



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DESARROLLO DE MATERIALES CERÁMICOS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES
CONTAMINANTES. IMPLICACIONES CATALÍTICO-AMBIENTALES

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. DANIELA GONZÁLEZ VARELA

TUTOR

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MEXICO, SEPTIEMBRE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**DESARROLLO DE MATERIALES CERÁMICOS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES
CONTAMINANTES. IMPLICACIONES CATALÍTICO-AMBIENTALES**

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. DANIELA GONZÁLEZ VARELA

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



Posgrado
Ciencias
Químicas

Ciudad de México, Septiembre 2023.

Jurado asignado

Presidente	Dra. Josefina de Gyves Marciniak	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Salvador Alfaro Hernández	ESIQIE, IPN
Vocal	Dr. Jorge Balmaseda Era	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Vocal	Dr. Javier Guzmán Pantoja	Instituto Mexicano del Petróleo
Secretario	Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto	Facultad de Química, UNAM

Comité tutor

Dr. Diego Solís Ibarra Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto Facultad de Química, UNAM.

Lugar donde se realizó la investigación

El presente trabajo se realizó en los laboratorios E-101 y E-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Tutor de tesis:

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Presenta:

M. en C. Daniela González Varela

Las publicaciones generadas en esta investigación son:

- D. González-Varela, D.G. Araiza, G. Díaz, H. Pfeiffer, LaNiO₃ Perovskite Synthesis through the EDTA–Citrate Complexing Method and Its Application to CO Oxidation, *Catalysts*. 12 (2022) 57. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12010057>.
- D. González-Varela, C. Hernández-Fontes, N. Wang, H. Pfeiffer, State of the art and perspectives of the CO₂ chemisorption in ceramics with its simultaneous or subsequent chemical transformation, *Carbon Capture Sci. Technol.* 7 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100101>.
- D. González-varela, J.F. Gómez-García, G. Tavizon, H. Pfeiffer, High CO₂ permeation using a new Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}–LaNiO₃ composite ceramic–carbonate dual–phase membrane, *J. Environ. Scie.* (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.07.018>.

Parte de este trabajo fue presentado en:

XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials. Cancún, México, Agosto 2022.

Daniela Gonzalez Varela, Daniel G. Araiza, Gabriela Díaz, Heriberto Pfeiffer. Analysis of the LaNiO₃ catalyst synthesis obtained through the edta-citrate complexing method for co oxidation.

Agradecimientos

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por ser mi guía durante estos años de posgrado. Por todo su tiempo, conocimiento, paciencia y disposición, sin duda estos factores contribuyeron de gran manera a mi formación y crecimiento en el mundo de la ciencia.

Al Dr. José Francisco Gómez García y al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por el apoyo brindado en el desarrollo experimental que se realizó en los laboratorios F-233 y F-214 de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Dr. Daniel G. Araiza y a la Dr. Gabriela Díaz por el apoyo brindado en el desarrollo experimental que se realizó en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A los miembros del comité tutor y del jurado asignado por sus valiosas observaciones, comentarios y correcciones.

A los investigadores y técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo técnico recibido en el empleo de las distintas técnicas de caracterización en este trabajo: M. en C Adriana Tejeda Cruz, Dr. Omar Novelo Peralta, Dra. Lourdes Bazán, Fís. Lázaro Huerta y Dr. Rubén Mendoza.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo financiero del proyecto de investigación SENER-CONACyT (251801) y PAPIIT-UNAM (IN-205823). Además, agradezco a CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado (No. De becario: 629309 y CVU: 670475).

*A mis padres, mis hermanos y mis amados sobrinos,
Quienes son mi mayor fuerza.*

Contenido

RESUMEN	11
Capítulo 1. Antecedentes	14
1.1 Introducción	14
1.2 Membranas para la separación de CO ₂	16
1.2.1 Definición y principios generales de la separación de gases en membranas	16
1.2.2 Mecanismos de transporte en membranas	18
1.2.3 Clasificación de las membranas.....	20
1.3 Funcionamiento de las membranas densas cerámico-carbonato	22
1.3.1 Mecanismo de permeación	24
1.4 Reactores de membrana	25
1.5 Justificación del proyecto	27
1.6 Hipótesis	28
1.7 Objetivo general.....	28
1.7.1 Objetivos particulares	28
Capítulo 2. Metodología experimental	29
2.1 Síntesis de los materiales cerámicos.....	29

2.1.1 Síntesis de LaNiO_3	29
2.1.2 Síntesis de cerias dopadas con gadolinio.....	30
2.1.3 Síntesis de los compositos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ -y LaNiO_3	31
2.2 Caracterización de los polvos cerámicos.....	32
2.2.1 Difracción de rayos X.....	32
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido y transmisión.....	32
2.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	33
2.2.4 Espectroscopia Infrarroja.....	33
2.2.5 Adsorción de N_2	33
2.2.6 Desorción a temperatura programada.....	34
2.2.7 Análisis termogravimétricos y diferencial térmico.....	34
2.3 Evaluación catalítica.....	34
2.3.1 Evaluación catalítica de LaNiO_3 en la reacción de oxidación de CO.....	34
2.3.2 Evaluación catalítica de $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ - LaNiO_3 en la reacción de reformado seco de metano.....	35
2.4 Fabricación de los soportes porosos.....	36
2.5 Caracterización de los soportes porosos.....	36
2.5.1 Determinación de la porosidad abierta.....	36
2.5.2 Conductividad eléctrica.....	37
2.6 Fabricación de las membranas densas.....	38
2.7 Caracterización de las membranas densas.....	39
2.7.1 Difracción de rayos X.....	39
2.7.2 Microscopia electrónica de barrido.....	39
2.8 Evaluación de la permeación de CO_2 de las membranas densas.....	40
2.9 Evaluación del reactor de membrana.....	41

2.9.1 Oxidación de CO	41
2.9.2 Reformado seco de metano.....	43
Capítulo 3. Resultados y discusión	44
3.1 LaNiO ₃ como catalizador en la reacción de oxidación de CO	44
3.1.1 Síntesis y caracterización de LaNiO ₃	44
3.1.2 Evaluación catalítica de LaNiO ₃	57
3.1.3. Conclusiones de la sección	66
3.2 Compositos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}\text{-yLaNiO}_3$ como catalizadores en la reacción de reformado seco de metano.....	68
3.2.1 Síntesis y caracterización.....	68
3.2.2 Evaluación catalítica.....	82
3.2.3 Conclusiones de la sección	86
3.3 Membranas densas de óxido de cerio dopado con gadolinio utilizadas en el proceso de separación de CO ₂	88
3.3.1. Fabricación y caracterización de las membranas densas de óxido de cerio dopado con gadolinio	88
3.3.2 Evaluación de la permeación de CO ₂	92
3.3.3 Conclusiones de la sección	94
3.4 Membranas densas de los compositos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}\text{-yLaNiO}_3$ utilizadas en el proceso de separación de CO ₂	96
3.4.1 Fabricación y caracterización de los soportes porosos	96
3.4.2 Fabricación y caracterización de las membranas densas	107
3.4.3 Evaluación de la permeación de CO ₂	108
3.4.4. Conclusiones de la sección	119
3.5 Composito CG80-LN20 como reactor de membrana.....	121
3.5.1 Oxidación de CO	121

3.5.2 Reformado seco de metano.....	129
3.5.3 Conclusiones de la sección	137
Capítulo 4. Conclusiones generales	139
Referencias	143
Anexo I	158
Anexo II	165
Artículos publicados	166

RESUMEN

En las últimas décadas las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) han alcanzado concentraciones históricas derivadas del uso energético no sostenible como la quema de combustibles. Naturalmente, esto ha llevado al planeta entero a enfrentar un inminente cambio climático y una crisis energética, las cuales se acentúan día a día. Por lo que, la comunidad científica, así como los gobiernos han trabajado de manera conjunta en el desarrollo de tratados internacionales y tecnologías para la reducción de las emisiones de CO_2 . En el segundo caso, una de las opciones más viable es la captura, almacenamiento y utilización de CO_2 (CCSU, por sus siglas en inglés; Carbon Capture, Storage and Utilization), tecnología en la que se involucran varios procesos como la separación selectiva de CO_2 .

Por lo tanto, en este proyecto de investigación doctoral se desarrollaron reactores de membrana para procesos de separación selectiva de CO_2 a altas temperaturas en donde se combinó con una reacción química para la obtención de productos de valor agregado como el hidrógeno (H_2). Para lograr esto, el trabajo se desarrolló en dos etapas, la primera de ellas consistió en el análisis de los polvos cerámicos que constituyen el reactor de membrana, y posteriormente (segunda etapa) se realizaron diversos experimentos involucrados en la evaluación del reactor de membrana.

Inicialmente, se trabajó en la síntesis de los polvos cerámicos de óxidos de cerio (ceria, CeO_2) dopados con gadolinio con diferente cantidad de dopante ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$; $x=0.2, 0.15$ y 0.1), niquelato de lantano (LaNiO_3) y composites de los materiales anteriores ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}\text{-LaNiO}_3$) en los que se modificó la proporción en masa entre las fases. Todos los materiales fueron obtenidos por el método de complejos de EDTA-citratos. Las fases prístinas del composite se obtuvieron con éxito. Por el contrario, para el caso de los

compositos, la caracterización estructural mostró que durante el proceso de síntesis ocurre la segregación de LaNiO_3 , formado óxido de níquel (NiO) y una ceria codopada con Gd y La.

Posteriormente, se eligieron algunos materiales para ser evaluados catalíticamente en los procesos de oxidación de monóxido de carbono (CO) y reformado seco de metano (CH_4). Los materiales utilizados en estas reacciones fueron el LaNiO_3 y los compositos, respectivamente. El LaNiO_3 como catalizador de la reacción de oxidación de CO mostró valores de conversión del 100 % desde 200 °C, así como gran estabilidad química y térmica. Además, se determinó que este proceso sigue el mecanismo de reacción según el modelo de Mars-Van Krevelen. Por otro lado, los compositos $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ - LaNiO_3 que fueron probados como catalizadores de la reacción de reformado seco de metano no mostraron resultados sobresalientes. Esto debido a que se determinó que la fase catalítica era el NiO presente en los compositos. Sin embargo, al ser una pequeña cantidad el desempeño no fue destacable. No obstante, estos análisis demostraron que las fases que constituyen a los reactores de membrana poseen ciertas propiedades catalíticas.

Después de esto, se realizaron las pruebas de permeación de CO_2 a alta temperatura, en las que se utilizaron dos grupos de membranas. Primeramente, se analizaron las membranas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ en los que se determinó el efecto del dopante en la permeación de CO_2 . La ceria dopada con el 15 % de Gd es el material más eficiente en el proceso de separación, 1.75 veces más que el resto de los materiales evaluados. Posteriormente, esta ceria fue la que se eligió para conformar el composito, una vez que esto sucedió se sintetizaron tres compositos y fueron probados en el proceso de separación de CO_2 . Estos resultados mostraron que los compositos permean más CO_2 , hasta el doble, en comparación de las cerias reportadas en la literatura, debido a que los compositos presentan una conductividad iónica-electrónica superior lo cual favorece directamente el mecanismo de permeación. Además, el método de síntesis utilizado le permite tener una distribución homogénea de las fases y por lo tanto una microestructura adecuada. Dentro de este contexto, el composito con los mejores resultados de permeación fue el CG80-LN20 que contiene una proporción en masa de 80 y 20 % de ceria dopada y LaNiO_3 , debido a que esta combinación de las fases le permite a la membrana tener una microestructura óptima y propiedades eléctricas favorables para llevar a cabo la permeación de CO_2 .

Finalmente, el composito CG80-LN20 fue evaluado como reactor de membrana en los procesos de reformado seco de metano y oxidación de CO. En ambos procesos, el reactor de membrana fue capaz de combinar el proceso de separación selectiva de CO₂ con la reacción química en cuestión. Además, los resultados mostraron que el reactor de membrana posee propiedades catalíticas que le permiten realizar los procesos ya mencionados. No obstante, en el caso de reformado seco de metano, al añadir un catalizador (LaNiO₃ en la superficie de la membrana) la conversión de metano mejoró. Aunado a esto, el reactor de membrana es estable química y térmicamente a los procesos propuestos, ya que no se observa la degradación de la fase de carbonatos fundidos ni cambios en la estructura cristalina principal.

Con base en lo anterior, se puede concluir que ambos reactores de membrana separan selectivamente al CO₂, llevando a cabo la reacción química respectiva sin adición de algún otro catalizador, siendo sumamente estables a los diferentes procesos. Estos reactores de membrana son competitivos, incluso mejores en varios casos, a otros reportados en la literatura en donde se emplean metales nobles como parte del catalizador. Esto convierte a estos materiales como una excelente opción como membranas de separación, además pueden ser acoplados para procesos de enriquecimiento de H₂ a través del reformado seco de metano y la oxidación de CO.

Capítulo 1.

Antecedentes

1.1 Introducción

En las últimas décadas, el calentamiento global y el cambio climático ha irrumpido en nuestra vida diaria y nuestra economía, cada día la humanidad enfrenta las terribles consecuencias de las emisiones descontroladas de los gases de efecto invernadero (GEI). Desde la revolución industrial, y hasta nuestros días, el aumento acelerado de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en nuestra atmósfera es el principal factor del calentamiento global, por lo que se considera al CO_2 como el GEI más importante [1,2].

Además, en los últimos años las emisiones mundiales de CO_2 han aumentado con contribuciones históricas derivadas del uso energético no sostenible, el uso de la tierra, así como el cambio de uso de la tierra, aunado a estilos de vida y patrones de consumo extravagantes que lleva a la producción descontrolada en todas las regiones y países del mundo [3]. Dentro de ese contexto, las emisiones antropogénicas de CO_2 provienen principalmente de la quema combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural [4,5].

Por lo que, ante esta problemática mundial, se han implementado algunas acciones para reducir las concentraciones atmosféricas de CO_2 y otros GEI. Los gobiernos de algunos países, las industrias y la comunidad científica han trabajado de manera conjunta para elaborar planes a mediano y largo plazo, con la intención de mitigar las emisiones de CO_2 . Ejemplos de esto son la firma de tratados y acuerdos internacionales, así como el desarrollo de tecnologías alternativas para reducir, o no producir, emisiones de CO_2 [6,7].

Hasta el momento, se han propuesto tres principales estrategias para la mitigación de la concentración de CO₂ en la atmósfera: *i)* la captura de CO₂, el cual es un proceso en donde se lleva a cabo la remoción directa de CO₂ de las fuentes emisoras seguido de la compresión, transporte y almacenamiento, *ii)* el aprovechamiento eficiente de la energía actual a través de la optimización de los procesos, por ejemplo, el uso de celdas de combustible y turbinas avanzadas, y *iii)* el uso de energías limpias como la energía solar, eólica, biomasa y nuclear, así como el uso de energías reducidas en carbono como el gas natural.

Aunque estas últimas dos estrategias son muy prometedoras están limitadas por el lento desarrollo derivado de la naturaleza del proceso y las dificultades que implica escalar algunas tecnologías [8–10]. Por lo que, la captura, almacenamiento y utilización de CO₂ (CCSU, por sus siglas en inglés, Carbon Capture, Storage and Utilization) son consideradas las tecnologías más prometedoras y prácticas para reducir las emisiones atmosféricas de CO₂ producidas por el hombre[1,10].

Dentro de las tecnologías de CCSU existen algunas opciones como la captura de CO₂ mediante la absorción con líquidos. Esta alternativa utiliza disolventes de carácter básico como lo son las aminas o el amoníaco enfriado, los cuales absorben los gases ácidos mediante una reacción química [11]. De hecho, esta es la tecnología más madura y empleada en la actualidad a nivel industrial [2,9,12]. Por otro lado, existen otras tecnologías emergentes como las membranas para la separación de CO₂, la destilación criogénica y la sorción física y química, en sólidos [12]. Tecnologías que están demostrado gran potencial en cuanto a su eficacia, pero también para reducir significativamente los costos a largo plazo.

Entre estas tecnologías, la separación de CO₂ utilizando membranas se considera una de las opciones más prometedoras[11,13,14], ya que éstas han sido probadas en la separación de CO₂ en depósitos de gas natural, mostrando gran eficiencia [15]. Además, las membranas pueden separar el CO₂ de un gas proveniente de un proceso de combustión (sistema de postcombustión), así como remover el CO₂ de un depósito de gas natural (sistemas de precombustión), entre otros casos [2,6].

Consecuentemente, hoy en día, parte de la comunidad científica se dirige a la investigación de nuevos materiales y al desarrollo de nuevas estructuras de membrana que exhiban mayor selectividad y permeabilidad. La elección de un material de membrana para

separación de gases está basada en sus propiedades físicas y químicas específicas, ya que estos materiales deben adaptarse para separar mezclas de gases específicos. Además, se requiere la aplicación de materiales sumamente estables a largo plazo [16,17].

1.2 Membranas para la separación de CO₂

Una gran limitante para que las tecnologías de CCSU se vuelvan comerciales es el alto consumo de energía asociado a la captura de CO₂, ya que disminuye la eficiencia de la planta y aumenta el costo por consumo de electricidad. La tecnología de membranas es un proceso de separación de gases prometedor debido a su funcionamiento continuo y su capacidad para trabajar con flujos elevados de distintos gases [13]. En comparación con las tecnologías basadas en sorción con líquidos y/o sólidos, las membranas presentan diversas ventajas como: un menor consumo de energía, no necesitan un proceso de regeneración, el diseño experimental consiste en un sistema modular simple, bajos costos de operación y bajo impacto al medio ambiente [18]. Por lo que, el uso de membranas para separar el CO₂ de un flujo de gases presenta grandes ventajas en costo, consumo de energía y operación.

1.2.1 Definición y principios generales de la separación de gases en membranas

Una membrana es definida como una barrera física semipermeable entre dos fases, la cual permite el transporte selectivo de especies a través de ella. Es decir, una membrana actúa como filtro para separar uno o más gases de una mezcla de alimentación, generando un flujo selectivo de un gas en el lado de permeación de la membrana [2,6].

En la Figura 1.1 se esquematiza el proceso de separación de una mezcla de gases (A + B) a través de una membrana. El lado de alimentación de la membrana es la sección por la cual se introduce la mezcla de gases que se desea separar. Asimismo, el lado de permeación de la membrana es la región en la que se encuentra el gas permeado selectivamente. Complementariamente, a la porción de la mezcla de gas de alimentación que no permea se denomina gas retenido. Por lo general, se añade un gas de arrastre en el lado de permeación para reducir la presión parcial del gas permeado en este lado de la membrana, por lo que, la diferencia de presiones parciales del gas permeado actúa como fuerza motriz del proceso de permeación.

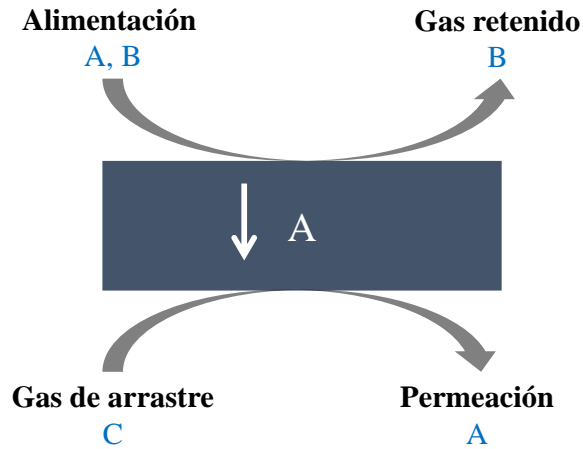


Figura 1.1. Representación esquemática de la separación de gases a través de una membrana.

Idealmente, las membranas separan de forma selectiva los componentes de una mezcla con un transporte rápido a través de la membrana. En la separación de gases, la fuerza motriz del transporte generalmente proviene de una diferencia de presión parcial entre P_a y P_p , que corresponden a las presiones parciales del gas alimentado y permeado respectivamente, donde $P_a > P_p$ [19]. El flux de permeación, o densidad de flujo (J), es el volumen o número de moles del gas permeante transportado por unidad de tiempo (Q) por el área de permeación de la membrana (S). Con lo anterior, la ecuación 1.1 describe a J , la cual utiliza las unidades de $[\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ o $\text{mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}]$ (ecuación 1.1)

$$J = \frac{Q}{S} \quad (1.1)$$

La permeabilidad (P) es el flux de permeación normalizado por el espesor de la membrana (L) y la diferencia de presiones parciales ($P_a - P_p$), y se encuentra descrita por la ecuación 1.2. P utiliza las unidades de $[\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}]$. Complementariamente, la permeancia o permeación (P_M) se define como la relación entre la permeabilidad (P) y el espesor de la membrana (L), la cual está normalizada sólo por la fuerza motriz (ecuación 1.3). Esta expresión es análoga a un coeficiente de transferencia de masa para una especie determinada que atraviesa la membrana con un espesor determinado. P_M utiliza las unidades de $[\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}]$. Por lo que, P_M es un parámetro importante que permite comparar la eficiencia de separación de las diferentes membranas [20,21].

$$P = J \frac{L}{(P_a - P_p)} \quad (1.2)$$

$$P_M = \frac{P}{L} = \frac{J}{(P_h - P_l)} \quad (1.3)$$

Adicionalmente, las membranas utilizadas en procesos de separación deben poseer alta selectividad, la cual se define como la capacidad de moléculas específicas para difundirse a través de la membrana. La selectividad, o factor de separación ideal α , es simplemente la relación de la permeabilidad de las especies 1 y 2 que se separan (ecuación 1.4):

$$\alpha_{1,2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad (1.4)$$

1.2.2 Mecanismos de transporte en membranas

El transporte de un gas a través de una membrana está descrito por cuatro principales mecanismos de transporte: difusión de Knudsen, difusión superficial, condensación capilar y tamizado molecular [6,22]. Cada uno de estos mecanismos de transporte se encuentran esquematizados en la Figura 1.2.

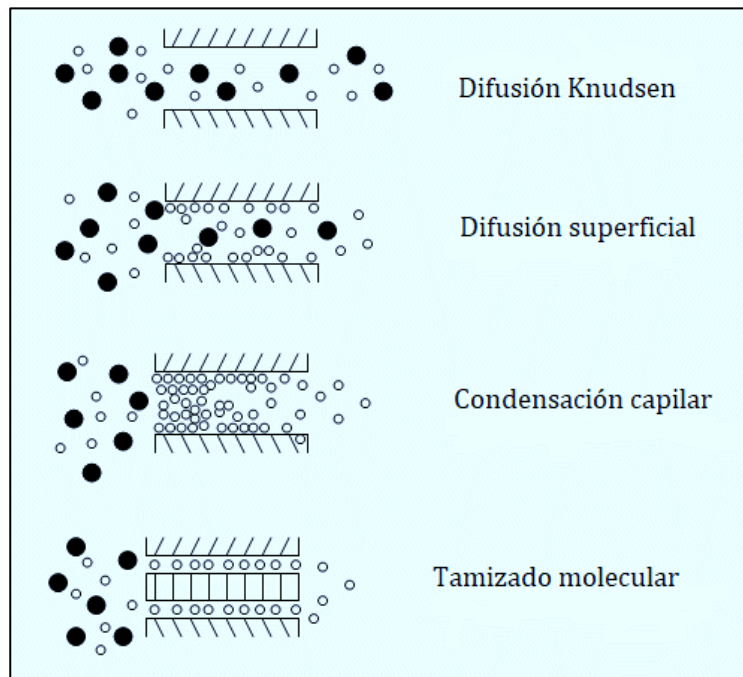


Figura 1. 2. Representación esquemática de los mecanismos de transporte a través de membranas [20].

A continuación, se describen de manera breve los diferentes mecanismos de transporte. El mecanismo de difusión de Knudsen ocurre a través de los poros de la membrana de diámetro (d), menor que el tamaño de la trayectoria libre media (λ) de las moléculas. Por lo tanto, el

movimiento de las moléculas dentro de los canales porosos estrechos se realiza a través de colisiones de moléculas difundidas con la pared del poro, en vez de colisiones entre las moléculas. Debido a que la fuerza motriz para el transporte es la diferencia de presión parcial en los gases, este mecanismo puede ocurrir por gradientes de presión o concentración. La velocidad de permeación de cada componente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular, por lo que en una mezcla de gases de nitrógeno (N_2) y CO_2 , las moléculas de N_2 permean preferentemente sobre las de CO_2 . Por lo tanto, la selectividad de CO_2 alcanzable por el mecanismo de Knudsen es muy baja y no es atractiva en esta mezcla de gas en particular [6,16,20]. Este mecanismo suele ser predominante en las membranas macroporosas y mesoporosas.

La difusión superficial ocurre cuando las especies muestran una fuerte afinidad por la superficie de la membrana y se adsorben a lo largo de las paredes de los poros, después son transportadas a lo largo de la superficie hacia la región de menor concentración. Las moléculas con mayor masa molecular, polaridad y polarizabilidad son adsorbidas selectivamente en la superficie de la membrana. Por lo anterior, es posible reducir la permeación de las moléculas no deseadas debido a que las adsorbidas reducen el tamaño de poro de la membrana. Este mecanismo depende de la temperatura, la presión y la naturaleza de la superficie y a menudo ocurre en paralelo con otros mecanismos de transporte como la difusión de Knudsen [16,20].

La condensación capilar es una forma de flujo superficial donde un gas es condensable. Generalmente, ocurre en mesoporos y pequeños macroporos, en donde el poro se llena completamente con el gas condensado. Debido a la formación de meniscos en ambos extremos del poro, el transporte puede tener lugar a través del flujo hidrodinámico, generado por la diferencia de presión capilar entre los dos extremos. Este mecanismo de transporte de gas puede considerarse como el proceso de adsorción de casos limitantes cuando se aumenta la presión. Teóricamente, la condensación capilar se puede utilizar para lograr selectividades muy altas, ya que la formación de la capa líquida del gas condensable bloqueará y evitará el flujo del gas no condensable.

En el mecanismo de tamiz molecular, la separación se produce cuando las moléculas más pequeñas de una mezcla de gas pasan a través de los poros de la membrana mientras que

las moléculas más grandes no pueden pasar. Por lo anterior, la separación selectiva está en función del tamaño de las moléculas involucradas. Para tener alta eficiencia se requiere que las membranas tengan canales con tamaños muy finos y que las moléculas a separar tengan tamaños diferentes. Este tipo de mecanismo es dominante en las membranas de zeolitas microporosas y tamices moleculares de carbono, entre otras [16,20].

Los mecanismos de transporte descritos anteriormente pueden ocurrir individualmente o en conjunto, dependiendo de la distribución del tamaño de poro, la concentración de las especies adsorbidas, las diferencias en masa de las especies de gas y la afinidad entre las especies permeables y las paredes de los poros del material de la membrana [23,24].

1.2.3 Clasificación de las membranas

Existen diversas formas de clasificar a las membranas, una de ellas es de acuerdo con su composición, por lo que pueden dividirse en dos grandes grupos: membranas orgánicas en donde estas se encuentran conformadas por polímeros. El otro grupo de membranas dentro de esta clasificación por composición son las membranas inorgánicas, en donde se pueden encontrar membranas compuestas con base en carbono, zeolitas, cerámicas o metálicas, y pueden ser porosas o no porosas [15,16,25].

Dentro de las membranas poliméricas existen dos tipos: elásticas y vítreas. De hecho, este tipo de membranas son las más empleadas comercialmente para la separación de gases. En ese sentido, las membranas elásticas son flexibles y suaves, además de operar por encima de la temperatura de transición vítrea. Por otro lado, las membranas vítreas son rígidas (parecidas a un vidrio), y funcionan por debajo de la temperatura de transición vítrea. De manera general, las membranas poliméricas presentan una relación inversamente proporcional entre la permeabilidad y selectividad. Es decir, la selectividad de la membrana aumenta según disminuya la permeabilidad del gas [16,20]. En ese aspecto, las membranas elásticas muestran una alta permeabilidad, pero una baja selectividad. Por el contrario, las membranas vítreas presentan una baja permeabilidad y una alta selectividad. Las membranas vítreas predominan en la separación industrial debido a su alta selectividad aunado a sus buenas propiedades mecánicas [20]. No obstante, una gran desventaja de las membranas poliméricas es que la alta presión del flujo de CO₂ las plastifica, disminuyendo su capacidad

de separación. Para contrarrestar esto, se han desarrollado membranas inorgánicas, capaces de separar, por ejemplo el CO₂ del CH₄, debido a una mayor estabilidad térmica, química y mecánica a altas presiones de CO₂ [16].

Las membranas inorgánicas, a su vez, se clasifican según su estructura y se tienen dos tipos: *i*) membranas porosas y *ii*) membranas no porosas o densas [20,26]. Las membranas porosas están formadas por una capa superior delgada y porosa que se deposita sobre un soporte poroso de metal o de cerámico. Esto le proporciona una mayor resistencia mecánica. Se debe mencionar que este tipo de membranas poseen costos accesibles, pero no son muy selectivas [6,20].

Las membranas inorgánicas porosas generalmente son de alúmina, carbono, vidrio, carburo de silicio, óxido de titanio o zeolitas, y se soportan en diferentes sustratos como: α o γ -alúmina, zirconia, zeolita o acero inoxidable poroso [6,20]. Adicionalmente, las membranas porosas se clasifican según su tamaño de poro, por lo que se tienen membranas microporosas (tamaños de poro < 2 nm), membranas mesoporosas (tamaños de poro que van de 2 a 50 nm) y macroporosas (poros > 50 nm) [20]. Algunas de las membranas inorgánicas porosas, como las membranas de zeolitas, presentan una mayor permeabilidad en comparación con los polímeros puros. Sin embargo, la estabilidad de los materiales de las membranas en condiciones reales de operación sigue siendo pobre, especialmente a altas temperaturas.

Contrariamente, las membranas no porosas se utilizan generalmente en la separación selectiva de hidrógeno u oxígeno. En este caso el transporte se realiza a través de capas metálicas delgadas como el paladio y aleaciones metálicas de Pd. Además, se pueden utilizar con compuestos inorgánicos como perovskitas o electrolitos sólidos, como el óxido de zirconio [6]. Una gran desventaja de este tipo de membranas no porosas es la baja permeabilidad que presentan, lo cual limita sus potenciales aplicaciones, a diferencia de lo que ocurre con las membranas inorgánicas porosas [20,23,26].

Adicionalmente, un tipo relativamente nuevo de membranas no porosas, o densas, son las membranas con carbonatos fundidos soportados, en donde la fase que actúa como soporte y/o sustrato puede ser un metal o un material cerámico. Estas membranas funcionan a través del transporte de iones y/o electrones [27–29]. Además, estas membranas pueden

operar en un intervalo de temperatura de entre 400 y 1000 °C. A diferencia de las membranas poliméricas, que limitan sus aplicaciones a temperaturas más bajas, el poder trabajar con membranas densas a temperaturas elevadas permite aplicaciones directas, como la separación de CO₂ in situ en procesos de postcombustión. Asimismo, este tipo de nuevas membranas poseen alta permeabilidad y gran selectividad hacia el CO₂. Por lo que, en la literatura se ha establecido que sus propiedades intrínsecas son prometedoras para la separación de CO₂ [19,21].

1.3 Funcionamiento de las membranas densas cerámico-carbonato

Las membranas densas cerámico-carbonato se presentan como una nueva alternativa para la separación de CO₂ a alta temperatura. Estas membranas están compuestas por un óxido cerámico conductor de iones y/o electrones. Además, esta fase actúa como soporte y contiene dentro de sus poros la fase de carbonatos fundidos, que también funciona como un electrolito conductor iónico [28,29]. Los materiales cerámicos conductores más utilizados son las perovskitas o fluoritas. Además, en los últimos años, ha aumentado el desarrollo de sistemas que combinan una fase mixta de conducción de iones y de electrones, para formar compositos con propiedades mixtas de conducción [30,31]. Por otra parte, la fase de carbonatos fundidos está constituida por una mezcla eutéctica de carbonatos alcalinos de Li, Na y K, en donde las proporciones en masa pueden variar [21,32]. La composición de esta fase se elige de acuerdo con el punto de fusión de la mezcla y las condiciones de operación del sistema. Esta fase se incorpora a la fase cerámica mediante un proceso de infiltración directa, la fase de carbonatos fundidos llena los canales porosos de la fase cerámica mediante un proceso de capilaridad.

El primer material cerámico utilizado para la fabricación de una membrana densa cerámico-carbonato fue el La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (LSCF) con una estructura tipo perovskita [33], con una mezcla eutéctica de carbonatos de Li, Na y K. Los resultados mostraron que este material actúa como un electrolito sólido y es capaz de separar CO₂ a alta temperatura. Desde entonces, se han desarrollado diversas membranas cerámico-carbonato en las que se ha variado la composición del soporte cerámico utilizando diversas perovskitas, fluoritas y compositos. Los materiales más usados son los óxidos de cerio dopados con Sm, Gd, Pr y Nd, así como perovskitas principalmente de lantano y otros metales como el Ni, Fe, Sr y Al,

entre otros [32,34–38]. En algunos otros trabajos, se ha modificado el espesor de la membrana [34,39–41]. También, se han estudiado diferentes composiciones de la mezcla eutéctica de carbonatos fundidos y su efecto en el proceso de permeación de CO₂ [32,42], y se han utilizado diferentes proporciones de los gases de alimentación [43,44]. Asimismo, se han reportado algunos trabajos en donde se modificó la forma de la membrana, y se han llevado hasta una forma tubular [45,46]. Finalmente, también se han hecho estudios sobre la estabilidad de la permeación de CO₂ a tiempos prolongados (hasta 275 horas), en donde los valores se mantienen sumamente estables [37].

Por lo anterior, las membranas densas se perfilan como excelente opción para la separación de CO₂ a temperaturas elevadas, ya que los resultados de los diferentes estudios muestran que las membranas densas presentan gran estabilidad térmica, incluso superior a la que presentan otro tipo de membranas como las poliméricas. Adicionalmente, el mecanismo de transporte del CO₂ ocurre de acuerdo con la afinidad que tiene con la estructura de la membrana lo cual la vuelve altamente selectiva. No obstante, aún existen limitantes para su utilización a gran escala a alta temperatura. Estas limitantes se asocian, principalmente, con ciertos aspectos de estabilidad térmica y química después de largos periodos de pruebas, así como flujos de permeación relativamente bajos.

En ese sentido, se busca mejorar la estabilidad térmica y química optimizando la composición de la membrana a través de compositos fluorita-perovskita, los cuales suelen poseer propiedades altas de conductividad iónica-electrónica, traduciéndose en altas permeabilidades. Estos compositos debe satisfacer una serie de características ideales para la separación de CO₂. Como ya se mencionó, el material debe ser un excelente conductor de iones y/o electrones, ya que estas especies participan en el mecanismo de transporte del CO₂. Además, las membranas deben tener estabilidad térmica y química a tiempos largos de análisis a altas temperaturas en presencia de dióxido de carbono y gases reductores como el hidrógeno. También, la fase cerámica debe ser compatible con la fase de carbonatos y debe poseer una gran resistencia mecánica, así como una porosidad adecuada para soportar y contener la fase de carbonatos.

1.3.1 Mecanismo de permeación

El mecanismo de permeación que siguen las membranas densas cerámico-carbonato consiste en que el CO_2 proveniente del flujo de alimentación reacciona con los iones oxígeno (O^{2-}) de la estructura cristalina de la fase cerámica, para formar iones carbonato (CO_3^{2-}) y la consecuente formación de vacancias aniónicas (V_{O} , reacción 1.5). Posteriormente, los iones carbonato son transportados a través de la fase de carbonatos fundidos, desde la región de alimentación hasta el otro lado de la membrana (lado de permeación). En este punto, ocurre una reacción reversible ya que el ion carbonato reacciona con las vacancias para formar nuevamente el ion oxígeno y el CO_2 . El CO_2 es desorbido en el lado de permeación, por su parte el ion oxígeno regresa a la fase cerámica y es transportado a través de vacancias al otro lado de la membrana [27,29,33]. En la Figura 1.3 se esquematiza la estructura, composición y mecanismo de permeación de las membranas cerámico-carbonato.



La permeación de dióxido de carbono es impulsada por un gradiente de presión parcial de CO_2 generado entre el lado de alimentación (P_{CO_2}) y en el lado de permeación (P'_{CO_2}), en donde $P_{\text{CO}_2} > P'_{\text{CO}_2}$. Este gradiente funciona como fuerza motriz para la difusión de las especies durante el proceso de separación [29,47].

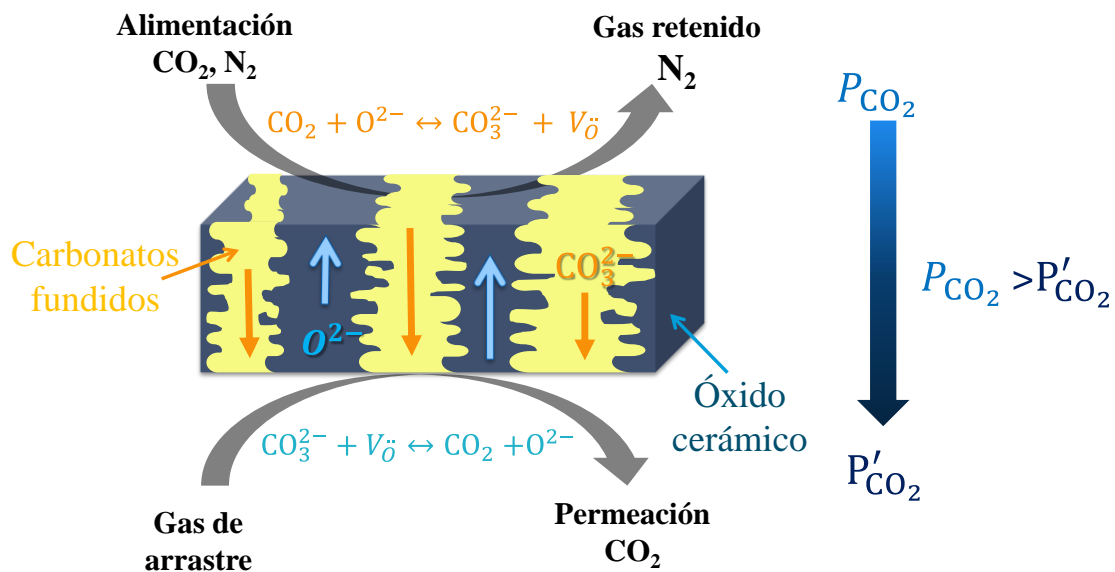


Figura 1.3. Representación esquemática del mecanismo de permeación de las membranas densas cerámico-carbonato.

1.4 Reactores de membrana

En los últimos años, las membranas cerámico-carbonato han evolucionado a reactores de membrana, los cuales se pueden definir como: “Un dispositivo en el que el proceso de separación a través de la membrana se combina con una reacción química que tiene lugar en uno o ambos lados de la membrana”. Además, se debe establecer que la reacción puede suceder antes (Fig. 1.4 A) o después (Fig. 1.4B) del proceso de separación.

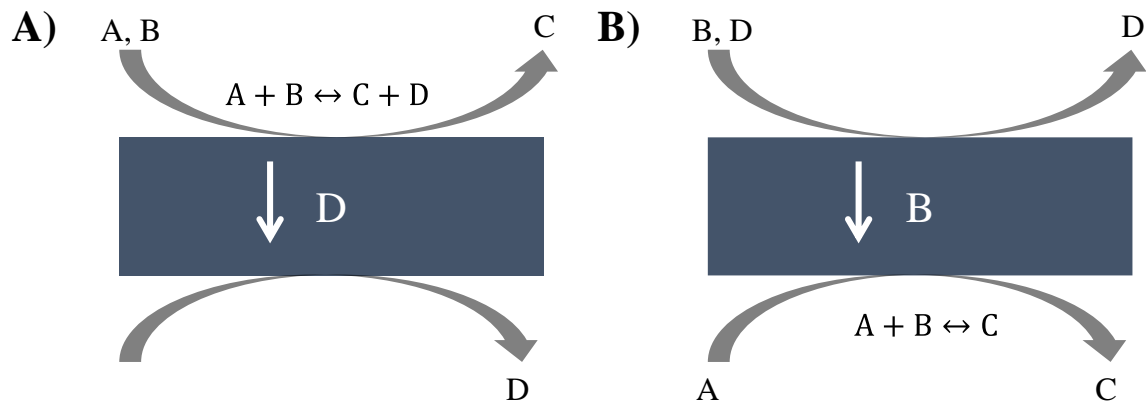


Figura 1. 4. Representación esquemática del reactor de membrana, en donde la reacción puede ocurrir antes (A) o después del proceso de separación (B).

Los reactores de membranas ofrecen la oportunidad de combinar procesos de separación de una membrana directamente con diferentes reacciones químicas, lo que lleva a la intensificación del proceso, y por lo tanto, a beneficios con respecto a la eficiencia [48]. Algunos reactores de membrana que se han desarrollado recientemente son utilizados en procesos de reformado seco de metano [48–54], la oxidación de CO (para su separación de una mezclas de gas de síntesis) [55] y en la reacción de desplazamiento químico agua-gas (WGS por sus siglas en inglés, Water Gas Shift) [46,56–58].

En la Tabla 1.1 se enlistan los resultados de algunos reactores de membrana cerámico-carbonato que fueron acoplados al proceso de reformado seco de metano, en los que la especie que permea a través de la membrana es el CO_2 . Estos resultados destacan el uso de materiales como las ceras dopadas como principal componente en el reactor de membrana, así como la formación de composites en los que se obtienen propiedades de conductividad mixta iónica-electrónica. Adicionalmente, es común utilizar un catalizador que contenga níquel. En algunos casos se utiliza una pequeña cantidad de Pt y son activados en una

atmósfera de H₂. También, estos últimos sistemas muestran los mejores resultados de conversión de metano y permeación de CO₂. En todos los casos, se observó la permeación selectiva de CO₂ y después del proceso de separación esta especie reacciona con CH₄ que fue alimentado en el lado contrario de la membrana y al reaccionar estas dos especies forman gas de síntesis (CO + H₂).

Tabla 1. 1. Información sobre reactores de membrana acoplados al proceso de reformado seco de metano.

Composición del reactor de membrana	Catalizador	T (°C)	Conversión de CH ₄ (%)	Permeación de CO ₂ (mL min ⁻¹ cm ⁻²)	Ref.
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ} /Carbonato	Pt/Ni _{0.2} Mg _{0.8} O LaNi _{0.6} Fe _{0.4} O _{3-δ}	850	95	1.75	[53]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} /carbonato	Ni/alúmina	850	8.1	0.17	[59]
ZrO ₂ /Ag/Carbonato	Pt/Ni _{0.2} Mg _{0.8} O	800	82	1	[60]
NiO-Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9} /Carbonato	Pt/Ni _{0.2} Mg _{0.8} O	850	84.1	1.2	[54]
Ce _{0.9} Pr _{0.1} O _{2-δ} -Pr _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ} /carbonato	Ni/alúmina	875	99	0.62	[52]

Por otro lado, la oxidación de CO y subsecuente permeación como CO₂ ha sido evaluada en algunos reactores. El primer trabajo reportado sobre este sistema fue utilizando una membrana tubular de Ce_{0.8}Sm_{0.20}O_{2-δ}, en donde el reactor fue alimentado con una mezcla de gas de síntesis, ocurriendo la oxidación selectiva de CO y después el CO₂ fue permeado. Este reactor mostró un flujo de permeación de CO₂ de 2.7×10⁻³ mol m⁻² s⁻¹ y una conversión de CO de 26.1 % a 900 °C [61], por lo que este proceso puede llegar a permitir tener un flujo puro de H₂. Dentro de este contexto, también ha sido evaluada la ceria Ce_{0.8}Sm_{0.15}Sr_{0.05}O₂ mostrando un porcentaje de conversión de CO del 98.3 % a 900 °C, alcanzando un flujo máximo de permeación de CO₂ de 1.11×10⁻³ mol m⁻² s⁻¹ [55]. En ese mismo trabajo se modificó la composición del reactor de membrana agregando una fase perovskita para formar el composito con composición: Ce_{0.8}Sm_{0.15}Sr_{0.05}O₂-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O₃. De igual manera, este sistema se utilizó para el enriquecimiento de H₂ a partir de gas de síntesis, en donde ocurre la oxidación selectiva de CO y posterior eliminación mediante la permeación de CO₂. Los resultados presentaron una conversión máxima de CO de 18.4 % a 900 °C y un flujo de permeación de CO₂ de 1.08×10⁻³ mol m⁻²s⁻¹.

De acuerdo con lo anterior, algunos de los materiales más usados en este tipo de reactores de membrana son materiales con estructuras tipo perovskitas ($ABO_{3-\delta}$) como: $BaCe_{0.85}Fe_{0.15}O_{3-\delta}$ [49], $La_{0.15}Sr_{0.85}FeO_{3-\delta}$ [62] y otro tipo de perovskitas basadas principalmente en metales de transición y lantánidos con distintos dopajes [30,48,63]. Recientemente, se desarrolló un reactor de membrana con niquelato de lantano ($LaNiO_3$), exhibiendo grandes resultados de permeación y actividad catalítica en la reacción inversa de desplazamiento químico agua-gas (reducción de CO_2 a CO) [56]. Adicionalmente, se han realizado diversos estudios sobre la actividad catalítica $LaNiO_3$ en procesos de reformado de metano [64–68] y en reacciones de oxidación de hidrocarburos ligeros [69,70], demostrando grandes propiedades como catalizador, ya que es muy estable a altas temperaturas. Consecuentemente, este material muestra excelentes resultados de conversión y/o rendimiento de las diversas reacciones, así como nulo envenenamiento después de los procesos catalíticos estudiados.

En resumen, se han estudiado diversos óxidos de cerio dopado con samario, gadolinio y/o praseodimio, entre otros como reactores de membrana [71–74]. Estos óxidos de cerio dopados usualmente son combinados con fases tipo perovskita formando compositos, en los que se ha observado una mejoría en las diferentes propiedades de los reactores de membrana [55,56,75]. Como ya se discutió, estos materiales han sido utilizados en diversos procesos de reformado de metano, así como otros procesos para el enriquecimiento de H_2 , como la oxidación selectiva de CO [51,76,77].

Con base en lo antes descrito, actualmente, las actividades de investigación se centran en los reactores de membrana debido a su alta eficiencia intrínseca y su potencial para la producción de una gran variedad de productos químicos, vectores energéticos y combustibles sintéticos. Esto incluye la reducción de las emisiones y la utilización de CO_2 . Por lo tanto, este proyecto de tesis se enfoca en reactores de membrana de materiales cerámicos del tipo conductor mixto iónico-electrónico.

1.5 Justificación del proyecto

Debido al inminente cambio climático y crisis energética, la comunidad científica está desarrollando diversas tecnologías para la reducción de las emisiones de CO_2 ; siendo una de las opciones más viables la separación a través de membranas, en donde destacan las

membranas densas cerámico-carbonato. En este sentido, el presente proyecto de investigación doctoral propone desarrollar una membrana densa compuesta de óxido de cerio dopado con gadolinio ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$), niquelato de lantano ($LaNiO_3$) y una mezcla eutéctica de carbonatos alcalinos (Li, Na y K). Esta composición química se propone con base en estudios previos que han demostrado que el Gd mejora las propiedades de conducción de O_2 y permeación de CO_2 en el CeO_2 [42,78]. Además, el $LaNiO_3$ presenta buenas propiedades catalíticas en diferentes reacciones químicas por lo que la membrana, conteniendo ambas especies, será acoplada a un reactor de membrana.

1.6 Hipótesis

La membrana densa cerámico-carbonato $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ - $LaNiO_3$ -carbonato será capaz de permear CO_2 de manera selectiva y eficiente a altas temperaturas. Además, las propiedades catalíticas de la membrana permitirán la oxidación selectiva de CO y el reformado seco de metano, dando como resultado un reactor de membrana con potencial para su posible aplicación industrial.

1.7 Objetivo general

Desarrollar reactores de membrana con especies activas para la separación selectiva de dióxido de carbono y su aplicación en procesos de reformado de metano seco y oxidación de CO.

1.7.1 Objetivos particulares

- Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de los polvos cerámicos: $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x=0.2, 0.15$ y 0.1), $LaNiO_3$ y sus compositos ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ - $LaNiO_3$).
- Fabricar y caracterizar, estructural y microestructuralmente, las membranas cerámicas-carbonato $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ y $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ - $LaNiO_3$.
- Estudiar el efecto de la permeación de CO_2 mediante el dopado de Gd en la ceria y el efecto de la proporción de las fases fluorita ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) y perovskita ($LaNiO_3$) en el composito.
- Fabricar y caracterizar el reactor de membrana $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ - $LaNiO_3$ -carbonato.
- Evaluar el reactor de membrana en los procesos de reformado seco de metano y oxidación de CO.

Capítulo 2.

Metodología experimental

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales y técnicas de caracterización empleadas para realizar la síntesis de los diferentes materiales cerámicos, la caracterización estructural y microestructural, así como la evaluación de sus propiedades en diferentes reacciones sólido-gas, como procesos catalíticos y la separación de CO₂.

2.1 Síntesis de los materiales cerámicos

2.1.1 Síntesis de LaNiO₃

La fase cerámica de niquelato de lantano (LaNiO₃), con una estructura tipo perovskita, se sintetizó mediante el método de “Complejos de EDTA-citrato”, el cuál es una variante del método de Pechini [79,80]. Para sintetizar 0.0122 mol (3 g) de LaNiO₃ se utilizaron 0.0122 mol de nitrato de lantano (La(NO₃)₃·6H₂O, 99.9%, Sigma-Aldrich) y 0.0122 mol de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O, 98.0%, Baker A.C.S. Reagent). Ambos reactivos se vertieron en un vaso de precipitados y se disolvieron en 100 mL de agua desionizada mediante agitación magnética.

Por otro lado, se preparó una disolución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA por sus siglas en inglés), para ello se vertieron 0.0122 mol de EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈, 98.5%, Baker A.C.S. Reagent) en 100 mL de agua desionizada. Después se añadieron 6 mL de amoníaco líquido (NH₃, 28.0-30.0%, Baker A.C.S. Reagent) para disolver el EDTA. La disolución de EDTA se vertió lentamente en la disolución de nitratos, y después de agitar la disolución durante 10 minutos se añadieron 0.0122 mol de ácido cítrico anhidro (C₆H₈O₇, 99,0%, Sigma-Aldrich). Después de 10 minutos en agitación, se midió el pH de la disolución y se obtuvo un valor de pH≈2. Para ajustar el pH a condiciones básicas (pH≈9), se agregaron

4 mL de amoníaco líquido a la disolución. Para la realización de esta síntesis se trabajaron dos disoluciones a diferentes valores de pH ($\text{pH} \approx 2$ y $\text{pH} \approx 9$).

Finalmente, una vez establecido el pH de trabajo, la disolución se calentó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para la evaporación del disolvente, obteniéndose un gel azul oscuro, el cual se calentó a $200\text{ }^\circ\text{C}$ hasta autoignición, eliminando así la materia orgánica y nitratos por combustión. Finalmente, el polvo precursor resultante se calcinó a diferentes temperaturas, 600 , 700 y $800\text{ }^\circ\text{C}$ (etiquetados como LNO-600, LNO-700 y LNO-800, respectivamente) durante 10 h con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.1.2 Síntesis de cerias dopadas con gadolinio

Los materiales cerámicos de óxido de cerio dopado con gadolinio, estructura tipo fluorita, con diferente cantidad de dopante fueron sintetizados mediante el método de “Complejos de EDTA-citrato”[79,81]. Se obtuvieron tres compuestos: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ etiquetados como CG20, CG15 y CG10, respectivamente. Se sinterizaron 20 g de cada material que corresponden a 0.1139 , 0.1145 y 0.1151 mol de CG20, CG15 y CG10

Para sintetizar el material CG20 se utilizaron 0.0911 mol de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0% , Sigma-Aldrich), 0.0228 mol de nitrato de gadolinio ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9% , Sigma-Aldrich) y 0.1139 mol de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.0% , Sigma-Aldrich). En el caso de CG15 se utilizaron 0.0973 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0172 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.1145 mol de ácido cítrico. Finalmente, para CG10 se utilizaron 0.1035 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0115 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.1151 mol de ácido cítrico. Después, las cantidades correspondientes de cada uno de los nitratos metálicos y del ácido cítrico fueron disueltas en 250 mL de agua desionizada mediante agitación magnética.

Por otro lado, se prepararon tres disoluciones de EDTA para cada ceria dopada, usando 0.1139 , 0.1145 y 0.1151 mol de EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, 98.5% , Baker A.C.S. Reagent) para CG20, CG15 y CG10, respectivamente. Se vertieron las cantidades correspondientes de EDTA en 250 mL de agua desionizada y se añadieron 40 mL de amoníaco líquido ((NH_3) , $28.0\text{-}30.0\%$, Baker A.C.S. Reagent) para disolver el EDTA. Posteriormente, cada disolución de EDTA se añadió lentamente a la disolución de nitratos y ácido cítrico correspondiente. El

pH de la disolución final de cada material se ajustó a un valor de 7, mediante la adición de 20, 23 y 26 mL de amoníaco líquido para CG10, CG15 y CG20, respectivamente. Posteriormente, la disolución final se agitó y calentó a 80 °C en una parrilla, hasta la evaporación del disolvente y la formación de un gel amarillo. Después de la formación del gel, éste se calentó a 200 °C hasta su calcinación completa en donde se observó la formación de un polvo negro incandescente, el cual combustionó para dar lugar a la formación de un polvo amarillo. El producto final se calcinó a 600 °C durante 10 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El procedimiento es igual en cada una de las síntesis, sólo se varían las cantidades estequiométricas del dopante, gadolinio en este caso.

2.1.3 Síntesis de los compositos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ - $y\text{LaNiO}_3$

La síntesis de los compositos se llevó a cabo mediante el método de “Complejos de EDTA-Citrato”, utilizado previamente para obtener las cerias dopadas con gadolinio. En este caso, la síntesis de $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ y LaNiO_3 se realizó en “un paso” [82]. Este procedimiento consiste en verter las cantidades estequiométricas de los precursores de cada fase en el mismo vaso de precipitados, de tal manera que las fases quedan mezcladas de manera homogénea. El procedimiento experimental es el mismo descrito anteriormente, asimismo los reactivos utilizados son los mismos por lo que ya no se indicará la pureza. Se sinterizaron tres composiciones diferentes de composito en los cuales se varió en masa la cantidad de la perovskita al 15, 20 y 25 % añadida a la fase de la fluorita, las muestras son etiquetadas de la siguiente manera CG85-LN15, CG80-LN20 y CG75-LN25, respectivamente.

Para sinterizar 0.1095 mol (20 g) de CG85-LN15, se utilizaron 0.0827 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0146 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0122 mol de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0122 mol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.1095 mol de ácido cítrico. En el caso del composito CG80-LN20 se sinterizaron 0.1079 mol (20 g) y se utilizaron 0.0779 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0137 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0163 mol de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.063 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.1079 mol de ácido cítrico. Para sintetizar 0.1062 mol (20 g) de CG75-LN25 se utilizaron 0.0730 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0129 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0204 mol de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0204 mol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.1062 mol de ácido cítrico. Posteriormente, las cantidades correspondientes de nitratos metálicos y ácido cítrico fueron disueltos en 250 mL de agua desionizada mediante agitación magnética.

Por otro lado, se prepararon tres disoluciones de EDTA para cada composito, se utilizaron 0.1095, 0.1079 y 0.1062 mol de EDTA para CG85-LN15, CG80-LN20 y CG75-LN25, respectivamente. Se vertieron las cantidades correspondientes de EDTA en 250 mL de agua desionizada y se añadieron 40 mL de amoníaco líquido para disolver el EDTA. Después, cada disolución de EDTA se añadió lentamente a la disolución de nitratos y ácido cítrico correspondiente. El pH de cada disolución final se ajustó a un valor de 7, mediante la adición de 27 mL de amoníaco líquido. La disolución final se agitó y calentó a 80 °C en una parrilla, hasta la evaporación del disolvente y la formación de un gel. Después, el gel se calentó a 200 °C hasta su calcinación completa, en donde se observó la formación de un polvo negro incandescente, el cual combustionó para dar lugar a la formación de un polvo gris. El producto final se calcinó a 800 °C durante 10 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

2.2 Caracterización de los polvos cerámicos

2.2.1 Difracción de rayos X

Para identificar las fases cristalinas, los materiales sintetizados fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX), para ello se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance con una fuente de radiación de cobre ($K_{\alpha} = 0.154$ nm), con un voltaje de 35 kV y corriente de 30 mA. Las muestras fueron medidas en un intervalo 2θ de 15 a 80°. Las fases presentes fueron identificadas por medio del programa Match 3 mediante comparación con las tarjetas PDF (Powder Diffraction Files) contenidas en la base de datos JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards). Algunos de los difractogramas de las muestras se modelaron por el método Rietveld, para realizar el refinamiento se utilizó el software GSAS con una interfaz EXPGUI.

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido y transmisión

La microestructura de los compuestos sintetizados fue identificada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), usando un microscopio JEOL JMS-7600F de emisión de campo, debido a que las muestras no son conductoras, estas fueron previamente recubiertas con una capa fina de oro mediante la técnica de deposición de vapor y después se colocaron sobre el portamuestras con una cinta de grafito.

La morfología y la estructura cristalina local de los composites $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ - $y\text{LaNiO}_3$ fue determinada a través de microscopía electrónica de transmisión (MET) utilizando un microscopio con corrección de aberración de Cs JEOL ARM-200F, junto con un detector de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) Oxford AztecTEM. Se adquirieron patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) de múltiples áreas para determinar estadísticamente la estructura cristalina de las muestras. Los anillos de difracción de electrones se midieron a través de perfiles de intensidad radial generados por una función promedio rotacional que determina con precisión las distancias interplanares de la red [83]. Las imágenes se adquirieron en los modos MET convencional y microscopía electrónica de transmisión y barrido de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF-STEM, por sus siglas en inglés) para obtener imágenes de alta resolución.

2.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Complementariamente, la composición de la superficie del material se determinó a través de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), este análisis se realizó en un equipo ESCA2000 Multilab (VG Microtech) con sistema UHV, rayos X de Al K (1486,6 eV) y un analizador CLAM4 MCD. La superficie de las muestras se erosionó con $1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ de iones de argón producidos a 1 kV. Las posiciones de los picos en los espectros de XPS se referenciaron con C (1s).

2.2.4 Espectroscopia Infrarroja

Para determinar la presencia de algunos grupos funcionales de interés las muestras de LaNiO_3 fueron analizadas mediante espectroscopia infrarroja, para ello se utilizó un espectrómetro FTIR Alpha Platinum (Bruker) conectado a un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) de diamante. Se realizaron 64 escaneos de la muestra por cada medición.

2.2.5 Adsorción de N_2

La determinación de propiedades microestructurales de las muestras se realizó mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 , las cuales se ajustaron al modelo BET para determinar el área superficial de cada muestra. Las muestras fueron previamente

desgasificadas durante 24 horas en vacío a 90 °C y posteriormente colocadas en el equipo Bel-Japan modelo Minisorb II a una temperatura de 75 K.

2.2.6 Desorción a temperatura programada

Posteriormente, a fin de determinar la reactividad química de la superficie de LaNiO_3 se realizaron análisis de desorción de CO a temperatura programa (TPD, por sus siglas en inglés). Inicialmente, se utilizaron 15 mg de muestra, las cuales fueron pretratadas en un flujo de Ar a 300 °C durante 30 minutos. Después, se cambió el flujo a una mezcla de CO-Ar al 5% durante 60 min y se enfrió a 60 °C en esa mezcla de gases. Finalmente, se aumentó la temperatura de 60 a 900 °C a una rampa de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de Ar. Los experimentos se realizaron usando un reactor (CATLAB-PCS, Hiden Analytical) acoplado a un espectrómetro de masas QGA (Hiden Analytical).

2.2.7 Análisis termogravimétricos y diferencial térmico

Para el polvo precursor de LaNiO_3 se realizó un análisis termogravimétrico (TG) y diferencial térmico (DT) simultáneos en un equipo SDT-Q600 TA Instruments a fin de determinar la presencia de cambios de fases y/o procesos endotérmicos o exotérmicos. Para estos experimentos se utilizó una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C en una atmósfera de N_2 . Adicionalmente, se realizó un análisis TG en una atmósfera con el 10% de O_2 en un flujo de arrastre de N_2 , se utilizó una termobalanza Q500HR (TA Instruments). Los análisis se realizaron calentando de 30 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min utilizando un flujo total de 100 mL/min.

2.3 Evaluación catalítica

2.3.1 Evaluación catalítica de LaNiO_3 en la reacción de oxidación de CO

Para realizar la evaluación catalítica se realizaron diferentes experimentos dinámicos (vs. temperatura) e isotérmicos (vs. tiempo) utilizando un reactor Bel-Rea de Bel-Japan. Se utilizaron 20 mg de muestra y una mezcla de gases de 5, 4 y 3 % de O_2 y 5, 4 y 3 % de CO, utilizando N_2 como gas de arrastre para obtener un flujo total de 60 mL/min. Para los análisis dinámicos, las muestras se calentaron en la mezcla de gases desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una rampa de calentamiento de 3 °C/min. Para los análisis isotérmicos, las

muestras se calentaron hasta la temperatura de análisis en un rango de 200 a 550 °C, cada 50 °C; utilizando la misma mezcla de gases descrita anteriormente con una concentración de 5% de O₂ y CO. Los productos gaseosos se analizaron con un cromatógrafo de gases GC 2014 (Shimadzu) con una columna Carboxen-100.

2.3.1.1 Espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa in-situ

Se realizó un análisis adicional del proceso de oxidación de CO mediante espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa in situ (DRIFT, por sus siglas en inglés). Las mediciones se obtuvieron con una celda PIKE DRIFTS con ventanas de bromuro de potasio (KBr), acoplada a un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50. Los espectros de absorbancia se obtuvieron recopilando 64 barridos a 4 cm⁻¹ de resolución con un detector térmico de sulfato de triglicina deuterado (DTGS, por sus siglas en inglés).

Inicialmente se obtuvo el blanco del sistema (o background en inglés), tomando un espectro a una muestra de KBr a temperatura ambiente y en atmósfera de He. La muestra de KBr fue previamente tratada a 100 °C en atmósfera de He para eliminar cualquier especie adsorbida. Después, el espectro del blanco fue sustraído de los espectros medidos de la muestra de interés. Para realizar las mediciones de LaNiO₃, se utilizó como reactivo una mezcla de gases compuesta por 5 % CO/He (30 mL/min) y 5 % O₂/He (30 mL/min), alcanzando una concentración en volumen de 2.5 % para cada reactivo gaseoso y un flujo total de 60 ml/min. La rampa de calentamiento utilizada fue 10 °C/min y los espectros se midieron cada 2 min (alrededor de 17 °C por espectro).

2.3.2 Evaluación catalítica de Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}-LaNiO₃ en la reacción de reformado seco de metano

Para realizar la evaluación catalítica se realizaron diferentes experimentos dinámicos (vs. temperatura) e isotérmicos (vs. tiempo) utilizando un reactor Bel-Rea de Bel-Japan. Se utilizaron 20 mg de muestra, en el caso del reformado de metano, se utilizó una mezcla de gases de 5 % CO₂ y 5 % de CH₄ utilizando N₂ como gas de arrastre para obtener un flujo total de 60 mL/min. Para los análisis dinámicos, las muestras se calentaron en la mezcla de gases desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una rampa de calentamiento de 3 °C/min, algunos análisis dinámicos fueron realizados con una activación previa en una atmósfera de

5% de H₂ a 600 °C durante diferentes tiempos. Para los análisis isotérmicos, las muestras se calentaron hasta la temperatura de análisis en un rango de 500 a 800 °C, cada 50 °C; utilizando la misma mezcla de gases descrita anteriormente, la muestra utilizada fue activada previamente en una atmósfera de 5% de H₂ a 600 °C durante 2 h. Los productos gaseosos se analizaron con un cromatógrafo de gases GC 2014 (Shimadzu) con una columna Carboxen-100.

2.4 Fabricación de los soportes porosos

Para la fabricación de los soportes se utilizaron 2.5 g de polvo cerámico, los cuales fueron mezclados con una disolución de alcohol polivinílico (Sigma-Aldrich) al 3% m/m como agente aglutinante; mediante molienda mecánica en un mortero de Ágata. Posteriormente, la mezcla se colocó en un dado de acero inoxidable de 30 mm de diámetro para ser prensado uniaxialmente, para ello se utilizó una prensa hidráulica marca TRUPER para ejercer presión de 97 MPa durante 2 minutos. Los soportes cerámicos obtenidos se sinterizaron a 1100, 1200 y 1300°C durante 10 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min en una mufla de alta temperatura marca Brother modelo BR-17M-8, para obtener soportes porosos en forma de disco.

2.5 Caracterización de los soportes porosos

2.5.1 Determinación de la porosidad abierta

Se realizó el cálculo de la porosidad abierta de los soportes sinterizados mediante la técnica de inmersión en nitrógeno líquido, el arreglo experimental utilizado se muestra en la Figura 2.1. Este sistema permite la medición de masas suspendidas, por lo que consta de una balanza analítica y un gancho para sujetar el soporte, el cual se coloca sobre un vaso Dewar que contiene nitrógeno líquido para realizar la inmersión del soporte sinterizado. Inicialmente, se midió la masa suspendida del soporte cerámico seco (D). Posteriormente, se sumergió lentamente el soporte dentro del nitrógeno líquido y después de un periodo estacionario (1-2 minutos), en el que los poros se llenaron de nitrógeno, se midió la masa del soporte sumergido (S). Finalmente, el soporte es retirado súbitamente del nitrógeno líquido y se registró la masa cada cinco segundos, hasta tomar 4 lecturas de masa. Los datos de masa en función del tiempo son graficados, dichos datos son ajustados mediante una regresión

lineal y con ello es posible calcular la masa del soporte al tiempo cero (W), esta masa equivale a la masa del soporte saturado de nitrógeno líquido, es decir, refleja la masa del soporte más la masa de los poros saturados.

Finalmente, para para calcular la porosidad de los soportes (ϵ) se utilizó la ecuación 2, donde: ϵ es la porosidad, W es la masa al tiempo cero después de extraer la muestra del nitrógeno líquido, D es la masa del soporte seco y S es la masa del soporte sumergido [84]. El volumen de los espacios porosos se calcula restando la masa de la muestra seca de la masa del soporte saturado y el volumen total de la muestra puede determinarse utilizando el principio de Arquímedes, que sostiene que un objeto sumergido en un líquido sufre una pérdida de peso aparente igual al peso del fluido que desplaza. Por lo tanto, el volumen total se puede calcular restando la masa de la muestra sumergida en el líquido a la masa de la muestra saturada en el aire.

$$\epsilon = \frac{W-D}{W-S} 100 \quad (2.1)$$

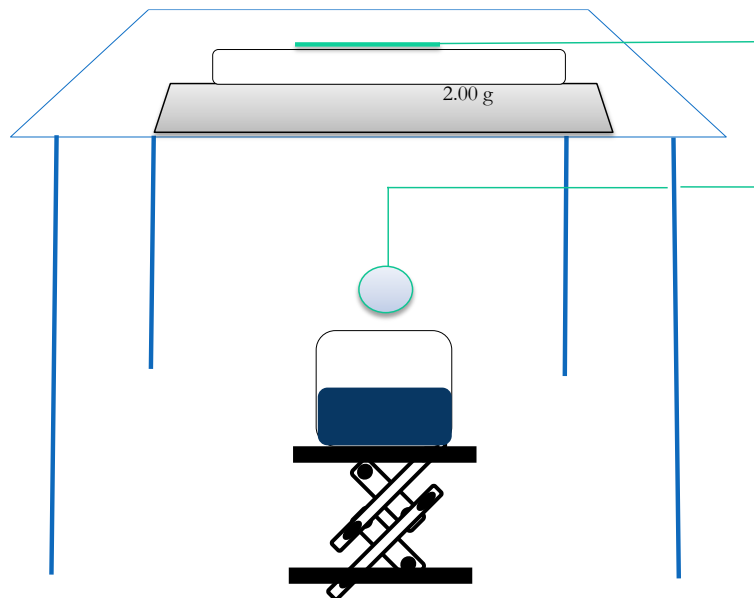


Figura 2. 1. Representación esquemática del diseño experimental para la medición de la porosidad abierta.

2.5.2 Conductividad eléctrica

Las propiedades eléctricas de los soportes porosos se determinaron mediante la técnica de dos puntas en modos DC y AC (Corriente directa y corriente alterna). Inicialmente,

se depositó platino coloidal (Tanaka Kikinzogu Kogyo K. K.) sobre ambas caras del soporte, se secó y recoció a 600 °C durante 3 horas para ser usado como electrodo, después se unieron dos electrodos de platino en las caras de la pastilla. Las mediciones se realizaron entre 800 y 600 °C en una celda de cuarzo usando atmósferas de vacío y oxígeno. La temperatura de la muestra se midió con un termopar tipo K acoplado a un termómetro Escort 20 TC Thermometer. Para cada punto de datos el tiempo de equilibrio fue de 1 hora para tomar la medición y así asegurar el equilibrio en el sistema. La resistencia en DC se midió con un electrómetro KEITHLEY 6514, mientras que los datos de impedancia se recopilaron con un analizador de impedancia de precisión 6500B de Wayne Kerr Electronics. Los espectros de impedancia se midieron en un rango de 40 a 10 MHz y se ajustaron usando modelos RC con el software Zview®.

2.6 Fabricación de las membranas densas

El proceso de fabricación de las membranas densas consiste en densificar los soportes porosos, previamente sinterizados, a través de la infiltración directa con una mezcla de carbonatos fundidos. Para este proceso se utilizó una mezcla eutéctica de carbonatos alcalinos (Li_2CO_3 , 99%, Meyer; Na_2CO_3 , 99.69%, J.T. Baker y K_2CO_3 99% Sigma-Aldrich) con una relación molar porcentual de 42.5:32.5:25:0, respectivamente [28].

Inicialmente, se colocó el crisol de alúmina con la mezcla de carbonatos dentro de un horno tubular con abertura en la parte superior y se calentó a 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Después, el soporte cerámico es sujetado de forma horizontal con una pinza, la cual está sujeta a un soporte universal; este arreglo permite el movimiento vertical del soporte hacia el crisol con la mezcla de carbonatos fundidos (Figura 2.2).

Después, el soporte se introduce gradualmente dentro del horno, para evitar un choque térmico, hasta que la cara superior del soporte se humedece con la mezcla de carbonatos por 30 minutos. Después, se continuó bajando el soporte hasta quedar totalmente sumergido. Transcurridos 30 minutos, el soporte se eleva lentamente hasta quedar completamente fuera del horno. Una vez que la membrana alcanzó la temperatura ambiente, ésta se retiró cuidadosamente de la pinza. Después, el exceso de carbonatos presentes en las caras de membrana se eliminó puliendo las superficies con una lija de papel de carburo de silicio con tamaño de grano fino. Finalmente, el polvo residual de este proceso es retirado con aire

comprimido después, la superficie se limpia con acetona extra seca para asegurar la limpieza completa.

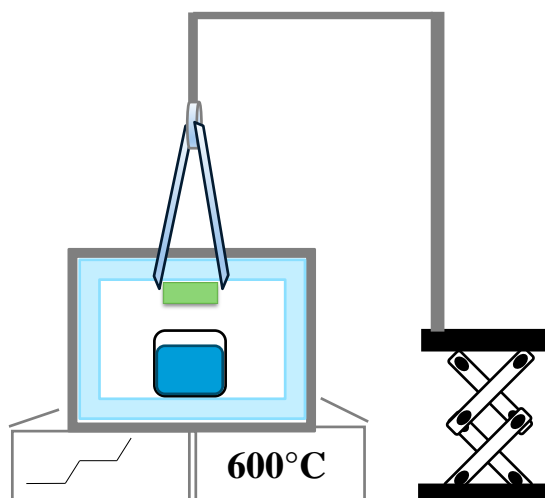


Figura 2. 2. Representación esquemática del Diseño experimental del proceso de infiltración de carbonatos fundidos.

2.7 Caracterización de las membranas densas

2.7.1 Difracción de rayos X

Para determinar la estabilidad de la fase cerámica después del proceso de fabricación de la membrana densa, se realizó difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker D8 Advance con una fuente de radiación de cobre ($K\alpha = 0.154 \text{ nm}$), con un voltaje de 35 kV y corriente de 30 mA. Las muestras fueron medidas en un intervalo 2θ de 15 a 80°. Las fases presentes fueron identificadas por medio del programa Match 3 mediante comparación con las tarjetas PDF (Powder Diffraction Files) contenidas en la base de datos JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standars).

2.7.2 Microscopia electrónica de barrido

La microestructura de las membranas fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), usando un microscopio JEOL modelo JSM-6701F. La morfología de las muestras y su tamaño de partícula se determinó mediante el empleo de electrones secundarios y retrodispersados, además de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus

siglas en inglés), que permite la caracterización química para el análisis elemental de materiales.

2.8 Evaluación de la permeación de CO₂ de las membranas densas

Las evaluación permeación de CO₂ se realizó en el sistema de permeación de gases desarrollado en el laboratorio [24]. En la Figura 2.3 se ilustra el sistema de permeación de gases, el cual consiste en dos tubos concéntricos de alúmina densa, un tubo interno con un diámetro de 20 mm y otro externo con un diámetro de 50 mm, de 500 y 680 mm de longitud, respectivamente, rodeados por un horno tubular de alta temperatura.

El extremo del tubo interno se cerró con un sistema de roscas de acero inoxidable y *o-rings*. A la cubierta inferior se le instaló un *fitting* de 1/8" para colocar un tubo de alúmina de 2.54 mm de diámetro y 450 mm de longitud, el cual acarrea el gas de alimentación hacia la superficie de la membrana. La membrana se coloca al extremo superior del tubo interno. El tubo interno se sujetó de la mitad de la longitud por medio de un sistema de roscas ancladas a la base de la mesa de trabajo. El tubo externo se cierra de los extremos con bridas metálicas, *o-rings* y tornillos de acero. El gas de arrastre se introduce al sistema desde la sección superior y el gas permeado se extrae desde la sección inferior del tubo externo. El gas permeado es dirigido hacia un cromatógrafo de gases modelo GC-2014 (Shimadzu) con una columna Carboxen-1000 y un detector de conductividad térmica.

La membrana es pegada al tubo de alúmina interno empleando un sello cerámico, el cual se fabrica con una mezcla del polvo cerámico sintetizado, vidrio Pyrex molido y aluminato de sodio (Al₂O₃ Na₂O 98% Meyer) con una relación de 50/40/10% en masa [85], respectivamente. La mezcla del sello se muele en un mortero de Ágata hasta obtener un polvo homogéneo, se agregan un par de gotas de agua desionizada para tener una consistencia de pasta.

El calentamiento se realizó con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, primero se lleva a 300 °C y se estabiliza por 20 minutos, luego se calienta a 600 °C con 30 minutos de estabilización. Después, se continua el calentamiento hasta 700 °C, 800 °C y 900 °C, en cada punto con un tiempo de estabilización de 20 minutos para monitorear la efectividad del sello. Las mediciones de permeación de CO₂ se realizaron cada 50 °C desde 900 °C hasta

700 °C, para cada análisis se consideró un tiempo de espera de una hora. Las mezclas de gas de alimentación utilizadas fueron $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ (15/15/70 mL/min) y Ar (100 mL/min) como gas de arrastre.

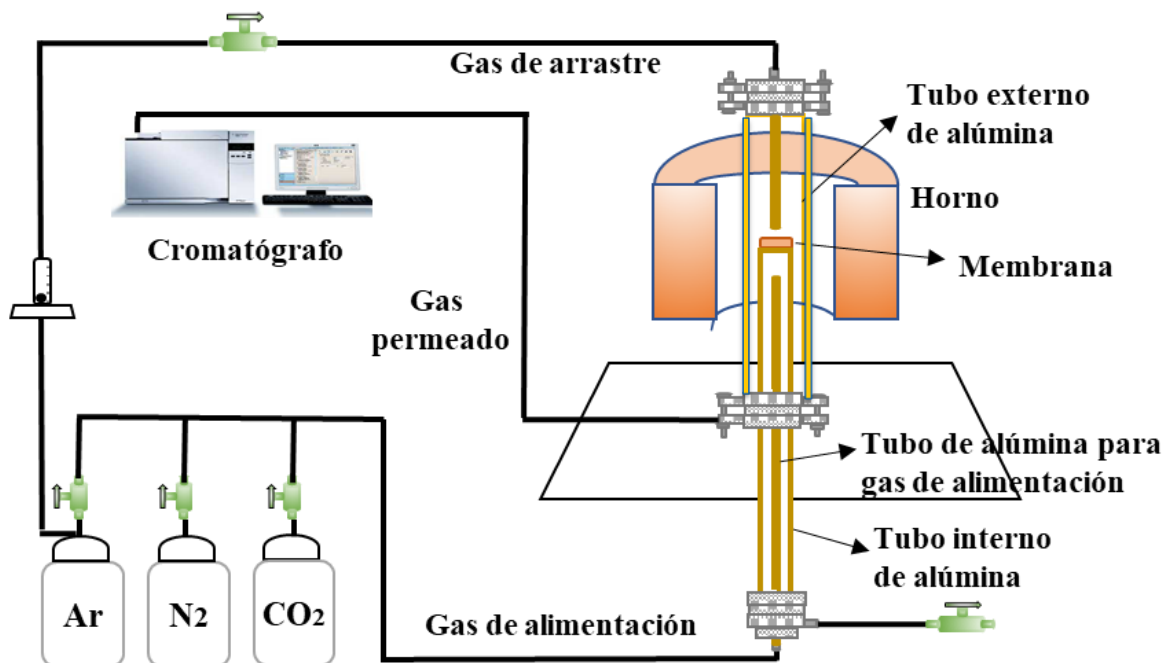


Figura 2. 3. Representación esquemática del sistema de permeación de gases a altas temperaturas.

2.9 Evaluación del reactor de membrana

2.9.1 Oxidación de CO

Las pruebas del reactor de membrana se llevaron a cabo en el sistema de permeación de gases descrito anteriormente, utilizando el mismo diseño experimental y mismas condiciones de temperatura. Para la evaluación de la oxidación de CO se utilizaron tres diferentes mezclas de gases de alimentación en los experimentos de oxidación-permeación de CO. La primera mezcla de gases con la que se alimentó el sistema fue una mezcla de CO/N_2 (3/3 mL/min) en ese lado de la membrana ocurre la reacción de oxidación y después el CO_2 permea al otro lado membrana, en esta región (lado de la membrana en donde ocurre la permeación) se añadieron 100 mL/min de Ar como gas de arrastre para reducir la presión parcial de CO_2 y generar el gradiente de presión parcial para activar la fuerza motriz de la permeación.

En la Figura 2.4 se esquematiza el diseño experimental del reactor de membrana, como ya se mencionó en el lado denominado “lado de alimentación” el sistema es alimentado con una mezcla de gases, en ese lado ocurre la reacción de oxidación de CO y posterior permeación de CO₂ a través de la fase de carbonatos fundidos. Por otra parte, hay una mezcla de gases que no permea y esta puede contener CO que no reaccionó, CO₂ que no permea y N₂ que permite monitorear el sello cerámico y la selectividad del reactor de membrana. En el “lado de permeación” se encuentra el gas de arrastre (Ar) y el gas que permeó (CO₂ idealmente).

De manera similar, las otras mezclas de alimentación utilizadas siguen el mismo diseño experimental. La segunda mezcla utilizada fue CO/O₂ (3/3 mL/min) en el lado de alimentación y se utilizó Ar (100 mL/min) como gas de arrastre. La tercera mezcla de gases de alimentación fue CO/O₂ (3/3 mL/min) en el lado de alimentación y se añadió una mezcla de O₂/Ar (3/97 mL/min) como gas de arrastre.

Adicionalmente, la cuantificación del gas retenido y el gas permeado se analizó mediante un cromatógrafo de gases modelo GC-2014 (Shimadzu) con una columna Carboxen-1000 y un detector de conductividad térmica.

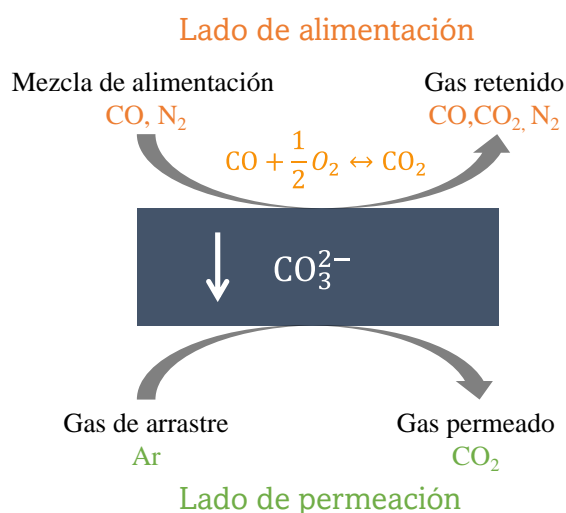


Figura 2. 4. Representación esquemática del diseño experimental del reactor de membrana para la reacción de oxidación de CO.

2.9.2 Reformado seco de metano

Los experimentos del reactor de membrana en el proceso de reformado seco de metano se realizaron en el sistema de permeación de gases de alta temperatura descrito anteriormente. Para este proceso se utilizó la siguiente mezcla de gases de alimentación: $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ (15/15/70 mL/min) y como mezcla de gas de arrastre CH_4/Ar (2/98 mL/min). Además, se depositaron cantidades adicionales de LaNiO_3 (20, 40 y 60 mg) como catalizador, después de pegar la membrana en el tubo de alúmina, el catalizador se colocó encima de la membrana, con una espátula el catalizador fue distribuido homogéneamente y con ligera presión ejercida por la espátula el catalizador se compactó en la superficie de la membrana.

En la Figura 2.5 se esquematiza el arreglo experimental utilizado, de manera similar al reactor anterior, en el lado de alimentación se encuentra la mezcla de CO_2 y N_2 , después de ocurrir la permeación de CO_2 a través de la fase de carbonatos fundidos, éste reacciona con el metano que se encuentra en el lado de permeación para producir gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$) después se realizó el análisis de la mezcla de los gases que se encuentran en el lado de permeación para cuantificar la conversión de metano, la cantidad de CO_2 permeada y la producción de H_2 y CO , el análisis se realizó mediante cromatografía de gases.

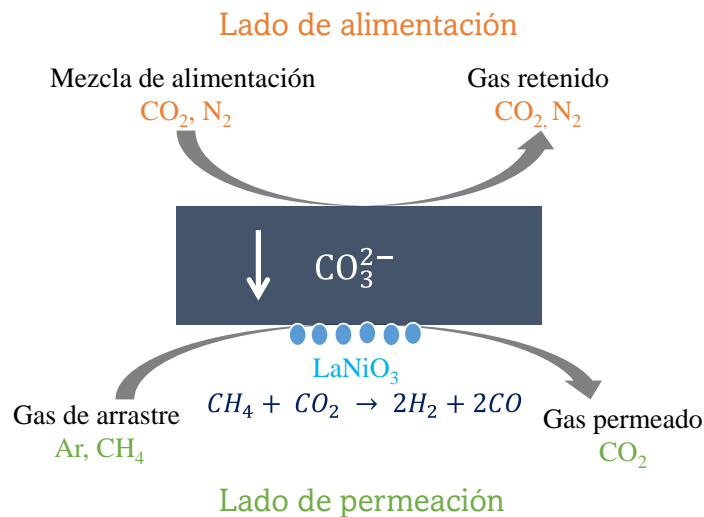


Figura 2. 5. Representación esquemática del diseño experimental del reactor de membrana para la reacción de reformado seco de metano.

Capítulo 3.

Resultados y discusión

El desarrollo del proyecto de investigación se realizó en dos etapas experimentales, en la primera etapa se sintetizaron y caracterizaron diferentes materiales cerámicos, de los cuales se seleccionaron los que presentaron mejores propiedades catalíticas y/o demostraron ser los más novedosos y de interés para el objetivo principal del proyecto; desarrollo de membranas y reactores de membrana.

En la segunda etapa del proyecto de investigación se fabricaron y caracterizaron dos grupos de membranas densas, las cuales fueron evaluadas en las pruebas de permeación de CO₂ a altas temperaturas. Además, se seleccionó la membrana densa con mejor desempeño en la permeación de CO₂ para ser evaluada en el reactor de membrana en los procesos de oxidación de CO y reformado seco de CH₄. A continuación, se detallan los resultados de cada una de las etapas del proyecto de investigación.

3.1 LaNiO₃ como catalizador en la reacción de oxidación de CO

3.1.1 Síntesis y caracterización de LaNiO₃

La fase de niquelato de lantano (LaNiO₃) fue sintetizada por el método “Complejos de EDTA-Citratos” [79] en el cual se forman complejos metálicos polimerizados. En este método se utilizan como agentes complejantes y/o ligantes: ácido cítrico y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, por sus siglas en inglés), los cuales reaccionan con los cationes metálicos (La y Ni) para formar diferentes complejos metálicos. Posteriormente, ocurre una reacción de poliesterificación entre los ácidos para formar una matriz de complejos metálicos polimerizados.

El proceso de complejación se lleva a cabo en disolución acuosa, en donde además de reaccionar los ligantes con los cationes metálicos (reacción principal), ocurren otras reacciones secundarias denominadas “reacciones parásitas”, las cuales afectan la constante de equilibrio de la reacción de complejación. Las reacciones parásitas que ocurren en el medio de reacción están esquematizadas en la Figura 3.1.1, en donde se describe la reacción principal afectada por la formación de reacciones parásitas (equilibrio condicional), como son la hidrólisis de los cationes metálicos, ligantes y complejos metálicos.

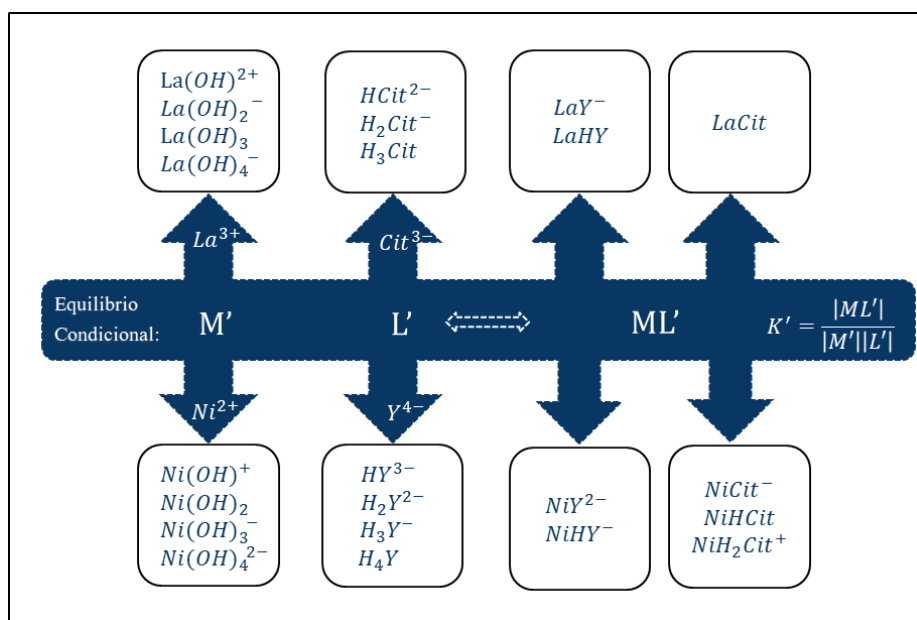


Figura 3.1. 1. Descripción del equilibrio condicional y formación de reacciones parásitas en la disolución de reacción.

Para determinar el efecto de las reacciones parásitas en la reacción principal, fueron calculados los coeficientes de reacción parásita (α_i) mediante los valores de las constantes de formación (β_i) de las diferentes reacciones (Tabla 3.1.1) [86–88]. Por lo tanto, los coeficientes de la reacción de hidrólisis de los cationes metálicos fueron calculados mediante la siguiente expresión (ecuación 3.1.1):

$$\alpha_{Metal(OH)} = 1 + \sum \beta_i^{M/OH} |OH|^i \quad (3.1.1)$$

donde $\beta_i^{M/OH}$ es la constante de formación del complejo hidróxido-metal; el metal puede ser Ni o La y $|OH|$ es la concentración de hidróxido en disolución acuosa. De igual

manera, las expresiones de los coeficientes de la protonación de los ligantes y complejos metálicos se definen en las ecuaciones 3.1.2 y 3.1.3:

$$\alpha_{Ligante(H)} = 1 + \sum \beta_j^{L/H} |H|^j \quad (3.1.2)$$

$$\alpha_{ML(H)} = 1 + \sum \beta_k^{ML/H} |H|^k \quad (3.1.3)$$

donde el ligante puede ser EDTA o ácido cítrico, ML es el complejo metálico formado por los cationes metálicos (Ni o La) y los diferentes ligantes ácidos; y $|H|$ es la concentración del protón. Estas expresiones permiten determinar las constantes condicionales (ecuación 3.1.4) de la reacción principal de complejación entre los cationes y ligantes, donde K^{ML} es la constante de estabilidad de cada complejo metálico. Para la realización de los cálculos se consideró una concentración de 0.06 M para los ligantes y los cationes metálicos.

$$K' = K^{ML} \frac{\alpha_{ML(H)}}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}} \quad (3.1.4)$$

Tabla 3.1. 1. Logaritmo de las constantes de formación de las reacciones del equilibrio condicional.

Protonación de ligantes		Hidrólisis de cationes metálicos		Protonación de complejos metálicos de Ni		Protonación de complejos metálicos de La	
Especie	Log β_i	Especie	Log β_i	Especie	Log β_i	Especie	Log β_i
HY ³⁻	10.3	Ni(OH) ⁺	3.6	NiY ²⁻	18.6	LaY ⁻	15.5
H ₂ Y ²⁻	16.6	Ni(OH) ₂	8.1	NiHY ⁻	3.2	LaHY	2
H ₃ Y ⁻	19.3	Ni(OH) ₃ ⁻	11.2	NiCit ⁻	14.3	LaCit	9.1
H ₄ Y	21.4	Ni(OH) ₄ ²⁻	11.9	NiHCit	4.8	---	---
HCit ²⁻	6.1	La(OH) ²⁺	8.5	NiH ₂ Cit ⁺	9	---	---
H ₂ Cit ⁻	10.5	La(OH) ₂ ⁻	17.2	---	---	---	---
H ₃ Cit	13.1	La(OH) ₃	25.9	---	---	---	---
---	---	La(OH) ₄ ⁻	36.9	---	---	---	---

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, en la Figura 3.1.2 se muestra el logaritmo de los coeficientes de las reacciones parásitas en función del pH, los cuales describen la formación de estas reacciones. Entonces, en el rango de pH neutro-básico la reacción principal es favorecida ya que hay poca o nula formación de reacciones parásitas. Por lo que, en trabajos previos, en los que se utiliza este método de síntesis, el pH de la reacción suele establecerse en el intervalo de pH neutro-básico. En algunos casos se ha estudiado el efecto del pH y se ha concluido que el proceso de complejación es prácticamente insensible al pH

ya que las fases cristalinas formadas son extremadamente estables en todo el rango de pH. Sin embargo, se han encontrado algunas diferencias microestructurales como el tamaño de cristal, área superficial e influencia en el proceso de sinterización en algunos materiales [81,89].

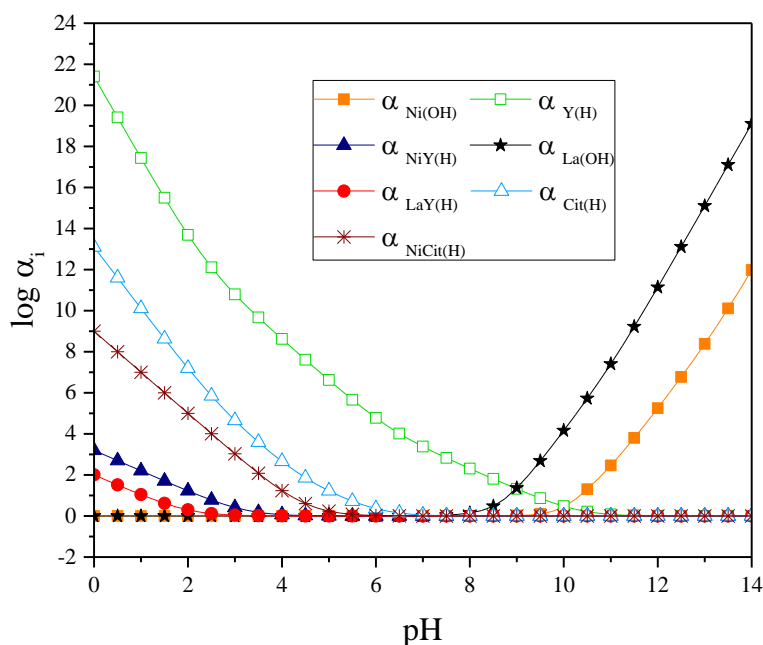


Figura 3.1. 2. Logaritmo de los coeficientes de las diferentes reacciones parásitas en función del pH.

Adicionalmente, la Figura 3.1.3 muestra el logaritmo de la constante de estabilidad condicional de cada complejo metálico, en dónde se observa que en el rango de pH neutro-básico los complejos alcanzan los valores más altos de la constante de estabilidad, lo que implica una alta estabilidad de los diferentes complejos.

Basado en lo anterior, el pH de la disolución se ajustó en un valor de 7, pero cuando esto se realizaba, en la disolución se observaba la formación de un precipitado, atribuido a un complejo metal-citrato [79]. La reacción entre el ácido cítrico y níquel es más favorecida que las otras reacciones de complejación en un gran intervalo de pH hasta que el pH se vuelve básico, por lo que una vez que el pH se incrementó a valores de 9-10 el Ni se estaría complejando con EDTA de manera preferente sobre el ácido cítrico por lo que el precipitado ya no se observó debido a la poca o nula formación del complejo citrato-Ni.

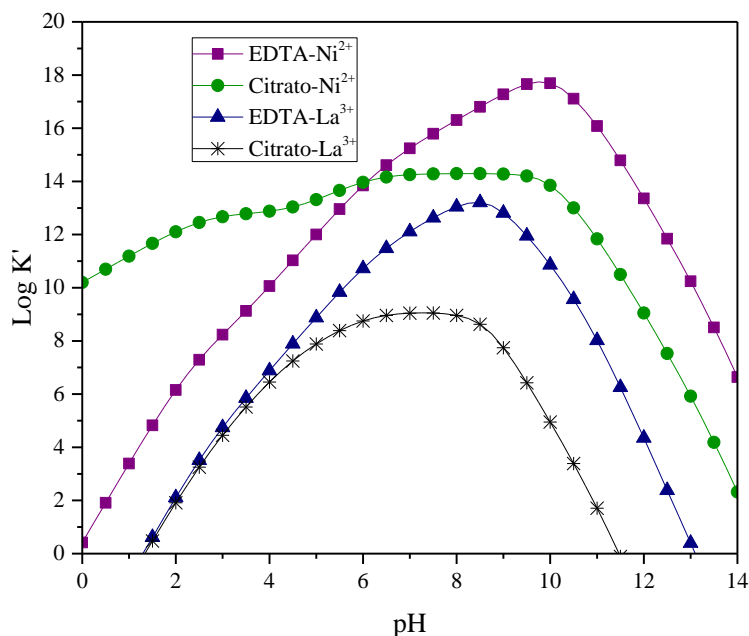


Figura 3.1. 3. Constantes de estabilidad condicional de los complejos metálicos en función del pH.

Sin embargo, cuando se lleva a cabo la evaporación del disolvente el pH de la disolución disminuye a 7 por lo que se observa nuevamente la precipitación del citrato de níquel. También se observó que cuando la disolución es ácida no hay precipitación de ninguna especie, se encontró que hasta pH de 2 la disolución es totalmente homogénea, esto se asocia a que una pequeña cantidad de ácido cítrico estaría parcialmente hidrolizada y los complejos formados son alcanzados a solubilizarse en la disolución. Por lo que se utilizó este valor como pH de trabajo, ya que esto asegura una distribución homogénea de los cationes en la matriz de los complejos metálicos. Después de la evaporación del disolvente, ocurre la formación de un gel, éste combustiona dentro del medio de reacción para formar el polvo precursor, el cual se lleva a un proceso de calcinación final a diferentes temperaturas de 600, 700 y 800 °C, los polvos resultantes de este proceso fueron etiquetados de acuerdo con la temperatura de calcinación como LNO-600, LNO-700 y LNO-80, respectivamente.

Después del proceso de síntesis las muestras calcinadas a diferentes temperaturas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas. De manera inicial, las muestras fueron analizadas mediante DRX. Los resultados se muestran en la Figura 3.1.4. En todos los difractogramas obtenidos, las reflexiones observadas ajustan a la ficha 01-088-0633 que corresponde a la estructura cristalina ortorrómbica de LaNiO_3 [66].

Las reflexiones correspondientes a LaNiO_3 se observan desde los $600\text{ }^\circ\text{C}$ y conforme aumenta la temperatura de calcinación los picos son más definidos y delgados, esto indica un aumento en el tamaño del cristalito de la fase en función de la temperatura, como podría esperarse. Además, no se observa la formación de alguna fase secundaria, al menos hasta donde el límite de detección del equipo lo permite, por lo que este método de síntesis resulta efectivo para obtener la fase deseada. Estos resultados confirman la formación de LaNiO_3 a temperaturas de $600\text{ }^\circ\text{C}$ mediante el método de complejos EDTA-citrato, aunque este método se ha utilizado para obtener óxidos metálicos no había sido utilizado para obtener el niquelato de lantano.

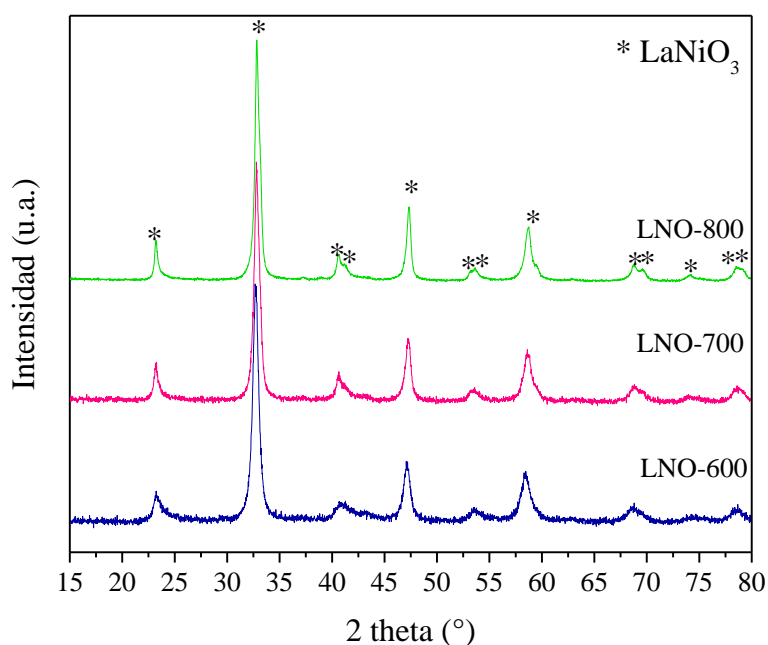


Figura 3.1. 4. Difractogramas de las muestras de LaNiO_3 calcinadas a diferentes temperaturas.

Para complementar la caracterización estructural, las diferentes muestras de LaNiO_3 , así como el polvo precursor, fueron caracterizados mediante un análisis simultáneo de termogravimetría (TG) y diferencial térmico (DT) y análisis de espectroscopía infrarroja. La Figura 3.1.5 muestra los resultados de los análisis TG y DT del polvo precursor. De manera inicial, estas curvas muestran el proceso de deshidratación que ocurre a $85\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente la descomposición de todos los nitratos y compuestos orgánicos restantes a 420 y $585\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Con base en estos resultados, se estableció $600\text{ }^\circ\text{C}$ como la temperatura más baja utilizada para la calcinación de LaNiO_3 .

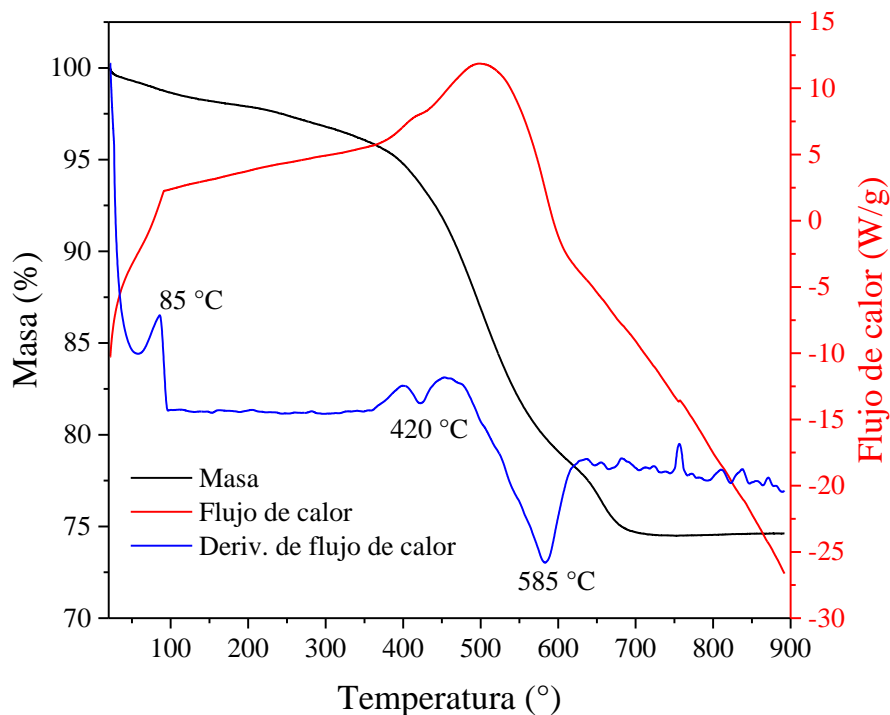


Figura 3.1. 5. Análisis dinámicos termogravimétricos y diferencial térmico del polvo precursor en atmósfera de N_2 .

Complementariamente, los espectros FTIR se muestran en la Figura 3.1.6, las bandas de vibración observadas entre 1500 y 1400 cm^{-1} así como la banda menos intensa a 840 cm^{-1} indican la presencia de nitratos coordinados. Estas señales desaparecen después del proceso de calcinación, esto debido a que el precursor se descompone para dar lugar a la fase deseada [70]. Asimismo, las bandas de 1700 y 1540 cm^{-1} están asociadas a la vibración del enlace $C=O$, mientras que las bandas de vibración de 1200 y 890 cm^{-1} se refieren a los enlaces $C-O$ y $C-O-H$, respectivamente [64,90], estos enlaces proviene de los precursores complejantes (EDTA y ácido cítrico). Las intensidades de las bandas disminuyen hasta que algunas de ellas desaparecen en la muestra calcinada a 800 °C , indicando la calcinación completa de los precursores. Sin embargo, las bandas a 1540 y 890 cm^{-1} se mantienen en todas las muestras, estas señales se pueden atribuir a la adsorción de H_2O y CO_2 de la atmósfera ya que en los análisis de TG (Figura 3.1.5) no se presentó ninguna pérdida de masa a temperaturas superiores a 700 °C [91,92].

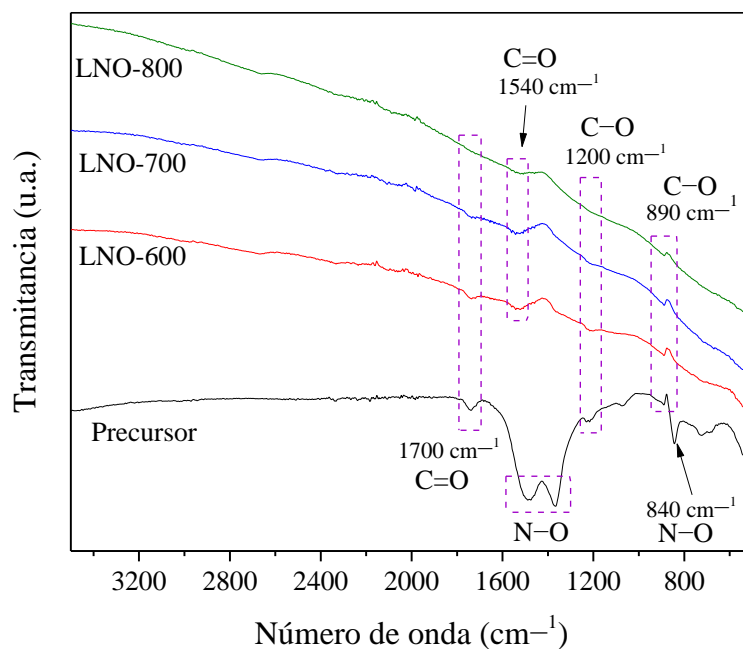


Figura 3.1.6. Espectros de FTIR de las muestras de LaNiO_3 calcinadas a diferentes temperaturas, así como el polvo precursor.

Adicionalmente, para terminar la caracterización estructural las muestras fueron analizadas mediante XPS, en la Figura 3.1.7 se muestran los espectros de XPS de La (3d), Ni (2p) y O (1s) de cada muestra analizada. Inicialmente, la señal de La (3d) (Figura 3.1.7A, B y C) se deconvolucionó en tres picos correspondientes a las señales La_2O_3 y $\text{La}(\text{OH})_3$ reportadas previamente (Tabla 3.1.2) [93]. Las señales observadas corresponden a enlaces de lantano en los sitios cristalinos de la perovskita [94].

Posteriormente, el análisis O (1s) de las muestras de LaNiO_3 se muestra en la Figura 3.1.7D, E y F, en donde para cada muestra, se observa un doblete que se deconvolucionó en tres picos. Las señales ubicadas en ~ 529 y 530 eV son asignadas al enlace de oxígeno con ambos cationes metálicos de la perovskita. Asimismo, la señal en ~ 532 eV corresponde a especies de oxígeno adsorbidas, como los hidroxilos, debido a las propiedades higroscópicas del lantano [64,94,95]. De hecho, este resultado concuerda bien con la señal de La (3d) asociada a $\text{La}(\text{OH})_3$ descrita anteriormente.

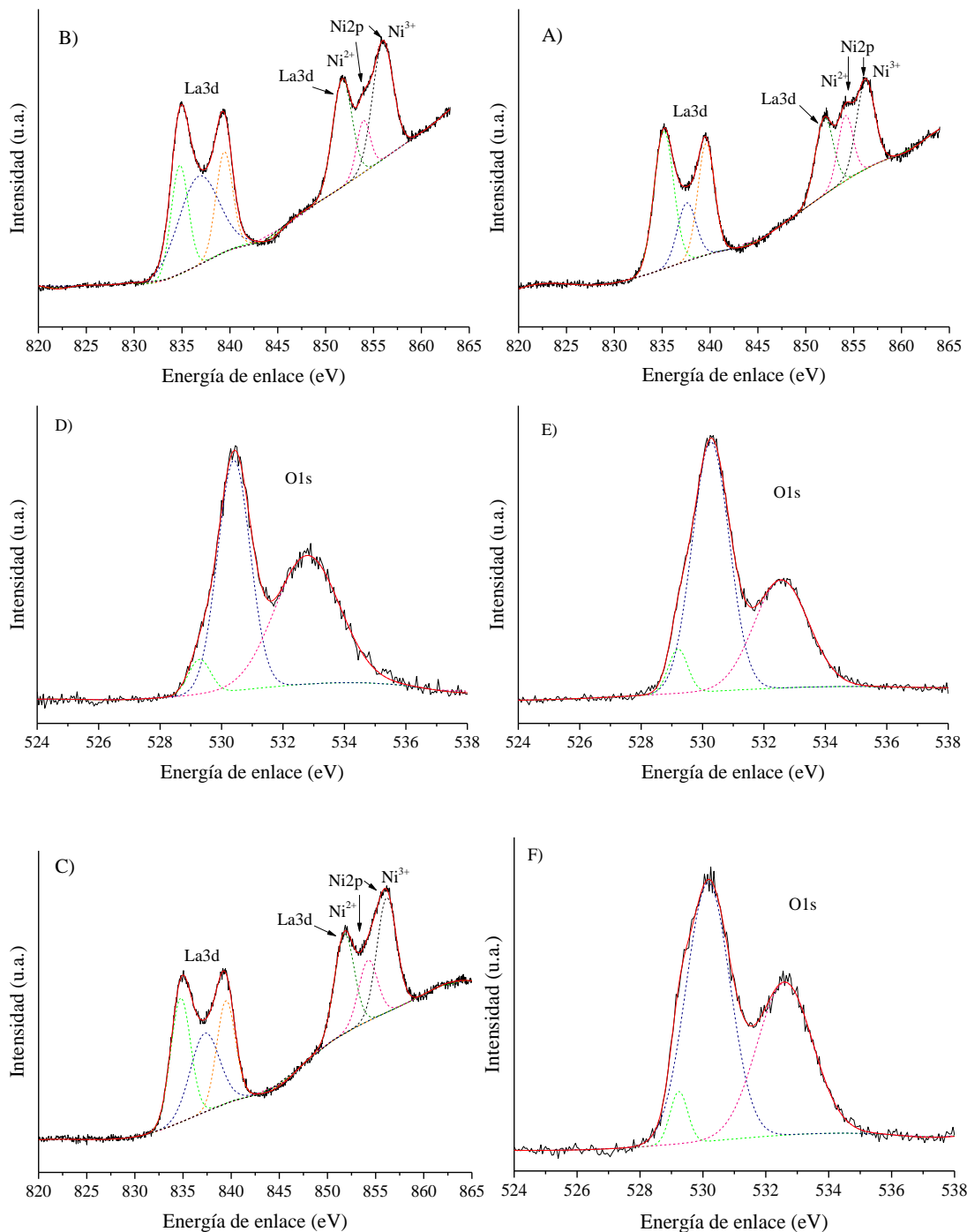
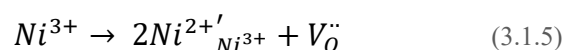


Figura 3.1. 7. Deconvolución de la señal XPS de La (3d) y Ni (2p) de LaNiO₃ calcinado a 600 (A), 700 (B) y 800 °C (C) y la deconvolución de la señal de O (1s) de LaNiO₃ calcinado a 600 (D), 700 (E) y 800 °C (F).

Por otro lado, el análisis de los resultados de Ni (2p) es más complejo debido al traslape de los picos de Ni (2p) y La (3d) (Figuras 3.1.7A, B y C). A pesar de esto, las señales fueron deconvolucionadas en tres picos. La primer señal en ~851 eV se atribuyó a La (3d) proveniente de las estructuras de La₂O₃ y de la perovskita, como se describió anteriormente.

Las otras dos señales corresponden a Ni (2p) y se atribuyen a especies de Ni²⁺ y Ni³⁺. Estas señales se han reportado para NiO (~854 eV) y Ni₂O₃ (~856 eV) [96], lo que sugiere que los cationes de Ni presentan un estado de oxidación mixto debido a que hay una reducción parcial de níquel (Ni³⁺ → Ni²⁺), ya que, durante el proceso de síntesis, la estequiometría del oxígeno puede verse afectada, provocando una deficiencia de oxígeno que da lugar a la formación de vacancias aniónicas de oxígeno (V_O^{••}) y por tanto iones Ni²⁺ para compensar la carga (reacción 3.1.5) [95,96].



En general, estos resultados indican que todas las muestras contienen una cierta proporción de Ni²⁺. Sin embargo, es imposible determinar con precisión la cantidad de cada especie de níquel debido a que el traslape de las señales puede enmascarar la medida de la energía de enlace y la intensidad del pico. A pesar de esto, se determinó el cociente Ni³⁺/Ni²⁺ obteniendo un valor de 0.6, 0.3 y 0.5 para LaNiO₃ calcinado a 600, 700 y 800 °C, respectivamente. Estos resultados no muestran alguna tendencia con la temperatura de calcinación, debido a la cantidad de níquel presente en cada composito es difícil cuantificar debido al traslape de las señales de Ni³⁺ y Ni²⁺.

Tabla 3.1.2 Resultados de ajuste de la energía de enlace (EE), área relativa (AR) de los espectros XPS para las muestras de LaNiO₃.

LaNiO ₃ 600 °C		LaNiO ₃ 700 °C		LaNiO ₃ 800 °C		Identificación del pico
EE (eV)	AR (%)	EE (eV)	AR (%)	EE (eV)	AR (%)	Especie
529.3	0.7	529.2	0.7	529.2	0.6	O ²⁻
530.4	6.6	530.3	7.1	530.2	7.5	O ²⁻
532.8	7.3	532.6	4.5	532.6	5.5	OH ⁻
835.2	24.1	834.8	13.3	834.8	17.8	La(OH) ₃
837.6	9.6	836.7	25.6	837.3	16.5	La ₂ O ₃
839.6	16.5	839.4	11.8	839.5	13.6	La(OH) ₃
851.9	12.3	851.7	14.9	851.7	14.1	La ₂ O ₃
854.1	8.7	853.9	5.0	854.2	8.2	NiO

856.2	14.3	855.9	17.2	856.1	16.1	Ni ₂ O ₃
-------	------	-------	------	-------	------	--------------------------------

Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis TG adicional bajo una atmósfera de O₂ para dilucidar la presencia de vacancias en las muestras de LaNiO₃ (Figura 3.1.8). Los termogramas muestran pérdidas de masa inferiores al 0.75 % para LNO-600 y LNO-700; y de 0.30 % para LNO-800 a T < 300 °C, atribuidas a procesos de deshidratación y deshidroxilación superficial. Posteriormente, los termogramas mostraron un proceso continuo de aumento de masa entre 350 y 900 °C, indicando la sorción de O₂ asociada a la presencia de vacancias aniónicas de oxígeno, donde la ganancia de masa es de 3.7, 3.0 y 0.5 % para LNO-700, LNO-600 y LNO-800, respectivamente. Estos resultados indican que las muestras de LaNiO₃ obtenidas a temperaturas de calcinación más bajas presentan mayores cantidades de vacantes de oxígeno. La caracterización estructural de las muestras de LaNiO₃ muestran que la fase cristalina correspondiente a la fase tipo perovskita puede ser obtenida desde 600 °C, una temperatura muy baja de síntesis, derivado de esto, se observó una deficiencia de iones oxígeno lo que lleva a tener un estado de oxidación mixto de Ni³⁺ y Ni²⁺ que parece estar relacionado con la temperatura de calcinación, esto implica que se requiere una mayor energía para disminuir las vacancias de oxígeno en la estructura cristalina.

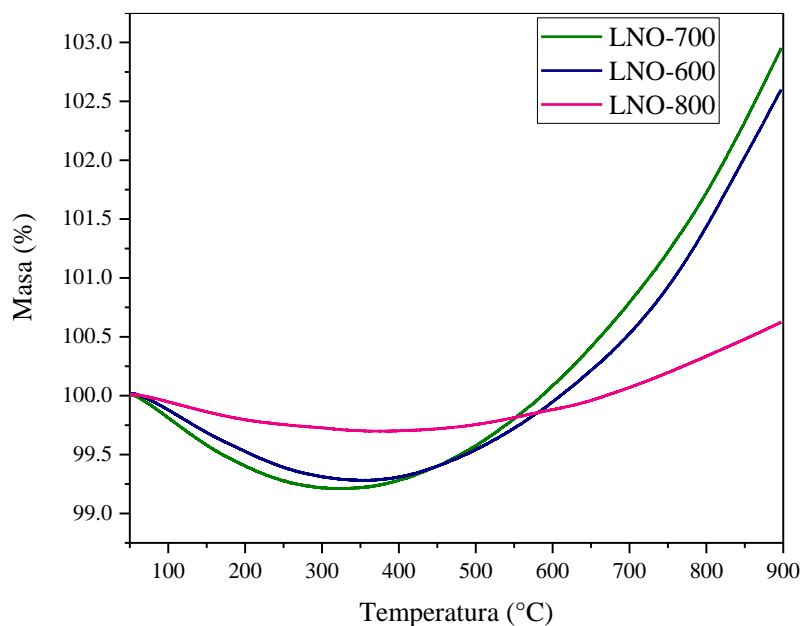


Figura 3.1. 8. Análisis termogravimétrico de las muestras de LaNiO₃ en una atmósfera de O₂.

Las características microestructurales de las muestras fueron estudiadas inicialmente por el análisis de adsorción-desorción de N_2 (Figura 3.1.9). De acuerdo con la clasificación IUPAC, estas muestras presentaron isothermas tipo II [97], asociado a materiales no porosos o macroporosos. Por otro lado, las histéresis observadas en las muestras son despreciables, por lo que no se puede asumir la presencia de mesoporos.

Después, las áreas superficiales específicas (A_{BET}) se determinaron empleando en modelo BET. Como era de esperar, los valores de A_{BET} disminuyeron en función de la temperatura de calcinación, de $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ para LNO-600 a $8.9 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra LNO-800 (ver Figura 3.1.9D). Lo anterior puede explicarse debido a la sinterización de partículas de $LaNiO_3$ promovida por efectos térmicos. Estos resultados son consistentes con el tratamiento térmico aplicado a las muestras.

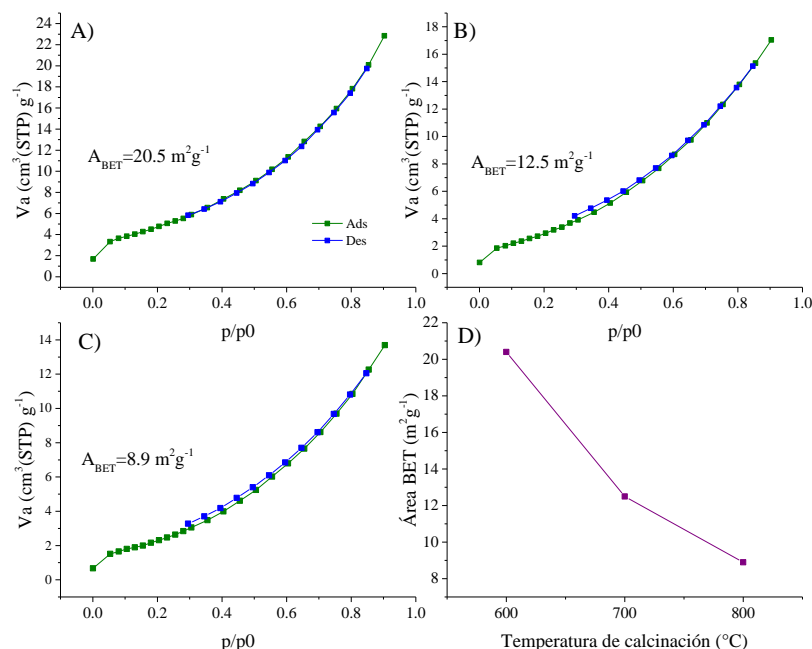


Figura 3.1.9. Isothermas de adsorción- desorción de N_2 de $LaNiO_3$ calcinado a 600 (A), 700 (B) y 800 $^{\circ}\text{C}$ (C) y la dependencia del área superficial con la temperatura (D).

La caracterización microestructural se complementó con microscopía electrónica de barrido, las micrografías de electrones secundarios se muestran en la Figura 3.1.10. La primera micrografía (Fig. 3.1.10A) corresponde a la muestra LNO-600, donde es posible observar una morfología superficial compuesta por partículas en forma de hojuelas de

diferentes tamaños menores $1\ \mu\text{m}$, las hojuelas se forman debido a la unión de las partículas poliédricas (Fig. 3.1.10B). Asimismo, la muestra LNO-700 presenta la misma textura superficial (Fig. 3.1.10C), pero estas hojuelas son de mayor tamaño que las obtenidas anteriormente, las cuales miden alrededor de $2\ \mu\text{m}$ o más. Adicionalmente, estas hojuelas presentan una gran cantidad de macroporos de alrededor de $100\ \text{nm}$ (Fig. 3.1.10D), los cuales pueden ser producidos como resultado del proceso de sinterización de las partículas.

La Figura 3.1.10E muestra la micrografía de la muestra LNO-800, en este caso la morfología cambia a un material más denso que contiene grandes macroporos de $\leq 100\ \text{nm}$ (Fig. 3.1.0F). Por supuesto, todos estos cambios superficiales están asociados al aumento de la temperatura de calcinación produciéndose un proceso de sinterización en las muestras, lo que provoca un aumento del tamaño de partícula y un posterior cambio en las texturas superficiales. Estas observaciones microscópicas concuerdan con el análisis de adsorción-desorción de N_2 , donde se obtuvo una disminución del área superficial específica en función de la temperatura de calcinación.

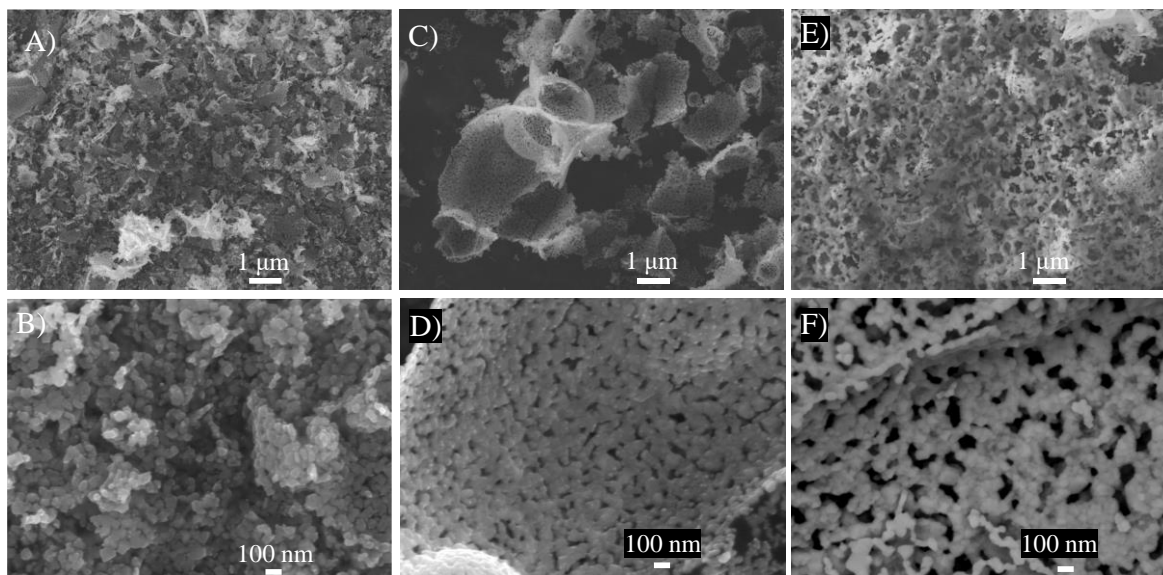


Figura 3.1. 10. Micrografías de electrones secundarios de las muestras de LaNiO_3 calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (A y B), $700\text{ }^\circ\text{C}$ (C y D) y $800\text{ }^\circ\text{C}$ (E y F).

Finalmente, las propiedades de basicidad química superficial de las muestras se estudiaron mediante la técnica de desorción a temperatura programada de CO (TPD-CO, por sus en inglés). Los perfiles de TPD-CO de cada muestra se muestran en la Figura 3.1.11.

Inicialmente, todas las muestras presentan un primer pico alrededor de los 420 °C, aunque la desorción de CO comienza a menor temperatura para la muestra LNO-600. Después, aparece una segunda señal de desorción entre 440 y 500 °C, donde la temperatura máxima de desorción se desplaza a temperaturas más altas de manera inversa a la temperatura de calcinación de la muestra. Los valores de las temperaturas de desorción son los siguientes: 447, 455 y 472 °C para LaNiO₃ calcinado a 800, 700 y 600 °C, respectivamente. Además, se puede ver claramente que la desorción de CO aumenta con la disminución de la temperatura de calcinación, donde LaNiO₃ calcinado a 600 °C alcanzó el área de pico más alta de ambos sitios básicos, lo que sugiere que esta muestra exhibe la capacidad de adsorción de CO más alta.

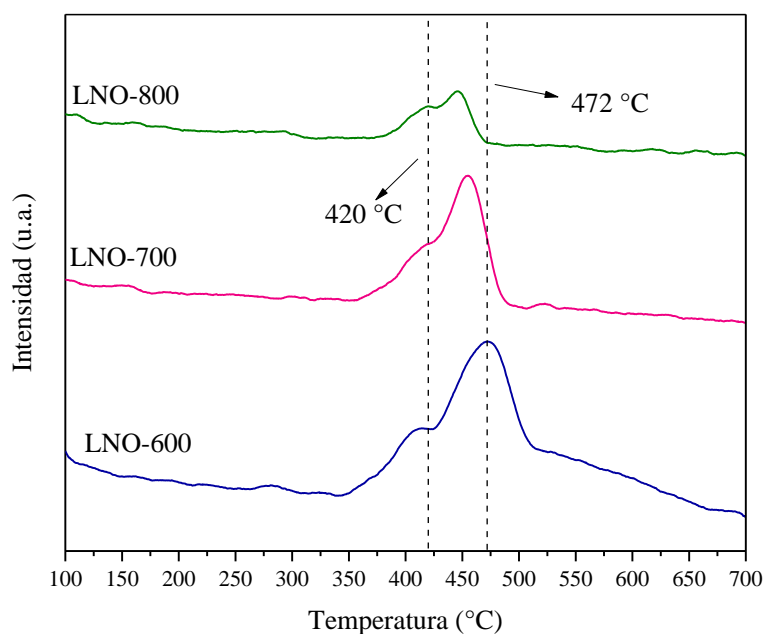


Figura 3.1. 11. Termogramas de TPD-CO de las muestras de LaNiO₃ calcinadas a diferentes temperaturas.

3.1.2 Evaluación catalítica de LaNiO₃

Después de la caracterización de las muestras de LaNiO₃, éstas fueron evaluadas como catalizadores en la reacción de oxidación de CO (reacción 3.1.6). Para analizar el desempeño catalítico en esta reacción, las muestras fueron evaluadas dinámicamente e isotérmicamente utilizando un reactor de flujo acoplado a un cromatógrafo de gases (ver sección experimental).



Inicialmente, se realizaron análisis dinámicos en los que se modificó la concentración de los gases de reacción de un 5 a 3 %, el CO y O₂ se añadieron en cantidades iguales. Además, se realizó un experimento sin oxígeno con el 5% de CO y un experimento con una concentración 5% de ambos gases sin catalizador, los resultados correspondientes se muestran en la Figura 3.1.12. Los catalizadores LNO-600 y LNO-700 muestran conversiones similares en sus evaluaciones dinámicas, independientemente de las concentraciones de oxígeno y CO. LNO-600 presentó el 10 % de conversión de CO (T₁₀) entre 179 y 155 °C cuando las concentraciones de CO fueron de 3 y 5 %, respectivamente (Fig. 3.1.12A). Además, la conversión total de CO se alcanzó a 252 °C para el 5 % y a 289 °C para el 4 y el 3 %, lo que indica una conversión de CO rápida a temperaturas relativamente bajas. En la muestra LNO-700, el perfil de conversión de CO se desplazó ligeramente a temperaturas más altas en comparación con la muestra anterior por lo que la T₁₀ se alcanza en 161 °C, pero no se detectaron otras diferencias (Fig. 3.1.12B). En ambas muestras, la máxima conversión se obtuvo cuando la concentración de CO fue del 5 %, alcanzándose la conversión completa de CO alrededor de los 252 °C; después de esta temperatura, la conversión total se mantuvo hasta 900 °C.

Por otro lado, la muestra LNO-800 mostró un comportamiento catalítico diferente al de las muestras anteriores. Inicialmente, este catalizador cambió su actividad catalítica hacia temperaturas más altas (alrededor de 100 °C) independientemente de la concentración de CO, en este caso la T₁₀ se alcanza en 231 °C (Fig. 3.1.12C), al compararlo con las muestras anteriores (Fig. 3.1.12D) se observa el desplazamiento del perfil catalítico hacia temperaturas más elevadas para esta muestra cuando se utiliza un 5 % en la concentración de los gases. Este importante cambio de actividad debe estar asociado a las variaciones microestructurales observadas en las muestras en función de la temperatura de calcinación. El área superficial, la morfología y los sitios activos de sorción de CO (resultados de TPD-CO) tendieron a reducirse cuando el LaNiO₃ se calcinó a temperaturas más altas, lo que provocó un cambio en la actividad de oxidación del CO. Por ejemplo, es importante señalar que el uso de 5 % de CO en la mezcla de reacción disminuyó la conversión de CO a bajas temperaturas (T ≤ 220 °C) para LNO-800 (Fig. 3.1.12C), a diferencia de las otras dos muestras, en las que se

favorece la conversión de CO. Lo anterior sugiere que los sitios activos se saturan a altas concentraciones de la mezcla de gases en la muestra LNO-800.

Los valores de T_{10} variaron en función de la temperatura de calcinación de LaNiO_3 : 155, 161 y 231 °C para muestras tratadas térmicamente a 600, 700 y 800 °C, respectivamente. Este comportamiento está asociado a las características microestructurales intrínsecas de estos materiales, como ya se mencionó. Además, de acuerdo con los análisis de XPS, TG y TPD, la cantidad de cationes Ni^{2+} , las vacancias de oxígeno y los sitios de adsorción de CO son más favorables para las muestras calcinadas a temperaturas más bajas.

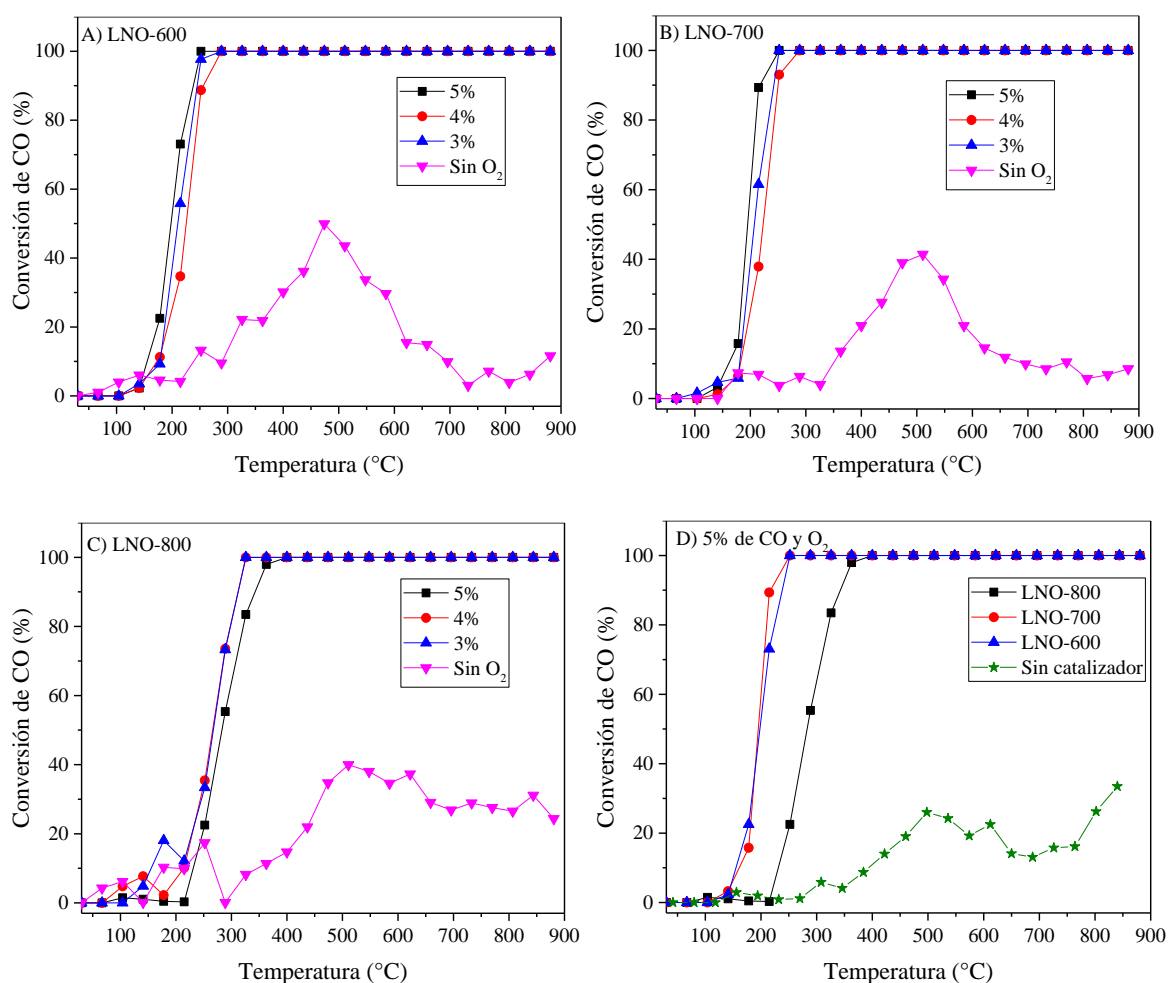


Figura 3.1. 12. Conversión de CO para muestras de LaNiO_3 calcinadas a 600 (A), 700 (B) y 800 °C (C), utilizando diferentes concentraciones de CO y O_2 . Adicionalmente, se incluye una comparación directa del análisis dinámico de las tres muestras utilizando 5 % de CO y O_2 .

Con base en el comportamiento de los análisis dinámicos, se realizaron diferentes experimentos isotérmicos entre 200 y 550 °C. Las Figuras 3.1.13A y B muestran los experimentos correspondientes de LNO-600 y LNO-700, respectivamente. En el caso del LNO-600, la isoterma obtenida a 200 °C muestra una conversión inicial de CO del 25 %, y luego decrece hasta aproximadamente un 15 % de conversión, manteniéndose relativamente constante a lo largo del tiempo. Para la muestra LNO-700, el experimento realizado a esta temperatura (200 °C) muestra una conversión inicial de CO del 90 %, que disminuye al 30 % después de 40 min de reacción. Después, la conversión de CO permanece relativamente constante durante el tiempo de análisis restante. Finalmente, el experimento correspondiente (200 °C) de LNO-800 presentó la peor conversión de CO (~10 %) durante todo el experimento. Estos experimentos isotérmicos presentaron una diferencia importante en la conversión de CO durante los primeros minutos (especialmente los calcinados a 600 y 700 °C).

Por otro lado, para las muestras LNO-600 y LNO-700, las isotermas entre 300 y 550 °C presentan una conversión de CO del 100 %, que se mantiene durante todo el tiempo de análisis, en estas temperaturas de análisis, el proceso de reacción fue altamente eficiente en ambas muestras. Sin embargo, las isotermas realizadas a 300 y 350 °C para LNO-800 no mostraron comportamientos estables, ya que disminuye la conversión de CO en función del tiempo. Por ejemplo, la isoterma realizada a 350 °C comenzó con una conversión de CO de alrededor del 95 % luego disminuyó al 80 % después de 3 h.

Sin embargo, los experimentos realizados a 400 °C y a temperaturas superiores presentaron conversión total durante todo el tiempo de análisis. Esta variación en la conversión de CO a bajas temperaturas (300-350 °C) podría estar relacionada con diferencias en las propiedades microestructurales. Finalmente, para analizar la estabilidad catalítica y térmica de las muestras de LaNiO_3 , se realizaron análisis isotérmicos a 550 °C durante 24 horas (Fig. 3.1.13D). Estos experimentos isotérmicos mostraron una conversión total de CO durante todo el tiempo de análisis, evidenciando una gran estabilidad de los materiales.

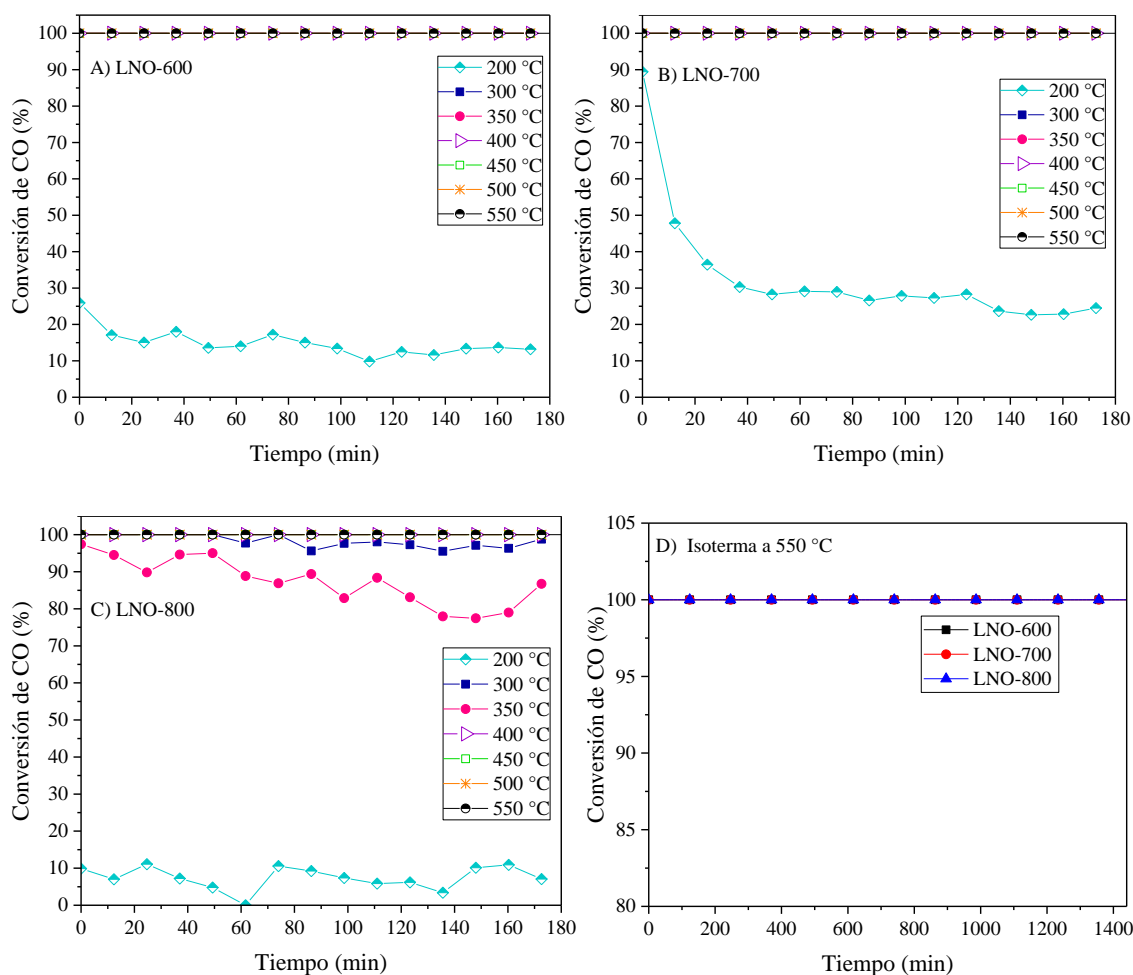


Figura 3.1. 13. Análisis isotérmicos de las muestras de LaNiO₃ calcinadas a 600 (A), 700 (B) y 800 °C (C) y resultados de la isoterma a 550 °C durante 24 horas de todas las muestras de LaNiO₃ (D).

De acuerdo con los resultados catalíticos, se puede establecer que el proceso de oxidación del CO utilizando LaNiO₃ como catalizador depende de las propiedades microestructurales de los catalizadores, como se esperaba. Pero, también de la presencia de cationes Ni²⁺ en la superficie del material, como la que se mencionó, la reducción parcial de níquel (Ni³⁺ → Ni²⁺) lleva a la formación de vacancias aniónicas de oxígeno (reacción 3.1.5), estos sitios pueden favorecer la adsorción de oxígeno y la posterior disociación, dando como resultado especies reactivas de oxígeno que podrían oxidar las moléculas de CO, siguiendo el modelo del mecanismo de reacción de Mars-van Krevelen.

Después de los experimentos isotérmicos de oxidación de CO, se caracterizaron todos los productos de los análisis isotérmicos con la finalidad de identificar cualquier posible modificación en la estructura cristalina y/o la formación de fases secundarias, debido al

proceso catalítico y de quimisorción de gases. La Figura 3.1.14 muestra los difractogramas de los catalizadores de LaNiO_3 después de cada experimento isotérmico. A partir de este proceso de caracterización, se puede observar que no hubo cambios estructurales evidentes ni la formación de otras fases cristalinas debido al proceso de oxidación del CO, ya que sólo se observan las reflexiones correspondientes a la fase de niquelato de lantano, lo que confirma la alta estabilidad térmica y química del LaNiO_3 en estas condiciones de reacción.

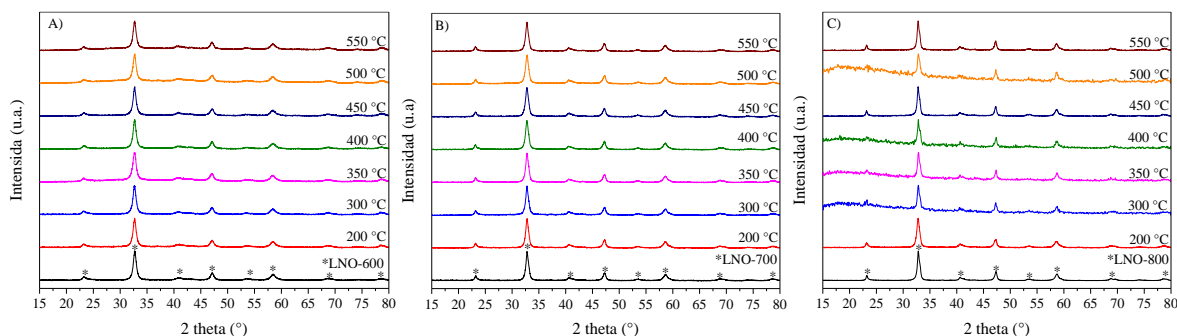


Figura 3.1. 14. Difractogramas de los productos isotérmicos de las muestras de LaNiO_3 calcinadas a 600 (A), 700 (B) y 800°C (C).

Para investigar más a fondo y complementar el análisis de la reacción de oxidación de CO de los catalizadores de LaNiO_3 , se llevaron a cabo análisis de espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja de reflectancia difusa in-situ (DRIFT, por sus siglas en inglés) los resultados se muestran en la Figura 3.1.15.

Inicialmente, para todas las muestras se presentan dos bandas de vibración en 2110 y 2170 cm^{-1} correspondientes al CO gaseoso. Sin embargo, tienden a desaparecer cuando aumenta la temperatura. Por otro lado, se observa la formación progresiva de CO_2 en función de la temperatura de acuerdo con las bandas de vibración observadas entre 2400 y 2250 cm^{-1} . Además, se identifica la presencia de carbonatos en todo el rango de temperatura mediante las bandas entre 1420 y 1360 cm^{-1} ; se atribuyen a la absorción superficial de CO_2 de la atmósfera y a una oxidación parcial de CO. Cabe señalar que no se observaron carbonatos en el análisis DRX, lo que implica que el proceso de carbonatación solo ocurre en la superficie y, por lo tanto, sólo se observa en los espectros DRIFT.

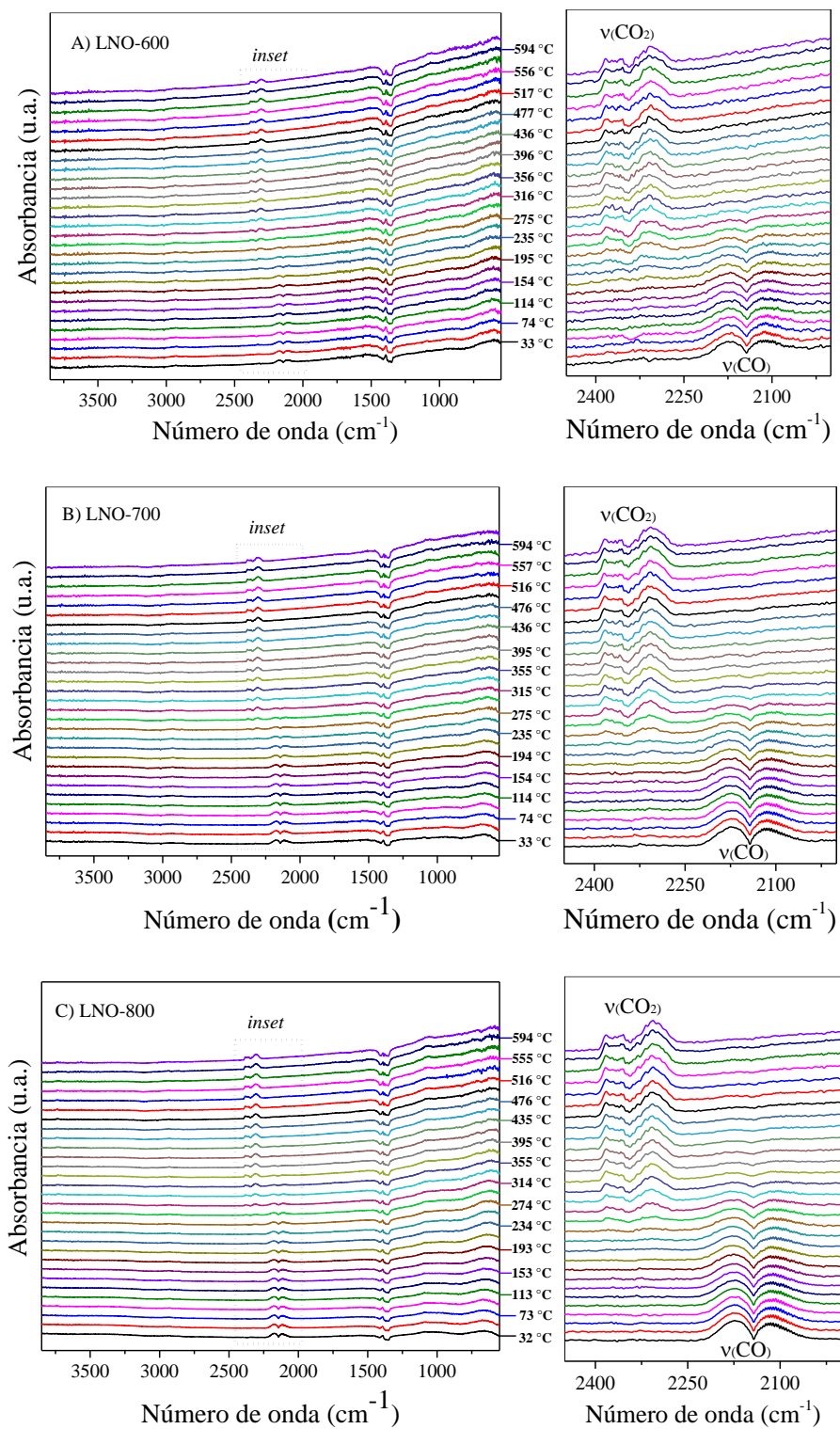


Figura 3.1. 15. Espectros DRIFTs obtenidos entre 30-600 °C en la reacción oxidación de CO utilizando los catalizadores de LaNiO_3 calcinados a 600 (A), 700 (B) y 800 °C (C) y la correspondiente amplificación de la región espectral (2475 y 2000 cm^{-1}).

Para una mejor comparación de las muestras, en la Figura 3.1.16 se grafican los espectros DRIFT de las diferentes muestras a tres temperaturas específicas. Inicialmente, a 194 °C (Fig. 3.1.16A), las únicas bandas de vibración observadas corresponden al CO y los carbonatos, coincidiendo con la interpretación espectral descrita anteriormente, esto es independiente de la muestra analizada; es decir, la oxidación de CO en la superficie no tiene lugar a esta temperatura. Además, la señal de carbonato se asocia únicamente a su formación en la superficie debido a la exposición de la muestra al medio ambiente. La presencia de esta especie adsorbida en la muestra LNO-800 puede estar bloqueando los sitios activos, reduciendo el proceso de oxidación de CO, de acuerdo con los resultados de los análisis dinámicos (Fig. 3.1.12).

Posteriormente, a 295 °C, la Figura 3.1.16B muestra la aparición de la banda de vibración del CO₂ y la disminución de la intensidad de la banda de vibración del CO. Esta característica es más evidente en la muestra LNO-600, donde las vibraciones de CO casi desaparecieron. Este resultado está asociado con una mayor actividad catalítica para esta muestra a esta temperatura específica y concuerda bien con los resultados catalíticos anteriores. Finalmente, en la Figura 3.1.16C, solo se observó la banda de vibración de CO₂, lo que indica la oxidación completa de CO en todas las muestras. Por otro lado, las bandas de vibración de carbonato permanecieron en todos los espectros, aunque parecen ser ligeramente más intensas en la muestra LNO-600, independientemente de la temperatura. Este resultado podría estar asociado con una mayor presencia de vacancias aniónicas, que pueden actuar como sitios activos de sorción de carbonato. Finalmente, es importante señalar que, aunque estos catalizadores adsorben una cierta cantidad de carbonatos, estas fases no fueron detectables por difracción de rayos X (ver Fig. 3.1.14), lo que sugiere que solo se produce una pequeña cantidad a nivel superficial. Algunos trabajos previos sugieren que el carbonato adsorbido actúa como un intermediario durante la reacción de oxidación de CO, donde el producto final (CO₂) se desorbe del carbonato superficial [92,98].

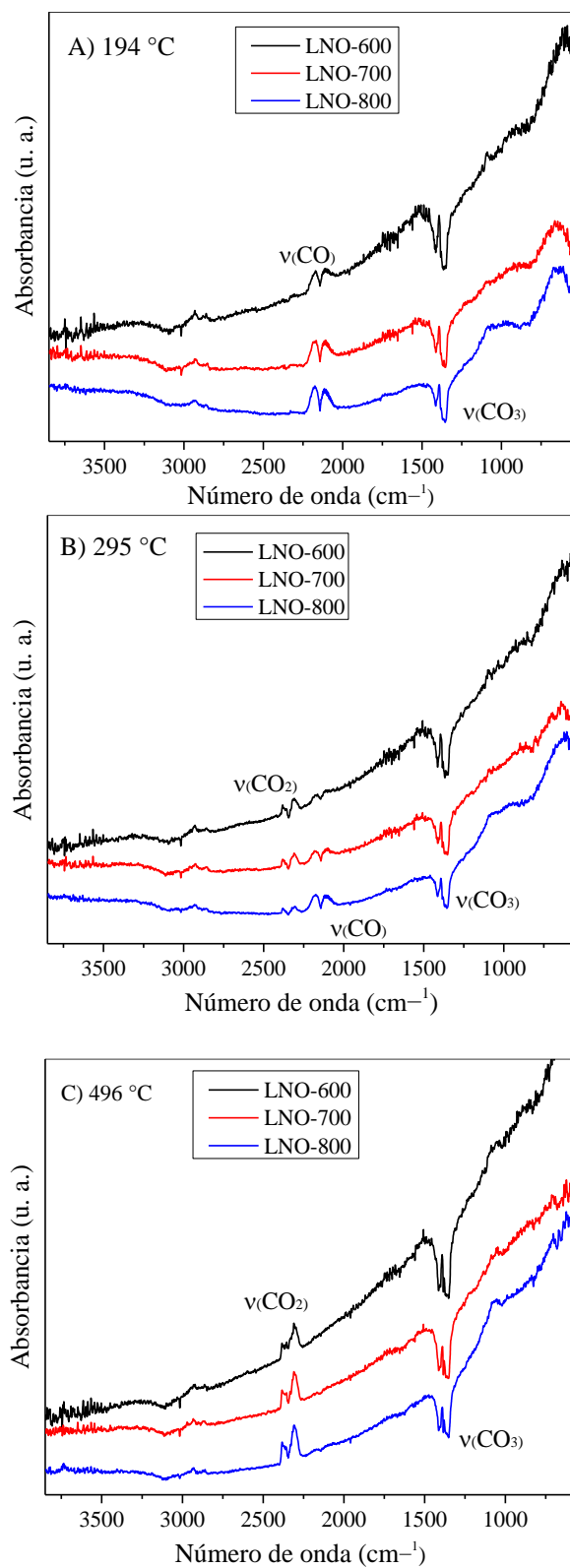


Figura 3.1. 16. Espectros DRIFTs obtenidos a 194 (A), 295 (B) y 496 °C (C), utilizando los diferentes catalizadores de LaNiO_3 durante el proceso de oxidación de CO .

Finalmente, al comparar estos resultados con los reportados en la literatura, especialmente con catalizadores que contienen Ni, se pueden establecer algunos puntos importantes. Por ejemplo, en un artículo reciente, se demostró que el NiO y el compuesto NiO-Co pueden oxidar completamente el CO a $T \leq 200$ °C en función del contenido de cobalto [99]. No obstante, fue necesaria la reducción de las muestras de óxidos antes del proceso catalítico de CO y las áreas superficiales específicas fueron cercanas a los 100 m²/g, debido a un proceso de síntesis solvotermal. En un trabajo diferente [100], se demostró que los nanoanillos de NiO presentan alta conversión de CO a temperaturas similares (150-270 °C) a las utilizadas en el presente trabajo usando LaNiO₃.

Adicionalmente, los presentes resultados se comparan con diferentes perovskitas de cobalto y lantano (LaCoO₃) y las correspondientes soluciones sólidas de las perovskitas que contienen Ni (LaCo_{1-x}Ni_xO₃), estos materiales poseen una composición química y estructura cristalina más cercanas a las analizadas en este proyecto [101,102]. Estos trabajos muestran que, utilizando LaCoO₃, se alcanzó una conversión de CO total entre 180 y 250 °C. Por otro lado, la adición de Ni a la perovskita mejoró la conversión catalítica de oxidación de CO cuando el níquel no se incorporó a la estructura cristalina de LaCoO₃. Por ejemplo, la composición de LaCo_{0.8}Ni_{0.2}O₃ desplazó la temperatura de conversión total de CO en aproximadamente 50–80 °C, mientras que la deposición de óxido de níquel sobre LaCoO₃ (Ni/LaCoO₃) alcanza la conversión total de CO a 170 °C. Con base en estos resultados comparativos, se puede afirmar que el LaNiO₃ puede convertirse en una opción interesante como catalizador para el proceso de oxidación de CO. Sin embargo, se debe remarcar el hecho de que sus condiciones de síntesis no son tan complejas como las síntesis de nanopartículas o el diseño de materiales microestructurados.

3.1.3. Conclusiones de la sección

Se realizó la síntesis de LaNiO₃ mediante el método de complejos de EDTA-citrato, y después de una completa caracterización estructural y microestructural, se realizó la evaluación catalítica del LaNiO₃ en el proceso de oxidación de CO.

Primero, se estableció que el uso de un valor de pH igual a 2 durante el proceso de síntesis asegura la homogeneidad de la disolución, produciendo una distribución uniforme de los cationes en la matriz polimérica. Después, el precursor de LaNiO₃ obtenido se calcinó

a diferentes temperaturas (600, 700 y 800 °C). La caracterización estructural mostró que todas las muestras presentaban la misma fase cristalina, aunque existen algunas diferencias en las propiedades microestructurales y superficiales, como el área superficial específica y la presencia de vacancias aniónicas, las cuales variaron en función de las temperaturas de calcinación.

Por supuesto, las diferencias microestructurales afectaron el desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO. Mientras que las muestras de LaNiO_3 calcinadas a 600 y 700 °C alcanzaron conversiones totales de CO a temperaturas iguales o inferiores a 240 °C, la muestra tratada térmicamente a 800 °C cambió su conversión total de CO a 340 °C. Los análisis DRIFTS y DRX de los catalizadores utilizados en la reacción de oxidación de CO demostraron que los materiales actúan como catalizadores de la oxidación del CO sin modificar la fase cristalina. Las muestras de LaNiO_3 obtenidas a las temperaturas de calcinación más bajas presentaron mejores propiedades catalíticas y estabilidad térmica. Por lo tanto, este material de perovskita podría considerarse como un nuevo posible catalizador para el proceso de oxidación de CO. Ya que, al ser comparado con otros materiales que contienen Ni utilizados en la misma reacción, se puede establecer que LaNiO_3 presenta características al menos comparables. Por lo que, podrá acoplarse a los procesos del reactor de membrana.

3.2 Compositos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}-y\text{LaNiO}_3$ como catalizadores en la reacción de reformado seco de metano.

3.2.1 Síntesis y caracterización

La síntesis de los compositos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}-y\text{LaNiO}_3$ donde “x” y “y” indican la proporción en masa de las fases fluorita y perovskita, respectivamente; se llevó a cabo mediante el método de complejos de EDTA-Citrato en “un paso”. Se sinterizaron tres composiciones diferentes de composito en los cuales se varió en masa la cantidad de la perovskita al 15, 20 y 25 % añadida a la fase de la fluorita, las muestras son etiquetadas de la siguiente manera CG85-LN15, CG80-LN20 y CG75-LN25, respectivamente. La proporción de las fases fue determinada de acuerdo con trabajos previos reportados en la literatura [31,82,103] en los que al trabajar estas proporciones se obtienen las composiciones más eficientes de permeación de CO_2 .

Posteriormente, los materiales sintetizados fueron analizados mediante DRX, los resultados se muestran en la Figura 3.2.1A. De manera inicial, se observa que todos los compositos presentan las mismas reflexiones, las cuales ajustan a la estructura cristalina tipo fluorita de la fase de óxido de cerio dopado. Asimismo, no se observaron reflexiones de la fase LaNiO_3 , lo que sugiere que la perovskita no se formó. Sin embargo, es importante considerar que los picos principales de reflexión de perovskita se superponen con las reflexiones de fluorita, y que la cantidad de perovskita es más baja que la de la fluorita, por lo que la intensidad de la señales podrían no ser lo suficientemente observable.

Adicionalmente, en la Figura 3.2.1B se muestran los difractogramas de las fases prístinas de los compositos y el composito CG75-LN25 (el de mayor proporción de LaNiO_3) con fines comparativos, en donde es posible observar con mayor claridad el posible traslape de las reflexiones de las fases prístinas, aunque el composito CG75-LN25 posee la mayor cantidad de perovskita no se observa ninguna reflexión asociada a esta fase, sólo las señales correspondientes a la fluorita.

Por otro lado, en el caso de la fase prístina de óxido de cerio dopado con gadolinio al 15 % (etiquetada como CGO15) fue identificada con la ficha 04-0593 mientras que LaNiO_3 se identificó con la estructura tipo perovskita indexada a la ficha 01-088-0633. Las fases

presentes fueron identificadas por medio del programa Match 3 mediante comparación con las tarjetas PDF (Powder Diffraction Files) contenidas en la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). En ese sentido, para identificar las fases presentes en los compositos se realizó un análisis adicional mediante refinamiento Rietveld de los difractogramas anteriores.

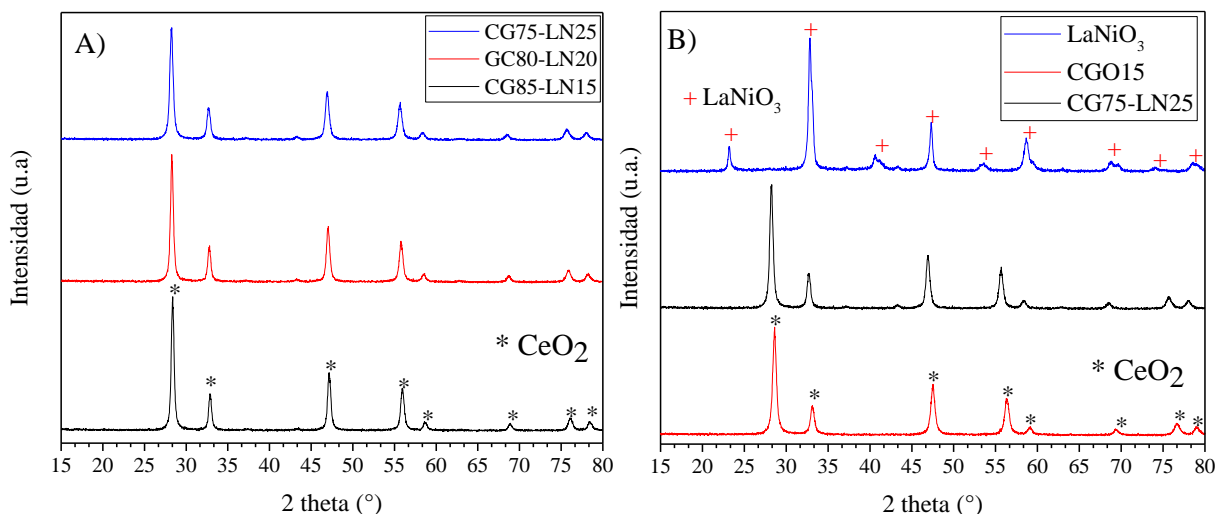


Figura 3.2.1. Difractogramas de los diferentes compositos (A) y difractogramas de las fases prístinas y el composito CG75-LN25 con fines comparativos (B).

La Figura 3.2.2 muestra los resultados de refinamiento de Rietveld de los diferentes compositos y la fase CG15, donde los datos experimentales de DRX se ajustaron utilizando un modelo cúbico. Los parámetros de ajuste obtenidos ($R_{WP} < 6\%$ y $\chi^2 \approx 1$) indican que los datos experimentales (asteriscos negros) fueron ajustados adecuadamente (línea roja).

De manera inicial, el difractograma de CG15 se indexó a la estructura de fluorita con un grupo espacial de Fm-3m, y el parámetro de red (a) calculado fue $a = 5.4267 \text{ \AA}$ (Figura 3.2.2A), mientras que los compositos (Fig. 3.2.2B, C y D) mostraron reflexiones de difracción de la estructura tipo fluorita del óxido de cerio dopado (ceria). Además, se encontraron otras reflexiones de Bragg indexadas a la fase cúbica de óxido de níquel (NiO) con grupo espacial Fm-3m. Adicionalmente, se determinaron los parámetros de red de ambas fases (Fig. 3.2.3) se observa que hay un aumento lineal en el parámetro de red de la ceria conforme se añade la fase perovskita al composito. Por el contrario, el parámetro de red de NiO se mantiene relativamente constante con un valor de $a \approx 4.18 \text{ \AA}$.

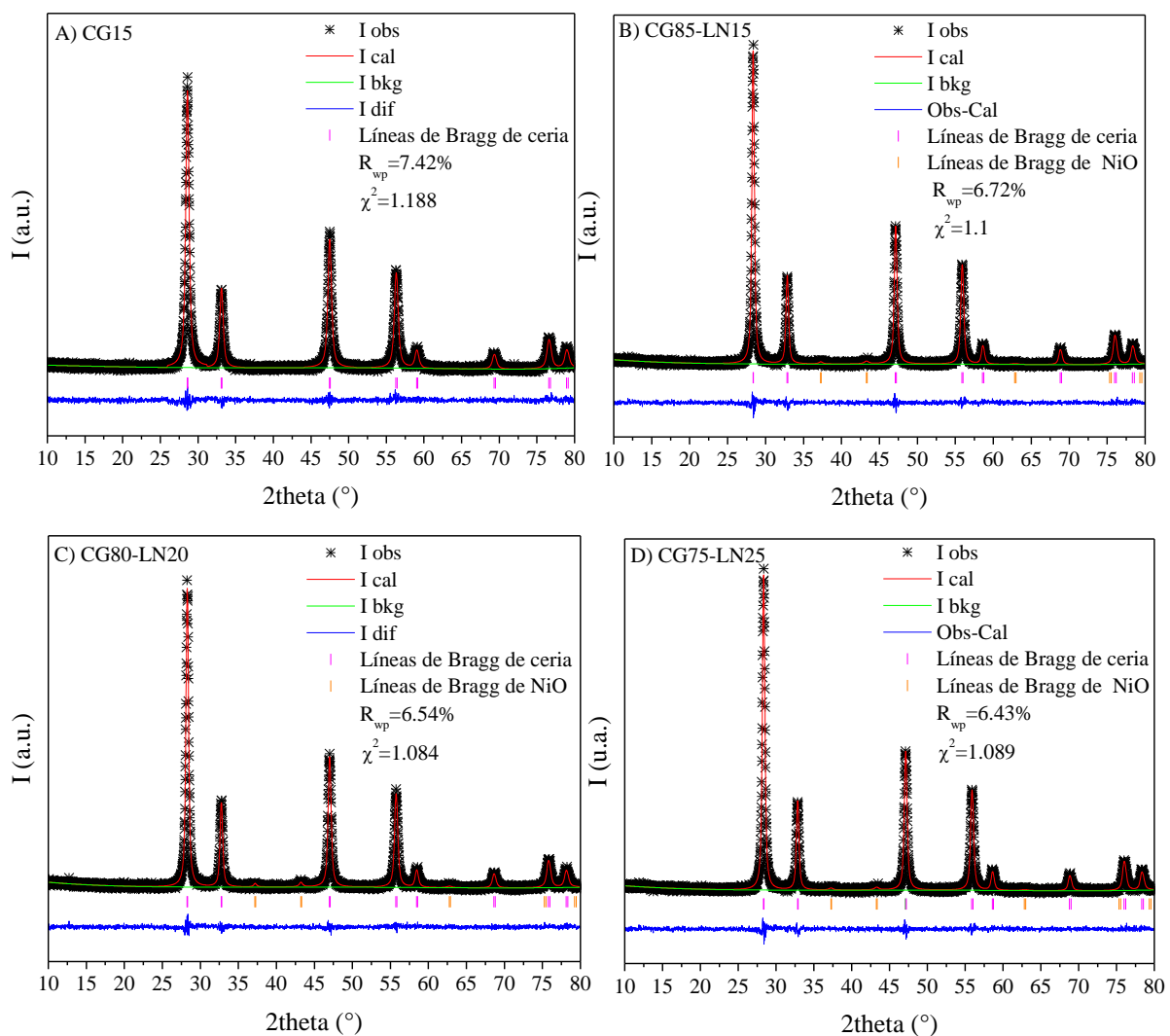


Figura 3.2.2. Resultados de refinamiento Rietveld de la muestra CG15 (A) y de los compositos CG85-LN25 (B), CG80-LN20 (C) y CG75-LN25 (D).

Estos resultados indican que no hubo formación de la perovskita LaNiO_3 y el lantano parece incorporarse en la estructura cristalina de CG15 llevándose a cabo un proceso de codopado de Gd y La en la ceria. De acuerdo con las variaciones de los parámetros de red determinadas, a medida que se añade perovskita hay un incremento en los parámetros de red de la fluorita esto debido a que el radio iónico de La^{3+} ($r = 1.16 \text{ \AA}$) es más grande que los radios de Gd^{3+} ($r = 1.05 \text{ \AA}$) y Ce^{4+} ($r = 0.97 \text{ \AA}$) [104], lo cuál está generando un aumento en el parámetro de red debido a su incorporación como dopante. Por otro lado, a medida que se llevaba a cabo el proceso de codopado durante el proceso de síntesis, los cationes de níquel

presentes en la matriz polimérica forman óxido de níquel como segunda fase que conforma el composito.

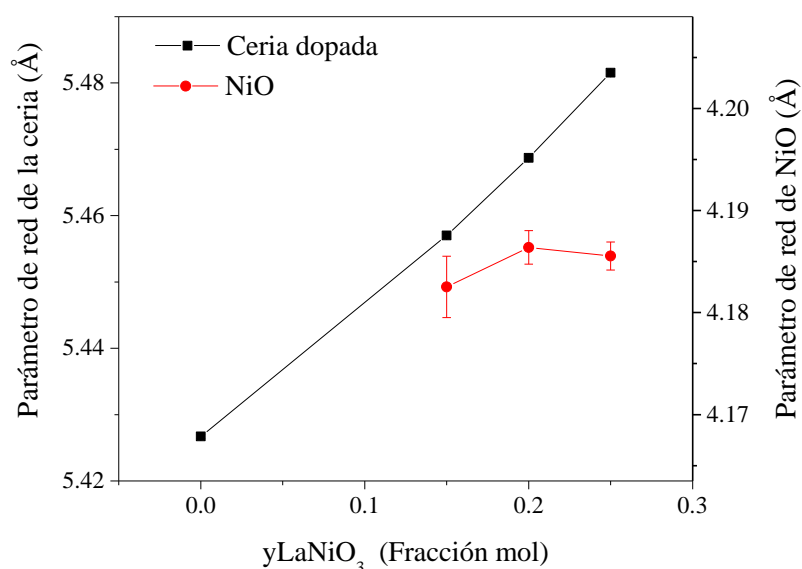


Figura 3.2.3. Parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld de las fases de ceria dopada y óxido de níquel.

La morfología y la estructura local de los compositos se determinaron mediante análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés). La Figura 3.2.4A, B y C muestra imágenes de TEM de baja magnificación en la que se pueden visualizar la morfología y las características microestructurales de los compositos; las muestras presentan partículas nanométricas sinterizadas con tamaños de ~20 nm, las cuales forman agregados policristalinos.

Adicionalmente, se adquirieron patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) de diversas áreas para determinar la estructura local de las muestras. En la Figura 3.2.4D, E y F se muestran los patrones de difracción de electrones de los compositos, en todos los casos se observan los anillos de difracción consistentes con una estructura cúbica centrada en las caras. Los radios medios medidos de los anillos se encuentran en la Tabla 3.2.1 donde además se comparan con las distancias interplanares (d) obtenidas mediante el refinamiento Rietveld, en todos los casos los valores de d son similares entre sí y corresponden a los planos de red de la estructura tipo fluorita.

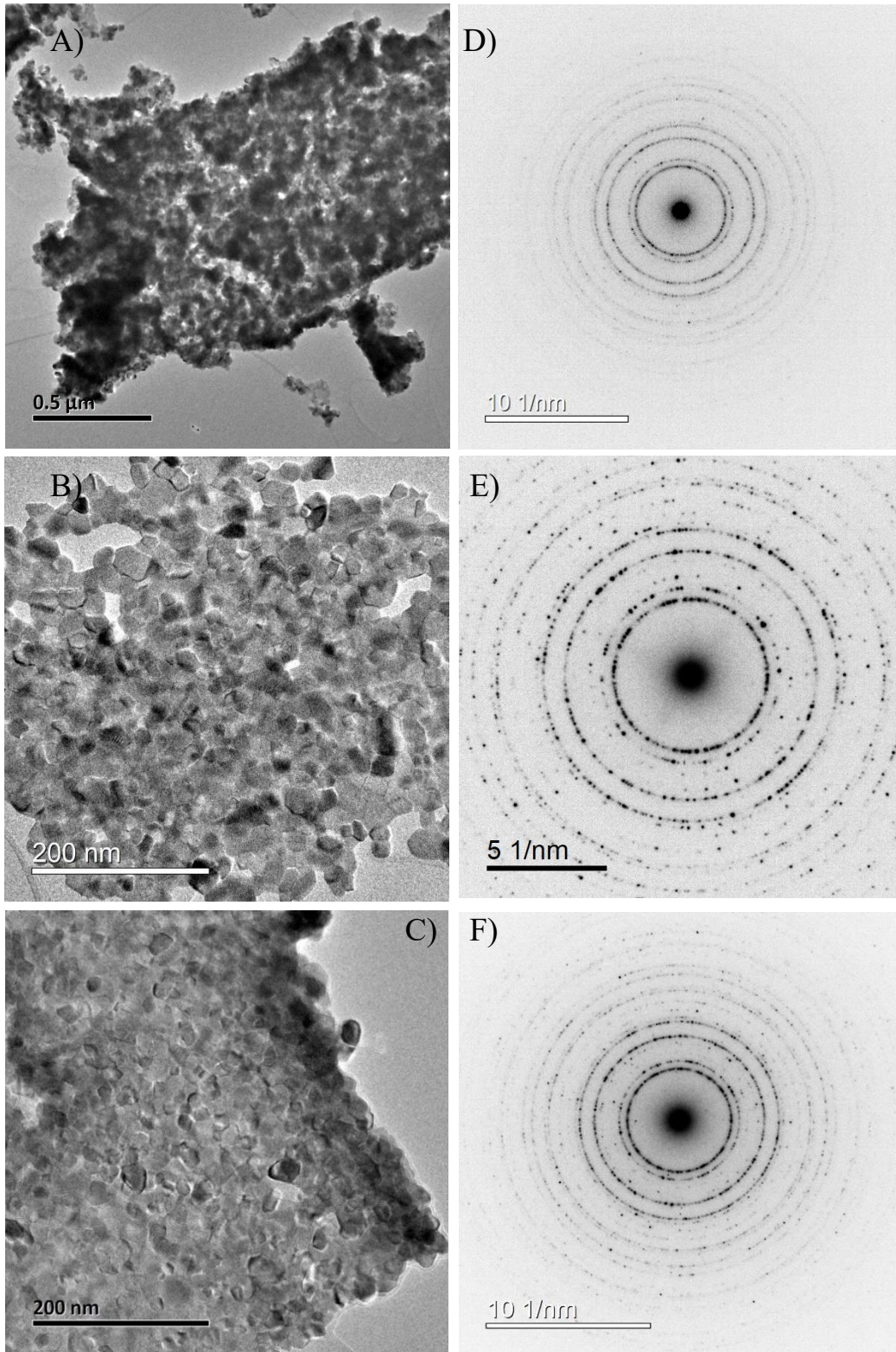


Figura 3.2.4. Micrografías de TEM de baja magnificación y patrones de SAED de campo claro de los composites CG85-LN15 (A y D), CG80-LN20 (B y E) y CG75-LN25 (C y F).

Tabla 3.2. 1. Distancias interplanares (d) de la ceria codopada obtenidas mediante DRX y SAED de HR-TEM de los diferentes compositos.

CG85-LN15		CG80-LN20		CG75-LN25		(h k l)
d de DRX (nm)	d de TEM (nm)	d de DRX (nm)	d de TEM (nm)	d de DRX (nm)	d de TEM (nm)	
0.314	0.318	0.313	0.313	0.314	0.316	(1 1 1)
0.272	0.275	0.271	0.270	0.272	0.273	(2 0 0)
0.192	0.195	0.192	0.192	0.192	0.193	(2 2 0)
0.164	0.166	0.163	0.163	0.164	0.165	(2 1 1)
0.157	0.159	0.156	0.156	0.157	0.156	(2 2 2)
0.136	0.138	0.136	0.136	0.136	0.137	(4 0 0)
0.125	0.126	0.124	0.125	0.125	0.126	(3 3 1)
0.122	0.123	0.121	0.121	0.122	0.122	(4 2 0)

Además de las principales reflexiones correspondientes a la fase fluorita, en todos los compositos se observaron algunas reflexiones adicionales, por lo que fueron determinadas las distancias interplanares de estas y comparadas con los resultados del refinamiento Rietvel, los resultados se muestran en la Tabla 3.2.2. Al igual que en la tabla anterior, las distancias interplanares determinadas de todos los compositos tienen valores similares, es decir la misma fase se encuentra en todos los compositos; los resultados de d coinciden con los planos de la estructura cúbica de NiO. Por lo que, estos análisis son consistentes con los resultados de DRX, es decir hay dos fases presentes en los compositos: una fase con una estructura tipo fluorita correspondiente a la ceria codopada con Gd y La y la fase de NiO.

Tabla 3.2.2. Distancias interplanares (d) de NiO obtenidas mediante DRX y SAED de HR-TEM de los diferentes compositos.

CG85-LN15		CG80-LN20		CG75-LN25		(h k l)
d de DRX (nm)	d de TEM (nm)	d de DRX (nm)	d de TEM (nm)	d de DRX (nm)	d de TEM (nm)	
0.241	0.244	0.241	0.242	0.241	0.241	(1 1 1)
0.208	---	0.208	0.208	0.208	0.209	(2 0 0)
0.147	0.149	0.147	0.147	0.147	0.148	(2 2 0)
0.126	---	0.126	---	0.126	---	(3 1 1)
0.120	---	0.120	---	0.120	---	(2 2 2)

Adicionalmente, se realizaron imágenes de microscopia electrónica de transmisión y barrido (STEM por sus siglas en inglés) de campo oscuro y campo claro de alta resolución y mapeos de EDS para confirmar y completar los análisis de la estructura local de los compositos.

En la Figura 3.2.5A se muestra el mapeo elemental de EDS del composito CG85-LN15 donde se observa una distribución uniforme de elementos Ce, Gd, La y O, lo que sugiere que estos elementos están contenidos en una sola fase, puntualmente, forman la fase de ceria dopada con Gd y La, como se discutió previamente. Por otro lado, la distribución de Ni se encuentra en algunos aglomerados específicos, en los que el contenido de los elementos Ce, La y Gd parece ser menor. De manera similar ocurre en los compositos CG80-LN20 (Fig. 3.2.6A) y CG75-LN25 (Fig. 3.2.7A), donde se observan que los elementos que conforman la ceria dopada están distribuidos de manera uniforme y el Ni aglomerado en algunas zonas específicas.

Asimismo, se adquirieron imágenes de alta resolución de campo claro y oscuro de las áreas específicas en donde el contenido de Ni es más alto según los resultados de los mapeos de EDS. Los resultados del composito CG85-LN15 se muestran en la Figura 3.2.5B, la micrografía de campo oscuro revela la presencia de granos de bajo contraste y otros más brillantes. En ese sentido, los granos de bajo contraste se asocian a zonas ricas en Ni, esto considerando la dependencia del número atómico (Z) con la tonalidad de la imagen: si Z es mayor las imágenes más brillantes; Ce, Gd y La poseen mayor masa atómica por lo que son las zonas más brillantes.

Por otro lado, los planos de la red (lattice fringes) de los diferentes granos fueron resueltos, los planos de los granos más brillantes fueron asignados a las distancias interplanares de 0.279 y 0.278 nm que corresponden al plano (2 0 0) de la estructura tipo fluorita (señalados en la Figura 3.2.5B). En el caso de los granos de bajo contraste, las distancias interplanares fueron de 0.241, 0.246 y 0.248 nm que corresponden al planos (1 1 1) de la fase cúbica de NiO.

En la Figura 3.2.6B se muestran los resultados de HR-TEM del composito CG80-LN20, de igual manera se observa la presencia de granos de bajo contraste superpuestos con los granos de mayor contraste que corresponden a las fases de NiO y ceria codopada, respectivamente. Esto se confirma con la resolución de los planos de la red, el grano de menor contraste que se encuentra en medio (marcado con una línea punteada verde) presenta un valor de d de 0.242 nm que corresponde al plano (1 1 1) de la estructura cúbica de NiO, las

distancias interplanares de los granos de mayor contraste presentan valores de 0.311 y 0.192 nm asignados a los planos (1 1 1) y (2 2 0) de la estructura tipo fluorita.

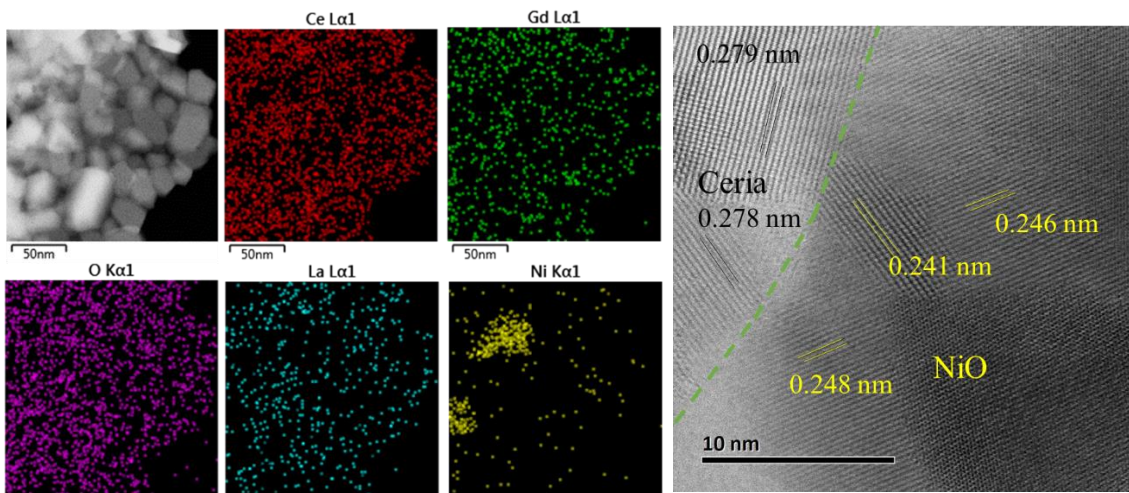


Figura 3.2.5. Mapeo de EDS donde se visualiza la distribución de Ce, Gd, La, Ni y O (A). Micrografía de campo oscuro de alta resolución que corresponde a zonas ricas en Ni en donde los planos de la red son asignados a las diferentes fases del compuesto CG85-LN15 (B).

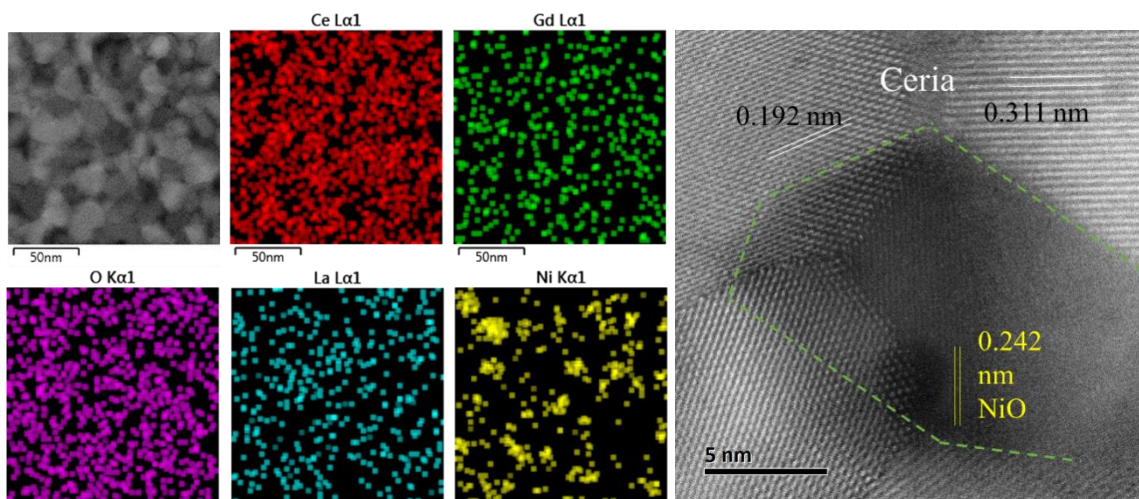


Figura 3.2.6 Mapeo de EDS donde se visualiza la distribución de Ce, Gd, La, Ni y O (A). Micrografía de campo oscuro de alta resolución que corresponde a zonas ricas en Ni en donde los planos de la red son asignados a las diferentes fases del compuesto CG80-LN20 (B).

De manera similar, la Figura 3.2.7B muestra la micrografía de campo claro de HR-TEM de las zonas ricas de Ni del compuesto CG75-LN25. Los resultados son consistentes con lo observado en los otros composites, donde es posible observar dos tipos de contraste en los granos. En este caso al ser una micrografía de campo claro la micrografía se vuelve más oscura, pero permite resolver de mejor manera los planos de red de menor contraste, en este último caso el valor de distancia interplanar determinado fue de 0.148 nm

correspondiente al plano (2 2 0) de la fase cúbica de NiO, las distancias interplanares de los granos vecinos más brillantes poseen valores de 0.192 y 0.151 nm que corresponden a los planos (2 2 0) y (2 2 2), respectivamente, de la estructura tipo fluorita.

Todos estos resultados confirman completamente que los compositos poseen dos fases, la primera corresponde a una estructura tipo fluorita de la ceria codopada con Gd y La y la otra fase presente en los compositos corresponde a la estructura cúbica de NiO, que se forma como consecuencia del proceso de codopado.

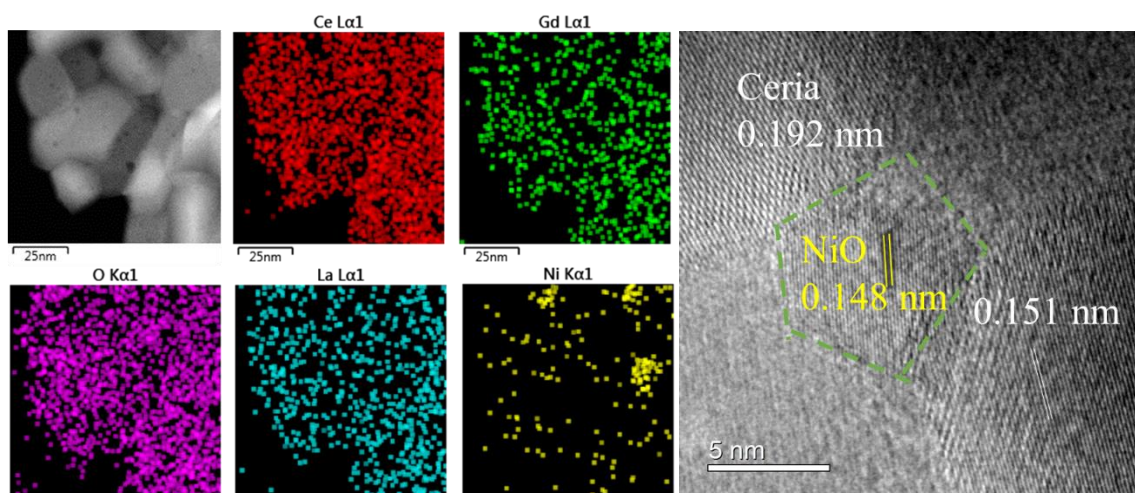


Figura 3.2.7. Mapeo de EDS donde se visualiza la distribución de Ce, Gd, La, Ni y O (A). Micrografía de campo claro de alta resolución que corresponde a zonas ricas en Ni en donde los planos de la red son asignados a las diferentes fases del composito CG75-LN25 (B).

Finalmente, para complementar la caracterización estructural los compositos fueron analizados mediante XPS. En la Figura 3.2.8 se muestran los espectros de XPS de Ce (3d) de los compositos, las señales correspondientes a Ce (3d) conforman un espectro de varios picos traslapados debido a la presencia de diferentes estados de oxidación de Ce. De acuerdo con reportes previos, al espectro Ce (3d) se le puede asignar dos conjuntos de espín-orbital correspondientes a las contribuciones $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ y se etiquetan como u y v, respectivamente. Los picos etiquetados como v, u, v'', u'', v''' y u''' corresponden al estado de oxidación de Ce^{4+} . Por otro lado, los picos v_0 , u_0 , v' y u' están asignados a Ce^{3+} [105,106]. En la Fig. 3.2.8A es posible observar que los espectros de los compositos presentan picos correspondientes a Ce^{4+} y Ce^{3+} , lo que implica que el cerio está presente en ambos estados de oxidación, esto debido a defectos intrínsecos de la ceria que de acuerdo con su entorno puede reducirse u oxidarse y formar vacancias de oxígeno. A fin de cuantificar la cantidad de Ce^{4+} y Ce^{3+} los

picos fueron deconvolucionados los resultados se muestran en las Figuras 3.2.8B, C y D. Sin embargo, debido al traslape de las señales es complicado asignarlas en su totalidad a un estado de oxidación en particular por lo que sólo se puede establecer la coexistencia de ambos estados de oxidación. Asimismo, no hay diferencias observables entre los compositos y las energías de enlace asignadas a los máximos de cada pico (Fig. 2.3.8A), por lo que estos resultados muestran que los compositos presentan una mezcla en el estado de oxidación de cerio (Ce^{4+} y Ce^{3+}).

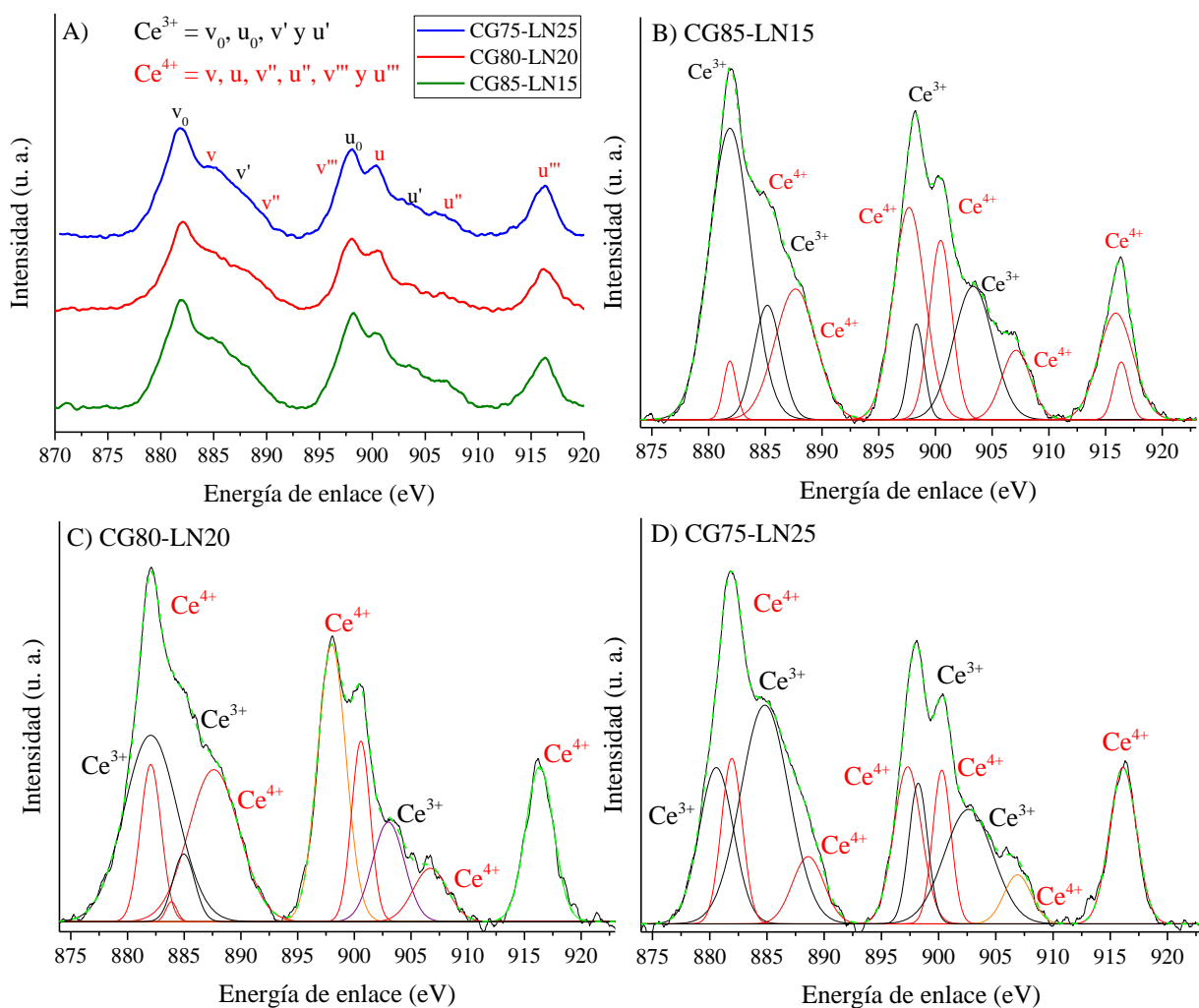


Figura 3.2.8. Resultados del análisis de XPS de Ce (3d) de los compositos (A) y la deconvolución de los espectros del composito CG85-LN15 (B), CG80-LN20 (C) y CG75-LN25 (D).

Posteriormente, en la Figura 3.2.9 se muestran los espectros de XPS de La (3d) y Ni (2p) de los compositos y de LaNiO_3 (con fines comparativos). Inicialmente, en todos los

casos, al espectro de La (3d) se le asignan dos conjuntos de espín-orbital correspondientes a las contribuciones $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ en ~ 850 eV y ~ 830 eV, respectivamente. En el caso de Ni (2p) las señales se traslapan con los picos de La ($3d_{3/2}$) en la región de ~ 850 eV, a fin de cuantificar la distribución de las especies, los espectros fueron deconvolucionados, los resultados de las energías de enlace asociadas a cada señal se encuentran en la Tabla 3.2.3.

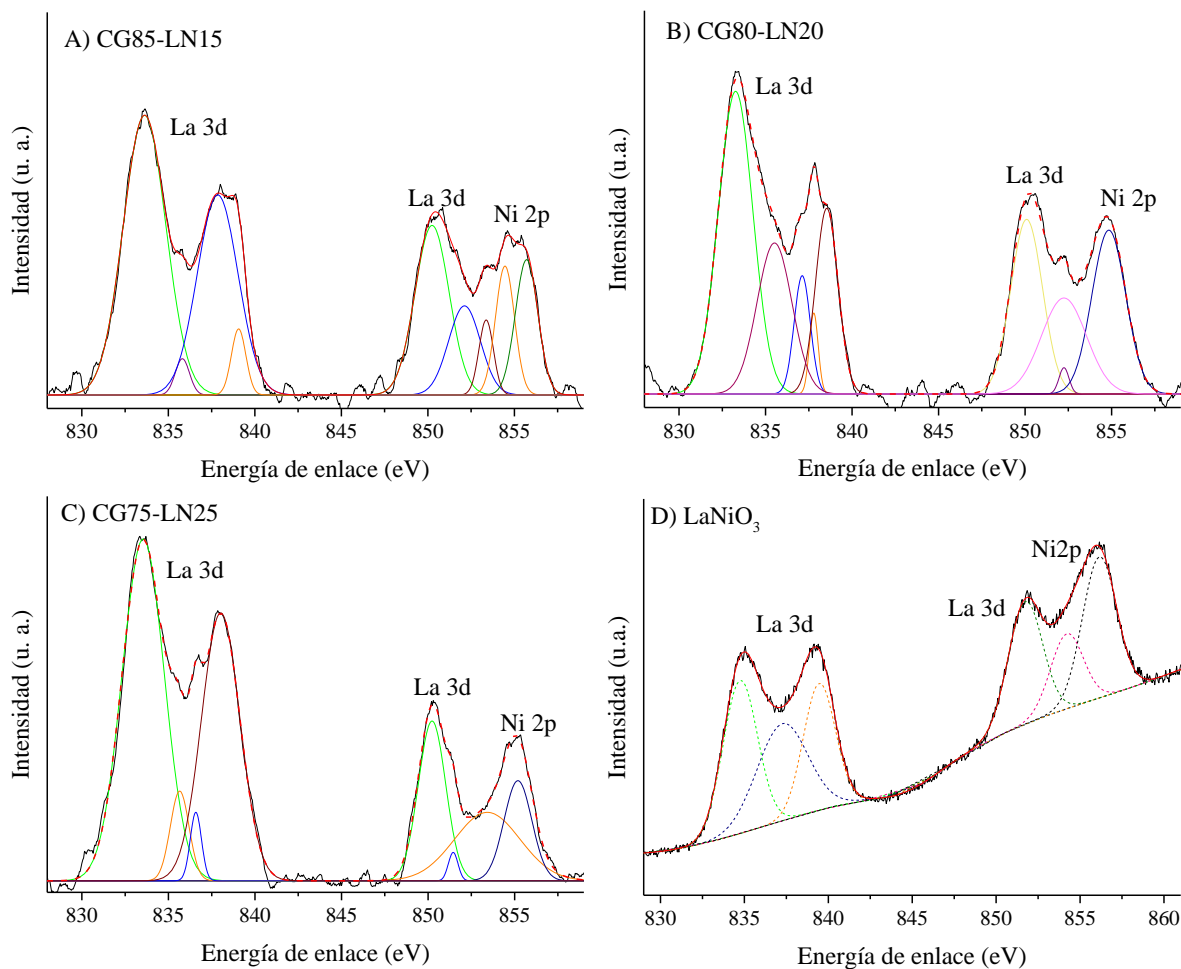


Figura 3.2. 9. Deconvolución de los espectros de XPS de La (3d) de los compositos y LaNiO_3 con fines comparativos.

De manera inicial, se determina que las señales de ~ 830 eV se asocian a especies de La coordinadas con hidroxilos y oxígeno, las primeras asociadas a hidratación superficial y las segundas con el enlace de La-O de la estructura fluorita. Por otro lado, en la región de ~ 850 eV existe el traslape entre Ni (2p) y La ($3d_{3/2}$), lo que complica la asignación de las especies. De acuerdo con lo discutido en la sección anterior, las señales de mayor energía de enlace pueden ser asociadas a Ni y las de menor energía a La. No obstante, en el caso de

LaNiO₃ se tiene un estado de oxidación mixto de Ni de Ni²⁺ y Ni³⁺ con energías de enlace en 854.2 y 856.1 eV, respectivamente. En el caso de los compositos, no se encontró ninguna energía de enlace que pudiera asociarse a Ni³⁺ sólo energías de enlace asociadas a Ni²⁺, incluso la forma del espectro cambió (comparando con LaNiO₃, ver fig. 3.2.9D) lo que indica que la composición química es diferente, en este caso las señales de Ni (2p) se deben a Ni²⁺, las cuales presentan una mayor contribución al espectro, esto es consistente con los análisis anteriores, ya que la presencia de Ni²⁺ se asocia a NiO, que como se discutió anteriormente, esta especie se forma como consecuencia del codopaje en la ceria. Adicionalmente, la abundancia relativa de las señales es distinta debido a los múltiples picos encontrados para cada composito, resultando difícil el hacer una comparación directa de los valores para cada energía de enlace. Sin embargo, al sumar todas las contribuciones de AR de La (3d) entre 830 y 852.2 eV se obtienen valores de 82.1, 85.5 y 81.5 % para CG85-LN15, CG80-LN20 y CG75-LN25, respectivamente. Asimismo, al sumar el AR correspondiente a Ni (2p) entre 853.4 y 855.2 eV se obtienen valores de 17.9, 14.5 y 18.6 %. En ambos casos, la cantidad de La (3d) y Ni (2p) es similar ya que la estequiometría de los elementos es la misma en cada composito, al pretenderse obtener la fase de LaNiO₃.

Tabla 3.2.3. Energías de enlace (EE) y abundancia relativa (AR) de La (3d) de los resultados de XPS de los compositos y LaNiO₃ con fines comparativos.

CG85-LN15		CG80-LN20		CG75-LN25		LaNiO ₃		Especie
EE (eV)	AR (%)	EE (eV)	AR (%)	EE (eV)	AR (%)	EE (eV)	AR (%)	
833.6	32.5	833.3	27.4	833.5	36.9	834.8	20.6	La(OH) ₃
835.8	1.4	835.5	13.8	835.7	4.3	837.3	19.1	La ₂ O ₃
837.9	22.2	837.1	5.0	836.6	2.0	839.5	15.8	La(OH) ₃
839.1	2.6	837.8	1.9	838.0	26.4	851.7	16.3	La ₂ O ₃
850.2	15.7	838.5	10.9	850.2	11.2	854.2	9.5	NiO
852.1	7.7	850.1	14.5	851.5	0.7	856.1	18.7	Ni ₂ O ₃
853.4	3.0	852.2	11.3	853.4	11.5	---	---	---
854.5	6.6	852.2	0.7	855.2	7.1	---	---	---
855.7	8.3	854.8	14.5	---	---	---	---	---

Adicionalmente, los resultados de los espectros de XPS de O (1s) de los compositos se muestra en la Figura 3.2.10, en los espectros de todas las muestras se observa una señal de dos picos distintos en ~529 y ~531.5 eV. El pico de menor energía de enlace y mayor intensidad corresponde al oxígeno enlazado con los cationes metálicos y el pico de mayor energía de enlace y menor intensidad se asocia a la presencia de especies de hidroxilo y/o carbonato [106,107]. De manera similar, en la Figura 3.2.11 se muestran los espectros de

XPS de Gd (3d) en donde se observan dos picos de diferente intensidad, en este caso ambas señales corresponden al enlace entre Gd y O de la estructura tipo fluorita de la ceria dopada. Estos resultados complementan la caracterización estructural de los compositos, los cuales son consistentes con lo observado anteriormente mediante las otras técnicas de caracterización, con esta técnica de caracterización, se confirma el codopaje de la ceria con Gd y La, ya que las energías de enlace de los cationes metálicos corresponden al enlace con el oxígeno, los cuales están presentes en la estructura tipo fluorita, además los resultados de la deconvolución de Ni (2p) corresponde a Ni²⁺ de NiO que se forma como consecuencia del codopado.

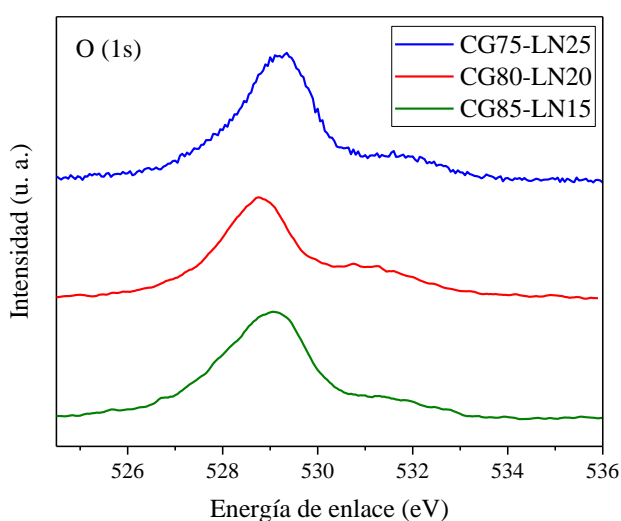


Figura 3.2. 10. Espectros de XPS de O (1s) de los compositos.

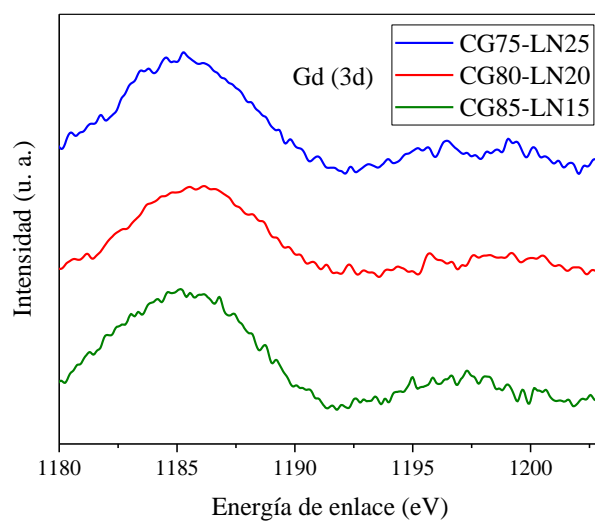


Figura 3.2. 11. Espectros de XPS de Gd (3d) de los compositos.

Las características microestructurales de los compositos fueron analizadas mediante el análisis de adsorción-desorción de N_2 , los resultados se muestran en la Figura 3.2.12. De acuerdo con la clasificación IUPAC, los compositos presentaron isothermas tipo II [97], asociado a materiales no porosos o macroporosos. Por otro lado, las histéresis observadas en las muestras son despreciables, por lo que no se puede asumir la presencia de mesoporos.

Posteriormente, las áreas superficiales específicas (A_{BET}) se determinaron empleando en modelo BET, los valores de A_{BET} aumentaron en función de la adición de la perovskita en el composito. No obstante, los análisis estructurales mostraron que la fase perovskita no se forma, sino una ceria codopada, que cuando se incorpora el lantano como codopante del óxido de cerio aumenta el parámetro de red de la ceria de manera proporcional a la cantidad de Ni y La añadidas. En ese sentido, esas modificaciones estructurales influyen en la microestructura y podemos verlo reflejado en los valores de A_{BET} que de igual manera dependen de la cantidad de Ni y La presentes en los compositos.

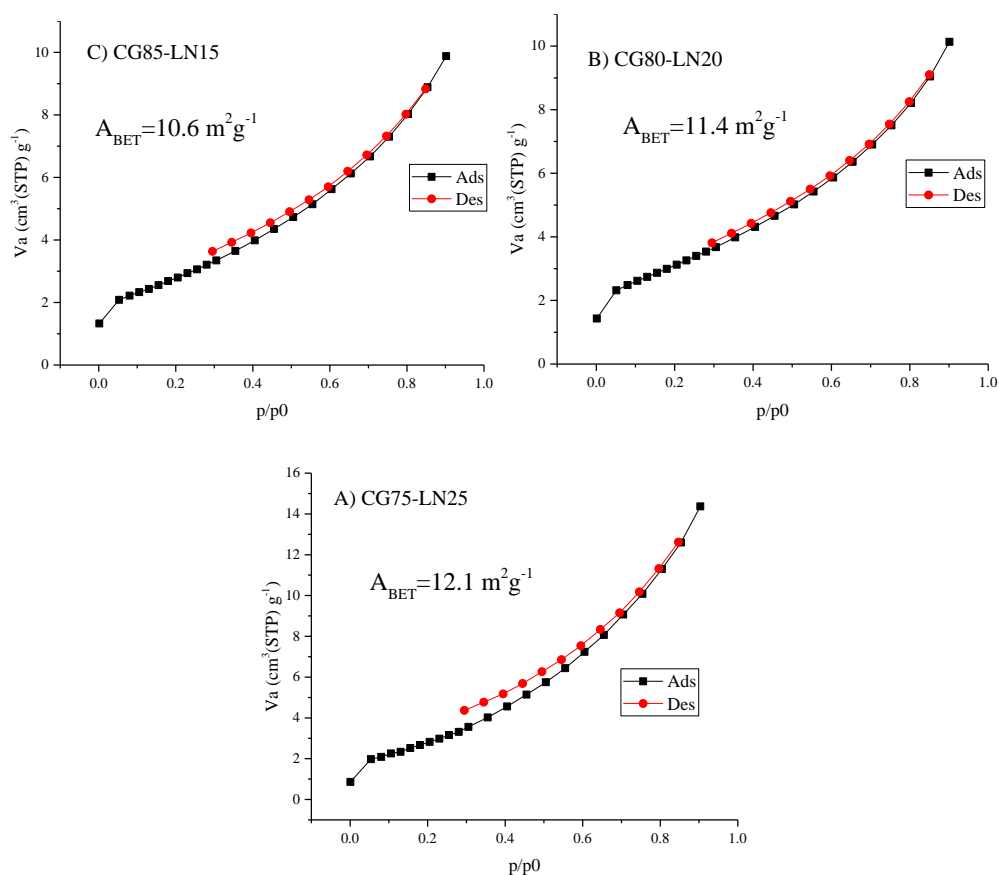


Figura 3.2. 12. Isothermas de adsorción- desorción de N_2 de los compositos CG85-LN15 (A), CG80-LN20 (B) y CG75-LN25 (C).

3.2.2 Evaluación catalítica

Después de la caracterización de los composites, éstos fueron evaluados como catalizadores en la reacción de reformado seco de metano. Para analizar el desempeño catalítico en esta reacción, las muestras fueron evaluadas dinámicamente e isotérmicamente utilizando un reactor de flujo acoplado a un cromatógrafo de gases (ver sección experimental). Inicialmente, se realizaron análisis dinámicos de todos los composites, después se eligió el composite con mejor desempeño catalítico para probarlo en otros análisis dinámicos e isotérmicos en los que se modificó el proceso de activación previo a la reacción.

En la Figura 3.2.13 se muestran los resultados de los análisis dinámicos de los composites de la reacción de reformado seco de metano, en donde es posible observar que los composites presentan un comportamiento similar. De manera inicial, de 30 a 700 °C la conversión de metano es menor al 10%, después la conversión comienza a aumentar de manera exponencial hasta la temperatura máxima de análisis a 870 °C en donde los composites alcanzan un valor de conversión de 44.9, 46.9 y 52.9 % para CG85-LN15, CG80-LN20 y CG75-LN25, respectivamente.

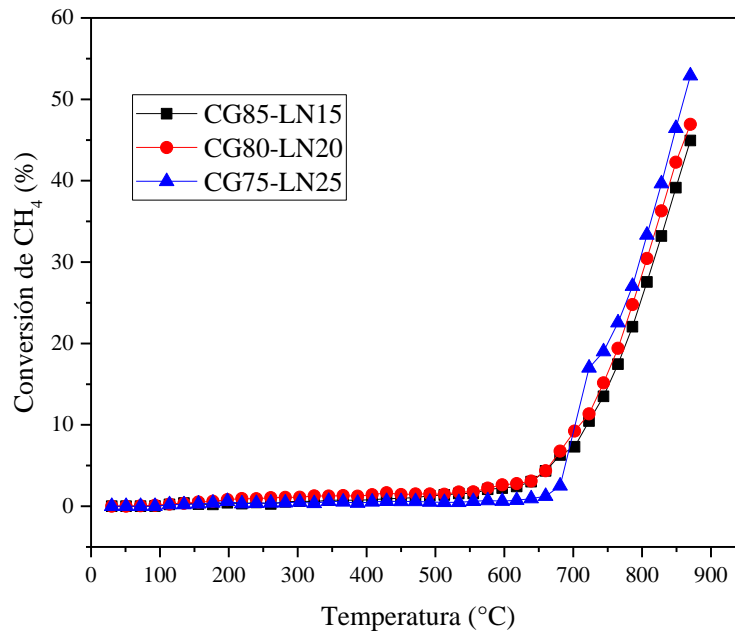


Figura 3.2.13. Resultados de la conversión de metano de la reacción de reformado seco de metano de los composites.

La conversión máxima de metano aumenta de manera proporcional a la cantidad de LaNiO_3 añadida a los compositos. De acuerdo con los resultados de la caracterización estructural se determinó que la fase presente es NiO y no LaNiO_3 , por lo que ésta es la fase catalíticamente activa presente en los compositos y la fase de ceria dopada actúa como soporte de la fase catalítica. Debido al método de síntesis utilizado, el óxido de níquel se encuentre homogéneamente distribuido en la fase de ceria. Además, al tener una mayor cantidad de NiO en su composición el composito CG75-LN25 presenta un desempeño superior a los otros compositos.

No obstante, la conversión de metano alcanzada por este composito es relativamente baja por lo que a fin de mejorar el desempeño catalítico del composito CG75-LN25, éste fue sometido a un proceso de activación previo a ser expuesto a los gases de reacción. En ese sentido, el composito CG75-LN25 previamente activado fue evaluado de manera dinámica en el que el proceso de activación consistió en reducir la fase de NiO en una atmósfera de 5% de H_2 a 600 °C a diferentes tiempos, los resultados de estos experimentos se encuentran en la Figura 3.2.14.

Inicialmente, los tiempos de activación previa se modificaron de 1 a 3 horas, al aumentar el tiempo de activación desde 1 a 2 horas mejoró el desempeño catalítico, desde temperaturas intermedias (500 °C) y hasta 870 °C (máxima temperatura de análisis), en donde se alcanza una conversión de metano máxima de 61.3, 77.8 y 81.1 % para 1, 1.5 y 2 h, respectivamente. El aumento en la conversión de metano es proporcional al tiempo de activación, esto indica que un tiempo mayor de activación permite alcanzar una mayor reducción de NiO y así favorecer la actividad catalítica en el composito.

Sin embargo, cuando el proceso de activación se prolonga a 3 horas, la conversión máxima alcanza un valor de 71.3 %, la disminución en la conversión de metano se atribuye a que tiempos más largos de activación conllevan a un proceso de sinterización del Ni metálico que debido al tiempo de exposición en un atmósfera reductora el NiO debe estar totalmente reducido, y al estar a una temperatura de 600 °C durante 3 horas la superficie estaría sufriendo modificaciones microestructurales que están afectando el desempeño catalítico, este comportamiento es común en los catalizadores de base Ni que son sometidos a procesos de activación previa [108,109].

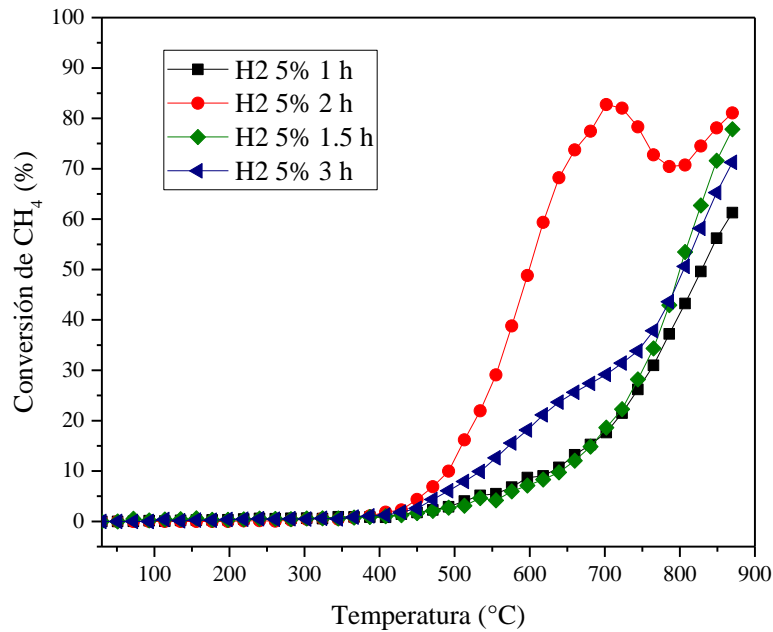


Figura 3.2. 14. Resultados de la conversión de metano del compuesto CG75-LN25 de los análisis dinámicos previamente activados en atmósfera de H_2 .

Después de los análisis dinámicos con activación previa, se eligió la condición de activación en el que se utilizan 2 horas en atmósfera de H_2 para realizar diferentes análisis isotérmicos entre 500 y 800 °C. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 3.2.15, en donde es posible observar que las isoterma analizadas entre 500 y 600 °C muestran poca conversión de metano alcanzando aproximadamente un valor de 3 %. Al aumentar la temperatura de análisis a 650 y 700 °C la conversión de metano aumenta ligeramente al 5 %, contrario a lo observado en el análisis dinámico en el que a 700 °C se alcanzaba un máximo de conversión de metano de 82.7 %.

Posteriormente, la isoterma a 750 °C presenta un aumento considerable en la conversión de metano; 15% en los primeros 20 minutos de análisis. Después se observa una disminución progresiva de la conversión metano con el tiempo de análisis, después de 170 minutos de análisis la conversión de metano disminuye a 10.2 %. De manera similar ocurre con la isoterma a 800 °C, ya que comienza en análisis isotérmico con una conversión de metano aproximada al 35 % y después se observa una disminución en la conversión de metano, hasta alcanzar un valor de 19.7 % al finalizar el experimento.

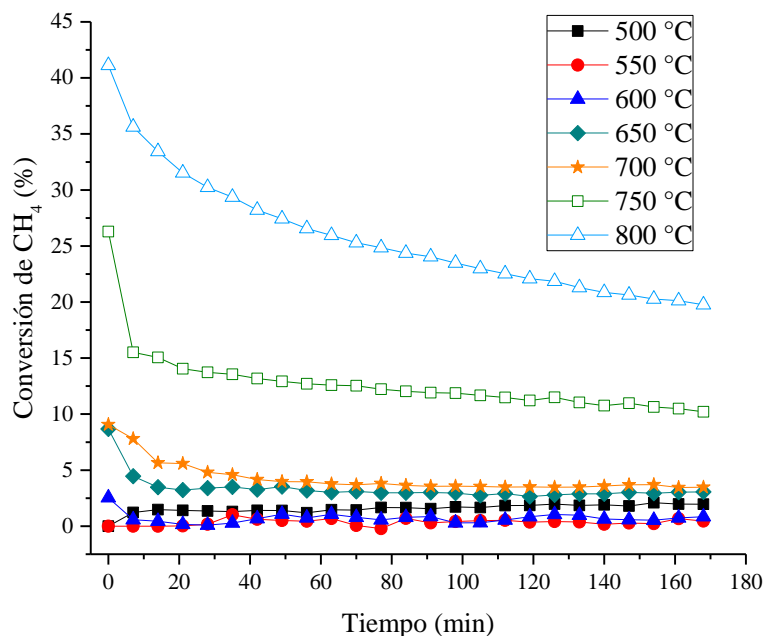


Figura 3.2.15. Resultados de la conversión de metano del compuesto CG75-LN25 de los análisis isotérmicos analizados entre 500 y 800 °C previamente activado en atmósfera de H₂ durante 2 h a 600 °C.

La disminución en la actividad catalítica del compuesto se atribuye a una desactivación del catalizador, esto puede ocurrir por alguna modificación estructural y microestructural del catalizador. Usualmente, los catalizadores que utilizan Ni en su composición sufren una desactivación superficial por deposición de carbono en la superficie [110,111]. A fin de identificar la presencia de carbono en la superficie del catalizador, los productos de los análisis isotérmicos fueron analizados mediante espectroscopia Raman, los resultados se muestran en la Figura 3.2.16. Además, con fines comparativos se analizó la muestra prístina del compuesto CG75-LN25.

Inicialmente, tanto en el espectro del compuesto prístino, así como los productos de la reacción de reformado seco de metano presentan una banda principal alrededor de $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$, señal característica del modo triple degenerado F_{2g} atribuido al modo de vibración de los átomos de oxígeno que rodean al cerio en la estructura cristalina de la fluorita. También se observó para todas las muestras bandas en $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vacancias de oxígeno generadas por el dopado de la ceria con Gd y La [108,112].

Por otro lado, no se observan las señales características de C que suelen encontrarse en la región entre $1300 \text{ y } 1600 \text{ cm}^{-1}$ [111], esto indica que la desactivación del catalizador no

se debe a la deposición de carbono sino alguna otra modificación microestructural. Como ya se había discutido con anterioridad, otra situación común en los catalizadores con base de Ni es la oclusión de la superficie debido a procesos de sinterización del Ni metálico, lo que probablemente este ocasionando la desactivación del catalizador, ya que no se observa por esta técnica de caracterización la presencia de C en la superficie de los productos de la reacción.

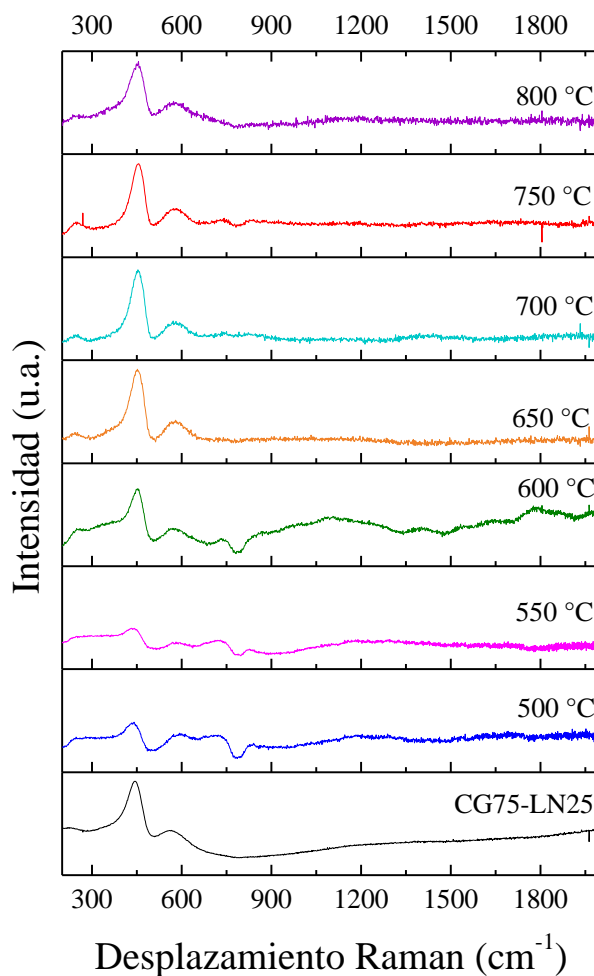


Figura 3.2.16. Resultados de espectroscopia Raman de los productos de la reacción de reformado seco de metano del compuesto CG75-LN25 y la muestra prístina del compuesto.

3.2.3 Conclusiones de la sección

Se realizó la síntesis de los compuestos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}\text{-yLaNiO}_3$ en los que se modificó las proporciones en masa de las fases fluorita-perovskita mediante el método de complejos de EDTA-citrato en “un paso”. Posteriormente, se realizó la caracterización

estructural y microestructural de los materiales. Finalmente, se realizó la evaluación catalítica de los compositos.

Inicialmente, se realizaron diversos análisis de caracterización estructural a fin de determinar la composición química de los compositos. El análisis minucioso de los resultados de las técnicas de caracterización de DRX, TEM y XPS determinaron que durante el proceso de síntesis en “un paso” ocurre un proceso de codopado de la ceria con los cationes de Gd y La. Por lo que, al no estar disponible el La, la fase original planteada que se esperaba se formara (LaNiO_3) no logra sintetizarse, como consecuencia de esto, se forma NiO. Por lo tanto, los compositos están conformados por las fases de óxido de cerio dopado con gadolinio y lantano y la fase cúbica de NiO.

Posteriormente, los compositos fueron evaluados en el proceso de reformado seco de metano. De manera inicial, se analizaron todos los compositos con experimentos dinámicos en los que el composito CG75-LN25 presentó el mejor desempeño catalítico en la reacción, esto debido a que la fase activa catalíticamente es NiO que se encuentra en mayor proporción en este composito. Además, este composito es el material con mayor área superficial específica lo que favorece la exposición de la fase de NiO a los gases de reacción y por tanto mejorar el desempeño catalítico.

El análisis de la actividad catalítica de CG75-LN25 mostró que el composito al ser sometido a un proceso de activación previo en una atmósfera de H_2 reduce al NiO y mejora el desempeño catalítico siendo el Ni metálico una especie con mayor actividad catalítica. Sin embargo, a tiempos prolongados de análisis las partículas de Ni metálico inactivan la superficie del catalizador debido a procesos de sinterización del metal lo que lleva a una disminución de la conversión de metano. No obstante, el composito CG75-LN25 muestra propiedades catalíticas significativas, que llegado el momento podrán acoplarse a los procesos del reactor de membrana.

3.3 Membranas densas de óxido de cerio dopado con gadolinio utilizadas en el proceso de separación de CO₂

Previo a la evaluación del composito CGO-LNO como membrana para la separación de CO₂; se realizaron pruebas de la permeación de CO₂ utilizando cerias dopadas con diferentes cantidades de gadolinio a fin de determinar la composición que permee la mayor cantidad de CO₂ y así elegir la cantidad de dopante que tendrá la fase prístina de la fluorita en el composito CGO-LNO (fluorita-perovskita).

3.3.1. Fabricación y caracterización de las membranas densas de óxido de cerio dopado con gadolinio

Inicialmente, los materiales cerámicos de óxido de cerio dopado con gadolinio con diferente relación estequiométrica fueron sintetizados mediante el método de Complejos de EDTA-citrato. Se obtuvieron tres compuestos con las siguientes formulas nominales: Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}, Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}, Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}, los cuales se etiquetan de la siguiente manera CG20, CG15 y CG10, respectivamente.

Posteriormente, los polvos cerámicos sintetizados fueron analizados mediante DRX y las fases fueron identificadas mediante la base de datos JCPDS (Joint Compounds Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés). Los difractogramas obtenidos de los materiales se muestran en la Figura 3.3.1, en donde las reflexiones observadas son identificadas mediante las fichas PDF (PDF (Powder Diffraction Files) de la base de datos JCPDS (Join Committee on Powder Difrraction Standars). Las fichas 01-080-5535, 01-081-9326 y 00-067-0304, que corresponden a las fases Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} (CG20), Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} (CG15), Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} (CG10), respectivamente, las cuales corresponden a una estructura cúbica tipo fluorita. Además, no se observa la formación de fases secundarias, solamente las reflexiones correspondientes al óxido de cerio dopado, por lo que la síntesis de estos materiales se llevó a cabo con éxito.

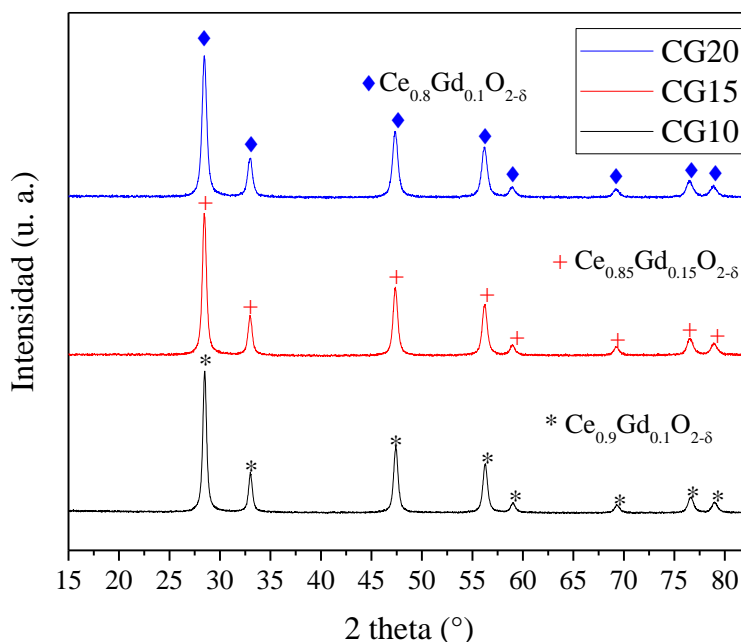


Figura 3.3. 1. Difractogramas de los materiales cerámicos de óxido de cerio dopados con gadolinio sintetizados por el método de Complejos de EDTA-Citrato.

Una vez sintetizados los polvos cerámicos, se inició con la fabricación de las membranas densas. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas, en donde durante la primera etapa se realiza la fabricación del soporte poroso. En este proceso inicial de fabricación el polvo cerámico es sometido a un proceso de prensado y sinterizado para formar soportes en forma de pastilla (ver detalles en la sección experimental).

Inicialmente, los soportes porosos obtenidos fueron prensados a 97 MPa y se sinterizaron a 1100, 1200 y 1300 °C durante 10 horas. Después, se realizó el cálculo de la porosidad de los soportes sinterizados a diferentes temperaturas (Tabla 3.3.1). Los resultados de estas mediciones muestran una disminución en la porosidad conforme aumenta la temperatura de sinterización, debido a que a mayor temperatura ocurre una mayor densificación. Adicionalmente, se observa que el soporte con mayor cantidad de dopante presenta valores más altos de porosidad, indicando que la cantidad de dopante también influye en la microestructura. En este caso, la presencia de Gd en la ceria disminuye la densificación en la ceria.

Para este tipo de membranas se busca una porosidad aproximada al 35 %, ya que de esta forma se asegura que las membranas sean mecánicamente resistentes y además posean

una microestructura porosa. Por estas razones, se eligió 1100 °C como temperatura de sinterización de los soportes de las diferentes cerias dopadas.

Tabla 3.3.1. Condiciones de fabricación y porosidad de los soportes porosos.

Composición	Temperatura (°C)	Porosidad (%)
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ} (CG20)	1100	36
	1200	29
	1300	25
Ce _{0.85} Gd _{0.15} O _{2-δ} (CG15)	1100	33
	1200	31
	1300	22
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-δ} (CG10)	1100	33
	1200	19
	1300	10

Posteriormente, los soportes porosos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar distintas características microestructurales. Las micrografías de las secciones transversales de los soportes porosos se muestran en la Figura 3.3.2. En todas las muestras se observa una textura porosa formada por aglomerados de granos poliédricos que dan lugar a una microestructura de canales porosos interconectados.

Además, se observa que el tamaño de grano es similar en todas las muestras (menores a 1 μm), como era de esperarse ya que las condiciones de presión y temperatura que se utilizaron en la fabricación de los soportes es la misma. La única diferencia en los soportes es la cantidad de dopante y al menos por esta técnica no se hace presente alguna diferencia microestructural sobresaliente asociada a esta variable. La homogeneidad en la microestructura de los soportes porosos permite avanzar al siguiente paso de fabricación de las membranas densas.

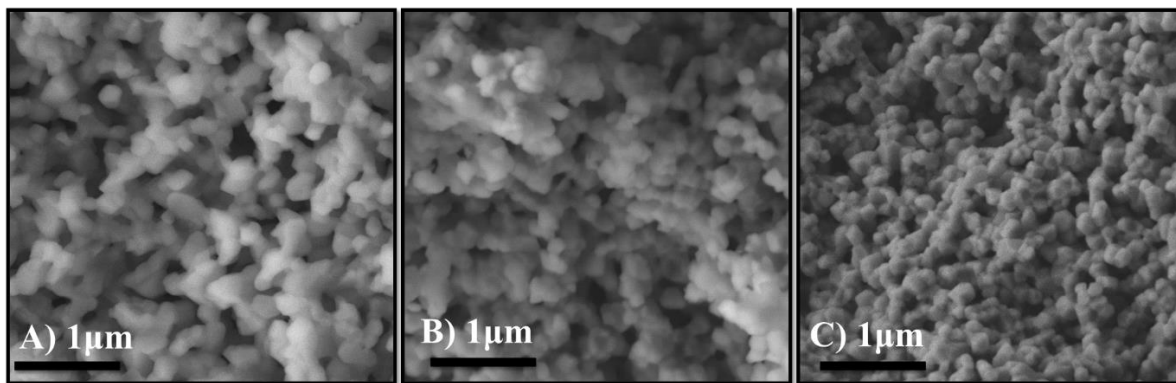


Figura 3.3.2. Micrografías de electrones secundarios de la sección transversal de los soportes porosos de las cerias dopadas CG20 (A), CG15 (B) y CG10 (C).

Un vez establecidas las condiciones de fabricación de los soportes porosos, se inició con la segunda etapa de la fabricación de las membranas densas. Esta etapa consiste en densificar los soportes porosos a través de su infiltración directa con una mezcla de carbonatos fundidos. Durante esta etapa, mediante un proceso de capilaridad, los carbonatos fundidos llenan los canales porosos lo que asegura una completa densificación de los soportes porosos.

Después del proceso de infiltración, las ahora membranas densas fueron analizadas mediante MEB. Las micrografías de electrones retrodispersados de la sección transversal de las membranas densas se muestran en la Figura 3.3.3. De manera general, es posible observar que en todos los materiales la microestructura porosa observada en las micrografías anteriores (Fig. 3.3.2) ahora han cambiado a una microestructura totalmente densa. Esto debido a que la fase de carbonatos llena la fracción porosa, dando como resultado una microestructura densa sin poros. Adicionalmente, se observan dos zonas de distintas tonalidades en las micrografías de electrones retrodispersados. Estas diferencias en el contraste se deben a los diferentes números atómicos promedios (\bar{Z}) de las fases presentes; la fase brillante o clara corresponde a la fase cerámica de la membrana (mayor \bar{Z} = 25.07, 24.97 y 24.87 para CG20, CG15 y CG10, respectivamente) y la fase oscura a la fase de carbonatos (menor \bar{Z} = 6, 8.67 y 11.33 para los carbonatos de Li, Na y K, respectivamente). Las zonas oscuras corresponden a los carbonatos fundidos. Mediante este análisis se

corroborar la fabricación de las membranas densas, por lo que se procedió a realizar el proceso de permeación de CO₂.

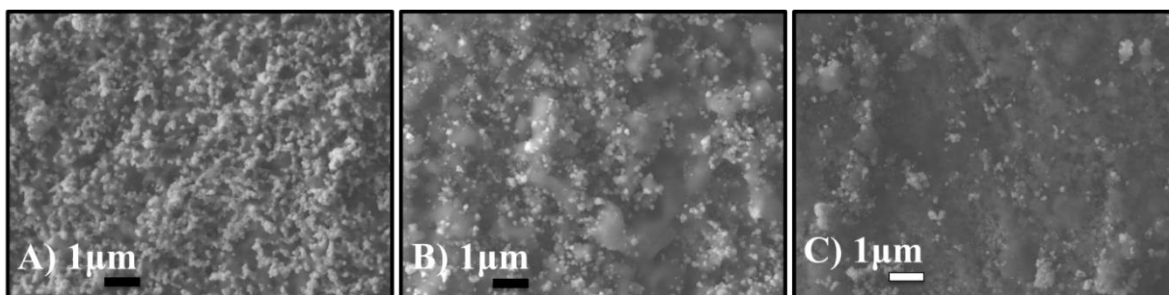


Figura 3.3. 3. Micrografías de electrones retrodispersados de la sección transversal de los soportes porosos de las cerias dopadas CG20 (A), CG15 (B) y CG10 (C).

3.3.2 Evaluación de la permeación de CO₂

Después de la fabricación y caracterización de las membranas densas, éstas fueron evaluadas en el proceso de permeación de CO₂. Estos experimentos se llevaron a cabo en el sistema de permeación de gases de alta temperatura y se analizaron entre 700 y 900 °C. Inicialmente, el sistema de permeación es alimentado con una mezcla de CO₂ y N₂. El añadir N₂ a la mezcla de alimentación permite monitorear la selectividad de la membrana y la eficiencia en el sello cerámico (más detalles en la sección experimental).

En la Figura 3.3.4 se muestran los resultados de permeación de CO₂ y el promedio de la permeación de N₂ de las mediciones de permeación de las cerias dopadas con gadolinio. En esta figura es posible notar que la permeación de CO₂ aumenta con la temperatura, pero la permeación de nitrógeno se mantiene relativamente constante en todo el intervalo de temperatura (del orden de 10^{-9} mol s⁻¹ m⁻² Pa⁻¹), lo cual indica que la membrana es selectiva para CO₂. Sin embargo, el nitrógeno se difunde por el mecanismo Knudsen, conforme la temperatura aumenta el sello de la membrana se funde hasta lograr un sellado óptimo; por lo que la permeación de nitrógeno se debe principalmente a defectos en el sello o en el volumen de la membrana.

Por otro lado, la permeación de CO₂ aumenta en función de temperatura, siendo la permeación máxima a 900 °C. Los valores de permeación de las membranas son similares entre sí hasta 850 °C, ya que al llegar a 900 °C la permeación aumenta de manera importante

alcanzando valores máximos de permeación de 1.2 , 1.5 y $2.1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ para las muestras dopadas con 10, 20 y 15 % de Gd, respectivamente.

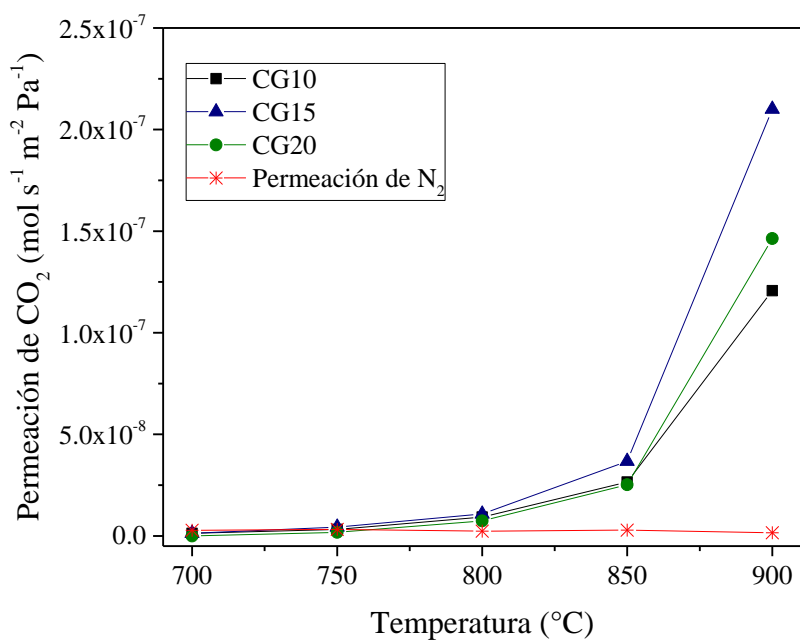


Figura 3.3.4. Resultados de permeación de CO_2 y el promedio de la permeación de N_2 de las membranas densas.

El mecanismo de permeación de estas membranas depende tanto de la conductividad iónica de la fase cerámica, como de la fase de carbonatos fundidos. En el primer caso, la conductividad iónica en la fase cerámica puede modificarse mediante la cantidad de dopante, aunque en muchos de los casos no hay una relación lineal entre la cantidad de dopante y la conductividad, que es lo que ocurre en este material ya que la membrana CG15 presentó los mejores valores de permeación. En el segundo caso, la conductividad iónica de los carbonatos fundidos depende de factores microestructurales de la membrana, como la porosidad y la interconectividad de los canales porosos.

En el caso de estas membranas, la porosidad medida es del 33 % para las membranas CG10 y CG15 y de 36 % para CG20. Al ser tan similar esta propiedad, puede asumirse que la principal diferencia son las propiedades intrínsecas de conductividad iónica que dependen de la cantidad de dopante. Por lo que, la membrana CG15 posee la mejor composición en la que las propiedades de la fase cerámica y microestructurales le permiten alcanzar los mejores resultados de permeación de CO_2 . Además, con base en estos resultados se establece que la

ceria dopada con el 15 % será la fase base de los compositos fluorita-perovskita que se utilizaran en las siguientes pruebas.

Adicionalmente, los resultados de este trabajo se comparan con otros electrolitos sólidos. En ese sentido, la zirconia estabilizada con itria al 8% (YSZ)[34] presentó un valor de permeación de CO₂ de $7.7 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ a 650 °C, pero mostró inestabilidad química ya que reacciona con la fase de carbonato después de las pruebas de permeación. En otro trabajo se utilizó la composición de ceria dopada con gadolinio al 10% (CG10) [32], el cual mostró una permeación de $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ a 850 °C similar al valor obtenido en este trabajo ($2.7 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ a 850 °C). Estos valores superan a los obtenidos por la membrana YSZ, además de presentar gran estabilidad química. Por otro lado, una de las composiciones más eficientes, de este tipo de membranas, es la ceria dopada con samario Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (CSO) [36] la cual presentó una permeación de $1.35 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ a 700 °C. Este material ha sido utilizados en otros estudios en los que se ha modificado la composición para formar compositos fluorita-perovskita obteniendo una permeación de CO₂ de $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ a 900 °C [82].

Tomando como referencia la información anterior, las membranas utilizadas en este trabajo muestran valores similares e incluso superiores a los reportados en la literatura, por lo que estas composiciones presentan gran potencial para profundizar en su análisis como podría ser su modificación superficial y/o geométrica (como membranas tubulares) o su utilización como fase prístina para formar compositos fluorita-perovskita.

3.3.3 Conclusiones de la sección

Mediante el método de complejos de EDTA-citrato se realizó la síntesis de óxidos de cerio dopados con gadolinio con diferente cantidad de dopante. Los compuestos obtenidos son los siguientes: Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2- δ} , Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2- δ} y Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} . Después del proceso de síntesis de los polvos cerámicos, se realizó la fabricación y caracterización de las membranas densas, las cuales fueron evaluadas en el proceso de permeación de CO₂ a alta temperatura.

Durante el proceso de fabricación y caracterización se determinó que la adición de Gd modifica el proceso de sinterización; una mayor cantidad de Gd implica una mayor porosidad en las muestras. Sin embargo, las características texturales no se ven afectadas por

la cantidad de Gd en la ceria, ya que todas las muestras analizadas mediante MEB presentan partículas poliédricas unidas las cuales forman una microestructura porosa. Adicionalmente, los análisis de SEM mostraron que el proceso de densificación de los soportes se realizó de manera efectiva mediante la infiltración directa con carbonatos.

Finalmente, las membranas densas fueron evaluadas en el sistema de permeación de gases, los resultados mostraron que la permeación de CO₂ es un proceso térmicamente activado, obteniendo los valores más altos de permeación a 900 °C, la mayor temperatura de análisis. Por otro lado, no se encontró una relación proporcional entre la cantidad de dopante y la cantidad de CO₂ permeado, ya que la muestra que mostró los mejores resultados de permeación es la muestra dopada con el 15% de gadolinio (CG15). Consecuentemente, esta cantidad de dopante será la utilizada para la ceria base de los composites fluorita-perovskita que forman el segundo grupo de membranas densas analizadas en este proyecto de investigación.

3.4 Membranas densas de los compositos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ - $y\text{LaNiO}_3$ utilizadas en el proceso de separación de CO_2

3.4.1 Fabricación y caracterización de los soportes porosos

En esta sección del trabajo experimental se realizó la evaluación de la permeación de CO_2 de los compositos $x\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ - $y\text{LaNiO}_3$, los cuales fueron sintetizados y caracterizados en la sección 3.2. Partiendo de estos polvos cerámicos se realizó la fabricación de los soportes porosos del composito, en los cuales se varió, en masa, la cantidad de perovskita, 15, 20 y 25 % añadida a la fase de la fluorita. Las muestras son etiquetadas de la siguiente manera CG85-LN15, CG80-LN20 y CG75-LN25, respectivamente.

De manera análoga a la sección anterior, la fabricación de los soportes porosos del composito se llevó a cabo partiendo del polvo cerámico, el cual se sometió a un proceso de prensado a 97 MPa y sinterizados a 1200 °C durante 10 horas. Las pastillas resultantes de este proceso poseen un espesor de 0.94 mm para CG75-LN25 y CG80-LN20; y 0.90 mm para CG85-LN15. Después, se determinó la porosidad de los compositos con un valor 37 % para los soportes CG75-LN20 y CG80-LN20 y 34 % para el soporte CG85-LN15. De acuerdo con estos resultados, se pueden asociar ligeras diferencias microestructurales, como la porosidad y el espesor, con las cantidades de perovskita. El proceso de sinterización se ve afectado cuando se agrega una cantidad mayor de perovskita (LaNiO_3) a la fase CGO. La presencia de LaNiO_3 disminuye el proceso de densificación por lo que la muestra con menor cantidad de este material presenta menor espesor y menor porosidad, es decir, es mucho más densa que los otros compositos.

Para determinar la estabilidad de la estructura cristalina los soportes fueron analizados mediante DRX (Fig. 3.4.1). De manera análoga a lo observado en la sección 3.2, los análisis de DRX sólo muestran las señales correspondientes al óxido de cerio dopado, indicando que la fase principal se mantiene después del proceso de fabricación en el que se ejerce alta presión y temperatura. Cabe señalar que los soportes porosos muestran una excelente estabilidad térmica, ya que ninguno de ellos presentó la formación de alguna fase secundaria

después del tratamiento térmico a alta temperatura (al menos hasta donde la resolución del equipo XRD lo permite).

La estabilidad térmica de la estructura cristalina que presentan los composites es de gran importancia para la aplicación de estos materiales, ya que los experimentos de permeación de CO₂ se realizan a alta temperatura. Por lo tanto, requieren estabilidad térmica en la fase cristalina para mantener las propiedades intrínsecas del material durante los experimentos de permeación de CO₂.

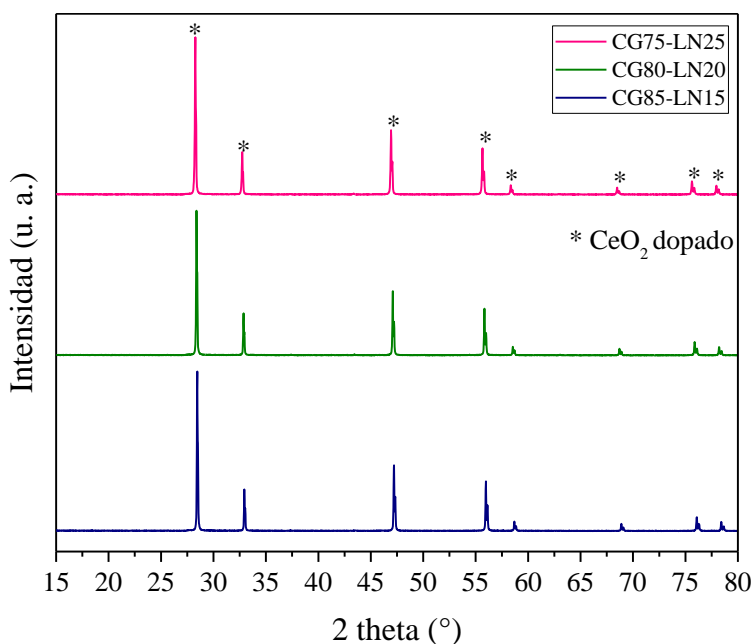


Figura 3.4. 1 Difractogramas de los diferentes composites después del proceso de fabricación de los soportes porosos.

Posteriormente, la morfología de los soportes sinterizados fue analizada mediante MEB. Las micrografías de la sección transversal de todos los soportes porosos se muestran en la Figura 3.4.2. Para todos los soportes porosos, se observa que la morfología de los granos corresponde a partículas poliédricas de alrededor de 50 nm, las cuales están interconectadas debido al proceso de sinterización térmica. Debido a esto, se observa la formación de poros obteniendo una microestructura porosa homogénea que es ideal para este tipo de membranas. Asimismo, no se observan diferencias apreciables entre las muestras conteniendo diferentes cantidades de las fases que conforman los composites.

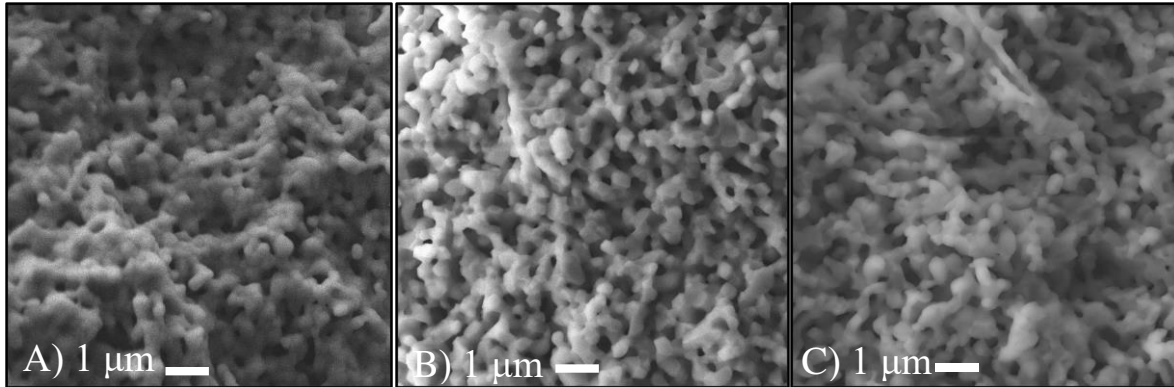


Figura 3.4.2. Micrografías de electrones secundarios de la sección transversal de los compositos CG85-LN15 (A), CG80-LN20 (B) y CG75-LN25 (C).

Derivado de la morfología altamente homogénea, independiente del contenido de las fases del composito, se realizó un mapeo elemental mediante EDS de los soportes para determinar su composición elemental y distribución atómica. La Figura 3.4.3 muestra los resultados del mapeo elemental de los soportes porosos.

De manera general, en todos los soportes se observa una distribución homogénea de los elementos que los conforman: Ce, Gd, La, Ni y O. Es importante puntualizar que en este caso la ceria codopada con La y Gd está homogéneamente dispersa en conjunción con el Ni, esto a diferencia de lo que se observaba en el polvo cerámico discutido en la sección 3.2. En este caso, el método de fabricación permite alcanzar una distribución homogénea de ambas fases del composito por lo que no hay evidencia de segregación de fases. Lo anterior permite maximizar las propiedades de cada fase y trabajar de manera conjunta, ya que no hay zonas en donde una fase predomine. Finalmente, no hay diferencias apreciables debido a la cantidad de las fases del composito. Estas características microestructurales evidencian una estructura porosa altamente homogénea, adecuada para la infiltración con carbonatos fundidos para obtener las membranas densas.

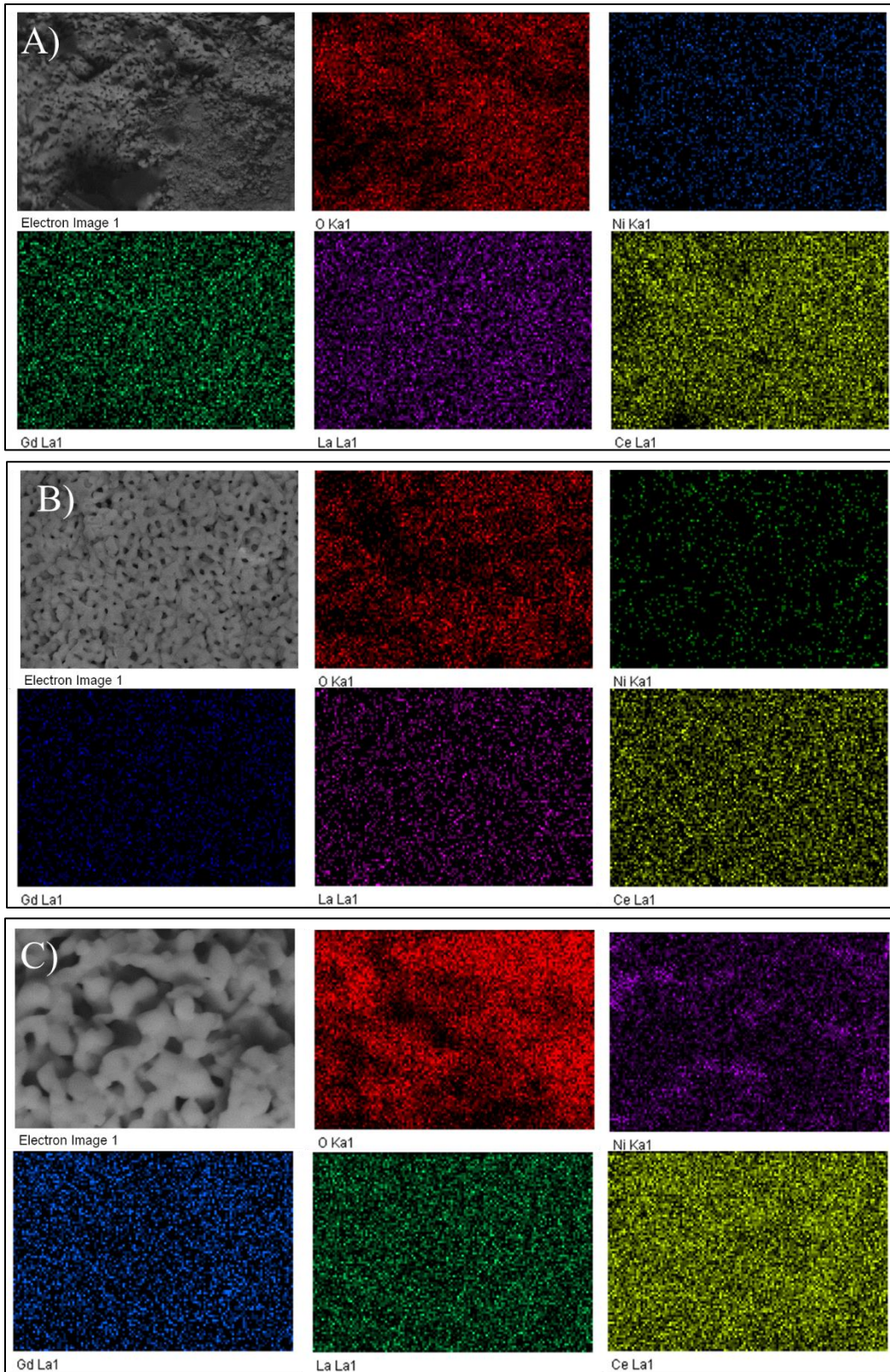


Figura 3.4.3. Micrografía de electrones secundarios y mapeo elemental de EDS de los compositos CG85-LN15 (A), CG80-LN0 (B) y CG75-LN25 (C).

Después de la caracterización estructural y microestructural, los soportes porosos fueron analizados mediante mediciones de conductividad en circuitos de corriente directa (DC) e impedancia en circuitos de corriente alterna (AC), para elucidar las propiedades eléctricas y el mecanismo del transporte eléctrico.

Inicialmente, se midió la resistencia eléctrica (R) en circuitos DC en atmósferas de vacío y oxígeno. Posteriormente, mediante la ecuación 3.4.1 se determinó la conductividad eléctrica (σ) en donde l es el espesor y A el área de los soportes porosos.

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (3.4.1)$$

En la Figura 3.4.4 se muestran los resultados de la conductividad eléctrica en atmósfera de vacío de los diferentes soportes porosos. De manera inicial, es posible observar valores similares de conductividad a baja temperatura, independientes de la composición de los soportes. Sin embargo, cuando se aumenta la temperatura, el soporte CG85-LN15 aumenta considerablemente su conductividad. Además de los resultados de los composites, se graficaron los resultados correspondientes a la muestra CG15, que es la ceria base de todos estos composites. Al comparar los resultados de CG15 con los composites, se observa que los resultados mostrados por todos los composites son superiores a esta muestra, lo que demuestra que las propiedades eléctricas de la ceria mejoraron al formarse el composite.

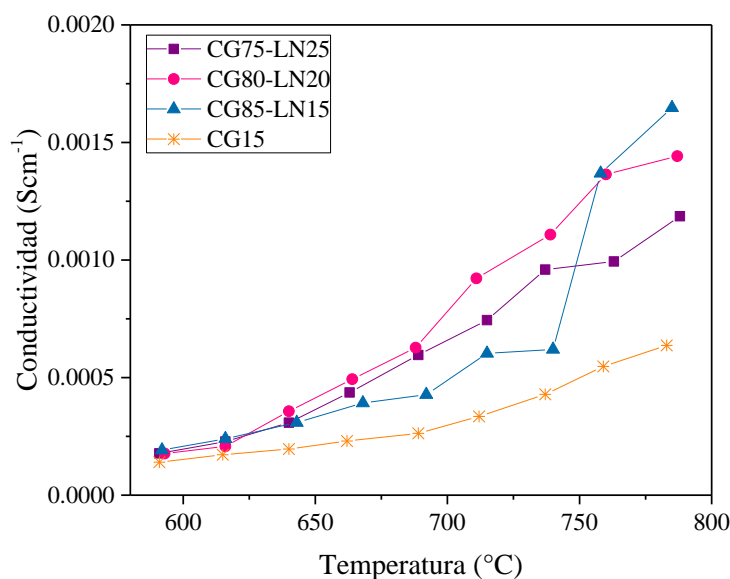


Figura 3.4.4. Resultados de la conductividad eléctrica de los soportes porosos de los composites y la muestra CG15 en atmósfera de vacío.

Asimismo, los resultados de la conductividad eléctrica de los composites en atmósfera de oxígeno (Fig. 3.4.5) muestran un comportamiento similar a lo observado en vacío. Aunque en este caso, la conductividad de CG85-LN15 predomina en todo el intervalo de temperatura de análisis, seguida de los composites CG80-LN20 y CG75-LN25. En este caso, hay una relación directamente proporcional entre la conductividad y la cantidad de ceria presente en los composites. Asimismo, hay que señalar que existe un importante incremento en la conductividad de todos los composites cuando se utiliza una atmósfera de oxígeno a diferencia de lo que se observa en vacío.

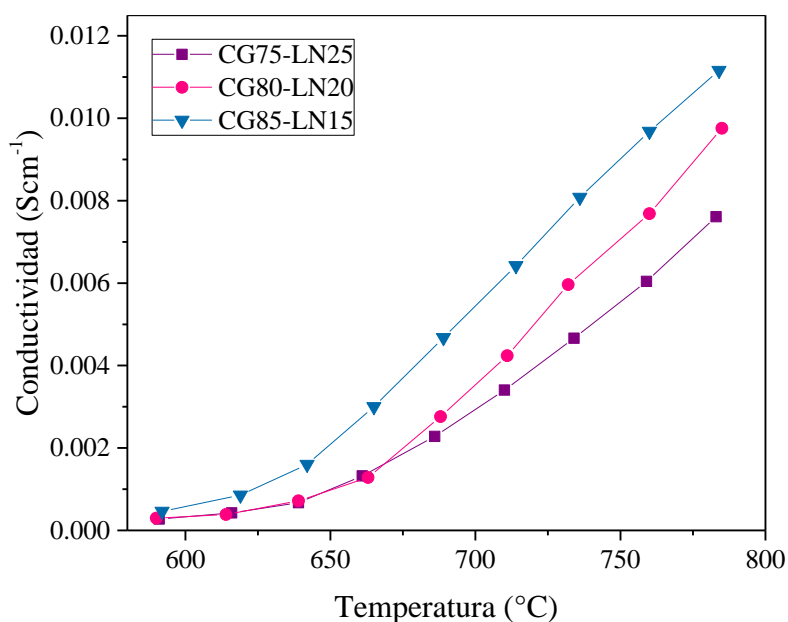


Figura 3.4.5. Resultados de la conductividad eléctrica de los soportes porosos de los diferentes composites analizados en atmósfera de oxígeno.

La Figura 3.4.6 muestra los resultados de los análisis de espectroscopia de impedancia de los diferentes soportes porosos. Estos experimentos fueron realizados en las mismas condiciones que los análisis en DC. De manera general, todos los espectros de impedancia presentan la formación de semicírculos parciales o completos los cuales indican la presencia de fenómenos capacitivos. Además, es importante mencionar que no hay diferencias significativas debido a la composición de los composites.

Las diferencias entre las atmósferas de trabajo se atribuyen a una importante contribución iónica al transporte eléctrico ya que debe considerarse que la ceria dopada al ser

un electrolito sólido posee propiedades de conducción iónica y electrónica. Por otro lado, la otra fase que conforma los composites es NiO que se le considera como un semiconductor, en dónde el portador de carga es el electrón. Para complementar el análisis de conductividad, se realizaron mediciones de impedancia para identificar la naturaleza de los portadores de carga y elucidar el mecanismo de transporte dentro de estos soportes porosos.

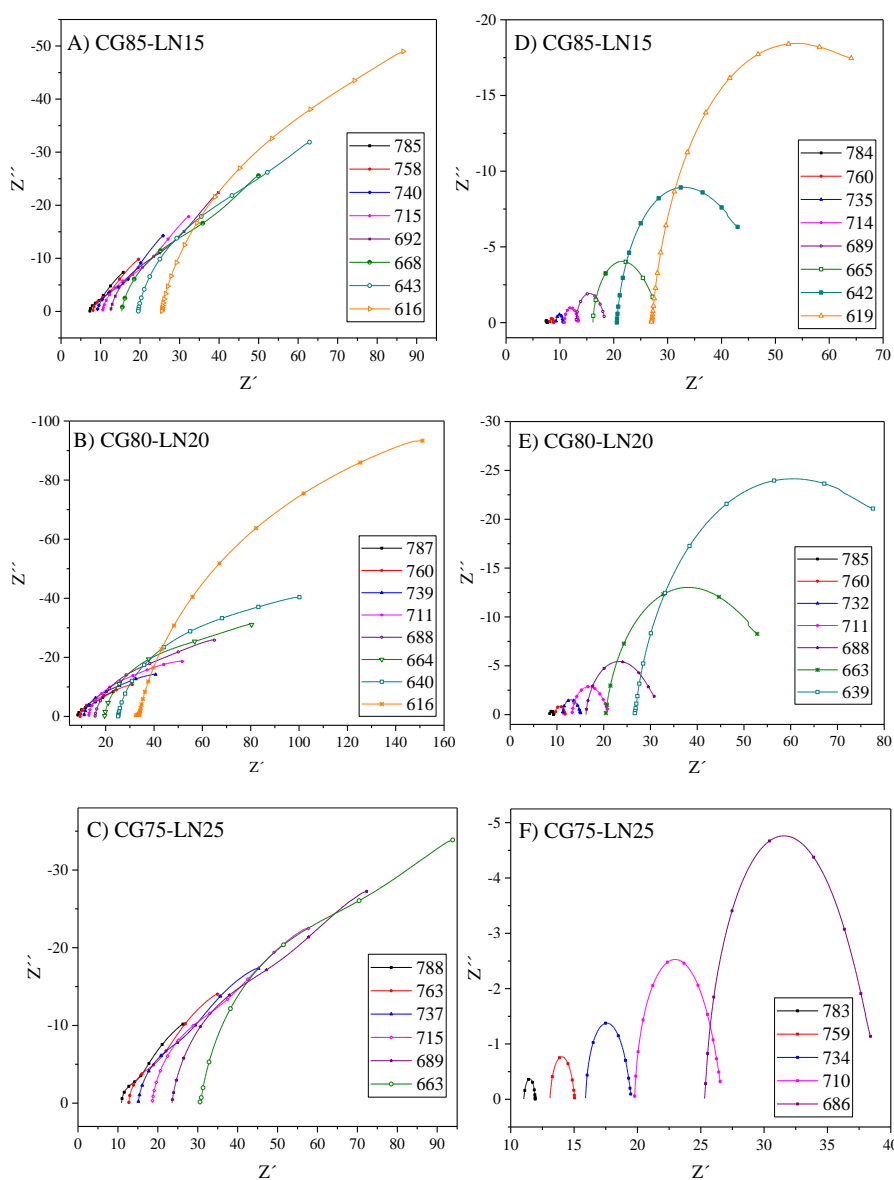


Figura 3.4.6. Espectros de impedancia de los diferentes soportes porosos analizados en atmósfera de vacío (A), (B) y (C) y en oxígeno (D), (E) y (F) a diferentes temperaturas.

Adicionalmente, los gráficos obtenidos se ajustaron a un modelo de circuito equivalente del tipo R-RCPE (Fig. 3.4.7), en donde R representa una resistencia y CPE es un elemento capacitor de fase constante. En esta configuración, R1 se relaciona con la resistencia óhmica (resistencia en DC) y, por lo tanto, con la resistencia electrónica (R_{ele}). Esta última puede determinarse mediante la ecuación 3.4.1, donde R1 y R2 provienen del modelo de circuito equivalente R-RCPE. Asimismo, R2 está relacionado con R_{ele} y la resistencia iónica (R_{ion}), la cual está determinada por la ecuación 3.4.2, donde R2 representa la conducción eléctrica-iónica mixta [113].

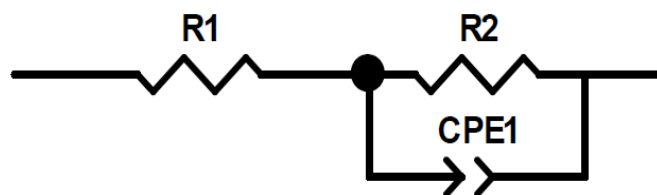


Figura 3.4. 7. Esquema del circuito equivalente utilizado para ajustar los gráficos de la espectroscopia de impedancia.

$$R_{ele} = R_{DC} = R1 + R2 \quad (3.4.1)$$

$$\frac{1}{R_{ion}} = \frac{1}{R2} - \frac{1}{R_{ele}} \quad (3.4.2)$$

A partir de las ecuaciones anteriores fue posible determinar la conductividad iónica y electrónica de cada soporte poroso bajo las dos atmósferas de trabajo utilizadas. Inicialmente, los experimentos realizados en condiciones de vacío (Figuras 3.4.8A, B y C) mostraron que a bajas temperaturas la conductividad electrónica es ligeramente superior a la conductividad iónica, en alrededor de 0.001 Scm^{-1} . Posteriormente, al aumentar la temperatura ($T \geq 740 \text{ }^\circ\text{C}$), existe un aumento considerable en la conductividad iónica, principalmente en los soportes porosos CG85-LN15 y CG75-LN25. Sin embargo, en la muestra CG80-LN20, la conductividad electrónica se mantuvo dominante hasta la temperatura máxima analizada ($780 \text{ }^\circ\text{C}$). Por interpolación, parece que a temperaturas superiores a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ la conductividad iónica es mayor que la conductividad electrónica.

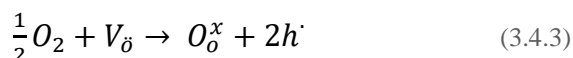
Adicionalmente, se debe señalar que todos estos valores de vacío para conductividad electrónica son relativamente similares ($\sim 0.006 \text{ Scm}^{-1}$). Por el contrario, los valores máximos de conductividad iónica aumentaron exponencialmente con la temperatura (Tabla 3.4.1), siendo mayor para la muestra con menor cantidad de perovskita (CG85-LN15), seguida de los soportes CG75-LN25 y CG80-LN20, en donde el último caso parece romper la tendencia en cuanto al contenido de las fases del composito y la conductividad iónica y electrónica.

Por otro lado, cuando se utiliza una atmósfera de oxígeno (Figuras 3.4.8D, E y F), el comportamiento observado es similar en todas las muestras independientemente de la composición del soporte poroso. Inicialmente, a $T > 690 \text{ }^\circ\text{C}$, la conductividad iónica y electrónica son prácticamente iguales. Posteriormente, la conductividad iónica aumenta exponencialmente con el aumento de la temperatura. Además, el soporte CG85-LN15 presentó el valor más grande de conductividad iónica, seguido de CG80-LN20 y CG75-LN25, estos últimos con valores similares (Tabla 3.4.1).

Tabla 3.4.1. Conductividad iónica y electrónica a $780 \text{ }^\circ\text{C}$ de los soportes porosos bajo diferentes atmósferas.

Soporte	Vacío		Oxígeno	
	Conductividad iónica (Scm^{-1})	Conductividad electrónica (Scm^{-1})	Conductividad iónica (Scm^{-1})	Conductividad electrónica (Scm^{-1})
CG85-LN15	0.01122	0.00737	0.30507	0.01152
CG80-LN20	0.00578	0.00564	0.10821	0.00994
CG75-LN25	0.00797	0.00517	0.10462	0.00773

Es importante mencionar que en atmósfera de oxígeno hay un aumento considerable de los valores de conductividad iónica y electrónica en comparación con los valores obtenidos en vacío. Esto se asocia a que cuando la atmósfera está saturada de oxígeno, el oxígeno gas reacciona con las vacancias de oxígeno presentes en la estructura cristalina de la ceria dopada (reacción 3.4.3), formando agujeros electrónicos los cuales son portadores de electrones. De esta forma, no sólo hay aumento en la conductividad iónica proveniente de la atmósfera de oxígeno, además hay un incremento de agujeros electrónicos, los cuales aumentan la conductividad electrónica de los soportes porosos.



Finalmente, estos resultados muestran que los soportes de los diferentes composites se comportan como un semiconductor con propiedades mixtas de conducción iónica y electrónica. Además, estas propiedades dependen de la atmósfera y temperatura de trabajo, por lo que la conductividad iónica y electrónica puede predominar una más que otra según las condiciones experimentales elegidas.

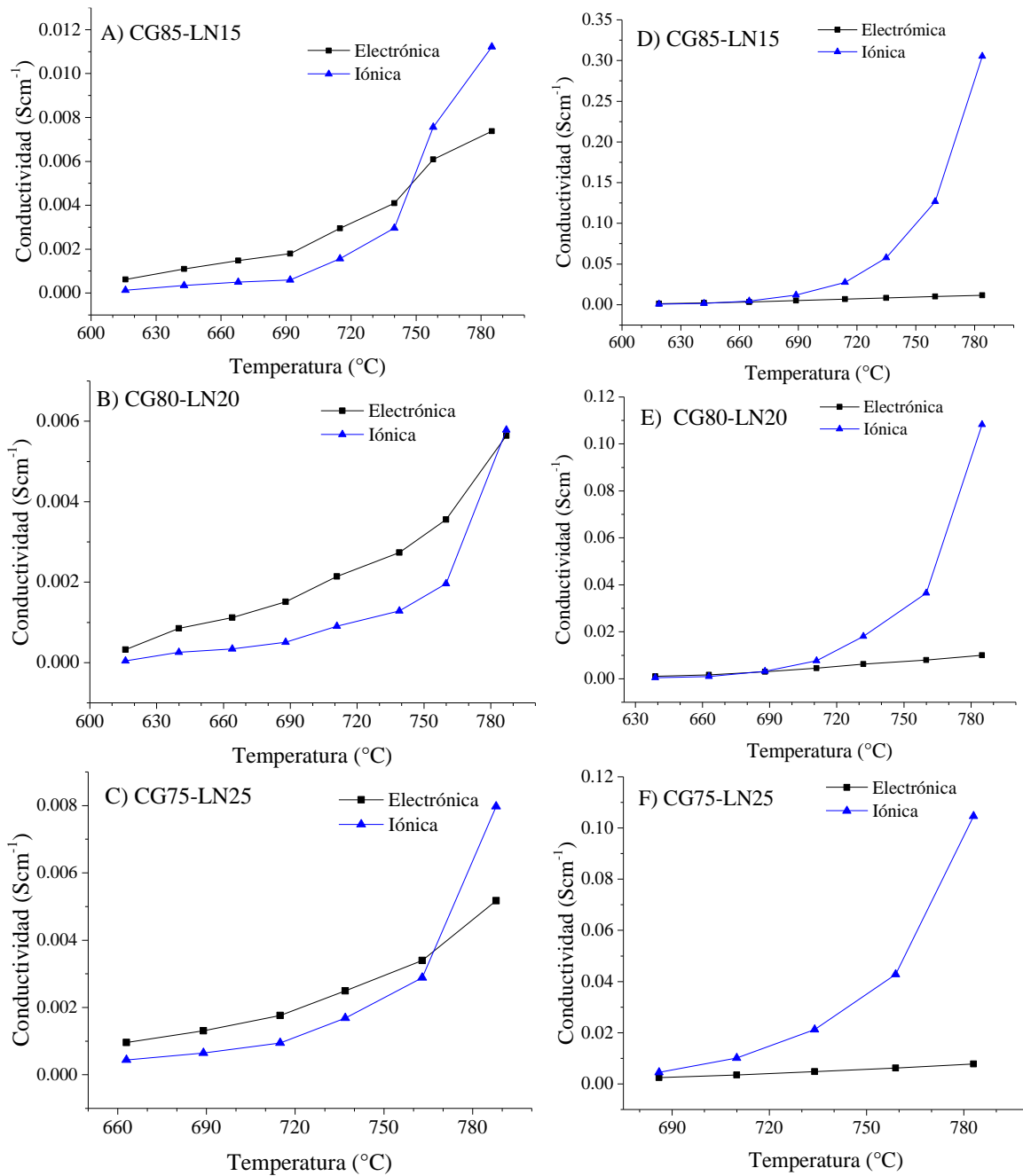


Figura 3.4. 8. Conductividad iónica y electrónica de los soportes porosos determinados en vacío (A), (B) y (C) y en oxígeno (D), (E) y (F).

Por otro lado, las ligeras diferencias observadas entre los soportes se deben principalmente a diferencias microestructurales ya que, de acuerdo con la caracterización microestructural previa, el soporte CG85-LN15 está más densificado que los otros soportes. Esto se ve reflejado en el espesor y la porosidad, en el caso de los compositos, los valores más bajos para el soporte CG85-LN15. Por lo que, estas características microestructurales mejoran las propiedades eléctricas en el soporte CG85-LN15 debido a que se favorece el transporte de los portadores de carga a través del sólido más densificado.

En ese sentido, los soportes CG80-LN20 y CG75-LN25 se pueden comparar directamente ya que tienen características microestructurales similares a las descritas anteriormente. Cuando estas muestras están bajo una atmósfera de oxígeno, la conductividad iónica y electrónica es superior para el soporte CG80-LN20, asociándose a que posee una mayor proporción de ceria dopada con propiedades de conducción mixta iónica-electrónica por lo que esto favorece ambos valores de conductividad.

No obstante, cuando se trabaja en condiciones de vacío, la conductividad iónica es superior en la muestra CCG75-LN25, pero, la conductividad electrónica es predominante en la muestra CG80-LN20, en donde la proporción de las fases parece inhibir la conductividad iónica y favorecer la conductividad electrónica del composito, siendo esta una propiedad intrínseca de esta composición en estas condiciones de atmósfera [114]. Sin embargo, a $T \geq 780$ °C la conductividad iónica comienza a ser predominante sobre la conductividad electrónica.

Finalmente, estos resultados permiten establecer intervalos de temperatura de trabajo para favorecer un tipo de conductividad sobre otra, además de evidenciar el efecto de la atmósfera de trabajo en el comportamiento eléctrico de estos soportes. De acuerdo con lo discutido en la sección anterior, el mecanismo de permeación de CO₂ depende de la conductividad iónica del soporte. Por lo que estos resultados sugieren que estos soportes presentan características eléctricas adecuadas para favorecer el mecanismo de permeación de CO₂.

3.4.2 Fabricación y caracterización de las membranas densas

Después del proceso de caracterización estructural, microestructural y eléctrico, los soportes porosos fueron infiltrados con carbonatos fundidos a 600 °C, para formar membranas densas, y recharacterizados por DRX y MEB. La Figura 3.4.9 muestra los resultados de DRX de las membranas densas después del proceso de infiltración con carbonato fundidos. En los difractogramas de todas las membranas sólo se observan las reflexiones correspondientes a la ceria dopada (tarjeta JCPDS 04-0593). Además, no se muestra la formación de ninguna fase secundaria o cambios estructurales en la estructura cristalina debido al proceso de infiltración. Por lo que, todas las membranas, presentan gran estabilidad química y térmica en esta etapa del proceso de fabricación de las membranas.

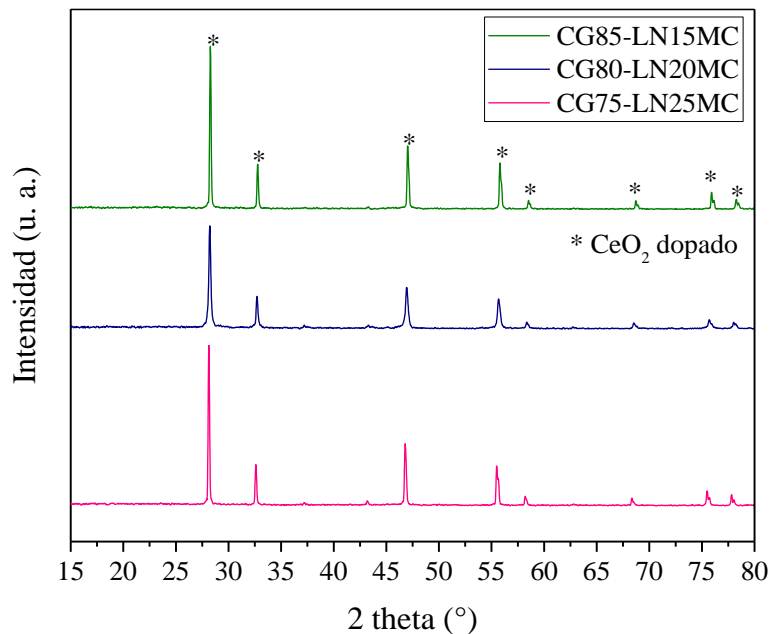


Figura 3.4. 9. Difractogramas de las membranas densas de los compositos después del proceso de infiltración con carbonatos fundidos.

Posteriormente, las membranas densas fueron analizadas mediante MEB. La Figura 3.4.10 muestra diferentes micrografías de electrones secundarios y retrodispersados de las secciones transversales de las membranas. La Figura 3.4.10A muestra una micrografía de electrones secundarios donde es posible observar una estructura densa, así como la formación de cristales en forma de espiga, los cuales son una característica morfológica de cristalización

de los carbonatos, los cuales están llenando los canales porosos observados anteriormente (ver Figura 3.4.2).

Por otro lado, la Figura 3.4.10B muestra una micrografía de electrones retrodispersados, donde se representan diferentes contrastes, las áreas más brillantes corresponden a la fase cerámica, mientras que las áreas oscuras corresponden a la fase de carbonatos fundidos, las diferencias en el contraste en las micrografías se producen debido a las diferencias en el número atómico promedio de estas fases, explicado anteriormente en la sección 3.3. Asimismo, la Figura 3.4.10C muestra una micrografía electrones secundarios donde es posible observar una estructura densa, y nuevamente puede verse que los carbonatos fundidos ocupan los canales porosos previamente formados. Por lo tanto, estos resultados confirman la formación de una membrana densa ya que la estructura porosa observada anteriormente ahora está ocupada por la fase de carbonatos fundidos.

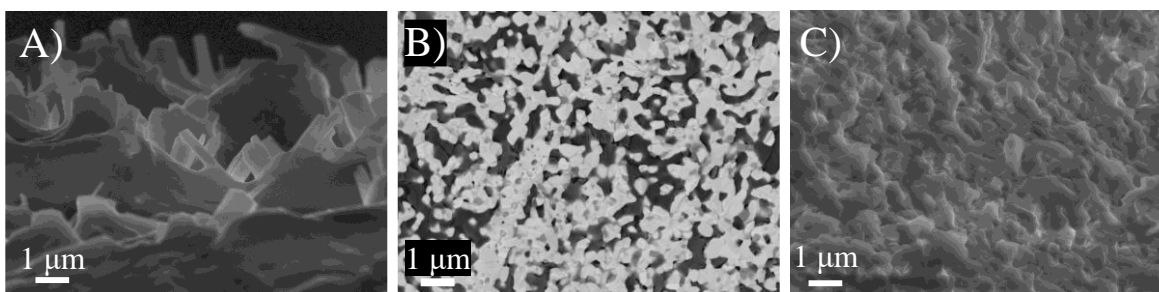


Figura 3.4.10. Micrografías de las membranas densas después del proceso de infiltración del composito CG85-LN15 (A), CG80-LN20 (B) y CG75-LN25 (C).

3.4.3 Evaluación de la permeación de CO₂

Después de la caracterización de las membranas densas de los compositos, fue posible confirmar la gran estabilidad térmica y química de estos materiales, lo que les otorga propiedades adecuadas para ser probados en procesos de alta temperatura, como los experimentos de permeación de CO₂. Por lo que, los experimentos de permeación de CO₂ a alta temperatura se llevaron a cabo en el sistema de permeación de gases. De manera inicial, se utilizó como gas de alimentación una mezcla de CO₂ y N₂, mientras que se utilizó Ar como gas de arrastre. Los experimentos se realizaron a alta temperatura entre 900 y 700 °C (detalles en la sección experimental).

De acuerdo con los resultados de la sección 3.2, durante el proceso de síntesis los compositos presentan una modificación en su composición original planteada, es decir no se forma la fase de perovskita LaNiO_3 , sino NiO y la ceria codopada. En ese sentido, se realizaron pruebas preliminares de permeación de CO_2 utilizando una mezcla mecánica de las fases CG15 y LaNiO_3 con las proporciones de 80 y 20 % respectivamente, a fin de obtener un composito con las fases originalmente planteadas. Mediante molienda mecánica se formó un nuevo composito con el que se fabricó una nueva membrana etiquetada como “mezcla”. Los resultados de la permeación de CO_2 (Fig. 3.4.11) se comparan con los resultados del composito obtenido en “un paso” con la misma proporción de las fases (CG80-LN20).

En ambos casos, el valor máximo del flujo de permeación de CO_2 se obtuvo a 900 °C, con valores de 4.34×10^{-7} y $1.12 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ para los compositos en un paso y mezcla, respectivamente. Además, en todo el intervalo de temperatura analizado, el flujo de permeación de CO_2 en el composito en un paso es considerablemente superior al obtenido por el composito mezcla, que solo permea entre el 1 y el 30 % de la cantidad permeada por el composito en un paso. De la misma forma, la permeación de N_2 es menor, al menos en un orden de magnitud, en la membrana composito en un paso, que la obtenida para la membrana mezcla, con valores promedio de 3.6×10^{-9} y $2.52 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$, respectivamente.

En ese sentido, la permeación de nitrógeno puede atribuirse a defectos en el sello cerámico, que puede considerarse como un flujo viscoso a través de un medio microporoso, descrito por el mecanismo de Knudsen. Sin embargo, en este caso específico, la diferencia en los valores de permeación de N_2 puede estar asociada con las diferencias microestructurales producidas en las membranas. En el caso del composito en un paso, hay distribución homogénea de las fases y partículas (de acuerdo con los resultados de SEM), lo que permite lograr un mejor proceso de sinterización y formar una mejor distribución y forma de los canales porosos. Sin embargo, cuando las fases no se distribuyen de manera tan homogénea como se logra con la mezcla mecánica, las fases mal distribuidas forman canales de poros irregulares que afectan los procesos de interconexión y conducción iónica [39,82].

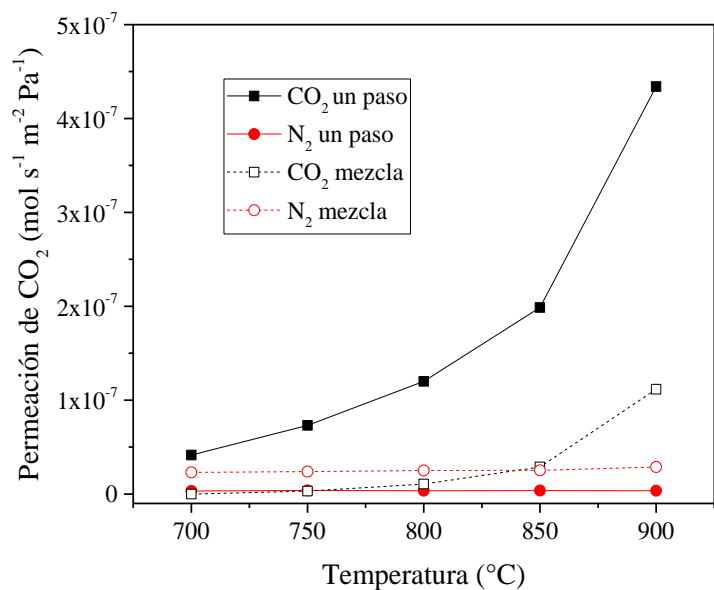
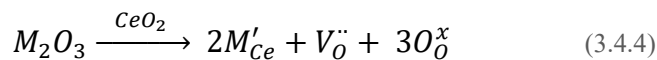


Figura 3.4.11. Resultados de permeación de CO₂ utilizando los compositos CG80-LN20 obtenidos en un paso y vía molienda mecánica (mezcla).

También, estos resultados destacan que incluso si las fases prístinas no están presentes en la membrana del composito en un paso, su composición y propiedades microestructurales permiten lograr mejores resultados de permeación de CO₂ que en la membrana del composito mezcla que posee las fases cristalinas prístinas. Estos resultados evidencian que la integración de lantano en la estructura de ceria dopada con Gd mejora el desempeño de permeación de CO₂, esto asociado principalmente con el hecho de que el proceso de codopado de la ceria con Gd y La aumenta la formación de vacancias de oxígeno típicas (reacción 3.4.4, donde M = Gd o La) como se ha reportado en varios trabajos [31,113,115–117].



Estos resultados muestran que, aunque el método de síntesis en un paso produce un cambio en la composición de las fases de los compositos, es preferible desarrollar los experimentos de permeación de CO₂ con los compositos sintetizados por un paso ya que alcanzan mejores resultados, por las razones discutidas anteriormente. Por lo que, los siguientes experimentos de permeación se utilizaron los compositos sintetizados en un paso.

La Figura 3.4.12 muestra los resultados de las pruebas de permeación de CO₂ de las diferentes membranas densas, además se muestra la permeación de N₂ de la muestra CG80-LN20, con fines comparativos. Como era de esperar, las membranas de los composites presentaron una permeación de CO₂ activada térmicamente, similar a lo observado en los experimentos de permeación previos (figs. 3.3.4 y 3.4.11), lo cual es una característica común para este tipo de membranas cerámicas [28,35,37,42,44,113].

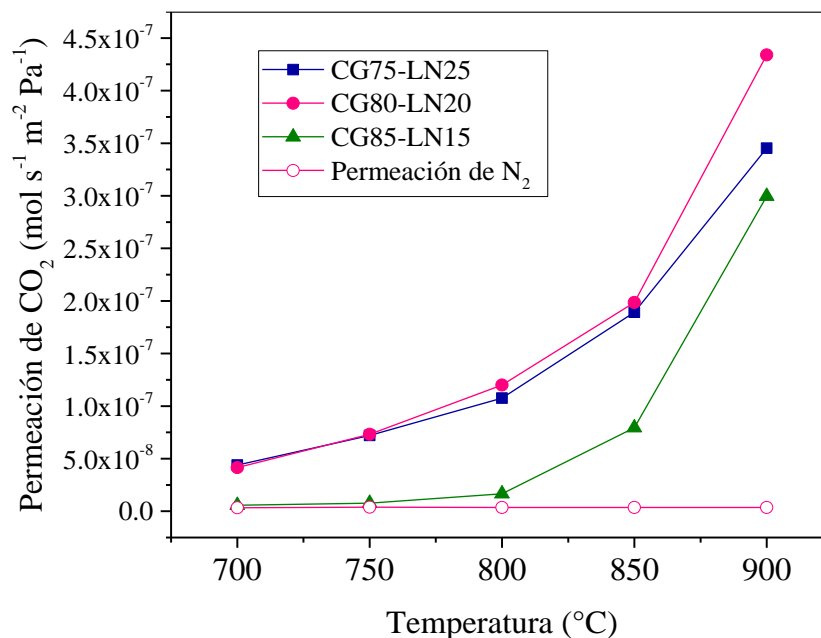


Figura 3.4.12. Resultados de permeación de CO₂ de las membranas de los composites y permeación de N₂ de la muestra CG80-LN20 con fines comparativos.

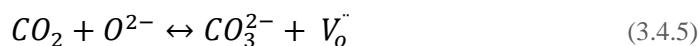
Adicionalmente, entre 700 y 850 °C la permeación de las membranas CG75-LN25 y CG80-LN20 es similar, aunque ligeramente superior para la membrana CG80-LN20 que al llegar a 900 °C aumenta el valor de la permeación de CO₂ de manera considerable. Además, la membrana CG85-LN15, presenta los menores valores de permeación en todo el intervalo de análisis (Tabla 3.4.2). Por otro lado, todos los valores de permeación de nitrógeno son del orden de 10⁻⁹ mol·s⁻¹·m⁻² Pa⁻¹, un valor mucho más bajo que el de la permeación de CO₂, lo que indica una alta selectividad de CO₂. La permeación de nitrógeno se atribuye principalmente a defectos en el sellado cerámico y defectos en el volumen de la membrana, el cual permea a través de la membrana mediante el mecanismo de tipo Knudsen.

Tabla 3.4.2. Resultados de los experimentos de permeación de CO₂ a 900 °C de las membranas de los diferentes compositos.

Membrana	Permeación de CO ₂ (mol·s ⁻¹ ·m ⁻² Pa ⁻¹)	Permeación de N ₂ (mol·s ⁻¹ ·m ⁻² Pa ⁻¹)	Factor de selectividad CO ₂ /N ₂
CG85-LN15	3.00 X10 ⁻⁷	4.93 X10 ⁻⁹	59.9
CG80-LN20	4.34 X10 ⁻⁷	3.57 X10 ⁻⁹	115.9
CG75-LN25	3.45 X10 ⁻⁷	5.03 X10 ⁻⁹	66.9

Según trabajos previos [18,31,82,103,114], la adición de una fase conductora de electrones (perovskitas principalmente) en la membrana de ceria mejora las propiedades de permeación de CO₂. De esa manera, la cantidad de NiO (semiconductor) juega un papel importante, ya que las propiedades de permeación de CO₂ de todas las membranas de los compositos mejoraron de acuerdo con los resultados de la sección 3.3, en donde se analizó sólo la fase de ceria dopada con Gd al 15 % (ver Fig. 3.3.4), por lo que los compositos resultan ser mejores composiciones para la permeación de CO₂.

Como es bien sabido, este tipo de membrana sigue un mecanismo de permeación en el que la movilidad de los iones de oxígeno es sumamente importante para que se produzca el proceso de permeación (reacción 3.4.5). En ese sentido, la caracterización eléctrica mostró que la conductividad iónica y electrónica dependen de la atmósfera de trabajo, en donde la conductividad iónica aumenta de manera considerable en una atmósfera de oxígeno. Por lo tanto, se llevó a cabo una segunda serie de experimentos de permeación de CO₂ para completar el análisis y la discusión, agregando O₂ en el lado de permeación para determinar la influencia de éste en la permeación de CO₂.



La Figura 3.4.13 compara la permeación de CO₂ obtenida en presencia o ausencia de O₂ para las diferentes membranas de los compositos. Los resultados muestran que la permeación de CO₂ aumentó para las membranas CG80-LN20 y CG75-LN25, manteniendo la tendencia anterior descrita para los experimentos realizados en ausencia de O₂. Este comportamiento se asocia a que la conductividad iónica aumenta en presencia de oxígeno, favoreciendo el mecanismo de permeación de CO₂.

Con base en los resultados de permeación de CO₂ y la respectiva caracterización eléctrica, es posible establecer que la mejor proporción de las fases en los compositos

dependerá de la combinación más adecuada de las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas. En este caso, el compuesto CG80-LN20 resultó ser significativamente más eficiente que los otros compositos, ya que las propiedades microestructurales como la porosidad, espesor y canales porosos, así como las propiedades eléctricas intrínsecas de este compuesto, permiten alcanzar altos valores de permeación de CO₂.

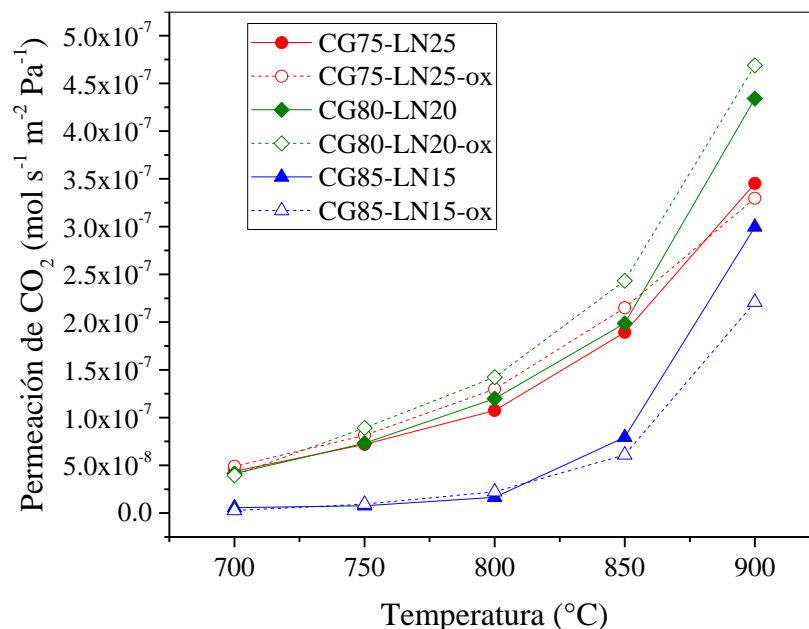


Figura 3.4.13. Comparación de la permeación de CO₂ obtenida para las diferentes membranas, en ausencia y presencia de oxígeno, añadido en el lado de permeación.

Por ejemplo, el método de síntesis en un paso permite una distribución homogénea de las fases, así como el incremento de su porosidad, debido a la presencia de NiO, permite mejores interconexiones entre los canales porosos, favoreciendo la movilidad de la fase de carbonato fundido. Además, la caracterización eléctrica mostró que el compuesto CG80-LN20 tiene mejores propiedades de conducción mixta iónico-electrónica en presencia de oxígeno en comparación del compuesto CG75-LN25. Aunque estos compositos tienen las mismas características microestructurales, las propiedades eléctricas son superiores para el compuesto CG80-LN20 y le permite tener un mejor desempeño en la permeación de CO₂.

Cabe señalar que hay una disminución de la permeación de CO₂ en el compuesto CG85-LN15 cuando se adicionó el oxígeno, este efecto se asocia a que la superficie se satura

con iones oxígeno debido a la alta difusión de esta especie, lo cual disminuye la adsorción de CO_2 en la superficie de la membrana, y consecuentemente la permeación de CO_2 se ve afectada. De hecho, este comportamiento se ha observado en algunas otras membranas, en donde la cantidad de fase fluorita es mayor [118,119]. Por lo tanto, este efecto no interfiere con los otros compositos, debido a que en su composición hay una disminución en la fase de la ceria dopada y la conductividad iónica es menor en los compositos CG80-LN20 y CG85-LN15.

La Figura 3.4.14 describe los mecanismos de permeación en ausencia y presencia de oxígeno. En el primer caso, la formación del ion carbonato ocurre entre el CO_2 proveniente de la mezcla de gases de alimentación que reacciona con el ion oxígeno (O^{2-}), proveniente de la red cristalina (Fig. 3.4.14A). Por el contrario, en presencia de oxígeno, el oxígeno gaseoso se disocia y reacciona con las vacancias de oxígeno para formar O^{2-} , el cual se transporta desde el lado de permeación hacia el lado de alimentación a través de las vacancias de oxígeno. Por lo que, en este caso hay más oxígeno para transportar al lado de alimentación (Fig. 3.4.14B). Por lo tanto, en estas condiciones habrá una mayor cantidad de iones de oxígeno para reaccionar con el CO_2 , y así favorecer el mecanismo de permeación.

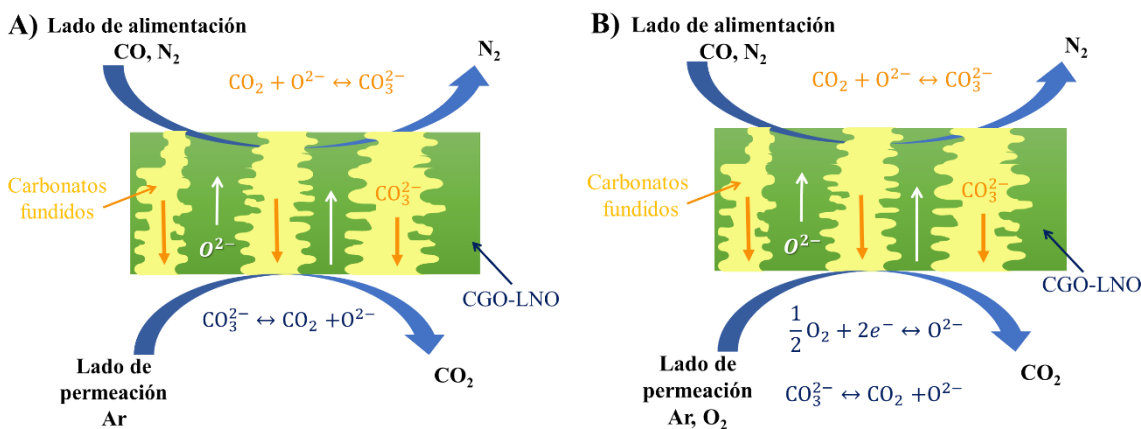


Figura 3.4.14. Representación esquemática del mecanismo de permeación de CO_2 en ausencia (A) y presencia (B) de oxígeno en el lado de permeación.

Al comparar los resultados de permeación de la membrana CG80-LN20 con la literatura se evidencia que este composito presenta valores de permeación de CO_2 más altos que otras membranas reportadas previamente (Tabla 3.4.3). Por ejemplo, los valores de

permeación para todas las membranas de los compositos $x\text{CGO}-y\text{LNO}$ son más altos que diferentes membranas de ceria o perovskita cuando sólo se tiene una de estas fases [32,33]. Por lo tanto, estos compositos mejoran significativamente la permeación de CO_2 . Por otro lado, al comparar las membranas de $x\text{CGO}-y\text{LNO}$ con otras que contienen Sm y Pr, la membrana CG80-LN20 posee mejores resultados, a pesar de que en el composito que contiene Sm y Pr existen otros tipos de modificaciones en la superficie de la membrana [52,120]. Los resultados de la membrana CG80-LN20 son superados únicamente por una membrana de NiO, en donde se utilizó una mezcla eutéctica binaria de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52:48 mol%) donde la formación de fases secundarias derivado de la reacción $\text{NiO-Li}_2\text{CO}_3$ favorecieron la permeación de CO_2 .

Tabla 3.4. 3. Valores de permeación de CO_2 obtenidos de diferentes membranas cerámico-carbonato.

Membrana	Temperatura (°C)	Permeación de CO_2 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$)	Ref.
Cerámico/carbonato			
CGO/Li-Na-k	850	3×10^{-8}	[32]
LSCF/Li-Na-K	900	4.77×10^{-8}	[33]
LSFCu/Li-Na	750	3.2×10^{-8}	[121]
CGCO-LCF/Li-Na-K	900	1.87×10^{-7}	[31]
SDC-SSAF/Li-Na-K	900	1.4×10^{-7}	[82]
CP-PSFC/Li-Na-K	875	4×10^{-7}	[52]
SDC-SSAF/Li-Na-K*	900	1.72×10^{-7}	[120]
NiO/Li-Na	800	6.8×10^{-7}	[122]
Ag/Li-Na	800	4.2×10^{-7}	[123]
CG80-LN20/Li-Na-K	900	4.34×10^{-7}	Este trabajo

CGO: $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ LSCF: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; LSFCu: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, CGCO-LCF: $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ (75–25 %masa), SDC: Ceria dopada con samario; SSAF: $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ y CP-PSFC: $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}\text{-Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (40–60 %masa); *Superficie modificada con una aleación de Au-Pd.

De manera complementaria a los análisis de permeación, a partir de los datos de estos experimentos se determinó la energía de activación (E_a) asociada a la permeación de CO_2 de cada membrana. El cálculo de la E_a se determinó utilizando el modelo de Arrhenius a partir de gráficos del logaritmo natural de la permeación de CO_2 versus el inverso de la temperatura (ecuación 3.4.6), donde P_0 es el factor pre-exponencial y R la constante universal de los gases.

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.4.6)$$

La E_a se determinó para ambos experimentos de permeación (con y sin oxígeno en el lado de permeación), los resultados del ajuste lineal se muestran en la Figura 3.4.15. En todas las membranas los valores de E_a fueron similares, independientemente de la presencia o ausencia de O_2 . Sin embargo, al comparar los valores de E_a de acuerdo con su composición, se encuentra que la E_a disminuye en función de la disminución de la cantidad de fluorita. Es decir, la adición y formación de NiO favorece la termodinámica del proceso de permeación de CO_2 .

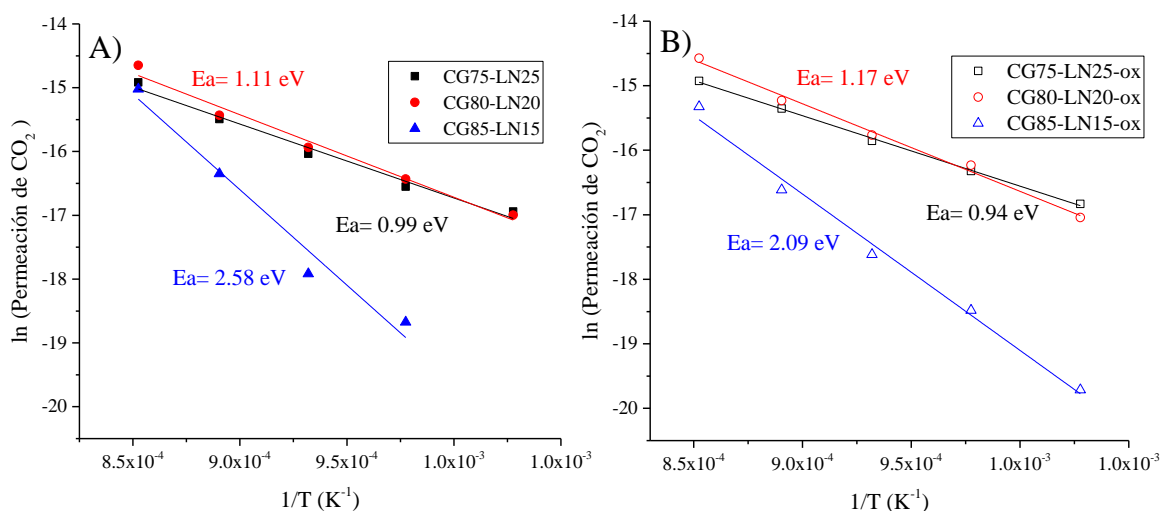


Figura 3.4.15. Gráficos de Arrhenius y valores de E_a de la permeación de CO_2 para las diferentes composiciones analizadas, en ausencia (A) y presencia (B) de O_2 en el lado de permeación.

Finalmente, después de las pruebas de permeación de CO_2 , la membrana CG80-LN20 fue caracterizada mediante DRX y MEB para determinar su estabilidad química y térmica. La Figura 3.4.16 muestra los resultados de DRX, en donde se analizaron ambos lados de la membrana, el lado de la membrana que es expuesto a los gases de alimentación es etiquetado como lado de alimentación mientras que el lado en donde el gas es permeado y se alimentó con oxígeno se etiqueta como lado de permeación.

La Figura 3.4.16A muestra los difractogramas de los lados de alimentación y permeación del experimento de permeación en ausencia de O_2 . Los dos lados de la membrana analizados mostraron las reflexiones correspondientes a la estructura tipo fluorita de CeO_2 , así como la formación de una fase secundaria de silicato de cerio y litio indexada a la fase $LiCe_9(SiO_4)_6O_2$ (01-084 -4146 PDF). El motivo de la formación de esta segunda fase se debe

a la reacción entre la membrana y el sello cerámico (cuya composición está descrita en el apartado de metodología). Por lo que, las reflexiones correspondientes a la fase secundaria son más intensas en el lado de alimentación, donde la membrana tiene contacto directo con el sello cerámico. Algo similar ocurre en los difractogramas correspondientes al experimento de permeación de CO_2 en presencia de O_2 (Fig. 3.4.16B), de igual manera, en ambos lados de la membrana se observan las reflexiones de la fase de fluorita y del silicato de Li y Ce, aunque en este caso las señales de la fase secundaria son menos intensas.

Cabe mencionar que la reacción entre la membrana y el sello cerámico es un problema común en este tipo de membranas. A pesar de esta situación, es posible considerar que estas membranas son estables al proceso de permeación ya que se mantiene la principal fase cristalina, además la formación de la fase secundaria puede evitarse cambiando el tipo de sello.

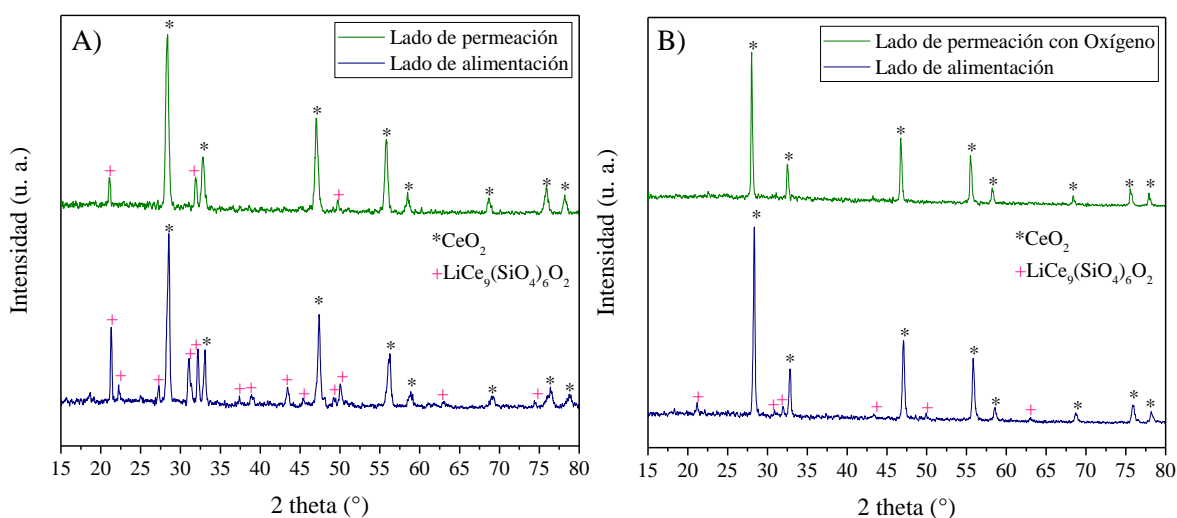


Figura 3.4.16. Difractogramas de ambos lados de la membrana CG80-LN20 después del proceso de permeación en ausencia (A) y presencia (B) de O_2 .

Adicionalmente, en la Figura 3.4.17 se muestran micrografías de electrones retrodispersados de la sección transversal de la membrana CG80-LN20 después del proceso de permeación en ausencia y presencia de O_2 . En la micrografía correspondiente al experimento sin O_2 (Fig. 3.4.17A) se observa que la microestructura de la membrana permanece densa (no se observa degradación de la fase de carbonatos fundidos). Es decir, la estructura porosa permaneció llena de carbonatos fundidos. Sin embargo, en la micrografía

del experimento con O_2 (Fig. 3.4.17B) se observa cierta degradación de la fase de carbonatos fundidos ya que se observan algunos canales porosos vacíos (sin carbonatos fundidos) y otras zonas donde la fase de carbonato fundido parece segregarse. Además, en ambas micrografías se muestran ligeros cambios en el tamaño del grano, aumentando de ~ 50 a 70 nm, al ser comparado con la membrana inicial (ver Fig. 3.4.2).

Este comportamiento ha sido reportado en otros sistemas cerámicos-carbonatos [81,85], el cual se produce debido a la temperatura aplicada durante el proceso de permeación, provocando una ligera sinterización en las partículas de la membrana. A pesar de los ligeros cambios microestructurales en la membrana, es posible considerar que estas membranas son altamente estables, ya que las principales características estructurales como la fase cristalina y la estructura densa se mantienen después del proceso de permeación de CO_2 .

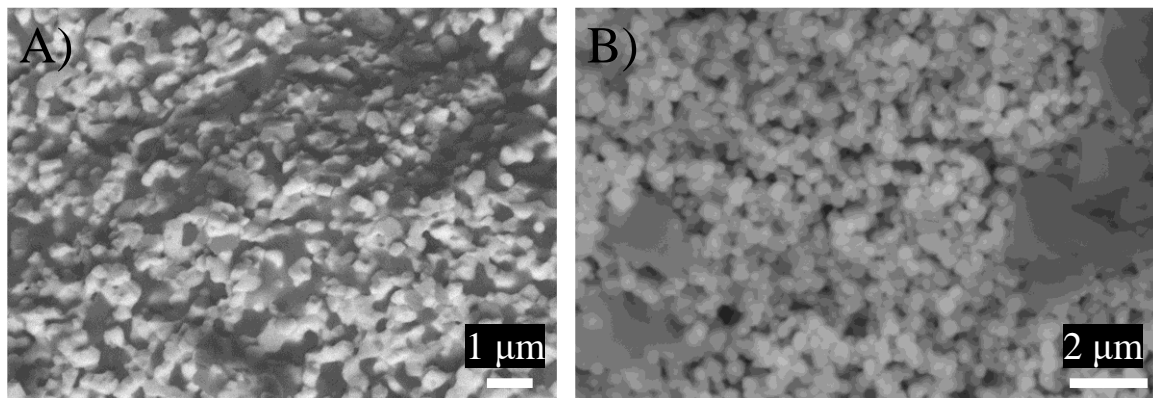


Figura 3.4.17. Micrografías de electrones retrodispersados de la sección transversal de la membrana CG80-LN20 después de los experimentos de permeación de CO_2 en ausencia (A) y presencia (B) de O_2 .

Aunado a lo anterior, es importante mencionar que las condiciones experimentales del flujo de gases utilizados y el efluente de combustión a nivel industrial son similares. Por lo general, las plantas eléctricas existentes generan gases de combustión a presión atmosférica y tienen una concentración de CO_2 menor al 15 %, aunque dependen del proceso del que provengan. En algunos procesos industriales de alta temperatura, la concentración de CO_2 puede ser mayor al 15 % (Tabla 3.4.4) [2].

Tabla 3.4. 4. Concentración de CO₂ del efluente de gas de diversos procesos industriales.

Proceso	Concentración de CO ₂ (% vol)
Caldera de carbón	14
Caldera de gas natural	8
Ciclo combinado de gas natural	4
Oxicombustión de carbón	>80
Oxidación parcial de gas natural	40
Fabricación de acero (precombustión)	20
Fabricación de acero (postcombustión)	27
Fabricación de cemento	14-33
Refinerías de petróleo y plantas petroquímicas	8

Se debe mencionar que, además de contener CO₂, el efluente de combustión puede contener otros gases. Por ejemplo, en la Tabla 3.4.5 se describe la composición de los gases del efluente de una planta termoeléctrica de 350 MW [2,6]. En ese sentido, los resultados de permeación de CO₂ de las membranas bajo estas condiciones experimentales demuestran que podrían ser aplicadas a nivel industrial, ya que la composiciones del flujo de gas son similares (composición y concentración).

Tabla 3.4. 5. Composición del efluente de combustión de una planta termoeléctrica.

Gas	Concentración (% vol)
CO ₂	14.54
H ₂ O	7.57
O ₂	3.29
N ₂	70.98
Ar	0.89
SO ₂	10 ppm
NO ₂	10 ppm

3.4.4. Conclusiones de la sección

Inicialmente, los soportes porosos de los diferentes compositos fueron fabricados y caracterizados estructural, microestructural y eléctricamente. La caracterización estructural por DRX no mostró evidencia de formación de fases secundarias después del proceso de fabricación. Los análisis de MEB mostraron una morfología porosa esperada para todos los soportes porosos, con una distribución sumamente homogénea de ambas fases del composito. Además, los soportes presentaron una porosidad de 37 % para los soportes CG75-LN20 y CG80-LN20 y 34 % para CG85-LN15, implicando que la adición de una nueva a fase a la

ceria influye en el proceso de densificación. Es decir, cuanto más fase de ceria haya en el composito el soporte poroso será más denso. Estos resultados mostraron que las condiciones de fabricación utilizadas son eficientes para tener soportes porosos con propiedades estructurales y microestructurales adecuadas.

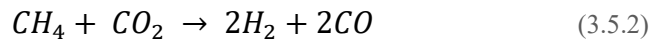
Asimismo, los soportes mostraron buenas propiedades de conductividad eléctrica a altas temperaturas, exhibiendo una conductividad mixta iónica-electrónica, en donde la conductividad iónica aumentó de manera considerable cuando se utilizó una atmósfera saturada de oxígeno. Además, las propiedades eléctricas dependen de la microestructura de los soportes, cuanto más densificados estén los soportes, las propiedades eléctricas serán más eficientes.

Después de la caracterización, los soportes se infiltraron con una mezcla eutéctica de carbonatos fundidos. Los resultados de DRX mostraron que las membranas densas son estables a esta etapa de fabricación ya que la fase cristalina se mantuvo intacta, mostrando así la alta estabilidad de estos compositos.

Los resultados de permeación de CO_2 mostraron que la membrana CG80-LN20 presentó los mejores resultados debido a sus condiciones específicas e intrínsecas de esta composición, como la alta conductividad iónica y electrónica, así como características microestructurales óptimas. La permeación de CO_2 de los compositos puede mejorar al añadir de oxígeno a la mezcla de gases en el lado de permeación, ya que la conductividad iónica aumenta en presencia de O_2 . Además, se encontró una gran estabilidad de esta membrana después de los experimentos de permeación de CO_2 . Finalmente, estos resultados perfilan a la membrana CG80-LN20 como una excelente composición para ser utilizada en procesos de permeación de CO_2 , ya que mostró valores altos de permeación (comparado con algunos valores de la literatura) así como excelente estabilidad química y térmica. Por lo tanto, esta membrana podrá ser evaluada en el reactor de membrana.

3.5 Composito CG80-LN20 como reactor de membrana

Después del análisis de permeación de CO₂ de la membrana CG80-LN20, este composito fue acoplado a un reactor de membrana en el que se evaluaron dos diferentes procesos: *i*) oxidación de CO y *ii*) reformado seco de metano (reacciones 3.5.1 y 3.5.2). A continuación, se presentan los resultados de cada uno de estos reactores de membrana.



3.5.1 Oxidación de CO

Inicialmente, los experimentos de oxidación de CO y subsecuente permeación de CO₂ se llevaron a cabo utilizando diferentes mezclas de gases (detalles en la sección experimental). En el primer caso se utilizó una mezcla de CO-N₂ como gas de alimentación. En la Figura 3.5.1 se muestran los resultados de la composición del flujo de gas de ambos lados de la membrana, el lado de la membrana en donde se alimenta con la mezcla de gas CO-N₂ es etiquetado como “alimentación” mientras que el lado de la membrana donde los gases son permeados es etiquetado como “permeación”.

La Figura 3.5.1A muestra los resultados del lado de alimentación, en donde es posible observar una ligera disminución en el flujo de CO, así como la formación de CO₂ debido a la oxidación parcial de CO. Asimismo, el flujo de N₂ permanece relativamente constante de manera similar a lo observado en los experimentos anteriores de permeación, en donde la cuantificación de N₂ permite monitorear la selectividad y efectividad de la membrana y el sello. Por otro lado, en el lado de permeación (Fig. 3.5.1B), el flujo de CO₂ observado corresponde al CO₂ permeado proveniente de la reacción de oxidación de CO en el lado de alimentación. También se observa una pequeña cantidad de N₂ permeado debido a defectos en el sello cerámico, como se discutió anteriormente. Estos resultados mostraron que incluso en ausencia de oxígeno, está ocurriendo la reacción de oxidación de CO y subsecuente permeación de CO₂, en donde la fuente de oxígeno proviene de la estructura cristalina del composito CG80-LN20.

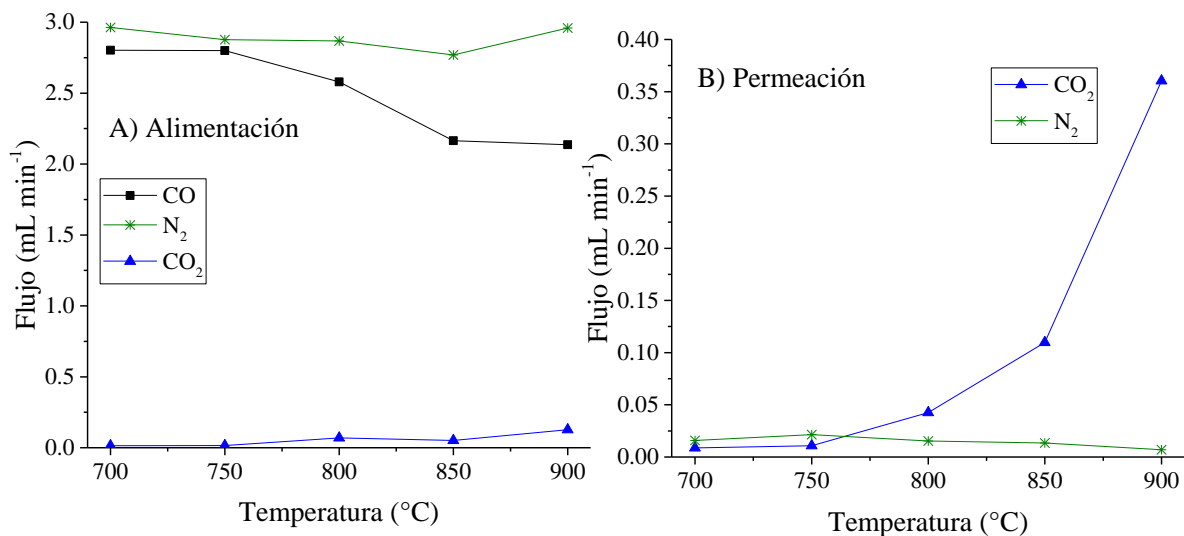


Figura 3.5.1. Cuantificación del flujo de gas de la reacción de oxidación de CO utilizando una mezcla de gas de alimentación de CO-N₂ del lado de alimentación (A) y el lado de permeación (B) de la membrana CG80-LN20.

Posteriormente, para mejorar la reacción de oxidación del CO, se utilizó una mezcla de gas de alimentación de CO-O₂, los resultados se muestran en la Figura 3.5.2. En este caso, en el lado de la alimentación (Fig. 3.5.2A) la producción de CO₂ aumentó, como era de esperar, lo que implica un mayor consumo de CO, en comparación con los resultados observados en ausencia de oxígeno. El incremento de oxidación de CO se atribuye simplemente a la presencia de O₂, ya que no es necesario extraerlo de la estructura cristalina del reactor de membrana.

Asimismo, en el lado de permeación (Fig. 3.5.2B) se observa el CO₂ permeado, además no se detectó permeación de CO ni de O₂, lo que indica una gran selectividad de este reactor de membrana hacia el CO₂. En ambos experimentos, con ausencia o presencia de oxígeno, en el lado de alimentación, los resultados de permeación de CO₂ son similares (~0.3 mL min⁻¹), lo que implica que el paso limitante del proceso del reactor de membrana es la permeación de CO₂.

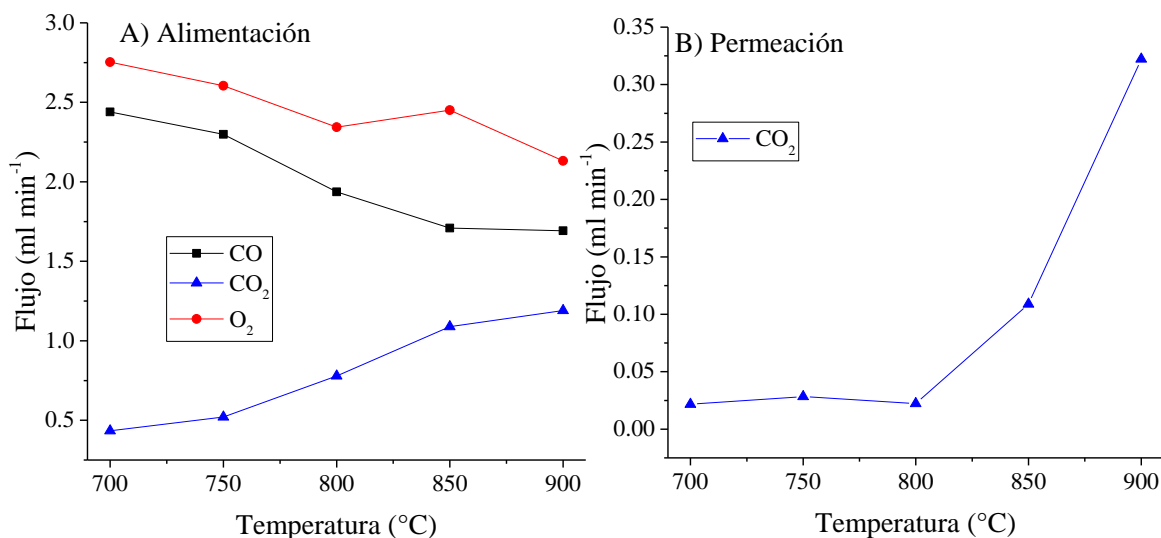


Figura 3.5.2. Cuantificación del flujo de gas de la reacción de oxidación de CO utilizando una mezcla de gas de alimentación de CO-O₂ del lado de alimentación (A) y el lado de permeación (B) de la membrana CG80-LN20.

Como se discutió en la sección anterior, este tipo de membranas cerámicas siguen un mecanismo de reacción en el que destacan dos puntos importantes: *i*) la fuerza motriz de la permeación, la cual está dirigida por el gradiente de potencial químico del CO₂ y *ii*) la formación de iones carbonato, que depende de la difusión de iones de oxígeno. De acuerdo con lo estudiado en la sección 3.4, este último punto puede modificarse a partir de la adición de oxígeno en el lado de permeación.

Con base en lo anterior, se agregó O₂ al gas de arrastre teniendo una mezcla de Ar-O₂ en el lado de permeación y también en la mezcla de gas de alimentación (CO-O₂) como en el experimento anterior. Los resultados de este experimento se muestran en la Figura 3.5.3. En el lado de alimentación (Fig. 3.5.3A) se observa una mayor producción de CO₂ y consumo de O₂, aunque el consumo de CO es ligeramente menor al consumo de CO del experimento anterior (ver Fig. 3.5.2A). Por lo que teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de oxidación de CO (reacción 3.5.1), es posible inferir que una cierta cantidad de O₂ está siendo utilizada para llevar a cabo la reacción de oxidación de CO, y el O₂ restante consumido participa en el mecanismo de permeación. Además, en el lado de permeación (Fig. 3.5.3B) a 900 °C la permeación de CO₂ aumentó a 0.66 mL min⁻¹ y el consumo del oxígeno añadido (0.5 mL min⁻¹) en ese lado de la membrana es menor al consumo observado en el lado de

alimentación (1 mL min^{-1}). Esto implica que hay una permeación inversa de O_2 hacia el lado de alimentación debido a que la presión parcial de O_2 es mayor en el lado de permeación, indicando que el gradiente de difusión va en dirección al lado de alimentación. Por lo tanto, el O_2 permeado debe participar en el proceso de oxidación de CO y en el mecanismo de permeación de CO_2 aumentando las cantidades permeadas de este último gas. Cabe mencionar que no se observó CO en el lado de permeación, reiterando la buena selectividad del reactor de membrana.

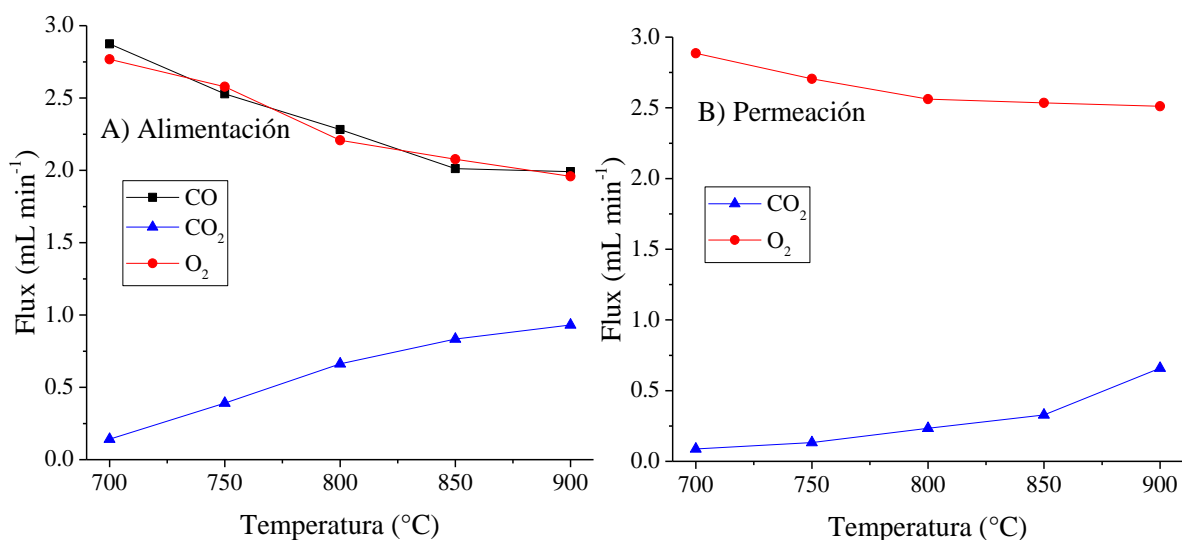


Figura 3.5.3. Cuantificación del flujo de gas de la reacción de oxidación de CO utilizando una mezcla de gas de alimentación de CO-O_2 y Ar-O_2 como mezcla de gas de arrastre del lado de alimentación (A) y el lado de permeación (B) de la membrana CG80-LN20.

En la Figura 3.5.4A se muestra la conversión CO (X_{CO}) de los diferentes experimentos mostrados anteriormente, la cual se determinó mediante la ecuación 3.5.3, en donde $\text{CO}^{\text{inicial}}$ es el flujo de CO alimentando al reactor de membrana y CO^{final} es el flujo de gas sin reaccionar. Además, la Figura 3.5.4B muestra el flux de permeación, el cuál considera el área de permeación de la membrana.

$$X_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}^{\text{inicial}} - \text{CO}^{\text{final}}}{\text{CO}^{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3.5.3)$$

Los resultados de conversión de CO (Fig. 3.5.4A) mostraron que cuando se utilizó la mezcla de alimentación de CO-O_2 la conversión de CO alcanzó el 43 % a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, siendo este valor más alto de conversión obtenido de los experimentos realizados. No obstante, cuando

se agregó O_2 en ambos lados del reactor, la conversión de CO cae al 33 %. La disminución de la conversión de CO puede explicarse a través del mecanismo de permeación propuesto para membranas de conducción mixta iónica-electrónica [21]. Este mecanismo explica que si hay O_2 en el lado de alimentación, el ion O^{2-} puede ser transportado desde el lado de alimentación hacia el lado de permeación o viceversa, dependiendo del gradiente de presión parcial de oxígeno en el lado de alimentación. Por lo tanto, en el primer caso solo hay O_2 en el lado de alimentación, por lo que la fuerza motriz de permeación de oxígeno está dirigida hacia al lado de permeación. No obstante, en la Figura 3.5.2B no se detectó la presencia de oxígeno, por lo que se podría inferir que el oxígeno presente en el lado de alimentación se utiliza principalmente para la oxidación de CO.

Por otro lado, cuando se agrega O_2 en ambos lados de la membrana, hay un mayor consumo de oxígeno en el lado de alimentación que en el lado de permeación, lo que provoca un pequeño gradiente hacia el lado de alimentación de los iones O^{2-} , por lo que la oxidación de CO y subsecuente permeación de iones de carbonato será más rápida debido a que la especie O^{2-} es más reactiva. Por lo que, al omitirse el paso de la disociación del O_2 gas, la cinética del proceso será más rápida y por lo tanto con una menor cantidad de CO consumido se produce una mayor cantidad de CO_2 al momento del análisis [103]. Finalmente, cuando solo se utilizó $CO-N_2$ como gas de alimentación, la conversión de CO obtenida fue la más baja con un valor de 28 % (900 °C), debido a que la disponibilidad de oxígeno se limite a los iones O^{2-} que puede proveer la estructura cristalina.

La Figura 3.4.5B muestra los resultados del flux de permeación de CO_2 después de la oxidación de CO, donde se puede observar que en los dos primeros experimentos (sin oxígeno en el lado de permeación) el flux de CO_2 es prácticamente el mismo. Estos resultados sugieren que la permeación de CO_2 no depende del proceso de oxidación sino del mecanismo de permeación de CO_2 discutido anteriormente. Además, cuando se agrega O_2 en ambos lados de la membrana, el flujo de permeación de CO_2 aumenta considerablemente de ~ 0.19 a 0.35 $mL\ min^{-1}\ cm^{-2}$ a 900 °C, debido a que la adición de O_2 modifica el gradiente de oxígeno mejorando el proceso de permeación de CO_2 .

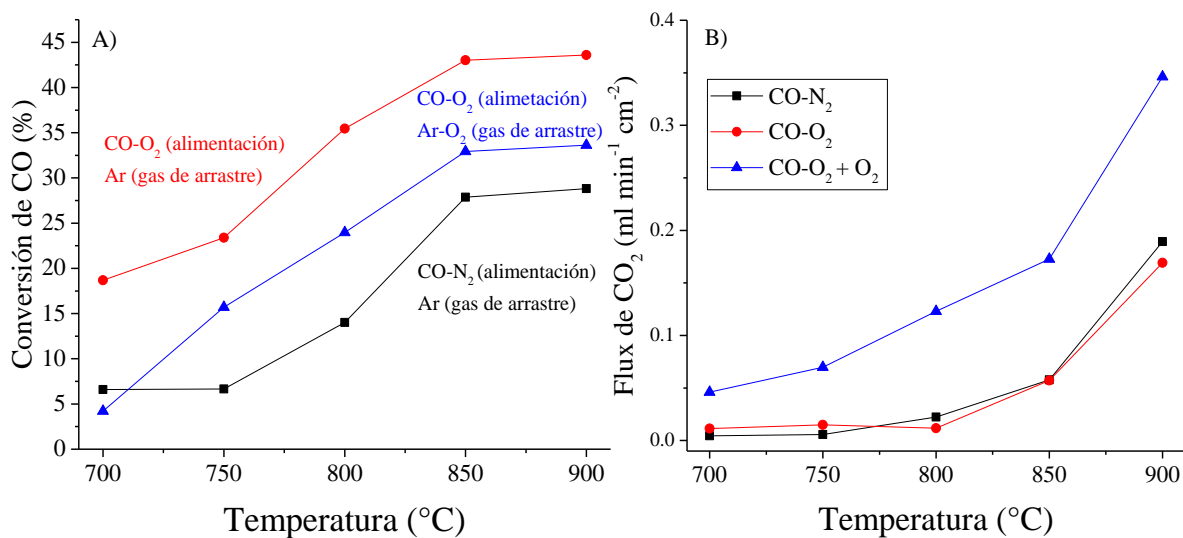


Figura 3.5.4. Resultados de la conversión de CO (A) y el flux de permeación de CO₂ (B) del reactor de membrana utilizando diferentes mezclas de gases.

El mecanismo de permeación de CO₂ se ve directamente afectado por la presencia o ausencia de O₂ en el lado de permeación, como se esquematiza en la Figura 3.5.5. En este mecanismo se propone que, inicialmente, ocurre la disociación del oxígeno molecular gaseoso (O₂) en iones de oxígeno (O²⁻) en el lado de alimentación, que posteriormente reaccionan con el CO, produciendo CO₂. Después, el O²⁻ reacciona con el CO₂ formando iones carbonato, los cuales permean hacia el otro lado del reactor de membrana mediante el mecanismo de permeación típico de estas membranas (ver Figura 3.4.14A) [55]. De manera similar, si hay O₂ el lado de permeación, éste se disocia en iones O²⁻, los cuales permean inversamente al lado de alimentación, por lo que hay una fuente adicional iones O²⁻ que podrán reaccionar directamente con CO o CO₂, mejorando todo el proceso reacción-permeación.

La oxidación del CO en reactores de membrana ha sido estudiada en diferentes trabajos. Por ejemplo, se utilizó la ceria dopada Ce_{0.8}Sm_{0.15}Sr_{0.05}O₂ mostrando un porcentaje de conversión de CO del 98.3 % a 900 °C, alcanzando un flujo máximo de permeación de CO₂ de 1.11×10⁻³ mol m⁻² s⁻¹ [55]. En ese mismo trabajo se modificó la composición del reactor de membrana agregando una fase perovskita para formar el compuesto Ce_{0.8}Sm_{0.15}Sr_{0.05}O₂-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O₃. Este sistema se utilizó para el enriquecimiento de H₂ a partir de gas de síntesis (H₂ + CO) a través de la oxidación selectiva de CO y posterior

eliminación mediante la permeación de CO_2 . Los resultados presentaron una conversión máxima de CO de 18.4% a 900 °C y un flujo de permeación de CO_2 de $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

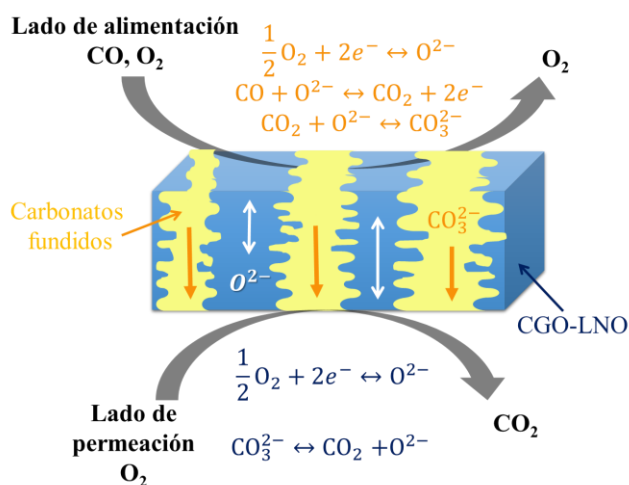


Figura 3.5. 5. Representación esquemática del mecanismo de oxidación de CO y su subsecuente permeación como CO_2 .

En un trabajo diferente, se reportó un reactor de membrana tubular de ceria dopada con samario en el proceso de intercambio de CO de la mezcla de gas de síntesis para el enriquecimiento de H_2 y la separación simultánea de CO_2 [61]. Los resultados mostraron un flujo de permeación de CO_2 de $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y una conversión de CO de 26.1 %. Por lo tanto, los resultados presentados en este trabajo perfilan al compuesto CG80-LN20 como una excelente opción para este sistema de reactor de membrana, ya que es capaz de oxidar el CO y permear selectivamente el CO_2 con un flujo de permeación de CO_2 competitivo de $0.35 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), este valor es superior, en más del doble, a lo reportado previamente ($1.08 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Además, el valor de permeación obtenido en este reactor de membrana es ligeramente menor al presentado por una membrana tubular ($2.7 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [61]) en la que se debe considerar que al poseer esta forma geométrica permea una mayor cantidad de CO_2 . Adicionalmente, la conversión de CO alcanzada por el reactor de membrana de este proyecto (43 %), la cual es superior a la reportada previamente [55,61] aunque no se alcanza el 100 % de conversión de CO, ésta podría mejorar añadiendo un catalizador.

Finalmente, para determinar la estabilidad del reactor de membrana ante el proceso de oxidación de CO, ésta fue analizada mediante DRX y SEM después del proceso doble de catálisis y permeación. La Figura 3.5.6 muestra los difractogramas de ambos lados de la membrana, los resultados mostraron las reflexiones de la fase tipo fluorita de CeO₂ dopada y pequeñas reflexiones de óxido de níquel, correspondientes a la composición estructural del composito. Además, en el lado de permeación se observan ligeras reflexiones de una fase secundaria indexada a carbonato de cerio (Ce(CO₃)₂), identificada mediante la ficha JCPDS 00-022-0542. Esta fase secundaria se formó debido a la reacción entre la membrana y mezcla de gases de reacción. A pesar de la formación de fases secundarias, se puede considerar que el reactor de membrana compuesta es sumamente estable al proceso de oxidación debido a que se conserva la principal fase cristalina de ceria dopada.

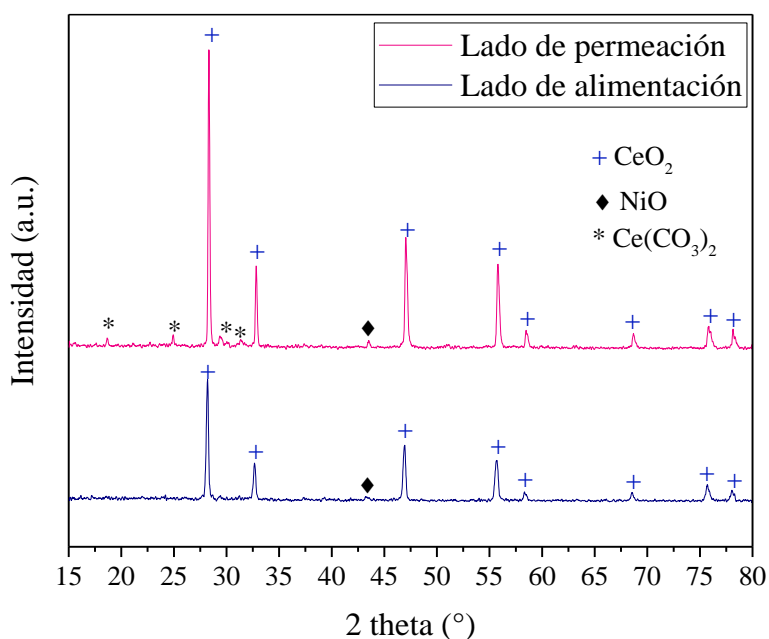


Figura 3.5. 6. Difractogramas de ambos lados del reactor de membrana después del proceso de oxidación de CO y subsecuente permeación de CO₂.

Las microestructura del reactor de membrana después de la oxidación de CO se muestra en la Figura 3.5.7, en donde se observa una micrografía de electrones retrodispersados de la sección transversal del reactor de membrana. En esta imagen se observan cambios en el tamaño de grano de la fase cerámica (zona brillante) y del carbonato fundido (zona oscura). Los tamaños de partícula iniciales (ver Fig. 3.4.2) fueron de alrededor

de $0.1 \mu\text{m}$, mientras que después del proceso de oxidación y permeación de CO crecen hasta diez veces ($\sim 1 \mu\text{m}$). Además, el carbonato fundido parece segregarse formando hojuelas. La sinterización observada en este tipo de sistemas, después de ensayos de permeabilidad a alta temperatura, es algo común. Aunque, es importante mencionar que no hay degradación de los carbonatos fundidos, aunque si hay cierta segregación de la mezcla eutéctica, lo que, probablemente, con experimentos prolongados de estabilidad podría determinarse el efecto de esta segregación en el desempeño del reactor de membrana.

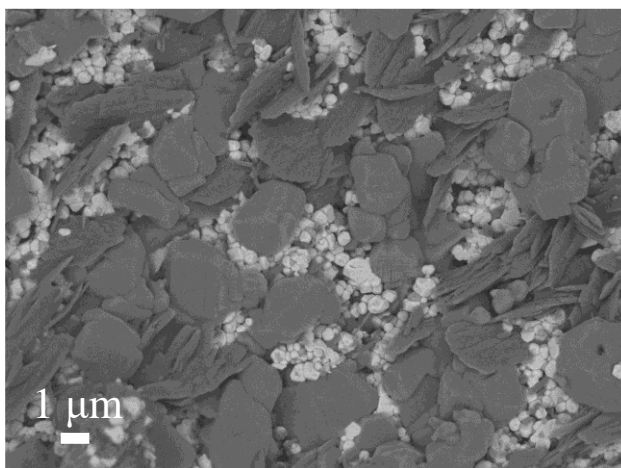


Figura 3.5. 7. Micrografía de electrones retrodispersados de la sección transversal del reactor de membrana después del proceso de oxidación de CO y subsecuente permeación de CO₂.

3.5.2 Reformado seco de metano

Inicialmente, para la evaluación de la reacción de reformado seco de metano, el reactor de membrana fue alimentado, de un lado de la membrana (lado de alimentación), con una mezcla de gases de CO₂/N₂/Ar, mientras que en el otro lado de la membrana (lado de permeación) se agregó CH₄ al gas de arrastre de Ar (detalle en la sección experimental).

La Figura 3.5.8A muestra la cuantificación de los gases en el lado de permeación del reactor de membrana (donde se añadió la mezcla CH₄/Ar). Inicialmente, se observa una disminución en la presión parcial del gas metano (CH₄). El consumo de metano podría atribuirse a la reacción con CO₂, el cual permeó a través de la membrana desde el lado de alimentación, ya que no se agregó CO₂ en el lado de permeación. Además, se observa la formación de H₂ y CO como productos de la reacción entre CH₄ y CO₂. Estos resultados

muestran que además de la permeación de CO_2 (analizada anteriormente), la membrana CG80-LN20 es capaz de realizar parcialmente la reacción de reformado seco de metano sin la adición de catalizador.

No obstante, aunque hay evidencia de la reacción entre el CO_2 y CH_4 , también se observó cierta cantidad de CO_2 sin reaccionar en el lado de permeación. Por lo que, para mejorar la eficiencia de la reacción de reformado seco de metano, se agregó LaNiO_3 como catalizador de la reacción sobre la superficie del sistema. Entonces, se colocaron 20 mg de LaNiO_3 en la parte superior de la membrana y los resultados correspondientes se presentan en la Figura 3.5.8B. La eficiencia de la reacción de reformado de metano mejoró al agregar el catalizador (LaNiO_3), esto se refleja en las cantidades producidas de H_2 y CO .

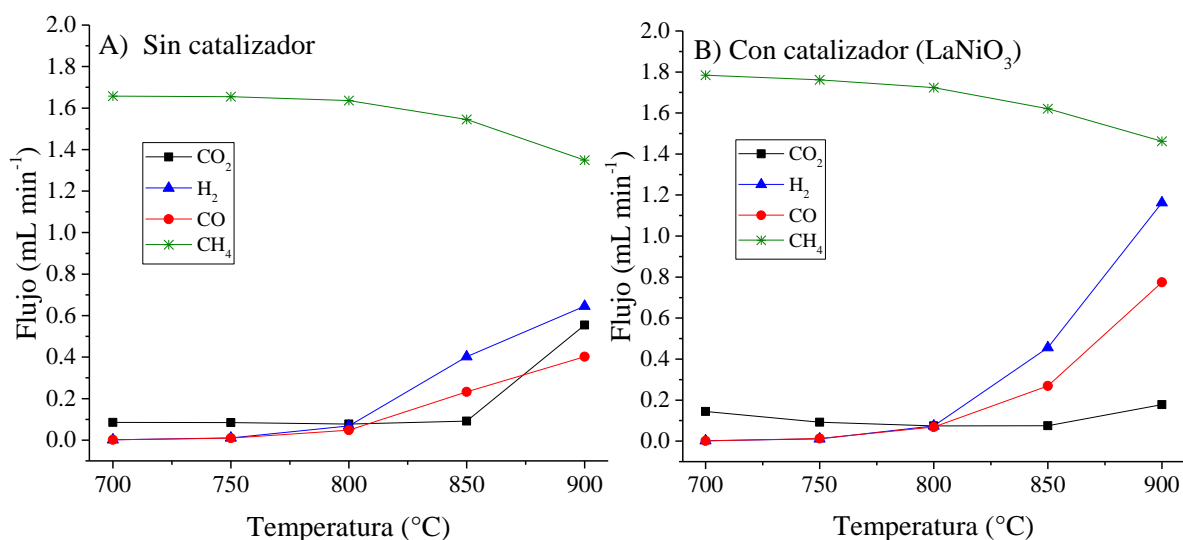
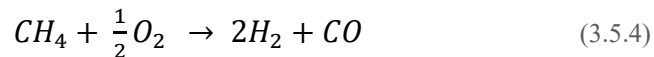


Figura 3.5. 8. Cuantificación del flujo de gas del lado de permeación del reactor de membrana en ausencia (A) y presencia (B) del catalizador LaNiO_3 de la reacción de reformado seco de metano.

Además, se observa una disminución en la concentración de CO_2 (en comparación con la Fig. 3.5.8A). Esto indica que una mayor cantidad de CO_2 reacciona con el metano en presencia del catalizador. Por otro lado, se debe mencionar que el consumo de metano es menor cuando se usa catalizador de LaNiO_3 , pero se produce más H_2 y CO , sugiriendo que la cinética de la reacción de reformado de metano es más eficiente en este segundo caso. Cuando no se ha añadido catalizador, la cinética de la reacción es más lenta y aunque se está consumiendo más metano, la producción de H_2 y CO no fue tan alta como en presencia del

catalizador, por lo que al momento del análisis no se ha producido la cantidad correspondiente de H₂ y CO proporcional al consumo de metano.

Por lo tanto, bajo esta condición, debería haber ocurrido un proceso de reacción diferente. Como la oxidación parcial de metano (reacción 3.5.4), en donde las especies de oxígeno deben liberarse de la estructura cristalina, en algunos trabajos se ha reportado que la reacción de reformado seco y la oxidación parcial de metano pueden ocurrir de manera simultánea y mejorar la eficiencia total del proceso [52].



Dado que, todavía se observa CO₂ sin reaccionar en el experimento anterior, aun añadiendo 20 mg de catalizador, se realizaron otras pruebas utilizando diferentes cantidades de LaNiO₃ como catalizador (40 y 60 mg). La Figura 3.5.9 muestra los resultados de conversión de metano cuando se usan diferentes cantidades de catalizador, y sin catalizador con fines comparativos. La conversión de metano (X_{CH_4}) se determinó utilizando la ecuación 3.5.5, en donde $CH_4^{inicial}$ es la cantidad inicial de metano añadida en el lado de permeación y CH_4^{final} es la cantidad de metano sin reaccionar en el lado de permeación.

$$X_{CH_4} = \frac{CH_4^{inicial} - CH_4^{final}}{CH_4^{inicial}} \times 100 \quad (3.5.5)$$

Al comparar los valores de la conversión de metano de los diferentes experimentos, es posible observar que el valor de X_{CH_4} del experimento sin catalizador es ligeramente mayor que la X_{CH_4} cuando se añaden 20 mg de LaNiO₃. Es importante mencionar que el cálculo de la conversión de metano depende de la concentración de metano cuantificado, teniendo lo anterior en cuenta, como se discutió anteriormente, el consumo de metano es menor en el experimento que utiliza 20 mg de catalizador. Esto atribuido a que la cinética de reacción es diferente en este experimento (probablemente más rápida), por lo que la producción de H₂ y CO es más mayor al momento del análisis. Posteriormente, al aumentar la cantidad de catalizador, la conversión de metano aumento de manera proporcional a la cantidad de LaNiO₃. El efecto del aumento de la cantidad de catalizador es más evidente a 900 °C, alcanzando 65.5 % de X_{CH_4} al agregar 60 mg de catalizador, en comparación con 50.4 y 26.9

% obtenidas con 40 y 20 mg de LaNiO₃, respectivamente. Sin embargo, cuando se disminuyó la temperatura, la conversión de metano se volvió similar independiente de la cantidad de catalizador. Esto puede estar asociado al hecho de que la permeación de CO₂ también disminuye (ver Figura 3.4.12) por lo que el CO₂ es el reactivo limitante del proceso de reformado seco de metano.

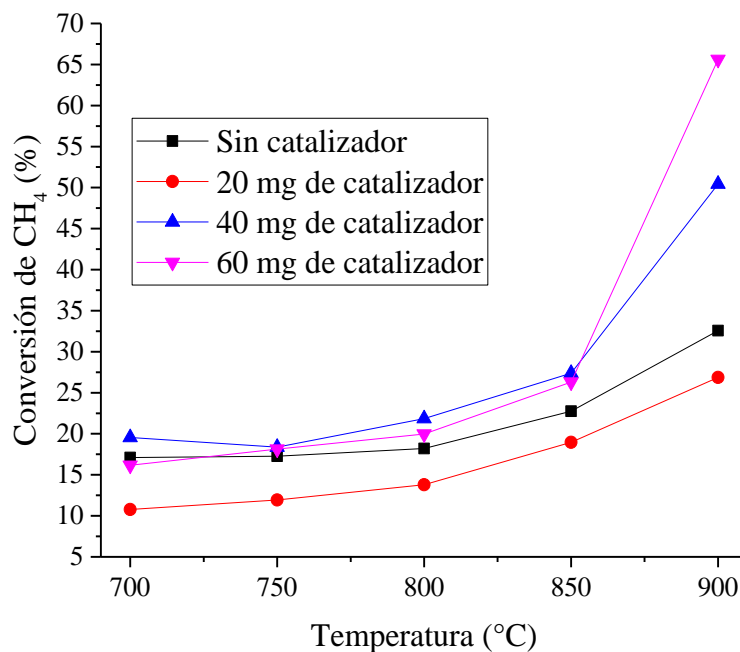


Figura 3.5. 9. Resultados de la conversión de metano del proceso utilizando diferentes cantidades de catalizador en la reacción de reformado seco de metano

De manera complementaria al análisis anterior, la Figura 3.5.10 muestra la producción de H₂ (J_{H_2}) y de CO (J_{CO}) en función del contenido de catalizador (ecuaciones 3.5.6 y 3.5.7). F_{H_2} y F_{CO} son los flujos de gas producido de H₂ y CO, respectivamente, mientras que A es el área efectiva de reacción del reactor de membrana.

$$J_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{A} \quad (3.5.6)$$

$$J_{CO} = \frac{F_{CO}}{A} \quad (3.5.7)$$

En estos gráficos de la producción de H₂ y CO se puede observar que la adición de LaNiO₃ mejora la producción de ambos gases (Fig. 3.5.19A y B), aunque este efecto solo es predominante a 900 °C. Cuando la temperatura desciende, la producción de ambos gases es

prácticamente la misma, independientemente de la cantidad de catalizador. A pesar de la brusca disminución observada en la producción de los gases a 850 °C, la relación molar de H₂/CO a 900 °C fue de 1.8 al utilizar 60 mg de LaNiO₃ y de 1.6 para los demás contenidos de catalizador (40 y 20 mg). De hecho, cuando no se utilizó catalizador, la relación molar de H₂/CO también fue de 1.6. Estos resultados sugieren que la disminución en la producción de CO y H₂ puede estar relacionada con una posible deposición de carbono u otro proceso que ocurre en la superficie del sistema, el cual desactiva los procesos catalíticos y de permeación. En ese sentido, el reactor de membrana fue analizado después del proceso de reacción mediante DRX y MEB, para determinar su estabilidad estructural y microestructural.

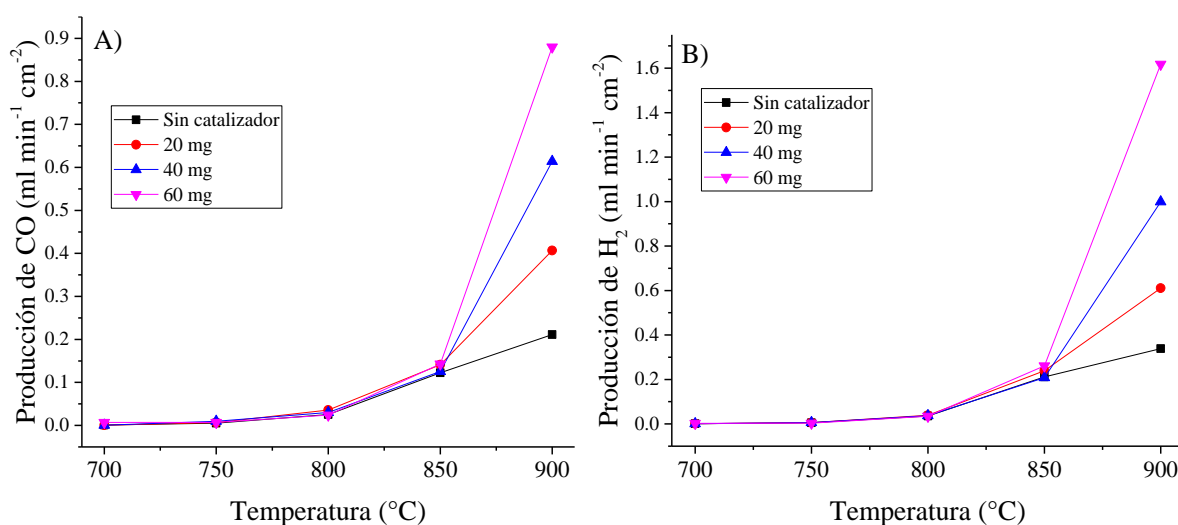


Figura 3.5. 10. Producción de CO (A) e H₂ (B) en la reacción de reformado seco de metano utilizando diferentes cantidades de LaNiO₃ como catalizador en el reactor de membrana.

La Figura 3.5.11 muestra los resultados de DRX de ambos lados del reactor de membrana después del proceso de reformado seco de metano (con 20 mg de LaNiO₃), las reflexiones observadas en el lado de alimentación corresponden a ceria dopada y óxido de níquel, como se esperaba. Sin embargo, en el lado de permeación aparecen nuevas reflexiones correspondientes a un silicato de lantano La_{1.55}SiO_{4.33}. Esta fase fue indexada con la ficha PDF 96-700-4827. Además, se observan las reflexiones correspondientes a LaNiO₃ ya que se añadió en la superficie de este lado del reactor de membrana. En ese sentido, la formación de la fase secundaria del silicato de lantano se debe a la reacción que se produce entre LaNiO₃ y el sello cerámico que tiene silicatos. De hecho, esta podría ser otra razón del por qué

disminuye la permeación de CO₂ y la conversión de metano, ya que el catalizador (LaNiO₃) puede estar reaccionando por lo que se inhibe la fase catalítica y la superficie de la membrana es obstruida por esta fase secundaria, afectando así también el proceso de permeación de CO₂. Es importante remarcar que la primera medición se realiza a 900 °C y luego se baja la temperatura para tomar las siguientes mediciones. Por lo que a 900 °C todavía no hay reacción entre el catalizador y el sello o si la hay es mínima, por lo que en esta temperatura no hay inhibición del catalizador ni de la superficie del reactor de membrana.

A pesar de la formación de fases secundarias, el cual se debe a un problema técnico del diseño experimental, es posible considerar que el reactor de membrana CG80-LN20 es estable. Después de los experimentos se conserva la estructura cristalina de la ceria dopada, y la formación de las fases secundarias podría evitarse cambiando el tipo de sello y/o el arreglo experimental para colocar el catalizador separado del reactor de membrana.

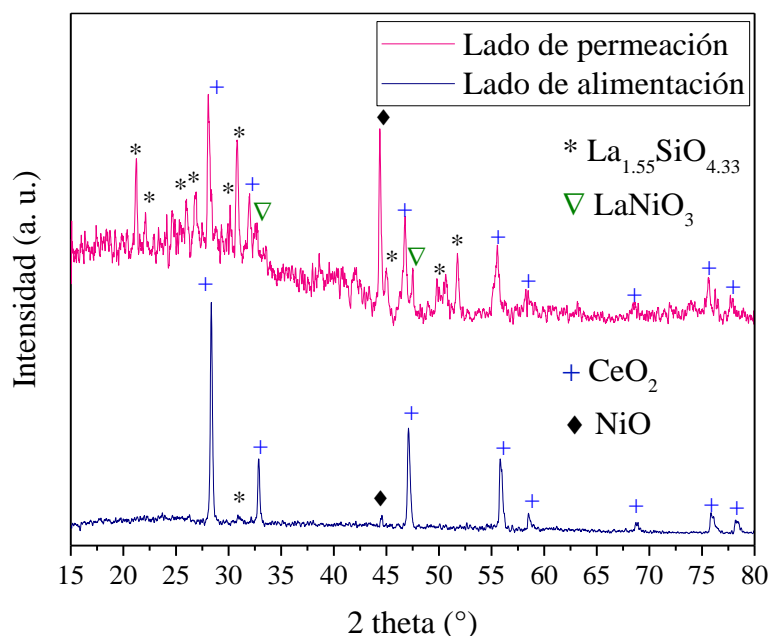


Figura 3.5. 11. Difractogramas de ambos lados del reactor de membrana después del proceso de reformado seco de metano utilizando 20 mg de catalizador.

Finalmente, la microestructura del reactor de membrana después del proceso de reformado seco de metano se analizó mediante MEB (Figura 3.5.12). La micrografía de electrones retrodispersados de la sección transversal muestra algunos cambios en el tamaño y morfología del grano de la fase cerámica (zona brillante), los tamaños de partícula iniciales

(ver Fig. 3.4.2) son de alrededor de $0.1 \mu\text{m}$, mientras que después del reformado con metano seco, el tamaño de partícula aumentó hasta $\sim 2 \mu\text{m}$. Por otro lado, la fase de carbonatos fundidos permanece alrededor de la fase cerámica, aunque es apreciable cierta sinterización de los granos de la fase cerámica. De hecho, es bien sabido que después de estos procesos a alta temperatura ocurra la sinterización en la fase cerámica de la membrana. Sin embargo, es importante destacar que la fase de carbonatos fundidos permanece en la membrana y no hay señal de segregación o degradación.

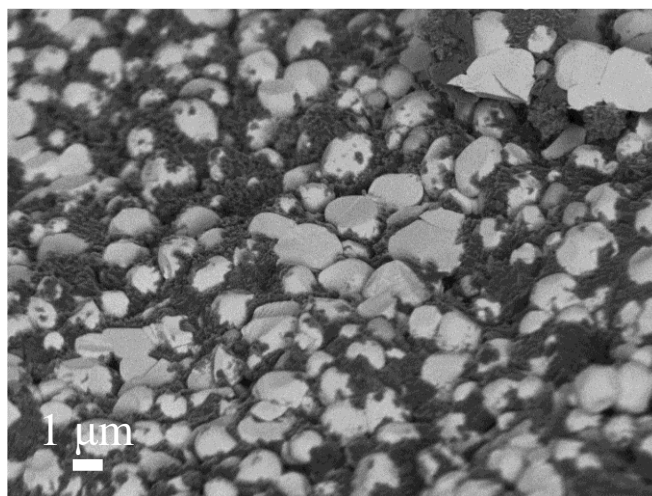


Figura 3.5. 12. Micrografía de electrones retrodispersados de la sección transversal del reactor de membrana después del proceso de reformado seco de metano.

En resumen, los mejores resultados del reactor de membrana CG80-LN20 muestran una buena conversión de metano (65.5 %, a $900 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando una pequeña cantidad del catalizador LaNiO_3 , en el que se producen 0.88 y $1.62 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ de CO y H_2 , respectivamente. Al comparar estos resultados con la literatura, por ejemplo, se analizó un reactor de membrana que contiene ceria dopada con gadolinio. En ese trabajo se produjo un flujo de 3.75 y $3.24 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para H_2 y CO , respectivamente, mientras que la conversión de metano fue del 93.9 % a $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, en ese trabajo se emplearon diferentes catalizadores basados en Ni-Pt previamente activados con atmósfera de H_2 [53].

En otro trabajo se probó como reactor de membrana un compuesto de ceria dopado Sm y la fase de NiO , en el que se obtuvo producción de gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$) de $7.4 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y una conversión de metano del 84.1 %, en el que se utilizó un catalizador de Ni-

Pt previamente activado en una atmósfera de H₂ [124]. Adicionalmente, se encontró que el composito Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}-Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} presentó buen desempeño en este proceso, utilizando un catalizador de Ni activado en atmósfera de H₂. Este composito alcanza un 99 % de conversión de metano a 875 °C, produciendo diferentes relaciones molar de H₂/CO entre 1.3 y 2.1, producidos a distintas temperaturas [52].

Con base en estos reportes, se puede establecer que si bien la conversión de metano y las producciones de gas (H₂ y CO) que aquí se obtienen son inferiores a las reportadas en dichos trabajos, se debe tener en cuenta que todos esos trabajos se utilizaron catalizadores que contienen Pt, el cual es un material costoso. Por el contrario, en este trabajo se utilizó un catalizador con base Ni. Además, los resultados de este reactor de membrana podrían mejorar utilizando diferentes cantidades de catalizador y/o teniendo una etapa previa de activación en atmósfera de hidrógeno.

También, se podría modificar el diseño experimental para mejorar los resultados de este reactor de membrana, ya que se evitaría la reacción del catalizador con la membrana lo cual está inhibiendo el catalizador y la superficie de la membrana. De cualquier modo, es posible establecer que, este reactor de membrana presenta valores competitivos de permeación de CO₂, así como gran estabilidad química y térmica cuando el reactor de membrana se expone a los gases de reacción.

Finalmente, los resultados del reactor de membrana muestran potencial para ser aplicados en procesos industriales. Por ejemplo, de manera inicial se podría acoplar el reactor de membrana para la separación de CO₂ de algún proceso industrial (como se discutió en la sección anterior). Posteriormente, el CO₂ permeado reaccionará con CH₄ proveniente del gas natural (donde la reacción es 1:1). Después, el gas de síntesis (H₂ + CO) formado de este proceso se llevará hasta el proceso de oxidación selectiva de CO en donde el CO₂ producido será permeado hacia el otro lado del segundo reactor de membrana y así producir un flujo rico en H₂. Es decir, los reactores se utilizarían uno conectado al otro como se describe en la Figura 3.5.13.

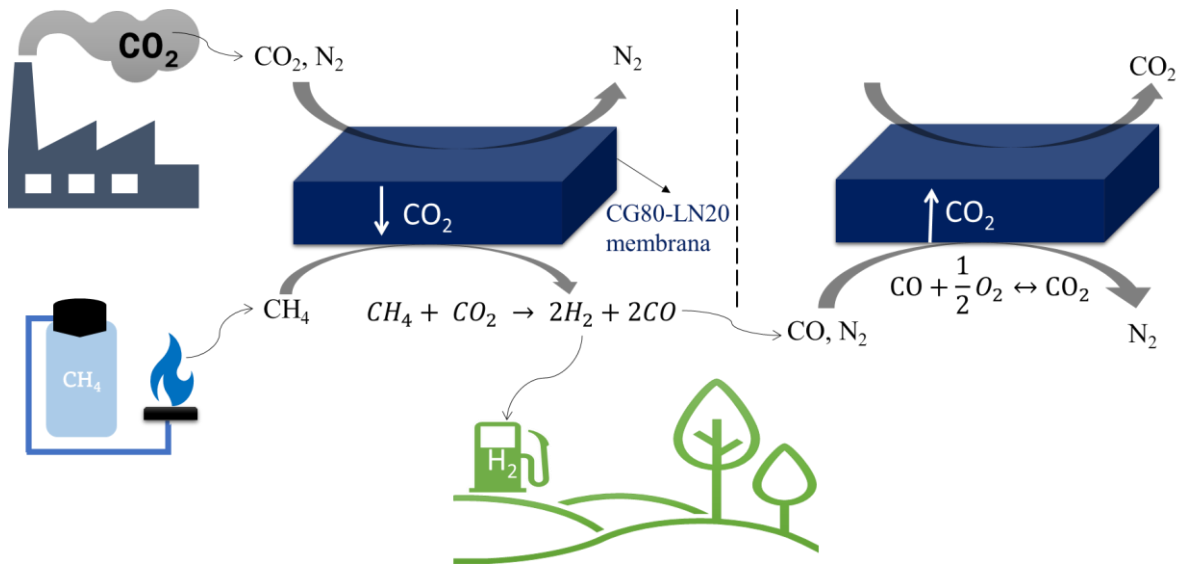


Figura 3.5. 13. Representación esquemática de la posible aplicación industrial del reactor de membrana.

3.5.3 Conclusiones de la sección

El composito CG80-LN20 fue exitosamente adaptado como reactor de membrana en dos diferentes procesos: oxidación de CO y reformado seco de metano. Al ser probado en la reacción de oxidación de CO, esta membrana fue capaz de llevar a cabo el proceso de oxidación selectiva de CO y su posterior permeación como CO₂. En este reactor de membrana se probaron diferentes mezclas de gases. Los experimentos determinaron que el paso limitante de todo el proceso de oxidación-permeación, es la permeación de CO₂, la cual puede ser mejorada al añadir oxígeno en ambos lados de la membrana, esto debido a que se favorece la conductividad iónica del oxígeno.

Además, la cuantificación de los gases de ambos lados de la membrana permitió determinar que este reactor de membrana oxida de manera selectiva al CO para producir CO₂, después el reactor de membrana permea de manera selectiva al CO₂, ya que no se encontró CO en el lado contrario a la membrana. En ese sentido, el proceso se llevó a cabo con buenos valores de conversión de CO, así como altos valores de permeación de CO₂. Por lo que es posible considerar que este reactor de membrana es altamente selectivo y eficiente al proceso de oxidación y subsecuente permeación como CO₂.

Por otro lado, el reactor de membrana al ser evaluado en el proceso de reformado seco mostró de manera inicial, que el CO_2 es permeado a través de la membrana, después éste reacciona con el metano, que es añadido al otro lado del reactor de membrana, para llevar a cabo la reacción de reformado seco de metano produciendo H_2 y CO . Es importante mencionar que este proceso inicial se llevó a cabo sin la adición de ningún catalizador, por lo que el reactor de membrana además de tener la capacidad de permear CO_2 de manera selectiva también posee ciertas propiedades catalíticas.

No obstante, se realizaron algunos experimentos con la adición de un catalizador en la superficie de la membrana, LaNiO_3 . Naturalmente la presencia del catalizador mejoró el desempeño del reactor de membrana. Sin embargo, el diseño experimental del montaje del catalizador resultó ineficiente ya que al tener contacto directo el catalizador con la superficie del reactor de membrana provocó la reacción entre estos materiales, lo cual ocasionó la disminución de la conversión de metano y la permeación de CO_2 debido a la desactivación del catalizador y de la obstrucción de la superficie del reactor de membrana. Aunque los resultados de conversión de metano son competitivos, el desempeño del reactor de membrana puede mejorar al cambiar el catalizador y modificar el diseño experimental.

Por otro lado, ambos reactores de membrana fueron caracterizados después de ser evaluados en los diferentes procesos mediante DRX y MEB. Estos análisis mostraron que, aunque en algunos casos se formaron fases secundarias, asociados primordialmente a la reactividad del sello, la fase cristalina principal se mantuvo intacta y la formación de estas fases secundarias puede evitarse cambiando el diseño experimental. Los análisis de la microestructura mostraron que, aunque hay evidencia de la sinterización de la fase cerámica, la fase de carbonatos fundidos permanece en el interior de la membrana sin degradación. Por lo anterior, es posible considerar que este reactor de membrana presenta una excelente estabilidad química y térmica en ambos procesos; la oxidación de CO y reformado seco de CH_4 .

Capítulo 4.

Conclusiones generales

Las membranas y reactores de membrana desarrollados en este trabajo se acoplaron de manera exitosa a la permeación de diferentes gases (CO_2 y O_2) y subsecuentemente a los procesos de reformado seco de metano y oxidación CO. En el primer caso, el CO_2 permeado reaccionó con metano para formar gas de síntesis, además, la reacción puede ocurrir en presencia o ausencia de un catalizador adicional. Por lo que, el reactor de membrana además de separar CO_2 tiene propiedades catalíticas intrínsecas. Naturalmente la adición del catalizador mejora el desempeño del reactor de membrana. No obstante, el diseño experimental resultó ineficiente ya que hay reacción entre el catalizador y la membrana. A pesar de esto, el reactor de membrana es capaz de realizar este proceso con resultados competitivos con respecto a lo reportado en la literatura. Además, estos resultados pueden mejorar al cambiar el diseño experimental. En el segundo sistema de estudio, en el caso de la oxidación de CO sucede algo similar. Es decir, se lleva a cabo la reacción de oxidación sin adición de catalizador, y una vez formado el CO_2 ocurre el proceso de permeación de esta especie. Además, el proceso se analizó mediante la permeación de O_2 inversa, mejorando los resultados, como era de esperarse. El reactor de membrana muestra resultados competitivos de conversión de CO y alta permeación de CO_2 , así como una gran selectividad hacia la separación de CO_2 . Además, se determinó que el paso limitante del proceso es la permeación de CO_2 .

En ambos casos, el reactor de membrana posee una composición de $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-8}\text{-LaNiO}_3$ con una proporción de 80 y 20 % en masa (CG80-LN20). No obstante, la caracterización estructural de los compositos mostró que durante el proceso de síntesis ocurre un proceso de codopado en el que LaNiO_3 se segrega en NiO y el La se integra como codopante en la ceria. La caracterización de propiedades eléctricas mostró que el NiO al ser

un semiconductor contribuye a que los compositos posean características de conductor mixto iónico-electrónico superiores a las que posee la fase $Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-\delta}$, por lo que a pesar del proceso de codopado, la presencia de NiO es favorable. Además, el método de síntesis utilizado permite tener un composito con una distribución altamente homogénea que favorece la microestructura de la membrana y, por lo tanto, el proceso de permeación.

Adicionalmente, se debe mencionar que, de manera previa, se realizaron experimentos de permeación de CO_2 para determinar la composición más eficiente del composito y después ser evaluado en el reactor de membrana. Se encontró que la ceria dopada con 15 % de Gd es la que permea más cantidad de CO_2 , no se encontró alguna relación de la cantidad de dopante con la cantidad de CO_2 permeada. Algo similar sucedió al estudiar diferentes proporciones de masa de las fases en los compositos, ya que no hay relación directa con la cantidad de fluorita en el composito. El composito más eficiente resultó ser aquel que presentó una microestructura óptima (porosidad, espesor y canales porosos adecuados para el proceso). Además, estas propiedades microestructurales se combinaron con las propiedades eléctricas de la fase cerámica (inherentes de cada material) para dar como resultado un composito altamente eficiente. En ese sentido, el composito CG80-LN20 permeó la mayor cantidad de CO_2 , debido a que la porosidad y espesor son adecuados para contener la fase de carbonatos fundidos. Adicionalmente, la alta conductividad iónica-electrónica de este composito favorecen el mecanismo de permeación de CO_2 . Consecuentemente, este composito (CG80-LN20) resultó ser más eficiente, perfilándose como la mejor opción para ser evaluado en el reactor de membrana.

Además, a fin de mejorar la permeación de CO_2 , se añadió O_2 en la mezcla del gas de arrastre, esto contribuyó a un aumento de la permeación de CO_2 ; ya que el mecanismo se favorece debido a que el O_2 permea de manera inversa hacia el lado de alimentación y participa en la formación del ion carbonato. Aunado a esto, los análisis de las propiedades eléctricas en atmósfera de O_2 , mostraron que la conductividad iónica aumenta de manera considerable en presencia de oxígeno. Debido a que, el O_2 se disocia y es transportado a través de las vacancias aniónicas de oxígeno. Esta es la razón por la que la permeación de CO_2 aumenta en presencia de oxígeno, siendo esto consistente con el mecanismo de permeación propuesto para este tipo de membranas.

En ese sentido, en los experimentos de oxidación de CO del reactor de membrana también se añadió O₂, observándose que la permeación inversa de O₂ participa tanto en el proceso de oxidación como en la permeación de CO₂. Estos resultados son totalmente consistentes con lo observado anteriormente. Además, se determinó que el paso limitante del proceso global es la permeación de CO₂, ya que al añadir O₂ la permeación aumentó de manera considerable bajo estas condiciones experimentales.

Complementariamente, las propiedades catalíticas de los polvos cerámicos que constituyen al reactor de membrana fueron estudiadas, independientemente o en conjunción, en los mismos procesos. La perovskita LaNiO₃ mostró excelentes resultados como catalizador de la reacción de oxidación de CO. Además, el método de complejos de EDTA-citratos fue propuesto por primera vez para realizar la síntesis de este material, en el que se concluyó que la perovskita puede ser obtenida en condiciones ácidas y desde 600 °C. Estas condiciones favorecen sus propiedades microestructurales, las cuales son un factor determinante en procesos catalíticos. Por otro lado, los diferentes compositos fueron evaluados como catalizadores de la reacción de reformado seco de metano. En este caso se determinó que el NiO es la especie catalíticamente activa y la fase de ceria dopada actúa como soporte. No obstante, debido a la poca cantidad de NiO los resultados de conversión de metano no fueron sobresalientes. Sin embargo, estos análisis permitieron determinar que las fases cerámicas que constituyen a los compositos poseen ciertas propiedades catalíticas que le permitieron al reactor de membrana contribuir como catalizador para llevar a cabo las reacciones químicas del reactor y además ser capaz de permear CO₂ de manera selectiva y con gran permeabilidad.

Finalmente, reiterando lo inicialmente establecido, se determinó que el reactor de membrana es altamente estable a ambos procesos duales (permeación y catálisis). Debido a que no hay segregación de la fase de carbonatos fundidos y la fase cristalina principal se mantiene después de realizarse ambos procesos. Consecuentemente, estos resultados perfilan al composito CG80-LN20 como una excelente opción de reactor de membrana ya que puede ser utilizado en procesos de producción y/o enriquecimiento de H₂ como lo son las reacciones de reformado seco (producción de H₂), y la oxidación selectiva de CO de una mezcla de gas

de síntesis (enriquecimiento de H₂), implicando en ambos casos procesos de permeación de CO₂.

Por lo tanto, este reactor de membrana podría contribuir a la mitigación de CO₂ debido a que puede ser acoplado en procesos de postcombustión, además participa en la producción de productos de valor agregado como es un flujo puro de H₂, lo cual contribuye a la generación de recursos energéticos libres de carbono. En ese sentido, se podrían abordar dos de las alternativas propuestas para la reducción de la concentración de CO₂ en un solo proceso como lo es este reactor de membrana, lo cual lo vuelve sumamente eficiente y, por tanto, una excelente opción para la disminución la concentración de CO₂ en la atmósfera, contribuyendo de manera importante a los esfuerzos por frenar el cambio climático.

Referencias

- [1] M. Bui, C.S. Adjiman, A. Bardow, E.J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L.A. Hackett, J.P. Hallett, H.J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G.C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D.M. Reiner, E.S. Rubin, S.A. Scott, N. Shah, B. Smit, J.P.M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, N. Mac Dowell, Carbon capture and storage (CCS): The way forward, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>.
- [2] M.K. Mondal, H.K. Balsora, P. Varshney, Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, *Energy*. 46 (2012) 431–441. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.006>.
- [3] IPCC, Climate Change 2023: Synthesis Report, 2023.
- [4] Ipcc, Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.
- [5] Ipcc, Cambio climático 2007: Informe de síntesis, 2007. <https://doi.org/10.1256/004316502320517344>.
- [6] A.A. Olajire, CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review, *Energy*. 35 (2010) 2610–2628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030>.
- [7] S. Valluri, V. Claremboux, S. Kawatra, Opportunities and challenges in CO₂ utilization, *J. Environ. Sci.* 113 (2022) 322–344.
- [8] IPCC, Informe especial del IPPC: La captación y el almacenamiento de dióxido de

carbono. Resumen para responsables de políticas., 2005.

- [9] D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 6058–6082. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>.
- [10] W.H. Hong, A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future, *Carbon Capture Sci. Technol.* 3 (2022) 100044.
- [11] J. Hu, H. Liu, *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, 2010. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1056>.
- [12] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *ChemSusChem.* 2 (2009) 796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>.
- [13] S. Roussanaly, R. Anantharaman, K. Lindqvist, H. Zhai, E. Rubin, Membrane properties required for post-combustion CO₂ capture at coal-fired power plants, *J. Memb. Sci.* 511 (2016) 250–264. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.035>.
- [14] R.W. Baker, B.T. Low, Gas separation membrane materials: A perspective, *Macromolecules.* 47 (2014) 6999–7013. <https://doi.org/10.1021/ma501488s>.
- [15] D. Aaron, C. Tsouris, Separation of CO₂ from flue gas: A review, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 321–348. <https://doi.org/10.1081/SS-200042244>.
- [16] B. Shimekit, H. Mukhtar, F. Ahmad, S. Maitra, Ceramic membranes for the separation of carbon dioxide—a review, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 68 (2009) 115–138. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2009.11082166>.
- [17] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, Membrane gas separation: A review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4638–4663. <https://doi.org/10.1021/ie8019032>.
- [18] P. Zhang, J. Tong, K. Huang, X. Zhu, W. Yang, The current status of high temperature electrochemistry-based CO₂ transport membranes and reactors for direct CO₂ capture and conversion, 82 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2020.100888>.

- [19] G.A. Mutch, L. Qu, G. Triantafyllou, W. Xing, M.L. Fontaine, I.S. Metcalfe, Supported molten-salt membranes for carbon dioxide permeation, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 12951–12973. <https://doi.org/10.1039/c9ta01979k>.
- [20] H.W. Shekhawat, D., Luebke, David R., Pennline, A review of carbon dioxide selective membranes: A topological report, Morgantown, USA, 2003. http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/NETL/2003-1200/NETL-2003-1200.pdf.
- [21] P. Zhang, J. Tong, K. Huang, X. Zhu, W. Yang, The current status of high temperature electrochemistry-based CO₂ transport membranes and reactors for direct CO₂ capture and conversion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 82 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2020.100888>.
- [22] R. Rautenbach, R. & Albert, Membrane Process. John Wiley & Sons Ltd. New York, 1989. https://www.academia.edu/31551491/Modul_F_Reverse_Osmosis.
- [23] D. González-Varela, Membranas densas bifásicas de óxido de cerio dopadas con ytrio y samario. Estudio del efecto de dopado en la permeación selectiva de CO₂, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [24] O. Ovalle Encinia, Fabricación de membranas bifásicas densas a base de cerámicos para la separación selectiva de CO₂ a altas temperaturas., Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [25] M.G. Buonomenna, J. Bae, Membrane processes and renewable energies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 1343–1398. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.091>.
- [26] H.P. Hsieh, Inorganic membranes for separation and reaction, Membrane S, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [27] S.J. Chung, J.H. Park, D. Li, J.I. Ida, I. Kumakiri, J.Y.S. Lin, Dual-phase metal-carbonate membrane for high-temperature carbon dioxide separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7999–8006. <https://doi.org/10.1021/ie0503141>.
- [28] Y. Li, Z. Rui, M. Anderson, Y.S. Lin, Performance of ionic-conducting

ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO₂ permeation membrane, *Catal. Today*. 148 (2009) 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.009>.

- [29] J.L. Wade, K.S. Lackner, A.C. West, Transport model for a high temperature, mixed conducting CO₂ separation membrane, *Solid State Ionics*. 178 (2007) 1530–1540. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.09.007>.
- [30] W.A. Meulenbergh, F. Schulze-Küppers, W. Deibert, T. Van Gestel, S. Baumann, Ceramic Membranes: Materials – Components – Potential Applications, *ChemBioEng Rev*. 6 (2019) 198–208. <https://doi.org/10.1002/cben.201900022>.
- [31] R. Ortega-Lugo, J.A. Fabián-Anguiano, O. Ovalle-Encinia, C. Gómez-Yáñez, B.H. Zeifert, J. Ortiz-Landeros, Mixed-conducting ceramic-carbonate membranes exhibiting high CO₂/O₂ permeation flux and stability at high temperatures, *J. Adv. Ceram*. 9 (2020) 94–106. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0352-2>.
- [32] J.L. Wade, C. Lee, A.C. West, K.S. Lackner, Composite electrolyte membranes for high temperature CO₂ separation, *J. Memb. Sci*. 369 (2011) 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.053>.
- [33] M. Anderson, Y.S. Lin, Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation, *J. Memb. Sci*. 357 (2010) 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.009>.
- [34] B. Lu, Y.S. Lin, Synthesis and characterization of thin ceramic-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation, *J. Memb. Sci*. 444 (2013) 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.046>.
- [35] Z. Rui, M. Anderson, Y. Li, Y.S. Lin, Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation, *J. Memb. Sci*. 417–418 (2012) 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.030>.
- [36] L. Zhang, N. Xu, X. Li, S. Wang, K. Huang, W.H. Harris, W.K.S. Chiu, High CO₂ permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO₂ separation membranes, *Energy Environ. Sci*. 5 (2012) 8310–8317.

<https://doi.org/10.1039/c2ee22045h>.

- [37] T.T. Norton, Y.S. Lin, Ceramic-carbonate dual-phase membrane with improved chemical stability for carbon dioxide separation at high temperature, *Solid State Ionics*. 263 (2014) 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.06.005>.
- [38] O. Ovalle-Encinia, H. Pfeiffer, J. Ortiz-Landeros, $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ composite for the preparation of dense ceramic-carbonate membranes for CO_2 separation, *J. Memb. Sci.* 547 (2018) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.021>.
- [39] J. Ortiz-Landeros, T. Norton, Y.S. Lin, Effects of support pore structure on carbon dioxide permeation of ceramic-carbonate dual-phase membranes, *Chem. Eng. Sci.* 104 (2013) 891–898. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.09.027>.
- [40] J. Kim, Y.S. Lin, Synthesis and Characterization of Suspension-Derived, Porous Ion-Conducting Ceramic Membranes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2641–2646.
- [41] H. Ahn, D. Kim, V.M.A. Melgar, J. Kim, M.R. Othman, H.V.P. Nguyen, J. Han, S.P. Yoon, YSZ-carbonate dual-phase membranes for high temperature carbon dioxide separation, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3703–3708. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.069>.
- [42] Z. Yang, Y. Zhu, M. Han, Synthesis and characterization of gadolinium doped ceria-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.164>.
- [43] W. Liang, S.K. Megarajan, F. Liang, Y. Zhang, G. He, Z. Liu, H. Jiang, Coupling of N_2O decomposition with CO_2 reforming of CH_4 in novel cobalt-free $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen transport membrane reactor, *Chem. Eng. J.* 305 (2016) 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.067>.
- [44] T.T. Norton, B. Lu, Y.S. Lin, Carbon dioxide permeation properties and stability of samarium-doped-ceria carbonate dual-phase membranes, *J. Memb. Sci.* 467 (2014) 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.026>.
- [45] X. Dong, H.C. Wu, Y.S. Lin, CO_2 permeation through asymmetric thin tubular

- ceramic-carbonate dual-phase membranes, *J. Memb. Sci.* 564 (2018) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.012>.
- [46] X. Dong, Y.S. Lin, Catalyst-free ceramic-carbonate dual phase membrane reactor for hydrogen production from gasifier syngas, *J. Memb. Sci.* 520 (2016) 907–913. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.036>.
- [47] D.I.W. Edward M. Ishiyama, William R. Paterson, Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation process, *AIChE J.* 57 (2011) 3199–3209. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [48] W. Deibert, M.E. Ivanova, S. Baumann, O. Guillon, W.A. Meulenber, Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications, *J. Memb. Sci.* 543 (2017) 79–97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.016>.
- [49] X. Xia, H. Zhou, Y. Zhang, H. Jiang, Innovative Steam Methane Reforming for Co-Producing CO-Free Hydrogen and Syngas in Proton Conducting Membrane Reactor, *AIChE J.* 65 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1002/aic.16740>.
- [50] C. Zhang, X. Chang, Y. Fan, W. Jin, N. Xu, Improving Performance of a Dense Membrane Reactor for Thermal Decomposition of CO₂ via Surface Modification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2000–2005. <https://doi.org/10.1021/ie060913n>.
- [51] W. Liang, H. Zhou, J. Caro, H. Jiang, Methane conversion to syngas and hydrogen in a dual phase Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-d}-Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{5+d} membrane reactor with improved stability, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 14478–14485. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.008>.
- [52] J.A. Fabián-Anguiano, C.G. Mendoza-Serrato, C. Gómez-Yáñez, B. Zeifert, X. Ma, J. Ortiz-Landeros, Simultaneous CO₂ and O₂ separation coupled to oxy-dry reforming of CH₄ by means of a ceramic-carbonate membrane reactor for in situ syngas production, *Chem. Eng. Sci.* 210 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115250>.
- [53] P. Zhang, J. Tong, K. Huang, Combining Electrochemical CO₂ Capture with Catalytic Dry Methane Reforming in a Single Reactor for Low-Cost Syngas Production, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 7056–7065.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01960>.

- [54] P. Zhang, J. Tong, K. Huang, Self-Formed, Mixed-Conducting, Triple-Phase Membrane for Efficient CO₂/O₂ Capture from Flue Gas and in Situ Dry-Oxy Methane Reforming, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 14162–14169. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02776>.
- [55] O. Ovalle-Encinia, P. Sánchez-Camacho, D. González-Varela, H. Pfeiffer, Development of New Bifunctional Dense Ceramic-Carbonate Membrane Reactors for Gas Mixtures Separation, through CO Oxidation and Subsequent CO₂ Permeation, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 1380–1387. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01947>.
- [56] T. Chen, Z. Wang, L. Liu, S. Pati, M.H. Wai, S. Kawi, Coupling CO₂ separation with catalytic reverse water-gas shift reaction via ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor, *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122182>.
- [57] O. Ovalle-Encinia, J.Y.S. Lin, Water-gas shift reaction in ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor at high temperatures and pressures, *Chem. Eng. J.* 448 (2022) 137652. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137652>.
- [58] J. Zou, J. Huang, W.S.W. Ho, CO₂-selective water gas shift membrane reactor for fuel cell hydrogen processing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2272–2279. <https://doi.org/10.1021/ie0611453>.
- [59] M. Anderson, Y.S. Lin, Carbon Dioxide Separation and Dry Reforming of Methane for Synthesis of Syngas by a Dual-phase Membrane Reactor, *AIChE J.* 59 (2013) 2207–2218. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [60] P. Zhang, J. Tong, K. Huang, Dry-Oxy Methane Reforming with Mixed e⁻/CO₃²⁻ Conducting Membranes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 5432–5439. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00773>.
- [61] X. Dong, Y.S. Lin, Catalyst-free ceramic-carbonate dual phase membrane reactor for hydrogen production from gasifier syngas, *J. Memb. Sci.* 520 (2016) 907–913.
- [62] Z. Du, Y. Ma, H. Zhao, K. Li, Y. Lu, High CO₂-tolerant and Cobalt-free dual-phase

- membranes for pure oxygen separation, *J. Memb. Sci.* 574 (2019) 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.083>.
- [63] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>.
- [64] E. Hyeok Yang, D.J. Moon, Synthesis of LaNiO₃ perovskite using an EDTA-cellulose method and comparison with the conventional Pechini method: application to steam CO₂ reforming of methane, *RSC Adv.* 6 (2016) 112885–112898. <https://doi.org/10.1039/c6ra22945j>.
- [65] N. Bonmassar, M.F. Bekheet, L. Schlicker, A. Gili, A. Gurlo, A. Doran, Y. Gao, M. Heggen, J. Bernardi, B. Klo, S. Penner, In Situ-Determined Catalytically Active State of LaNiO₃ in Methane Dry Reforming, *ACS Catal.* 10 (2020) 1102–1112. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03687>.
- [66] Â.A.S. Oliveira, R.L.B.A. Medeiros, G.P. Figueredo, H.P. Macedo, R.M. Braga, F. V. Maziviero, M.A.F. Melo, D.M.A. Melo, M.M. Vieira, One-step synthesis of LaNiO₃ with chitosan for dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 9696–9704. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.212>.
- [67] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, LaNiO₃ perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane: Influence of temperature and presence of H₂ in feed stream, *Catal. Today.* 171 (2011) 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.080>.
- [68] G.S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, F. Mondragón, Methane partial oxidation by the lattice oxygen of the LaNiO_{3-δ} perovskite. a pulse study, *DYNA.* 77 (2010) 141–150.
- [69] G. Perin, J. Fabro, M. Guiotto, Q. Xin, M.M. Natile, P. Cool, P. Canu, A. Glisenti, Cu@LaNiO₃ based nanocomposites in TWC applications, *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.064>.
- [70] K. Rida, M.A. Peña, E. Sastre, A. Martínez-Arias, Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO₃

perovskite prepared by Pechini method, *J. Rare Earths*. 30 (2012) 210–216. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60025-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60025-8).

- [71] H. Zhou, W. Liang, F. Liang, H. Jiang, Simultaneous production of synthesis gases H_2/N_2 and H_2/CO in a dual-phase mixed conducting membrane reactor, *Catal. Today*. 331 (2019) 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.004>.
- [72] W. Li, Z. Cao, H. Li, X. Zhu, Asymmetric dual-phase MIEC membrane reactor for energy-efficient coproduction of two kinds of synthesis gases, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 4218–4227. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.182>.
- [73] J. Garcia-fayos, M. Balaguer, S. Baumann, J.M. Serra, composition for oxygen permeation under CO_2/SO_2 -rich gas environments, *J. Memb. Sci.* 548 (2018) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.006>.
- [74] H.C. Wu, Z. Rui, J.Y.S. Lin, Hydrogen production with carbon dioxide capture by dual-phase ceramic-carbonate membrane reactor via steam reforming of methane, *J. Memb. Sci.* 598 (2020) 117780. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117780>.
- [75] G. He, T. Hu, H. Zhou, F. Liang, S. Baumann, W.A. Meulenber, H. Jiang, Syngas Production by Biogas Reforming in a Redox-Stable and CO_2 -Tolerant Oxygen Transporting Membrane Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 10134–10141. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01422>.
- [76] X. Dong, H. Wu, Y.S. Lin, CO_2 permeation through asymmetric thin tubular ceramic-carbonate dual-phase membranes, *J. Memb. Sci.* 564 (2018) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.012>.
- [77] J. Xue, L. Chen, Y. Wei, H. Wang, CO_2 -stable $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-d}$ -perovskite dual phase oxygen separation membranes and the application in partial oxidation of methane to syngas, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.104>.
- [78] M. Benamira, A. Ringuedé, V. Albin, R.N. Vannier, L. Hildebrandt, C. Lagergren, M. Cassir, Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight, *J. Power Sources*. 196 (2011) 5546–5554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.004>.

- [79] X. Ding, Y. Liu, L. Gao, L. Guo, Synthesis and characterization of doped LaCrO_3 perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method, *J. Alloys Compd.* 458 (2008) 346–350. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.110>.
- [80] D. González-Varela, D.G. Araiza, G. Díaz, H. Pfeiffer, LaNiO_3 Perovskite Synthesis through the EDTA–Citrate Complexing Method and Its Application to CO Oxidation, *Catalysts*. 12 (2022) 57. <https://doi.org/10.3390/catal12010057>.
- [81] W.C. Wu, J.T. Huang, A. Chiba, Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method, *J. Power Sources*. 195 (2010) 5868–5874. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.098>.
- [82] O. Ovalle-Encinia, H. Pfeiffer, J. Ortiz-Landeros, $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2\text{-Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ composite for the preparation of dense ceramic-carbonate membranes for CO_2 separation, *J. Memb. Sci.* 547 (2018) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.021>.
- [83] D.R.G. Mitchell, DiffTools: Electron diffraction software tools for DigitalMicrograph™, *Microsc. Res. Tech.* 71 (2008) 588–593. <https://doi.org/10.1002/jemt.20591>.
- [84] K.G. Harry, A. Johnson, A non-destructive technique for measuring ceramic porosity using liquid nitrogen, *J. Archaeol. Sci.* 31 (2004) 1567–1575. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2004.03.020>.
- [85] X. Qi, F.T. Akin, Y.S. Lin, Ceramic-glass composite high temperature seals for dense ionic-conducting ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 193 (2001) 185–193. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00488-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00488-4).
- [86] A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience Publisher, New York, 1963.
- [87] P. Chanaud, A. Julbe, P. Vaija, M. Persin, L. Cot, Study of lanthanum-based colloidal sols formation, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 4244–4251. <https://doi.org/10.1007/BF00414205>.
- [88] Y. Xiong, Organic species of lanthanum in natural environments: Implications to

mobility of rare earth elements in low temperature environments, *Appl. Geochemistry*. 26 (2011) 1130–1137. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.003>.

- [89] W. Zhou, Z. Shao, W. Jin, Synthesis of nanocrystalline conducting composite oxides based on a non-ion selective combined complexing process for functional applications, *J. Alloys Compd.* 426 (2006) 368–374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.029>.
- [90] C.S.R. Skoog A. Douglas, Holler F. James, *Principios de análisis instrumental*, 6th ed., CENGAGE Learning, Ciudad de México, 2008.
- [91] A. He, F. Zhou, F. Ye, Y. Zhang, X. He, X. Zhang, R. Guo, X. Zhao, Y. Sun, M. Huang, Q. Li, Z. Yang, Y. Xu, J. Wu, Preparation and characterization of lanthanum carbonate octahydrate for the treatment of hyperphosphatemia, *J. Spectrosc.* 1 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/593636>.
- [92] M. Dreyer, M. Krebs, S. Najafshirvari, A. Rabe, K.F. Ortega, M. Behrens, The effect of Co incorporation on the CO oxidation activity of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites, *Catalysts*. 11 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.3390/catal11050550>.
- [93] A. Shahnazi, S. Firoozi, Improving the catalytic performance of LaNiO_3 perovskite by manganese substitution via ultrasonic spray pyrolysis for dry reforming of methane, *J. CO₂ Util.* 45 (2021) 101455. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101455>.
- [94] S. Mickevičius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, B. Vengalis, K. Šliužienė, B.A. Orłowski, V. Osinniy, W. Drube, Investigation of epitaxial LaNiO_{3-x} thin films by high-energy XPS, *J. Alloys Compd.* 423 (2006) 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.038>.
- [95] L. Qiao, X. Bi, Direct observation of Ni^{3+} and Ni^{2+} in correlated $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ films, *Epl.* 93 (2011). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/93/57002>.
- [96] W. Che, M. Wei, Z. Sang, Y. Ou, Y. Liu, J. Liu, Perovskite $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ oxide as an anion-intercalated pseudocapacitor electrode, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.027>.
- [97] M. Lowell, S., Shields, Joan E., Thomas, Martin A. and Thommes, *Characterization*

of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer, 2004.

- [98] F.X. Tian, M. Zhu, X. Liu, W. Tu, Y.F. Han, Dynamic structure of highly disordered manganese oxide catalysts for low-temperature CO oxidation, *J. Catal.* 401 (2021) 115–128. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.07.016>.
- [99] Y. Gou, X. Liang, B. Chen, Porous Ni-Co bimetal oxides nanosheets and catalytic properties for CO oxidation, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.053>.
- [100] D. Wang, R. Xu, X. Wang, Y. Li, NiO nanorings and their unexpected catalytic property for CO oxidation, *Nanotechnology.* 17 (2006) 979–983. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/023>.
- [101] T. Vaz, A. V. Salker, Preparation, characterization and catalytic CO oxidation studies on $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 143 (2007) 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.027>.
- [102] H. Li, K. Yu, C. Wan, J. Zhu, X. Li, S. Tong, Y. Zhao, Comparison of the nickel addition patterns on the catalytic performances of LaCoO_3 for low-temperature CO oxidation, *Catal. Today.* 281 (2017) 534–541. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.027>.
- [103] O. Ovalle-Encinia, P. Sánchez-Camacho, D. González-Varela, H. Pfeiffer, Mixed ionic-electronic conducting composite-based ceramic-carbonate dense membranes for CO_2/O_2 counter-permeation and CO oxidation, *Chem. Eng. Sci.* 246 (2021) 117000. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117000>.
- [104] T.S. Zhang, J. Ma, L.B. Kong, S.H. Chan, J.A. Kilner, Aging behavior and ionic conductivity of ceria-based ceramics: A comparative study, *Solid State Ionics.* 170 (2004) 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.03.003>.
- [105] D. Mukherjee, B.G. Rao, B.M. Reddy, CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.042>.
- [106] K. Polychronopoulou, A.F. Zedan, M.S. Katsiotis, M.A. Baker, A.A. AlKhoori, S.Y.

- AlQaradawi, S.J. Hinder, S. AlHassan, Rapid microwave assisted sol-gel synthesis of CeO₂ and Ce_xSm_{1-x}O₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation, *Mol. Catal.* 428 (2017) 41–55. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.039>.
- [107] E. Swatsitang, S. Phokha, S. Hunpratub, S. Maensiri, Modification of Ce valence states by Sm/Sr co-doping of CeO₂ nanoparticles for improved magneto-electrochemical properties, *Mater. Des.* 108 (2016) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.092>.
- [108] H.A. Lara-García, D.G. Araiza, M. Méndez-Galván, S. Tehuacanero-Cuapa, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, Dry reforming of methane over nickel supported on Nd-ceria: enhancement of the catalytic properties and coke resistance, *RSC Adv.* 10 (2020) 33059–33070. <https://doi.org/10.1039/d0ra05761d>.
- [109] P. Hoan, D. Ngoc, T. Dung, Q. Tran, Paper-structured catalyst containing CeO₂ e Ni flowers for dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020).
- [110] A.R. González, Y.J.O. Asencios, E.M. Assaf, J.M. Assaf, Dry reforming of methane on Ni-Mg-Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol-gel method from hydrotalcite-like precursors, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 876–887. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.082>.
- [111] J. Ashok, M. Subrahmanyam, A. Venugopal, Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 2704–2713. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.028>.
- [112] N. Chaubey, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj, M.C. Chattopadhyaya, Physicochemical properties of rare earth doped ceria Ce_{0.9}Ln_{0.1}O_{1.95} (Ln = Nd, Sm, Gd) as an electrolyte material for IT-SOFC/SOEC, *Solid State Sci.* 20 (2013) 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.020>.
- [113] D. González-Varela, O. Ovalle-Encinia, J.F. Gómez-García, G. Tavizon, H. Pfeiffer, High-temperature CO₂ perm-selectivity of yttrium-doped SDC ceramic-carbonate dual-phase membranes, *React. Chem. Eng.* 6 (2021) 321–334. <https://doi.org/10.1039/d0re00375a>.

- [114] Y. Lu, M. Akbar, C. Xia, Y. Mi, L. Ma, B. Wang, B. Zhu, Catalytic membrane with high ion–electron conduction made of strongly correlated perovskite LaNiO_3 and $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ for fuel cells, *J. Catal.* 386 (2020) 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.004>.
- [115] J. Koettgen, S. Grieshammer, P. Hein, B.O.H. Grope, M. Nakayama, M. Martin, Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: Trapping and blocking, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 14291–14321. <https://doi.org/10.1039/c7cp08535d>.
- [116] S. Ramesh, K.C.J. Raju, C.V. Reddy, Synthesis and characterization of co-doped ceria ceramics by sol-gel method, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 70 (2011) 143–147. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2011.10600161>.
- [117] K. Sandhya, N.S. Chitra Priya, P.K. Aswathy, D.N. Rajendran, P. Thappily, Enhanced structural and electrical properties due to the effect of co-doping ceria electrolyte, *AIP Conf. Proc.* 1849 (2017) 020032. <https://doi.org/10.1063/1.4984179>.
- [118] N. Han, Q. Wei, H. Tian, S. Zhang, Z. Zhu, J. Liu, S. Liu, Highly Stable Dual-Phase Membrane Based on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ — $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ for Oxygen Permeation under Pure CO_2 Atmosphere, *Energy Technol.* 7 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1002/ente.201800701>.
- [119] H. Luo, H. Jiang, T. Klande, F. Liang, Z. Cao, H. Wang, J. Caro, Rapid glycine-nitrate combustion synthesis of the CO_2 -stable dual phase membrane $40\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ - $60\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ for CO_2 capture via an oxy-fuel process, *J. Memb. Sci.* 423–424 (2012) 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.046>.
- [120] O. Ovalle-Encinia, H. Pfeiffer, J. Ortiz-Landeros, CO_2 Separation Improvement Produced on a Ceramic-Carbonate Dense Membrane Superficially Modified with Au-Pd, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 9261–9268. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01570>.
- [121] R. Lan, S.M.M. Abdallah, I.A. Amar, S. Tao, Preparation of dense $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $(\text{Li,Na})_2\text{CO}_3$ - LiAlO_2 composite membrane for CO_2 separation, *J. Memb. Sci.* 468 (2014) 380–388.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.030>.

- [122] P. Zhang, S. Wang, B. Pang, X. Zhu, W. Yang, Effect of molten carbonate composition on CO₂ permeation mechanism, *J. Memb. Sci.* 645 (2022) 120210. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120210>.
- [123] P. Zhang, J. Tong, Y. Jee, K. Huang, Stabilizing a high-temperature electrochemical silver-carbonate CO₂ capture membrane by atomic layer deposition of a ZrO₂ overcoat, *Chem. Commun.* 52 (2016) 9817–9820. <https://doi.org/10.1039/c6cc04501d>.
- [124] P. Zhang, J. Tong, K. Huang, Self-Formed, Mixed-Conducting, Triple-Phase Membrane for Efficient CO₂/O₂ Capture from Flue Gas and in Situ Dry-Oxy Methane Reforming, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 14162–14169. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02776>.

Anexo I

Datos de los coeficientes de reacciones parasitas y de las constantes de estabilidad condicional de los complejos metálicos.

Tabla AI. Datos del complejo La-citrato.

pH	Log $\alpha_{La(OH)}$	Log $\alpha_{Cit(H)}$	Log K' (LaCit)
0	1.37E-09	13.10109	-3.99109
0.25	2.44E-09	12.35194	-3.24194
0.5	4.34E-09	11.60344	-2.49344
0.75	7.72E-09	10.85609	-1.74609
1	1.37E-08	10.11078	-1.00078
1.25	2.44E-08	9.36899	-0.25899
1.5	4.34E-08	8.63324	0.47676
1.75	7.72E-08	7.9075	1.2025
2	1.37E-07	7.19767	1.91233
2.25	2.44E-07	6.51132	2.59868
2.5	4.34E-07	5.85632	3.25368
2.75	7.72E-07	5.23813	3.87187
3	1.37E-06	4.65774	4.45225
3.25	2.44E-06	4.11219	4.99781
3.5	4.34E-06	3.59764	5.51236
3.75	7.72E-06	3.11249	5.9975
4	1.37E-05	2.65869	6.4513
4.25	2.44E-05	2.24063	6.86934
4.5	4.34E-05	1.86232	7.24764
4.75	7.72E-05	1.5245	7.58542
5	1.37E-04	1.22438	7.88548
5.25	2.44E-04	0.95817	8.15159
5.5	4.34E-04	0.72409	8.38548
5.75	7.72E-04	0.52359	8.58564
6	0.00137	0.35994	8.74868
6.25	0.00244	0.23501	8.87255
6.5	0.00435	0.14652	8.95913
6.75	0.00774	0.08809	9.01417
7	0.01379	0.05162	9.04459
7.25	0.02461	0.02975	9.05564
7.5	0.04403	0.01697	9.049
7.75	0.07919	0.00962	9.02119

8	0.14362	0.00543	8.96095
8.25	0.26311	0.00306	8.84382
8.5	0.48149	0.00173	8.62679
8.75	0.84664	9.71E-04	8.26239
9	1.36524	5.46E-04	7.74421
9.25	1.99401	3.07E-04	7.11569
9.5	2.68556	1.73E-04	6.42427
9.75	3.41211	9.72E-05	5.69779
10	4.16172	5.47E-05	4.94823
10.25	4.93164	3.07E-05	4.17833
10.5	5.72461	1.73E-05	3.38537
10.75	6.54627	9.72E-06	2.56372
11	7.40212	5.47E-06	1.70787
11.25	8.29422	3.07E-06	0.81578
11.5	9.2195	1.73E-06	-0.1095
11.75	10.17114	9.72E-07	-1.06114
12	11.14141	5.47E-07	-2.03141
12.25	12.12377	3.07E-07	-3.01377
12.5	13.11352	1.73E-07	-4.00352
12.75	14.10766	9.72E-08	-4.99766
13	15.10432	5.47E-08	-5.99432
13.25	16.10244	3.07E-08	-6.99244
13.5	17.10137	1.73E-08	-7.99137
13.75	18.10077	9.72E-09	-8.99077
14	19.10043	5.47E-09	-9.99043

Tabla A2. Datos del complejo La-EDTA.

pH	Log $\alpha_{La(OH)}$	Log $\alpha_{Y(H)}$	Log $\alpha_{LaY(H)}$	Log K' (LaY)
0	1.37E-09	21.40344	2.00432	-3.89912
0.25	2.44E-09	20.40611	1.75766	-3.14846
0.5	4.34E-09	19.41084	1.51352	-2.39732
0.75	7.72E-09	18.41919	1.27376	-1.64543
1	1.37E-08	17.43383	1.04139	-0.89244
1.25	2.44E-08	16.45929	0.82108	-0.1382
1.5	4.34E-08	15.50279	0.61933	0.61654
1.75	7.72E-08	14.57516	0.44378	1.36861
2	1.37E-07	13.69066	0.30103	2.11037
2.25	2.44E-07	12.86446	0.19378	2.82932
2.5	4.34E-07	12.10732	0.11933	3.51201
2.75	7.72E-07	11.42037	0.07108	4.15071
3	1.37E-06	10.79445	0.04139	4.74694
3.25	2.44E-06	10.21484	0.02376	5.30892
3.5	4.34E-06	9.66684	0.01352	5.84668
3.75	7.72E-06	9.13899	0.00766	6.36865
4	1.37E-05	8.62357	0.00432	6.88074
4.25	2.44E-05	8.1159	0.00244	7.38651
4.5	4.34E-05	7.61358	0.00137	7.88775
4.75	7.72E-05	7.11583	7.72E-04	8.38487
5	1.37E-04	6.62331	4.34E-04	8.87699
5.25	2.44E-04	6.1382	2.44E-04	9.3618
5.5	4.34E-04	5.66449	1.37E-04	9.83522
5.75	7.72E-04	5.20814	7.72E-05	10.29117
6	0.00137	4.77659	4.34E-05	10.72208
6.25	0.00244	4.37683	2.44E-05	11.12075
6.5	0.00435	4.01251	1.37E-05	11.48315
6.75	0.00774	3.68198	7.72E-06	11.81029
7	0.01379	3.37919	4.34E-06	12.10702
7.25	0.02461	3.09653	2.44E-06	12.37886
7.5	0.04403	2.82722	1.37E-06	12.62875
7.75	0.07919	2.56632	7.72E-07	12.85449
8	0.14362	2.31071	4.34E-07	13.04568
8.25	0.26311	2.05866	2.44E-07	13.17823
8.5	0.48149	1.80952	1.37E-07	13.20899
8.75	0.84664	1.56357	7.72E-08	13.0898
9	1.36524	1.32206	4.34E-08	12.81269
9.25	1.99401	1.08752	2.44E-08	12.41847
9.5	2.68556	0.86413	1.37E-08	11.95032

9.75	3.41211	0.65795	7.72E-09	11.42994
10	4.16172	0.47649	4.34E-09	10.86179
10.25	4.93164	0.32677	2.44E-09	10.24158
10.5	5.72461	0.21245	1.37E-09	9.56293
10.75	6.54627	0.13188	7.72E-10	8.82185
11	7.40212	0.07901	4.34E-10	8.01887
11.25	8.29422	0.04618	2.44E-10	7.1596
11.5	9.2195	0.02657	1.37E-10	6.25393
11.75	10.17114	0.01514	7.72E-11	5.31372
12	11.14141	0.00858	4.34E-11	4.35001
12.25	12.12377	0.00485	2.44E-11	3.37139
12.5	13.11352	0.00273	1.37E-11	2.38375
12.75	14.10766	0.00154	7.72E-12	1.39081
13	15.10432	8.66E-04	4.34E-12	0.39481
13.25	16.10244	4.87E-04	2.44E-12	-0.60292
13.5	17.10137	2.74E-04	1.37E-12	-1.60165
13.75	18.10077	1.54E-04	7.72E-13	-2.60093
14	19.10043	8.66E-05	4.34E-13	-3.60052

Tabla A3. Datos del complejo Ni-Citrato.

pH	Log $\alpha_{Ni(OH)}$	Log $\alpha_{Cit(H)}$	Log $\alpha_{NiCit(H)}$	Log K' (NiCit)
0	1.73E-11	13.10109	9.00003	10.19894
0.25	3.07E-11	12.35194	8.50005	10.44811
0.5	5.47E-11	11.60344	8.00009	10.69665
0.75	9.72E-11	10.85609	7.50015	10.94406
1	1.73E-10	10.11078	7.00027	11.1895
1.25	3.07E-10	9.36899	6.50049	11.4315
1.5	5.47E-10	8.63324	6.00087	11.66763
1.75	9.72E-10	7.9075	5.50154	11.89404
2	1.73E-09	7.19767	5.00274	12.10507
2.25	3.07E-09	6.51132	4.50486	12.29354
2.5	5.47E-09	5.85632	4.00862	12.45231
2.75	9.72E-09	5.23813	3.51527	12.57714
3	1.73E-08	4.65774	3.02698	12.66924
3.25	3.07E-08	4.11219	2.54742	12.73523
3.5	5.47E-08	3.59764	2.08262	12.78498
3.75	9.72E-08	3.11249	1.6419	12.82941
4	1.73E-07	2.65869	1.23829	12.8796
4.25	3.07E-07	2.24063	0.88708	12.94644
4.5	5.47E-07	1.86232	0.60155	13.03922
4.75	9.72E-07	1.5245	0.38708	13.16258

5	1.73E-06	1.22438	0.23829	13.3139
5.25	3.07E-06	0.95817	0.1419	13.48373
5.5	5.47E-06	0.72409	0.08262	13.65852
5.75	9.72E-06	0.52359	0.04742	13.82382
6	1.73E-05	0.35994	0.02698	13.96702
6.25	3.08E-05	0.23501	0.01527	14.08023
6.5	5.47E-05	0.14652	0.00862	14.16205
6.75	9.74E-05	0.08809	0.00486	14.21667
7	1.73E-04	0.05162	0.00274	14.25094
7.25	3.09E-04	0.02975	0.00154	14.27148
7.5	5.52E-04	0.01697	8.66E-04	14.28335
7.75	9.88E-04	0.00962	4.87E-04	14.28988
8	0.00178	0.00543	2.74E-04	14.29306
8.25	0.00324	0.00306	1.54E-04	14.29385
8.5	0.00598	0.00173	8.66E-05	14.29239
8.75	0.01132	9.71E-04	4.87E-05	14.28776
9	0.02225	5.46E-04	2.74E-05	14.27723
9.25	0.04591	3.07E-04	1.54E-05	14.2538
9.5	0.09927	1.73E-04	8.67E-06	14.20057
9.75	0.21753	9.72E-05	4.87E-06	14.08238
10	0.44957	5.47E-05	2.74E-06	13.85038
10.25	0.8183	3.07E-05	1.54E-06	13.48167
10.5	1.29815	1.73E-05	8.67E-07	13.00183
10.75	1.85317	9.72E-06	4.87E-07	12.44682
11	2.46263	5.47E-06	2.74E-07	11.83736
11.25	3.11574	3.07E-06	1.54E-07	11.18426
11.5	3.80372	1.73E-06	8.67E-08	10.49628
11.75	4.51829	9.72E-07	4.87E-08	9.78171
12	5.25301	5.47E-07	2.74E-08	9.04699
12.25	6.00456	3.07E-07	1.54E-08	8.29543
12.5	6.77322	1.73E-07	8.67E-09	7.52678
12.75	7.5626	9.72E-08	4.87E-09	6.7374
13	8.37873	5.47E-08	2.74E-09	5.92127
13.25	9.22777	3.07E-08	1.54E-09	5.07223
13.5	10.11286	1.73E-08	8.67E-10	4.18714
13.75	11.03204	9.72E-09	4.87E-10	3.26796
14	11.97907	5.47E-09	2.74E-10	2.32093

Tabla A4. Datos del complejo Ni-EDTA.

pH	Log $\alpha_{Ni(OH)}$	Log $\alpha_{Y(H)}$	Log $\alpha_{NiY(H)}$	Log K' (NiY)
0	1.73E-11	21.40344	3.20027	0.41683
0.25	3.07E-11	20.40611	2.95049	1.16437
0.5	5.47E-11	19.41084	2.70087	1.91002
0.75	9.72E-11	18.41919	2.45154	2.65235
1	1.73E-10	17.43383	2.20273	3.3889
1.25	3.07E-10	16.45929	1.95485	4.11556
1.5	5.47E-10	15.50279	1.70858	4.82579
1.75	9.72E-10	14.57516	1.46514	5.50998
2	1.73E-09	13.69066	1.22657	6.15591
2.25	3.07E-09	12.86446	0.99618	6.75173
2.5	5.47E-09	12.10732	0.77901	7.29169
2.75	9.72E-09	11.42037	0.58188	7.78151
3	1.73E-08	10.79445	0.41244	8.23799
3.25	3.07E-08	10.21484	0.27675	8.68191
3.5	5.47E-08	9.66684	0.17643	9.12959
3.75	9.72E-08	9.13899	0.10783	9.58884
4	1.73E-07	8.62357	0.06389	10.06033
4.25	3.07E-07	8.1159	0.03708	10.54117
4.5	5.47E-07	7.61358	0.02124	11.02766
4.75	9.72E-07	7.11583	0.01207	11.51624
5	1.73E-06	6.62331	0.00683	12.00352
5.25	3.07E-06	6.1382	0.00385	12.48565
5.5	5.47E-06	5.66449	0.00217	12.95768
5.75	9.72E-06	5.20814	0.00122	13.41307
6	1.73E-05	4.77659	6.88E-04	13.84408
6.25	3.08E-05	4.37683	3.87E-04	14.24352
6.5	5.47E-05	4.01251	2.18E-04	14.60765
6.75	9.74E-05	3.68198	1.22E-04	14.93805
7	1.73E-04	3.37919	6.88E-05	15.2407
7.25	3.09E-04	3.09653	3.87E-05	15.5232
7.5	5.52E-04	2.82722	2.18E-05	15.79225
7.75	9.88E-04	2.56632	1.22E-05	16.0527
8	0.00178	2.31071	6.88E-06	16.30752
8.25	0.00324	2.05866	3.87E-06	16.55811
8.5	0.00598	1.80952	2.18E-06	16.80451
8.75	0.01132	1.56357	1.22E-06	17.04512
9	0.02225	1.32206	6.88E-07	17.27569
9.25	0.04591	1.08752	3.87E-07	17.48657
9.5	0.09927	0.86413	2.18E-07	17.65661
9.75	0.21753	0.65795	1.22E-07	17.74452

10	0.44957	0.47649	6.88E-08	17.69394
10.25	0.8183	0.32677	3.87E-08	17.47493
10.5	1.29815	0.21245	2.18E-08	17.10939
10.75	1.85317	0.13188	1.22E-08	16.63495
11	2.46263	0.07901	6.88E-09	16.07836
11.25	3.11574	0.04618	3.87E-09	15.45808
11.5	3.80372	0.02657	2.18E-09	14.78971
11.75	4.51829	0.01514	1.22E-09	14.08657
12	5.25301	0.00858	6.88E-10	13.35841
12.25	6.00456	0.00485	3.87E-10	12.61059
12.5	6.77322	0.00273	2.18E-10	11.84405
12.75	7.5626	0.00154	1.22E-10	11.05587
13	8.37873	8.66E-04	6.88E-11	10.24041
13.25	9.22777	4.87E-04	3.87E-11	9.39174
13.5	10.11286	2.74E-04	2.18E-11	8.50686
13.75	11.03204	1.54E-04	1.22E-11	7.58781
14	11.97907	8.66E-05	6.88E-12	6.64085

Anexo II

Datos del ajuste del modelo BET.

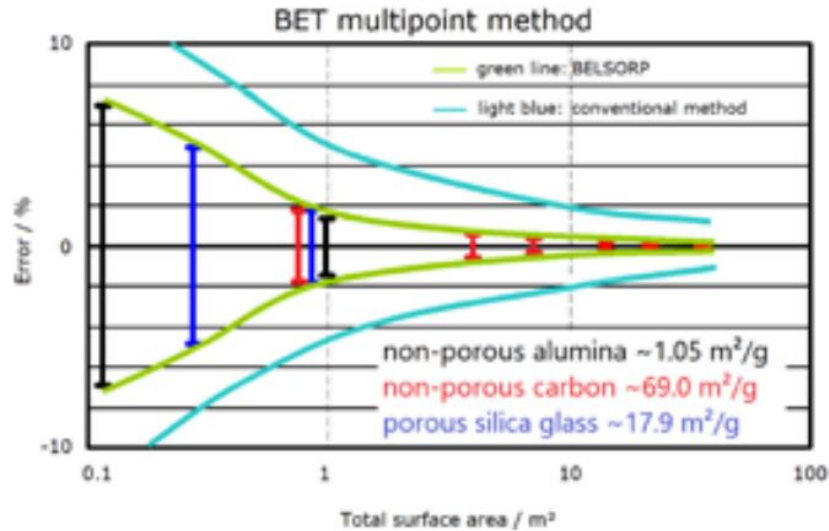


Figura A1. Error asociado del ajuste del modelo BET.

Tabla A5. Datos del ajuste del modelo BET de las muestras de LaNiO_3

Parámetros	LNO-600	LNO-700	LNO-800
Pendiente	0.2019	0.3297	0.4751
Intercepción	0.011897	0.019099	0.014994
Coefficiente de correlación	0.9981	0.996	0.9967
Área BET	$20.455 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$12.479 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$8.8809 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
C	17.974	18.261	32.687

Tabla A6. Datos del ajuste del modelo BET de las muestras de $x\text{CGO-yLNO}$

Parámetros	CG85-LN25	CG80-LN20	CG75-LN25
Pendiente	0.3995	0.3784	0.3403
Intercepción	0.0095152	0.0047967	0.019946
Coefficiente de correlación	0.9981	0.9999	0.9998
Área BET	$10.64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$11.358 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$12.081 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
C	42.991	79.888	18.063

Artículos publicados

- D. González-Varela, D.G. Araiza, G. Díaz, H. Pfeiffer, LaNiO₃ Perovskite Synthesis through the EDTA–Citrate Complexing Method and Its Application to CO Oxidation, *Catalysts*. 12 (2022) 57. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12010057>.
- D. González-Varela, C. Hernández-Fontes, N. Wang, H. Pfeiffer, State of the art and perspectives of the CO₂ chemisorption in ceramics with its simultaneous or subsequent chemical transformation, *Carbon Capture Sci. Technol.* 7 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100101>.
- D. González-varela, J.F. Gómez-García, G. Tavizon, H. Pfeiffer, High CO₂ permeation using a new Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}–LaNiO₃ composite ceramic–carbonate dual–phase membrane, *J. Environ. Scie.* (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.07.018>.

Article

LaNiO₃ Perovskite Synthesis through the EDTA–Citrate Complexing Method and Its Application to CO Oxidation

Daniela González-Varela ¹, Daniel G. Araiza ¹ , Gabriela Díaz ² and Heriberto Pfeiffer ^{1,*} 

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Del. Coyoacán, Ciudad de México 04510, CP, Mexico; dagova13@gmail.com (D.G.-V.); danielgleza@gmail.com (D.G.A.)

² Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Del. Coyoacán, Ciudad de México 04510, CP, Mexico; diaz@fisica.unam.mx

* Correspondence: pfeiffer@materiales.unam.mx

Abstract: A series of LaNiO₃ materials were synthesized by the EDTA–citrate complexing method, modifying different physicochemical conditions. The LaNiO₃ samples were calcined between 600 and 800 °C and characterized by XRD, SEM, XPS, CO-TPD, TG, DT, and N₂ adsorption. The results evidence that although all the samples presented the same crystal phase, LaNiO₃ as expected, some microstructural and superficial features varied as a function of the calcination temperature. Then, LaNiO₃ samples were tested as catalysts of the CO oxidation process, a reaction never thoroughly analyzed employing this material. The catalytic results showed that LaNiO₃ samples calcined at temperatures of 600 and 700 °C reached complete CO conversions at ~240 °C, while the sample thermally treated at 800 °C only achieved a 100% of CO conversion at temperatures higher than 300 °C. DRIFTS and XRD were used for studying the reaction mechanism and the catalysts' structural stability, respectively. Finally, the obtained results were compared with different Ni-containing materials used in the same catalytic process, establishing that LaNiO₃ has adequate properties for the CO oxidation process.

Keywords: CO oxidation; perovskite; LaNiO₃; EDTA–citrate complexing synthesis



Citation: González-Varela, D.; Araiza, D.G.; Díaz, G.; Pfeiffer, H. LaNiO₃ Perovskite Synthesis through the EDTA–Citrate Complexing Method and Its Application to CO Oxidation. *Catalysts* **2022**, *12*, 57. <https://doi.org/10.3390/catal12010057>

Catalysts **2022**, *12*, 57. <https://doi.org/10.3390/catal12010057>

Academic Editors: Junhu Wang, Patrick Da Costa, Anil Banerjee and Hongxing Dai

Received: 24 November 2021

Accepted: 2 January 2022

Published: 5 January 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Currently, the primary energy sources are based on the burning of fossil fuels, producing carbon oxides (CO and CO₂) as undesirable products, which are two of the most hazardous gaseous atmospheric pollutants [1]. Carbon monoxide (CO) emissions are more than one million tons per year, coming from industrial, transport, and domestic sources, due to incomplete carbonaceous combustion processes [2]. Based on this, catalytic CO oxidation has been widely studied as a route for decreasing this pollutant by using different catalysts and supports for many years now [3]. Among these materials, metal transition oxides and ceramics have evidenced important catalytic properties [4,5], among which Ni-containing materials present excellent properties in different catalytic processes [6–8].

In this context, ABO₃ perovskites have been proven to exhibit excellent conduction and catalytic properties. For example, several multi-elemental composition perovskites have been added to dense ceramic membranes to improve the ionic-electron conduction features of these systems, as perovskites can present different kinds of defects based on their chemical composition, which allows to improve their conduction properties [9,10]. Now, talking about the perovskite catalytic properties, the LaMnO₃ perovskite was used as a catalyst for the CO oxidation process, where a higher amount of Mn⁴⁺ on the crystal phase resulted in a better catalytic performance [11]. In a different example, a similar perovskite, LaFeO₃, was proposed for its utilization as a catalyst on the catalytic decomposition of nitrous oxide. In this study, samples showed different physicochemical properties based on the synthesis microwave conditions [12]. Thus, LaMO₃ perovskite-type materials (where

M can be one or more transition metal elements) seem to possess specific characteristics that may be further analyzed in different applications, e.g., where nickel cations may be considered, as this metal exhibits high catalytic properties. In fact, the LaNiO₃ perovskite composition has shown interesting properties for its possible applications within different research fields [13–21]. This perovskite has been reported as an excellent catalyst of different reactions, such as CO₂ splitting [13], electrocatalytic oxygen reduction [15], CO or CO₂ methanation [16,17], or as an electro-catalyst [18,19], among others.

Other works have evidenced that LaNiO₃ presents high ionic-electron conduction properties [20]. Additionally, it must be mentioned that LaNiO₃ has been synthesized by different methodologies [22–28], although a deep analysis of the synthesis process has been rarely undertaken. Based upon this, the present work proposes two different goals: (i) to elucidate the best experimental conditions for the synthesis of LaNiO₃ by the EDTA–citrate complexing methodology; and (ii) to determine the catalytic properties of the as-prepared materials through the catalytic CO oxidation process.

It must be mentioned that the present work includes a complete characterization of different LaNiO₃ samples, structural and microstructurally, as a piece of complement information for the understanding of the catalytic reaction process, which has not been deeply analyzed using this new proposed material, LaNiO₃.

2. Results

The EDTA–citrate complexing synthesis process [27], a modified Pechini type reaction [29], is a polymerized complex method. The metal cations are chelated by EDTA or citric acid, forming metal complexes, and then these chelates undergo a poly-esterification reaction.

During the complexing process, parasitic reactions may occur in the aqueous solution (Figure 1A), such as hydrolysis of metal cations, ligands, and metal complexes, which could affect the conditional equilibrium constant of the complexing reaction. Thus, in order to illustrate their influence on the main reaction, the parasitic reaction coefficients (α_i) were calculated using the formation constant value (β_i) of the different complexes [30–32]. As such, the formation constant values are established for each metal–hydroxyl complex ($\beta_i^{M/OH}$) by the following expression (Equation (1)):

$$\alpha_{Metal(OH)} = 1 + \sum \beta_i^{M/OH} |OH|^i \quad (1)$$

where the metal is Ni or La and $|OH|$ is the hydroxide concentration in the aqueous solution. Identically, the expressions for the ligand protonation (Equation (2)) and metal complexes (Equation (3)) were defined as:

$$\alpha_{Ligand(H)} = 1 + \sum \beta_j^{L/H} |H|^j \quad (2)$$

$$\alpha_{ML(H)} = 1 + \sum \beta_k^{ML/H} |H|^k \quad (3)$$

Here, the ligands can be EDTA or citric acid, ML is the metal-complex formed by Ni, La, EDTA and citric acid, and $|H|$ is the proton concentration. These expressions allow one to determine the conditional stability constants (Equation (4)) for each complexing reaction in solution, where K^{ML} is the stability constant of each metal complex:

$$K' = K^{ML} \frac{\alpha_{ML(H)}}{\alpha_{M(OH)} \alpha_{L(H)}} \quad (4)$$

Based on the previous equations, Figure 1B shows the coefficient of parasitic reactions (α_i) as a function of pH, where the distribution and predominance of each species can be seen, as well as their influence in the main reaction.

In the neutral–basic pH range, the main reaction is favored. Thus, in several previous publications, $pH \geq 7$ values have been used for this synthesis and, in some cases, the effect

of pH has been studied, although it has been concluded that the EDTA–citrate process is relatively pH insensitive. In fact, there are some microstructural differences in crystal size, surface area, and some influence on sintering processes, but this phase seems to be extremely stable over a wide pH range [30,33]. Based upon this, in this work, when the pH was adjusted to pH = 7, the solution precipitated, which is associated with the precipitation of citrates [27].

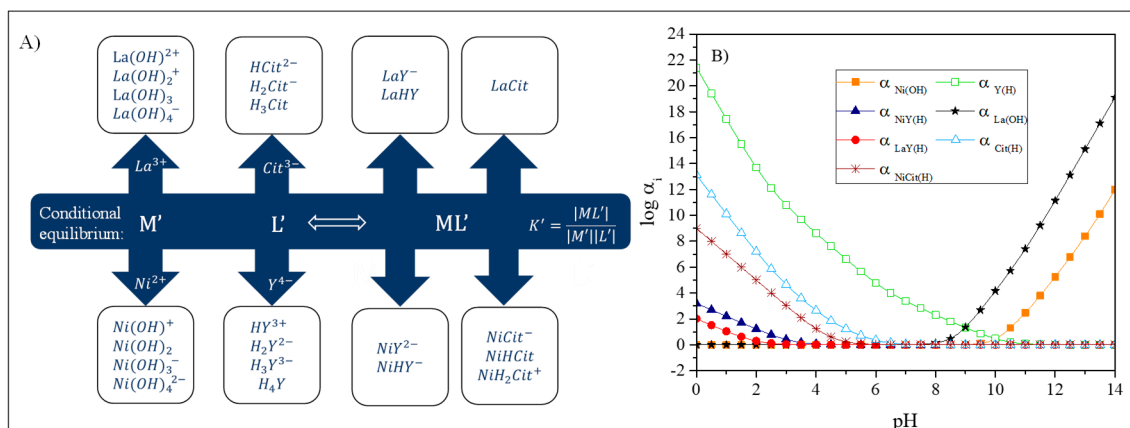


Figure 1. pH dependence of the coefficient of parasitic reactions (A) and description of the conditional equilibrium and parasitic reactions (B).

Figure 2 shows the logarithm of conditional stability constants for each complexing reaction in the solution. The reaction between citric acid and nickel is favored over other reaction processes, over a wide pH range. This complex is insoluble until the pH increases to 9–10 values when its conditional stability constant is more stable than the Ni–citrate complex, and re-dissolution of the citrate complexes takes place, resulting in a clear solution again. However, when water evaporation begins, the pH decreases to 7, and the precipitation of the citrate complexes is observed again. Therefore, a pH value of 2 was used, which ensures the homogeneity of the solution and a uniform distribution of the cations in the matrix complex.

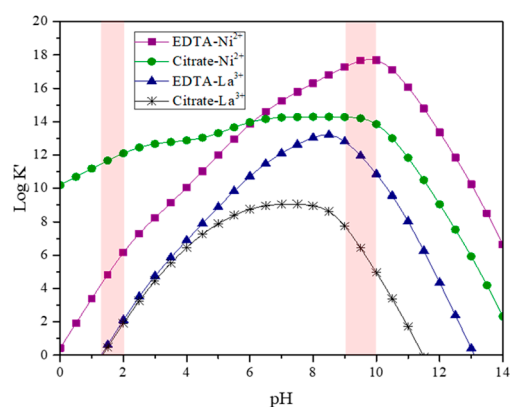


Figure 2. Conditional stability constants of the La and Ni against EDTA and citrates complexes at different pH values.

Following the analytical analysis of the synthesis process, the $LaNiO_3$ powders obtained at different calcination temperatures (600, 700 and 800 °C) were analyzed by XRD, as shown in Figure 3. In all cases, the XRD patterns fitted well to the 01-088-0633 PDF file, corresponding to the $LaNiO_3$ orthorhombic crystal phase. The only differences observed on these X-ray diffraction patterns were a slight peak diffraction shift to higher 2θ values as well as an increased crystal size (determined by the Scherrer equation), both as a function

of temperature. The peak shift indicates d interlayer and cell parameter contractions, for example the (110) peak shifted from 32.71° in the LNO-600 sample to 32.82° in the LNO-700 and -800 samples. This result should be attributed to differences in the ionic crystal charges and the presence of vacancies sites, as confirmed below by different techniques. The crystal size slightly increased from 10.5 to 16.3 nm when the samples were calcined at 600 and 800 $^\circ\text{C}$, respectively. These results confirmed the LaNiO_3 formation at temperatures as low as 600 $^\circ\text{C}$ when the EDTA–citrate complexing process is used for the correct cation solubility and integration. In any case, these LaNiO_3 samples were further characterized to identify any physicochemical variations.

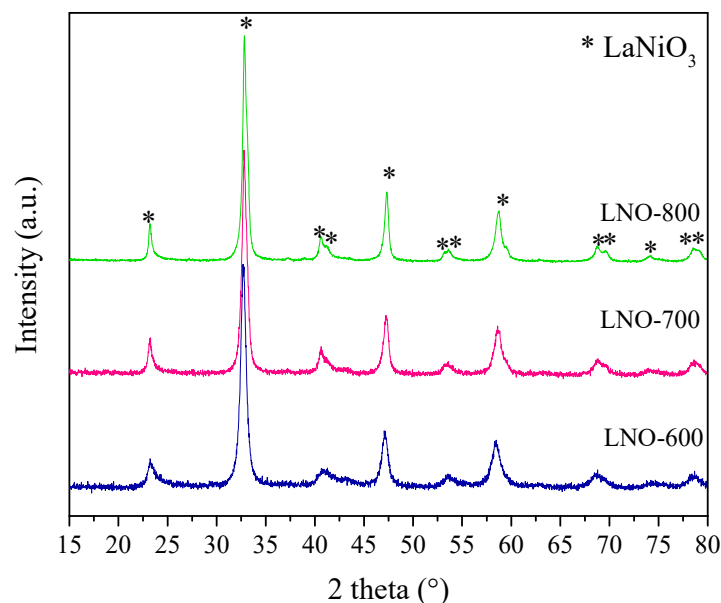


Figure 3. X-ray diffraction patterns of the LaNiO_3 samples calcined at different temperatures, where all the LaNiO_3 diffraction peaks were labeled as (*), based on the 01-088-0633 PDF file.

The textural properties of all samples were studied by the N_2 adsorption–desorption analysis (Figure 4). According to the IUPAC classification, these samples presented isotherms type II without any evidence of hysteresis process during the desorption step [34]. This kind of isotherms is associated with non-porous or macroporous materials. Moreover, the specific surface areas (A_{BET}) were determined using the BET model, resulting in relatively low values. As it would be expected, the A_{BET} values decreased as a function of calcination temperature, from $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ on LNO-600 to $8.9 \text{ m}^2/\text{g}$ on the sample LNO-800 (see Figure 4D). The above can be explained by the sintering of LaNiO_3 particles promoted by thermal effects. All these results are in good agreement with the thermal treatments applied to the samples.

To complement the characterization, the different LaNiO_3 samples, as well as the precursor powder (prior calcination), were characterized by thermogravimetric (TG), differential thermal (DT), and infrared spectroscopy using the ATR-FTIR arrange. Figure 5A shows the TG and DT analyses of precursor. These curves evidence the dehydration process (85°C) and the decomposition of all the remaining nitrates and organic compounds at 420 and 585°C . Based on that, 600°C was established as the lowest temperature used for the LaNiO_3 calcination. In addition, the ATR-FTIR spectra did show some minor differences among the samples (Figure 5B). The vibration bands observed between 1500 and 1400 cm^{-1} and the less intense band at 840 cm^{-1} indicate the presence of coordinated nitrates. These signals tended to disappear after calcination, indicating that this precursor decomposes to give rise to the desired phase [35]. Likewise, the bands at 1700 and 1540 cm^{-1} are associated with the vibration of the $\text{C}=\text{O}$ bond, while the vibration bands at 1200 and 890 cm^{-1} refer to the $\text{C}-\text{O}$ and the $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ bonds, respectively [36,37]. These bonds arise from the

complexing precursors (EDTA and citric acid). Their intensities decrease until some of them disappear in the sample calcined at 800 °C, indicating the complete calcination of the precursors. However, the bands at 1440 and 890 cm^{-1} remain in all the samples, and these signals can be attributed to the adsorption of H_2O and CO_2 from the atmosphere since in TG analyses (Figure 5A) did not show any mass loss at temperatures higher than 700 °C [38,39].

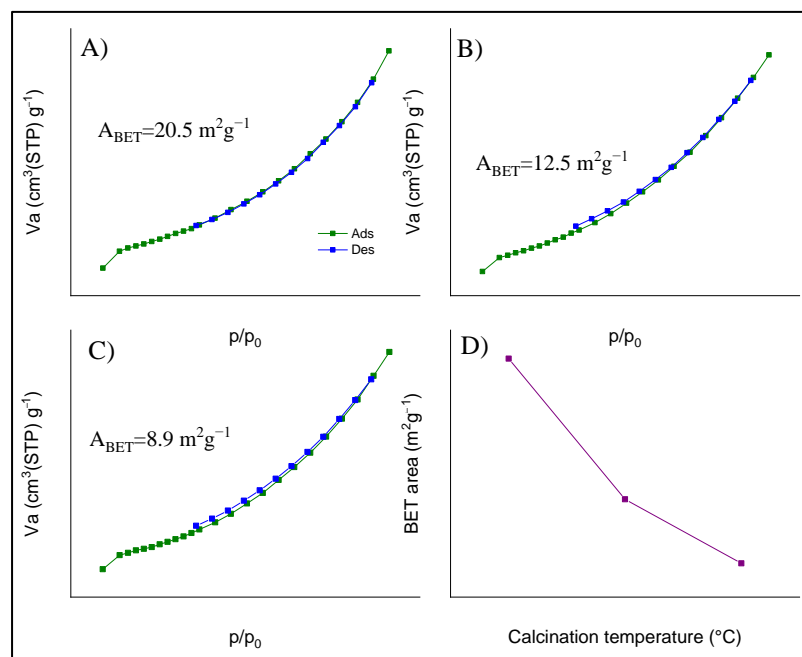


Figure 4. N_2 adsorption–desorption isotherms of LNO-600 (A), LNO-700 (B) and LNO-800 (C). BET area values vs. temperature of calcination are presented in (D).

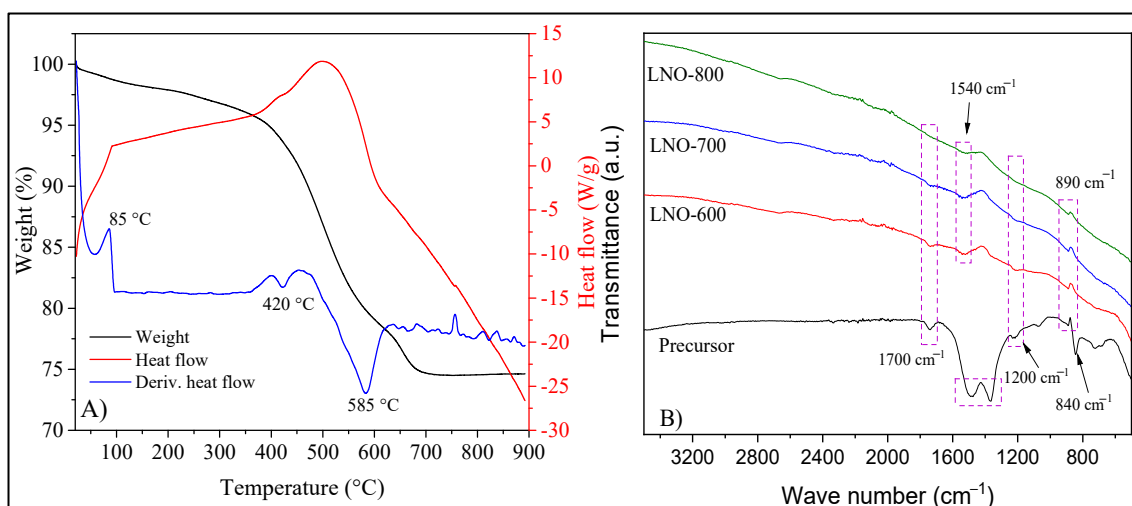


Figure 5. TG and DT dynamic analyses of precursor powders in an N_2 atmosphere (A) and ATR-FTIR spectra of LaNiO_3 samples calcined at different temperatures (B).

An additional TG analysis was carried out under an O_2 atmosphere to elucidate the presence of LaNiO_3 vacancies (Figure 6). These thermograms showed weight loss lower than 0.75% for LNO-600 and LNO-700 and 0.30% for LNO-800 at $T < 300$ °C, attributed to surface dehydration and dehydroxylation processes. After that, the thermograms showed a continuous weight increase process between 350 and 900 °C, indicating the O_2 sorption associated with the presence of anion vacancies (V_a)—most likely oxygen vacancies—where

the mass gain is 3.7, 3.0, and 0.5% for LNO-700, LNO-600, and LNO-800, respectively. These results confirmed that LaNiO_3 samples obtained at lower calcination temperatures present larger amounts of oxygen vacancies.

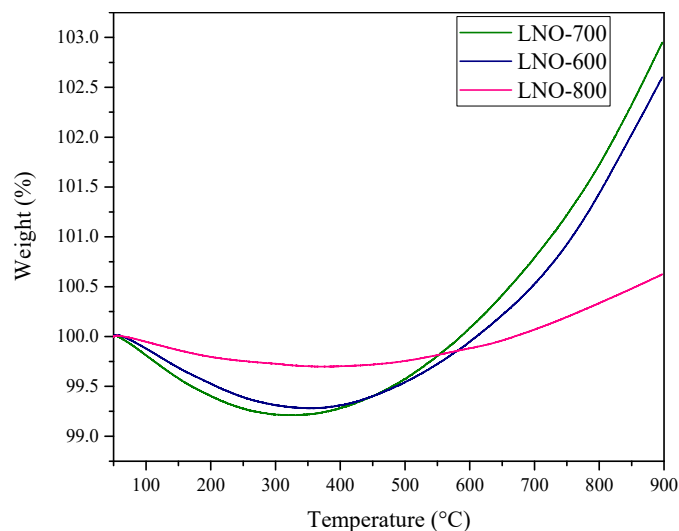


Figure 6. Elucidation of the oxygen vacancies presence in the LaNiO_3 catalysts through thermogravimetric dynamic analysis using an O_2 atmosphere (P_{O_2} of 0.1, N_2 balance).

The XPS analysis was used to identify the chemical states of all the elements contained in the samples. Figure 7 shows the XPS spectra of La(3d), Ni(2p), and O(1s) edges for each sample. Initially, double La(3d) signals of all the samples were decomposed into three sub-peaks each (Figure 7A–C), corresponding to the signals previously reported La_2O_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$ (Table 1), which are in good agreement with previous XPS reports for this material [40]. These signals were associated with characteristic lanthanum bindings within the perovskite cationic crystal sites [41]. The O(1s) core level scans of the different LaNiO_3 samples are shown in Figure 7D–F. The main signal from each sample shows a double peak, which can be decomposed into three sub-peaks. While the signals located at approximately 529 and 530 eV indicate the oxygen bonding with both active metals in the perovskite structure, the signal at ~532 eV may correspond to adsorbed oxygen species as hydroxyls [36,41,42], due to the lanthanum hygroscopic properties. This result is in good agreement with the La(3d) signal associated with $\text{La}(\text{OH})_3$ described above (see Figure 7A–C).

On the other hand, the XPS analysis of nickel presented an overlapping of Ni(2p) and La(3d) peaks (see Figure 7A–C), stressing its analysis. In any case, these mixed signals were decomposed into three peaks, obtaining good fits (Table 1). As described above, the first signal appears at ~851 eV, which was attributed to La(3d) coming from the perovskite structure [42]. In addition, the two other XPS signals (854 and 856 eV) can be attributed as Ni(2p) signals of Ni^{2+} and Ni^{3+} , respectively. In fact, these signals have been specifically reported for NiO (~854 eV) and Ni_2O_3 (~856 eV) [43], indicating that nickel cations present a mixed oxidation state, as evidenced by the thermogravimetric analysis showing the existence of anionic vacancies (see Figure 6). The XPS results show that all the samples present some degree of nickel partial reduction. Hence, the stoichiometry of oxygen can be affected, causing an oxygen deficiency due to the Ni mixed oxidation state [40,42]. Although these results confirm that all the samples contain a certain amount of Ni^{2+} , it is impossible to quantify the exact nickel charge composition due to the signal overlapping, which masks the measure of the BE and intensity of the peaks. In any case, the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ratios were determined from the XPS data, obtaining a value of 1.6, 3.4, and 1.9 for LNO-600, LNO-700, and LNO-800, respectively. These values do not relate to the calcination

temperature, although it is confirmed that all the samples present some amounts of Ni²⁺ cations.

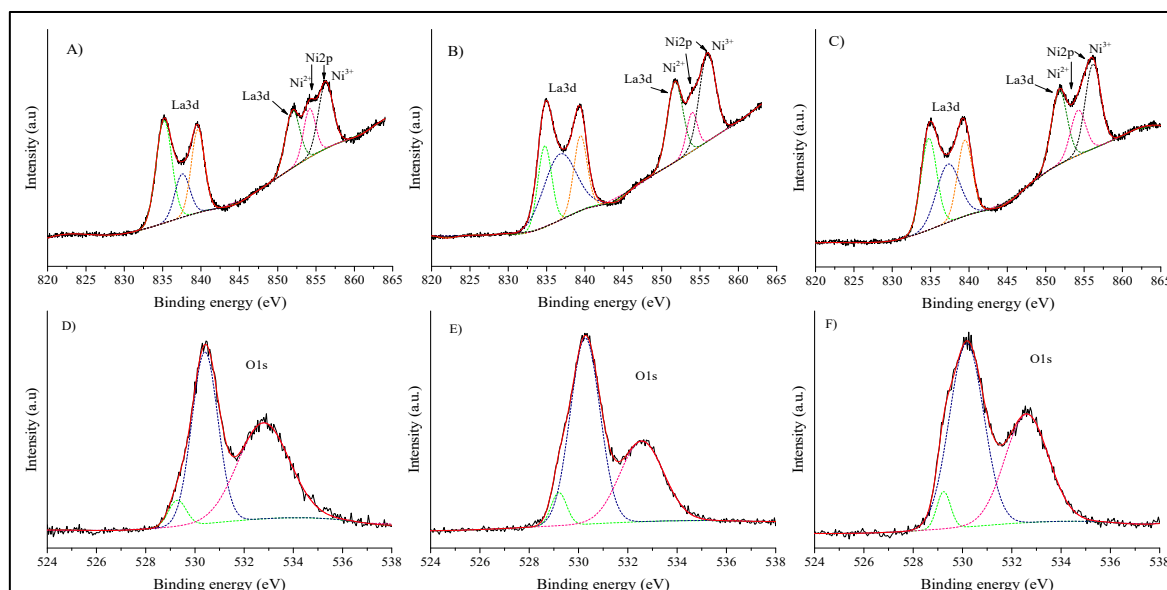


Figure 7. XPS spectra and deconvolution analysis of La(3d) and Ni(2p) signals of LNO-600 (A), LNO-700 (B) and LNO-800 (C), as well as the O(1s) signal of LNO-600 (D), LNO-700 (E), and LNO-800 (F).

Table 1. XPS fitting binding energy (BE) values and relative area (RA) results obtained from the LaNiO₃ samples calcined at different temperatures.

LNO-600			LNO-700			LNO-800			Peak identification
BE (eV)	RA (%)	R ²	BE (eV)	RA (%)	R ²	BE (eV)	RA (%)	R ²	Specie
529.3	0.7	0.9947	529.2	0.7	0.998	529.2	0.6	0.9964	O ²⁻
530.4	6.6	0.9947	530.3	7.1	0.998	530.2	7.5	0.9964	O ²⁻
532.8	7.3	0.9947	532.6	4.5	0.998	532.6	5.5	0.9964	OH ¹⁻
835.2	24.1	0.9961	834.8	13.3	0.9981	834.8	17.8	0.9972	La(OH) ₃
837.6	9.6	0.9961	836.7	25.6	0.9981	837.3	16.5	0.9972	La ₂ O ₃
839.6	16.5	0.9961	839.4	11.8	0.9981	839.5	13.6	0.9972	La(OH) ₃
851.9	12.3	0.9961	851.7	14.9	0.9981	851.7	14.1	0.9972	La ₂ O ₃
854.1	8.7	0.9961	853.9	5.0	0.9981	854.2	8.2	0.9972	NiO
856.2	14.3	0.9961	855.9	17.2	0.9981	856.1	16.1	0.9972	Ni ₂ O ₃

The CO chemisorption properties of the samples were studied by CO temperature-programmed desorption technique (CO-TPD). The CO-TPD profiles of each sample are shown in Figure 8. Initially, all the samples present a first peak at approximately 420 °C, although the CO desorption starts at a lower temperature for LaNiO₃ calcined at 600 °C. Then, a second desorption signal appears between 440 and 500 °C, where the maximum desorption temperature is inversely displaced to higher temperatures to the sample calcination temperature. The values of the desorption temperatures are as follows: 447, 455, and 472 °C for LaNiO₃ calcined at 800, 700, and 600 °C, respectively. It can be clearly seen that CO desorption increases with decreasing calcination temperature, where LaNiO₃ calcined at 600 °C reached the highest peak area of both basic sites. All experiments were performed using the same amount of sample, thus suggesting that this sample (LNO-600) exhibits the highest CO adsorption capacity.

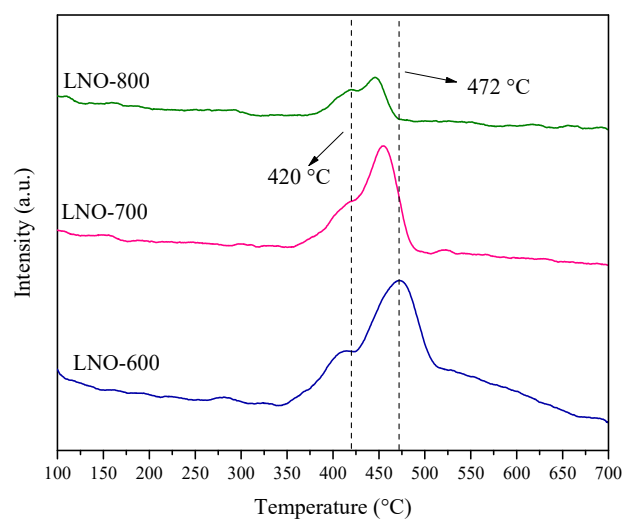


Figure 8. CO-TPD profiles of LaNiO_3 samples synthesized at different temperatures between 600 and 800 °C.

Sample characterization was complemented by scanning electron microscopy. In fact, secondary electron SEM micrographs of each sample are shown in Figure 9. The first micrograph (Figure 9A) corresponds to the LNO-600 sample. It is possible to observe a surface morphology composed of porous flake-like particles of different sizes, all of which are smaller than 1 μm . Likewise, the sample LNO-700 presents similar surface texture (Figure 9B), but these flakes are larger than those obtained at lower calcination temperatures. These larger flakes measure approximately 2 μm or more. Thus, flake-like structures tend to grow as a function of the calcination temperature, due to a particle sintering process, forming a larger porosity texture.

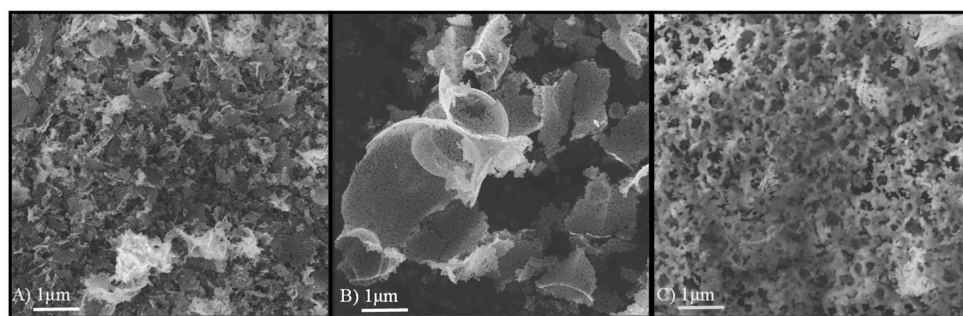


Figure 9. Secondary electron SEM images of LNO-600 (A), LNO-700 (B), and LNO-800 (C) samples.

On the other hand, Figure 9C shows a typical SEM micrograph of LNO-800 sample, where the morphology changes into a denser, thicker, and interconnected macroporous material where the flake-like morphology disappeared and the porous system is very different. Of course, all these surface changes are associated with a continuous thermal sintering process in the sample, causing an increase in the particle size and subsequent changes in the surface textures. These microscopic observations are in good agreement with the N_2 adsorption–desorption analysis, where a specific surface area decrement was obtained as a function of the calcination temperature.

After the complete characterization of the LaNiO_3 samples, these were evaluated as catalysts on the CO oxidation reaction. In order to analyze the catalytic performance in this reaction, samples were dynamically and isothermally evaluated using a flow reactor connected to a gas chromatograph. LNO-600 and LNO-700 catalysts show similar performances in their dynamic evaluations, regardless of the oxygen and CO concentrations. LNO-600 presented 10% CO conversion (T_{10}) between 179 and 155 °C when the CO concen-

trations were 3 and 5%, respectively (Figure 10A). Moreover, complete CO conversion was reached at 252 °C for 5% and at 289 °C for 4 and 3%, indicating a very fast CO oxidation conversion at relatively low temperatures. In fact, when the homogeneous CO oxidation reaction was performed in the presence of oxygen (without any catalyst), the conversion importantly decreased, as it would be expected (Figure 10D). In LNO-700, the CO conversion profile was slightly shifted to higher temperatures compared to the previous sample, but no other differences were detected (Figure 10B). In both samples, the maximum conversion was obtained when the CO concentration was 5%, reaching complete CO conversion at approximately 252 °C; after this temperature, the total conversion remained up to 900 °C.

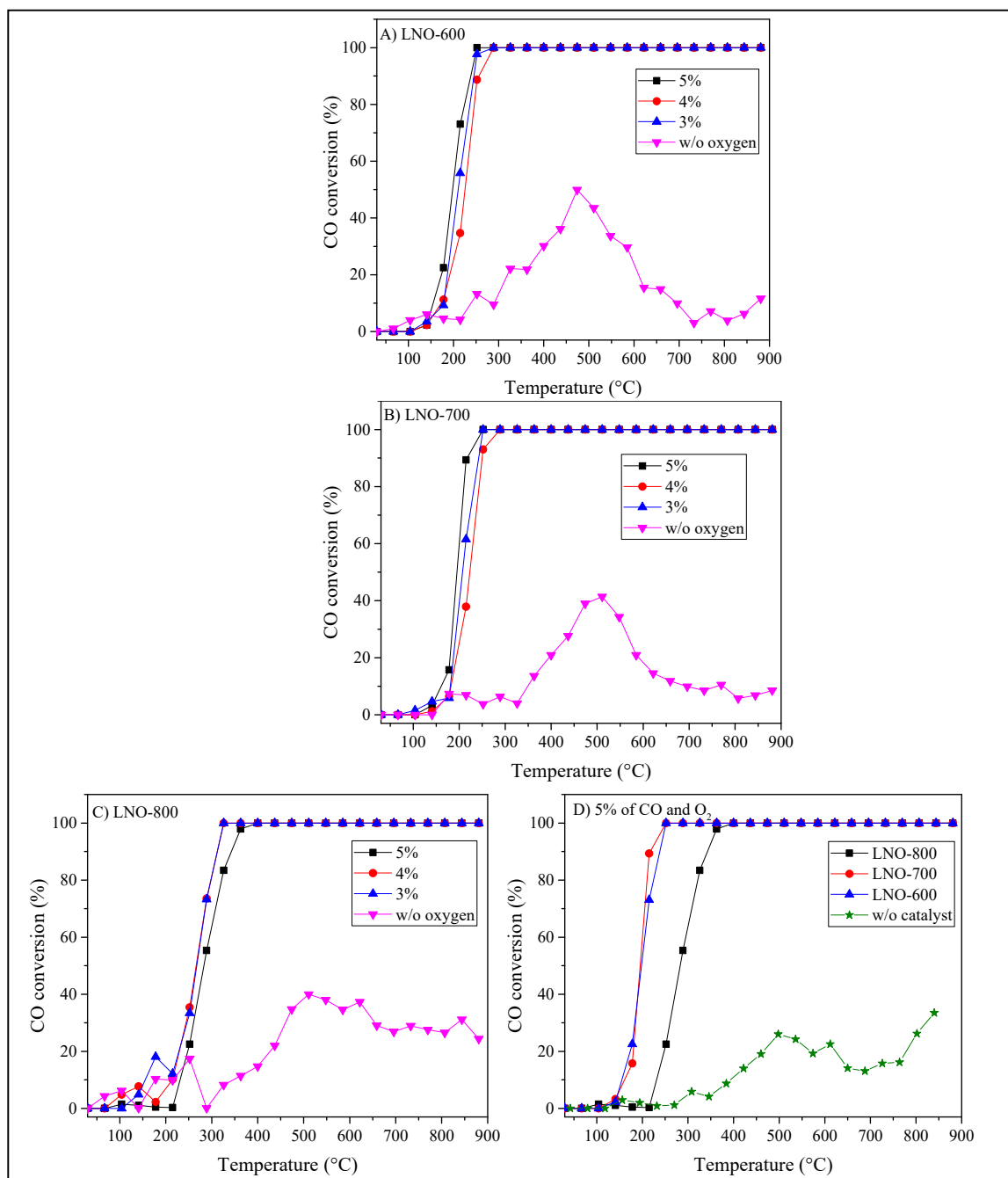


Figure 10. Dynamic CO conversion for LaNiO_3 samples calcined at 600 (A), 700 (B), and 800 °C (C), using different CO and O_2 concentrations. Additionally, a direct comparison of the dynamic analysis of the three LaNiO_3 samples is included, using 5% of CO and O_2 (D).

On the other hand, the LNO-800 sample showed a different catalytic behavior compared to the previous samples (Figure 10C). Initially, this catalyst shifted its catalytic activity towards higher temperatures, from 120 to 210 °C (approximately 100 °C), regardless of the CO concentration, in comparison to the previous samples. This important catalytic activity shift must be associated with the microstructural and cationic speciation variations observed on the samples as a function of the LaNiO₃ calcination temperature. Nickel oxidation state, vacancy presence, surface area, morphology and active CO sorption sites changed when LaNiO₃ was calcined at higher temperatures resulting in a shift of the CO oxidation activity. For example, it is important to point out that, using 5% of CO in the reaction mixture decreased the CO conversion at low temperatures ($T \leq 220$ °C) for LNO-800 (Figure 10D), unlike the other two samples, in which the CO conversion is favored. The above suggests that the active sites become saturated at high CO gas mixture concentrations in the sample LNO-800.

The T_{10} values varied as a function of the LaNiO₃ calcination temperature: 155, 161 and 231 °C for samples thermally treated at 600, 700, and 800 °C, respectively. This behavior is associated with the intrinsic microstructural characteristics of these materials, as was already mentioned. However, the amount of Ni²⁺ cations, oxygen vacancies, and CO adsorption sites are more favorable for samples calcined at lower temperatures [44–47].

Based on the dynamic catalytic behavior of the CO conversion, different isothermal experiments were performed between 200 and 550 °C. Figure 11A,B show the corresponding experiments of LNO-600 and LNO-700, respectively. In the LNO-600 case, the isotherm obtained at 200 °C shows an initial CO conversion of 25%, which then decreases to approximately 15% of conversion, remaining relatively constant over time. For the LNO-700 sample, the experiment performed at this temperature (200 °C) shows an initial CO conversion of 90%, which decreases to 30% after 40 min of reaction. Then, the CO conversion remains relatively constant during the remaining analysis time. It seems that the LNO-700 sample possesses an initial better CO oxidation performance than that observed in the LNO-600 sample, even though the dynamic results (Figure 10D) did not show variations at 200 °C. This specific result may be attributed to the high Ni³⁺/Ni²⁺ ratio and the corresponding amount of oxygen vacancies, as demonstrated during the sample characterization. The vacancies should be filled up, getting a dynamic equilibrium, by the oxygen presence in the gas flow. Finally, the corresponding experiment (200 °C) of LNO-800 presented the worst CO conversion (~10%) during the experiment. These isothermal experiments presented an important difference in CO conversion during the first minutes (especially those calcined at 600 and 700 °C).

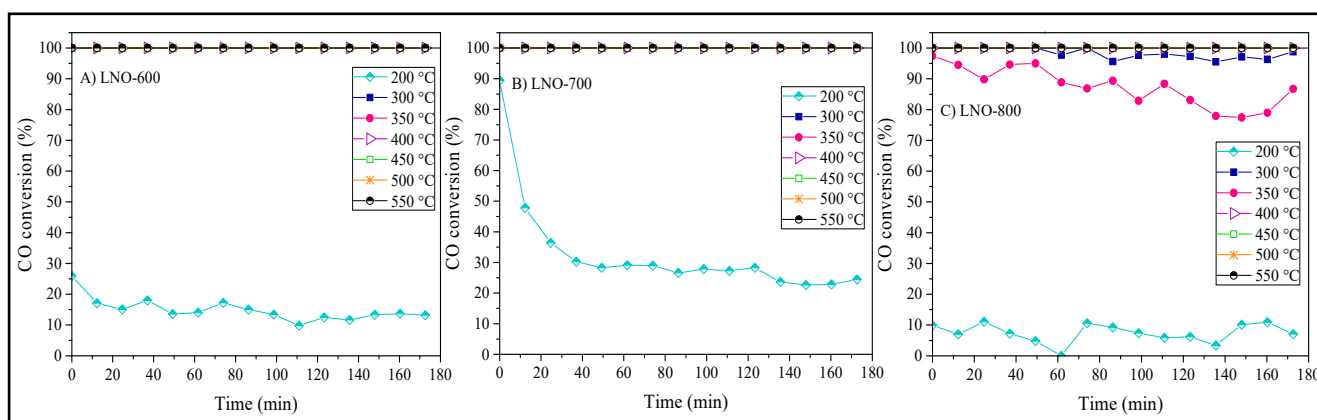
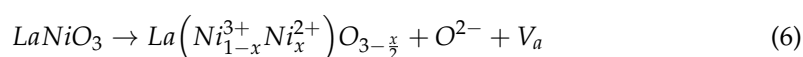


Figure 11. Isothermal analyses for the LaNiO₃ samples calcined at 600 (A), 700 (B), and 800 °C (C).

On the other hand, for LNO-600 and LNO-700 samples, the isotherms between 300 and 550 °C present a CO conversion of 100%, which is maintained throughout the analysis time. At these temperature conditions, the reaction process was highly efficient in both

samples. However, isotherms performed at 300 and 350 °C for LNO-800 did not show stable behaviors, decreasing the CO conversion as a function of time. For example, the isotherm performed at 350 °C began with a CO conversion of approximately 95%, which decreased to 80% after 3 h. Nevertheless, the experiments performed at 400 °C, or higher temperatures, presented total conversion during the whole experiment. This variation in the CO conversion at low temperatures (300–350 °C) could be related to differences in the microstructural properties.

Based on the catalytic results, it can be established that the CO oxidation process using LaNiO₃ as catalyst (reaction 5) depends on the microstructural ceramic properties, as expected, as well as on the presence of Ni²⁺ cations on the particle surface. The partial nickel reduction (Ni³⁺ → Ni²⁺) induces the formation of anion vacancies V_a (reaction 6); these sites must favor the oxygen adsorption and subsequently dissociation, resulting in reactive oxygen species that could oxidize the CO molecules, following the Mars–van Krevelen reaction mechanism model:



Moreover, following the CO oxidation isothermal experiments, all the LaNiO₃ solid products were characterized to identify any possible structural and composition modification due to the gas chemisorption and catalytic process. Figure 12 shows the XRD patterns of the LaNiO₃ samples after each isothermal experiment. From this characterization process, it can be seen that there were not any evident structural changes nor the formation of other crystal phases due to the CO oxidation process, confirming the high LaNiO₃ thermal and chemical stability under these reaction conditions.

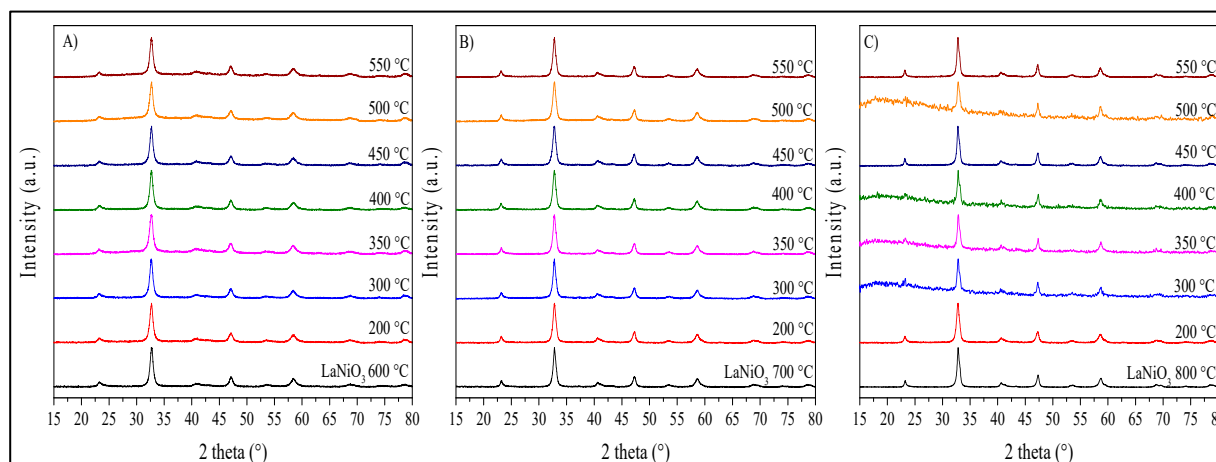


Figure 12. XRD patterns of the LaNiO₃ samples synthesized at 600 (A), 700 (B) and 800 °C (C) after their catalytic performance at different temperatures. The amorphization—mainly observed in some of the LNO-800 sample products—corresponds to the glass sample-holder diffraction produced due to the small quantity of sample recovered after the catalytic experiments.

To further investigate and complement the CO oxidation reaction analysis of the LaNiO₃ catalysts, in-situ DRIFTS experiments were carried out (Figure 13 shows the LNO-600 spectra as an example). Two vibration bands at 2110 and 2170 cm⁻¹ are depicted at the lowest temperature, identified as the P and R branches of gaseous CO, respectively. However, they tend to disappear upon increasing temperature. On the other hand, the progressive formation of CO₂ as a function of temperature can be observed by the vibration bands observed between 2400 and 2250 cm⁻¹. Moreover, the presence of carbonates is observed in the whole temperature range; the bands between 1420 and 1360 cm⁻¹; and

are attributed to the superficial absorption of CO_2 from the atmosphere and a partial CO oxidation. It must be pointed out that carbonates were not observed in the XRD analysis, implying that the carbonation process is only occurring at the surface, and therefore only observed in the DRIFT spectra. The samples LNO-700 and LNO-800 show similar behavior (data not shown).

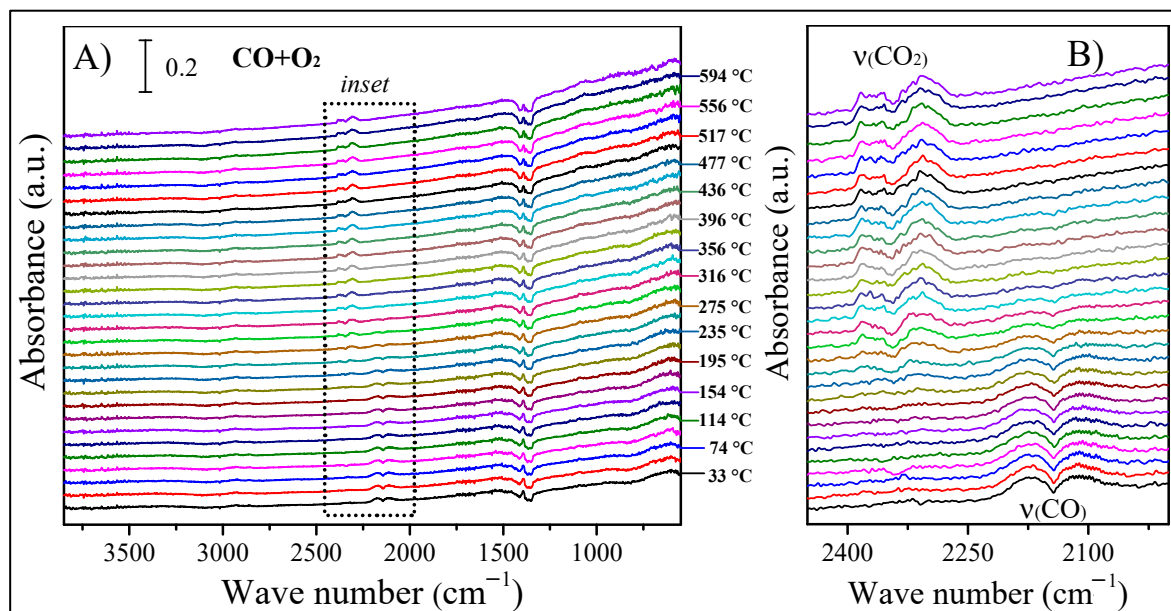


Figure 13. DRIFTS spectra obtained between 30 and 600 °C for the CO oxidation process using the LNO-600 catalyst (A) and the corresponding amplification of the spectral region (2475 and 2000 cm^{-1}) where the CO and CO_2 vibrational modes appear (B).

In addition, for a better comparison of the catalytic activity of the samples, Figure 14 shows the DRIFT spectra of the different samples at three specific temperatures. Initially, at 194 °C (Figure 14A), the only vibration bands observed correspond to CO and the carbonates, agreeing with the spectra interpretation described above, regardless of the analyzed sample. In other words, the surface CO oxidation is not taking place at this temperature. Moreover, an additional vibration band is observed at 880 cm^{-1} , associated with the $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ complex [38]; this band was also identified in the IR spectra shown in Figure 5B. In fact, the formation of this vibration band is better developed in the LNO-800 sample. As the carbonate signal previously described, the formation of this lanthanum hydroxyl-carbonate must be produced only at the surface, associated with the sample exposition to the environment, as there is not any water supply during the catalytic process. The presence of these adsorbed species in the LNO-800 sample may be blocking the active sites, reducing the CO oxidation process, in agreement with the activity results (Figure 10D).

Then, at 295 °C, Figure 14B shows the apparition of the CO_2 vibration band, with the consequent decrement in the CO vibration band intensity. This feature is more evident in the LNO-600 sample, where the CO vibrations almost disappeared. This result is associated with a higher catalytic activity for this sample at this specific temperature and is in good agreement with the previous catalytic results (see Figures 10 and 11). Finally, in Figure 14C, the CO_2 vibration band was only observed in the gas phase, indicating the complete CO oxidation in all the samples. On the other hand, carbonate vibration bands remained present in all the spectra, although they seem to be slightly more intense in sample LNO-600, regardless of the temperature. This result might be associated with the larger anionic vacancy presence, which may act as active sorption sites for carbonate deposition. Additionally, the $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ signal tended to disappear when the temperature was increased, as the particle surfaces must be dehydroxylated. Finally, it is important to point out that although these catalysts adsorb a certain amount of carbonates, these phases

were not detectable by X-ray diffraction (see Figure 12), which suggests that only a small amount is produced at a superficial level. Some reports suggest that the adsorbed carbonate acts as an intermediate during CO oxidation, where the final product (CO_2) is desorbed from the superficial carbonate [39,48].

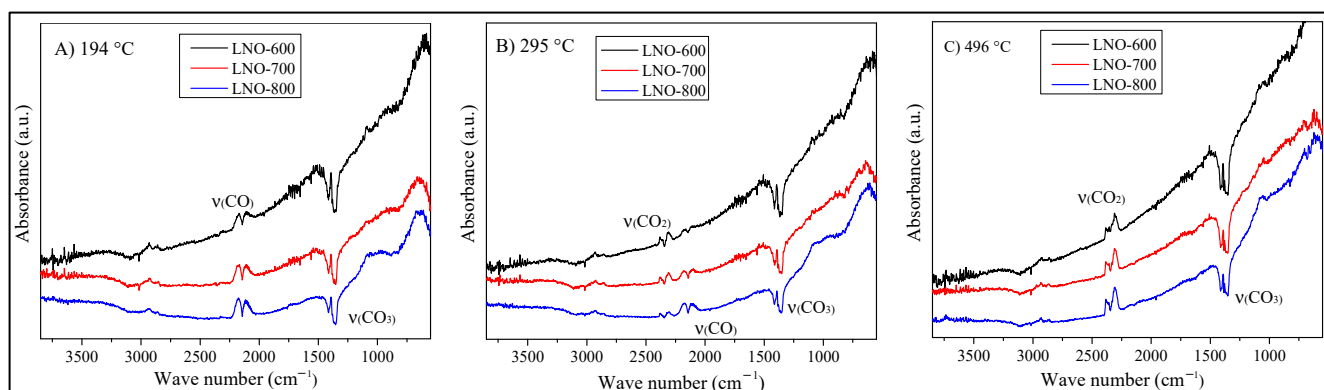


Figure 14. DRIFTS spectra obtained at 194 (A), 295 (B), and 496 °C (C), using the different LaNiO_3 catalysts during the CO oxidation process.

If the present results are compared with the literature, especially with Ni-containing catalysts, the following facts can be established. In a recent paper, it was shown that NiO and cobalt-containing NiO samples are able to completely oxidize CO at $T \leq 200$ °C as a function of the cobalt content [49]. Nevertheless, reducing the oxide samples before the CO catalytic process was necessary, and the specific surface areas were close to $100 \text{ m}^2/\text{g}$, thanks to a solvothermal synthesis process. In a different work [47], it was shown that NiO nanorings present interesting CO oxidation yields at similar temperature regimes (150–270 °C) than the previously mentioned work and the present work using LaNiO_3 . Finally, the present results need to be compared with different lanthanum cobaltate perovskite (LaCoO_3) and the corresponding Ni-containing solid solutions perovskites ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$), which seem to be the closest chemical composition and crystal structure to the one analyzed here [50–52]. These papers reported that using LaCoO_3 , a total CO conversion was reached between 180 and 250 °C. Then, the Ni addition to the crystal structures only improved the CO oxidation catalytic conversion when nickel was not incorporated into the LaCoO_3 crystal structure. The $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ composition shifted the thermal CO oxidation evolution at approximately 50–80 °C, while the nickel oxide deposition over the LaCoO_3 particles (Ni/LaCoO_3) reduced the temperature needed for the complete CO oxidation process to 170 °C. T. Vaz and A. V. Salker reported the LaNiO_3 activities in the CO oxidation [52], showing a complete CO conversion to CO_2 at 350 °C, fitting with the result obtained in the present work with the sample thermally treated at 800 °C, the same thermal condition used by those authors. Based on these comparative results, it can be said that LaNiO_3 may become an interesting option as a catalyst for the CO oxidation process, as it presents similar properties to other materials. However, its synthesis conditions are not as complicated as the nanoparticle syntheses proposed for other materials or the design of complex microstructured composites.

3. Materials and Methods

Lanthanum nickelate (LaNiO_3) was synthesized via the EDTA–citrate complexing method. The corresponding stoichiometric amounts of each metal nitrate, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Sigma-Aldrich) and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, Baker A.C.S. Reagent) were dissolved in deionized water, followed by the addition of EDTA (98.5%, Baker A.C.S. Reagent) previously dissolved in ammonium hydroxide (28.0–30.0%, Baker A.C.S. Reagent). After 10 min of stirring, anhydrous citric acid (99.0%, Sigma-Aldrich) was added to the whole solution, where the mole ratio of EDTA: citric acid: total metal ions was established as 1:1:1.

Then, the pH was set to approximately 2, by adding ammonium hydroxide to avoid the citrates precipitation. The solution was heated to 80 °C, where a dark blue gel was obtained after water evaporation. This gel was heated at 200 °C until self-ignited, removing all organic and nitrate matter by combustion. Finally, the resulting precursor powder was calcined at different temperatures—600, 700 or 800 °C (labeled as LNO-600, LNO-700, and LNO-800, respectively)—for 10 h.

After the synthesis process, the powder samples were characterized using different techniques. X-ray diffraction patterns were collected using a Bruker D8 Advance diffractometer, with a Cu K α (0.154 nm) radiation source operating at 35 kV and 30 mA, where each sample was measured in the 2 θ range of 15–80°. N $_2$ adsorption–desorption analyses were performed using a Minisorp II instrument, from Bel-Japan at 77 K, where the samples were previously degassed at 90 °C for 24 h. The BET model was used to determine the specific surface area of each sample. The ATR-FTIR spectra (3500–500 cm $^{-1}$) were obtained using ALPHA-Platinum equipment from Bruker. Then, the thermogravimetric and differential thermal analyses were performed from 30 to 800 °C using TA Instruments equipment (Q-500 and SDT-600). The surface features of the samples were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed desorption (TPD). For the XPS, ESCA2000 Multilab equipment (VG Microtech from UK) was used with UHV system Al K X-ray (1486.6 eV) and CLAM4 MCD analyzer. Each powder sample was dispersed and compacted on a conductive tape forming a homogeneous thin film, where the sample holder is a Ni-Fe μ -steel support. Then, the sample surface was sputtered 1 μ A/mm 2 with argon ions produced at 1 kV. The peak positions on the XPS spectra were referenced to the C 1s core level. TPD of CO was performed using 15 mg of each sample pre-treated in pure Ar at 300 °C for 30 min. Then, the gas mixture flow was shifted for CO adsorption (5 vol% CO, Ar balanced, from Praixar) for 60 min and cooled down to 60 °C in that gas mixture. Finally, the temperature was increased from 60 to 900 °C at 5 °C/min in an Ar atmosphere. TPD experiments were performed using a reactor (CATLAB-PCS, Hiden Analytical) coupled to a QGA mass spectrometer (Hiden Analytical). Finally, the morphological properties of these samples were analyzed via field emission scanning electron microscopy using JEOL JSM 7800F equipment.

The catalytic performance of LaNiO $_3$ perovskites, calcined at different temperatures, was evaluated for the CO oxidation reaction. Different dynamic (vs. temperature) and isothermal (vs. time) catalytic experiments were performed using a Bel-Rea reactor from Bel-Japan with approximately 20 mg of sample and a gas mixture of 5, 4, and 3 vol% of O $_2$ and CO (5 vol%, N $_2$ balanced), with a total flow rate of 60 mL/min. In the first approach, samples were dynamically heated in the gas mixture from room temperature to 900 °C at a heating rate of 3 °C/min. In the second methodology, samples were isothermally analyzed between 200 and 550 °C using the same gas mixture described above. The gas products were analyzed with a GC 2014 gas chromatograph (Shimadzu) with a Carboxen-100 column.

Further analysis of the CO oxidation process was performed through in-situ DRIFTS. Measurements were obtained with an environmentally controlled PIKE DRIFTS cell, with KBr windows, coupled to a Thermo Scientific Nicolet iS50 spectrometer. Absorbance spectra were obtained by collecting 64 scans at 4 cm $^{-1}$ of resolution with a DTGS detector. A gas mixture composed of 5% CO/He (30 mL/min) and 5% O $_2$ /He (30 mL/min) was used as a reactant, reaching a 2.5 vol% concentration for each gaseous reactant and a total flow of 60 mL/min. The heating rate was set to 10 °C/min, and spectra were collected each 2 min (approximately 17 °C per spectrum).

4. Conclusions

The effects of pH and calcination conditions through the EDTA–citrate complexing synthesis process were analyzed on the catalytic performance of LaNiO $_3$ for the CO oxidation. The synthesis results evidenced that using a pH value of 2 during the synthesis process ensured the homogeneity of all ionic species in the solution, producing a uniform distribution in the matrix complex. In fact, the conditional stability constants showed that

at different pH values, the cation precipitation may not be homogeneous. After that, the obtained LaNiO_3 precursor was calcined at different temperatures (600, 700, or 800 °C). A full structural, microstructural, and surface characterization through different techniques was carried out. The characterization results indicated that all the samples presented the same crystal phase, LaNiO_3 , although some chemical, microstructural and superficial properties, such as the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ratio and anionic vacancy presence, varied as a function of the calcination temperature. Of course, these differences impacted the CO oxidation performance. While LaNiO_3 samples calcined at 600 and 700 °C reached total CO conversions at temperatures equal or lower than 240 °C, the sample thermally treated at 800 °C shifted its CO total conversion to higher temperatures of approximately 100 °C (350 °C). The observed differences must be mainly attributed to the specific surface area (LNO-600) and different $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ratio (LNO-700), the two main differences in contrast with the LNO-800 sample. A subsequent DRIFTS analysis and the obtained XRD patterns of the spent catalysts proved that materials acted as catalysts of the CO oxidation without modification of the crystal phase, through the Mars–van Krevelen reaction model. LaNiO_3 samples obtained at the lowest calcination temperatures presented better catalytic properties and thermal stability. Moreover, comparing these catalytic results with other Ni-containing materials used in the same reaction, it can be established that LaNiO_3 presents at least comparable characteristics. Thus, this perovskite material could be considered a new possible catalyst for the CO oxidation process, enlarging the number of reactions for which LaNiO_3 has been proposed to be a catalyst.

Author Contributions: Conceptualization, D.G.-V. and H.P.; methodology, D.G.-V.; formal analysis, D.G.-V., D.G.A., G.D. and H.P.; investigation, D.G.-V., D.G.A., G.D. and H.P.; resources, H.P.; writing—original draft preparation, review, and editing, D.G.-V., D.G.A., G.D. and H.P.; visualization, D.G.-V. and D.G.A.; supervision, H.P.; project administration, H.P.; and funding acquisition, H.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded SENER-CONACYT (251801) project. Moreover, D. González-Varela thanks to CONACYT for the scholarship support.

Acknowledgments: Authors thank to Adriana Tejada, Lazaro Huerta, Lourdes Bazán-Díaz, and Eriseth Reyes-Morales for technical assistance.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Lee, S.Y.; Park, S.J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 1–11. [[CrossRef](#)]
2. Chen, R.; Pan, G.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Zeng, G.; Xu, X.; Chen, B.; Kan, H. Ambient carbon monoxide and daily mortality in three chinese cities: The China air pollution and health effects study. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 4923–4928. [[CrossRef](#)]
3. Soliman, N.K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 2395–2407. [[CrossRef](#)]
4. Zhang, L.; Song, H.; Xu, G.; Wang, W.; Yang, L. MOFs derived mesoporous Co_3O_4 polyhedrons and plates for CO oxidation reaction. *J. Solid State Chem.* **2019**, *276*, 87–92. [[CrossRef](#)]
5. Rastegarpanah, A.; Liu, Y.; Deng, J.; Jing, L.; Pei, W.; Zhang, X.; Hou, Z.; Rezaei, M.; Dai, H. Influence of preparation method on catalytic performance of three-dimensionally ordered macroporous NiO–CuO for CO oxidation. *J. Solid State Chem.* **2021**, *297*, 122091. [[CrossRef](#)]
6. van Spronsen, M.A.; Frenken, J.W.M.; Groot, I.M.N. Surface science under reaction conditions: CO oxidation on Pt and Pd model catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4347–4374. [[CrossRef](#)]
7. Dey, S.; Mehta, N.S. Oxidation of carbon monoxide over various nickel oxide catalysts in different conditions: A review. *Chem. Eng. J. Adv.* **2020**, *1*, 100008. [[CrossRef](#)]
8. Guo, Y.; Wang, G.; Yao, X.; Liu, B. A comparison of NiO–CuO– CeO_2 composite catalysts prepared via different methods for CO oxidation. *J. Solid State Chem.* **2020**, *292*, 121697. [[CrossRef](#)]
9. Ovalle-Encinia, O.; Sánchez-Camacho, P.; González-Varela, D.; Pfeiffer, H. Development of new bifunctional dense ceramic-carbonate membrane reactors for gas mixtures separation, through CO oxidation and subsequent CO_2 permeation. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1380–1387. [[CrossRef](#)]
10. Zhu, X.; Liu, Y.; Cong, Y.; Yang, W. $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}-\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ dual-phase membranes: One-pot synthesis and stability in a CO_2 atmosphere. *Solid State Ionics* **2013**, *253*, 57–63. [[CrossRef](#)]

11. Angel, S.; Tapia, J.D.; Gallego, J.; Hagemann, U.; Wiggers, H. Spray-flame synthesis of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ nanoparticles for selective CO oxidation (SELOX). *Energy Fuels* **2021**, *35*, 4367–4376. [[CrossRef](#)]
12. Kostyukhin, E.M.; Kustov, A.L.; Evdokimenko, N.V.; Bazlov, A.I.; Kustov, L.M. Hydrothermal microwave-assisted synthesis of LaFeO_3 catalyst for N_2O decomposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104*, 492–503. [[CrossRef](#)]
13. Bak, J.; Bae, H.B.; Oh, C.; Son, J.; Chung, S.Y. Effect of lattice strain on the formation of Ruddlesden–Popper faults in heteroepitaxial LaNiO_3 for Oxygen Evolution Electrocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 7253–7260. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Tietz, F.; Arul Raj, I.; Ma, Q.; Baumann, S.; Mahmoud, A.; Hermann, R.P. Material properties of perovskites in the quasi-ternary system LaFeO_3 – LaCoO_3 – LaNiO_3 . *J. Solid State Chem.* **2016**, *237*, 183–191. [[CrossRef](#)]
15. Abe, Y.; Satoh, I.; Saito, T.; Kan, D.; Shimakawa, Y. Oxygen reduction reaction catalytic activities of pure Ni-based perovskite-related structure oxides. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 8694–8699. [[CrossRef](#)]
16. Mosinska, M.; Maniukiewicz, W.; Szykowska-Jozwik, M.; Mierczynski, P. Influence of $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst preparation method on its reactivity in the oxy-steam reforming of LNG process. *Catalysts* **2021**, *11*, 1174. [[CrossRef](#)]
17. Wang, H.W.; Wu, J.X.; Wang, X.Y.; Wang, H.; Liu, J.R. Formation of perovskite-type LaNiO_3 on $\text{La-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – ZrO_2 catalysts and their performance for CO methanation. *J. Fuel Chem. Technol.* **2021**, *49*, 186–197. [[CrossRef](#)]
18. Liu, J.; Jia, E.; Stoerzinger, K.A.; Wang, L.; Wang, Y.; Yang, Z.; Shen, D.; Engelhard, M.H.; Bowden, M.E.; Zhu, Z.; et al. Dynamic Lattice Oxygen Participation on Perovskite LaNiO_3 during Oxygen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 15386–15390. [[CrossRef](#)]
19. Islam, M.; Jeong, M.G.; Oh, I.H.; Nam, K.W.; Jung, H.G. Role of strontium as doping agent in $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ for oxygen electro-catalysis. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *85*, 94–101. [[CrossRef](#)]
20. Lu, Y.; Akbar, M.; Xia, C.; Mi, Y.; Ma, L.; Wang, B.; Zhu, B. Catalytic membrane with high ion–electron conduction made of strongly correlated perovskite LaNiO_3 and $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-d}$ for fuel cells. *J. Catal.* **2020**, *386*, 117–125. [[CrossRef](#)]
21. Rakshit, S.; Gopalakrishnan, P.S. Oxygen Nonstoichiometry and Its Effect on the Structure of LaNiO_3 . *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 28–31. [[CrossRef](#)]
22. Djani, F.; Omari, M.; Martínez-Arias, A. Synthesis, characterization and catalytic properties of $\text{La}(\text{Ni,Fe})\text{O}_3$ – NiO nanocomposites. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2016**, *78*, 1–10. [[CrossRef](#)]
23. Phumuen, P.; Kumnorkaew, P.; Srepusharawoot, P.; Klangtakai, P.; Pimanpang, S.; Amornkitbamrung, V. Ball Milling Modification of Perovskite LaNiO_3 Powders for Enhancing Electrochemical Pseudocapacitor. *Surf. Interfaces* **2021**, *25*, 101282. [[CrossRef](#)]
24. Pereñíguez, R.; González-delaCruz, V.M.; Holgado, J.P.; Caballero, A. Synthesis and characterization of a LaNiO_3 perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *93*, 346–353. [[CrossRef](#)]
25. Talaie, N.; Sadr, M.H.; Aghabozorg, H.; Zare, K. Synthesis and Application of LaNiO_3 Perovskite-Type Nanocatalyst with Zr for Carbon Dioxide Reforming of Methane. *Oriental J. Chem.* **2016**, *32*, 2723–2730. [[CrossRef](#)]
26. Komarala, E.P.; Komissarov, I.; Rosen, B.A. Effect of Fe and Mn Substitution in LaNiO_3 on Exsolution, Activity, and Stability for Methane Dry Reforming. *Catalysts* **2020**, *10*, 27. [[CrossRef](#)]
27. Ding, X.; Liu, Y.; Gao, L.; Guo, L. Synthesis and characterization of doped LaCrO_3 perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method. *J. Alloys Compd.* **2008**, *458*, 346–350. [[CrossRef](#)]
28. Yang, Z.; Huang, Y.; Dong, B.; Li, H.L. Template induced sol–gel synthesis of highly ordered LaNiO_3 nanowires. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1157–1164. [[CrossRef](#)]
29. Pechini, M.P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to form a Capacitor. US Patent 3 330 697, 1964.
30. Zhou, W.; Shao, Z.; Jin, W. Synthesis of nanocrystalline conducting composite oxides based on a non-ion selective combined complexing process for functional applications. *J. Alloys Compd.* **2006**, *426*, 368–374. [[CrossRef](#)]
31. Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*; Interscience: New York, NY, USA, 1963.
32. Chanaud, P.; Julbe, A.; Vaija, P.; Persin, M.; Cot, L. Study of lanthanum-based colloidal sols formation. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 4244–4251. [[CrossRef](#)]
33. Wu, W.C.; Huang, J.T.; Chiba, A. Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method. *J. Power Sources.* **2010**, *195*, 5868–5874. [[CrossRef](#)]
34. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2004.
35. Rida, K.; Peña, M.A.; Sastre, E.; Martínez-Arias, A. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO_3 perovskite prepared by Pechini method. *J. Rare Earths.* **2012**, *30*, 210–216. [[CrossRef](#)]
36. Hyeok-Yang, E.; Moon, D.J. Synthesis of LaNiO_3 perovskite using an EDTA-cellulose method and comparison with the conventional Pechini method: Application to steam CO_2 reforming of methane. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 112885–112898. [[CrossRef](#)]
37. Skoog, C.S.; Douglas, A.; James, H.F. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed.; CENGAGE Learning: Boston, MA, USA, 2008.
38. He, A.; Zhou, F.; Ye, F.; Zhang, Y.; He, X.; Zhang, X.; Guo, R.; Zhao, X.; Sun, Y.; Huang, M.; et al. Preparation and characterization of lanthanum carbonate octahydrate for the treatment of hyperphosphatemia. *J. Spectr.* **2013**, *1*, 1–6. [[CrossRef](#)]
39. Dreyer, M.; Krebs, M.; Najafshirvari, S.; Rabe, A.; Ortega, K.F.; Behrens, M. The effect of Co incorporation on the CO oxidation activity of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites. *Catalysts* **2021**, *11*, 550. [[CrossRef](#)]
40. Shahnazi, A.; Firoozi, S. Improving the catalytic performance of LaNiO_3 perovskite by manganese substitution via ultrasonic spray pyrolysis for dry reforming of methane. *J. CO₂ Util.* **2021**, *45*, 101455. [[CrossRef](#)]

41. Mickevičius, S.; Grebinskij, S.; Bondarenka, V.; Vengalis, B.; Šliužiene, K.; Orłowski, B.A.; Osinniy, V.; Drube, W. Investigation of epitaxial LaNiO_{3-x} thin films by high-energy XPS. *J. Alloys Compd.* **2006**, *423*, 107–111. [[CrossRef](#)]
42. Qiao, L.; Bi, X. Direct observation of Ni^{3+} and Ni^{2+} in correlated $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ films. *IOP Sci.* **2011**, *93*, 57002.
43. Che, W.; Wei, M.; Sang, Z.; Ou, Y.; Liu, Y.; Liu, J. Perovskite $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ oxide as an anion-intercalated pseudocapacitor electrode. *J. Alloys Compd.* **2018**, *731*, 381–388. [[CrossRef](#)]
44. Moradi, G.R.; Rahmzadeh, M. The influence of partial substitution of alkaline earth with La in the LaNiO_3 perovskite catalyst. *Catal. Commun.* **2012**, *26*, 169–172. [[CrossRef](#)]
45. Lombardo, E.A.; Ulla, M.A. Perovskite oxides in catalysis: Past, present and future. *Res. Chem. Intermed.* **1998**, *24*, 581–592. [[CrossRef](#)]
46. Batiot-Dupeyrat, C.; Gallego, G.A.S.; Mondragon, F.; Barrault, J.; Tatibouët, J.M. CO_2 reforming of methane over LaNiO_3 as precursor material. *Catal. Today* **2005**, *107–108*, 474–480. [[CrossRef](#)]
47. Bonmassar, N.; Bekheet, M.F.; Schlicker, L.; Gili, A.; Gurlo, A.; Doran, A.; Gao, Y.; Heggen, M.; Bernardi, J.; Klo, B.; et al. In Situ-Determined Catalytically Active State of LaNiO_3 in Methane Dry Reforming. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1102–1112. [[CrossRef](#)]
48. Tian, F.X.; Zhu, M.; Liu, X.; Tu, W.; Han, Y.F. Dynamic structure of highly disordered manganese oxide catalysts for low-temperature CO oxidation. *J. Catal.* **2021**, *401*, 115–128. [[CrossRef](#)]
49. Gou, Y.; Liang, X.; Chen, B. Porous Ni-Co bimetal oxides nanosheets and catalytic properties for CO oxidation. *J. Alloys Compd.* **2013**, *574*, 181–187. [[CrossRef](#)]
50. Wang, D.; Xu, R.; Wang, X.; Li, Y. NiO nanorings and their unexpected catalytic property for CO oxidation. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 979–983. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
51. Li, H.; Yu, K.; Wan, C.; Zhu, J.; Li, X.; Tong, S.; Zhao, Y. Comparison of the nickel addition patterns on the catalytic performances of LaCoO_3 for low-temperature CO oxidation. *Catal. Today* **2017**, *281*, 534–541. [[CrossRef](#)]
52. Vaz, T.; Salker, A.V. Preparation, characterization and catalytic CO oxidation studies on $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system. *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *143*, 81–84. [[CrossRef](#)]



Review

State of the art and perspectives of the CO₂ chemisorption in ceramics with its simultaneous or subsequent chemical transformation

Daniela González-Varela, Carlos Hernández-Fontes, Nan Wang, Heriberto Pfeiffer*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, Ciudad de México, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

CO₂ capture
CO₂ chemical conversion
CO oxidation-capture
H₂ production
Alkaline and alkaline earth ceramics

ABSTRACT

This short review focuses on presenting the CO₂ capture processes performed in ceramic materials at high temperatures, but mainly on its simultaneous or subsequent catalytic conversion to different added-value products. Initially, it is presented a brief introduction, talking about the CO₂ pollution problems and its chemical capture processes at moderate and high temperatures. Then, a complete description and discussion is given on the alkali and alkaline-earth ceramics used for subsequent CO₂ chemical sorption and catalytic reactions employed for the production of added-value products. This work mainly describes the presence of this ceramics, their evolution into multifunctional systems implying the CO₂ chemical transformation and possible prospects on ceramics used within the same framework.

1. Introduction

Within the scientific context, there is not any doubt about the carbon oxides (CO and CO₂) pollution problems and their threatening effects. Moreover, as society, we will continue using all the carbonaceous sources to produce energy as far as they continue being accessible and cheap, not mentioning the large amounts of applicable technologies that still depends on them (Chen et al., 2022a; Zhang et al., 2020b).

Based on that, a feasible way to reduce, or at least to do not increase, the carbon oxides emissions is through the implementation of the so-called carbon capture utilization and storage (CCUS) technologies (Hanssen et al., 2020; Stuardi et al., 2019; Raza et al., 2019). CCUS implies different processes, methods and technologies designed to remove CO₂ from industrial emissions and its subsequent storage and/or reutilization. Of course, the whole CCUS concept implies different steps, where CO₂ separation and capture are among the most important. However, it must be pointed out that CO₂ flue gasses are generated and released at low ($T \leq 200$ °C), moderate (200–400 °C) and high ($T \geq 400$ °C) temperatures. Thus, different materials and processes are needed, depending on the temperature range at which CO₂ is released (Choi et al., 2009). Within this context, it may imply costly cooling processes in order to implement most of the CO₂ separation technologies to the released CO₂ at moderate and high temperatures (temperature ranges implied in the materials analyzed in here). Besides, it must be mentioned that only a fraction of all this heat is used, while most of it is lost by dissipation (Mukherjee et al., 2019).

Taking into account the CO₂ thermal conditions described above, its capture and conversion at high temperatures have become interesting options. Specially, most of these works focus on developing different ceramics as high temperature CO₂ captors (Salaudeen et al., 2018; Zhang et al., 2019; Dunstan et al., 2021; Hu et al., 2022), although their subsequent catalytic conversion has not been widely studied. In addition, these materials need to evolve to more complex systems, where CO₂ or even CO would be captured-separated and transformed to added-value products (Wang et al., 2021b; Yacheshmeh et al., 2016; Buckingham et al., 2022).

2. State of art of CO₂ ceramic sorbents

On account of acidic chemical characteristics of CO₂, during the last 25 years, different basic alkali and alkaline-earth ceramics have been analyzed as possible high temperature CO₂ captors (Salaudeen et al., 2018; Zhang et al., 2019; Dunstan et al., 2021; Hu et al., 2022), based on the Lux and Flood acid-base reactivity theory. Among these materials, calcium oxide (CaO (Salaudeen et al., 2018; Dunstan et al., 2021; Naeem et al., 2018)), magnesium oxide (MgO (Dunstan et al., 2021; Hu et al., 2019a; Li et al., 2021)), lithium orthosilicate (Li₄SiO₄ (Zhang et al., 2019; Dunstan et al., 2021; Chen et al., 2022b; Yang et al., 2021; Subha et al., 2021; Fu et al., 2023)), lithium metazirconate (Li₂ZrO₃ (Zhang et al., 2019; Dunstan et al., 2021; Orsetti et al., 2022; Peltzer et al., 2020)) and sodium metazirconate (Na₂ZrO₃ (Dunstan et al., 2021; Peltzer et al., 2020; Munro et al., 2020)) are the

* Corresponding author.

E-mail address: pfeiffer@materiales.unam.mx (H. Pfeiffer).

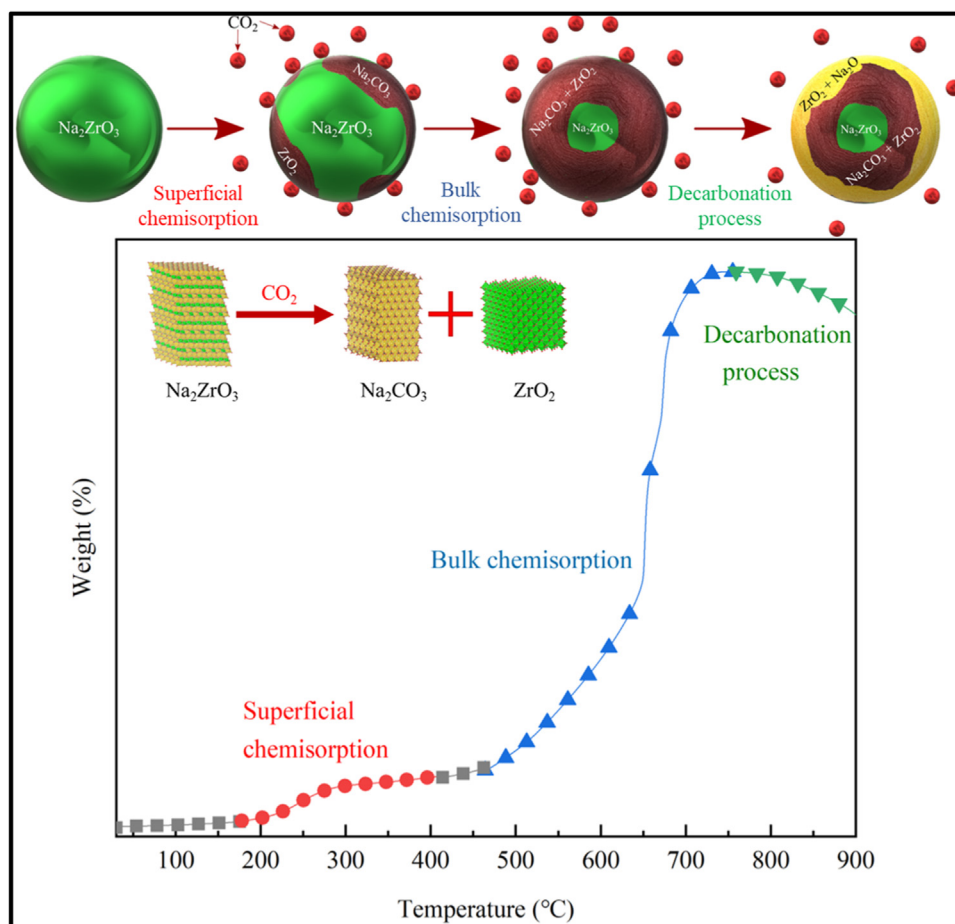
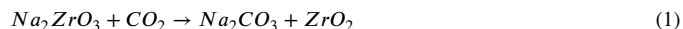


Fig. 1. Schematic representation and dynamic thermogram elucidating the CO_2 chemisorption process, using sodium zirconate (Na_2ZrO_3) as ceramic model.

ceramics most studied and reported in literature. Nevertheless, in the last five years, other Li-ceramics have been proposed, showing promising properties, such as: Li_5FeO_4 , Li_6CoO_4 , Li_6ZnO_4 and Li_2CuO_2 , among others (Zhou et al., 2021; Dunstan et al., 2016; Blanco et al., 2018; Gaultois et al., 2018; Yañez-Aulestia et al., 2020; Yanese et al., 2018; Bernabé-Pablo et al., 2020; Akram et al., 2018; Hu et al., 2022).

Using Na_2ZrO_3 as example, the CO_2 chemical capture in these materials occurs through the formation of the alkali or alkaline-earth carbonate, sodium carbonate (Na_2CO_3) in this case, and the possible formation of secondary phases (reaction 1). In this reaction, the acid CO_2 properties enables it to extract an oxygen anion (O^{2-}) from the ceramic, forming the carbonate anion (CO_3^{2-}). Afterwards, the alkali or alkaline-earth cation reacts with the carbonate anion forming the corresponding carbonate salt. Initially, this process is produced at the ceramic particle surface (superficial chemisorption), but once the particle surface is totally covered by the reaction products, different diffusion processes must be thermally activated to continue through the CO_2 bulk chemisorption (Zhang et al., 2019). The whole reaction path is schematized in the Fig. 1, including the high temperature decarbonation.



This reaction process is generally accepted, although there are still some discussions related to the micrometric reaction path. Additionally, there are several physicochemical factors that must be taken into account, such as active surface area, particle size, composition, and thermal stability (Zhang et al., 2019; Dunstan et al., 2016; Hu et al., 2022).

As two examples, it can be mentioned that the maximum amount of captured CO_2 depends on the reactive element content, and the CO_2 capture kinetics varies as a function of the ceramic and temperature range of capture. In addition to these physicochemical issues, there are some

other aspects to be considered: *i*) how to desorb the CO_2 in pure conditions, recovering the ceramic; *ii*) how to integrate these ceramics into industrial processes; and *iii*) how to convert the trapped CO_2 into added-value products. In other words, it is crucial to analyze and optimize the ceramic reutilization and the final disposal or conversion of the trapped CO_2 . Of course, one of the options comprises the CO_2 storage, although the produced CO_2 annual amounts correspond to megatons (Zhang et al., 2020a). Hence, this option should be minimized. Conversely, the integration of these materials to different industrial technologies and the CO_2 catalytic conversion to added-value products seem to be more feasible options. Among them, in recent years, some research groups have developed and proposed some interesting alternatives.

Complementarily to the experimental results, a few amounts of theoretical and simulation analyses have been published, using different tools such as density functional theory (DFT) and molecular dynamic simulations. On one hand, Duan and co-workers (Duan et al., 2013, 2021) have reported the electronic properties, thermodynamic stabilities and CO_2 reactivities of different alkaline ceramics by combining first-principles of DFT coupled to lattice phonon dynamics. For example, this research group thermodynamically analysed CO_2 reactivity against the whole lithium silicate compositions (Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 and Li_2SiO_3 , among others), founding out that increasing the lithium content in the studied silicates induces higher CO_2 capture, higher turnover temperatures and heats of reaction, requiring higher energy inputs for regeneration (Duan et al., 2013).

On the other hand, there are a few reports related to theoretical analyze of CO_2 capture at molecular level in some specific materials, mainly for CaO and Li- or Ca-silicates, using DFT and dynamic molecular simulations (Zhang et al., 2012, 2021; Yu et al., 2022; Yan et al., 2020; Gutiérrez et al., 2022). For example, Gutiérrez and co-workers

(Gutiérrez et al., 2022) analysed the CO₂ interactions with Li₄SiO₄ and Na-containing Li₄SiO₄ models through the DFT theory. In that work, authors elucidate that CO₂ presents different strong superficial sorption sites in both modelled materials. Moreover, the following punctual issues were described: *i*) CO₂ molecules are deformed (elongation and bending) during the initial adsorption, and *ii*) the geometric and electronic surface properties changes during CO₂ adsorption as a consequence of the evolution of the involved electronic densities. Of course, these features favor the CO₂ breaking process and consequent reactivity on the ceramic surface. In a different work (Zhang et al., 2012), it was analysed the CO₂ chemical capture in CaO particles, using reactive dynamic simulations. Theoretical data indicates that during CO₂ chemisorption the CaO particle suffers an expansion process, inducing a particle sintering effect forming necks among them. Of course, the sintering process reduced the CO₂ capture, as the available sections of the particle surface were blocked. A second simulation, where MgO was included, showed that MgO is able to limit the sintering effect, enhancing the CO₂ capture.

Based on the literature, related to the different theoretical data, it is more than evident that more and specific studies must be performed in the near future to further understand the different process involved in the CO₂ chemical capture, but analysing the superficial and bulk phenomena, such as the diffusion mechanisms.

3. Chemical capture of CO in alkali and alkaline-earth ceramic sorbents

In addition to the produced CO₂ capture in alkali and earth-alkaline ceramics, in recent years different reports have shown that some of these ceramics are able to chemically trap carbon monoxide (CO) as well, in presence or even absence of oxygen (O₂). Ceramics, such as CaO (Cruz-Hernandez et al., 2016), Na₂ZrO₃ (Mendoza-Nieto et al., 2018), Li₂CuO₂ (Lara-García et al., 2016), Li₂MnO₃ (Hernández-Fontes et al., 2022) and Li₅FeO₄ (Lara-García et al., 2017), among others, have evidenced their CO capture capacities. However, it is important to notice that CO chemical capture is modified in the O₂ absence, in comparison to its presence, depending on each ceramic. In any case, a double reaction mechanism has been proposed, including the CO oxidation and subsequent CO₂ chemical sorption. For example, Lara-García and co-workers (Lara-García et al., 2017) reported the CO chemical capture using a penta-lithium ferrite (Li₅FeO₄), in the presence and absence of O₂ (reactions 2 to 5). In the oxygen presence, the CO capture follows a similar microstructural mechanism than that described for the CO₂ capture process (see Fig. 1), with the previous catalytic specification. The CO is initially oxidized to CO₂ using the iron superficial species as catalyst (reaction 2). Thus, the whole general reaction can be described as it is presented in reaction 3. However, in oxygen absence, the CO capture implies other chemical variations. The CO oxidation step is produced through oxygen release from the Li₅FeO₄ crystals, with the consequent iron partial reduction and the formation of anionic vacancies (reaction 4). Then, CO₂ is trapped producing a lithium ferrite secondary phase (reaction 5), even in some cases the formation of metallic iron can be detected, implying the total reduction of this metal (Fe⁰) through the total oxygen extraction. It must be pointed out that CO oxidation and chemisorption properties varied as a function of oxygen. For example, the best CO chemical capture varied its temperature from 750 to 700 °C in the oxygen presence and in its absence, respectively. Moreover, it must be mentioned that in the CO–O₂ system CO oxidation continues independently of the CO₂ capture limits. On the contrary, in the O₂ absence, the CO oxidation is limited to the available oxygen crystal release.

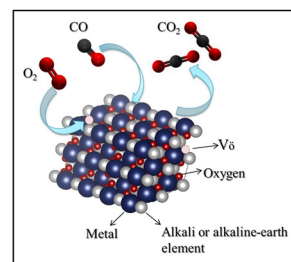
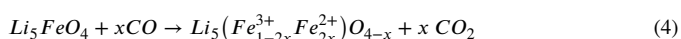
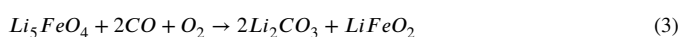
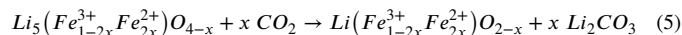
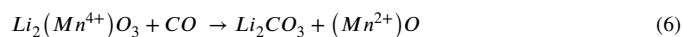


Fig. 2. Schematic representation of the CO oxidation process according to the Mars-van Krevelen mechanism.



Some other interesting features have to be mentioned about the CO oxidation-capture process. Most of these ceramics have reported the CO chemical capture capability into oxidative atmospheres, although several of them do not present important CO sorptions in the oxygen absence. This condition seems to be related to the element reduction capacity presented by the structural metallic element. For example, while Li₅FeO₄ and Li₂CuO₂ present interesting CO captures in the absence of O₂ (Lara-García et al., 2017, 2016), other ceramics such as lithium and sodium zirconates (Li₂ZrO₃ and Na₂ZrO₃, [Mendoza-Nieto et al., 2018]) do not trap CO into non-oxidative atmospheres. Of course, in the first case, the Cu and Fe reducing availabilities facilitate the oxygen structural release, something that is not observed in elements like Zr or Al.

On the other hand, an atypical CO capture behavior have been recently reported for a specific lithium manganate (Li₂MnO₃, (Hernández-Fontes et al., 2022)). This ceramic is not able to trap CO, or even CO₂, into oxidative atmospheres, while it presents excellent CO oxidation-capture properties in reductive atmospheres, becoming the first lithium-containing ceramic reported for a selective CO sorption, into reductive atmospheres (reaction 6). This lithium manganate behavior is attributed to the manganese reduction preference, from Mn⁴⁺ to Mn²⁺, phenomena usually observed at high temperatures.



These reports suggest that some alkali and alkaline-earth ceramics are able to catalyze and trap CO through the Mars–van Krevelen reaction mechanism (Mars et al., 1954), schematized in the Fig. 2. The initial step is the CO adsorption on the ceramic surface, induced through an acid-base attraction and producing an oxygen atom release. This oxygen release produces an anionic vacancy, which is later occupied by the molecular oxygen dissociation. This process become cyclic into a CO–O₂ atmosphere. However, in the oxygen absence, the whole mechanism is limited to the first step depending on the oxygen availability, and conditioning the metal reduction of the structural element, which may induce some structural rearrangement, controlling the overall CO oxidation-capture process.

4. CO₂ and CO sorbents in the production of added-value products

Regarding the integration of these materials to different industrial processes, the sorption-enhanced steam reforming (SE-SR) and water gas shift (WGS) reactions seem to be important applications. In fact, some of these kinds of ceramics have been already tested (Wang et al., 2021a; Hu et al., 2019b; Soltani et al., 2021; Wu, P., et al., 2019; Jin et al., 2021). SE-SR has been recognized as an adequate H₂ production technology, due to moderate and high operation temperatures (400–600 °C) and high CH₄ conversions, as well as increasing the H₂ content in the eluent gas. In this sense. Some examples imply methane or ethanol steam reforming reactions (reactions 7–9). In those cases, the use of a catalyst

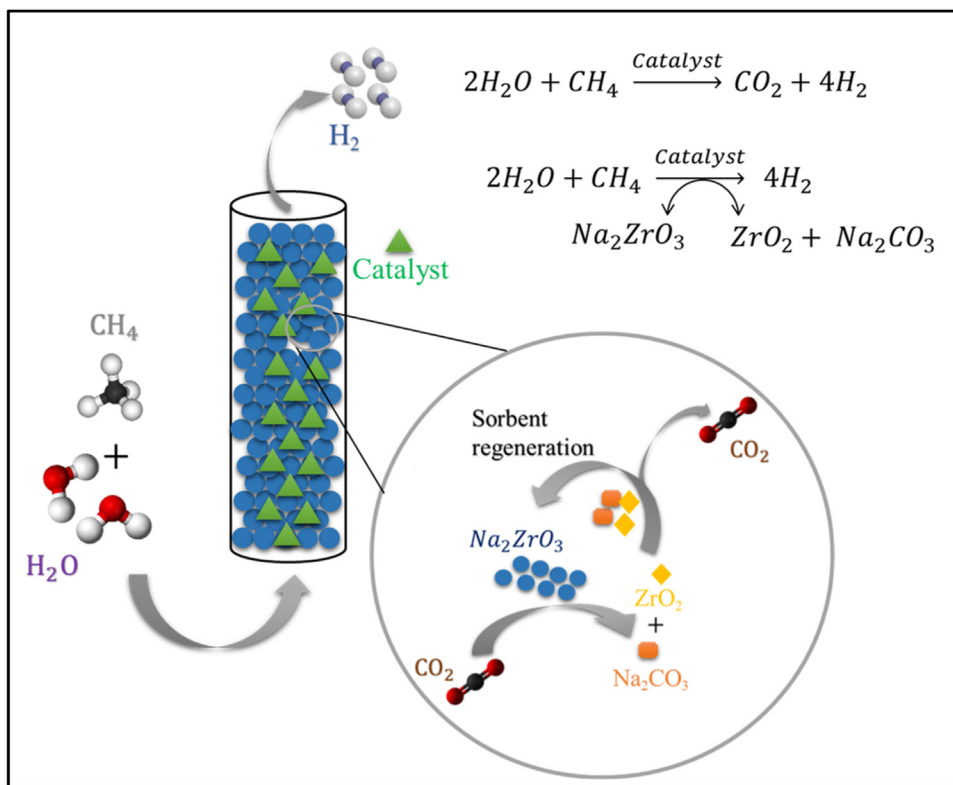


Fig. 3. Scheme showing the sorption enhance steam reforming of methane, where the addition of an alkali or alkaline-earth ceramic (Na_2ZrO_3 as example) increases the H_2 production, as the CO_2 capture shifts the reaction equilibrium to products. The circle inset represents the CO_2 capture over the ceramic and its regeneration (involving CO_2 desorption), subsequent processes for the reutilization performance.

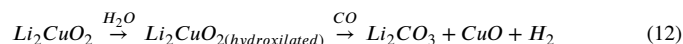
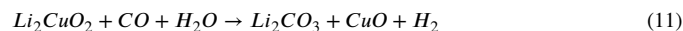
in addition to an alkali or alkaline-earth ceramic have proved important enhancements on the H_2 production, through the carbon oxides capture. This enhancement is reached as the SR equilibrium is shifted towards hydrogen production. Fig. 3 schematizes a possible SE-SR of methane, where a fixed bed reactor is represented using a catalyst mixed with Na_2ZrO_3 as carbon dioxide sorbent.



Indeed, several ceramics have been studied in CO_2 SE-SR reactions. For example, different works of Iwasaki et al. (Iwasaki et al., 2006, 2007) evidenced the H_2 production, enhanced by the CO_2 sorption in Li_4SiO_4 , during the ethanol steam reforming. The H_2 selectivity was increased 1.3 times more than that obtained in Li_4SiO_4 absence. Moreover, CH_4 (product of the ethanol reforming) final concentration decreased, while CO_2 and CO concentrations were undetectable. Similar analyses have determined similar viabilities while using CaO , Li_2ZrO_3 and Na_2ZrO_3 (Lv et al., 2021; Wang et al., 2021b). In different works, CaO forms composites with other compounds, which can be used in highly efficient CO_2 SE-SR systems, obtaining high H_2 production efficiencies. Furthermore, these materials have evidenced that their reutilization and stability are remarkable enhanced (Cortazar et al., 2021; Lima-Santos et al., 2021).

In different reaction processes, it has been reported the use of Li_2CuO_2 and Li_3FeO_4 , as possible bifunctional materials in different catalytic and sorption phenomena (Hernández-Rivas et al., 2020; Lara-García et al., 2016; Hernández-Fontes et al., 2019, 2017; Gomez-García et al., 2020). For example, Li_2CuO_2 has shown interesting conditions during the H_2 production through the WGS reaction (reaction 10, (Hernández-Rivas et al., 2020)). In that work, it was evidenced that lithium cuprate performed as catalyst of the WGS reaction, but as well

as sorbent of one of the products, namely CO_2 (reaction 11), improving the H_2 production due to the Le-Chatelier equilibrium law. In detail, Li_2CuO_2 is initially hydroxylated, producing $Li-OH$ species. Then, CO reacts on the hydroxylated- Li_2CuO_2 surface, producing H_2 and CO_2 . The whole process occurs between 200 and 450 °C, independently of the supplied reagents, e.g., if the ceramic is previously hydroxylated and then CO is added, or H_2O and CO are supplied simultaneously. Finally, the CO_2 is chemically trapped on the ceramic, forming lithium carbonate and copper (II) oxide (reaction 12).



In a different research line, it has been proposed the syngas (H_2+CO) production through dry methane reforming (reaction 13), using these ceramics, such as Na_2ZrO_3 (Mendoza-Nieto et al., 2018, 2018(2)). Ni-doped Na_2ZrO_3 was initially used as CO_2 or $CO-O_2$ captor, and the obtained $Na_2CO_3-ZrO_2$ product was tested as reagent during the dry methane reforming, obtaining H_2 efficiencies as high as 30%. The whole reaction process implies the initial carbonation of Ni-containing Na_2ZrO_3 (Ni is defined as catalyst in reaction 14), where the Ni content slightly decreased the CO_2 capture efficiency, never in more than 10%. After the sample carbonation produced at $T \geq 600$ °C, the gas flow was switched from CO_2 to CH_4 . The change in the gas concentration induced the CO_2 desorption, and its reaction with CH_4 , catalyzed by the Ni species present. A limit observed in that work was the fact that after some CO_2 sorption and subsequent CH_4 reforming cycles, it was needed to regenerate the catalyst (Ni, as NiO) and sodium zirconate phases respectively, by a thermal treatment into an oxidative atmosphere.



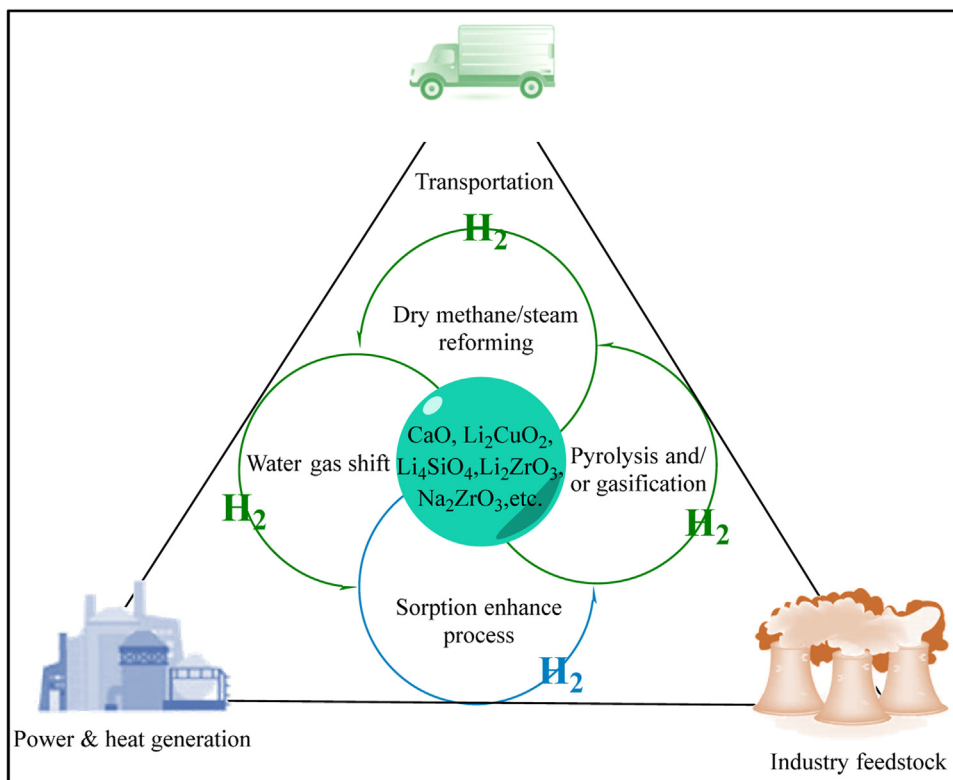
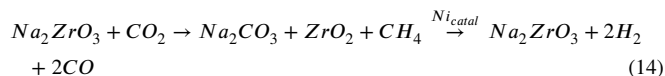


Fig. 4. Schematic illustration of different possible H_2 production reactions induced and/or enhanced by the presence of alkali or alkaline-earth ceramics.



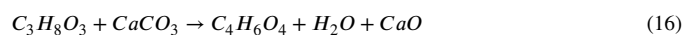
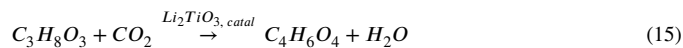
Likewise, different authors have proposed the use of calcium oxide, alkali (Li and Na) zirconates and lithium orthosilicate as active components in the H_2 production from pyrolysis and/or gasification processes (Chai et al., 2020b; Zhao et al., 2020; Hu et al., 2020; Vuppaladadiyam et al., 2019). The H_2 production, in these processes, is obtained through the following stages: *i*) the biomass pyrolysis between 300 and 500 °C, *ii*) the auto-thermal reforming and/or cracking at 500 to 800 °C, and *iii*) the gasification of the produced carbon using steam at high temperatures. For example, Chai et al. (2020) developed a Ni-CaO catalyst, obtaining optimal H_2 productions from pyrolysis/gasification of plastics and biomass. This work showed that varying the Ni loads in CaO allowed to explore the catalytic and the CO_2 adsorption capabilities of the composite, getting high H_2 productions (86.7 mol%) and low CO_2 concentrations (7.3 mol%), as most of the CO_2 was chemically trapped forming $CaCO_3$. In a different work, Zhao et al. (2020) evaluated Li_4SiO_4 and M_2ZrO_3 (where $M = Li$ or Na) as catalyst-sorbent bifunctional materials to enhance pyrolysis. The main idea was to investigate the synergy between alkali ceramic bifunctional materials under pyrolytic conditions. Results showed that the CO_2 captured on alkaline ceramics promoted the H_2 production due to the Le-Châtelier principle, and the carbonate formation assisted tar cracking reactions. Furthermore, H_2 production increased depending on the used ceramic as follows; $Li_2ZrO_3 < Li_4SiO_4 < Na_2ZrO_3$. Therefore, the addition of alkali or alkaline-earth ceramics to biomass seems to enhance the H_2 production during pyrolysis, due to the catalyst-sorbent bifunctional activities of these materials. In fact, the latter can be expanded to others H_2 production reactions as it has been described above and summarized in Fig. 4.

For further understanding of the availability in the utilization of these materials in different processes, table 1 summarizes different works published and related to H_2 production, using alkali or alkaline-earth ceramics. These processes, already described above, include dry and steam reforming, water gas shift and pyrolysis processes. From these

table, it can be seen that using these ceramics can importantly improve the H_2 production, although most of these works only show fundamental research. Thus, further research is needed, within these and other lines involving sorption and catalytic processes.

For example, another interesting research line of using these ceramics involves the catalytic production of glycerol carbonate ($C_4H_6O_4$) (Fig. 5), which has widespread industrial applications as surfactants, adhesives, health care products, battery electrolyte or solvent (Morales-Zepeda et al., 2022; Jaiswal et al., 2021; Kaur et al., 2020; Li et al., 2021).

Morales-Zepeda et al. (2022) reported the synthesis of glycerol carbonate using $CaCO_3$ and glycerol ($C_3H_8O_3$). Besides, S. Jaiswal and co-workers evaluated Li_2TiO_3 , as nanospheres, for the glycerol carbonate synthesis using glycerol and CO_2 (Jaiswal et al., 2021). It can be established that, in both cases, the glycerol carbonate is produced through carboxylation reactions implying a dehydroxylation mechanism, in the presence of heterogeneous catalysts (Lukato et al., 2021), although the carbon dioxide comes from different sources. In one case, the reaction is directly produced against CO_2 where Li_2TiO_3 acts as a basic catalyst (reaction 15), where CO_2 must be adsorbed on the ceramic surface decoupling the molecule and allowing the glycerol interaction with it. On the contrary, in the calcium carbonate case, it already contains the carbonate anion, which may be released to complete the glycerol carboxylation and a residual oxide, calcium oxide in this case (reaction 16). Thus, these works have recently opened a new and interesting possible development in the utilization of the captured CO_2 on alkali and alkaline-earth ceramics, such as the glycerol carbonate formation.



As in the CO_2 capture analysis, there are not so many works related to developing theoretical information on the different CO_2 conversion processes, once it has been captured on alkali or alkaline earth ceramics. Within this context, there are only a few DFT analysis focused on

Table 1

H₂ production data of different works in which alkali or alkaline-earth ceramics were used as carbon oxides sorbents and/or catalysts for (steam/dry) reforming, WGS and pyrolysis processes.

Reaction process/Ref.	React. molec./catalyst-support*	Ceramic	Temp (°C)	H ₂ production
Reforming reactions				
Feng et al., 2020	glycerol/Ni	CaO	600	85.3%
Zhang et al., 2020a	coke/steel slag	CaO	600	95%
Aceves-Olivas et al., 2014	C ₂ H ₅ OH/Ni-Al ₂ O ₃	CaO	600	96.6%
		CaO-MgO	600	94.1%
		Na ₂ ZrO ₃	600	92.2%
Djaidja et al., 2006	CH ₄ /NiO	MgO	750	95.7%
Wang et al., 2018	glycerol	CaO	600	52%
		Li ₄ SiO ₄	600	48%
Sikarwa et al., 2022	refuse derived fuel	CaO	550	79%
		MgO	500	29%
		Li ₄ SiO ₄	700	55%
Wang et al., 2021b	C ₂ H ₅ OH	Li ₄ SiO ₄	525	96%
Qiao, et al., 2016	C ₂ H ₅ OH	Li ₄ SiO ₄	600	99%
Zhang et al., 2016	CH ₄	K-Li ₄ SiO ₄	500–550	95%
Lv, et al., 2021	CH ₄ /Ni-Al ₂ O ₃	K-Li ₄ SiO ₄	625	85%
Essaki et al., 2008	CH ₄ /Ni-Al ₂ O ₃	Li ₄ SiO ₄	550	93%
Ochoa-Fernández et al., 2005	Ni-LDH/CH ₄	Li ₂ ZrO ₃	575	95%
Ochoa-Fernández et al., 2007	CH ₄	Na ₂ ZrO ₃	600–750	95%
López-Ortiz et al., 2015	C ₂ H ₅ OH/Ni-Al ₂ O ₃	Na ₂ ZrO ₃	600	91.3%
Mendoza-Nieto et al., 2018	CH ₄	Na ₂ ZrO ₃	500–650	35%
		Li ₂ ZrO ₃	500–650	38%
Mendoza-Nieto et al., 2018	CH ₄ /Ni	Na ₂ ZrO ₃	600–700	27%
Rusten et al., 2007	CH ₄	Li ₂ ZrO ₃	575	87%
Wang et al., 2015	glycerol/NiO–NiAl ₂ O ₄	Li ₂ ZrO ₃	550	99.5%
Ni et al., 2017	glycerol/ NiO	Li ₂ ZrO ₃	550	87.9%
WGS				
Escobedo-Bretado et al., 2008		Na ₂ ZrO ₃	500	97%
Li, et al., 2014		CaO	550–700	71%
Stevens Jr, et al., 2010		Na-CaO	400	47%
Cui, Y., et al., 2017		Au-MgO	220	–
Hernández-Rivas et al., 2022		Li ₂ CuO ₂	250–450	75%
Pyrolysis				
Memon et al., 2017	Cellulose	Na ₂ ZrO ₃	T > 500	0.19 mL/mg
Zhao et al., 2020	Sawdust	Na ₂ ZrO ₃	200–800	13.6 mmol/g
		Li ₂ ZrO ₃	200–800	8.8 mmol/g
		Li ₄ SiO ₄	200–800	15.8 mmol/g
Vuppaladadiyam et al., 2019	Sawdust	Na ₂ ZrO ₃	400–600	1.1 mmol/g
		Li ₄ SiO ₄	400–600	1.5 mmol/g
Chai et al., 2020b	plastics and biomass/Ni	CaO	700	115 mmol/g
Chai et al., 2020a	plastics and biomass/Ni-Al ₂ O ₃	CaO	700	80 mmol/g
Mbeugang et al., 2021	Cellulose	CaO	550	189 mL/g

* This column shows the molecule use in different reactions, as well as the catalyst-supports, in case they were used in addition to the alkali or alkaline-earth ceramic.

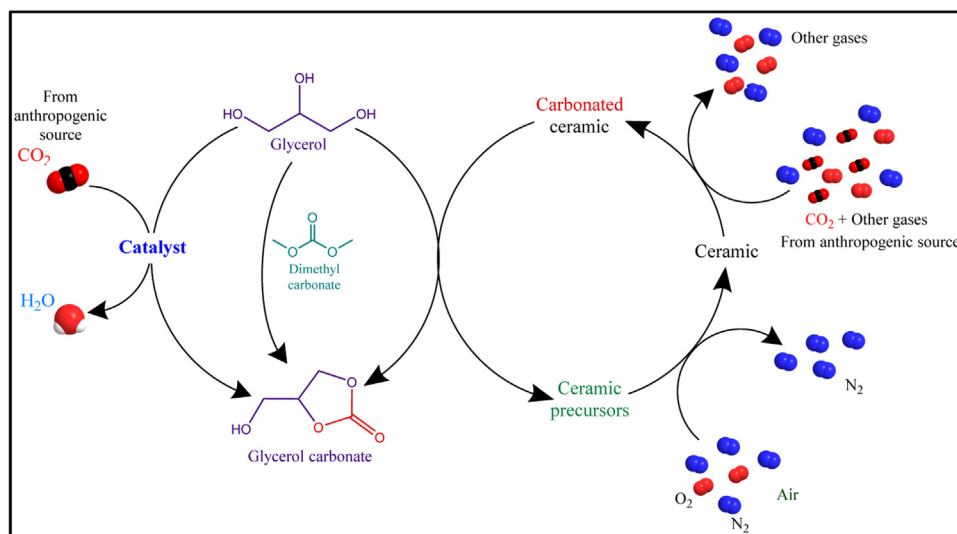


Fig. 5. Possible reaction paths for the glycerol carbonate formation, implying the use of alkali or alkaline-earth ceramics in one of them (right mechanism).

hydrogen production enhanced by sorption processes, where Li_2ZrO_3 , Na_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 , but mainly CaO , have been investigated (Wang et al., 2022, 2011; Ochoa-Fernández et al., 2007; Lee et al., 2004). As example of this important kind of works, Wang et al. (2022) theoretically evaluated the H_2 production through the sorption-enhanced water gas shift (SE-WGS) reaction using Ni-CaO catalyst-sorbent system by DFT. An important effort was developed in order to determine the energies involved in the different chemical steps of the whole process, comparing the results obtained simulating the CaO and Ni-CaO systems. Thus, after a complete analysis of all the DFT data, it was corroborated that Ni importantly improves the CO consumption and H_2 production. It was explained based on an initial spontaneous water dissociation (any energy barrier was determined), something just happening in the Ni presence, due to its redox characteristics. Of course, this work is an interesting example of how theoretical analysis can be highly useful to propose and determine potential mechanisms, and better materials in this and other reaction processes.

5. Future prospects and outlook

Since the beginning of the present century, alkali and alkaline-earth ceramics have been proposed as possible CO_2 captors. Within this context, in the last ten years, a few works have evidenced and extrapolated the potential CO_2 capture applications in different energy and environmental processes, including the following processes: H_2 production and enrichment through sorption-enhanced reforming, water-gas shift and biomass pyrolysis-gasification reactions, among others. Moreover, there are some works aiming at the utilization of the CO_2 captured in these materials. Nevertheless, deeper and different studies are required for the optimization of the above-mentioned processes in ceramic presence, as well as in new possible applications. For example; CaO , Li_4SiO_4 and M_2ZrO_3 ($M = \text{Li}$ or Na) possess good properties in the H_2 production and enrichment although further physicochemical condition needs to be analyzed. Additionally, none of these ceramics contain well-known catalytic elements, so the addition of catalytically active elements has been required, such as nickel. Thus, the implementation of new ceramics, containing catalytically active elements, may result in optimizing some of these processes due to their catalytic effect and, in some crystal phases, the high alkaline ions content. Li_2CuO_2 is a good example of the catalyst effect addition, as it was shown above. Undeniably, the development of such materials and processes requires an understanding of CO_2 capture and catalytic effects in the design of new efficient systems. Both aspects should help to develop scalable technologies to industrial levels. Moreover, two other important factors must be taken into account: *i*) it must be analyzed the final disposal of waste materials and/or their recovery after their useful life cycle, and *ii*) the fact that each material may present advantages and withdraws under different physicochemical conditions. Thus, the use of each material must be carefully analyzed based on operating temperature range, generativity, efficiency, kinetics, costs, etc.

Finally, it must be pointed out the importance of analyzing the thermodynamic assessments of these sorbents and processes in reactors and power plants, something almost not studied. In fact, only a very few works have been presented in last years (García et al., 2017; Shahid et al., 2021). For example, García et al. (2017) reported a thermal integration simulation study of a post-combustion CO_2 capture plant was conducted, into a natural gas combined cycle, using a regenerable $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{Li}_2\text{CO}_3$ system. It was compared to amine-containing systems. The analysis showed that regardless the CO_2 capture technology implemented the power plant results in a decrease of its electric net efficiency. However, the efficiency decrement was 6.9% by using lithium silicate, a lower value than those observed using amine solvents. However, and most importantly, the CO_2 capture performed by the lithium silicate was as high as 91%. Based on this initial analysis, looping processes may become promising alternatives, when including alkali or alkaline-earth ceramics.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper. The authors would like to confirm the absence of a conflict of interest in this work.

Acknowledgements

This work was carried out in the framework of PAPIIT-UNAM (IN-205823) projects. Furthermore, DGV, CHF and NW thank to PNP-CONACYT for their scholarship grants.

References

- Aceves-Olivas, et al., 2014. Enhanced ethanol steam reforming by CO_2 absorption using CaO , CaO/MgO or Na_2ZrO_3 . *Inter. J. Hydrog. Energy* 39, 16595–16607.
- Akram, M.Z., et al., 2018. Low-temperature and fast kinetics for CO_2 sorption using Li_6WO_6 nanowires. *Nano-Lett.* 18, 4891–4899 2018.
- Bernabé-Pablo, E., et al., 2020. High and efficient carbon dioxide chemisorption on a new high lithium-content ceramic; hexalithium cobaltate (Li_6CoO_4). *Chem. Eng. J.* 384, 123291.
- Blanco, M.V., et al., 2018. Low temperature solid state synthesis of Li_5FeO_4 and CO_2 capture mechanism via real time in situ synchrotron X-ray diffraction. *Chem. Eng. J.* 354, 370–377.
- Buckingham, J., et al., 2022. Recent advances in carbon dioxide capture for process intensification. *Carbon Capture Sci. Technol.* 2, 100031.
- Chai, Y., et al., 2020a. H_2 production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C. *Chem. Eng. J.* 382, 122947.
- Chai, Y., et al., 2020b. Experimental study on pyrolysis/gasification of biomass and plastics for H_2 production under new dual-support catalyst. *Chem. Eng. J.* 396, 125260.
- Chen, J., et al., 2022a. Recent progress in integrated CO_2 capture and conversion process using dual function materials: a state-of-the-art review. *Carbon Capture Sci. Technol.* 4, 100052.
- Chen, S., et al., 2022b. Adsorption and desorption equilibrium of Li_4SiO_4 -based sorbents for high-temperature CO_2 capture. *Chem. Eng. J.* 429, 132236.
- Choi, S., et al., 2009. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* 2, 796–854.
- Cortazar, M., et al., 2021. Sorption enhanced ethanol steam reforming on a bifunctional Ni/CaO catalyst for H_2 production. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106725.
- Cruz-Hernández, et al., 2016. Structural and microstructural analysis of different CaO-NiO composites and their application as CO_2 or $\text{CO}-\text{O}_2$ captors. *React. Kinet. Mechan. Catal.* 119, 445–455.
- Cui, Y., et al., 2017. Participation of interfacial hydroxyl groups in the water-gas shift reaction over Au/MgO catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 7, 5257–5266.
- Djaidja, A., et al., 2006. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. *Catal. Today* 113, 194–200.
- Duan, Y., et al., 2013. CO_2 capture properties of lithium silicates with different ratios of $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: an ab initio thermodynamic and experimental approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 13538.
- Duan, Y., et al., 2021. Theoretical investigation of the CO_2 capture properties of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ and $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. *Micro Nanosyst* 13, 32–41.
- Dunstan, M.T., et al., 2016. Large scale computational screening and experimental discovery of novel materials for high temperature CO_2 capture. *Energy Environ. Sci.* 9, 1346–1360.
- Dunstan, M.T., et al., 2021. CO_2 capture at medium to high temperature using solid oxide-based sorbents: fundamental aspects, mechanistic insights, and recent advances. *Chem. Rev.* 121, 12681–12745.
- Escobedo-Bretado, M., et al., 2008. Thermodynamic analysis for the production of hydrogen through sorption enhanced water gas shift (SE-WGS). *Inter. Chem. Reactor Eng.* 6, A51.
- Essaki, K., et al., 2008. Effect of equilibrium shift by using lithium silicate pellets in methane steam reforming. *Inter. J. Hydrog. Energy* 17, 4555–4559.
- Feng, P., et al., 2020. Ni supported on the CaO modified attapulgite as catalysts for hydrogen production from glycerol steam reforming. *Inter. J. Hydrog. Energy* 45, 8223–8233.
- Fu, R., et al., 2023. One-step synthesis of porous Li_4SiO_4 pellets by polyvinyl alcohol (PVA) method for CO_2 capture. *Fuel* 331, 125873.
- García, S., et al., 2017. Process integration of post-combustion CO_2 capture with $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{Li}_2\text{CO}_3$ looping in a NGCC plant. *Energy Proc.* 114, 2611–2617.
- Gaultois, M.W., et al., 2018. Screening and characterization of ternary oxides for high-temperature carbon capture. *Chem. Mater.* 30, 2535–2543.
- Gómez-García, J.F., et al., 2020. New evidences in CO oxidation and selective chemisorption of carbon oxides on different alkaline ferrite crystal phases (NaFeO_2 and LiFeO_2). *Fuel Proc. Technol.* 204, 106404.
- Gutiérrez, A., et al., 2022. A theoretical study on CO_2 at Li_4SiO_4 and $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 13678.
- Hansen, S.V., et al., 2020. The climate change mitigation potential of bioenergy with carbon capture and storage. *Nat. Climate Change* 10, 1023–1029.
- Hernández-Fontes, C., et al., 2019. Pentallithium ferrite (Li_5FeO_4) as highly active material for hydrogen production in the chemical looping partial oxidation of methane. *Top. Catal.* 62, 884–893.

- Hernández-Fontes, C., et al., 2022. Unraveling the CO and CO₂ reactivity on Li₂MnO₃: sorption and catalytic analyses. *Chem. Eng. J.* 428, 131998.
- Hernández-Rivas, O., et al., 2020. First insights for hydrogen production using an alkaline ceramic through the water-gas shift reaction. *Chem. Eng. J.* 392, 123740.
- Hu, Q., et al., 2020. Chemical looping gasification of biomass with Fe₂O₃/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production. *Chem. Eng. J.* 379, 122346.
- Hu, Y., et al., 2019a. Progress in MgO sorbents for cyclic CO₂ capture: a comprehensive review. *J. Mater. Chem. A* 7, 20103–20120.
- Hu, Y., et al., 2019b. CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: current developments and new trends. *Chem. Eng. J.* 359, 604–625.
- Hu, Y., et al., 2022. Lithium-based ceramics in nonsilicates for CO₂ capture: current status and new trends. *J. Mater. Chem. A* 10, 1706–1725.
- Iwasaki, Y., et al., 2006. Hydrogen production from ethanol using a CO₂ absorption ceramic and base metal catalysts. *J. Chem. Eng. Jpn.* 39, 513–524.
- Iwasaki, Y., et al., 2007. Non-equilibrium hydrogen production from ethanol using CO₂ absorption ceramic and precious metal catalysts. *J. Chem. Eng. Jpn.* 40, 178–185.
- Jaiswal, S., et al., 2021. Green and facile synthesis of glycerol carbonate from bio-glycerol assisted by lithium titanate: a robust and selective heterogeneous catalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 128, 388–399.
- Jin, B., et al., 2021. Enhanced activity and stability of MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane: role of MgO. *Fuel* 284, 119082.
- Kaur, A., et al., 2020. Lithium zirconate as a selective and cost-effective mixed metal oxide catalyst for glycerol carbonate production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 2667–2679.
- Lara-García, H., et al., 2016. CO chemical capture on lithium cuprate, through a consecutive CO oxidation and chemisorption bifunctional process. *J. Phys. Chem. C* 120, 3798–3806.
- Lara-García, H., et al., 2017. Bifunctional application of lithium ferrites (Li₅FeO₄ and LiFeO₂) during carbon monoxide (CO) oxidation and chemisorption processes. A catalytic, thermogravimetric and theoretical analysis. *Chem. Eng. J.* 327, 783–791.
- Lee, D.K., et al., 2004. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO₂ removal utilizing the CaO carbonation for H₂ production. *Chem. Eng. Sci.* 59, 931–942.
- Li, B., et al., 2014. The enhancing mechanism of calcium oxide on water gas shift reaction for hydrogen production. *Energy* 68, 248–254.
- Li, H., et al., 2021. Applications of calcium oxide-based catalysts in biomass pyrolysis/gasification – A review. *J. Cleaner Prod.* 291, 125826.
- Lima-Santos, D.B., et al., 2021. Performance of Na₂CO₃-CaO sorbent in sorption-enhanced steam methane reforming. *J. CO₂ Util.* 51, 101634.
- López-Ortiz, A., et al., 2015. Na₂ZrO₃ stability under reforming/regeneration cycles during the steam reforming of ethanol with CO₂ adsorption. *Inter. J. Hydrog. Energy* 40, 17192–17199.
- Lukato, S., et al., 2021. Glycerol carbonylation with CO₂ to form glycerol carbonate: a review of recent developments and challenges. *Current Res. Green Sustain. Chem.* 4, 100199.
- Lv, Z., et al., 2021. Efficient-and-stable CH₄ reforming with integrated CO₂ capture and utilization using Li₄SiO₄ sorbent. *Separ. Purif. Techn.* 277, 119476.
- Mars, P., et al., 1954. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 3, 41–59.
- Mbeugang, C.F.M., et al., 2021. Hydrogen rich syngas production from sorption enhanced gasification of cellulose in the presence of calcium oxide. *Energy* 228, 120659.
- Memon, M.Z., et al., 2017. Na₂ZrO₃ as an effective bifunctional catalyst-sorbent during cellulose pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 3223–3230.
- Mendoza-Nieto, J.A., et al., 2018a. Alkaline zirconates as effective materials for hydrogen production through consecutive carbon dioxide capture and conversion in methane dry reforming. *Appl. Catal. B* 238, 576–585.
- Mendoza-Nieto, J.A., et al., 2018b. Nickel-doped sodium zirconate catalysts for carbon dioxide storage and hydrogen production through dry methane reforming process. *Appl. Catal. B* 224, 80–87.
- Morales-Zepeda, A.B., et al., 2022. Synthesis of glycerol carbonate from glycerin with CaCO₃ in a batch reactor. *Des. Monomers Polym.* 25, 25–31.
- Mukherjee, A., et al., 2019. Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon. *J. Environ. Sci.* 83, 46–63.
- Munro, S., et al., 2020. Tuning Na₂ZrO₃ for fast and stable CO₂ adsorption by solid state synthesis. *Chem. Eng. J.* 388, 124284.
- Naeem, M.A., et al., 2018. Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO₂ sorbents. *Nat. Commun.* 9, 2408.
- Ni, Y., et al., 2017. High purity hydrogen production from sorption enhanced chemical looping glycerol reforming: application of NiO-based oxygen transfer materials and potassium promoted Li₂ZrO₃ as CO₂ sorbent. *Appl. Therm. Eng.* 124, 454–465.
- Ochoa-Fernández, et al., 2005. Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: sorption kinetics and reactor simulation. *Catal. Today* 106, 41–46.
- Ochoa-Fernández, E., 2007. Process design simulation of H₂ production by sorption enhanced steam methane reforming: evaluation of potential CO₂ acceptors. *Green Chem.* 9, 654–662.
- Orsetti, N.G., et al., 2022. The transcendental role of lithium zirconates in the development of modern energy technologies. *Ceram. Inter.* 48, 8930–8959.
- Peltzer, D., et al., 2020. Comparative study of lithium-based CO₂ sorbents at high temperature: experimental and modeling kinetic analysis of the carbonation reaction. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 104173.
- Qiao, X., et al., 2016. Energy assessment of ethanol-enhanced steam reforming by means of Li₄SiO₄ carbon capture. *Energy Fuels* 30, 1879–1886.
- Raza, A., et al., 2019. Significant aspects of carbon capture and storage—a review. *Petroleum* 5, 335–340.
- Rusten, H.K., 2007. Numerical investigation of sorption enhanced steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as CO₂-acceptor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 4435–4443.
- Salaudeen, S.A., et al., 2018. CaO-based CO₂ sorbents: a review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling. *J. CO₂ Util.* 23, 179–199.
- Sikarwa, V.S., et al., 2022. Thermal plasma gasification of organic waste stream coupled with CO₂-sorption enhanced reforming employing different sorbents for enhanced hydrogen production. *RSC Adv.* 12, 6122–6132.
- Stevens Jr, R.W., et al., 2010. Sorption-enhanced water gas shift reaction by sodium-promoted calcium oxides. *Fuel* 89, 1280–1286.
- Stuardi, F.M., et al., 2019. Integrated CO₂ capture and utilization: a priority research direction. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 16, 71–76.
- Shahid, M.M., et al., 2021. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic packed bed reactor using various CO₂ sorbents. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105863.
- Soltani, S.M., et al., 2021. Sorption-enhanced steam methane reforming for combined CO₂ capture and hydrogen production: a state-of-the-art review. *Carbon Capture Sci. Technol.* 1, 100003.
- Subha, P.V., et al., 2021. Wet chemically derived Li₄SiO₄ nanowires as efficient CO₂ sorbents at intermediate temperatures. *Chem. Eng. J.* 406, 126731.
- Vuppaladadiyam, A.K., et al., 2019. Thermal Characteristics and Kinetic Analysis of Woody Biomass Pyrolysis in the Presence of Bifunctional Alkali Metal Ceramics. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 238–248.
- Wang, C., et al., 2015. Sorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production over a NiO/NiAl₂O₄ catalyst and Li₂ZrO₃-based sorbent. *Energy Fuels* 29, 7408–7418.
- Wang, N., et al., 2021a. Continuous high-purity hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of ethanol over modified lithium silicate. *Inter. J. Hydrog. Energy* 16, 10119–10130.
- Wang, Y., et al., 2021b. A review of CO₂ sorbents for promoting hydrogen production in the sorption-enhanced steam reforming process. *Inter. J. Hydrog. Energy* 46, 23358–23379.
- Wang, S., et al., 2018. Assessment of sorption-enhanced crude glycerol steam reforming process via CFD simulation. *Inter. J. Hydrog. Energy* 43, 14996–15004.
- Wang, Y., et al., 2011. SE-SMR process performance in CFB reactors: simulation of the CO₂ adsorption/desorption processes with CaO based sorbents. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* 5, 489–497.
- Wang, Y., et al., 2022. Revealing the effects of Ni on sorption-enhanced water-gas shift reaction of CaO for H₂ production by density functional theory. *Proc. Safety Environ. Protect.* 157, 254–265.
- Wu, P., et al., 2019. Cooperation of Ni and CaO at interface for CO₂ reforming of CH₄: a combined theoretical and experimental study. *ACS Catal.* 9, 10060–10069.
- Yan, X., et al., 2020. Density functional theory study on CO₂ adsorption by Ce-promoted CaO in the presence of steam. *Energy Fuels* 34, 6197–6208.
- Yancheshmeh, M.S., et al., 2016. High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process. *Chem. Eng. J.* 283, 420–444.
- Yanese, I., et al., 2018. A novel application of α - and β -sodium ferrite as a CO₂-capturing solid in air with water vapor. *J. CO₂ Util.* 24, 200–209.
- Yang, Y., et al., 2021. Research article Novel synthesis of tailored Li₄SiO₄-based microspheres for ultrafast CO₂ adsorption. *Fuel Proc. Technol.* 213, 106675.
- Yañez-Aulestia, A., et al., 2020. Evaluation of Me-Li₂CuO₂ solid solutions (where Me = Ni, Fe, and Mn) during CO₂ and CO chemisorption. *J. Phys. Chem. C* 124, 16019–16031.
- Yu, W., et al., 2022. Revealing the different performance of Li₄SiO₄ and Ca₂SiO₄ for CO₂ adsorption by density functional theory. *RSC Adv* 12, 11190.
- Zhang, C., et al., 2021. Adsorption mechanism of CO₂ on the single atom doped or promoted Li₄SiO₄ (010) surface from first principles. *Comp. Theor. Chem.* 1205, 113424.
- Zhang, L., et al., 2012. Sintering of calcium oxide (CaO) during CO₂ chemisorption: a reactive molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 16633–16643.
- Zhang, B., et al., 2020a. Hydrogen production via steam reforming of coke oven gas enhanced by steel slag-derived CaO. *Inter. J. Hydrog. Energy* 45, 13231–13244.
- Zhang, Q., et al., 2016. Steam methane reforming reaction enhanced by a novel K₂CO₃-Doped Li₄SiO₄ sorbent: investigations on the sorbent and catalyst coupling behaviors and sorbent regeneration strategy. *Inter. J. Hydrog. Energy* 41, 4831–4842.
- Zhang, Y., et al., 2019. Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A* 7, 7962–8005.
- Zhang, Z., et al., 2020b. Recent advances in carbon dioxide utilization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 125, 109799.
- Zhao, M., et al., 2020. Alkali metal bifunctional catalyst-sorbents enabled biomass pyrolysis for enhanced hydrogen production. *Renew. Energy* 148, 168–175.
- Zhou, X., et al., 2021. Understanding the CO₂ chemical reaction path on Li₆ZnO₄, a new possible high temperature CO₂ captor. *Chem. Eng. J.* 417, 129205.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

www.elsevier.com/locate/jes

JES

JOURNAL OF
ENVIRONMENTAL
SCIENCESwww.jesc.ac.cn

Research Article

High CO₂ permeation using a new Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}-LaNiO₃ composite ceramic-carbonate dual-phase membrane

Q1 Daniela González-Varela¹, J. Francisco Gómez-García², Gustavo Tavizon³, Heriberto Pfeiffer^{1,*}

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, Ciudad de México, México

²Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, Ciudad de México, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 January 2023

Revised 17 July 2023

Accepted 17 July 2023

Available online xxx

Keywords:

CO₂ permeationDoped CeO₂LaNiO₃

Impedance

Ceramic carbonate membrane

ABSTRACT

This work shows the synthesis, characterization and evaluation of dense-ceramic membranes made of Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}-LaNiO₃ (CG-LN) composites, where the fluorite-perovskite ratio (CG:LN) was varied as follows: 75:25, 80:20 and 85:15 wt.%. Supports were initially characterized by XRD, SEM and electrical conductivity (using vacuum and oxygen atmospheres), to determine the composition, microstructural and ionic-electronic conductivity properties. Later, supports were infiltrated with an eutectic carbonates mixture, producing the corresponding dense dual-phase membranes, in which CO₂ permeation tests were conducted. Here, CO₂ permeation experiments were performed from 900 to 700 °C, in the presence and absence of oxygen (flowed in the sweep membrane side). Results showed that these composites possess high CO₂ permeation properties, where the O₂ addition significantly improves the ionic conduction on the sweep membrane side. Specifically, the GC80-LN20 composition presented the best results due to the following physicochemical characteristics: high electronic and ionic conductivity, appropriate porosity, interconnected porous channels, as well as thermal and chemical stabilities between the composite support and carbonate phases.

© 2023 The Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences. Published by Elsevier B.V.

Introduction

1 Within the scientific context, there is no doubt about the
2 harmful effects of carbon dioxide (CO₂) environmental ef-
3 fects and the development of its capture, storage and utiliza-
4 tion technologies, named CCSU, are essential for the near fu-

ture (Hong, 2022). Among all these research lines, in the last
5 three decades, CO₂ selective separation has become an essen-
6 tial step for different industrial systems, even for its separa-
7 tion or chemical conversion (Hong, 2022; Valluri et al., 2022;
8 Zainuddin and Ahmad, 2022), where membranes seem to pos-
9 sess excellent properties (Chang et al., 2022; Elisiário et al.,
10 2022; Lees et al., 2022).

11 Among the different kinds of membranes, the so-called
12 dense ceramic-carbonate dual-phase membranes seem to be
13 an ideal alternative for CO₂ separation at high temperatures
14

* Corresponding author.

E-mail: pfeiffer@materiales.unam.mx (H. Pfeiffer).

<https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.07.018>

1001-0742/© 2023 The Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences. Published by Elsevier B.V.

Please cite this article as: Daniela González-Varela, J. Francisco Gómez-García, Gustavo Tavizon et al., High CO₂ permeation using a new Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}-LaNiO₃ composite ceramic-carbonate dual-phase membrane, Journal of Environmental Sciences, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.07.018>

(Dong and Lin, 2016). Dense ceramic-carbonate dual-phase membranes, like most membrane systems, theoretically have infinite CO₂ permeability, which theoretically facilitates continuous gas-selective separation (Chen et al., 2020; Wang et al., 2020; Xue et al., 2017). Additionally, these membranes are considered to be a promising technology for CO₂ capture and conversion through membrane reactors where the separation process is combined with a chemical reaction (Anantharaman et al., 2016; Giordano et al., 2018; Sherman et al., 2012). For example, dual-phase membranes have been coupled with dry methane reforming (DMR) to produce syngas and water gas-shift reactions for hydrogen production. Moreover, some advantages of these reactors are that they are highly selective and efficient since the capture and conversion processes are carried out in a single reactor (Fabián-Anguiano et al., 2019; Liang et al., 2018; Ovalle-Encinia and Lin, 2022; Zhang et al., 2018).

These membrane systems operate as follows; an initial porous ceramic phase is infiltrated with an alkaline molten-carbonate mixture, each part having specific utilities. While the ceramic phase works as a support and as well as oxygen ion conductor, the molten carbonate phase drives the carbonate ions from the upstream to the downstream membrane side due to a CO₂ gradient concentration (Ahn et al., 2014; Anderson and Lin, 2010; Norton and Lin, 2014; Ortiz-Landeros et al., 2013; Wade et al., 2011). The membrane support section is usually composed by rare earth-doped ceria, as these materials present high oxygen ion conductivity at high temperatures (Dong and Jin, 2012; Wu and Lin, 2014; Xu et al., 2020). However, it has been shown that adding other ceramic phases can improve ionic and electronic conductivity properties. In fact, among the different chemical compositions reported in the literature, it must be pointed out that Chen et al. (2022) have recently reported a new ceramic (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-La₂NiO_{4+δ})-carbonate dual-phase composition, with a hollow fiber structure, obtaining high CO₂ permeance and superior mechanical strength. This work presented new issues in this field, the hollow fiber structure and the use of La-Ni oxide as a secondary phase. From the last point, the LaNiO₃ perovskite structure has been widely studied for presenting good conductivity properties (Lu et al., 2020), and it has been used as a catalyst for different reactions (Abe et al., 2020; Bak et al., 2020; González-Varela et al., 2022; Islam et al., 2020; Wang et al., 2021). Based on that, this work aimed to use LaNiO₃ (LNO) as a secondary phase in the Gd-doped ceria (CGO) system for determining CO₂ permeation. Hence, different CGO:LNO molar contents were structural and microstructurally characterized, and ionic-electronic conductivity properties were measured. Thus, all these results were analyzed and correlated with the CO₂ permeation results obtained from the corresponding ceramic-carbonate dual-phase membranes.

1. Materials and methods

1.1. Materials synthesis and membrane preparations

Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}-LaNiO₃ (CG-LN) composite powders with different mass proportions of the phases were synthesized via the EDTA-citrate complex method (O. Ovalle-Encinia et al.,

2018; Wu et al., 2010). Three composites were synthesized with a fluorite-perovskite ratio (CG:LN) of 75:25, 80:20 and 85:15 wt.%, samples labeled as CG75-LN25, CG80-LN20 and CG85-LN25, respectively. The powders were mixed with 1 wt.% polyvinyl alcohol (PVA), then the samples were pressed uniaxially at 97 MPa and sintered at 1200 °C for 10 hr to form a discoidal porous support with thicknesses of 0.94 (CG75-LN25 and CG80-LN20) and 0.90 mm (CG85-LN15). Finally, the composite supports were infiltrated with a eutectic mixture of molten carbonates (Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ with a molar ratio of 42.5/32.5/25.0) at 600 °C for 1 hr (Li et al., 2009). After infiltration, both surfaces of the membranes were polished using SiC polishing paper.

1.2. Characterization techniques

The crystal phases of the composite samples were characterized by the X-ray diffraction (XRD) technique, using a diffractometer (Bruker D8 Advance) equipped with a Cu-K α radiation source. Each sample was measured in the 10–80° 2 θ range. The composite morphology was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy mapping (EDS), performed on a JEOL JMS-7600F. SEM images were obtained using the secondary and the backscattered electrons. The porosity of the composite supports was determined by the Archimedeian method using liquid nitrogen (Harry and Johnson, 2004).

After the structural and microstructural characterization, the electrical properties of the composite supports were measured using the two-point technique in the DC and AC modes. Colloidal platinum electrodes (Tanaka Kikinzo Kogyo K. K.) were deposited over the membrane surfaces and dried at 600 °C for 3 hr. Electrical measurements were carried out between 600 and 800 °C in a hermetic quartz cell using vacuum and oxygen atmospheres. The temperature of the samples was measured with a K-type thermocouple. A steady state of 1 h was achieved before every measurement. The DC resistance was measured with a 6514-system electrometer (Keithley), while the AC impedance measurements were obtained with a precision impedance analyzer 6500 B (Wayne Kerr Electronics). Impedance spectra were measured in the 40 Hz to 10 MHz range and fitted with RC equivalent circuits through Zview® software. The electrical conductivity was fitted to an Arrhenius-type model to calculate the activation energy for the electrical transport. These experiments were performed to elucidate the ionic and electronic conductivities of the composite support.

1.3. CO₂ permeation tests

CO₂ permeation experiments were carried out from 900 to 700 °C on a homemade permeation system previously reported, based on the seal densification process (O. Ovalle-Encinia et al., 2018). In fact, the composite membranes were sealed to an inner alumina tube with a ceramic sealant paste composed by 40 wt.% composite powder, 50 wt.% Pyrex powder, and 10 wt.% Al₂O₃-Na₂O with deionized water. (Qi et al., 2001), and the gas tightness was achieved by measuring the N₂ amount on the permeate side. The feed gas mixture used for the permeation experiments was

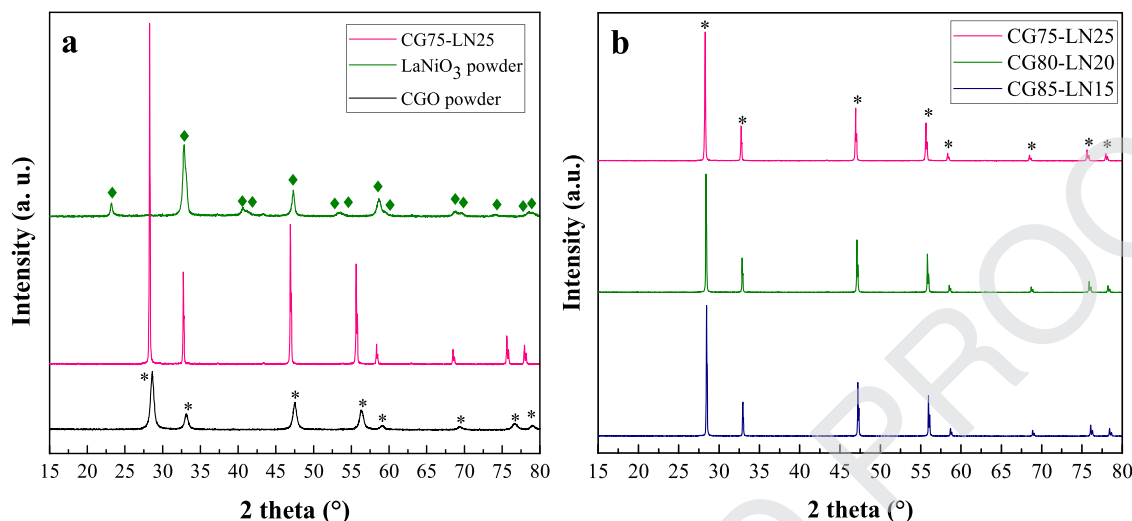


Fig. 1 – (a) XRD patterns of the CG75–25 sintered support compared with CG (*, 04–0593 PDF file) and LaNiO₃ (♦, 01–088–0633 PDF file) powders and (b) different CG-LN supports after the 1200 °C sintering process.

126 CO₂/N₂/Ar (15/15/70 mL/min), while Ar (100 mL/min) or Ar/O₂
 127 (97/3 mL/min) were used as sweep gasses in the downstream
 128 side of the membrane at 1atm. The permeated gas was
 129 analyzed with a GC-2014 gas chromatograph (Shimadzu)
 130 equipped with a Carboxen-1000 column and a TCD detector.

2. Results and discussion

131 Fig. 1a shows the XRD patterns of the Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} (CG)
 132 and LaNiO₃ (LN) powders compared with one of the compos-
 133 ite supports (CG75-LN25). The XRD pattern of CG powder ex-
 134 hibits the fluorite crystal structure of CeO₂ (04–0593 PDF file),
 135 while the pattern of LN powder matches the perovskite-type
 136 structure of LaNiO₃ (01–088–0633 PDF file). Additionally, the
 137 XRD pattern of CG75-LN25 composite support shows reflec-
 138 tions corresponding to the ceria phase. On the other hand, it
 139 is worth commenting that the main LN diffraction peaks over-
 140 lap with CG reflections and for the lower perovskite concentra-
 141 tion distinguishing both diffraction patterns are difficult. Like-
 142 wise, the same behavior is observed in the XRD patterns cor-
 143 responding to the other composite supports (CG80-LN20 and
 144 CG85-LN15), where only the CG diffraction peaks are depicted
 145 (Fig. 1b). However, it must be mentioned that the 2-theta (2θ)
 146 values of the all-composite support peaks are slightly shifted
 147 towards lower angle values (~0.30° of 2θ), compared with the
 148 CG diffraction pattern.

149 It must be pointed out that composite supports show excel-
 150 lent thermal stability since none of them presented the forma-
 151 tion of a secondary phase after the high-temperature treat-
 152 ments (based on the XRD equipment resolution). This prop-
 153 erty exhibited by the composites is of great importance for ap-
 154 plying these materials since CO₂ permeation experiments are
 155 carried out at high-temperature. Therefore, they require ther-
 156 mal stability in the crystalline phase to maintain the intrinsic
 157 properties of the composite.

158 After the structural analysis, the morphology of the sintered
 159 supports was investigated by SEM. The cross-section mi-

crographs of all the composite supports are shown in Fig. 2,
 showing similar morphologies. For all supports, the particle
 morphology corresponded to polyhedral particles of around
 50 nm, interconnected due to the sintering process. It must
 be noticed that the densification of these supports was partial,
 as there is a well-defined porosity. Therefore, composite
 supports have highly porous structures, where the pore vol-
 ume fractions were estimated by the Archimedeian method
 with an average value of around 37% for CG75-LN20 and CG80-
 LN20 supports and 34% for the CG85-LN15 support. Based on
 that, slight microstructural differences, such as porosity and
 thickness, can be associated with the perovskite amounts. The
 sintering process is affected when a large amount of LaNiO₃
 perovskite is added to the CG phase. Therefore, composite
 densification is dismissed, reflected in higher porosity and
 thickness.

Derived from the highly homogeneous morphology, inde-
 pendently of the LN content, semiquantitative energy disper-
 sive spectroscopy (EDS) mapping analysis was carried out on
 the composite supports to determine their elemental composi-
 tion and atomic distribution. Fig. 2d shows the EDS elemental
 mapping results of the CG80-LN20 composite support,
 where it is possible to observe a homogeneous distribution
 of all the elements; Ce and Gd from the Gd-doped CeO₂, as
 well as Ni and La from the perovskite. It must be noticed that
 LaNiO₃ is homogeneously dispersed in the CG material. Addi-
 tionally, these SEM results confirmed that the synthesis and
 fabrication process of the composite supports allows a homo-
 geneous distribution of both phases because there is no evi-
 dence of phase segregation, which will allow the synergy of
 both phases to improve the properties of the composite sup-
 ports. The other composite support compositions showed a
 similar behavior (data not shown).

After the characterization, the composite supports were
 analyzed by DC conductivity and AC impedance measure-
 ments to elucidate mixed electrical properties and the elec-
 trical transport mechanism. Fig. 3 displays the electrical con-
 ductivity results using vacuum and oxygen atmospheres. The

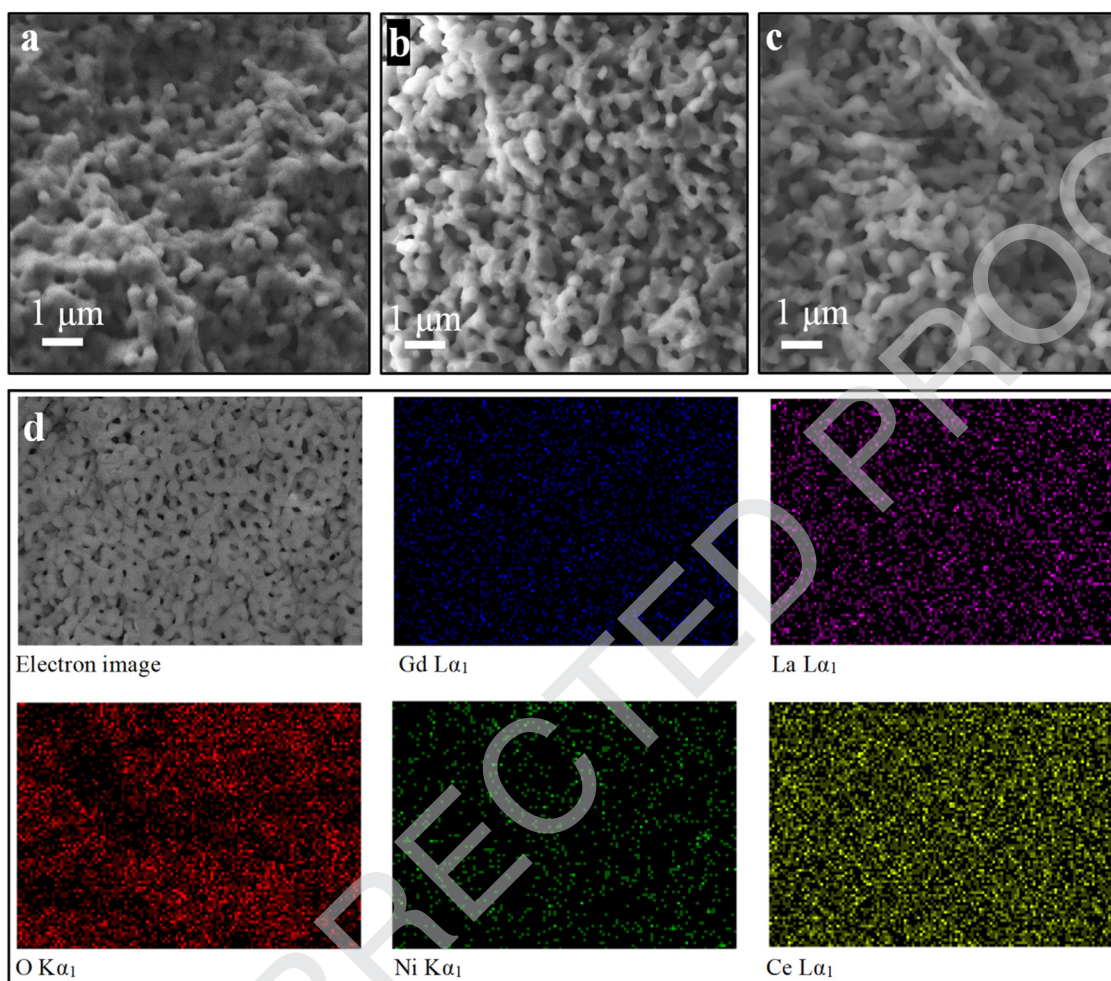


Fig. 2 – Secondary electron micrographs of the cross-section regions of all composite supports: (a) CG85-LN15, (b) CG80-LN20 and (c) CG75-LN25 and (d) secondary electron image and the corresponding EDS elemental mapping of the CG80-LN20 composite support.

198 obtained results in a vacuum atmosphere (Fig. 3a) show similar values at low temperatures, independently of the composite support composition. However, when the temperature was raised, the CG85-LN15 composite support increased its conductivity considerably. Then, the composite conductivities in the oxygen atmosphere (Fig. 3b) behaved similarly to those under vacuum conditions, although CG85-LN15 conductivity predominates throughout the whole temperature range, followed by CG80-LN20 and CG75-LN25 composites. In order to explain this specific change observed when oxygen was added, it should be mentioned that there is a proportional relationship between the conductivity, membrane thickness and the molar ratio of fluorite-perovskite phases. Likewise, it must be pointed out that there is an important increment in the conductivity of all the composites when an oxygen atmosphere is used. These results imply a significant ionic contribution to electrical transport. When a solid electrolyte, such as gadolinium doped ceria, is contained in these composites, it must be considered that it probably possesses ionic and electronic conduction properties. In that way, to complement the conductivity analysis, AC impedance measurements were performed to reveal the nature of the charge carriers and

clarify the transport mechanism within these composite supports.

The same Fig. 3 shows the typical Nyquist plots of the CG80-LN20 composite support acquired in the same conditions as those DC experiments performed in vacuum (Fig. 3c) and oxygen (Fig. 3d) atmospheres. In these impedance spectra, it is possible to observe the formation of partial or complete semicircles for each temperature and atmosphere experiment which indicate the presence of capacitive phenomena. Moreover, it must be mentioned that CG85-LN15 and CG75-LN25 composite supports exhibited similar behaviors (data not shown). All these plots were fitted to an equivalent circuit model of R-RCPE arrangement, where R represents a resistor and CPE is a constant phase element. In this setup, R_1 relates to the ohmic resistance (DC resistance), and therefore the electronic resistance (R_{ele}) can be determined by Eq. (1), where R_1 and R_2 come from R-RCPE equivalent circuit model (González-Varela et al., 2021). Moreover, R_2 is related to R_{ele} and ionic resistance (R_{ion}), determined by Eq. (2), where R_2 represents mixed electronic-ionic conduction.

$$R_{ele} = R_{DC} = R_1 + R_2 \quad (1)$$

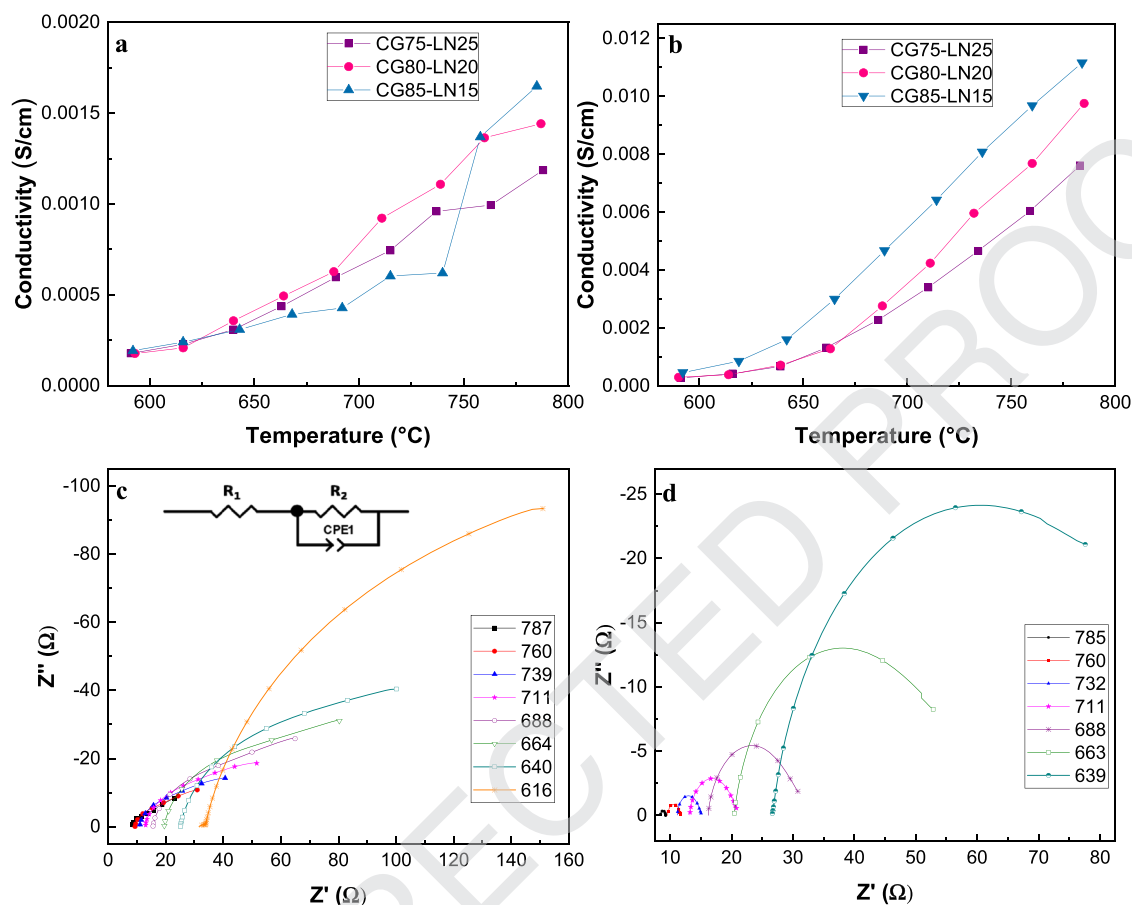


Fig. 3 – DC conductivity of the composite supports measured between 800 and 600 °C in (a) vacuum and (b) oxygen atmospheres and impedance spectra, Nyquist plots of the CG80-LN20 composite measured in (c) vacuum and (d) oxygen atmospheres.

$$\frac{1}{R_{ion}} = \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_{ele}} \quad (2)$$

From the described experiment above, it was possible to determine the ionic and electronic conductivities of each composite support under the two working atmospheres (Fig. 4). Initially, the experiments performed under vacuum conditions (Figs. 4a-c) exhibited that electronic conductivity is slightly higher than ionic conductivity, at around 0.001 S/cm, at low temperature. Subsequently, when the temperature increased ($T \geq 740$ °C), there was a considerable enhancement in the ionic conductivity, mainly in the CG85-LN15 and CG75-LN25 composite supports. However, on the CG80-LN20 sample, the electronic conductivity was maintained as the dominant mechanism up to the maximum temperature analyzed, 780 °C. By interpolation, it seems that at temperatures above 800 °C, the ionic conductivity is higher than the electronic conductivity.

Additionally, it must be pointed out that all these vacuum values for electronic conductivity are relatively similar (~0.006 S/cm). In contrast, the ionic conductivity maximum values increased exponentially with temperature (Table 1), being higher for the sample with the lower amount of perovskite (CG85-LN15), followed by CG75-LN25 and CG80-LN20 composite supports, where the last one seems to be the trend-breaker.

On the other hand, when an oxygen atmosphere is used (Figs. 4d-f), the observed behavior is similar in all samples regardless of the composite composition. Therefore, at $T > 690$ °C, the ionic and electronic conductivity are practically the same; subsequently, the ionic conductivity increases exponentially with the increase in temperature. Besides, the CG85-LN15 composite presented the highest ionic conductivity value, followed by CG80-LN20 and CG75-LN25, the latter presenting similar values (Table 1). These results show that these composites behave as semiconductors with mixed ionic and electronic conduction properties. The slight differences observed between the composites are mainly due to microstructural differences since the CG85-LN15 composite is more densified than the other samples, having lower thicknesses and porosity. Thus, these microstructural characteristics enhance the electrical properties. On the other hand, CG80-LN20 and CG75-LN25 composites can be directly compared as they have similar microstructural characteristics previously described.

After the whole electrical characterization process, composite supports were infiltrated with molten carbonates at 600 °C, to form dense composite membranes, which were analyzed by XRD and SEM. Fig. 5a shows the XRD patterns of the dense composite membranes after the molten carbonate infiltration process. These patterns did not show the formation

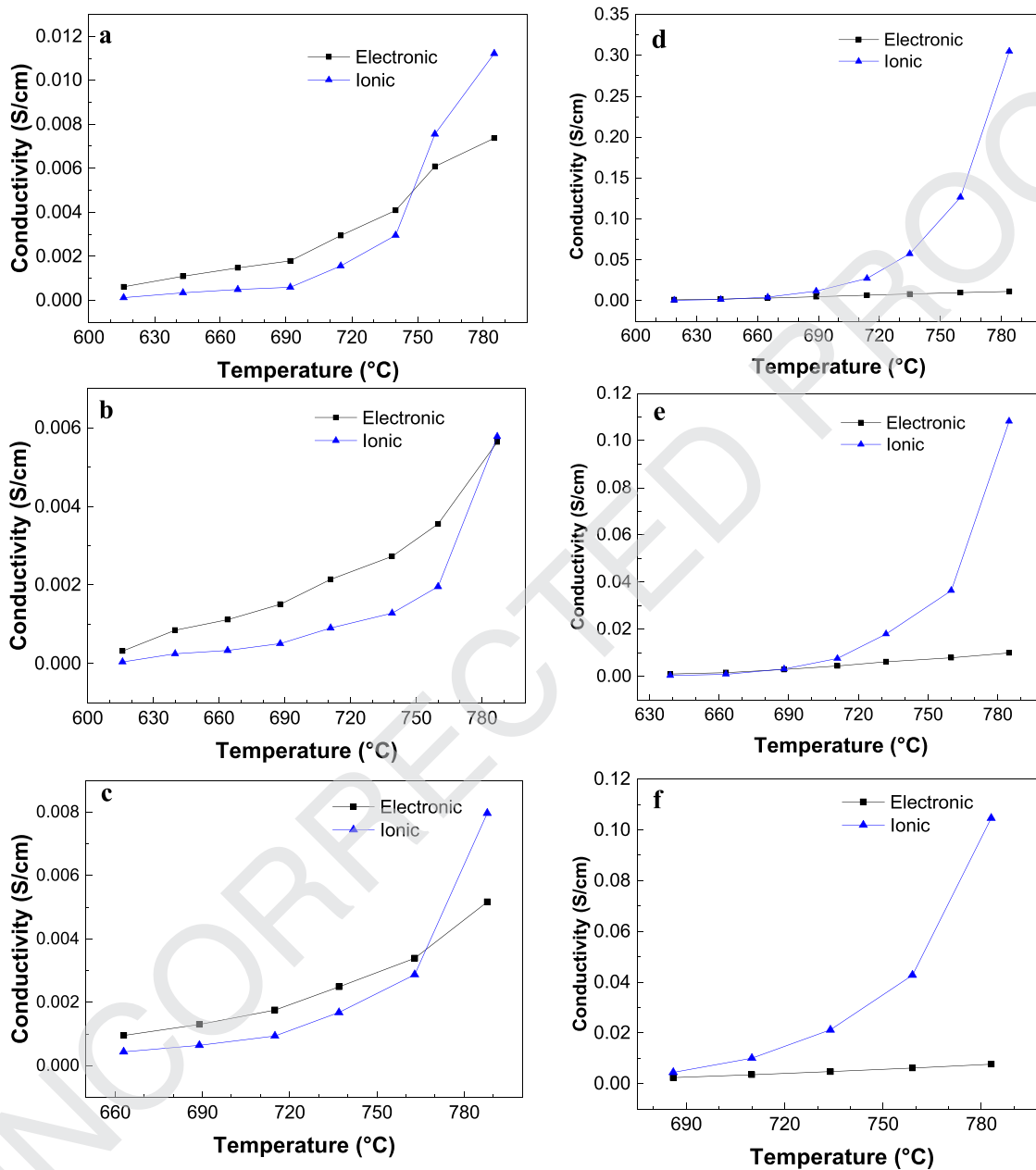


Fig. 4 – Electrical conductivity contributions measured in vacuum for (a) CG85-LN15, (b) CG80-LN20 and (c) CG75-LN25 and oxygen atmosphere for (d) CG85-LN15, (e) CG80-LN20 and (f) CG75-LN25.

Table 1 – Ionic and electronic conductivities at 780 °C for composite supports under different atmospheres.

Composite	Vacuum		Oxygen	
	Ionic conductivity (S/cm)	Electronic conductivity (S/cm)	Ionic conductivity (S/cm)	Electronic conductivity (S/cm)
CG85-LN15	0.01122	0.00737	0.30507	0.01152
CG80-LN20	0.00578	0.00564	0.10821	0.00994
CG75-LN25	0.00797	0.00517	0.10462	0.00773

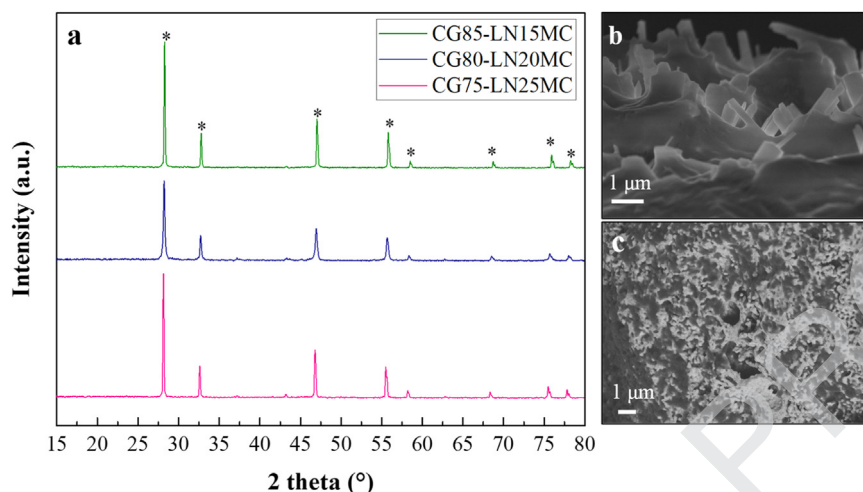


Fig. 5 – (a) XRD patterns of the different composite dense membrane compositions and (b) secondary and (c) backscattered electron images of the composite dense membranes CG85-LN15 y CG80-LN20, respectively.

of any secondary phase or structural changes in the crystal structure, independently of the CG-LN composition. Thus, the alkaline carbonate phase does not seem to react with the perovskite and fluorite phases during the infiltration process.

In the same Fig. 5 shows different electron micrographs of the cross-section membranes. Fig. 5b shows a secondary electron micrograph where it is possible to observe a dense structure. Likewise, spike-shaped crystals corresponding to the carbonate phase are observed, and by magnifying the micrograph, it is possible to appreciate this morphological characteristic of crystallization of carbonates, filling the previously observed porous channels (see Fig. 2). Fig. 5c shows a backscattered electron micrograph, where different contrasts are depicted. The bright field areas correspond to the ceramic phase, while the molten carbonate phase areas are the dark zones. This brightness effect is produced due to the differences in the atomic number average of these phases (Norton et al., 2014). It can be seen that molten carbonates occupy the previously formed porous channels. Therefore, these results confirm the formation of a dense membrane since the previously observed porous structure is no longer behold.

After the composite dense membrane characterization, it was possible to confirm high thermal and chemical stabilities of these materials, giving them suitable properties to be tested in high-temperature processes, such as CO₂ permeation experiments. Thus, high-temperature CO₂ permeation experiments were carried out in a homemade permeation system (see methodology section), mixing CO₂ and N₂ as feed gasses, while Ar was used as the sweep gas stream. Fig. 6a shows the CO₂ permeation tests on the different composite membranes (between 700 and 900 °C), and the specific nitrogen permeation of the CG80-LN20 sample for comparison purposes. As expected, the composite membranes presented CO₂ permeation thermally activated, which is a common feature for this type of ceramic membranes, as previously reported (González-Varela et al., 2021; Li et al., 2009; Norton et al., 2014; Norton and Lin, 2014; Rui et al., 2012; Yang et al., 2017). It is also possible to observe that the CO₂ permeation of CG80-LN20 is higher than those of the other membranes throughout the analy-

sis. The composite permeating with the lowest CO₂ amounts is the one with the least amount of perovskite added (Table 2). Additionally, all the nitrogen permeation values are in the 10⁻⁹ mol/(m²·sec·Pa) order, a much lower value than that for CO₂ permeation, indicating a high CO₂ selectivity. The nitrogen leak observed is mainly attributed to defects in the ceramic sealing, and the N₂ permeation describes by Knudsen mechanism.

Furthermore, as it was mentioned, the CG80-LN20 sample presents the best CO₂ permeation results in the entire temperature range. According to previous works, adding the perovskite phase in the ceria membrane improves the CO₂ permeation properties. In that way, the amount of perovskite plays an important role, as the obtained CO₂ permeation properties can be improved or diminished. As it is well known, this type of membrane follows a permeation mechanism in which the mobility of oxygen ions is extremely important for the permeation process to occur (reaction 3).



The CO₂ permeation and electrical characterization results show that ionic and electronic conductivities depend on the working atmosphere where ionic conductivity is enhanced by oxidizing atmosphere. Thus, a second set of CO₂ permeation experiments was carried out to complete the analysis and discussion, adding O₂ in the sweep side of the permeation system, as in the conductivity analysis. Fig. 6b compares the CO₂ permeation obtained under the O₂ presence or absence for the different composite composition membranes. As expected, CO₂ permeation increased for all composites, maintaining the previous trend described for the experiments performed in the O₂ absence. The ionic conductivity increases with the oxygen atmosphere, so the CO₂ permeation mechanism is favored.

Based on the CO₂ permeation and electric results, it can be established that the best proportion of the perovskite-fluorite phases on these composites will depend on the different aspects of the materials. Here, the CG80-LN20 composite turned

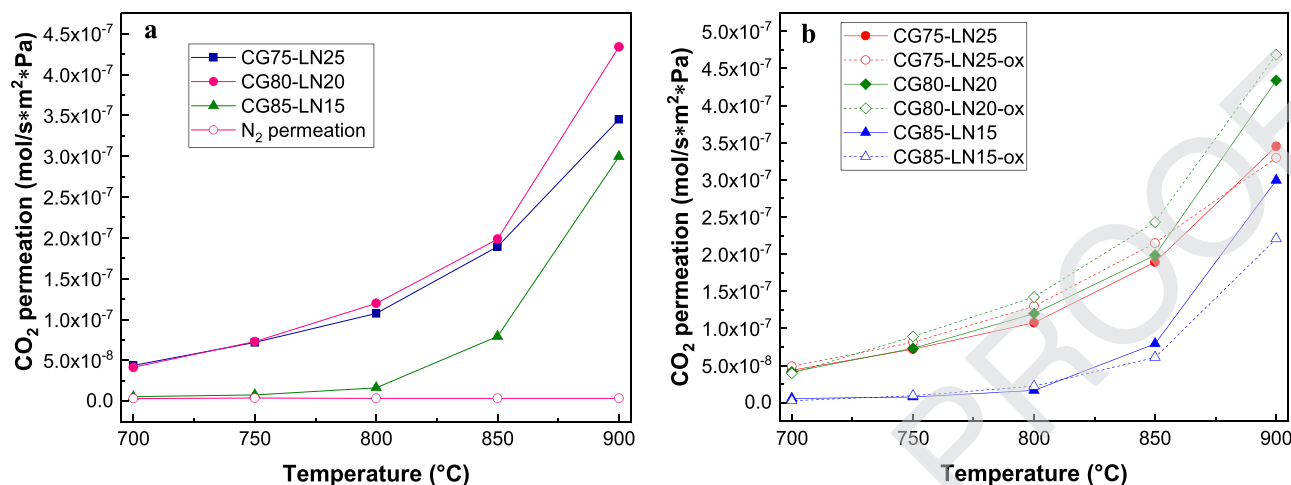


Fig. 6 – (a) CO₂ permeation values obtained at high temperatures for composite membranes and N₂ permeation observed in the CG80-LN20 sample, included for comparison purposes and (b) comparison of the CO₂ permeation obtained for the different membranes, in the absence and presence of oxygen on the sweep side.

Table 2 – Results of CO₂ permeation experiments performed at 900 °C for the different composite membranes.

Composite membrane	CO ₂ permeation (mol/(m ² ·sec·Pa))	N ₂ permeation (mol/(m ² ·sec·Pa))	Selectivity factor CO ₂ /N ₂
CG85-LN15	3.0 × 10 ⁻⁷	4.93 × 10 ⁻⁹	59.9
CG80-LN20	4.34 × 10 ⁻⁷	3.57 × 10 ⁻⁹	115.9
CG75-LN25	3.45 × 10 ⁻⁷	5.03 × 10 ⁻⁹	66.9

out to be significantly more efficient than the other composites, such as the intrinsic microstructural and conductivity properties of this composite allow reaching high CO₂ permeation values. For example, when the perovskite phase is added to the composite, its porosity increment allows better interconnections among the porous channels, favoring the molten carbonate phase mobility. Additionally, the electrical characterization showed that CG80-LN20 composite has better mixed ionic-electronic conduction properties, in an oxygen atmosphere, compared to the other composites. Thus, even though these composites have the same microstructural characteristics, the higher electrical properties of CG80-LN20 improve the permeation mechanism.

It must be pointed out the CO₂ permeation decrement in the CG85-LN15 composite when the oxygen presence was included. This effect can be associated with the fact that the surface is saturated with oxygen ions when there is a higher diffusion of this specie, diminishing the CO₂ initial adsorption in the surface membrane, so the CO₂ permeation is affected. In fact, this behavior has been observed in some other membranes, where the fluorite phase amount is large (Han et al., 2019; Luo et al., 2012). Hence, this effect does not interfere with the other composites, because there is more perovskite phase, and oxygen conductivity is minor. Fig. 7 describes the mechanisms of permeation in the absence and presence of oxygen. In the first case, the formation of the carbonate ion occurs between the CO₂ coming from the feed gas mixture which reacts with the oxygen ion (O²⁻), coming from the lattice (Fig. 7a). On the other hand, in the presence of oxygen, the oxygen gas re-

acts to form the O²⁻, which is transported from the sweep side to the feed side through the oxygen vacancies. So, now there is more oxygen to be transported to the feed side (Fig. 7b). Then, there will be a higher amount of oxygen ions to react with CO₂; therefore, the permeation mechanism is favored.

The CG80-LN20 composite membrane presents higher CO₂ permeation properties than other previously reported membranes (Table 3). For example, the permeation values for all CG-LN composite families are higher than different ceria or perovskite membranes (only one phase) within the same temperature range. Thus, it seems that mixed perovskite-ceria composites significantly improve CO₂ permeation. On the other hand, when comparing CG-LN composites with others containing Sm and Pr, CG80-LN20 composite possesses better results even though there are other types of surface modifications in the membrane. The results of this composite (CG80-LN20) are overcome only by a NiO membrane, with a binary eutectic Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52:48 mol%) mixture (Zhang et al., 2022), where the formation of secondary phases was evidenced, derived from the NiO-Li₂CO₃ reaction. These phases were described as responsible for the CO₂ permeation enhancements.

Moreover, complementing the CO₂ permeation data obtained in this work, the activation energy (E_a) associated with the CO₂ permeation on each composite membrane was calculated with the Arrhenius model from the natural logarithm of CO₂ permeation versus the inverse of temperature (Fig. 8). In fact, the E_a was determined for both permeation experiments (with and without oxygen on the sweep side). In the three composite composition membranes, the E_a values were sim-

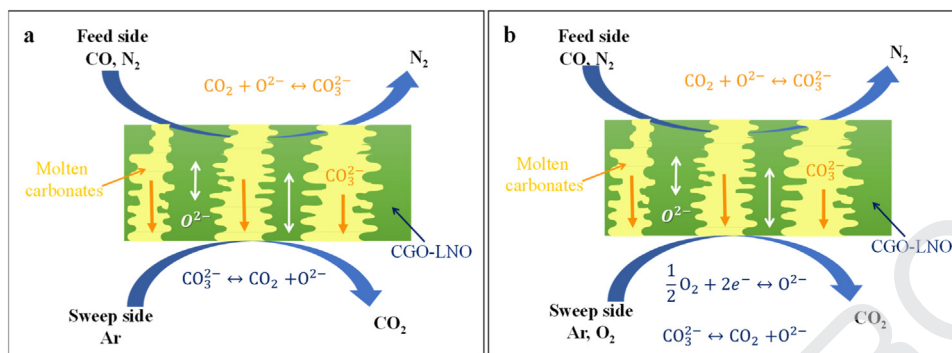


Fig. 7 – Schematic representation of the CO₂ permeation mechanism in the (a) absence or (b) presence of oxygen on the sweep side.

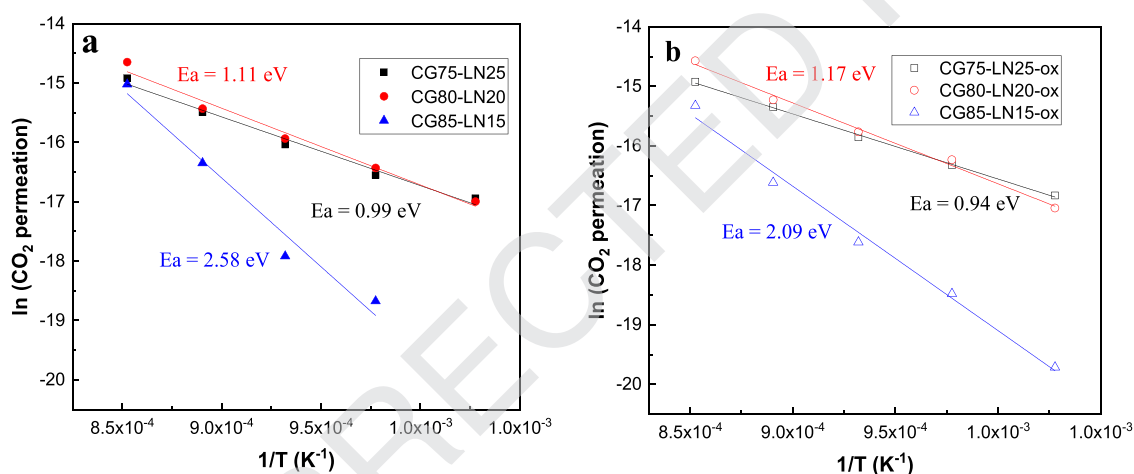


Fig. 8 – Arrhenius plots of CO₂ permeation and E_a values (a) without O₂ added and (b) with O₂ added on the sweep side.

Table 3 – CO₂ permeation values obtained by different ceramic-carbonate dense membranes.

Membrane Composition	Temp. (°C)	CO ₂ permeation (mol/(m ² *sec*Pa))	Ref.
CGO/Li-Na-K	850	3 × 10 ⁻⁸	(Wade et al., 2011)
LSCF/Li-Na-K	900	4.77 × 10 ⁻⁸	(Anderson and Lin, 2010)
LSFCu/Li-Na	750	3.2 × 10 ⁻⁸	(Lan et al., 2014)
CGCO-LCF/Li-Na-K	900	1.87 × 10 ⁻⁷	(Ortega-Lugo et al., 2020)
SDC-SSAF/Li-Na-K	900	1.4 × 10 ⁻⁷	(O. Ovalle-Encinia et al., 2018)
CP-PSFC/Li-Na-K	875	4 × 10 ⁻⁷	(Fabián-Anguiano et al., 2019)
SDC-SSAF/Li-Na-K*	900	1.72 × 10 ⁻⁷	(O. Ovalle-encinia et al., 2018)
NiO/Li-Na	800	6.8 × 10 ⁻⁷	(Zhang et al., 2022)
Ag/Li-Na	800	4.2 × 10 ⁻⁷	(Zhang et al., 2016)
CG80-LN20	900	4.34 × 10 ⁻⁷	This work

CGO: Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}; LSCF: La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}; LSFCu: La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ}; CGCO-LCF: Ce_{0.85}Gd_{0.1}Cu_{0.05}O_{2-δ}-La_{0.6}Ca_{0.4}FeO₃ (75:25 wt.%), SDC: samarium-doped ceria; SSAF: Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}; and CP-PSFC: Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ}-Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} (40:60 wt.%); *feed side surface modified by AuPd alloy.

ilar, independently of the O₂ presence or absence, but E_a values decreased as a function of the LaNiO₃ added. Thus, adding perovskite (LaNiO₃) favors the CO₂ permeation process.

Finally, after the CO₂ permeation tests, the composite membranes were characterized by XRD and SEM to determine their chemical and thermal changes after the permeation process (see Appendix A Fig. S1). The CG80-LN20 composite mem-

brane evidences that the XRD patterns presented reflections of the CeO₂ fluorite-type structure, as well as the formation of a cerium secondary phase indexed as LiCe₉(SiO₄)₆O₂ (01-084-4146 PDF file). This secondary phase was found on both membrane sides. The reason for the formation of this second phase is due to the reaction between the membrane and the ceramic sealant (composition described in the methodology

section). Therefore, the reflections corresponding to this second phase are more intense on the feed side, where the membrane has direct contact with the ceramic sealant. It must be mentioned that the reaction between the membrane and the ceramic sealant is a common problem in such a system.

Despite this situation, it is possible to consider that these composite membranes are stable after the permeation process since the main crystalline phase is maintained, and the formation of the second phase can be avoided by changing the type of sealant. Moreover, cross-section backscattered electron images shows that the composite microstructure remains dense (no degradation of the molten carbonate phase is observed) as the porous structures are still filled with molten carbonates. However, the micrographs show slight microstructural changes, such as an increase in grain size from ~50 to 70 nm, which can be compared to the initial composite membrane (see Fig. 2). This behavior has been previously reported in other ceramic-carbonate systems (Qi et al., 2001; Wu et al., 2010) and it is produced due to the temperature applied during the permeation process, which causes slight sintering on the composite membrane particles. Despite the slight microstructural changes in the membrane, it is possible to consider that these membranes are highly stable, since the main structural characteristics (crystal phase and dense membrane) are maintained after the CO₂ permeation process. These results confirm the stability of the composite membranes to perform this kind of experiments.

3. Conclusions

Different Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}-LaNiO₃ composite powders were synthesized via the EDTA-citrate complex method, where the fluorite-perovskite ratios of 75:25, 80:20 and 85:15 wt.%. Initially, the ceramic supports were structural, microstructural and electrically characterized. While the XRD structural characterization showed no evidence of a secondary phase formation between the fluorite and perovskite compounds, the scanning electron microscopy showed the typical porous morphology, where supports presented a 37% porosity (determined based on the N₂ liquid Archimedes method). Moreover, supports depicted high electrical conductivity properties at high temperatures, showing ionic-electronic mixed conductivity, where the ionic conductivity was improved when the vacuum was switched to an oxygen atmosphere. After the characterization, supports were infiltrated with a carbonate eutectic phase, which did not seem to react with the support, forming stable ceramic-dense membranes. All the characterization findings correlated with the obtained CO₂ permeation results, where the CG80-LN20 sample presented the best results due to its specific conditions, such as high ionic and electronic conductivities and optimal microstructural characteristics. Apart from the specific results described for the CG80-LN20 sample, it can be said that these composite membranes enhance their CO₂ permeation by oxygen addition and the amounts of CO₂ permeate are among the best results published to date. Based on that, Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ}-LaNiO₃ composite membranes possess high potential for application in the CO₂ separation processes.

Declaration of Competing Interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was supported by the PAPIIT-UNAM project numbers IN-205823 and IA-107123. The authors thank the technical assistance of Adriana Tejeda and Lourdes Bazan. Moreover, DGV thanks to PNPC-CONACyT for her Ph.D. scholarship.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jes.2023.07.018.

REFERENCES

- Abe, Y., Satoh, I., Saito, T., Kan, D., Shimakawa, Y., 2020. Oxygen reduction reaction catalytic activities of pure Ni-based perovskite related structure oxides. *Chem. Mater.* 32, 8694–8699. 499–501
- Ahn, H., Kim, D., Melgar, V.M.A., Kim, J., Othman, M.R., Nguyen, H.V.P., et al., 2014. YSZ-carbonate dual-phase membranes for high temperature carbon dioxide separation. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3703–3708. 502–506
- Anantharaman, R., Peters, T., Xing, W., Fontaine, M.L., Bredeesen, R., 2016. Dual phase high-temperature membranes for CO₂ separation-performance assessment in post- and pre-combustion processes. *Faraday Disc.* 192, 251–269. 507–510
- Anderson, M., Lin, Y.S., 2010. Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation. *J. Memb. Sci.* 357, 122–129. 511–513
- Bak, J., Bae, H.B., Oh, C., Son, J., Chung, S.Y., 2020. Effect of lattice strain on the formation of Ruddlesden-Popper faults in heteroepitaxial LaNiO₃ for Oxygen Evolution. *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 7253–7260. 514–517
- Chang, P.T., Ahmad, Q.H., Ng, A.L., Low, S.C., 2022. A critical review on the techno-economic analysis of membrane gas absorption for CO₂ capture. *Chem. Eng. Comm.* 209, 1553–1569. 518–520
- Chen, T., Wang, Z., Liu, L., Pati, S., Wai, M.H., Kawi, S., 2020. Coupling CO₂ separation with catalytic reverse water-gas shift reaction via ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor. *Chem. Eng. J.* 379, 122182. 521–524
- Chen, T., Xu, Y., Zhang, Y., Gong, Y., Zhang, Y., Lin, J.Y.S., 2022. Double-layer ceramic-carbonate hollow fiber membrane with superior mechanical strength for CO₂ separation. *J. Memb. Sci.* 658, 120701. 525–528
- Dong, X., Jin, W., 2012. Mixed conducting ceramic membranes for high efficiency power generation with CO₂ capture. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1, 163–170. 529–531
- Dong, X., Lin, Y.S., 2016. Catalyst-free ceramic-carbonate dual phase membrane reactor for hydrogen production from gasifier syngas. *J. Memb. Sci.* 520, 907–913. 532–534
- Elisiário, M.P., De-Wever, H., Van-Hecke, W., Noorman, H., Straathof, A.J.J., 2022. Membrane bioreactors for syngas permeation and fermentation. *Crit. Rev. Biotech.* 42, 856–872. 535–537
- Fabián-Anguiano, J.A., Mendoza-Serrato, C.G., Gómez-Yáñez, C., Zeifert, B., Ma, X., Ortiz-Landeros, J., 2019. Simultaneous CO₂ 538–539

- and O₂ separation coupled to oxy-dry reforming of CH₄ by means of a ceramic-carbonate membrane reactor for in situ syngas production. *Chem. Eng. Sci.* 210.
- Giordano, L., Roizard, D., Favre, E., 2018. Life cycle assessment of post-combustion CO₂ capture: a comparison between membrane separation and chemical absorption processes. *Int. J. Greenh. Gas Control* 68, 146–163.
- González-Varela, D., Araiza, D.G., Díaz, G., Pfeiffer, H., 2022. LaNiO₃ perovskite synthesis through the EDTA-citrate complexing method and its application to CO oxidation. *MDPI Catal* 12, 57.
- González-Varela, D., Ovalle-Encinia, O., Gómez-García, J.F., Tavizon, G., Pfeiffer, H., 2021. High-temperature CO₂ perm-selectivity of yttrium-doped SDC ceramic-carbonate dual-phase membranes. *React. Chem. Eng.* 6, 321–334.
- Han, N., Wei, Q., Tian, H., Zhang, S., Zhu, Z., Liu, J., et al., 2019. Highly stable dual-phase membrane based on Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}-La₂NiO_{4+δ} for oxygen permeation under pure CO₂ atmosphere. *Energy Technol* 7, 1–10.
- Harry, K.G., Johnson, A., 2004. A non-destructive technique for measuring ceramic porosity using liquid nitrogen. *J. Archaeol. Sci.* 31, 1567–1575.
- Hong, W.H., 2022. A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO₂ emissions future. *Carbon Capture Sci. Technol.* 3, 100044.
- Islam, M., Jeong, M.G., Oh, I.H., Nam, K.W., Jung, H.G., 2020. Role of strontium as doping agent in LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O₃ for oxygen electro-catalysis. *J. Ind. Eng. Chem.* 85, 94–101.
- Lan, R., Abdallah, S.M.M., Amar, I.A., Tao, S., 2014. Preparation of dense La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ}-(Li,Na)₂CO₃-LiAlO₂ composite membrane for CO₂ separation. *J. Memb. Sci.* 468, 380–388.
- Lees, E., Mowbray, B.A.W., Parlange, F.G.L., Berlinguette, C.P., 2022. Gas diffusion electrodes and membranes for CO₂ reduction electrolyzers. *Nat. Rev. Mater.* 7, 55–64.
- Li, Y., Rui, Z., Anderson, M., Lin, Y.S., 2009. Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO₂ permeation membrane. *Catal. Today* 148, 303–309.
- Liang, W., Zhou, H., Caro, J., Jiang, H., 2018. Methane conversion to syngas and hydrogen in a dual phase Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{5+Δ} membrane reactor with improved stability. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 14478–14485.
- Luo, H., Jiang, H., Klande, T., Liang, F., Cao, Z., Wang, H., et al., 2012. Rapid glycine-nitrate combustion synthesis of the CO₂-stable dual phase membrane 40Mn_{1.5}Co_{1.5}O_{4-δ}-60Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ} for CO₂ capture via an oxy-fuel process. *J. Memb. Sci.* 423–424, 450–458.
- Lu, Y., Akbar, M., Xia, C., Mi, Y., Ma, L., Wang, B., et al., 2020. Catalytic membrane with high ion-electron conduction made of strongly correlated perovskite LaNiO₃ and Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} for fuel cells. *J. Catal.* 386, 117–125.
- Norton, T.T., Lin, Y.S., 2014. Ceramic-carbonate dual-phase membrane with improved chemical stability for carbon dioxide separation at high temperature. *Solid State Ionics* 263, 172–179.
- Norton, T.T., Lu, B., Lin, Y.S., 2014. Carbon dioxide permeation properties and stability of samarium-doped-ceria carbonate dual-phase membranes. *J. Memb. Sci.* 467, 244–252.
- Ortega-Lugo, R., Fabián-Anguiano, J.A., Ovalle-Encinia, O., Gómez-Yáñez, C., Zeifert, B.H., Ortiz-Landeros, J., 2020. Mixed-conducting ceramic-carbonate membranes exhibiting high CO₂/O₂ permeation flux and stability at high temperatures. *J. Adv. Ceram.* 9, 94–106.
- Ortiz-Landeros, J., Norton, T., Lin, Y.S., 2013. Effects of support pore structure on carbon dioxide permeation of ceramic-carbonate dual-phase membranes. *Chem. Eng. Sci.* 104, 891–898.
- Ovalle-encinia, O., Pfeiffer, H., Ortiz-Landeros, J., 2018. CO₂ Separation improvement produced on a ceramic-carbonate dense membrane superficially modified with Au-Pd. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 9261–9928.
- Ovalle-Encinia, O., Pfeiffer, H., Ortiz-Landeros, J., 2018. Ce_{0.85}Sm_{0.15}O₂-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O₃ composite for the preparation of dense ceramic-carbonate membranes for CO₂ separation. *J. Memb. Sci.* 547, 11–18.
- Ovalle-Encinia, O., Lin, J.Y.S., 2022. Water-gas shift reaction in ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor at high temperatures and pressures. *Chem. Eng. J.* 448, 137652.
- Qi, X., Akin, F.T., Lin, Y.S., 2001. Ceramic-glass composite high temperature seals for dense ionic-conducting ceramic membranes. *J. Memb. Sci.* 193, 185–193.
- Rui, Z., Anderson, M., Li, Y., Lin, Y.S., 2012. Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation. *J. Memb. Sci.* 417–418, 174–182.
- Sherman, S.R., Gray, J.R., Brinkman, K.S., Huang, K., 2012. Combustion-assisted CO₂ capture using MECC membranes. *J. Memb. Sci.* 401–402, 323–332.
- Valluri, S., Claremboux, V., Kawatra, S., 2022. Opportunities and challenges in CO₂ utilization. *J. Environ. Sci.* 113, 322–344.
- Wade, J.L., Lee, C., West, A.C., Lackner, K.S., 2011. Composite electrolyte membranes for high temperature CO₂ separation. *J. Memb. Sci.* 369, 20–29.
- Wang, H.W., Wu, J.X., Wang, X.Y., Wang, H., Liu, J.R., 2021. Formation of perovskite-type LaNiO₃ on La-Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts and their performance for CO methanation. *Ranliao Huaxue Xuebao. J. Fuel Chem. Technol.* 49, 186–197.
- Wang, Z., Chen, T., Dewangan, N., Li, Z., Das, S., Pati, S., et al., 2020. Catalytic mixed conducting ceramic membrane reactors for methane conversion. *React. Chem. Eng.* 5, 1868–1891.
- Wu, W.C., Huang, J.T., Chiba, A., 2010. Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method. *J. Power Sources* 195, 5868–5874.
- Wu, Y.C., Lin, C.C., 2014. The microstructures and property analysis of aliovalent cations (Sm³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) co-doped ceria-base electrolytes after an aging treatment. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 7988–8001.
- Xu, B., Yang, H., Zhang, Q., Yuan, S., Xie, A., Zhang, M., et al., 2020. Design and synthesis of Sm, Y, La and Nd-doped CeO₂ with a broom-like hierarchical structure: a photocatalyst with enhanced oxidation performance. *ChemCatChem* 12, 2638–264.
- Xue, J., Chen, L., Wei, Y., Wang, H., 2017. CO₂-stable Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}-perovskite dual phase oxygen separation membranes and the application in partial oxidation of methane to syngas. *Chem. Eng. J.* 327, 202–209.
- Yang, Z., Zhu, Y., Han, M., 2017. Synthesis and characterization of gadolinium doped ceria-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation. *J. Alloys Compd.* 723, 70–74.
- Zainuddin, M.I.F., Ahmad, A.L., 2022. Mixed matrix membrane development progress and prospect of using 2D nanosheet filler for CO₂ separation and capture. *J. CO₂ Util* 62, 102094.
- Zhang, P., Tong, J., Huang, K., 2018. Self-formed, mixed-conducting, triple-phase membrane for efficient CO₂/O₂ capture from flue gas and in situ dry-oxy methane reforming. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 14162–14169.
- Zhang, P., Tong, J., Jee, Y., Huang, K., 2016. Stabilizing a high-temperature electrochemical silver-carbonate CO₂ capture membrane by atomic layer deposition of a ZrO₂ overcoat. *Chem. Commun.* 52, 9817–9820.
- Zhang, P., Wang, S., Pang, B., Zhu, X., Yang, W., 2022. Effect of molten carbonate composition on CO₂ permeation mechanism. *J. Memb. Sci.* 645, 120210.