 eV, using a  $720\text{ }\mu\text{m}$  diameter analysis area. During data processing of the XPS spectra, binding energy values were referenced to the C 1s peak (284.8 eV) from the adventitious contamination layer. The PHI ACCESS ESCA-V6.F software package was used for acquisition and data analysis. A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss-Lorentz curves, in order to determine the binding energy of the different element core levels more accurately. The error in BE was estimated to be ca. 0.1 eV. Short acquisition times of 10 min were used to examine Cu 2p and Ce 3d regions in order to avoid, as much as possible, photoreduction of  $\text{Cu}^{2+}$  species. Nevertheless, a  $\text{Cu}^{2+}$  reduction in high vacuum during the analysis cannot be excluded [33].

### 3.1. X-Ray diffraction

Figure 1 shows the XRD pattern of the three catalysts before and after one cycle of catalytic reaction. All the samples show the characteristic diffraction peaks of  $\text{CeO}_2$  at  $2\theta = 28.5, 33.4, 47.5$  and  $56.5^\circ$ , that can be assigned to the cerianite cubic phase (PDF 00-034-0394). Reflection lines corresponding to copper oxide (tenorite) phase (peaks at  $2\theta \approx 35.5$  and  $39^\circ$ , PDF 00-048-1548) are found in the fresh form of the three examined catalysts, increasing their intensity, as expected, with the increasing amount of copper. This is typical for samples of this type prepared by impregnation, which favours segregation of a part of copper in the form of CuO for samples calcined under air at relatively high temperature [10]. It must be noted that this does not discard the presence of dispersed copper entities escaping detection by XRD in any of the catalysts, as will be discussed below. After CO-PROX reaction, reflection lines associated to metallic Cu at  $2\theta = 43.5$  and  $50.4^\circ$  appear in all the catalysts with intensity increasing with the amount of copper, indicating that copper oxide reduced during the reaction, in agreement with previous investigation on other catalysts of this type [21]. The average crystallite size of ceria was estimated by Rietveld methodology [35,36] and summarized in Table 1. With the incorporation of CuO, the crystallite size of cerianite increases and its value is around 9.9 nm for all the catalysts. The cell parameter of ceria does not decrease with the increment of the Cu content and remains constant at  $5.412\text{ \AA}$ . This suggests that no appreciable fraction of the

copper has been incorporated to the ceria lattice and must be present either in the form of large segregated CuO particles (as detected by XRD) or as dispersed entities on the ceria surface. It must be considered in this sense that substitutional Cu<sup>2+</sup> incorporation to the ceria lattice could lead to a decrease of the lattice parameter, as a consequence of the lower ionic radius of Cu<sup>2+</sup> with respect to Ce<sup>4+</sup> although this is under debate, as discussed elsewhere [10]. The strain in the CeO<sub>2</sub> lattice does not change with the incorporation of the CuO (Table 1). This leads us to believe that the incorporation into the lattice has not happened. In principle, Raman results described below could help to determine whether a part of the copper is incorporated to the ceria lattice [10].

### 3.2. Raman spectroscopy

The Raman spectrum mainly characterizes the (lighter) oxygen lattice vibrations and it is sensitive to the crystalline symmetry; furthermore this technique is a very useful tool to obtain additional structural information for the heterostructured multioxyde system. Figure 2(a) shows the Raman spectra of the CeO<sub>2</sub> and the CeO<sub>2</sub>Cu<sub>x</sub> samples calcined at 400 °C. A band at approximately 470 cm<sup>-1</sup> is observed for all the samples, before and after catalytic reaction. After catalysis, the signal shows a much lower intensity and this could be caused by the partial reduction of CeO<sub>2</sub>. Another explanation could be the presence of metallic copper, because it usually produces a loss of intensity of the Raman shift caused by the absorption of the excitation wave. The diffractograms of the used catalysts show peaks of metallic Cu (Fig.1). The absorption band at 462 cm<sup>-1</sup> is ascribed to the Raman active F<sub>2g</sub> mode of CeO<sub>2</sub> cubic lattice, which can be viewed as a symmetric breathing mode of the oxygen atoms around cerium ions [36,37]. It should be noted that this band becomes broader and weaker with the increase of the CuO loading, while a small red shift with respect to that of pure CeO<sub>2</sub> is also detected. This can be related to a small residual incorporation of Cu in the lattice of ceria [10], most likely at positions close to the surface. It is known that the cerianite structure tolerates a relatively high level of atomic disorder upon the incorporation of metal cations into the ceria lattice. The crystal lattice is then forced to compensate the excess of negative charge upon incorporation of the heterocation with positive charge lower than that of cerium cations (Cu<sup>2+</sup> in this case). Intrinsic oxygen vacancies are generated by this process upon incorporation of Cu<sup>2+</sup> dopant cations for charge balance [39]. The spectra for all catalysts (see Figure 2) show the absence of peaks at 298 cm<sup>-1</sup>, assigned to CuO, and the shift to 600 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the oxygen vacancies. As previously

observed by XRD measurements, this fact suggests that CuO is highly dispersed on the surface of the ceria grains and the ceria lattice is not modified after the incorporation of CuO.

### 3.3. N<sub>2</sub> adsorption –desorption

Some textural properties are presented in Table 1. The samples exhibit relatively low BET area values, between 14-19 m<sup>2</sup>/g. The specific surface area (S<sub>BET</sub>) and pore volume (V<sub>p</sub>) decrease upon addition of CuO to the ceria. The pore volume remains constant, 0.04 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, for all the prepared samples, while the pore diameter decreases in function of the Cu content, indicating that the pores have been partially plugged. All the samples show isotherms of type II and thin hysteresis loops type H3, according to the IUPAC classification.

### 3.4. H<sub>2</sub>-TPR

The redox properties of the catalysts have been studied by H<sub>2</sub>-TPR technique. According to the literature, CeO<sub>2</sub> is reduced by hydrogen at temperatures higher than 350° C. The reduction signal of our CeO<sub>2</sub> sample started at 650-675 °C and it was centered at 780°C, but the total reduction of the support is not possible under the operation conditions because it requires higher temperatures.. Therefore, peaks in 150-250 °C range temperature are associated to the reduction of oxidized copper species [40-43]and, as expected, the H<sub>2</sub> consumption is proportional to the Cu loading (Figure 3). These profiles show three reduction peaks for all the catalysts. The presence of various reduction peaks indicates the existence of several copper oxide species in the samples. The first maximum (named peak α) appears at ~150 °C, and corresponds to the reduction of CuO dispersed on CeO<sub>2</sub> surface. According to the literature, this peak is associated to highly dispersed CuO species strongly interacting with ceria. At 160-200 °C (peak β) larger CuO species (even though still in a relatively high dispersion state) become reduced. Finally, the peak at ~220 °C (peak γ) is assigned to the reduction of bulk CuO. Usually, peaks α and β are related with highly dispersed CuO entities escaping XRD detection. The increment of Cu loading causes a certain shift to higher temperatures of the reduction peaks, indicating increasing difficulty of the CeO<sub>2</sub> support in promoting the reduction of copper oxide entities. Table 2 resumes the decomposition of the H<sub>2</sub>-TPR curves to estimate the dispersion degree of the CuO on the surface of the samples prepared. All the curves have been

resolved in three overlapping contributions. The area of peak  $\alpha$  decreases with increasing the amount of copper; on the other hand the area of peak  $\gamma$  increases. The relation of peaks areas  $\alpha/(\beta+\gamma)$  follows the same trend suggesting a reduction of the CuO dispersion on the surface, in good agreement with XRD observations. This appears also in line with TEM exploration, as exposed below.

### 3.5. TEM microscopy

Figure 4 shows the micrographies of the CeO<sub>2</sub>Cu<sub>x</sub> catalysts. The surfaces present a granular texture. The images allow to differentiate between dark zones and grey areas at the surface of the support: the dark one corresponds to large CuO particles and the clearest is assigned to CuO dispersed on CeO<sub>2</sub>. In the micrographies of sample CeO<sub>2</sub>Cu<sub>12</sub> it is also possible to differentiate small crystals of CuO, as showed in the XRD profiles.

### 3.6. XPS spectroscopy

The composition and the oxidation state of the elements at the surface of the catalysts have been studied by XPS. All the spectra registered were referred to signal C 1s 284.8 eV corresponding to adventitious carbon.

The O 1s core level signal shows two contributions. This indicates that oxygen is present in different states combined with metals forming metallic oxides: CeO<sub>2</sub> at 529.0 eV, and Cu oxides at 531.5 eV. After reaction, all the samples show similar O 1s spectra. To avoid photoreduction of Ce and Cu, short irradiation times have been used [44]. XPS spectra of Cu 2p region for CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> catalysts are shown in Figure 5. The presence of the main Cu 2p<sub>3/2</sub> peak with a maximum at 933.1 eV and the shake up satellite at 942.1 eV indicate the presence of Cu<sup>2+</sup>. The mean peak can be decomposed in two contributions: one at 932.8 eV assigned to Cu<sup>1+</sup> and other one at higher binding energy, about 934.8 eV, corresponding to Cu<sup>2+</sup> species. Therefore, it is supposed that copper is present on the catalysts under study as CuO and Cu<sub>2</sub>O [45, 46]. This assumption is corroborated by the H<sub>2</sub>-TPR results. After catalysis, the contribution due to the presence of Cu<sup>2+</sup> practically disappears. The Cu<sub>red</sub>/CuO atomic ratio increases from 0.82 to 0.87. The main peak of Cu 2p<sub>3/2</sub> is due to the presence of Cu<sup>1+</sup> on the surface. Almost the totality of Cu<sup>2+</sup> has been reduced to Cu<sup>1+</sup>, in concordance with the XRD and H<sub>2</sub>-TPR results. Table 3 resumes the chemical composition of the

surface of the prepared catalysts obtained by XPS. The surface atomic ratios Cu/Ce increases proportionally with the amount of CuO. The Cu/Ce ranges from 0.14 for CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> to 1.17 for CeO<sub>2</sub>Cu<sub>12</sub>. This is an indication of loss of dispersion of CuO on the surface of the supports, as previously suggested.

The Ce 3d spectra of the CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> fresh and after catalytic reaction are illustrated in Figure 6.

The complexity of the spectra is a consequence of the hybridization between the Ce 4f levels and the O 2p states [47]. The spectra can be decomposed in ten contributions: v, u (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>2</sup> O 2p<sup>4</sup>) and v'', u'' (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>1</sup> O 2p<sup>5</sup>); v''', u''' (final state of Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>0</sup> O 2p<sup>6</sup>) assigned to Ce(IV); v<sub>0</sub>, u<sub>0</sub> (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>2</sup> O 2p<sup>5</sup>) and v', u' (Ce 3d<sup>9</sup> 4f<sup>1</sup> O 2p<sup>6</sup>) assigned to Ce(III) [48]. In Table 2 the Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> values are included. After catalysis the atomic ratio increases from 0.32 to 0.40, indicating a partial reduction of Ce<sup>4+</sup> at the sample surface.

### 3.7. Catalytic activity

The catalytic activity of the synthesized materials was evaluated in the CO-PROX and the results of the experiment, carried out in the 40-190 °C temperature range with a synthetic reformat gas (1.2% CO, 1.2% O<sub>2</sub>, 50.0% H<sub>2</sub>, He), are represented in Figure 7. The CO conversion, for the three catalysts, increases with the temperature and it is higher than 95% at 90°C for the CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> sample and at 115 °C for CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>Cu<sub>12</sub>. The selectivity to CO<sub>2</sub> is 100% in the 40°-80°C range and, considering the reaction stoichiometry, the oxygen excess factor used and the CO conversion values, the O<sub>2</sub> consumption can be exclusively attributable to oxidation of CO to CO<sub>2</sub>.

The CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> sample is by far the most active catalyst, while the CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>Cu<sub>12</sub> materials are less active and show an identical reaction profile. For example, at 90°C, that is a quite usual PEM Fuel Cells operating temperature, the CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> sample shows a conversion > 95%, while that of the CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>Cu<sub>12</sub> samples is about 75%. This can be ascribed to the presence in the first sample of the highest proportion of easily reducible copper oxide (as evidenced by H<sub>2</sub>-TPR data).

High activity and selectivity are decisive for a real CO-PROX application, but there are other important factors which have to be considered as well, e.g. the effects arising from a more

realistic composition of the reaction gas mixture. Since a catalyst of selective oxidation of CO must be resistant to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, all the samples have been tested in H<sub>2</sub>-rich feed, also in the presence of both 15 vol.% CO<sub>2</sub> and 10 vol.% H<sub>2</sub>O.

When CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were added to the gas stream, the T<sub>50</sub> value (temperature at which the CO conversion is 50%) shifts to about 140°C with the selectivity to CO<sub>2</sub> still remaining 100%. Despite some deactivation phenomena are apparent, most likely as a consequence of interfacial carbonates and/or hydroxyls formation [51], a conversion value higher than 90% and a selectivity of about 90% can be achieved for all the samples at 160°C.

These results point out that, in CuO/CeO<sub>2</sub> systems, the specific surface area value of the catalyst is not a critical factor to achieve a good catalytic performance. In this sense, most relevant aspects of CO-PROX activity appear to be related to the competition between CO and H<sub>2</sub> oxidation activities which basically determine the selectivity for the process. Concerning the former (CO oxidation), there is general consensus that it can be related to the presence of reduced states of copper (in the form of Cu<sup>+</sup>) at copper oxide-ceria interfacial positions. The interfacial character of such sites basically determine that well dispersed CuO entities contribute most to the activity, although active interfaces could be obtained either in direct (CuO/CeO<sub>2</sub>) or inverse (CeO<sub>2</sub>/CuO) configurations, the latter having large size CuO particles [53,54]. Such interfacial reduced states of copper could either be present in the initial catalyst [16] or (when starting with fully oxidised catalysts) are formed during the course of the reaction as a consequence of redox interaction with the reactant mixture [21]. In this sense, further than the general specific surface area value, the interfacial area and/or its physicochemical characteristics appear to be most relevant to explain CO oxidation activity achieved by the catalysts. In the latter sense, changes in the type of interacting oxides surfaces appear also of relevancy, as reported in studies in which copper/ceria samples with different specific faces exposed in the CeO<sub>2</sub> component were prepared [54,55]. More doubts exist with respect to the selectivity (i.e. basically related to oxygen selectively reacting with CO during competition with H<sub>2</sub>) achieved in each case. It has been proposed that selectivity could originate from the fact that active sites for CO oxidation could be different than those for H<sub>2</sub> oxidation, the latter being related to reduced copper sites formed on top of the dispersed CuO particles, subjected to a lower degree of interaction with the underlying CeO<sub>2</sub> support [21]. This hypothesis appears also in agreement with the fact that kinetics for CO oxidation do not appear much affected by the presence of H<sub>2</sub> [50]. However, it has been

recently pointed out that the origin of the selectivity could be related to the strength of the adsorption of CO (forming chemisorbed carbonyl species), H<sub>2</sub> oxidation starting when sites on reduced copper become free as a consequence of CO desorption, therefore both reactions (CO and H<sub>2</sub> oxidation) basically sharing the same active sites [56]. In any of the cases, the role of the support appears to be related to promotion of the reduction of copper oxide (thus leading to generation of active reduced copper species), while its specific role during the reaction remains unknown although most likely active sites require also a certain level of interfacial support reduction [21]. On this basis, the highest overall activity displayed by CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> can be the consequence of a balance of factors. On the one hand, the presence of a higher amount of highly dispersed CuO species, providing a higher amount of interfacial sites active for CO oxidation. This would basically determine the higher activity of CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> in comparison with CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, in which dispersed CuO entities could prevail in relative terms but not in absolute ones. On the other hand, it could occur that interfacial contacts with most active ceria faces are most favoured also in that specimen in comparison with the sample with highest copper oxide loading.

#### 4. Conclusions

The considered nanocrystalline CuO/CeO<sub>2</sub> systems seem to be promising candidate catalysts for the selective removal of CO from H<sub>2</sub>-rich gas streams. According to all the results previously exposed, it can be suggested that the good CO-PROX catalytic behavior of these catalysts, prepared by a freeze-drying method, is due to the highly dispersion of the active phase on the ceria surface notwithstanding the low surface area and the strong interaction between both metal oxides.

#### 5. Acknowledgements

The Spanish authors appreciate the financial support by the project MAT09-10481 (Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain), MAT2007-60127 and MAT2010-16007 (Cofinanced by MICINN and FEDER funds) and by the project FQM01661 (Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía, Spain).



## References

- [1] N.Q. Minh & T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam (1995) 69-116.
- [2] S. C. Singhal & K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier, Oxford, (2004).
- [3] B. Lindström, L.J. Pettersson, *Inter. J. Hydrog. Energy* 26 (2001) 923-933.
- [4] Y. Zhang, H. Liang, X.Y. Gao, Y. Liu, *Catal. Comm.* 10 (2009) 1432-1436.
- [5] C. Song, *Catal Today* 77 (2002) 17-49.
- [6] J.D. Morse, *Int. J. Energ. Res.* 31 (2007) 576-602.
- [7] D.L. Trimm, *Appl. Catal. A: Gen* 296 (2005) 1-11.
- [8] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, *Catal. Lett.* 73 (2001) 33-41.
- [9] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Appl. Catal. B* 67 (2006) 1-11.
- [10] D. Gamarra, G. Munuera, A.B. Hungria, M. Fernández-García, J.C. Conesa, P.A. Midgley, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, A. Martínez-Arias, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11026-11038.
- [11] E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 149-156.
- [12] E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, T. Montanari, G. Busca, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Turco, G. Bagnasco, R. Frattini, *Appl. Catal. A* 335 (2008) 46-55.
- [13] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Lenarda, *Catal. Lett.* 129 (2009) 323-330.
- [14] D. Gamarra, A. Hornés, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias, *J. Power Sources* 169 (2007) 110-116.
- [15] A. Martínez-Arias, J. Soria, R. Cataluña, J.C. Conesa, V. Cortés Corberán, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116 (1998) 591-600.
- [16] W. Liu, A.F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1995) 4871.
- [17] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, *J. Catal.* 195 (2000) 207-216.
- [18] B. Skårman, D. Grandjean, R.E. Benfield, A. Hinz, A. Andersson, L.R. Wallenberg, *J. Catal.* 211 (2002) 119-133.
- [19] A.N. Ilichev, A.A. Firsova, V.N. Korchak, *Kinet. Catal.* 47 (2006) 585-592.
- [20] W. Liu, M. Stephanopoulos, *J. Catal.* 153 (1995) 304-316.
- [21] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12064-12065.
- [22] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, *Catal. Today* 75 (2002) 157-167.
- [23] A. Trovarelli, *Catal. Rev -Sci. Eng.* 38 (1996) 439-520.
- [24] X.C. Zheng, S.P. Wang, S.R. Wang, S.M. Zhang, W.P. Huang, S.H. Wu, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (2005) 516-520.
- [25] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, G.J. Soria, J.C. Conesa, *J. Catal.* 182 (1999) 367-377.
- [26] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C. Belver, A.B. Hungria, J.C. Conesa and J. Soria, *J. Catal.* 194 (2000) 385-392.
- [27] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A.B. Hungria, A. Iglesias-Juez, O. Galvez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, *J. Catal.* 214 (2003) 261-272.
- [28] A. Martínez-Arias, A.B. Hungria, M. Fernández-García, J.C. Conesa, G. Munuera, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1783-1799.
- [29] A. Martínez-Arias, A.B. Hungria, G. Munuera and D. Gamarra, *Appl. Catal. B* 65 (2006) 207-216.
- [30] D. Pérez-Coll, P. Núñez, D. Marrero-López, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 644-649.
- [31] J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2761-2766.
- [32] D. Perez-Coll, P. Nunez, J.R. Frade, J.C.C. Abrantes, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1551-1557.
- [33] S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, M. Bowker, *Surf. Interface Anal.* 24 (1996) 811-820.
- [34] H. M. Rietveld, -. *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65-71.
- [35] P.H. Suhrman, A. van Riesen, B. O'Connor, D. Li, D. Bolton, H. Fairhurst, *Powder Diffraction* 17 (2002) 178-185.

- [36] B.M. Reddy, Lakshmanan, A. Khan, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 16855-16863.
- [37] W. Shan, Z. Feng, Z. Li, W. Shen, C. Li, J. Catal. 228 (2004) 206-217.
- [38] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.W. Chan, I.P. Herman, Phys. Rev. B 64 (2001) 245407.
- [39] J.R. McBride, K.C. Hess, B.D. Pointdexter, W.H. Weber, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2435-2441.
- [40] P. Bera, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, M.S. Hedge, S. Emura, R. Kumashiro, Chem. Mater. 14 (2002) 3591-3601.
- [41] M.F. Luo, Y.J. Zhong, X.X. Yuan, X.M. Zheng, Appl. Catal. A 232 (1997) 121-131.
- [42] H. Zou, X. Dong, W. Lin, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2893-2898.
- [43] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, P. Riello, R. Frattini, M. Lenarda, Micropor. Mesopor. Mater. 116 (2008) 575-580.
- [44] E. Basaldella, E. Tara, G. Aguilar-Armenta, M.E. Patiño-Iglesias, E. Rodríguez-Castellón, J. Sol. Gel Sci. Technol. 37(2006) 141-146.
- [45] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Appl. Catal. A 244(2003)155-167.
- [46] J. Xiaoyuan, L. Liping, C. Yingxu, Z. Xiaping, J. Mol. Catal. A 197 (2003)193-205.
- [47] J.P. Holgado, G. Munuera, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, Appl. Surf. Sci. 158 (2000) 164-171.
- [48] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S.W. Chan, Surf. Sci. 563 (2004) 74-82.
- [49] X.C. Zheng, S.P. Wang, S.M. Zhang, W.P. Huang, S.H. Wu, Mater. Sci. Eng 25 (2005) 516-520.
- [50] H.C. Lee, D.H. Kim, Catal. Today 132 (2008) 109-116.
- [51] D. Gamarra, A. Martínez-Arias, J. Catal. 263 (2009) 189.
- [52] A. Hornés, A.B. Hungría, P. Bera, A. López Cámara, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, J.J. Fonseca, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez. J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 34.
- [53] A-P. Jia, S-Y. Jiang, J-Q. Lu, M.-F. Luo. J. Phys. Chem. C 114 (2010) 21605.
- [54] K. Zhou, R. Xu, X. Sun, H. Chen, Q. Tian, D. Shen, Y. Li, Catal. Lett. 101 (2005) 169.
- [55] J. Han, H.J. Kim, S. Yoon, H. Lee, J. Mol. Catal. A 335 (2011) 82.
- [56] R. Kydd, D. Ferri, P. Hug, J. Scott, W.Y. Teoh, R. Amal, J. Catal. 277 (2011) 64.

**Table 1.** Textural parameters of the samples.

| Sample       | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup> | V <sub>p</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g)<br><sub>a</sub> | d <sub>p</sub> (nm)<br><sub>a</sub> | Crystallin<br>e phase <sup>b</sup> | Particle<br>size<br>(nm) <sup>b</sup> | Strai<br>n<br>(%) <sup>b</sup> | Lattice<br>parameter(a/<br>Å) <sup>b</sup> |
|--------------|--|--|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--|
| CeO2         | 19   | 17.3   | 0.06                                | cerianite                          | 8.5                                   | 0.2                            | 5.412                                      |
| CeO2Cu3      | 14   | 11.5   | 0.04                                | cerianite                          | 9.9                                   | 0.2                            | 5.412                                      |
| CeO2Cu6      | 18   | 12.2   | 0.04                                | cerianite                          | 9.9                                   | 0.2                            | 5.412                                      |
| CeO2Cu1<br>2 | 15   | 10.1   | 0.04                                | cerianite                          | 9.8                                   | 0.2                            | 5.412                                      |

<sup>a</sup> N<sub>2</sub> adsorption-desorption data. <sup>b</sup> Rietveld data

**Table 2.** Integrated values in H<sub>2</sub>-TPR for CEO2CUX catalysts.

| Sample   | Peak α(%) | Peak β(%) | Peak γ(%) | (β + γ) | $\frac{\alpha}{\beta+\gamma}$ |
|----------|-----------|-----------|-----------|---------|-------------------------------|
| CeOCu3   | 26.2      | 60.4      | 13.4      | 73.8    | 0.36                          |
| CeO2Cu6  | 24.6      | 59.3      | 16        | 75.3    | 0.33                          |
| CeO2Cu12 | 17.4      | 63.2      | 19.5      | 82.7    | 0.21                          |

**Table 3.** Chemical composition of the surface (in atomic concentration %) and Cu/Ce and Cu/(Cu+Ce) for the studied catalysts determined by XPS.

| Sample         | %C   | %O   | %Cu  | %Ce  | Cu/Ce | Cu/(Cu+Ce) |
|----------------|------|------|------|------|-------|------------|
| CeO2           | 38.8 | 44.8 | ---  | 16.5 | ---   | ---        |
| CeO2Cu3 fresh  | 28.7 | 48.9 | 2.8  | 19.5 | 0.14  | 0.13       |
| CeO2Cu3 used   | 43.1 | 39.9 | 2.6  | 14.4 | 0.18  | 0.15       |
| CeO2Cu6 fresh  | 30.3 | 48.1 | 7.8  | 13.8 | 0.57  | 0.36       |
| CeO2Cu6 used   | 34.6 | 39.2 | 13.2 | 12.9 | 1.02  | 0.51       |
| CeO2Cu12 fresh | 25.1 | 47.6 | 14.8 | 12.6 | 1.17  | 0.54       |
| CeO2Cu12 used  | 31.8 | 43.1 | 6.35 | 18.7 | 2.95  | 0.75       |

**Table 4.** Binding energies and redox parameters of the support and the catalysts, before and after catalytic reaction, calculated by XPS.

| Sample         | Cu 2p <sub>3/2</sub> (eV)      | Cu <sub>red</sub> /CuO | I <sub>sat</sub> /I <sub>pp</sub> | Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup> |
|----------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| CeO2           | ---                            | ---                    | ---                               | 0.46                               |
| CeO2Cu3 fresh  | 932.5 (81.5%)<br>934.1 (18.5%) | 0.82                   | 0.18                              | 0.42                               |
| CeO2Cu3 used   | 932.7 (69.7%)<br>934.5 (30.2%) | 0.93                   | 0.31                              | 0.24                               |
| CeO2Cu6 fresh  | 932.8 (81.2%)<br>934.8 (18.1%) | 0.82                   | 0.36                              | 0.32                               |
| CeO2Cu6 used   | 933.1 (86.7%)<br>935.4 (13.3%) | 0.87                   | 0.31                              | 0.4                                |
| CeO2Cu12 fresh | 932.9 (72.9%)<br>934.9 (27.1%) | 0.73                   | 0.37                              | 0.15                               |
| CeO2Cu12 used  | 932.2 (81.0%)<br>935.9 (19.0%) | 0.81                   | 0.36                              | 0.4                                |

## Figure Captions

Figure 1. XRD patterns of the CeOCu<sub>x</sub> catalysts before and after one cycle of CO-PROX reaction.

Figure 2. Raman shifts for the catalysts and: (A) the pure ceria and (B) the pure CuO.

Figure 3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of the catalysts.

Figure 4. TEM micrographies of (A) CeO<sub>2</sub>, (B) CeO<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> and (C) CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>.

Figure 5. Comparison between the Cu 2*p* photoelectron profiles for the sample CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> fresh and used.

Figure 6. Ce 3*d* photoelectron profiles for the sample CeO<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub> before and after one cycle of CO-PROX reaction.

Figure 7. Dependence of a) CO conversion and b) selectivity towards CO<sub>2</sub> as function of temperature over all the catalysts, in the absence and presence of 15% CO<sub>2</sub> and 10% H<sub>2</sub>O. Operating conditions: λ=2, W/F=0.18 g s cm<sup>-3</sup>, 1.2% CO, 50% H<sub>2</sub>, 0-15% CO<sub>2</sub>, 0-10% H<sub>2</sub>O, He balance (vol%)

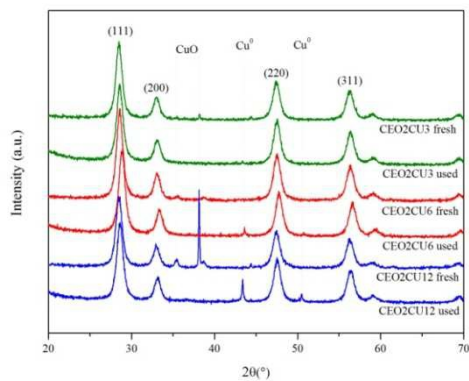


Figure 1

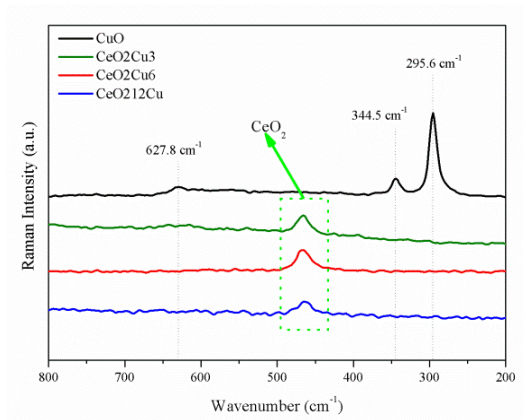
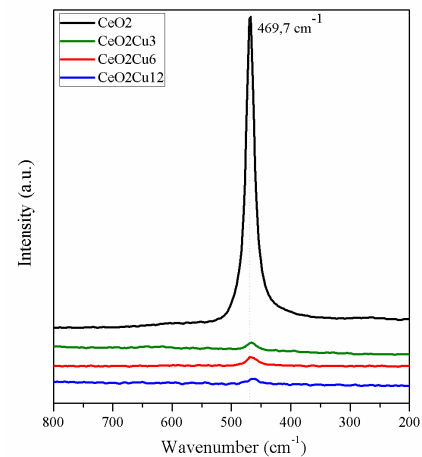


Figure 2

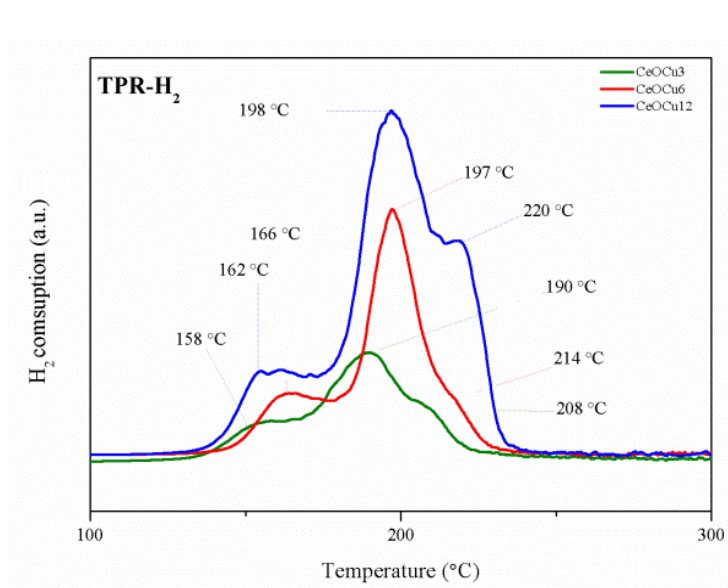


Figure 3

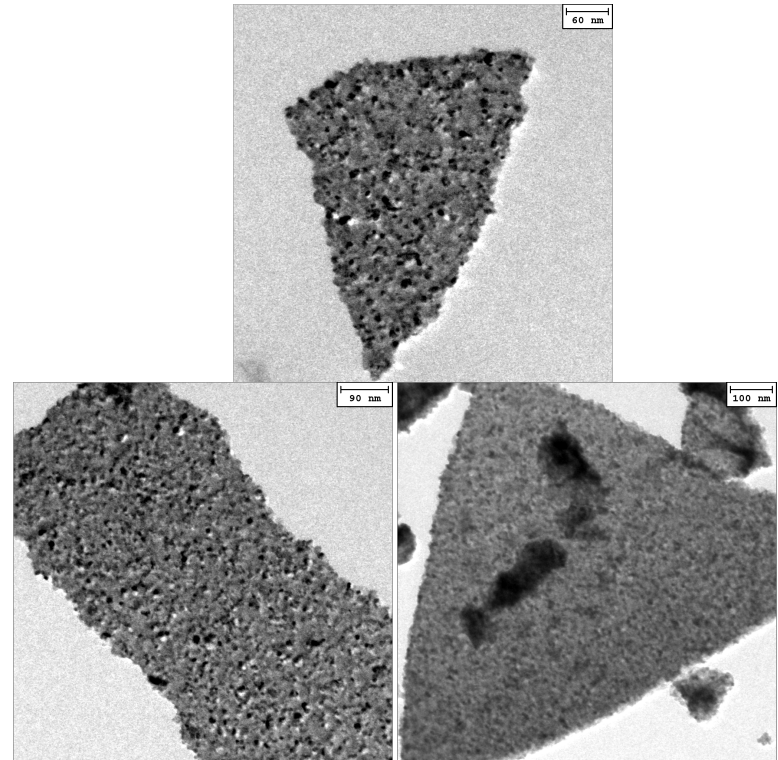


Figure 4

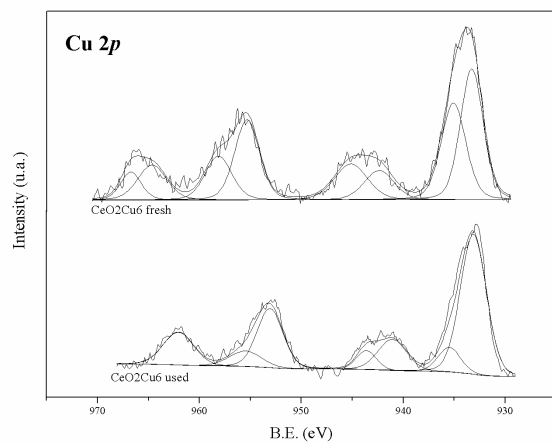


Figure 5

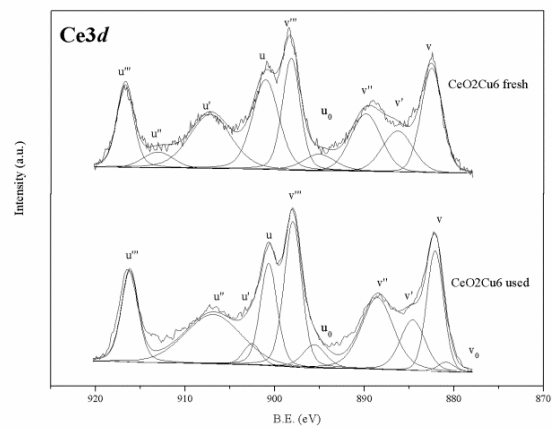


Figure 6

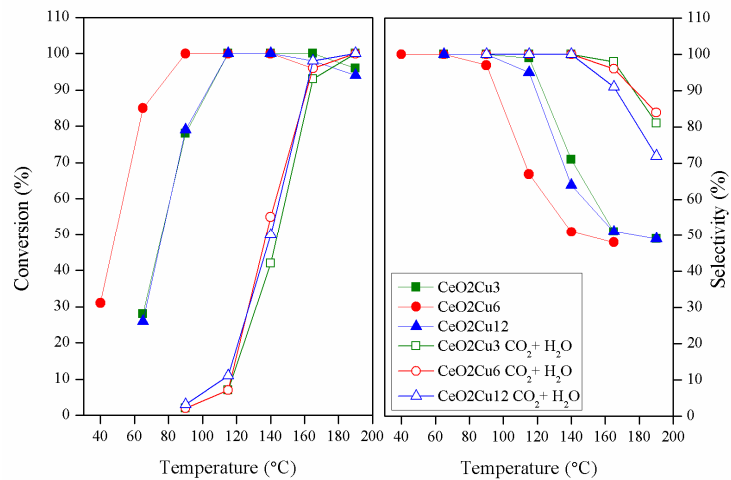


Figure 7

## Comparative study of CuO supported on CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based catalysts in the CO-PROX reaction

A. Arango-Díaz<sup>1</sup>, J.A. Cecilia<sup>1</sup>, E. Moretti<sup>2</sup>, A. Talon<sup>2</sup>, P. Núñez<sup>3</sup>, J. Marrero-Jerez<sup>3</sup>, J. Jiménez-Jiménez<sup>1</sup>, A. Jiménez-López<sup>1</sup>, E. Rodríguez-Castellón<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain*

<sup>2</sup> *Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155/b 30172 Mestre-Venezia, Italy.*

<sup>3</sup> *Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, 38200, La Laguna, Tenerife, Spain.*

\* Corresponding author (E. Rodríguez-Castellón)

E-mail address: [castellon@uma.es](mailto:castellon@uma.es)

### Abstract

CuO supported on CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> based catalysts with 6 wt.% of copper were synthesized and tested in the preferential oxidation of CO in a H<sub>2</sub>-rich stream (CO-PROX). Three nanocrystalline supports, CeO<sub>2</sub> and solid solutions of modified CeO<sub>2</sub> with zirconium and aluminium were prepared by a freeze-drying method. CuO was supported by incipient wetness impregnation and calcination at 400 °C. All the prepared catalysts resulted active in the CO-PROX reaction and selective to CO<sub>2</sub> at low reaction temperature, being the catalyst supported on CeO<sub>2</sub> the more active and stable. The influence of the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O was also studied.

Keywords: Nanocrystalline CeO<sub>2</sub>; freeze-drying method; copper oxide; preferential CO oxidation; hydrogen.

### 1. Introduction

Recently, fuel cells have emerged as one of the most important power generation systems. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) have been intensively studied as a result of the increasing interest on the development of more efficient, and environmentally friendly ways of energy generation [1].

Nanomaterials are systems that contain particles with one dimension in the nanometer regime. Nowadays, there is a growing interest due to the unusual properties that are exhibited by these materials that are due to several facts. One of the most relevant is the surface effect that dominates the thermodynamics and energetic of the particles. This factor can lead to nanocrystals adopting different morphologies and to the variation in the catalytic activity [2].

Hydrogen-rich gas streams production mainly uses steam reforming of hydrocarbons followed by the water gas shift reaction [1,3]. The resulting gas mixtures contain about 1% CO, however the CO concentration has to be reduced below 10 ppm because the Pt anode of PEMFCs is highly sensitive to CO poisoning [3]. The preferential catalytic oxidation of CO (CO-PROX) has revealed which the most straightforward and cost effective methods to decrease the CO concentration down [4]. The catalysts for CO-PROX must be highly selective and stable in a wide temperature range, tolerant to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. One of the most investigated catalytic systems for CO-PROX is CuO supported on CeO<sub>2</sub>. CuO/CeO<sub>2</sub> based oxide systems appear to be selective, thermally stable and low cost [5-8]. The redox behavior of CuO-CeO<sub>2</sub> can be increased by the addition of heteroatoms (i.e. Zr, Al) enhancing the synergistic redox properties and its oxygen-storage capacity [8-11].

In this paper, the preparation of nanocrystalline ceria-based materials by freeze drying method which presents advantages as the absence of diffusion process in its synthesis, their use as

supports of copper oxide and their performance in the CO-PROX reaction at low temperatures (65-190 °C) are described.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample preparation

#### 2.1.1. CeO<sub>2</sub> and modified CeO<sub>2</sub> preparation

Polycrystalline CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> were synthesized by freeze-drying method, using Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O as precursors. The reagents were individually dissolved in deionized water and then ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was added as complexing agent to prevent precipitation in a 1:1 ligand:metal molar ratio. The pH of the solution was adjusted at 7-8 by adding aqueous ammonia. The solution was flash frozen dropwise into liquid nitrogen and then dried in a Heto Lyolab freeze-dryer equipment for 3 days. The obtained amorphous precursor was then calcined at 300°C for 2 hours to prevent rehydration and to eliminate the organic matter. Finally, the powders were calcined at 600 °C for 5 hours. Under these synthesis conditions, crystallization of CeO<sub>2</sub> and solid solutions Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> powders to a single phase were achieved [12].

#### 2.1.2. CuO-CeO<sub>2</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> based catalysts preparation

The copper containing catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of the supports with a solution of copper(II) acetate with a copper loading of 6 wt.%. After impregnation, the solids were dried overnight at 60 °C and calcined during 4 h at 400 °C. The catalysts were denoted 6CUMCE with M =Zr or Al according to the heteroatom added to the ceria.

### 2.2. Catalytic tests

Catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor operating at atmospheric pressure. The catalysts (0.150 g), with a particle size (0.050–0.110 mm) were introduced into a tubular stainless steel reactor (5 mm i.d) controlled by interior place thermocouple in direct contact with the catalysts bed. The samples were pre-treated in-situ under flowing air for 30 min at 400 °C, followed by cooling to RT in He flow. The contact time W/F was 0.18 g s cm<sup>-3</sup> (GHSV = 22000 h<sup>-1</sup>). The reaction mixture composition was 1.25% CO, 1.25% O<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub>, balanced with He. The effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O was examined with the addition of 15% CO<sub>2</sub> and 12% H<sub>2</sub>O. An ice-salt cooled cold finger was used to trap the water downstream from the reactor. A Shimadzu-GC-2014 gas chromatograph equipped with TCD was used to analyze the outlet composition with a CP-Carboplot-P7 column. The temperature was varied in the 65–190 °C range, and measurements were carried out till a steady state was achieved. Both methanation and reverse water-gas-shift reactions were found to be negligible in our experimental conditions. The carbon monoxide and oxygen conversions and the selectivity towards CO<sub>2</sub> were calculated as described elsewhere [8-9]. The excess of oxygen factor ( $\lambda$ ) used was 2 because this value was previously found optimal for CO-PROX [8-9].

### 2.3. Characterization methods

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a Philips-X'Pert-PRO apparatus using CuK<sub>α1</sub> radiation ( $\lambda = 0.1540$  nm). High resolution patterns were registered in order to apply the Rietveld method to estimate the average crystallite size.

Raman spectra were obtained using a BRUKER-RAM-II Raman spectrometer with a Ge detector and the 1064 nm excitation line of Nd-YAG laser. The temperature operation was the



N<sub>2</sub> liquid temperature. Powder samples were pressed into a small disc and then mounted on the analysis chamber.

Hydrogen temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) experiments were carried out as described elsewhere [8-9] using 0.1 g of freshly calcined catalyst. Hydrogen consumption was calibrated with the reduction of a known amount of CuO.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were collected using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non monochromatic Mg K<sub>α</sub> radiation (300 W, 15 kV, 1253.6 eV). All spectra were referenced to the C 1s peak (284.8 eV) from the adventitious contamination layer. Short acquisition times of 10 min were used to examine Cu 2p and Ce 3d regions in order to avoid, as much as possible, photoreduction of Cu<sup>2+</sup> species. Nevertheless, a Cu<sup>2+</sup> reduction in high vacuum during the analysis cannot be excluded.

N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurements were performed at -196 °C with an ASAP 2020 apparatus from Micromeritics. The specific surface area (S<sub>BET</sub>) was calculated using the BET equation, and the specific pore volume (v<sub>p</sub>) was calculated at P/P<sub>0</sub> = 0.98. The pore size distribution was calculated following BJH method.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalytic results

The catalytic activity of the 6CUMCE solids was evaluated in the CO-PROX reaction in H<sub>2</sub>-rich feed, as relevant for the cleanup of reformat streams for PEMFC applications, in a range of 65-190 °C (Fig.1).

Here Figure 1

The CO conversion of 6CUCE and 6CUALCE increases with the reaction temperature, reaching a conversion close to 100% at 140 °C for 6CUCE and 95% at 165 °C for 6CUALCE. 6CUZRCCE exhibits its higher CO conversion value at 140 °C (87%). At higher temperatures, the CO conversion diminishes dramatically. Considering the reaction stoichiometry, the oxygen excess factor used and the CO conversion values, the O<sub>2</sub> consumption is attributable to the oxidation of CO to CO<sub>2</sub>. The selectivity to CO<sub>2</sub> is 100% in the range temperature of 40-95 °C, however the selectivity to CO<sub>2</sub> decreases at higher temperatures due to the competitive oxidation of H<sub>2</sub> which is in a much higher concentration [10].

The study of the catalytic stability was performed at 115 °C during 36 h under the same operating conditions and considering the usual operation temperatures of PEMFCs. 6CUCE catalyst shows the highest conversion maintaining a CO conversion close to 100% during 36 h on stream. However 6CUZRCCE and 6CUALCE undergo a progressive deactivation along the catalytic test. Moreover 6CUALCE exhibits the lowest conversion values because this catalyst needs to operate at higher temperatures to obtain higher CO conversion values. With regards to the CO<sub>2</sub> selectivity, all catalysts maintain their selectivity on the time on stream between 65 and 85%.

Here Figure 2

Finally, an additional catalytic test was carried out with the presence of both 15vol.% CO<sub>2</sub> and 12vol.% H<sub>2</sub>O in a H<sub>2</sub>-rich feed, simulating a PROX unit operation where the effluent coming from the water-gas shift still contains water and CO<sub>2</sub>. The pattern of the catalytic activity is similar both in the absence and in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O but shifted to a higher temperature [8,9].

The presence of CO<sub>2</sub> diminishes the CO conversion because an inhibition takes place by adsorption of CO<sub>2</sub> on the active sites partially avoiding the CO adsorption. This inhibition is

lower at higher temperatures and the CO conversion increases attaining conversion values of about 90 %. This fact is ascribed to the desorption of CO<sub>2</sub> at these high temperatures, i.e., the equilibrium surface coverage is lower at higher temperatures [7]. The presence of water produces a negative effect in the CO conversion attributed to blockage of the catalyst surface although from 140 °C all catalysts become more tolerant [7].

Here Figure 3

## 3.2. Characterization and evolution of catalysts

### 3.2.1. XRD

Fig.4 compiles XRD patterns of the supports, fresh and spent catalysts. All samples show diffraction lines of CeO<sub>2</sub> ( $2\theta= 28.5, 33.4, 47.5$  and  $56.5^\circ$ ) assigned to cerianite (PDF 00-034-0394). Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> diffractograms reveal the absence of ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases, discarding the segregation of crystalline phases. Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> exhibits a shift of the reflection lines of the cerianite phase to higher angles, revealing that zirconium species are into the ceria lattice forming a solid solution maintaining a cubic phase as was reported in the literature for low zirconium contains [11]. For Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> is not noticeable this shift.

Fresh catalysts diffractograms reveal the presence of diffraction lines corresponding to copper oxide (monoclinic tenorite) ( $2\theta\approx 35.5$  and  $39^\circ$ ) (PDF 00-048-1548) for 6CUALCE and 6CUZRCE, while for 6CUCE, the main diffraction lines of CuO are not detectable due to the small size and/or the very well-dispersed CuO particles. After CO-PROX tests, the spent catalysts show the presence of new diffraction lines ( $2\theta= 43.5$  and  $50.4^\circ$ ) associated to Cu<sup>0</sup> (PDF 00-004-0836) exhibiting a high particle size 155 nm for 6CUZRCE-U sample, suggesting that the deactivation of 6CUZRCE is caused by the reduction of copper oxide and its nucleation in big

particles. With regards to 6CUCE-U, the particle size cannot be determinate by Rietveld method maintaining a high dispersion after the catalytic test. 6CUALCE-U maintains the diffraction lines of CuO due to the CO conversion is shifted at higher temperatures by the lower reducibility of copper.

Lattice parameters of precursors, fresh and spent catalysts were estimated by the Rietveld method. CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> show similar cell parameters ( $a = 5.412 \text{ \AA}$ ) assigned to pure ceria, corroborating the absence of aluminum on the cerianite framework. However alumina-ceria systems favor the stronger interaction between the support and the metal, high homogeneity and thermal stability [7]. Nevertheless, CEZR sample presents a lower cell parameter ( $a = 5.365 \text{ \AA}$ ), typical of Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> due to the lower atomic ratio of Zr<sup>4+</sup> in comparison with Ce<sup>4+</sup> that provokes a contraction of the lattice leading to a bigger strain enhancing the oxygen vacancies of the cerianite that improves the redox properties of ceria and provides a higher thermal stability [9-11] For 6CUMCE, the strain and crystallite size of cerianite keeps almost unaltered, discarding the incorporation of copper to the ceria lattice, so CuO is present in the form of large segregated CuO particles (Fig.4)

### 3.2.2. Raman

Raman spectrum of the CeO<sub>2</sub> support (not shown) exhibits a main band around 470 cm<sup>-1</sup> ascribed to the F<sub>2g</sub> vibrational mode, characteristic of the cubic fluorite structure of CeO<sub>2</sub>, attributed to a symmetry breathing mode of oxygen atoms of the CeO<sub>8</sub> unit of the ceria lattice [13]. Similarly, Ce<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> maintains the band at 470 cm<sup>-1</sup> corroborating the absence of aluminum on the lattice ceria. The band is shifted towards higher wavenumber (476 cm<sup>-1</sup>) for Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and becomes broader due to the Ce-Zr interaction which modifies the strain of the lattice by the

incorporation of  $Zr^{4+}$  exhibiting lower atomic ratio than  $Ce^{4+}$  leads to an increasing of the vibration frequency of the metal-anion band.

Raman spectra do not reveal the presence of bands located at 295, 340 and 626  $cm^{-1}$ , assigned to crystalline CuO bulk, indicating that CuO is highly dispersed over the support [14]. Finally, 6CUZRCE exhibits a very weak band 600  $cm^{-1}$  attributed to the oxygen vacancies in the structure [9], indicating the existence of  $Ce^{3+}$  ions due to the contraction of the lattice by the incorporation of  $Zr^{4+}$  which favors the oxygen mobility improving the redox properties.

### 3.1.3. Redox properties

Redox properties were analyzed by  $H_2$ -TPR (Figure 5). The reduction of  $CeO_2$  occurs in two temperature regions. The first region (285-675 °C) assigned to coordinately unsaturated surface capping oxygen ions that can be easily removed being favored for low particle size obtained by freezing-dry method and the second region (675-950 °C) is attributed to bulk oxygen that requires to be transported to the surface before their reduction.  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  undergoes reduction in one step (400-800 °C) suggesting that the entire ceria is present in the solid solution improving the oxygen storage capacity [11].  $Ce_{0.8}Al_{0.2}O_2$  shows two regions but shifted to higher temperatures than  $CeO_2$  due to the hard interaction  $CeO_2-Al_2O_3$ , the first (400-900 °C) is attributed to the reduction process of the surface ceria and the second at 940 °C to the conversion of a partially reduced  $CeAlO_3$  [15].

The reduction of bulk CuO occurs in one step about 380 °C (not shown). For 6CUMCE, reduction peaks are shifted to lower temperatures (150-250 °C) due to spillover process promoted by CuO- $CeO_2$  interfacial sites (Fig.3B) [16].  $H_2$ -TPR profiles have been decomposed in  $\alpha$  peak, assigned to the reduction of CuO dispersed in close contact with  $CeO_2$  surface typical for

low copper content (<3%wt. Cu),  $\beta$  peak, assigned to CuO species highly dispersed and strongly interacting with  $CeO_2$  is typical of higher copper content and  $\gamma$  peak that has been assigned to bulk copper oxide species which are associated with ceria [6,13]. 6CUCE and 6CUZRCE exhibit a small  $\alpha$  peak located at ~150 °C and the  $\beta$  peak more intense centered about 197 °C become larger CuO species reduced in both cases being more intense for 6CUZRCE by the presence of more oxygen vacancies which increase the redox properties of the catalytic system. For 6CUCE, it also detected a small shoulder assigned  $\gamma$  peak due to the reduction of bulk CuO [8,10]. 6CUALCE catalyst exhibits a shift of both  $\alpha$  peak and  $\beta$  peak at higher temperatures by the hard interaction between CuO and  $Al_2O_3$  diminishing the reducibility of the copper (Table 1), corroborating XRD data and the lower conversion in CO-PROX reaction.

Quantitative analysis of  $H_2$  consumption for the reduction of 6CUMCE is shown in Table 1. Theoretical consumption of  $H_2$  to the reduction of CuO bulk is 755  $\mu mol g^{-1} H_2$ . The molar ratio  $H_2/Cu$  underlines that the  $H_2$  consumption is higher than the necessary for the theoretical complete reduction of copper in all samples, assuming all copper in the catalysts is reduced in  $H_2$ -TPR, a significant amount of the oxygen ions of the ceria is also reduced, this fact is enhanced for 6CUZRCE by an increasing the surface oxygen vacancies [10].

### 3.1.4. XPS

The surface composition and the oxidation state of the catalysts have been studied by XPS. The surface atomic ratios Cu/Ce of fresh samples ranged from 0.47 for 6CUZRCE to 0.70 for 6CUALCE, being 0.57 for 6CUCE, revealing a lower dispersion for 6CUZRCE. In the case of spent catalysts these surface atomic ratios Cu/Ce ranged from 0.66 for 6CUALCE to 2.28 for 6CUZRCE, being 1.02 for 6CUCE. The redox parameters indicate a partial reduction of  $Ce^{4+}$  for

6CUCE, however this catalyst presents the highest catalytic results due to maintains the dispersion of the copper sites.

The Ce 3*d* spectra can be decomposed in ten contributions:  $v, u$  (Ce 3*d*<sup>9</sup> 4*f*<sup>2</sup> O 2*p*<sup>4</sup>) and  $v'', u''$  (Ce 3*d*<sup>9</sup> 4*f*<sup>1</sup> O 2*p*<sup>5</sup>);  $v''', u'''$  (final state of Ce 3*d*<sup>9</sup> 4*f*<sup>0</sup> O 2*p*<sup>6</sup>) assigned to Ce(IV);  $v_0, u_0$  (Ce 3*d*<sup>9</sup> 4*f*<sup>2</sup> O 2*p*<sup>5</sup>) and  $v', u'$  (Ce 3*d*<sup>9</sup> 4*f*<sup>1</sup> O 2*p*<sup>6</sup>) assigned to Ce(III) as a consequence of the hybridization between the Ce 4*f* levels and the O 2*p* states [17]. For 6CUMCE, Cu 2*p* region shows two contributions located at 934.8 eV assigned to Cu<sup>2+</sup> species and 934.8 eV attributed to Cu reduced species, along with the shake-up peak above Cu<sup>2+</sup> species at 942.1 eV, so it must suppose that copper is present as CuO and/or Cu<sub>2</sub>O [18]. Spent catalysts show a decrease in the Cu<sup>2+</sup> signal due to H<sub>2</sub>-rich feed, being possible the superficial re-oxidation after the CO-PROX reaction, corroborating XRD and H<sub>2</sub>-TPR data. The redox parameters indicate a partial reduction of Ce<sup>4+</sup> for 6CUCE, however this catalyst presents the highest catalytic results due to this catalyst maintain the dispersion of the copper sites. 6CUALCE and 6CUZRCE exhibit lower degree of Ce<sup>4+</sup>, suggesting that the incorporation of alumina or ceria provides stability to ceria although both catalysts show lower catalytic results due to the lower dispersion in 6CUZRCE and the hard interaction CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 6CUALCE as was reported in H<sub>2</sub>-TPR. Finally, the C 1*s* core level spectra of 6CUMCE-U show a peak located at 288.6 eV assigned to the presence of carbonates in the surface due to the CO<sub>2</sub> adsorption on the active phase [6], being more appreciable in the case of 6CUZRCE according to the catalytic results.

#### 4. Conclusions

6CUMCE catalysts have been synthesized by freeze drying method, characterized and tested for CO-PROX reaction. This synthetic method obtains ceria with a low particle size and generates a strong interaction between support and CuO that exhibits a high dispersion. The incorporation of metal doping in the lattice of CeO<sub>2</sub> produces modifications in the redox properties that affect in the activity and selectivity of CO-PROX.

#### 5. Acknowledgements

This work was supported by the project MAT2009-10481, MAT2007-60127 and MAT2010-16007 (Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain and FEDER funds) and by the project FQM01661 (Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía, Spain).

#### References

- [1] Minh NQ, Takahashi T. Electrolyte science and technology of ceramic fuel cells. Amsterdam; Elsevier, 1995.
- [2] Stark JV, Klabunde KJ. Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Adsorption of hydrogen halides, nitric oxide, and sulfur trioxide on magnesium oxide nanocrystals and compared with microcrystals. Chem Mater 1996;8:1913-8.
- [3] Lindström B, Pettersson LJ. Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. Inter J Hydrog Energy 2001;26:923-33.
- [4] Morse JD. Micro-fuel cell power sources. Int J Ener Res 2007;31:576-602.
- [5] Avgouropoulos G, Ioannides T. Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO CeO<sub>2</sub>. Appl Catal B Environ 2006;67:1-11.
- [6] Ayastui JL, Gurbani A, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications. Int J Hydrogen Energ 2010;35:1232-44.
- [7] Gamarra D, Martínez-Arias A. Preferential oxidation of CO in rich H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub>: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. J Catal 2009;263:189-95.
- [8] Moretti E, Lenarda M, Storaro L, Talon A, Montanari T, Busca G, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A, Turco M, Bagnasco G, Frattini R. One-step synthesis of a structurally

organized mesoporous CuO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for the preferential CO oxidation. Appl Catal A Gen 2008;335:46-55.

[9] Moretti E, Storaro L, Talon A, Lenarda M, Riello P, Frattini, Martinez de Yuso MV, Jimenez-Lopez A, Rodriguez-Castellon E, Ternero F, Caballero A, Holgado JP. Effect of thermal treatments on the catalytic behaviour in the CO preferential oxidation of a CuO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst with a flower-like morphology. Appl Catal B Environ 2011;112:627-37.

[10] DiMonte R, Kaspar J. Nanostructured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. J Mater Chem 2005;15:633-48.

[11] Ayastui JL, Gurbani A, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Selective CO oxidation in H<sub>2</sub> streams on CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility. Int J Hydrogen Energ 2012;37:1993-06.

[12] Perez-Coll D, Nunez P, Frade JR, Abrantes JCC. Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors. Electrochimica Acta 2003;48:1551-57.

[13] Marbán G, Fuentes AB. Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. Appl Catal B:Environ 2005;57:43-53.

[14] Yu JF, Ji W, Shen ZX, Li WS, Tang SH, Ye XR, Jia DZ, Xin XQ. Raman spectra of CuO nanocrystal. J Raman Spectrosc 1999;30:413-15.

[15] Shyu JZ, Weber WH, Gandhi HS. Surface characterization of alumina-supported ceria. J Phys Chem 1988;92:4964-70.

[16] Bera P, Priolkar KR, Sarode PR, Hedge MS, Emura S, Kumashiro R. Structural investigation of combustion synthesized Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts by EXAFS and other physical techniques: Formation of a Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solution. Chem Mater 2002;14:3591-601.

[17] Zhang F, Wang P, Koberstein J, Khalid S, Chan SW. Cerium oxide state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and adsorption near edge spectroscopy. Surf Sci 2004;563:74-82.

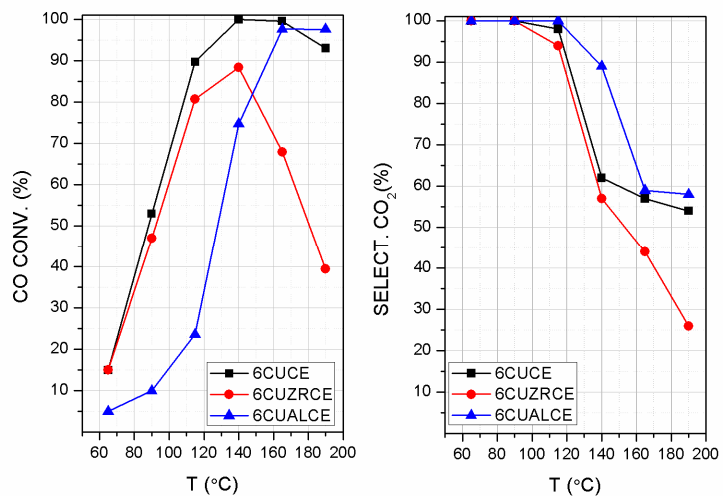
[18] Tang X, Zhang B, Li Y, Xu Y, Xin Q, Shen W. CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: Redox features and catalytic behaviors. Appl Catal A Gen 2005;288:116-25.

Table 1. Reducibility degree for 6 CUMCE catalysts obtained by H<sub>2</sub>-TPR.

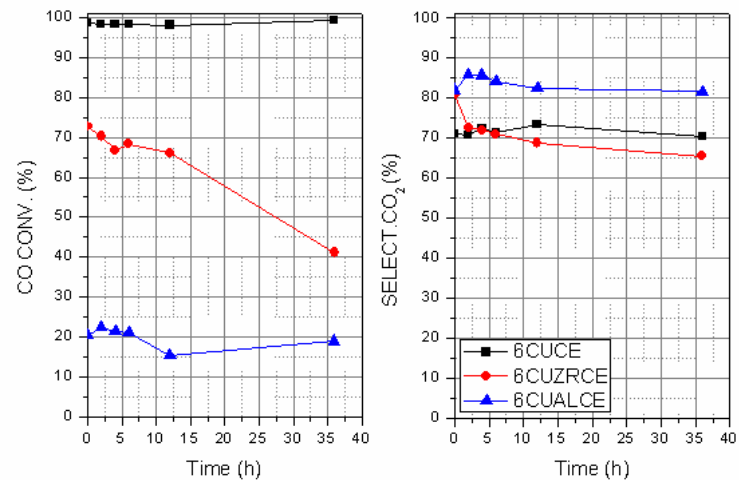
| Sample  | Peak $\alpha$ (%) | Peak $\beta$ (%) | Peak $\gamma$ (%) | $\beta+\gamma$ | $\alpha/\beta+\gamma$ | H <sub>2</sub> uptake (mmol g <sup>-1</sup> ) | H <sub>2</sub> /Cu (mol mol <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------------------|------------------|-------------------|----------------|-----------------------|---|---|
| 6CUCE   | 24.6              | 59.3             | 16                | 75.3           | 0.33                  | 907   | 1.20  |
| 6CUALCE | 18.8              | 81.2             | ---               | 81.2           | 0.23                  | 1074  | 1.42  |
| 6CUZRCE | 27.2              | 72.8             | ---               | 72.8           | 0.37                  | 1660  | 2.19  |

Table 2. Binding energies and redox parameters of fresh and spent catalysts.

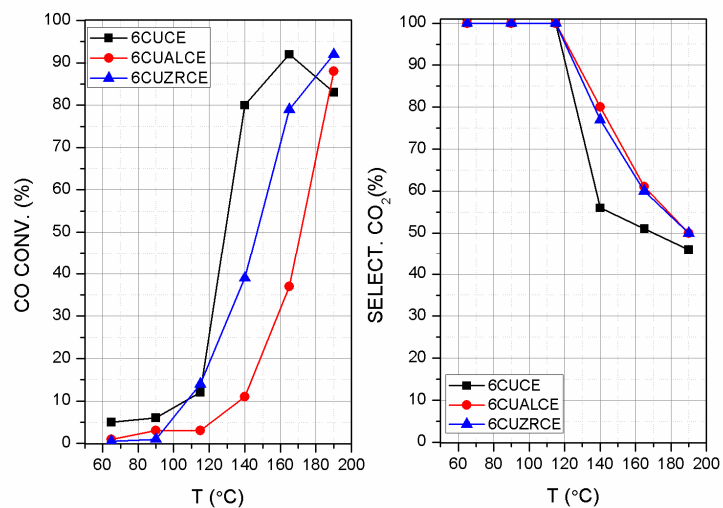
| Sample    | Cu 2p <sub>3/2</sub> (eV)      | Cu <sub>red</sub> /Cu | I <sub>sat</sub> /I <sub>pp</sub> | Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup> |
|-----------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 6CUCE     | 932.8 (81.2%)<br>934.8 (18.1%) | 0.82                  | 0.36                              | 0.32                               |
| 6CUCE-U   | 933.1 (86.7%)<br>935.4 (13.3%) | 0.87                  | 0.31                              | 0.40                               |
| 6CUALCE   | 932.9 (72.9%)<br>934.9 (27.1%) | 0.73                  | 0.36                              | 0.24                               |
| 6ALCUCE-U | 932.7 (59.5%)<br>934.8 (40.5%) | 0.75                  | 0.54                              | 0.25                               |
| 6CUZRCE   | 932.8 (63.2%)<br>934.7 (36.8%) | 0.68                  | 0.45                              | 0.17                               |
| 6CUZRCE-U | 932.9 (59.6%)<br>934.8 (40.4%) | 0.68                  | 0.49                              | 0.17                               |



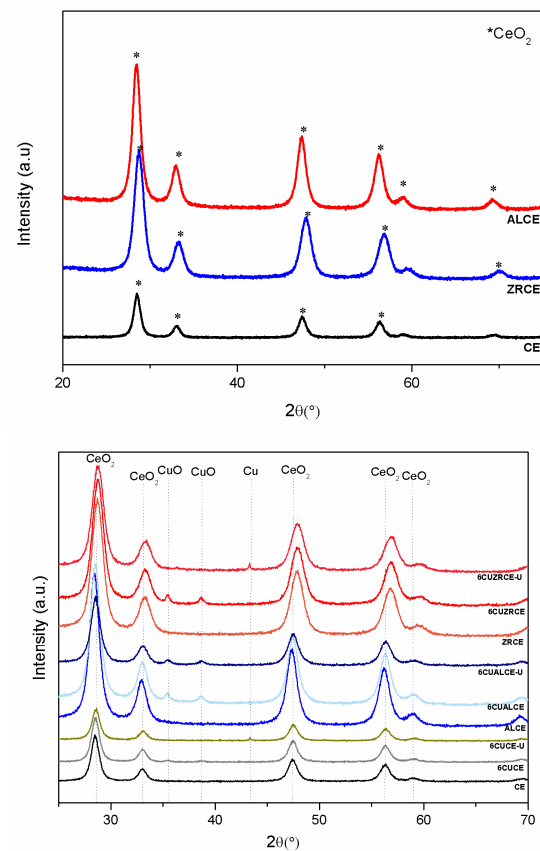
**Figure 1.** CO conversion and selectivity towards CO<sub>2</sub> as function of the temperature over the 6CUMCE. Operating conditions: GHSV = 22000h<sup>-1</sup>, λ = 2, 1.25% CO, 1.25 %O<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub>, He balance (%vol.)



**Figure 2.** CO conversion of the 6CUMCE catalysts at 115°C as a function of time on stream



**Figure 3.** CO conversion and selectivity towards CO<sub>2</sub> as function of the temperature over the 6CUMCE catalysts. Operating conditions: GHSV = 22000 h<sup>-1</sup>, λ = 2, 1.25% CO, 1.25% O<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub>, 15% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, He balance (%vol)



**Figure 4.** XRD patterns of supports (left) and catalysts (right) fresh and used synthesized.

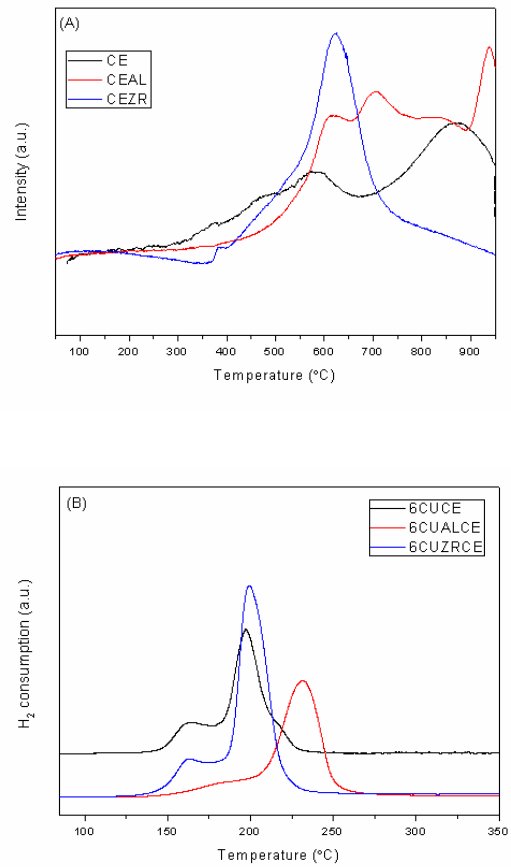
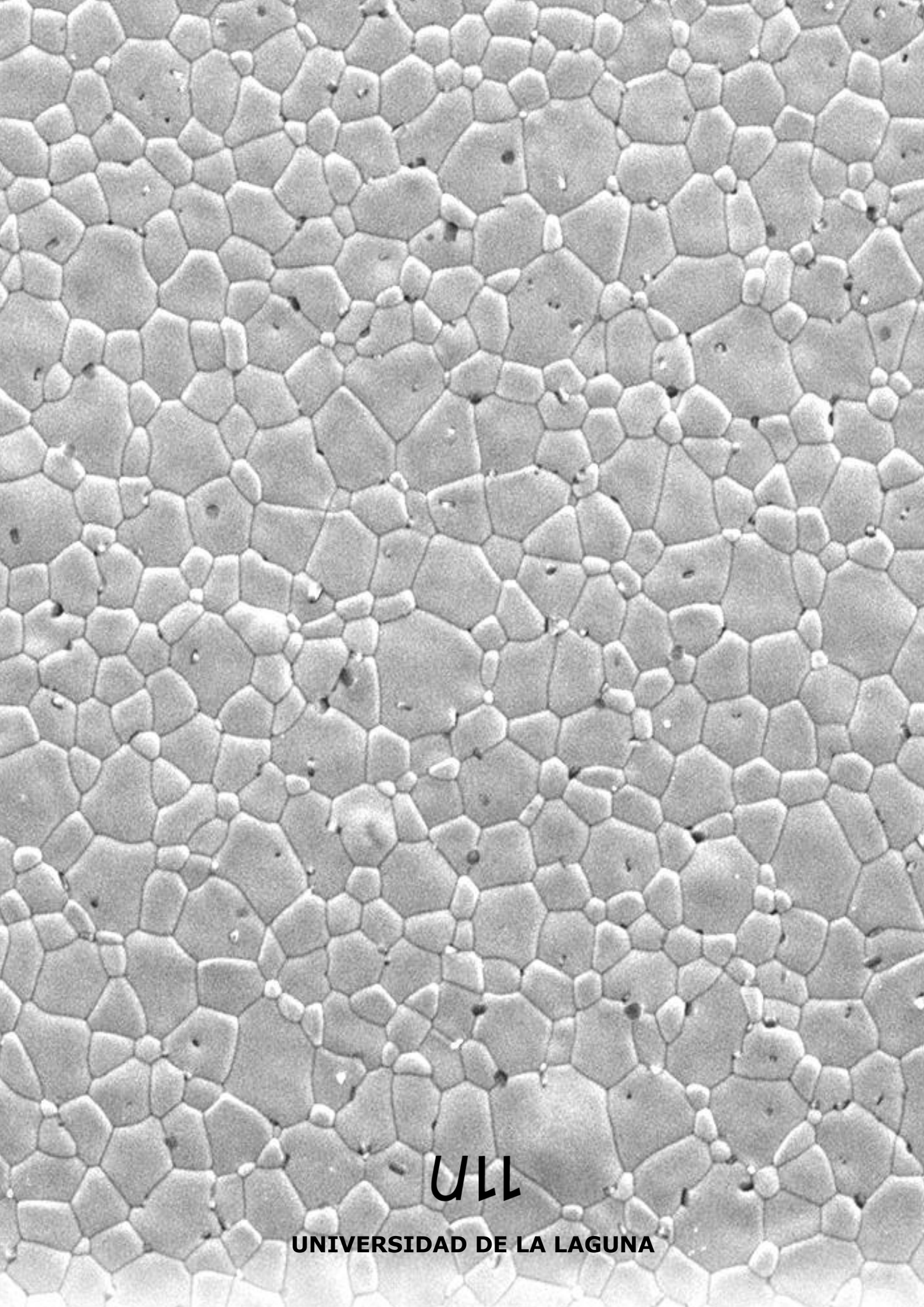


Figure 4. H<sub>2</sub>-TPR of precursors (A) and fresh catalysts (B)





ULL

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA