



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Membranas densas bifásicas de óxido de cerio dopadas con ytrio y samario.
Estudio del efecto de dopado en la permeación selectiva de CO₂.”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Daniela González Varela

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
Instituto de investigaciones en materiales, UNAM

Ciudad de México, Julio 2019.



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

“Membranas densas bifásicas de óxido de cerio dopadas con ytrio y samario. Estudio del efecto de dopado en la permeación selectiva de CO₂.”

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Daniela González Varela



Ciudad de México, 2019.

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Parte de este trabajo fue presentado en el congreso “XXVII International Materials Research Congress” (2018), realizado en Cancún, Quintana Roo. El cual se presentó en modalidad de póster y se tituló “Y-doped ceria and Y-doped zirconia dense dual-phase membranes for high-temperature CO₂ separation”.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo financiero del proyecto de investigación SENER-CONACyT (251801). Además, agradezco a CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría (No. de becario 629309).

Agradezco al Dr. José Ortiz Landeros por su apoyo en el desarrollo experimental que se realizó en los laboratorios del Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales (DIMM) de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias extractivas del Instituto Politécnico Nacional.

Adicionalmente, agradezco el apoyo técnico recibido de la M. en C Adriana Tejeda Cruz y el Dr. Omar Novelo Peralta en el empleo de las distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

Finalmente, agradezco a los miembros del jurado por sus valiosas observaciones, comentarios y correcciones:

Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Dr. Salvador Alfaro Hernández

Dr. Joel Vargas Ortega

Dr. Alfonso García Márquez

A mis padres, quienes son mi alegría de vivir.

*"Tal vez la felicidad sea esto: no sentir que debes estar en otro lado,
haciendo otra cosa, siendo alguien más"*
-Isaac Asimov

Contenido

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	3
1.1 Cambio climático	3
1.2. Alternativas para el dióxido de carbono (CO ₂)	4
1.2.1 Sistemas de captura y/o utilización de CO ₂	5
1.2.2 Captura y separación de CO ₂	7
1.3 Membranas	9
1.3.1 Principios generales de la separación de gases en membranas.....	10
1.3.2 Membranas poliméricas.....	11
1.3.3 Membranas inorgánicas.....	12
1.3.4 Mecanismo de transporte en membranas.....	13
1.3.5 Membranas densas cerámico-carbonato.....	17
1.3.6 Mecanismo de separación.....	19
1.4 Óxidos de cerio dopados	21
1.5 Justificación del proyecto.....	22
1.6 Hipótesis.....	23
1.7 Objetivos	23
1.7.1 Objetivo general	23
1.7.2 Objetivos particulares	23
Capítulo 2. Metodología.....	25
2.1 Síntesis de materiales cerámicos	25
2.1.1. Síntesis de óxido de cerio dopado con itrio y samario.	25
2.2 Caracterización estructural y microestructural de los materiales	27
2.2.1 Difracción de rayos X.....	27
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	28
2.3 Fabricación de los soportes cerámicos	29
2.4 Caracterización microestructural de los soportes cerámicos.....	30
2.4.1 Cálculo de la porosidad abierta de los soportes cerámicos.....	31
2.4.2 Determinación del tamaño promedio de poro y tortuosidad.....	32
2.5 Fabricación de membranas densas bifásicas cerámico-carbonato.....	34
2.6 Estabilidad térmica y química de las membranas densas bifásicas	35

2.7 Evaluación de las propiedades de permeación de CO ₂ a altas temperaturas	36
Capítulo 3. Resultados y discusión	38
3.1 Síntesis y caracterización de los materiales cerámicos	38
3.2 Fabricación y caracterización de los soportes cerámicos	40
3.2.1 Estabilidad térmica de los soportes cerámicos	47
3.3 Fabricación y caracterización de las membranas densas	48
3.3.1 Estabilidad térmica de las membranas densas	51
3.4 Evaluación de la permeación de CO ₂	54
3.4.1 Condiciones de sellado	55
3.4.2. Permeación de CO ₂ en las membranas dopadas con itrio.....	57
3.4.3 Permeación de CO ₂ en las membranas dopadas con itrio y samario.	59
3.4.4 Caracterización de las membranas densas después de las pruebas de permeación de CO ₂	62
3.4.5 Comparación de membranas dopadas y codopadas.....	68
Capítulo 4. Conclusiones.....	72
Referencias.....	74

Resumen

El cambio climático es un problema internacional que aqueja al siglo XXI causado principalmente por la intensificación del efecto invernadero debido a las emisiones antropogénicas desmedidas de gases de efecto invernadero (GEI). Entre los GEI, el dióxido de carbono (CO_2) es el de mayor concentración en la atmósfera, por lo que, en los últimos años, los esfuerzos mundiales se han enfocado en reducir las concentraciones de CO_2 en la atmósfera como una medida para contrarrestar el cambio climático. El proceso de separación de los gases de combustión es un punto crucial para las diferentes estrategias de reducción de la concentración de CO_2 . En ese sentido, las membranas han sido estudiadas en la separación de gases exhibiendo excelentes resultados.

Por lo tanto, este trabajo consistió en estudiar membranas bifásicas densas, compuestas por diferentes cerámicos y carbonatos fundidos, para separar selectivamente el CO_2 de una mezcla de gases a altas temperaturas.

Inicialmente, fueron sintetizados tres compuestos de óxido de cerio dopados con itrio variando la cantidad del dopante ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$, donde $x = 0.2, 0.15$ y 0.10) y tres compuestos codopados con itrio y samario ($\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_x\text{Sm}_y\text{O}_2$, donde $x + y = 0.2$). Los polvos cerámicos sintetizados fueron utilizados para la fabricación de los soportes cerámicos en forma de disco. Los soportes fueron caracterizados microestructuralmente y se estudió su estabilidad térmica y química.

Posteriormente, las membranas densas bifásicas fueron fabricadas utilizando los diferentes soportes cerámicos mediante la infiltración de los soportes de manera directa a $600\text{ }^\circ\text{C}$ con una mezcla eutéctica compuesta por carbonatos fundidos de Li/Na/K. Finalmente, estas últimas fueron caracterizadas microestructuralmente y se evaluó su estabilidad térmica y química.

La porosidad de los soportes cerámicos sinterizados y las propiedades microestructurales de las membranas densas cerámico-carbonato fueron caracterizadas por mediciones de

porosidad aparente, permeación de helio a temperatura ambiente, análisis por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Por último, las membranas fueron evaluadas en la separación de CO₂ de 700 a 900 °C con una mezcla de gases de CO₂/N₂ y como gas de arrastre se utilizó Ar. Las membranas fabricadas presentaron un comportamiento exitoso, debido a que mostraron alta permeación de CO₂ del orden de 10⁻⁷ mols⁻¹m⁻² Pa⁻¹, valores similares a los más altos reportados en trabajos previos, además presentaron una mayor estabilidad química y térmica que algunos materiales previamente reportados.

Capítulo 1. Introducción

En los últimos años, la humanidad se ha enfrentado el inevitable cambio climático ocasionado por el descontrol e intensificación del efecto invernadero debido al aumento acelerado de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Consecuentemente, la comunidad científica ha trabajado y sumado esfuerzos por remediar el mayor problema de la época actual.

1.1 Cambio climático

El clima de la Tierra depende del funcionamiento de un "efecto invernadero" natural¹, donde el sol irradia energía hacia la Tierra, la tercera parte de esta radiación es reflejada hacia el espacio, lo restante es absorbido por la tierra y los océanos, calentando la Tierra. Para equilibrar la energía, la Tierra irradia nuevamente esta energía hacia el espacio, pero una parte de esa energía es atrapada por los gases de efecto invernadero, (vapor de agua, dióxido de carbono, ozono, metano, óxido nitroso y halocarbonos^{1,2}), que se encuentran en la atmósfera, manteniendo la Tierra caliente lo suficiente para preservar la vida³. Sin embargo, las actividades humanas han ido liberando descontroladamente estos gases, intensificando el efecto invernadero natural, provocando un cambio en el clima de la Tierra.

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero han aumentado desde la era preindustrial, en gran medida como resultado del crecimiento económico y demográfico; y actualmente son mayores que nunca. Los efectos de las emisiones, así como de otros factores antropógenos, se han detectado en todo el sistema climático y es sumamente probable que hayan sido la causa dominante del calentamiento observado a partir de la segunda mitad del siglo XX⁴.

En la Figura 1.1 se muestran las emisiones antropogénicas anuales totales de GEI, para el período comprendido entre 1970 y 2010: CO₂ procedente de la quema de combustibles fósiles y procesos industriales; CO₂ procedente de la silvicultura y otros usos del suelo (FOLU); metano (CH₄); óxido nitroso (N₂O); gases fluorados abarcados en el Protocolo de Kioto.

Estos valores son de acuerdo con el más reciente informe del IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, por sus siglas en inglés)⁴.

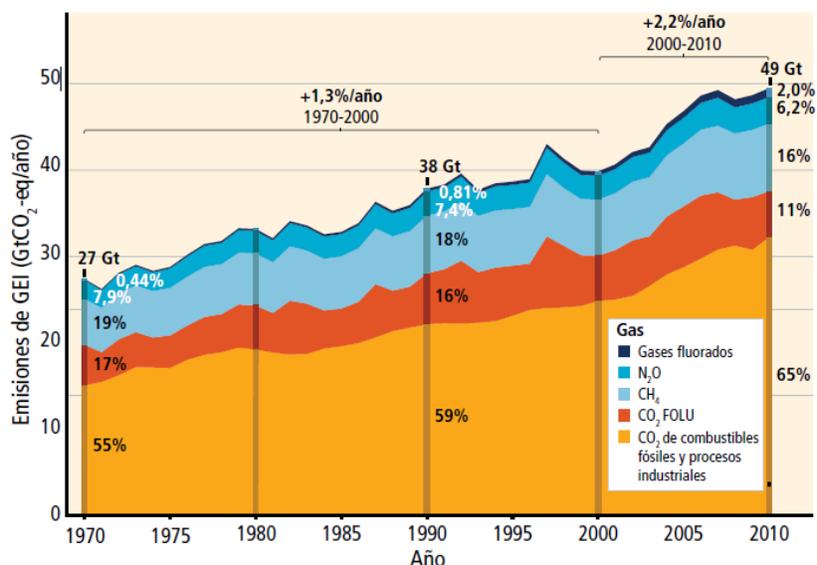


Figura 1. 1 Emisiones antropogénicas anuales totales de gases de efecto invernadero (gigatoneladas de CO₂-equivalente al año, GtCO₂-eq/año)⁴.

1.2. Alternativas para el dióxido de carbono (CO₂)

El incremento en la concentración de CO₂ ha sido el principal factor en el calentamiento en los últimos 50 años, la cual se ha ido acumulando en la atmósfera principalmente por la quema de combustibles fósiles como son el carbón, petróleo y gas natural, considerándose el GEI antropogénico más importante⁵. La urgente necesidad de estrategias para reducir las concentraciones atmosféricas globales de GEI ha llevado a la acción de gobiernos, industrias y comunidad para desarrollar tecnologías alternativas para resolver este grave problema.

Una propuesta que se ha llevado a cabo para la reducción de CO₂ en la atmósfera es la captura y almacenamiento de este gas, gas predominante del efecto invernadero, ya que ofrece la oportunidad de satisfacer la creciente demanda de energía de combustibles fósiles a corto y mediano plazo, y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero⁶.

La captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) son un grupo de tecnologías para la captura (remoción directa) de CO₂ en las centrales eléctricas, seguido de la compresión, transporte y

almacenamiento permanente. Este conjunto de tecnologías complementará otras estrategias cruciales, tales como la mejora de la eficiencia energética, el cambio a combustibles con menor cantidad de carbono como el gas natural y la eliminación gradual de carbono por el uso de los recursos energéticos renovables (por ejemplo, la energía solar, eólica y biomasa)⁷. En este caso, la entrada de energía para la regeneración es uno de los factores clave en la determinación de la eficiencia y el costo⁸.

En general, hay cuatro principales métodos para la separación de CO₂ de otros gases ligeros: destilación criogénica, membranas de purificación, absorción con líquidos, y adsorción en sólidos. La destilación criogénica no es considerada como un medio práctico para separar CO₂, debido a los altos gastos de energía implicados, que conlleva a un elevado precio en el uso de esta metodología. Las membranas han sido estudiadas para la separación CO₂ de fuentes relativamente concentradas, como depósitos de gas natural y suelen ser sumamente eficientes⁹, éstas pueden ser importantes en los nuevos procesos de generación de energía diseñados para facilitar la captura de CO₂¹⁰. La absorción con líquidos por lo general implica el uso de aminas u otros fluidos con el carácter básico, como el amoníaco enfriado, esto químicamente absorbe los gases ácidos¹¹. Finalmente, la adsorción en sólidos puede funcionar vía procesos de fisorción débiles o interacciones de quimisorción^{10,12}.

1.2.1 Sistemas de captura y/o utilización de CO₂

Existen diferentes tipos de sistemas de captura y/o separación de CO₂: postcombustión, precombustión y oxicombustión⁷ (Figura 1.2), siendo la postcombustión el sistema más convencional o más utilizado. En contraparte, la captura en precombustión y procesos de oxicombustión, se proyectan para alcanzar mayores eficiencias en la separación y captura de CO₂, que compensará sus grandes inversiones de capital a largo plazo.

En el sistema de postcombustión el CO₂ se encuentra a baja presión parcial y debe separarse del gas de combustión (principalmente del nitrógeno) después de que el combustible se haya quemado completamente para la conversión energética^{8,10,13}. En este tipo de sistemas se usan comúnmente aminas para la captura de CO₂, aunque el uso de éstas involucre altos costos energéticos y económicos. Por lo que se ha planteado el uso de membranas para la separación

de gases de combustión como una alternativa al uso de aminas. Las recientes investigaciones se han centrado en gran medida en mejorar la selectividad de CO₂/N₂ de las membranas¹⁴.

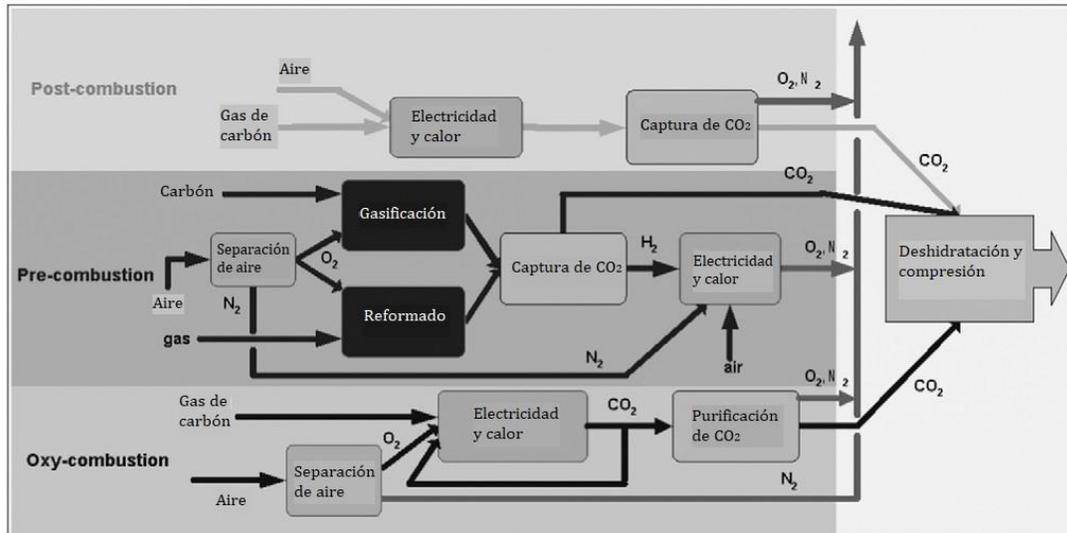


Figura 1. 2 Sistemas de separación y captura de CO₂¹³.

Los sistemas de precombustión se emplean comúnmente en plantas de gas natural donde la captura de CO₂ se produce a altas presiones parciales, este proceso consiste en convertir un combustible rico en metano en uno de hidrógeno; esto ha dado lugar a Ciclos Combinados de Gasificación (IGCC, por sus siglas en inglés *Integrated Gasification Combined Cycle*) que involucran tres etapas. Inicialmente, un combustible (gas natural en este caso) reacciona a alta presión y temperatura para formar gas de síntesis (syngas, por su abreviatura en inglés) que contiene H₂ y CO (Ecuación 1.1). La segunda etapa involucra la conversión de CO utilizando un reactor para la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGSR, por sus siglas en inglés *water-gas shift reaction*) (Ecuación 1.2), en el que el CO₂ y el hidrógeno se deben separar antes de la combustión.



La ventaja más significativa de la captura de precombustión es que las altas concentraciones de los componentes y las presiones elevadas reducen el costo energético de captura del proceso en un 10-16 %, que es aproximadamente la mitad para la captura de CO₂ en

postcombustión⁸. Aunque los pasos iniciales de conversión del combustible son más complicados y costosos que en los sistemas de postcombustión, las altas concentraciones de CO₂ producidas por el reactor de desplazamiento y las altas presiones que se encuentran a menudo en estas aplicaciones son más favorables para la separación de CO₂. Otra ventaja es que la tecnología de precombustión genera un combustible rico en hidrógeno, que se puede utilizar como materia prima química (vector energético), en una celda de combustible para la generación de energía^{8,10,13}.

A diferencia de los sistemas de postcombustión y precombustión, la oxicomustión tiene lugar en un flujo recirculante rico en CO₂ en el que el nitrógeno se remueve completamente del proceso de combustión a través de una etapa preliminar de separación de aire. Los combustibles adecuados para este sistema son carbón, gas natural, hidrocarburos, de ligeros a medios o syngas (que podrían derivarse del carbón). El sistema es provisto de oxígeno (O₂) para la combustión, el combustible se quema en una mezcla rica en O₂ y de gases de combustión reciclados, principalmente CO₂ y vapor de agua, que puede ser separado y limpiado durante el proceso de compresión¹⁰. El producto de la combustión es un flujo concentrado de CO₂ (concentración viable para la captura del 80-98%), el cual circula nuevamente dentro del sistema. El agua producida se elimina de los gases de combustión por condensación^{8,10,11,13}.

1.2.2 Captura y separación de CO₂

Se han desarrollado diversos materiales que se emplean para la captura de CO₂, por ejemplo, los disolventes a base de aminas son de los materiales más usados. Los procesos de absorción que involucran la captura de CO₂ por medios líquidos están ampliamente establecidos. Los medios líquidos suelen ser soluciones acuosas de aminas (por ejemplo, monoetanol amina) u otros fluidos con carácter básico, como el amoníaco refrigerado, que absorben químicamente los gases ácidos. Los líquidos iónicos también son empleados como disolventes para la captura de CO₂ ya que son altamente selectivos al CO₂, este tipo de adsorbentes físicos implican procesos de fisisorción^{8,10,15}.

Una variedad de adsorbentes físicos sólidos han sido considerados para la captura de CO₂ incluyendo materiales microporosos y mesoporosos (sorbentes a base de carbono tales como

carbón activado y tamices moleculares de carbono, zeolitas, y materiales mesoporosos modificados químicamente), óxidos metálicos, y compuestos similares a la hidrotalcita, entre otros materiales¹⁰. Estos diversos materiales presentan diferentes propiedades de capacidad de captura de CO₂ a diferentes intervalos de temperatura. Por ejemplo, las zeolitas, carbonos activados y materiales orgánicos capturan en un limitado intervalo de temperaturas, entre 200 y 400 K, sin embargo, presentan buena capacidad de captura. Las hidrotalcitas capturan CO₂ en un amplio intervalo de temperaturas que va de 500 a 800 K, pero presentan una limitada capacidad de captura. Los óxidos metálicos, (como CaO y MgO), son materiales de captura prometedores dado sus altas capacidades de adsorción a temperaturas superiores a 573 K, el funcionamiento de este tipo de materiales puede ser definido por un ciclo de carbonatación-calcinación.

Además, las cerámicas alcalinas han atraído la atención por su alta captura de CO₂ comparable con la que presenta el óxido de calcio, en un amplio intervalo de temperatura (473-1073 K). Los cerámicos alcalinos son óxidos binarios metálicos que contienen al menos un elemento alcalino. En los últimos 15 años se han investigado diversos materiales como posibles captadores de CO₂, entre los que destacan diversos cerámicos de litio y sodio como son: zirconatos (Li₂ZrO₃ y Na₂ZrO₃), aluminatos (α y β -Li₅AlO₄), cupratos (Li₂CuO₂), ferritas (LiFeO₂), titanatos (Li₄TiO₄ y Na₂TiO₃) y silicatos (Li₄SiO₄, Li₈SiO₆, Li₂SiO₃ y Na₂SiO₃)^{11,12,24,16-23}.

Un concepto de captura y separación relativamente novedoso es el uso de membranas selectivas para separar ciertos componentes de un flujo de gas, que puede ser CO₂ de un gas de combustión (sistema de postcombustión), CO₂ de gas natural y CO₂ de hidrógeno (sistemas de precombustión) y oxígeno del nitrógeno (sistema de oxicombustión)^{15,25}. En el proceso de separación de CO₂ utilizando membranas, la energía requerida por unidad de masa de CO₂ capturado es menor (0.5-6 MJ/kg de CO₂) en comparación con otras tecnologías existentes¹⁵. Debido a la baja eficiencia de eliminación y la baja pureza de CO₂ el proceso se vuelve ineficaz. Además, su factibilidad disminuye cuando la concentración de CO₂ en el flujo de alimentación está por debajo del 20 %^{15,25}. Dado que, usualmente la membrana no puede lograr un alto grado de separación, no se puede optimizar para un gran volumen de separación de gases debido a que son necesarias múltiples etapas y/o reciclaje de los

flujos^{25,26}. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevas membranas para mejorar la eficiencia de estos procesos.

En resumen, todos los materiales existentes tienen sus propias ventajas y limitaciones; y existe una gran necesidad de mejorar la tecnología existente para maximizar el rendimiento y reducir el costo y la energía necesarios para la separación y captura de CO₂.

1.3 Membranas

Las membranas son barreras semipermeables que permiten el transporte selectivo de especies, es decir, actúan como filtros para separar uno o más gases de una mezcla de alimentación y generar un flujo permeado rico en un gas^{15,25}. En la Figura 1.3, se puede observar la representación esquemática de una membrana, el lado de alimentación de la membrana es la sección por la cual se introduce el gas molecular que se desea permear y con mayor concentración de masa, el lado de permeado de la membrana es la región a través de la cual fluye el gas molecular permeado selectivamente. También existe una porción del gas de alimentación que no es permeado al que se le denomina gas retenido.

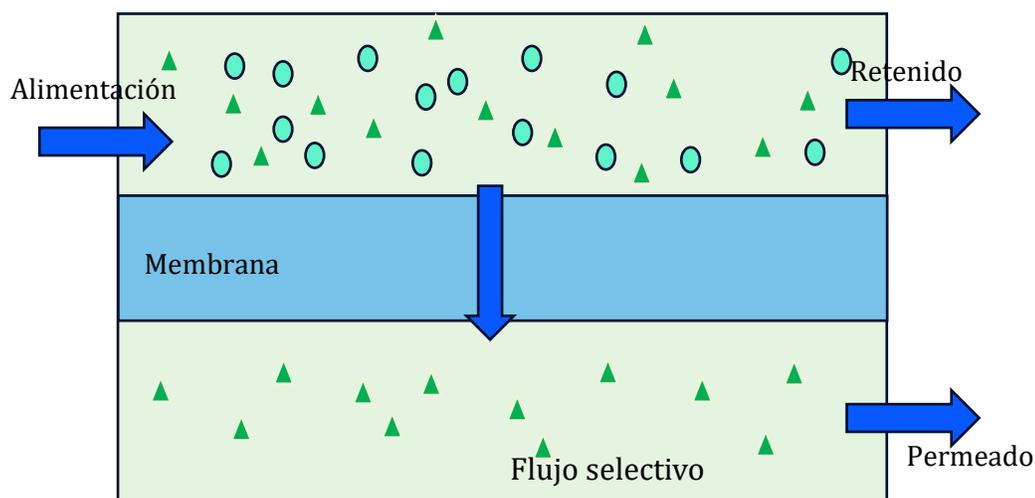


Figura 1. 3 Representación esquemática de la separación de gases a través de una membrana.

Generalmente, se emplea un gas de arrastre en el lado de permeado para reducir la presión parcial del gas permeado, de esta manera la diferencia de presiones parciales ayuda como fuerza motriz en el proceso de permeación.

Las membranas son de diferentes tipos de materiales; y pueden clasificarse de acuerdo a su composición, las cuales pueden ser: orgánicas (polímeros) o inorgánicas (carbono, zeolitas, cerámicas o metálicas) y pueden ser porosas o no porosas^{9,27,28}.

1.3.1 Principios generales de la separación de gases en membranas

La permeabilidad de una membrana está en función de las propiedades físicas y químicas que esta posee, como son: la naturaleza de las especies permeantes (tamaño, forma y polaridad) y la interacción entre las especies de membrana y permeantes²⁹, éstas determinan las características de difusión de un gas a través de la membrana y la interacción entre ellas se refiere a la solubilidad del gas en la membrana.

En la ecuación 1.3 se describe la permeabilidad (P_1), que está dada por el producto del coeficiente de solubilidad (parámetro termodinámico, S_1), y el coeficiente de difusión (parámetro cinético, D_1):

$$P_1 = S_1 D_1 \quad \text{Ecuación 1.3}$$

La permeabilidad denota la velocidad a la que un gas atraviesa una membrana. El coeficiente de solubilidad es una medida de la cantidad de gas absorbido por la membrana cuando se equilibra la presión a una temperatura dada. El coeficiente de difusión indica qué tan rápido se transporta un gas a través de la membrana en ausencia de sorción obstructiva.

También, es común expresar la permeabilidad, (Ecuación 1.4, P_1 [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]) de la siguiente manera:

$$P_1 = \frac{LQ}{S(P_h - P_l)} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

en donde P_h y P_l , son las presiones parciales del gas alimentado y permeado respectivamente (presión alta y baja respectivamente), Q [mol/s] es la velocidad del flujo de permeación, S es el área de permeación [m^2] y L [m] es el espesor de la membrana. En esta ecuación se

considera el espesor de la membrana y la diferencia de presiones parciales entre ambos lados de la membrana.

Sin tomar en cuenta el espesor de la membrana, se define la permeación o permeancia, que puede escribirse como la densidad de flujo (J) entre la presión atmosférica local (P) (~88 kPa) (Ecuación 1.5, P [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$]), como:

$$P = \frac{Q}{S(P_h - P_l)} = \frac{P_1}{L} = \frac{J}{P} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Con lo anterior se describe el flujo de permeación o densidad de flujo (Ecuación 1.6, J [$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$]), como se muestra a continuación:

$$J = \frac{Q}{S} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Si la densidad de flujo (J) depende linealmente de la caída de presión, se emplea la permeabilidad para indicar las propiedades de permeado del material. De lo contrario, se utiliza la permeación como medida de las propiedades de la membrana.

Las membranas utilizadas en las separaciones deben poseer tanto alta selectividad como alta permeación. La selectividad hacia moléculas específicas de gas o líquido está sujeta a la capacidad de las moléculas para difundirse a través de la membrana. La selectividad o factor de separación ideal (permeación de gas puro), α , es simplemente la relación de dos gases, 1 y 2, que se separan:

$$\alpha_{1,2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad \text{Ecuación 1.7}$$

1.3.2 Membranas poliméricas

Existen dos tipos de membranas poliméricas: vítreas y elásticas, las cuales son utilizadas comercialmente para la separación de gases. Las membranas vítreas son rígidas y parecidas al vidrio; estas funcionan por debajo de la temperatura de transición vítrea. Por otro lado, las membranas elásticas son flexibles y suaves; y operan por encima de la temperatura de transición vítrea.

En general, las membranas poliméricas exhiben un comportamiento de permeabilidad/selectividad inversa; en otras palabras, la selectividad a diferentes gases aumenta a medida que la permeabilidad del gas disminuye a través de ella^{27,29}. En el caso de los polímeros elásticos muestran una alta permeabilidad, pero una baja selectividad, mientras que los polímeros vítreos muestran una baja permeabilidad, pero una alta selectividad. Las membranas poliméricas vítreas dominan la separación industrial debido a su alta selectividad de gases junto con buenas propiedades mecánicas²⁹.

El transporte de gas se ve afectado por varias propiedades del polímero, como son: la morfología, el contenido de volumen libre, la orientación, la reticulación, la polaridad del polímero, los defectos, el procesamiento térmico, la temperatura de transición vítrea, la masa molar promedio, la distribución de pesos moleculares, composición, grado de cristalización, entre otras. La presencia de dominios cristalinos en un polímero agrega un factor de tortuosidad a la difusión de gas y, por lo tanto, hace que el transporte de gas sea más complicado²⁹. Sin embargo, la desventaja de este tipo de membranas es que la alta presión de CO₂ las plastifica y disminuye su capacidad de separación de CO₂. Para contrarrestar esto, se han utilizado membranas inorgánicas que son capaces de separar el CO₂ del CH₄ debido a una mayor estabilidad térmica, química y mecánica comparada con otro tipo de membranas, a altas presiones de CO₂²⁷.

1.3.3 Membranas inorgánicas

Las membranas inorgánicas se pueden clasificar en dos categorías según su estructura: porosas y densas (no porosas)^{29,30}. Las membranas densas, es decir, que utilizan materiales no porosos se utilizan generalmente en la separación altamente selectiva de hidrógeno u oxígeno, donde el transporte se realiza a través de capas metálicas delgadas como el paladio y sus aleaciones (también conocidas como membranas metálicas), también se puede realizar con compuestos inorgánicos con oxígeno como son con sistemas de tipo perovskitas, o electrolitos sólidos como la zirconia²⁵. La desventaja de este tipo de membranas inorgánicas densas es la baja permeabilidad a través de ellas, limitando sus aplicaciones previstas. a diferencia de las membranas inorgánicas porosas^{29,30}.

Las membranas inorgánicas porosas consisten en una capa superior delgada porosa que se deposita sobre un soporte poroso de metal o cerámica, proporcionando resistencia mecánica, pero ofrece una resistencia mínima de transferencia de masa. Este tipo de membranas son generalmente más baratas, pero menos selectivas^{25,29}. Algunas membranas porosas que se utilizan principalmente son de alúmina, carbono, vidrio, carburo de silicio, titania o zeolita y están soportadas en diferentes sustratos como son: α -alúmina, γ -alúmina, zirconia, zeolita o acero inoxidable poroso^{25,29}. Éstas se clasifican según su tamaño de poro, estas pueden ser: microporosas (<2 nm), mesoporosa (de 2 nm a 50 nm), macroporosas (>50 nm), simétricas (estructura simétrica y homogénea en toda la membrana); o asimétricas (cambio gradual en la estructura a lo largo de la membrana)²⁹.

La modificación de la superficie mediante la unión covalente de una capa de compuestos seleccionados con grupos funcionales apropiados es una de las formas más convenientes de alterar el rendimiento de la membrana. Estos grupos funcionales tienen una alta afinidad química por el dióxido de carbono y, por lo tanto, las paredes de los poros se saturan, lo que aumenta la permeabilidad. Estos rendimientos de la membrana se aproximan al límite superior de Robeson para la separación de dióxido de carbono, este límite indica la eficiencia en el proceso de separación; y se describe mediante la relación de la selectividad y la permeabilidad; y, por lo tanto, son compatibles con membranas poliméricas²⁵.

1.3.4 Mecanismo de transporte en membranas

Existen cinco principales mecanismos de transporte que describen la separación de gases mediante una membrana²⁵, estos son: difusión por Knudsen, tamizado molecular, separación solución-difusión, difusión superficial y condensación capilar. El tamizado molecular y separación solución-difusión son los mecanismos principales para casi todas las membranas de separación de gases (Figura 1.4)³¹.

Los mecanismos para las membranas porosas son la difusión por Knudsen, difusión superficial, condensación por capilaridad y tamizado molecular (Figura 1.5). La base de estos mecanismos de transporte son la masa molar (difusión de Knudsen), las interacciones de la

superficie (difusión de la superficie y la condensación capilar) y el tamaño de las moléculas que deben separarse (tamizado molecular)^{27,29}. Sin embargo, las membranas inorgánicas densas trabajan solo mediante el mecanismo de solución-difusión y son altamente selectivas³².

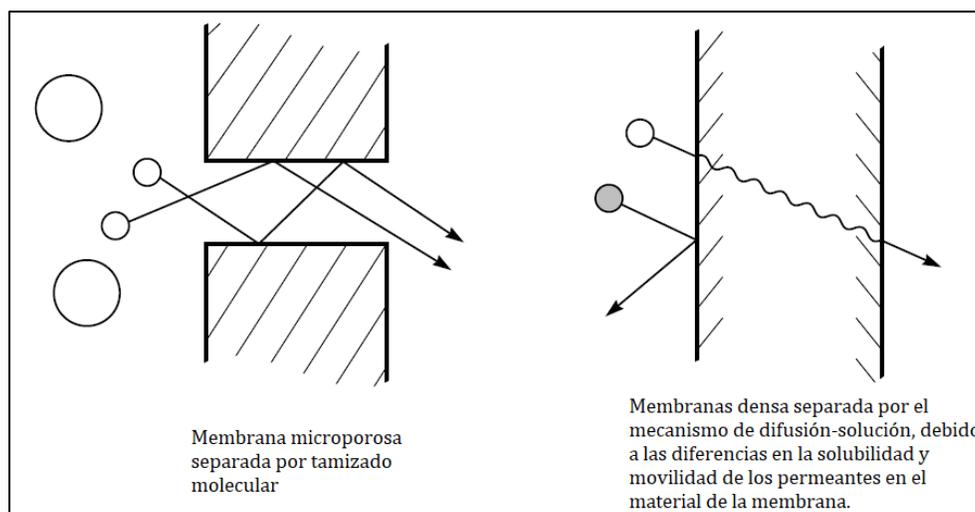


Figura 1. 4 Mecanismo de transporte a través de membranas por el mecanismo de tamizado molecular (izquierda) y por el mecanismo de separación de gases (derecha)³¹.

A continuación, se describirán los cinco mecanismos por el cual ocurre la separación de gases a través de una membrana:

El mecanismo de la difusión de Knudsen ocurre en fase gaseosa a través de los poros de la membrana de diámetro (d) menor que la dimensión de la trayectoria libre media de las moléculas (λ) en la mezcla de gas; es decir, el número Knudsen (λ/d), es mucho mayor que uno. Como resultado, el movimiento de las moléculas dentro de los canales de los poros estrechos se realiza a través de colisiones de las moléculas difundidas con la pared del poro, en vez de colisiones entre las moléculas. Dado que la fuerza motriz para el transporte es la presión parcial de 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 las moléculas de N_2 permean preferentemente a 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^{25,27,29}. Este mecanismo suele ser predominante en las membranas macroporosas y mesoporosas.

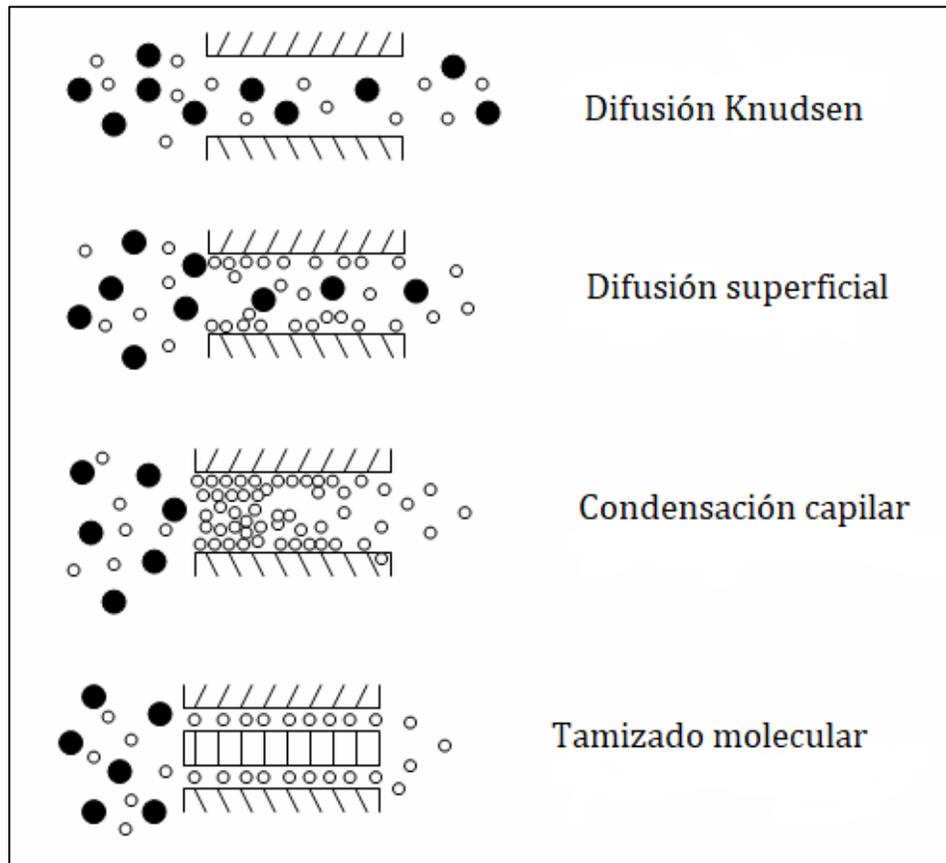


Figura 1. 5 Mecanismo de transporte a través de las membranas porosas²⁹.

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^{27,29}.

La condensación capilar es una forma de flujo superficial donde uno de los gases es un gas 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 zeolita microporosas y tamices moleculares de carbono^{27,29}.

El mecanismo de solución-difusión consiste en la disolución del gas permeado en la membrana y su posterior difusión a través de ésta, debido a un gradiente de concentración. El mecanismo de difusión-solución de las membranas densas se basa en tres pasos: i) la sorción del gas de alimentación hacia la membrana; ii) la difusión molecular del gas dentro de la membrana; y iii) la desorción del gas de la membrana a la región de permeado. Los gases permeados son separados debido a las diferencias de la solubilidad y velocidades a las cuales los materiales se difunden en la membrana³¹.

Los mecanismos de transporte descritos pueden ocurrir individualmente o acoplados con otros 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.

1.3.5 Membranas densas cerámico-carbonato

Las membranas densas bifásicas representan una nueva dirección para el desarrollo de membranas inorgánicas para la separación de CO₂ a alta temperatura. Este nuevo material está compuesto por un óxido cerámico conductor de iones de oxígeno y/o electrónico, el cual actúa como soporte; y una fase de carbonato fundido que funciona como un electrolito conductor iónico^{33,34}.

El primer material cerámico conductor iónico usado para la fabricación de una membrana bifásica densa con propiedades de permeación de CO₂ fue la perovskita La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (LSCF)³⁵, en el cual utilizaron una mezcla de carbonatos de Li, Na y K para la infiltración directa del cerámico, en este material se varió el espesor de la membrana y se determinó que la membrana más delgada es la que presenta mayor permeación de CO₂. Los resultados demostraron que este tipo de material es una alternativa de electrolito sólido y es capaz de actuar como una membrana de separación de CO₂ a alta temperatura.

Desde entonces, se han desarrollado diversas membranas densas bifásicas en las que se varió la composición del soporte cerámico^{6,36-40}. En algunas otras se modificó la microestructura^{36,41-43}. Además, se han utilizado diferentes composiciones de la mezcla eutéctica de carbonatos^{6,44} y se han utilizado diferentes mezclas de gases de alimentación^{45,46}. Recientemente se modificó la forma de la membrana en forma tubular^{47,48}.

Por ejemplo, se han desarrollado algunos electrolitos sólidos como la zirconia estabilizada con itria al 8% (YSZ) con un espesor de membrana de 10 μm, la cual presentó buenas propiedades de permeación, pero inestabilidad química ya que reacciona con la fase de carbonato después de las pruebas de permeación. Se probó la composición de ceria dopada con gadolinio al 10% (GDC)^{6,36}, la cual supera los valores de permeación de la YSZ y presenta gran estabilidad química. La membrana Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_{3-δ} (BYS) fue modificada utilizando un soporte de γ-alúmina³⁷, lo cual permite que el espesor de la fase BYS sea micrométrico. La fase de Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (CSO) presenta una alta permeación de CO₂³⁸ a 700 °C, siendo una de las composiciones más eficientes. Se ha evaluado la perovskita de La_{0.85}Ce_{0.1}Ga_{0.3}Fe_{0.65}Al_{0.05}O_{3-δ} (LCGFA) a tiempos largos de análisis (275 horas), obteniendo como resultado gran estabilidad de los valores de permeación de CO₂³⁹. Finalmente, el

composito con combinación de estructuras fluorita/perovskita $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3}$ (SDC-SSAF) fue evaluado para la separación de CO_2 ⁴⁰, siendo este material el que presenta los mejores valores de permeación de CO_2 . Los detalles de las diversas membranas mencionadas se encuentran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Comparación de membranas densas cerámico-carbonato en la separación de CO_2 .

Cerámico	Estructura	Espesor (mm)	Permeación ($\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Perovskita	3.0	2.01×10^{-8}	900	35
		1.5	3.73×10^{-8}		
		0.75	4.63×10^{-8}		
		0.375	4.77×10^{-8}		
YSZ 8%	Fluorita	0.2-0.4	2.0×10^{-8}	750	6
GDC10%	Fluorita	0.2-0.4	3.0×10^{-8}	850	6
YSZ 8%	Fluorita	0.01	7.7×10^{-8}	650	36
$\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Fluorita	0.05	1.1×10^{-8}	650	37
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	Fluorita	1.2	1.35×10^{-7}	700	38
$\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	Perovskita	0.75	0.6×10^{-8}	900	39
$\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3}$	Fluorita-Perovskita	1.3	1.5×10^{-7}	900	40

De manera general podemos concluir que las membranas bifásicas densas (cerámico-carbonatos) son una excelente alternativa para la separación de gases a temperaturas elevadas, ya que exhiben excelentes propiedades de estabilidad térmica superiores a las que presentan otro tipo de materiales como los metales y polímeros. Además, el proceso de transporte de las especies ionizadas o disociadas a través de la estructura cristalina de los materiales con que están fabricadas mejoran las propiedades de selectividad con respecto a otro tipo de membranas. Sin embargo, aún existen algunas limitantes para su uso a gran escala

en procesos de separación de gases a altas temperaturas. Dichas limitantes se relacionan, principalmente, con ciertos aspectos de estabilidad térmica y química después de largos periodos de pruebas, así como flujos de permeación relativamente bajos.

Para mejorar la estabilidad de la membrana bifásica cerámico-carbonato, el material que sirve como soporte cerámico debe optimizarse. Este material debe satisfacer una serie de condiciones: el material debe ser un conductor de iones de oxígeno, ya que se requiere oxígeno para la formación de iones de carbonato; debe tener una estabilidad química a tiempos largos de análisis a altas temperaturas en presencia de dióxido de carbono y gases reductores como el hidrógeno, además de tener compatibilidad con la fase de carbonatos; y también debe exhibir una alta resistencia mecánica y un tamaño de poro apropiado en un esfuerzo por controlar la cantidad de la fase de carbonato fundido.

1.3.6 Mecanismo de separación

Las membranas densas cerámico-carbonato siguen un mecanismo de separación propuesto inicialmente para una membrana densa metal-carbonato propuesto por Chung y colaboradores⁴⁹, posteriormente es retomado por Anderson y Lin³⁵.

Este mecanismo propone que el CO₂ proveniente del flujo de alimentación reacciona con los iones oxígeno (O²⁻) pertenecientes a la red cristalina de la fase cerámica para formar iones carbonato (CO₃²⁻), (Ecuación 1.8), los cuales son transportados a través de una fase de carbonatos fundidos desde la región de alimentación hasta la región de permeado de la membrana, que da lugar a una reacción de superficie reversible cuando el ion carbonato libera un anión de oxígeno hacia la fase cerámica que es transportado a través de vacancias^{34,35} (Figura 1.6).



La permeación de dióxido de carbono es impulsada por un gradiente de presión parcial en los lados opuestos de la membrana ($P'_{CO_2} > P''_{CO_2}$), que funciona como la fuerza motriz para la difusión de las especies durante el proceso de separación^{34,50}.

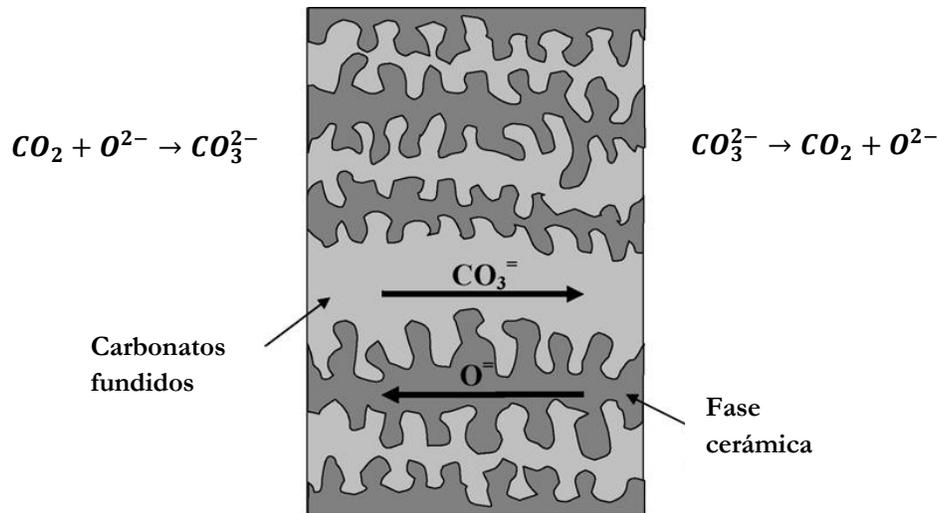


Figura 1.6 Representación esquemática del mecanismo de separación de la membrana³⁵. Donde la zona oscura es la fase cerámica y la zona clara es la fase de carbonato.

En la Figura 1.7, se representa el mecanismo de separación de las membranas densas, donde es posible observar que el mecanismo de transporte simultáneo de vacancias de oxígeno (V_o) e iones carbonato CO_3^{2-} , estos últimos son transportados a través de los carbonatos fundidos, debido a un gradiente de concentración de CO_2 y las vacancias aniónicas se mueven en el cerámico conductor hacia el lado de permeación.

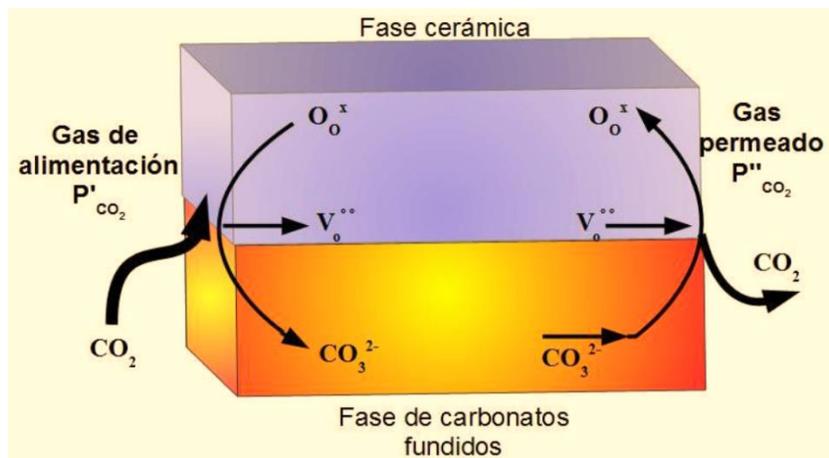


Figura 1.7 Representación esquemática del mecanismo de separación de la membrana a través de las vacancias generadas⁵¹.

En la superficie de la membrana del lado de permeación, los iones carbonato CO_3^{2-} interaccionarán con las vacancias para formar nuevamente CO_2 e iones oxígeno (Ecuación 1.9), el CO_2 se propaga hacia la región de permeado y los iones oxígeno ocupan las vacancias del cerámico para difundirse nuevamente hacia la superficie del lado de alimentación de la membrana^{34,35,50}.



1.4 Óxidos de cerio dopados

En los últimos años, se han desarrollado diversas investigaciones de las propiedades eléctricas de los óxidos de estructura tipo fluorita. Se sabe que la mayoría de ellos son buenos conductores iónicos a temperaturas elevadas, la conductividad eléctrica se desarrolla a través del movimiento de iones de oxígeno a través de vacancias⁵². En ese sentido, la ceria dopada con tierras raras es un importante conductor iónico, que tiene una conductividad iónica relativamente alta y se puede usar como material electrolítico en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia⁵³.

Se ha demostrado que las propiedades eléctricas de la ceria dopada depende del tipo y cantidad de dopante, algunos de estos dopantes que han sido estudiados son: Ca, Sc, Sr, Gd, Sm, Y, La, Nd y Pr⁵⁴⁻⁵⁶; en el caso de la ceria dopada con cationes de tierras raras ocasiona vacancias de oxígeno, por esta razón hay un aumento de la conductividad del óxido de cerio. Entre los diversos dopantes, los cationes que han exhibido altos valores de conductividad son: Gd, Y y Sm.

Por otro lado, existe un radio óptimo del dopante para la conducción iónica. Con la desviación de este valor óptimo, la conductividad de la ceria dopada disminuye dramáticamente. Este fenómeno se le atribuye a la asociación de vacante de oxígeno dopante que depende del radio del dopante⁵³.

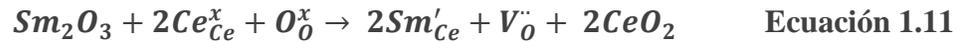
Trabajos anteriores han demostrado que el codopaje mejora las propiedades de conductividad iónica^{54,55}, esto puede atribuirse al aumento de la entropía configuracional que, en consecuencia, mejora la conductividad. Además, es bien sabido que las interacciones entre

los cationes dopantes y las vacantes de oxígeno dan como resultado un máximo de conductividad, típicamente alrededor del 10% de la concentración de dopantes.

Los dopantes y codopantes ayudan a generar vacancias que facilitan la movilidad de los iones oxígeno. El Y^{3+} sustituye al Ce^{4+} produciendo una deficiencia de carga de 1- en la red cristalina, y para balancear la carga del sistema se genera una vacancia de oxígeno con carga 2+, por cada 2 sustituciones de itrio. La producción de dichos defectos se puede observar en la ecuación 1.10 utilizando la notación de Kröger-Vink.



Las vacancias se generan de la misma manera cuando se utiliza Sm^{3+} como dopante (Ecuación 1.11).



1.5 Justificación del proyecto

Debido al inminente cambio climático y la crisis energética de este siglo, la comunidad científica ha desarrollado diversas tecnologías para la reducción de las emisiones de CO_2 ; como son la captura, almacenamiento, utilización y separación; siendo para este último las membranas la opción más viable, en donde destacan los recientes resultados prometedores de las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato.

En ese sentido, en este proyecto se propone una membrana densa bifásica de óxido de cerio dopado con itrio y samario, ya que su composición y estructura similares a otras membranas ya evaluadas pueden favorecer los procesos de permeación de CO_2 . Además, se han estudiado diversas cerias dopadas y han sido probadas como electrolitos sólidos^{52,57-63}, los resultados muestran que las cerias dopadas con diversos cationes exhiben en la mayoría de los casos alta conductividad iónica, lo cual es una propiedad sumamente importante en este tipo de membranas, ya que como se explicó en el mecanismo de separación, la conductividad de iones oxígeno es una variable importante en la permeación de CO_2 , de tal manera que se

espera que este tipo de dopaje favorezca las propiedades de permeación selectiva en la membrana.

Una posible aplicación de este tipo de membranas consiste en su uso en sectores industriales tales como la producción de cementos, de acero y de fertilizantes. En particular, en la industria cementera, donde los efluentes de dióxido carbono alcanzan temperaturas entre los 900 y 1000°C, mismos que representan el 8% del total de emisiones globales reportadas anualmente⁶⁴.

1.6 Hipótesis

Las membranas densas bifásicas compuestas de cerio dopado con itrio y samario y la mezcla de carbonatos de Li, Na y K, serán capaces de separar el CO₂ de manera selectiva a altas temperaturas. La composición de la fase cerámica favorecerá la permeación de CO₂ debido a las propiedades de conductividad iónica que presenta.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Desarrollar membranas densas bifásicas para la separación selectiva de CO₂ a altas temperaturas, entre 700 y 900 °C.

1.7.2 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar los polvos cerámicos de óxido de cerio dopado con itrio y samario con diferente relación estequiométrica utilizando el método “Complejos de EDTA-citrato”.
- Determinar las condiciones óptimas de fabricación y sinterización de los soportes cerámicos.
- Realizar la caracterización microestructural de los diferentes soportes, utilizando diferentes técnicas como son:
 - Difracción de rayos-X

- Microscopía electrónica de barrido
- Método de Arquímedes con N₂ líquido
- Permeación de Helio
- Fabricar y caracterizar las membranas densas por medio de infiltración directa con una mezcla de carbonatos fundidos.
- Evaluar la estabilidad química y térmica de las membranas densas bifásicas.
- Realizar las pruebas de permeación de CO₂ a altas temperaturas utilizando una mezcla de gases de alimentación.
- Estudiar el efecto del dopado y codopado en las membranas
- Caracterización de las membranas densas después de las pruebas de permeación de CO₂.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis de materiales cerámicos

Entre los diversos métodos de síntesis que existen en el estado sólido destaca el método Pechini, ya que permite obtener la síntesis de óxidos metálicos complejos con estequiometrías controlables; utilizando tiempos de calcinación menores y temperaturas intermedias⁶⁵⁻⁶⁷. Además, permite obtener la síntesis de óxidos metálicos complejos con estequiometrías controlables^{65,66,68}; utilizando tiempos de calcinación menores y temperaturas intermedias.

El origen del método se remonta a la patente Pechini de 1967⁶⁹, donde se reportó un método para la fabricación de películas delgadas capacitadoras usando ácidos orgánicos multifuncionales. Estos ácidos son capaces de quelar iones metálicos en complejos estables y un diol que actúa como un solvente durante el paso de la formación del complejo que, posteriormente, participa en la reacción de poliesterificación para formar una red polimérica tridimensional que permite la incorporación de una mezcla de complejos metálicos a escala atómica.

La ventaja de este método es que no requiere de la formación de complejos de hidroxilos de los metales involucrados. Los agentes quelantes tienden a formar complejos estables de diversos metales en intervalos amplios de pH, lo que permite una síntesis relativamente fácil de óxidos de considerable complejidad⁷⁰.

El método “complejos de EDTA-Citrato”^{70,71} es una reacción modificada tipo Pechini, en la cual los iones metálicos son quelados para formar complejos metálicos. Posteriormente, los quelatos experimentan una poliesterificación y durante el calentamiento se forma una red polimérica que tiene iones metálicos uniformemente distribuidos, dando como resultado polvos cerámicos nanométricos con una composición homogénea de los átomos.

2.1.1. Síntesis de óxido de cerio dopado con itrio y samario.

Se realizó la síntesis de seis compuestos de óxido de cerio dopado con itrio y samario con diferente relación estequiométrica utilizando el método de “Complejos de EDTA-citrato”⁷⁰. El método de síntesis consistió en preparar una disolución acuosa de los nitratos metálicos correspondientes y ácido cítrico, se utilizaron como reactivos: nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, Sigma-Aldrich), nitrato de samario ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Sigma-Aldrich), nitrato de itrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.8%, Sigma-Aldrich) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.0%, Sigma-Aldrich), los precursores fueron disueltos en agua destilada a temperatura ambiente. Por otro lado, se preparó una disolución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, 98.5%, Baker A.C.S. Reagent) y se añadió hidróxido de amonio (NH_4OH , 28.0-30.0%, Baker A.C.S. Reagent) para disolver completamente el EDTA.

Posteriormente, la disolución de EDTA se añadió lentamente a la disolución de nitratos y ácido cítrico; y se agregó NH_4OH hasta ajustar el pH a 7. La disolución final se agitó y calentó a 80°C en una parrilla, hasta la evaporación del agua y la formación del gel. Después de la formación del gel, se calentó a 200°C hasta calcinación completa 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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La relación molar de los diversos compuestos sintetizados se muestra en la Tabla 2.1. El procedimiento es igual en cada una de las síntesis, sólo se varían las cantidades estequiométricas de cada dopante y la relación molar entre cationes:ácido cítrico:EDTA es 1:1:1.

Tabla 2.1 Relación estequiométrica de los materiales cerámicos sintetizados.

Fórmula química	%Samario	%Itrio	Etiqueta
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$	0	20	CYO20
$\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$	0	15	CYO15
$\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$	0	10	CYO10
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_2$	5	15	15Y-5S
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.10}\text{Sm}_{0.10}\text{O}_2$	10	10	10Y-10S
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.05}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2$	15	5	5Y-15S

2.2 Caracterización estructural y microestructural de los materiales

2.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X ha sido usada durante más de un siglo en dos áreas principales: para la identificación de “huella digital” de materiales cristalinos y para la determinación de su estructura. Es la principal técnica de caracterización en la química del estado sólido.

La difracción es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales, las nubes electrónicas de los átomos que los componen dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase reforzándose uno a otro aumentando notablemente su intensidad, y emergiendo entonces del cristal un haz intenso llamado haz difractado. Las direcciones privilegiadas en las que se producen haces difractados en un cristal pueden conocerse aplicando la Ley de Bragg, que permite conocer en cuales direcciones un cristal difractará rayos X.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo que se forma entre el haz difractado y el haz incidente, λ es la longitud de onda de los rayos x y d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos difractantes⁶⁵.

Una técnica de difracción comúnmente emplea una muestra pulverizada que consiste en muchas partículas orientadas al azar que son expuestas a rayos X monocromáticos. Cada grano de polvo es un cristal, y teniendo un número grande de ellos con orientaciones arbitrarias asegura que algunas partículas son orientadas correctamente tal que cada familia de planos cristalográficos se difractará⁶⁵.

La identificación de una muestra desconocida requiere la obtención de un patrón de difracción obtenido mediante un difractómetro, el cual es un aparato usado para determinar

los ángulos a los cuales ocurre la difracción en la muestra pulverizada. Mediante una computadora se traza automáticamente la intensidad de haz difractado en función de 2θ , este es el ángulo de difracción y se mide experimentalmente⁷².

Uno de los principales usos de difracción de rayos X es la determinación de la estructura cristalina. El tamaño de la celda unidad y la geometría se pueden determinar a partir de las posiciones angulares de los picos de difracción, mientras que la disposición de los átomos dentro de la celda unidad está asociada con las intensidades relativas de estos picos.

Para identificar los cerámicos sintetizados se realizó difracción de rayos X por el método de polvos. Se utilizó un difractómetro SIEMENS D5000 con una fuente de rayos X de cobalto ($k\alpha = 1.7903 \text{ \AA}$) operando a 34 kV y 30 mA. Las muestras fueron medidas en un intervalo 2θ de 15° a 80° con un tamaño de paso de 0.02° . Las fases fueron identificadas con el software Match3, utilizando la base de datos del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica se ha convertido en una herramienta muy importante para la determinación microestructural y de la morfología, principalmente⁷³. Esta técnica usa un haz de electrones, las longitudes de onda corta permiten la resolución mucho más alta que con un microscopio estándar óptico. Hay varios tipos de microscopio de electrones que permiten resoluciones de imágenes diferentes⁶⁷.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) usa electrones difractados desde la superficie de la muestra para formar la imagen. La sonda produce alta intensidad en el haz de electrones, este haz se produce acelerando los electrones a través de un potencial de 5 a 50 keV, después enfoca la superficie para escanear la muestra y esta es medida continuamente con los movimientos de microscopio. En una muestra no conductora, la superficie es cubierta con oro o grafito para prevenir el desarrollo de carga superficial⁷³. MEB puede ser usado para obtener una imagen con una amplificación muy grande a partir de $1 \mu\text{m}$ (100 \AA) a $100 \mu\text{m}$, permitiendo el estudio de morfología y tamaño de grano, textura superficial y defectos⁶⁵.

La microestructura de los cerámicos fue analizada por medio MEB, se utilizó un microscopio JEOL JMS-7600f de emisión de campo, utilizando electrones secundarios y electrodispersados; y una diferencia de potencial de 10 kV. Para el análisis, las muestras se depositaron en una cinta de carbono y fueron recubiertas con de oro.

2.3 Fabricación de los soportes cerámicos

Los soportes cerámicos en forma de disco fueron fabricados mezclando 2.8 g de polvo cerámico con una disolución de alcohol polivinílico (Sigma-Aldrich) al 3% m/m (PVA, por sus siglas en inglés: *Polyvinyl alcohol*), como agente aglutinante. Mediante molienda mecánica, en un mortero de Ágata, los polvos cerámicos y la disolución fueron molidos hasta homogeneizar la mezcla.

Posteriormente, la mezcla se colocó en un dado de acero inoxidable de 30 mm de diámetro para prensado (la superficie del dado fue cubierta con aceite vegetal para facilitar la extracción del disco y evitar fracturas superficiales), para el prensado se utilizó una prensa hidráulica uniaxial marca TRUPER para ejercer presiones de 55 y 97 MPa durante 2 minutos. Los soportes cerámicos obtenidos se sintetizaron a 1000 °C y 1100 °C en presencia de aire durante 10 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min en una mufla de alta temperatura marca Brother modelo BR-17M-8.

Tabla 2.2 Condiciones de fabricación de los soportes cerámicos.

Fórmula química	Presión aplicada (MPa)	Temperatura de sinterización (°C)
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$	55	1000
$Ce_{0.85}Y_{0.15}O_2$	55	1000
$Ce_{0.9}Y_{0.1}O_2$	55	1000
$Ce_{0.8}Y_{0.15}Sm_{0.05}O_2$	97	1100
$Ce_{0.8}Y_{0.10}Sm_{0.10}O_2$	55	1100
$Ce_{0.8}Y_{0.05}Sm_{0.15}O_2$	97	1100

El procedimiento de fabricación es el mismo para cada una de las composiciones sintetizadas, la presión y temperatura empleadas dependen de cada composición y es descrita en la Tabla 2.2, las variaciones en la presión y temperatura se explican en el capítulo 3.

2.4 Caracterización microestructural de los soportes cerámicos

Un factor determinante para maximizar la permeación de CO_2 es la microestructura del soporte cerámico⁴¹. Por tal motivo, es importante conocer la porosidad abierta, el tamaño promedio de poro y la tortuosidad de los soportes cerámicos.

La tortuosidad es el cociente de la longitud de los canales porosos (L') y la longitud de la membrana (L) (Ecuación 2.2). En la Figura 2.1, se muestra el fenómeno de la tortuosidad mediante un esquema de la microestructura porosa y la interconectividad de la fase cerámica de un soporte poroso infiltrado con carbonatos. A medida que el trayecto sea recto, el valor de tortuosidad del sistema será cercano a 1, mientras que brechas largas e irregulares por las que los gases se transporten, darán como resultado valores de tortuosidad mayores.

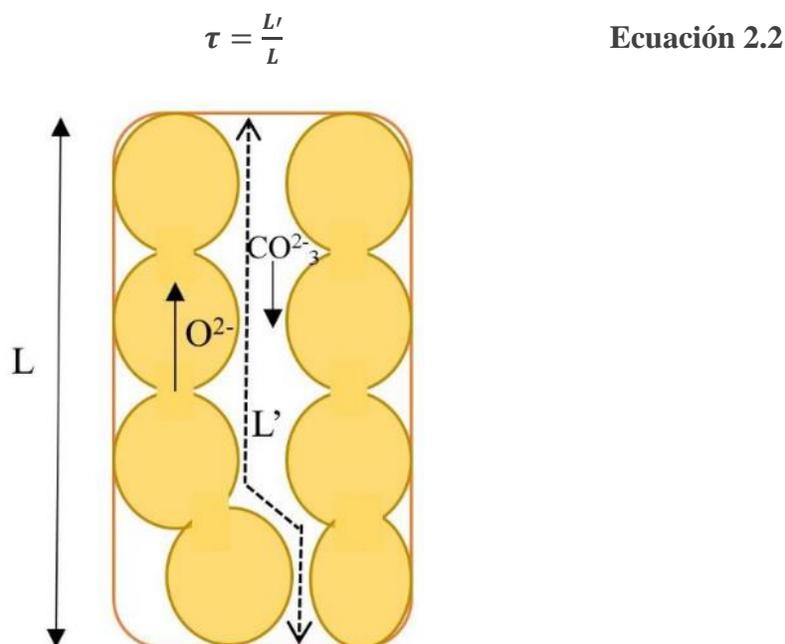


Figura 2.1 Representación esquemática que define la tortuosidad

A continuación, se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los diversos soportes cerámicos fabricados.

2.4.1 Cálculo de la porosidad abierta de los soportes cerámicos

Se han desarrollado diferentes pruebas no destructivas para la determinación de la porosidad en cerámicos como son técnicas por inmersión en líquidos, método de impregnación por agua y una técnica que utiliza nitrógeno líquido como agente de impregnación⁷⁴. En esta última técnica, el volumen de poros abiertos se determina calculando la cantidad de material, en este caso, nitrógeno líquido, absorbido por los poros abiertos y el volumen total de la muestra se determina usando el principio de Arquímedes.

Los poros en un material cerámico pueden estar abiertos o cerrados. Los poros abiertos son aquellos que están conectados a la superficie directa o indirectamente, mientras que los poros cerrados están sellados en la superficie. La mayoría de las técnicas para calcular la porosidad se limitan a medir el volumen de poro abierto o la porosidad aparente de una muestra.

La porosidad abierta, (porosidad aparente), de los soportes cerámicos fabricados fue calculada por el método de Arquímedes con nitrógeno líquido. Empleando un diseño experimental para la medición de masas suspendidas como se muestra en la Figura 2.2.

Las mediciones se repitieron cinco veces por cada soporte. Inicialmente, se midió la masa suspendida del soporte cerámico seco. Posteriormente, se sumergió lentamente el soporte dentro del nitrógeno líquido y después de un periodo estacionario, se midió la masa del soporte sumergido. 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 (W) del soporte al tiempo cero.

Los valores de masa seca, masa sumergida y al tiempo cero de extracción se utilizaron en la ecuación 2.3 para calcular la porosidad de los soportes⁷⁴.

$$\varepsilon = \frac{W-D}{W-S} 100 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

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 sumergida.

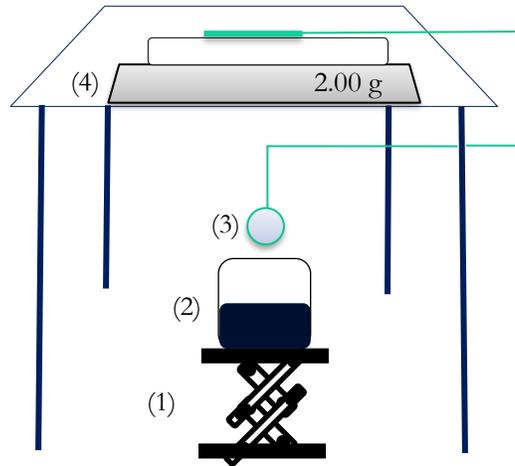


Figura 2.2 Diseño experimental de la determinación de la porosidad. (1) Elevador manual, (2) Dewar con nitrógeno líquido, (3) soporte cerámico y (4) balanza analítica.

2.4.2 Determinación del tamaño promedio de poro y tortuosidad

Para calcular los parámetros asociados a la microestructura del soporte cerámico, se utilizó la técnica de permeación de helio a temperatura ambiente^{41,42}, con la que se determinó el tamaño promedio de poro d_p y el cociente $(\frac{\epsilon}{\tau})_P$ donde (ϵ) es la porosidad y (τ) es la tortuosidad. En este método, un flujo de gas controlado por diferentes presiones de operación es transportado a través de los poros del material cerámico poroso hasta alcanzar el estado estacionario en cada presión de trabajo. Este fenómeno es descrito por la ecuación 2.4, en la cual se considera un flujo viscoso y de tipo Knudsen⁴¹.

$$F = \alpha + \beta P_{avg} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

en donde, F es la permeación de He, P_{avg} es la presión promedio a través de la membrana, donde la intersección (α) y pendiente (β) están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = 1.06 \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_P \frac{r_p}{L\sqrt{RTM_w}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$\beta = 0.125 \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_P \frac{r_p^2}{L\mu RT} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

En donde:

L [m] es el espesor de la membrana

R [J/K mol] es la constante de gases

T [K] es la temperatura

μ [kg/ms] es la viscosidad del gas permeado

M_w es la masa molar del gas permeado

Utilizando las Ecuaciones 2.7 y 2.8 se puede calcular el diámetro promedio de poro $d_p = 2r_p$ y $(\varepsilon/\tau)_p$

$$d_p = 2 \left[8.47 \mu \left(\frac{RT}{M} \right)^{1/2} \right] \frac{\beta}{\alpha} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right)_p = \frac{\alpha^2 LM}{8.988 \beta \mu} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Para graficar las curvas de permeación de He en función de la presión intermembranal promedio, se realizó la prueba de permeación de He a temperatura ambiente en modo estacionario como se muestra en la Figura 2.3.

El sistema cuenta con dos medidores de presión digitales marca OMEGA para determinar la presión de entrada del gas, (helio, grado industrial marca INFRA tipo BT80), y la diferencia de presión entre el lado de alimentación del gas y el lado permeado, una celda de acero inoxidable donde se coloca la membrana y un medidor de burbuja para determinar del flujo del gas.

El procedimiento experimental de la prueba de permeación de helio en modo estacionario consiste en: colocar la membrana dentro de una celda de acero inoxidable diseñada para el sistema; después se ajusta la presión de alimentación del helio y se realizan las pruebas de fuga de gas; posterior a una hora la membrana ha alcanzado el estado estacionario y se toman las lecturas de las presiones del lado de alimentación e intermembranal y del flujo del gas permeado utilizando el medidor de burbuja. Las mediciones se realizan aumentando la presión de alimentación gradualmente y se repite el mismo procedimiento para cada valor de presión inicial.

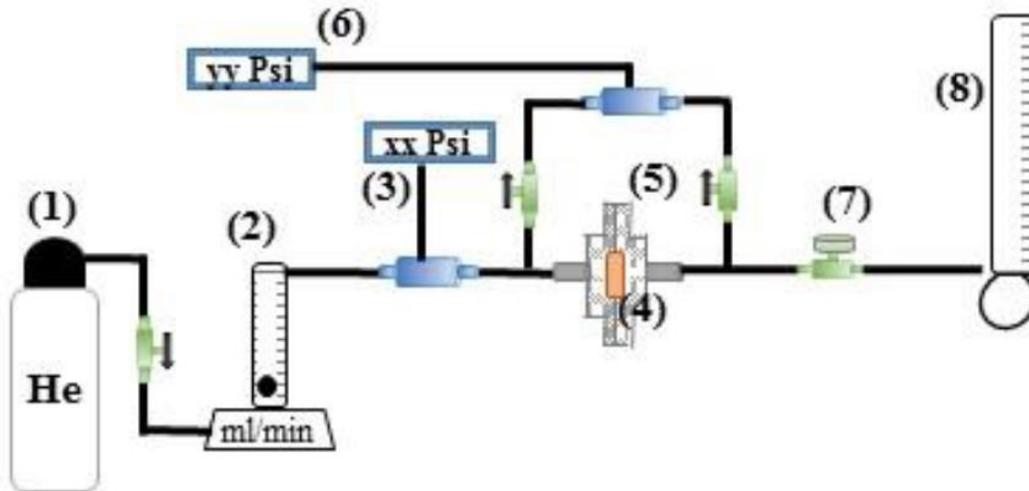


Figura 2.3 Diseño experimental de la prueba de permeación de He a temperatura ambiente en modo estacionario. (1) Cilindro de He, (2) controlador de flujo, (3) medidor de presión en el lado de alimentación, (4) soporte poroso, (5) celda de acero inoxidable, (6) medidor de presión intermembranal, (7) válvula fina y (8) medidor de flujo de salida.

2.5 Fabricación de membranas densas bifásicas cerámico-carbonato

La fabricación de las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato consiste en densificar los soportes cerámicos porosos, previamente sinterizados, a través de la infiltración directa de los soportes con una mezcla de carbonatos fundidos.

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 42.5:32.5:25:0³³, respectivamente. Para el proceso de infiltración, primero 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. 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 20 minutos, se continuó bajando el soporte hasta quedar totalmente sumergido, una vez transcurridos los 20 minutos, el soporte se eleva lentamente para evitar fracturas debido al cambio de temperatura. Una vez que el soporte quedó completamente fuera del horno a temperatura ambiente, se retira cuidadosamente. El exceso de carbonatos en las caras de membrana se eliminó puliendo las superficies con una lija de papel de carburo de silicio con tamaño de grano fino. El esquema del desarrollo experimental se observa en la Figura 2.4.

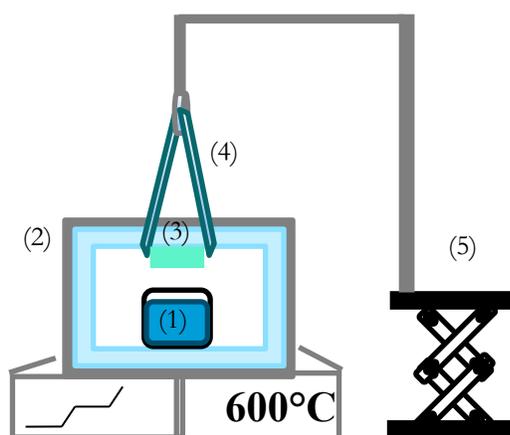


Figura 2.4 Diseño experimental del proceso de infiltración de carbonatos fundidos. (1) Mezcla de carbonatos, (2) horno, (3) soporte cerámico, (4) pinzas, (5) elevador manual.

2.6 Estabilidad térmica y química de las membranas densas bifásicas

Debido a los diferentes procesos que implica la evaluación de permeación de CO₂; la membrana deberá ser estable, es decir no deberá descomponerse ni cambiar su composición química, después de los tratamientos mecánico, térmico y químico.

Las pruebas de estabilidad consistieron en análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en atmósferas saturadas de CO₂ y N₂ para cada una de las composiciones de los soportes cerámicos y de las membranas densas bifásicas.

Para realizar estos análisis se utilizó una termobalanza Q500HR (TA Instruments). Los análisis dinámicos se realizaron calentando de 30 a 900 °C con una rampa de calentamiento

de 5 °C/min utilizando un flujo de 60 mL/min de CO₂ (Praxair, grado 3.0) y N₂ (Praxair, grado 4.8). Los análisis isotérmicos se realizaron a 900°C en una atmósfera de CO₂ saturada durante un tiempo de análisis de 20 horas para las membranas densas bifásicas. Las muestras se calentaron inicialmente hasta llegar a la temperatura correspondiente en un flujo de 60 mL/min de CO₂ (Praxair, grado 3.0). Los productos obtenidos de las pruebas de estabilidad fueron analizados por difracción de rayos X siguiendo la metodología descrita en la sección 2.2.1.

2.7 Evaluación de las propiedades de permeación de CO₂ a altas temperaturas.

Las pruebas de permeación de CO₂ a altas temperaturas se realizaron en el sistema de permeación de gases no comercial desarrollado en el laboratorio⁵¹. En la Figura 2.5, 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 pega 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 fue introducido al sistema desde la sección superior y el gas permeado fue extraído desde la sección inferior del tubo externo. El gas permeado fue dirigido hacia un cromatógrafo de gases modelo GC-2014 (Shimadzu) con una columna Carboxen-1000.

La membrana fue 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 peso⁷⁵, respectivamente.

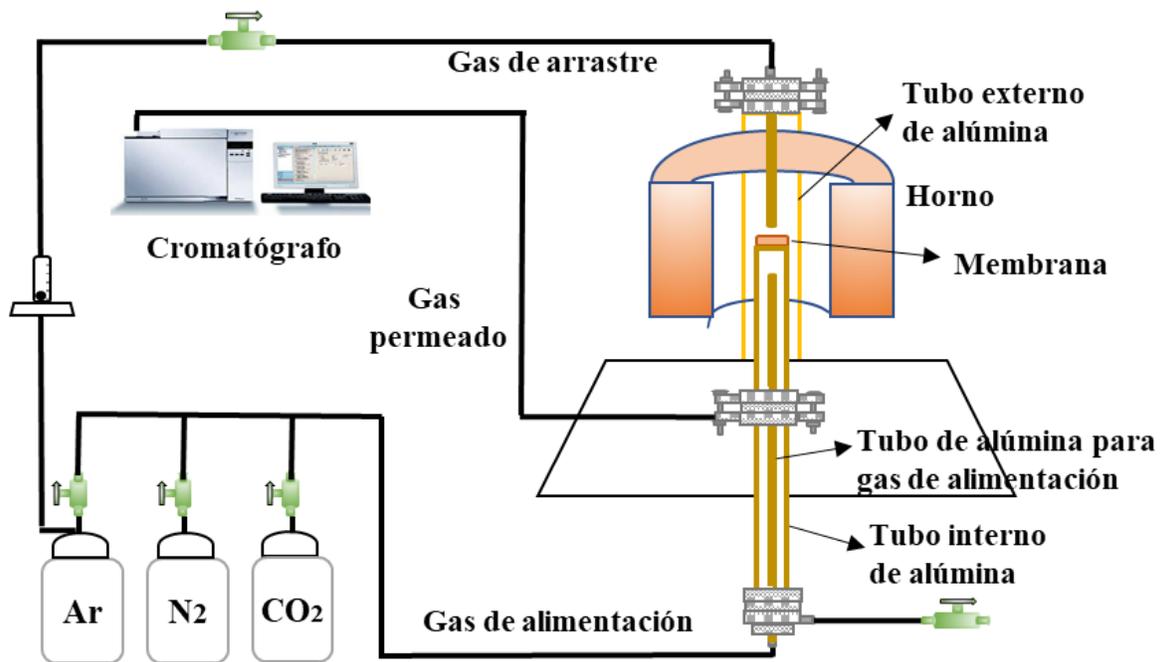


Figura 2.5 Sistema de permeación de gases de altas temperaturas.

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 borde del extremo superior del tubo interno se cubrió con la pasta y encima se colocó la membrana densa, una vez seco el sello se observa que no haya grietas, (de lo contrario se coloca más sello cerámico), se colocó el tubo externo y se cierran las bridas, para iniciar el tratamiento térmico.

El calentamiento se lleva a cabo 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 continúa al 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 CO₂/N₂/Ar (15/15/70 mL/min) y Ar (100 mL/min) como gas de arrastre.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización de los materiales cerámicos

Los materiales cerámicos de óxido de cerio dopado con itrio y samario con diferente relación estequiométrica fueron sintetizados mediante el método de “Complejos de EDTA-citrato”. Se obtuvieron seis compuestos diferentes: $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ (CYO20), $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$ (CYO15), $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ (CYO10), $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_2$ (15Y-5S), $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_2$ (Y10-S10) y $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.05}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2$ (Y5-15S). El proceso de síntesis se detalló en la sección experimental.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante difracción de rayos X y los difractogramas obtenidos para los materiales se muestran en la Figuras 3.1 y 3.2. Las fases fueron identificadas mediante la base JCPDS (Joint Compounds Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés). La distancia interplanar y los parámetros de red fueron calculados mediante la ley de Bragg y se encuentran en la Tabla 3.1.

En la Figura 3.1 se observan los difractogramas de los compuestos dopados con itrio. Las señales de los materiales identificados mediante las fichas 01-080-5532, 01-080-4016 y 01-075-0174, que corresponden a las fases cúbicas de $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ y $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, respectivamente.

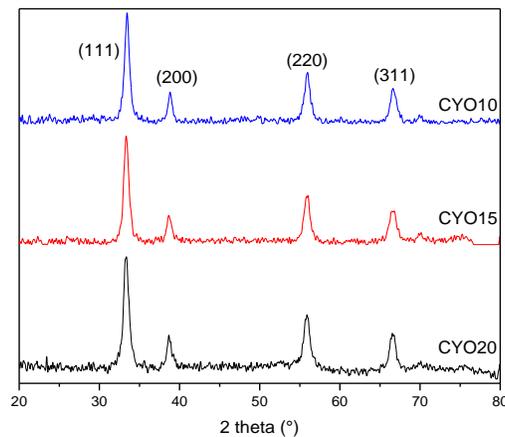


Figura 3. 1 Difractogramas de los materiales cerámicos dopados con itrio sintetizados por el método de “Complejos de EDTA-Citrato”.

Los difractogramas de los materiales codopados se muestran en la Figura 3.2, las señales observadas corresponden a la fase cúbica de CeO_2 identificada mediante la ficha 04-0593. Debido al dopaje en los distintos materiales se observa un corrimiento de las señales con respecto a las señales correspondientes al CeO_2 . Por ejemplo, el material 5Y-15S está desplazado hacia la izquierda, el corrimiento a ángulos más pequeños indica que la celda se expande. Esto ocurre debido a que en esta composición se añade 15% de Sm, el cual posee un radio iónico mayor (1.04 \AA) que el de Ce^{4+} (1.01 \AA)^{76,77}, que al ocupar posiciones atómicas de Ce modifica los parámetros de red debido a que posee un mayor tamaño. Lo mismo ocurre con la composición 10Y-10S, pero el desplazamiento es menor ya que hay una menor cantidad de Sm (10%) presente en este material. En el caso del material 15Y-5S no se observa desplazamiento en las señales, en este caso no hay gran efecto de la cantidad de dopaje ya que es menor el contenido de Sm en esta composición (5%).

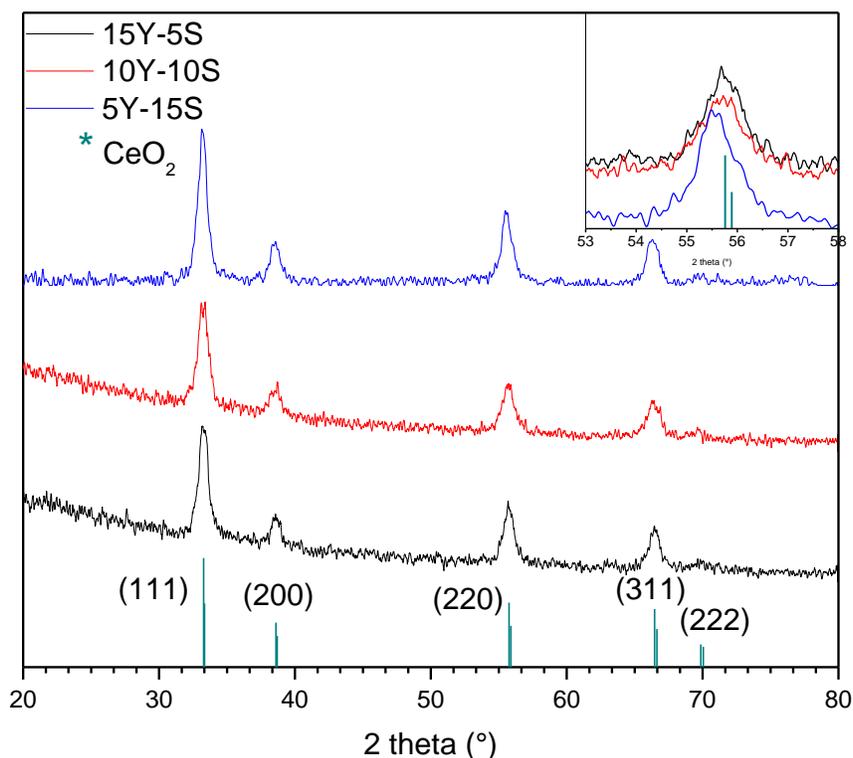


Figura 3.2 Difractogramas de los materiales cerámicos codopados sintetizados por el método de “Complejos de EDTA-Citrato”.

Adicionalmente, no se observa la formación de fases secundarias en ninguno de los difractogramas por lo que este método de síntesis resulta exitoso para la formación de óxidos de cerio dopados.

Tabla 3.1 Información cristalográfica de los materiales cerámicos sintetizados.

Formula química	Estructura cúbica	Ficha de JCPDS	d (Å)	a (Å)
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$	F	01-080-5532	3.1164	5.3977
$Ce_{0.85}Y_{0.15}O_2$	F	01-080-4016	3.1182	5.4009
$Ce_{0.9}Y_{0.1}O_2$	F	01-075-0174	3.1073	5.3820
$Ce_{0.8}Y_{0.15}Sm_{0.05}O_2$	F	04-0593	3.1291	5.4198
$Ce_{0.8}Y_{0.10}Sm_{0.10}O_2$	F	04-0593	3.1127	5.3914
$Ce_{0.8}Y_{0.05}Sm_{0.15}O_2$	F	04-0593	3.1346	5.4293

3.2 Fabricación y caracterización de los soportes cerámicos

Las condiciones de fabricación del soporte determinan las características microestructurales como el valor de porosidad abierta y el ajuste de estos parámetros en el soporte maximiza los valores de permeación de CO_2 en la membrana densa⁴¹.

Las condiciones de fabricación de los soportes cerámicos y los valores de porosidad abierta calculados mediante el método de Arquímedes en nitrógeno líquido se encuentran descritos en la Tabla 3.2. Los valores de presión y temperatura varían de acuerdo a la composición y están determinados por el valor de la porosidad abierta. Es decir, las condiciones de fabricación se establecen de tal manera que el valor de la porosidad abierta se encuentre en un intervalo de 30-40%.

En el caso de los soportes dopados con diferentes cantidades de itrio, las condiciones de temperatura y presión son las mismas habiéndose aplicado una presión de 55 MPa y sinterizados a 1000°C durante 10 horas. Estas condiciones de fabricación dan como resultado

un porcentaje de porosidad abierta en el intervalo deseado, dichos valores son similares entre sí y van del 37.5 al 39.6% de porosidad abierta.

Para los soportes codopados con itrio y samario, la temperatura de sinterización fue de 1100°C durante 10 horas, ya que cuando fueron sinterizados a 1000°C el porcentaje de porosidad abierta era mayor al 40%. El aumento en la temperatura de sinterización permitió obtener valores dentro del intervalo deseado del 30-40% de porosidad abierta.

Las condiciones de presión para las membranas codopadas fueron diferentes debido a cuestiones de geometría y resistencia mecánica. Para los soportes 15Y-5S y 5Y-15S se aplicó una presión de 97 MPa. En el caso del soporte de 10Y-10S, al aplicar una presión de 97 MPa, ésta presentaba una curvatura después del proceso de fabricación, por lo que geoméricamente no era adecuado ya que era propenso a presentar fracturas durante los siguientes experimentos. Al disminuir la presión de fabricación el soporte ya no presentó deformidad, por tanto, se determinó utilizar 55 MPa para este soporte.

Como ya se había mencionado, las condiciones de fabricación influyen en la microestructura, por lo que las variaciones de presión durante el proceso de fabricación de los soportes codopados se reflejan en los valores de porosidad abierta. Por ejemplo, el soporte 10Y-10S al cual se le aplicó menos presión, presenta el mayor porcentaje de porosidad abierta con un valor de 39.5%. Para estos soportes codopados las variaciones en los valores de porosidad abierta son mayores, pero se encuentran dentro del intervalo deseado.

Tabla 3.2 Condiciones de fabricación y porcentaje de porosidad abierta de los soportes cerámicos.

Soporte cerámico	Presión aplicada (MPa)	Temperatura de sinterización (°C)	Porosidad abierta (%)
CYO20	55	1000	38.6
CYO15	55	1000	37.5
CYO10	55	1000	39.6
15Y-5S	97	1100	30.4
10Y-10S	55	1100	39.5
5Y-15S	97	1100	34.2

Una vez fabricados los soportes, se continuó con la caracterización estructural y microestructural. Los soportes fueron analizados por difracción de rayos-X para verificar la estabilidad de la fase cúbica de la ceria dopada. En la Figura 3.3, se muestran los difractogramas de los soportes cerámicos, en donde se puede observar que la fase cerámica es estable al proceso de fabricación ya que no se degrada ni se forman fases secundarias (Fichas en la Tabla 3.1). También se observa que el ancho de los picos disminuye y las señales son más intensas, esto debido a que el tamaño de cristal crece con el proceso de sinterización. Debido al ancho de los picos, solo se puede establecer que el tamaño promedio de cristalita es mayor a 500 Å.

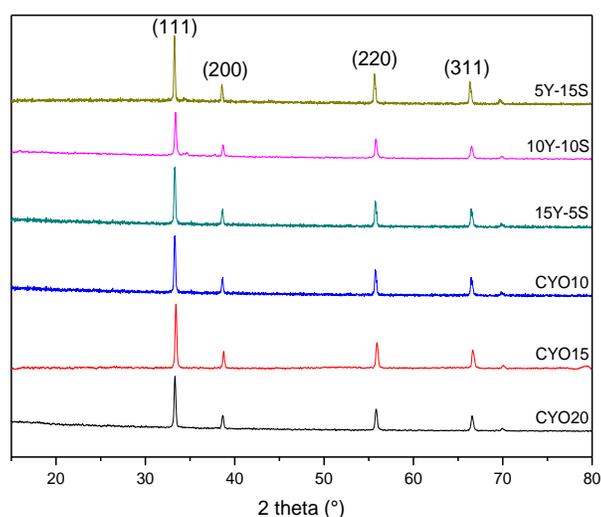


Figura 3. 3 Difractogramas de los soportes cerámicos obtenidos para cada una de las composiciones de estudio.

Posteriormente, los soportes fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar las características microestructurales. Las micrografías de las secciones transversales de los soportes cerámicos se muestran en la Figura 3.4. En todas las micrografías se observan aglomerados de granos poliédricos que dan lugar a la formación de una microestructura porosa. El tamaño de grano es similar en los soportes de óxido de cerio dopado con itrio de aproximadamente 0.1 μm, mientras que en los soportes codopados con itrio y samario el tamaño de grano crece alrededor de 0.2 μm. Esto se asocia a la temperatura de sinterización ya que para los soportes codopados la sinterización se realiza a una temperatura mayor que para los soportes dopados con itrio.

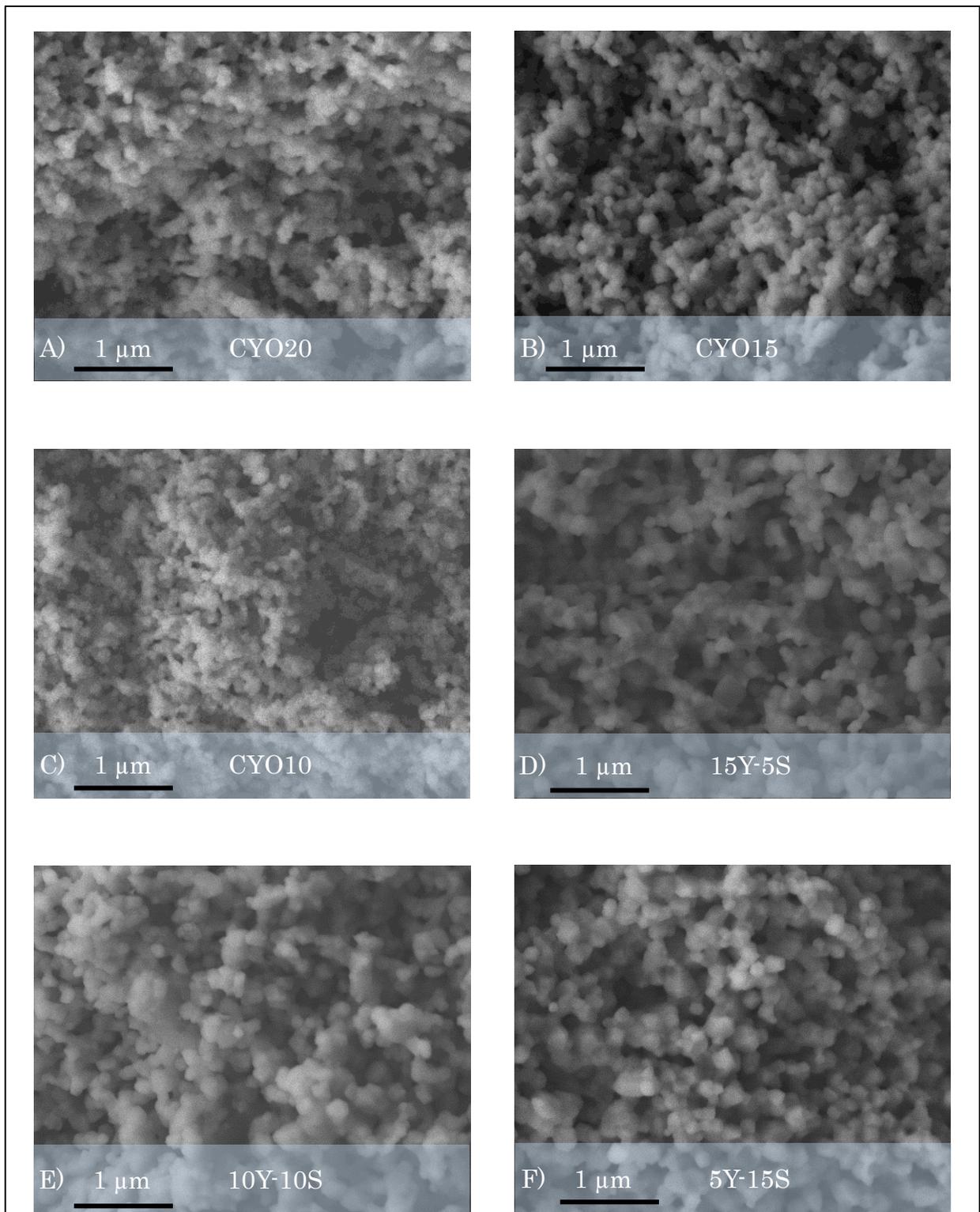


Figura 3.4 Imágenes de MEB obtenidas con electrones secundarios de las secciones transversales de cada uno de los soportes cerámicos.

Adicionalmente, se realizó un análisis semicuantitativo por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés Energy Dispersive Spectrometer), los resultados se muestran en la Tabla 3.3 y 3.4. Es posible observar que algunos valores de porcentaje atómico son similares a los valores teóricos calculados. Sin embargo, en la mayoría de los casos el porcentaje de error es elevado, esto puede deberse a que las especies dopantes constituyen la menor composición estequiométrica y que el muestreo de la técnica representa un análisis semicuantitativo.

Tabla 3.3 Resultados del análisis elemental por EDS de los soportes cerámicos de los átomos de Ce y Sm.

Soporte cerámico	%Atóm. de Ce		% Error	%Atóm. de Sm		% Error
	EDS	Teórico		EDS	Teórico	
CYO20	29.07	26.67	9.00	--	--	--
CYO15	32.92	28.33	16.20	--	--	--
CYO10	31.53	30.00	5.10	--	--	--
15Y-5S	30.52	26.67	14.44	0.00	1.67	100.00
10Y-10S	29.31	26.67	9.90	4.67	3.33	40.24
5Y-15S	25.56	26.67	4.16	4.65	5.00	7.00

-- No se determinó.

Tabla 3.4 Resultados del análisis elemental por EDS de los soportes cerámicos de los átomos de Y y O.

Soporte cerámico	%Atóm. de Y		% Error	%Atóm. de O		% Error
	EDS	Teórico		EDS	Teórico	
CYO20	7.14	6.67	7.05	63.79	66.67	4.32
CYO15	5.29	5.00	5.80	61.79	66.67	7.32
CYO10	3.36	3.33	0.90	65.11	66.67	2.34
15Y-5S	6.01	5.00	20.20	63.48	66.67	4.78
10Y-10S	3.60	3.33	8.11	62.41	66.67	6.39
5Y-15S	1.85	1.67	10.78	67.94	66.67	1.90

En el caso del soporte 15Y-5S el valor de %atómico de Sm es cero, esto se asocia a las limitaciones de la técnica y a la poca cantidad de Sm presente en la muestra, a pesar de esto en la Figura 3.5 se observa la gráfica del EDS y es posible observar la señal correspondiente al Sm. Por tanto, el samario se encuentra presente en el soporte, pero dado que es una cantidad pequeña no fue posible determinarlo de manera cuantitativa.

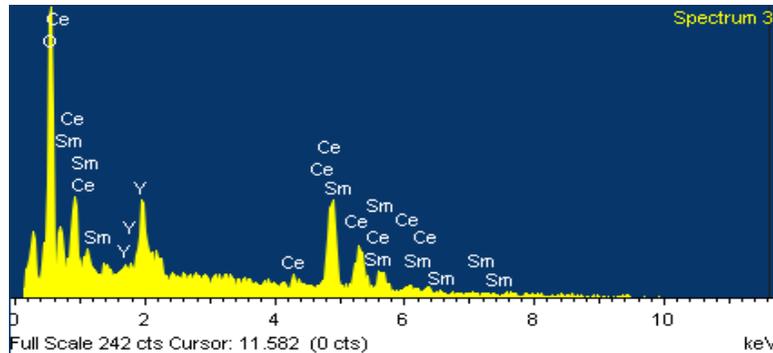


Figura 3.5 Análisis elemental por EDS del soporte 15Y-5S.

Para concluir la caracterización microestructural de los soportes se realizaron pruebas de permeación de He a temperatura ambiente en modo estacionario. Mediante estas pruebas se determinó el tamaño promedio de poro y el cociente de porosidad (ϵ) entre tortuosidad (τ): $((\frac{\epsilon}{\tau})_P)$.

Los puntos experimentales de la presión promedio intermembranal versus la permeación de He de los diferentes soportes (Figura 3.6) se emplearon para realizar la regresión lineal modelada con la Ecuación 2.3. La pendiente (β) y la intersección con el eje de las ordenadas (α) de cada ecuación (Ecuaciones 2.4 y 2.5) de las regresiones lineales se emplearon para calcular $((\frac{\epsilon}{\tau})_P)$ y d_p . Además, se calculó el coeficiente de correlación (R^2) para cuantificar la calidad del modelo lineal. La tortuosidad aparente de los poros (τ_p) se determinó a partir de la porosidad (ϵ) calculada por el método de Arquímedes y el cociente $((\frac{\epsilon}{\tau})_P)$ calculada mediante la permeación de helio (Ecuación 3.1).

$$\tau_p = \frac{\epsilon}{((\frac{\epsilon}{\tau})_P)} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

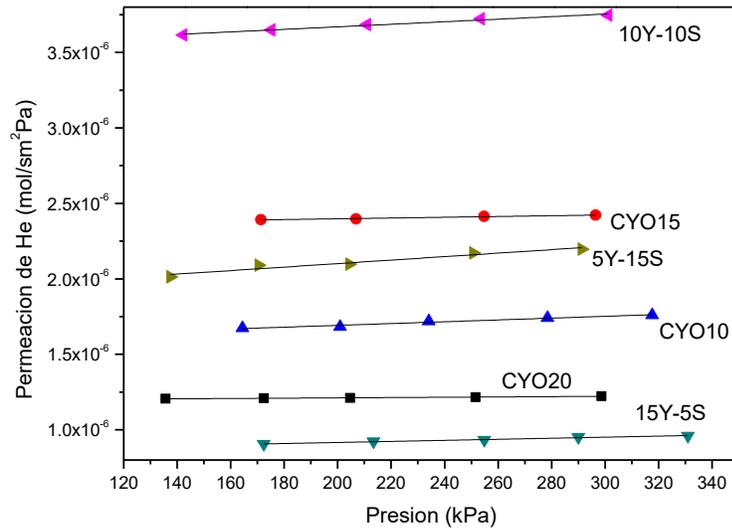


Figura 3.6 Permeación de He a temperatura ambiente en modo estacionario de los soportes cerámicos.

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados de los cálculos realizados, los resultados para los soportes dopados con itrio muestran una relación directamente proporcional entre la permeación de helio y la porosidad.

El valor más pequeño de τ_p corresponde al soporte con mayor porcentaje de porosidad y mayor permeación de helio, lo cual exhibe una buena interconectividad de los poros, facilitando así el transporte del He a través de la membrana. Sin embargo, esto no ocurre con el soporte CYO10 ya que a pesar de tener un valor de τ_p mayor al soporte CYO20 permea una mayor cantidad de helio, esto se asocia a que en el soporte CYO10 el tamaño promedio de poro (d_p) es casi 5 veces más grande (100 nm) que en CYO20 (23 nm); y a pesar de ser un transporte más tortuoso al ser un poro grande podrá transportarse mayor cantidad de gas y por tanto favorecer la permeación.

En el caso de los soportes codopados, la permeación de helio aumenta a mayor porcentaje de porosidad y la tortuosidad disminuye con la permeación de helio. Los parámetros determinados de todos los soportes indican una microestructura porosa altamente interconectada que se refleja en los valores de permeación de helio del orden de 10^{-6}

mol/sm²Pa, a pesar de los distintos valores de tortuosidad. Estas características microestructurales de los soportes son adecuadas para proceder con la fabricación de las membranas densas.

Tabla 3.5 Resultados de la permeación de He de los soportes cerámicos.

Soporte cerámico	R²	Tamaño promedio de poro d_p (nm)	$\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_P$	τ_p	Porosidad abierta (%)	Permeación máxima de Helio (mol/sm²Pa)
CYO20	0.99	23	0.31	1.25	38.6	1.22x10 ⁻⁶
CYO10	0.97	100	0.09	4.23	39.6	1.76 x10 ⁻⁶
CYO15	0.97	28	0.49	0.85	41.9	2.42x10 ⁻⁶
15Y-5S	0.99	108	0.05	6.5	30.4	9.60x10 ⁻⁷
5Y-15S	0.95	162	0.07	4.89	34.2	2.20x10 ⁻⁶
10Y-10S	0.98	63	0.33	1.20	39.5	3.75x10 ⁻⁶

3.2.1 Estabilidad térmica de los soportes cerámicos

Las membranas serán evaluadas a altas temperaturas y bajo flujos de N₂ y CO₂, debido a esto los soportes cerámicos deberán ser estables a la temperatura y a ese tipo de atmósferas. Por lo que se realizaron análisis termogravimétricos para poder estudiar la estabilidad de los soportes. En la Figura 3.7 se observan los análisis dinámicos en flujos de N₂ y CO₂, respectivamente; en donde es posible observar una pérdida de masa menor al 0.5% en ambos casos, lo cual indica que no hay descomposición de la fase cerámica con la temperatura y son estables a ambas atmósferas.

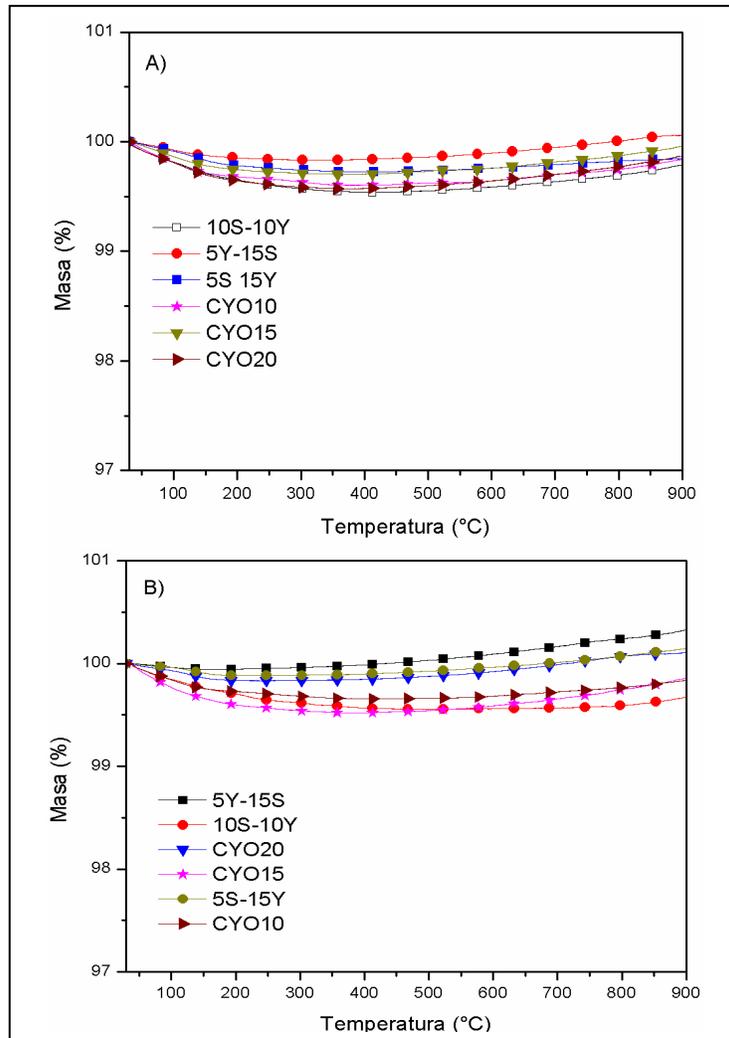


Figura 3.7 Análisis termogravimétricos dinámicos de los soportes cerámicos. A) En un flujo de N₂ y B) en flujo de CO₂.

3.3 Fabricación y caracterización de las membranas densas

La fabricación de las membranas densas consiste en incorporar la fase de carbonatos al soporte cerámico, esto se lleva a cabo mediante la infiltración directa del soporte, el procedimiento experimental se encuentra descrito en el capítulo 2.

Posterior a la infiltración de los soportes, las membranas densas fueron analizadas mediante MEB, en la Figura 3.8 se observan las micrográficas obtenidas de la sección transversal de las membranas. Donde es posible observar que la fracción de volumen de poro de los soportes

cerámicos observada en las micrografías de los soportes cerámicos (Figura 3.4) fue ocupada por la fase de carbonatos. Por lo que ahora la microestructura es densa, esto indica que la infiltración de carbonatos fundidos se realizó con éxito.

En las micrografías correspondientes a las fases CYO20 y CYO15 (Figura 3.8A y B) se observan zonas oscuras altamente densas pertenecientes a los carbonatos infiltrados, las cuales contrastan con zonas brillantes de la fase cerámica. En donde se observa que el tamaño de grano es de $0.1 \mu\text{m}$ y este no cambia con el proceso de infiltración de acuerdo a lo observado en la Figura 3.4.

En la micrografía de la fase CYO15 (Figura 3.8C) se observan cristales en forma de espiga correspondientes a la de fase de carbonatos, que por la ampliación de la micrografía es posible apreciar esta característica morfológica de cristalización de los carbonatos. Además, se observan puntos brillantes correspondientes de la fase cerámica.

En las micrografías correspondientes a las fases 15Y-5S y 10Y-10S (Figura 3.8D y E) se observa la presencia de dos tipos de fases, que corresponden a la fracción de carbonatos y del material cerámico (zonas oscuras y zonas brillantes, respectivamente). Además, se observa que el tamaño de grano es de $0.2 \mu\text{m}$ y éste no cambia con el proceso de infiltración de acuerdo a lo observado en la Figura 3.4.

En la Figura 3.8F se observa la micrografía de la fase 5Y-15S, en donde se observa una microestructura totalmente densa sin poros, de igual manera se observan las zonas oscuras de la fase de carbonatos y puntos brillantes correspondientes a la fase cerámica.

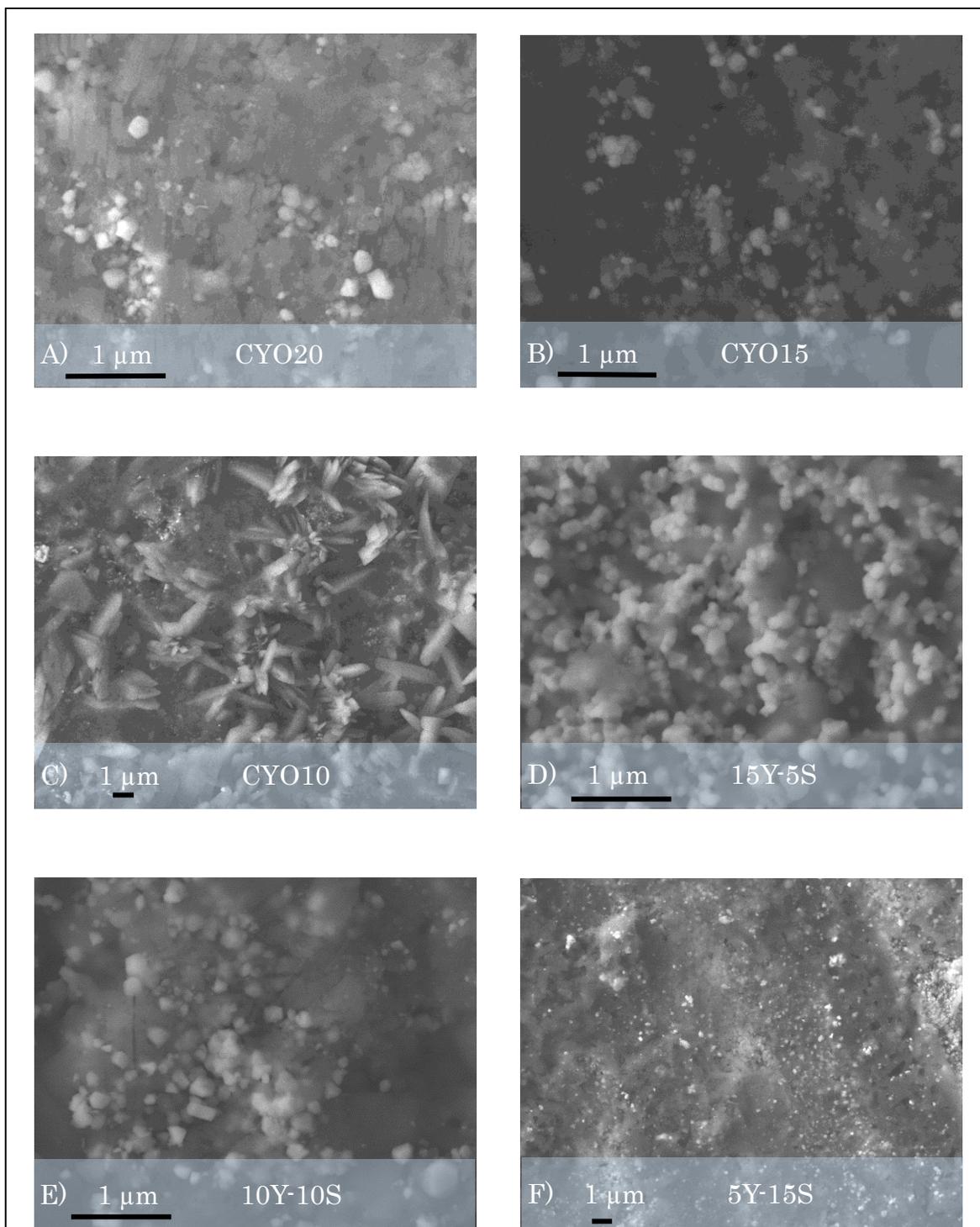


Figura 3.8 Imágenes de MEB obtenidas con electrones secundarios de las secciones transversales de cada una de las membranas preparadas con las distintas composiciones de dopaje y codopaje.

3.3.1 Estabilidad térmica de las membranas densas

Como ya se mencionó anteriormente, la estabilidad térmica y química es de suma importancia para la aplicación de este tipo de membranas, ya se estudió la estabilidad de los soportes, pero al incorporarse la fase de carbonatos al soporte cerámico las fases podrían reaccionar. En la Figura 3.9 se observan los termogramas dinámicos en atmósfera de CO₂ y N₂ obtenidos para las membranas densas.

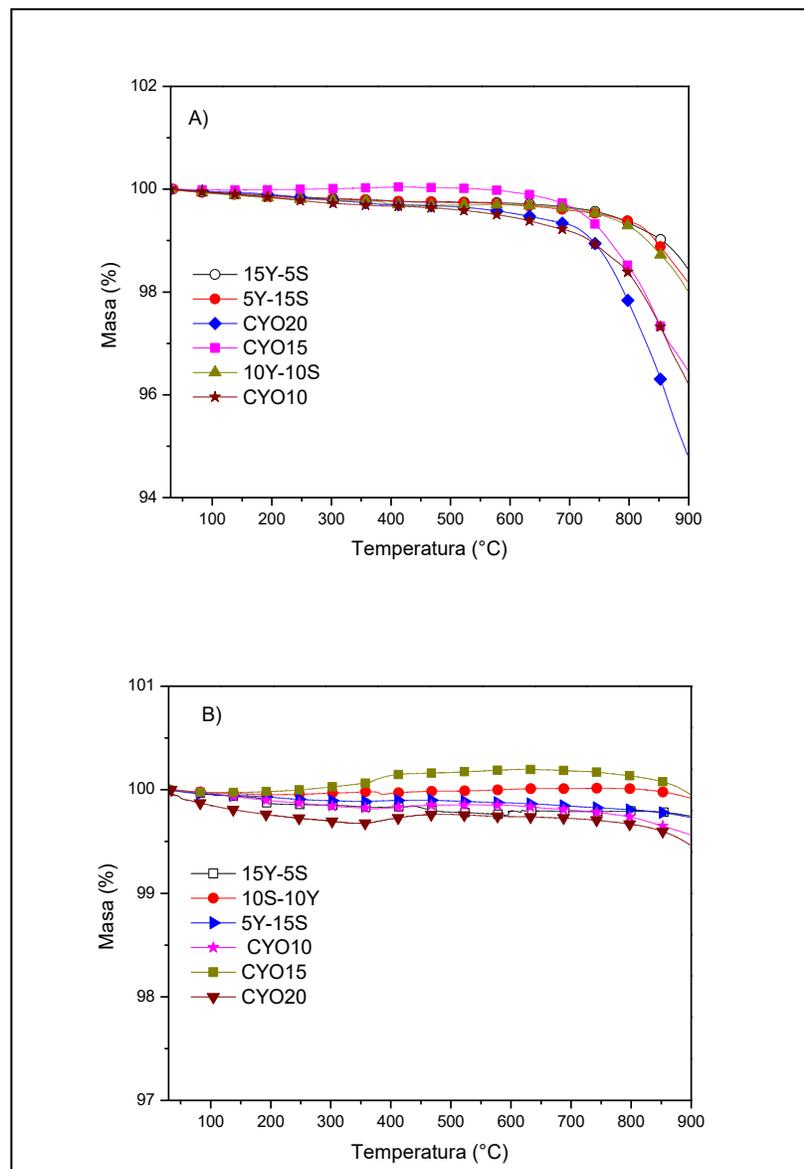


Figura 3.9 Análisis termogravimétricos dinámicos de las membranas densas. A) En un flujo de N₂ y B) en flujo de CO₂.

En la Figura 3.9-A (Atmósfera de N₂) se observa en aproximadamente 550°C el inicio de pérdida de masa asociada a la descomposición de la fase de carbonatos. Este fenómeno se observa en todas las membranas, en el caso de 5Y-15S, 15Y-5S y 10Y-10S la pérdida total de masa es de aproximadamente del 2%, para de CY015 y CYO10 es del 4% y para CYO es del 5%.

El resultado del análisis termogravimétrico en atmósfera de CO₂ (Figura 3.9-B) muestra que no se observan pérdidas significativas de masa con un valor menor al 0.05% en todas las membranas, en esta atmósfera la descomposición de carbonatos es mínima ya que el equilibrio gas-sólido no está favorecido hacia la pérdida de CO₂ debido a que la atmósfera está saturada con este gas impidiendo la descomposición contrario a lo que sucede en N₂ donde la descomposición de la fase de carbonatos es el equilibrio favorecido. Por lo tanto, estos resultados indican que durante las pruebas de permeación de CO₂ la membrana deberá mostrar estabilidad química, ya que no hay degradación de la fase a pesar de la temperatura y es estable a una atmósfera de CO₂.

Debido a que las pruebas de permeación de CO₂ se realizarán durante varias horas, las membranas deben exhibir estabilidad a tiempos largos por lo que se realizaron análisis termogravimétricos isotérmicos en un flujo de CO₂ durante 20 horas. En la Figura 3.10 se presentan los termogramas isotérmicos a 900°C, observándose el mismo comportamiento que con los experimentos dinámicos, es decir con pérdidas poco significativas en la mayoría de las membranas.

Para las membranas CYO20, CYO10, 5Y-15S y 15Y-5S la pérdida de masa es del 0.05%, en el caso de la membrana 10Y-10S la pérdida de masa es del 1%. La mayor pérdida de masa es del 2.5% correspondiente a la membrana CYO15, en este caso la pérdida inicial del 1.5% sucede durante el calentamiento y se atribuye a la pérdida de agua debido a una hidratación superficial y descarbonatación.

La inconsistencia en los valores de pérdida de masa se debe a que algunas muestras presentan mayor hidratación o bien la sección analizada de la membrana no era del todo homogénea y se encontraba más carbonatada que el resto de las membranas. Sin embargo, las pérdidas de masa no son mayores al 2.5%, indicando que este tipo de membranas presenta alta estabilidad en atmósfera de CO₂ a tiempos de análisis largos.

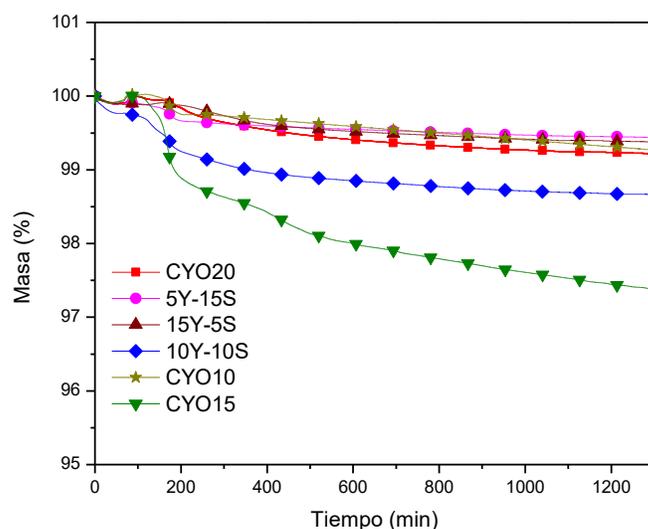


Figura 3.10 Análisis termogravimétricos isotérmicos (900°C) de las membranas densas en flujo de CO₂.

Posterior a los análisis de estabilidad térmica, las membranas fueron analizadas por difracción de rayos X (Figura 3.11). Los difractogramas no muestran fases secundarias, solamente se observa la fase cristalina indexada previamente para el polvo cerámico correspondiente, los detalles de las fichas de la base JCPDS se encuentran descritos en la Tabla 3.1.

La intensidad en los picos de difracción es mayor para los soportes codopados que para los dopados con itrio, es decir el ordenamiento cristalino es mayor en los codopados. Los resultados indican alta estabilidad química y térmica bajo estas condiciones. Por tanto, este tipo de membranas podrán evaluarse para la separación de CO₂ a altas temperaturas.

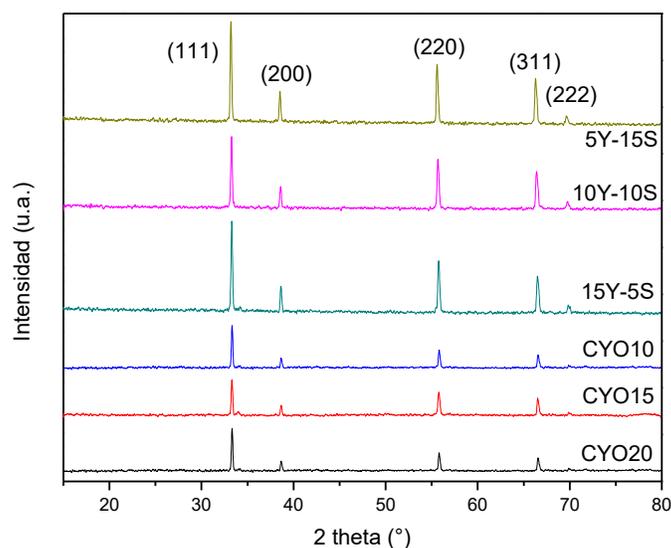


Figura 3.11 Difractogramas de los productos de los análisis termogravimétricos isotérmicos en CO₂.

3.4 Evaluación de la permeación de CO₂

La permeación selectiva de CO₂ en las membranas densas cerámico-carbonato dependen de características microestructurales tales como porosidad abierta, la interconectividad y tortuosidad de poros puesto que con ello se promueve la conductividad de la fase cerámica y de la fase de carbonatos fundidos, siendo esta última de suma importancia para determinar la permeación de CO₂⁴¹.

La ecuación 3.2 describe el flujo de permeación de CO₂ a través de una membrana densa cerámico-carbonato a altas temperaturas. Está basada en las fuerzas motrices provistas por la conducción de iones oxígeno de la fase cerámica y también por la conducción de iones carbonato de la fase de carbonatos fundidos^{34,50}.

$$J_{CO_2} = \frac{kRT}{4F^2L} \ln \left(\frac{P'_{CO_2}}{P''_{CO_2}} \right) \quad \text{Ecuación 3. 2}$$

donde P'_{CO_2} y P''_{CO_2} son las presiones parciales de dióxido de carbono en la región de alimentación y permeación de la membrana, respectivamente, R es la constante de gases [$8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$], T es la temperatura del sistema [k], F es la constante de Faraday (96500 Cmol^{-1}), L es el espesor de la membrana y k es el coeficiente de permeación comúnmente conocido como conductancia total definida; la cual está en función de las propiedades intrínsecas de la membrana, cuyos parámetros cuantitativos son el radio entre la fracción volumen y la tortuosidad de la fase cerámica y de los carbonatos⁴⁶. Este coeficiente está determinado por la relación que hay entre el factor geométrico de los poros (ε/τ) con las conductividades de los carbonatos en la fase de carbonatos y la conductividad de la fase cerámica. En la literatura se han reportado valores de conductividad iónica para ambas fases, para los carbonatos $\sigma_c = 3.52 \text{ Scm}^{-1}$ y para los oxígenos de la fase cerámica (óxido de cerio dopado con samario) $\sigma_i = 0.107 \text{ Scm}^{-1}$ ⁴⁶, aunque en este trabajo no se midió la conductividad estos valores nos proporcionan información sobre el posible comportamiento de estas membranas.

3.4.1 Condiciones de sellado

Para la evaluación de las membranas en el sistema de permeación de CO_2 descrito en el capítulo 2, es necesario el uso de un sello cerámico. Este tipo de sello de alta temperatura para la membrana cerámica densa debe cumplir con los siguientes requerimientos⁷⁵:

- El sello fundido debe tener buena mojabilidad con la membrana y el tubo de alúmina del sistema.
- El material del sello debe tener una viscosidad y rigidez adecuadas en el intervalo de temperatura de los experimentos de permeación para permitir que el sello permanezca en el espacio entre la membrana y el tubo de alúmina.
- El sello deberá ser químicamente inerte a altas temperaturas y no debe reaccionar con la membrana o el tubo de alúmina.
- El coeficiente de expansión térmica del sello debe ser compatible con la membrana y el soporte para evitar un desajuste de la expansión térmica que conduce a una falla de sellado causada por el cambio de temperatura.

- Para experimentos en laboratorio, el sello solidificado no debe unir la membrana fuertemente con el tubo de soporte para que la membrana pueda retirarse del sistema después de su uso sin dañar el tubo de alúmina.

Al cumplirse estos requerimientos se garantiza un excelente sellado en la membrana, para monitorear la efectividad del sello, fracturas en la membrana y selectividad de la membrana se cuantifica la cantidad de N_2 que permea la membrana. En la Figura 3.12 se observa la permeación de CO_2 y N_2 de la membrana codopada 15Y-5S, donde es posible notar que la permeación de dióxido de carbono aumenta con la temperatura, pero la permeación de nitrógeno se mantiene relativamente constante en todo el intervalo de temperatura. 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.

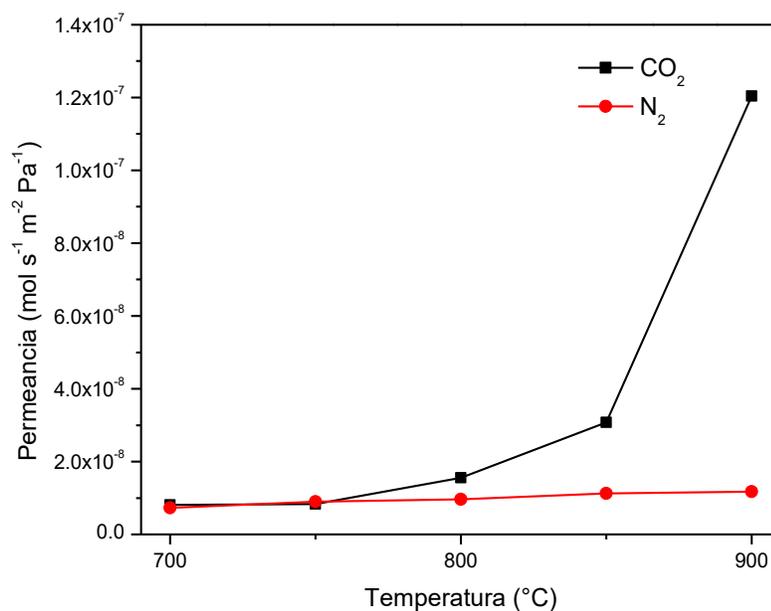


Figura 3.12 Permeación de CO_2 y N_2 en la membrana codopada 15Y-5Sm.

El sello que se utilizó para las membranas consiste en una mezcla del polvo cerámico correspondiente sintetizado, vidrio Pyrex molido y aluminato de sodio con una relación de 50/40/10% en peso, las propiedades térmicas del vidrio Pyrex permiten un punto de fusión

compatible al intervalo de temperatura de trabajo, al añadir el cerámico y el aluminato de sodio ajustan la viscosidad del sello, además al ser materiales compatibles con el tubo de alúmina y la membrana densa evitan que el sello reaccione.

3.4.2. Permeación de CO₂ en las membranas dopadas con itrio.

En la Figura 3.13 se muestra la permeación de CO₂ en función de la temperatura para las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato CYO20, CYO15 y CYO10, con espesores de 1 mm. El sistema fue alimentado por una mezcla de gas compuesta por CO₂/N₂/Ar (15/15/70 mL/min) y Ar (100 mL/min) como gas de arrastre en el lado de permeado. Las membranas fueron evaluadas en un intervalo de temperatura de entre 700 a 900°C. En esta figura se observa que la permeación de CO₂ aumenta en función de temperatura, siendo 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.

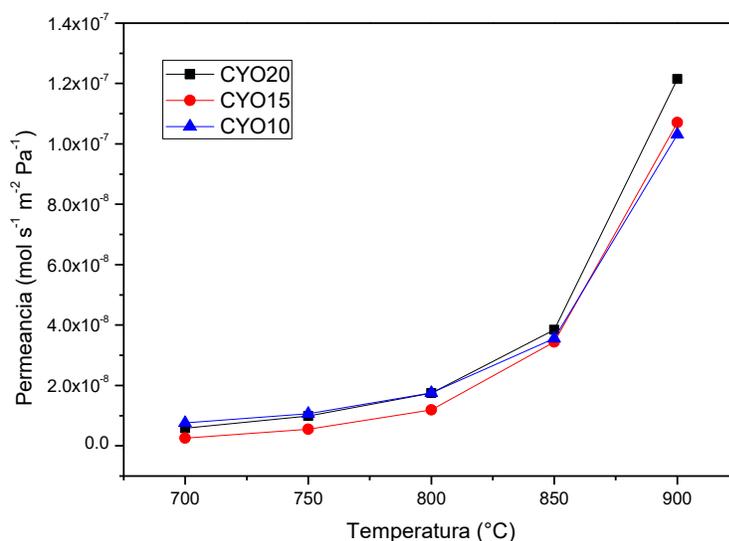


Figura 3.13 Permeación de CO₂ en las membranas densas dopadas con itrio.

Además, es posible observar que hay una relación directamente proporcional entre la permeación de CO₂ y el porcentaje de itrio en la ceria (Figura 3.14), por lo que la membrana

CYO20 presenta el valor de permeación más alto. En un principio esto sugiere que una mayor cantidad de dopante mejora las propiedades de conductividad, pero de acuerdo con algunos reportes previos para la ceria dopada con itrio^{56,78,79}, cuando aumenta la cantidad de dopaje las propiedades de conductividad decaen, siendo el valor del 10% el que presenta los mejores valores de conductividad. Estos estudios previos sirven como referencia del comportamiento que podrían presentar las membranas, pero no son del todo absolutos, debido a que las membranas son sistemas multicomponentes distintos con menor porosidad y en algunos casos menores temperaturas de sinterización. Sin embargo, ofrece valores aproximados de conductividad para elucidar un panorama general de la conductividad en los materiales de la ceria dopada con itrio.

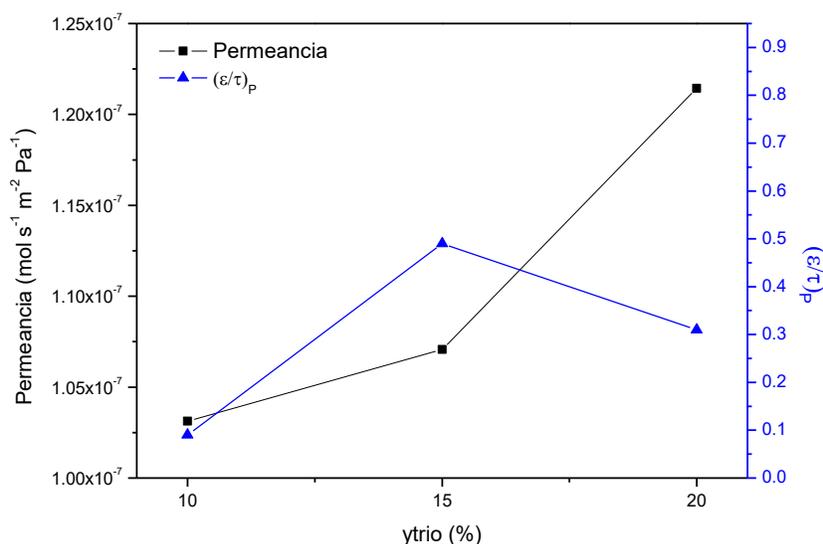


Figura 3.14 Efecto del dopado en la permeación de CO₂ y el factor geométrico $\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_p$.

La permeación de CO₂ no solo depende de la conductividad de la fase cerámica, también depende de la conductividad de la fase de carbonato y factores microestructurales descritos anteriormente en la ecuación 3.2. En la Figura 3.14 se observa la relación entre la cantidad de dopante y el factor geométrico fracción porosidad/tortuosidad $\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_p$. En donde es posible observar que en un principio que el factor $\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)_p$ aumenta con el dopaje, pero luego disminuye

en 1.8 unidades en el valor máximo de dopaje del 20%, esta disminución en el factor geométrico implica un aumento en la tortuosidad (Tabla 3.5) que se traduce en un mecanismo de transporte más tortuoso. A pesar de esto, la permeación de CO₂ no decae, al contrario, aumenta de manera considerable; por lo que en estas membranas el aumento de la concentración del catión dopante en la membrana favorece el mecanismo de transporte. Es decir, la propiedad de conductividad de la fase cerámica es un factor predominante en estos materiales e influyen de manera directa en la permeación de CO₂.

3.4.3 Permeación de CO₂ en las membranas dopadas con itrio y samario.

En la Figura 3.15, se muestra la permeación de CO₂ en función de la temperatura para las membranas densas bifásicas cerámico-carbonato codopadas 15Y-5S, 10Y-10S y 5Y-15S, con espesores de 1 mm. El sistema fue alimentado por una mezcla de gas compuesta por CO₂/N₂/Ar (15/15/70 mL/min) y Ar (100 mL/min) como gas de arrastre. Las membranas fueron evaluadas en un intervalo de temperatura de entre 700 a 900°C. En esta figura, es posible observar nuevamente que el proceso de permeación de CO₂ aumenta con la temperatura de operación, lo cual indica que el mecanismo de separación es un proceso de activación térmica.

Las diferentes membranas tienen valores similares de permeación de CO₂ hasta 850 °C, a 900 °C ocurre un aumento considerable de la permeación de CO₂ y los valores difieren entre las diferentes composiciones. Todas las membranas presentan una tendencia en el aumento en la permeación después de 850 °C y valores máximos a 900 °C. Por ejemplo, la membrana 10Y-10S presenta una permeación máxima de $1.47 \times 10^{-7} \text{ mols}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$, siendo la membrana que permea la mayor cantidad de CO₂. En el caso de las membranas 15Y-5S y 5Y-15S los valores máximos de permeación son 1.17×10^{-7} y $1.13 \times 10^{-7} \text{ mols}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$, respectivamente.

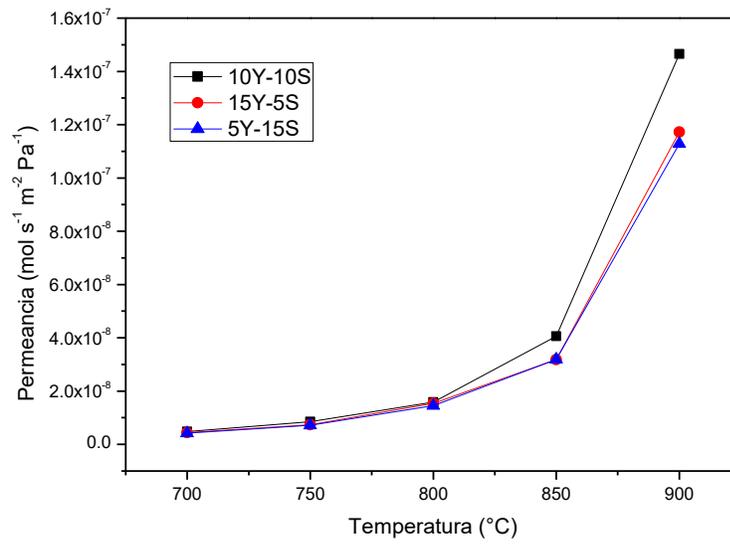


Figura 3.15 Permeación de CO₂ en las membranas densas dopadas con itrio y samario.

El hecho de que los valores de permeación sean semejantes sugiere que no hay una tendencia clara entre la cantidad de dopante y la permeación (Figura 3.16), a diferencia del comportamiento que se observó en las membranas dopadas con itrio. De acuerdo a reportes previos el Sm presenta mejores propiedades de conductividad que el itrio^{53,55,78} y como se ha discutido con anterioridad esta propiedad tiene una influencia directa en la eficiencia de la permeación de CO₂. Por lo que, a pesar de que hay un aumento en la concentración de Sm la permeación no mejoró como se esperaba.

En estudios previos se ha observado que el samario es un excelente dopante para la ceria ya que presenta buenas propiedades de conductividad. Además, al añadir codopantes las propiedades de conductividad mejoran^{54,78,80-83}. El co-dopaje en la ceria lleva a un aumento en las vacancias de oxígeno para mantener significativamente el equilibrio de carga, que es responsable de las propiedades eléctricas mejoradas. Estos estudios mencionan que al dopar la ceria con samario el valor óptimo de dopaje es del 20%. En este trabajo, como es posible observar en la gráfica, no hay una tendencia clara entre el codopaje y la permeación de CO₂,

pero el valor máximo de permeación se presenta en la membrana que esta codopada al 10% con itrio y al 10% con samario.

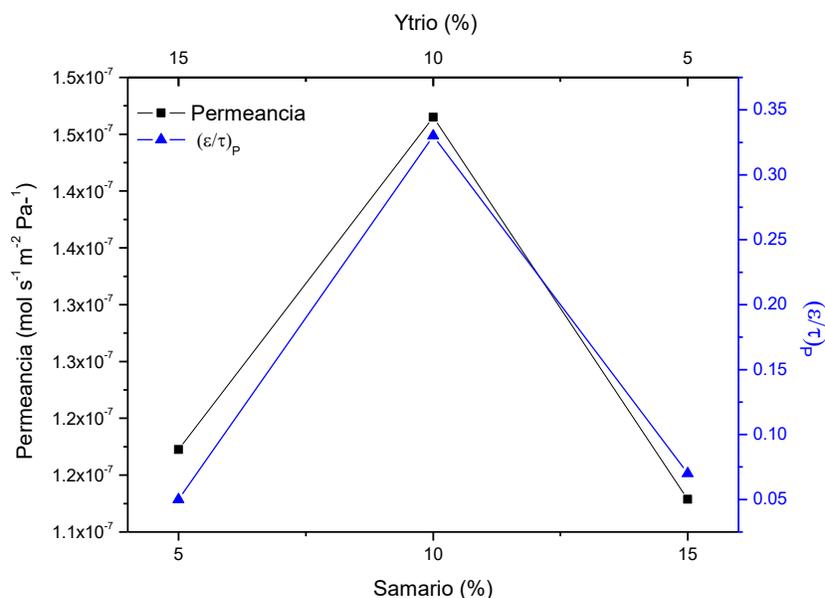


Figura 3.16 Efecto del dopado en la permeación de CO₂ y la porosidad en las membranas codopadas con itrio y samario.

Sin embargo, la conductividad no es el único factor que considerar, la microestructura es crucial para mejorar las propiedades de conductividad. En la Figura 3.16, se muestra la relación entre la permeación de CO₂ y el factor geométrico fracción porosidad/tortuosidad ($(\frac{\epsilon}{\tau})_p$), que finalmente se asocia con los parámetros microestructurales. En donde es posible observar que la membrana 10Y-10S está favorecida microestructuralmente ya que presenta el valor más alto de $(\frac{\epsilon}{\tau})_p$ y el menor valor de tortuosidad (Tabla 3.5) facilitando el transporte de CO₂ a través de la membrana.

En el caso de las membranas codopadas no hay una tendencia entre $(\frac{\epsilon}{\tau})_p$ y el dopaje, pero es importante destacar que la contribución microestructural (Determinada por $(\frac{\epsilon}{\tau})_p$) es un factor de suma importancia. Es decir, aunque teóricamente el samario es un mejor conductor iónico, la membrana con mayor contenido de samario (5Y-15S) no presenta el mejor valor de permeación de CO₂ debido a que los parámetros microestructurales (Tabla 3.5) no favorecen

el mecanismo de permeación de CO₂, contrario a lo que ocurre con la membrana 10Y-10S, que presenta los mejores resultados de permeación a pesar de tener menor contenido de samario.

3.4.4 Caracterización de las membranas densas después de las pruebas de permeación de CO₂

Como ya se ha mencionado en secciones anteriores de este capítulo, la estabilidad de las membranas es un punto crucial en el desarrollo de una posible aplicación, por lo que después de las pruebas de permeación las membranas deben exhibir alta estabilidad química y térmica.

Para ello, las membranas fueron analizadas nuevamente por difracción de rayos-X; de acuerdo al diseño experimental los lados de la membrana son etiquetados como “lado de alimentación” que corresponde al lado de la membrana que está en contacto con la mezcla de gases de alimentación y “lado permeado” que corresponde al lado de la membrana donde el gas ha sido permeado.

En las Figuras 3.17 y 3.18, se muestran los resultados de difracción de rayos-X del lado de alimentación y permeado, respectivamente. En estas figuras se observa que no hay formación de fases secundarias. Es decir, a pesar de la temperatura, la membrana no presentó descomposición y al estar en contacto con la mezcla de gases y el sello cerámico, la membrana no reaccionó, exhibiendo así alta estabilidad en ambos lados de la membrana.

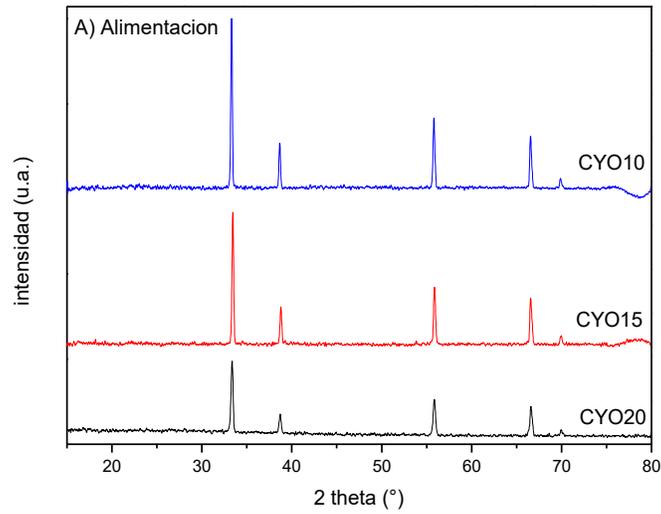


Figura 3. 17 Difractogramas después de la prueba de permeación de CO₂ de las membranas dopadas con itrio del lado de alimentación.

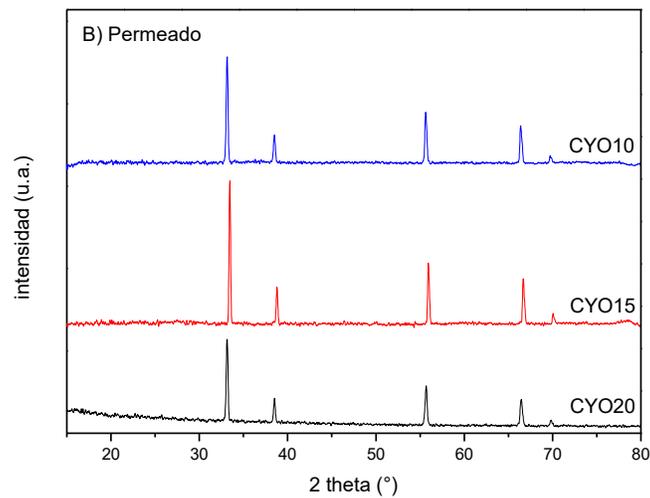


Figura 3. 18 Difractogramas después de la prueba de permeación de CO₂ de las membranas dopadas con itrio del lado permeado.

Para las membranas codopadas, los difractogramas se presentan en las Figuras 3.19 y 3.20, en donde se observa el mismo comportamiento de las membranas anteriores.

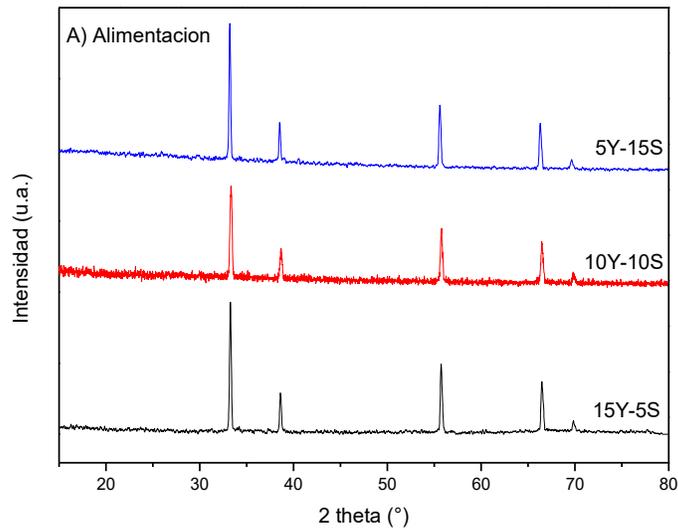


Figura 3.19 Difractogramas después de la prueba de permeación de CO₂ de las membranas codopadas con itrio y samario del lado de alimentación.

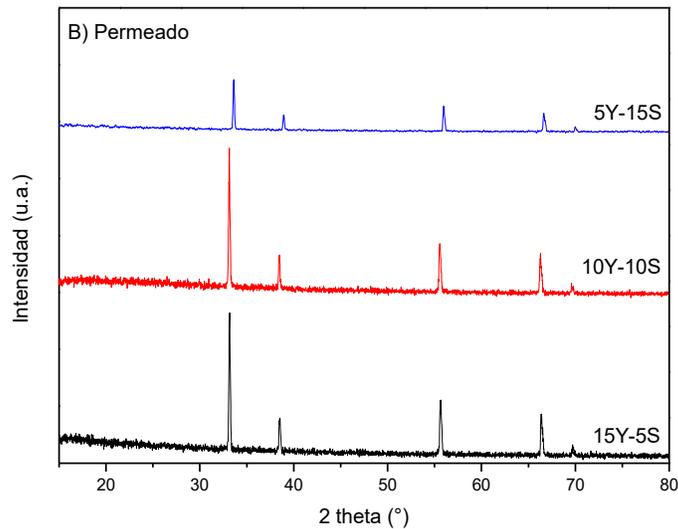


Figura 3.20 Difractogramas después de la prueba de permeación de CO₂ de las membranas codopadas con itrio y samario del lado permeado.

Es decir, ninguna de las membranas presenta fases secundarias, mostrando alta estabilidad al proceso de permeación de CO₂ a altas temperaturas. En el caso de algunas membranas, como la membrana de zirconia estabilizada con ytria³⁶, presenta inestabilidad después del proceso

de permeación ya que reacciona con el sello cerámico y la fase de carbonatos que se refleja en la formación de fases secundarias. Por lo tanto, esta nueva composición de membranas podría ser nueva alternativa debido a la alta estabilidad que presenta.

Finalmente, las membranas densas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido para verificar el estado de la fase de carbonatos en la membrana y la morfología, que debido al proceso térmico al que la membrana fue sometida podría descomponerse.

En la Figura 3.21, se presentan las micrografías obtenidas mediante electrones retrodispersados de la sección transversal de las diferentes membranas densas. En las micrografías realizadas se observa la formación de dos zonas de diferente tonalidad. Las diferencias en el contraste se deben a los diferentes números atómicos promedios (\bar{Z}) de las fases presentes, dando lugar a una diferencia en el coeficiente de electrones retrodispersados (η) descrito en la Ecuación 3.3.

$$\eta = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4}\bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7}\bar{Z}^3 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Las membranas están compuestas por la fase cerámica y la fase de carbonatos, por lo que se realizó el cálculo del número atómico promedio (\bar{Z}) para las distintas fases. Posteriormente, empleando la Ecuación 3.3 se determinaron los respectivos coeficientes de electrones retrodispersados. Los resultados se encuentran en la Tabla 3.6, estos indican que la fase brillante o clara corresponde a las fases cerámicas correspondientes de cada membrana (mayor coeficiente) y la fase oscura a la fase de carbonatos (menor coeficiente).

Tabla 3.6 Resultados de los cálculos de \bar{Z} y η .

Membrana	\bar{Z}	η
CYO20	23.40	0.258
CYO15	23.72	0.261
CY10	24.03	0.263
15Y-5S	23.78	0.261
10Y-10S	24.17	0.264
5Y-15S	24.55	0.268
Li ₂ CO ₃	6.00	0.064
Na ₂ CO ₃	8.67	0.100
K ₂ CO ₃	11.33	0.133

En la micrografía correspondiente a la fase CYO20 (Figura 3.21A), se observa una distribución homogénea en el tamaño del grano de alrededor de 1 μm y algunos de menor tamaño. Por el contrario, en la membrana CYO15 (Figura 3.21B) hay granos de diferentes tamaños, se observan aglomerados poliédricos que van de 3 a 1 μm o menores. En la micrografía de la fase CYO10 (Figura 3.21C), se observa una mayor densificación con respecto a las otras composiciones, la distribución de tamaños es relativamente homogénea de 1 μm y se observan algunos poros sin carbonatos lo que implica una pequeña pérdida de esta fase.

En el caso de las membranas codopadas, para la composición 15Y-5S (Figura 3.21D), se observa una superficie densificada compuesta por granos de diferentes tamaños de 2 μm o menores y la fase de carbonatos no se encuentra distribuida de manera homogénea, sólo se observa una zona concentrada de dicha fase, lo que implica pérdida de carbonatos. En la micrografía de la fase 10Y-10S (Figura 3.21E), se observa una distribución homogénea de la fase de carbonatos y la fase cerámica, con tamaños de grano menores a 1 μm . Para la composición 5Y-15S (Figura 3.21F), se observa un comportamiento similar a la membrana anterior, una distribución homogénea de ambas fases y tamaños de grano relativamente homogéneo de 1 μm y algunos de menor tamaño.

De manera general, en todas las micrografías se observa una densificación de la microestructura y el tamaño de grano crece con respecto a los análisis anteriores de microscopía que se observa en las Figuras 3.4 y 3.8. En donde los tamaños de grano son 0.1 y 0.2 μm , debido al tratamiento térmico durante los análisis de permeación la microestructura se densifica y en algunos casos se observa una disminución en la fase de carbonatos. Sin embargo, la fase de carbonatos sigue presente a pesar del tratamiento de térmico, mostrando así la alta estabilidad de este tipo de membranas.

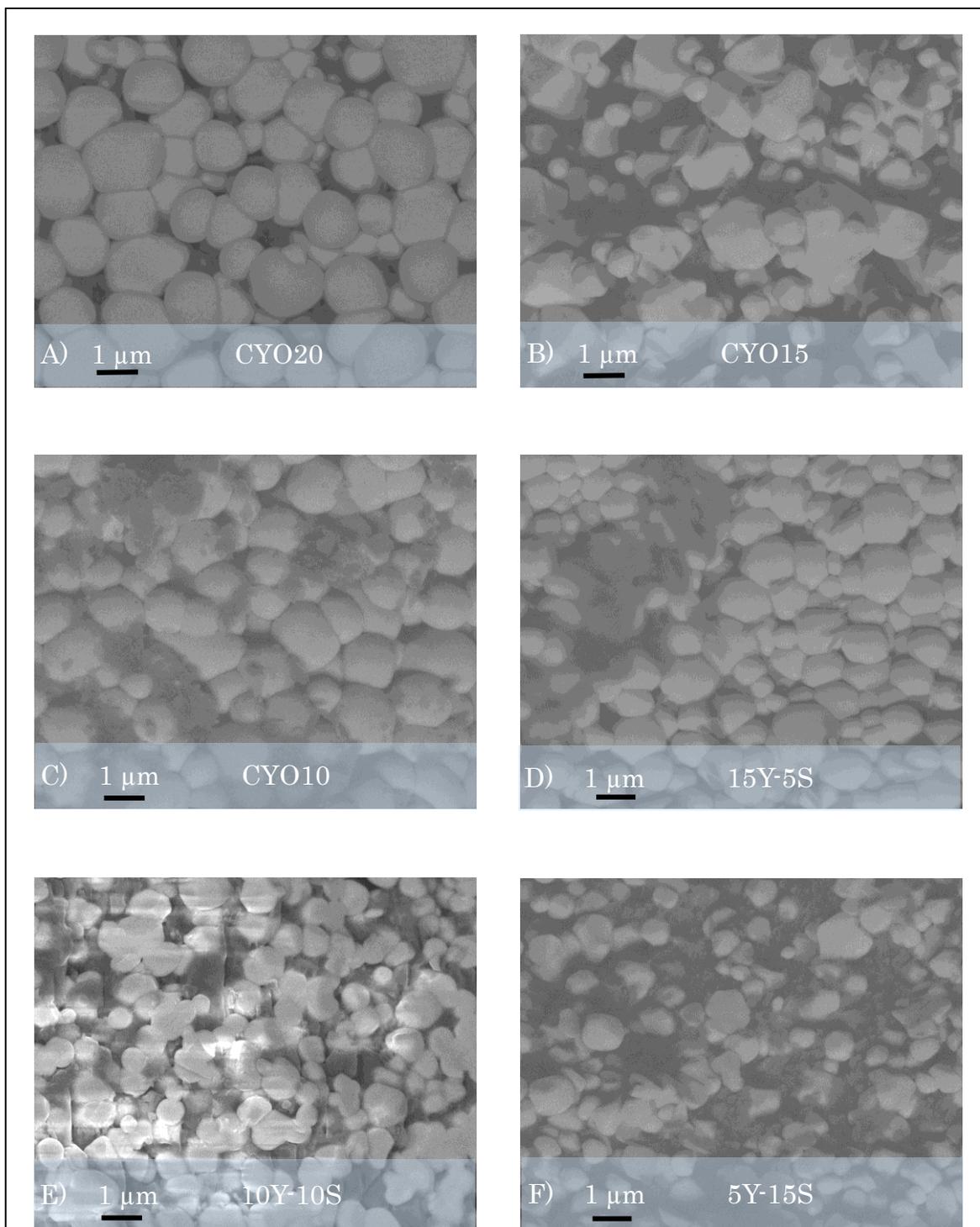


Figura 3.21 Imágenes de MEB obtenidas con electrones retrodispersados de las membranas densas después del proceso de permeación de CO₂.

3.4.5 Comparación de membranas dopadas y codopadas

En la Figura 3.22, se muestran los resultados para todas las membranas, en donde se observa que todas ellas tienen un comportamiento parecido, aunque la membrana codopada 10Y-10S presenta la mejor permeación de CO₂ a 850 y 900°C con un valor de $1.47 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ a la mayor temperatura. Como ya se había mencionado anteriormente, el co-dopaje mejora las propiedades de conducción iónica^{54,78,80-83}. Por tanto, al añadir samario que es un excelente conductor iónico se optimiza la permeación en esta membrana.

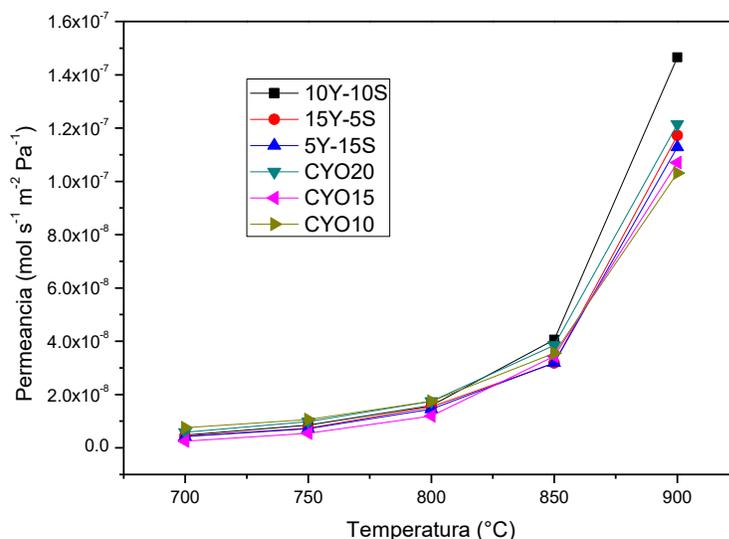


Figura 3.22 Permeación de CO₂ de las membranas densas bifásicas.

Sin embargo, es importante mencionar que la membrana CYO20 es la segunda mejor en cuanto a valores de permeación de CO₂ a pesar de no estar codopada. La microestructura favorece la permeación de CO₂ ya que presenta un valor de porosidad abierta mayor al de las membranas codopadas 15Y-5S y 5Y-15S (Tabla 3.7). El control de la microestructura es un factor de suma importancia para mejorar la permeación de CO₂. Para el resto de las membranas los valores máximos de permeación de CO₂ son muy similares, aunque los valores de las membranas codopadas son ligeramente mayores que los de las membranas dopadas únicamente con itrio.

Tabla 3.7 Valores de porosidad abierta y permeación de CO₂ de las membranas.

Soporte cerámico	Porosidad abierta (%)	Permeación de CO₂ a 900°C (mols⁻¹m⁻²Pa⁻¹)
CYO20	38.6	1.21x10 ⁻⁷
CYO15	41.9	1.07x10 ⁻⁷
CYO10	39.6	1.03x10 ⁻⁷
15Y-5S	30.4	1.17x10 ⁻⁷
10Y-10S	39.5	1.47x10 ⁻⁷
5Y-15S	34.2	1.12x10 ⁻⁷

Los resultados de permeación de las membranas son en su mayoría mejores que los ya reportados que se mencionaron en el capítulo 1 (Tabla 1.1). En la literatura, los dos mejores valores de permeación en membranas de disco son para la membrana Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} con un valor de permeación de 1.35x10⁻⁷ mols⁻¹m⁻²Pa⁻¹ y para el composito Ce_{0.85}Sm_{0.15}O₂-Sm_{0.6}Sr_{0.4}Al_{0.3}Fe_{0.7}O₃ con un valor de permeación de 1.5x10⁻⁷ mols⁻¹m⁻²Pa⁻¹. En el primer caso, la permeación en la membrana 10Y-10S es superior, y en el caso del composito el valor es ligeramente mayor con un 0.03 unidades de diferencia, pero la membrana 10Y-10S presenta mayor estabilidad química y térmica, ya que no reacciona con el sello cerámico a diferencia del composito. Además, esta membrana contiene menos cationes dopantes que facilitan la síntesis y disminuye el costo de producción siendo más viable económicamente para una aplicación industrial. Por ejemplo, tan solo el precio del samario es del doble que el costo del itrio, por lo que disminuir la cantidad de dopaje de samario a la mitad significa una disminución importante en el costo de la síntesis.

Debido a la relación observada de la permeancia con la temperatura los resultados fueron ajustados a la ecuación de Arrhenius (Ecuación 3.3) descrita por la siguiente expresión:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde, P es la permeancia del gas, P₀ es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R la constante universal de los gases y T es la temperatura. Las energías de

activación se calcularon mediante una regresión lineal de la gráfica del logaritmo natural de la permeancia de CO₂ versus el inverso de la temperatura (1/T) (Ecuación 3.5).

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Los resultados del ajuste lineal se muestran en la Figura 3.23, en donde se observa que todas las membranas ajustan a la regresión lineal. Los valores del coeficiente de correlación se encuentran en la Tabla 3.8.

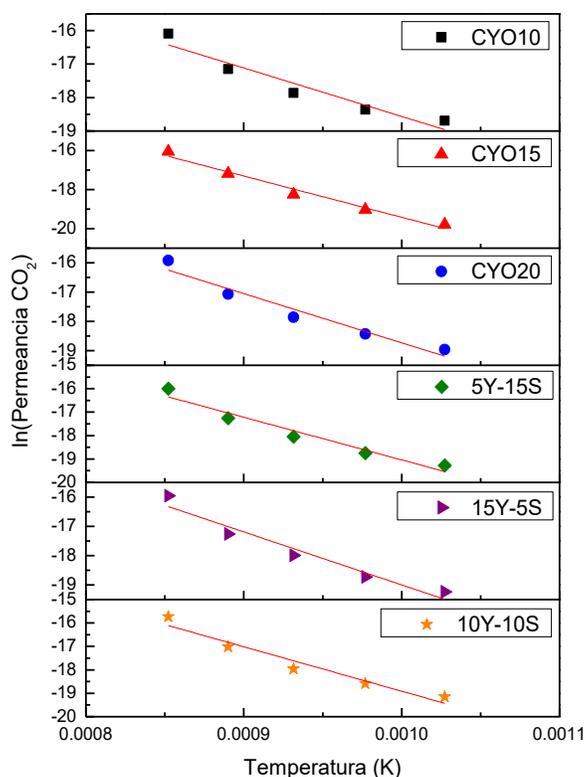


Figura 3.23 Regresiones lineales de Arrhenius a partir del logaritmo natural de la permeación de CO₂ versus el inverso de la temperatura de las diferentes membranas densas.

En la Tabla 3.8 se muestran los valores de energía de activación para las diferentes membranas. Para las membranas codopadas los valores son similares, del orden de 150

KJ/mol. Esto indica que no hay una tendencia entre la activación energética del mecanismo y la cantidad de dopantes, ya que al tener la misma barrera energética todos los procesos son igual de favorecidos.

En el caso de las membranas dopadas solo con itrio, los valores de energía de activación de CYO20 y CYO10 son menores que las energías de activación de las membranas codopadas, pero para la membrana CYO15 el valor aumenta hasta 175.67 KJ/mol. En este caso, al presentar una mayor energía de activación, el mecanismo de permeación necesita más energía para librar la barrera energética para poder llevarse a cabo, en contraste con las membranas CYO20 y CYO10 que presentan valores menores de 139.68 y 120.38 KJ/mol, respectivamente. Los valores no presentan alguna tendencia con la permeación de CO₂ o con la cantidad de dopaje. Los valores de todas las membranas son del orden de algunas membranas ya reportadas^{35-37,40,44}.

Tabla 3.8 Valores de energía de activación de las membranas densas.

Membrana densa	R²	Energía de activación [KJ/mol]
10Y-10S	0.9478	157.76
15Y-5S	0.9491	150.48
5Y-15S	0.9525	151.35
CYO20	0.9509	139.68
CYO15	0.9780	175.67
CYO10	0.9273	120.38

Capítulo 4. Conclusiones

Se sintetizaron seis compuestos de óxido de cerio dopados con itrio y codopados con itrio y samario con diferente relación estequiométrica mediante el método “Complejos de EDTA-Citrato”. Los soportes cerámicos CYO20, CYO15, CYO10, 15Y-5S, 10Y-10S y 5Y-15S fueron fabricados a partir de los compuestos sintetizados.

La caracterización microestructural de los soportes muestra que la porosidad abierta de los soportes de los soportes es variable de acuerdo a cada composición y va del 30 al 42%. Los valores de permeación de helio son del orden de 10^{-6} para todos los soportes con variaciones mínimas entre los diferentes soportes. Además, estos materiales mostraron alta estabilidad térmica y química en atmósferas de CO_2 y N_2 . Todas estas características son adecuadas para la infiltración de carbonatos fundidos y consecuente elaboración de membranas cerámicas densas bifásicas.

La técnica de infiltración directa con carbonatos fundidos es efectiva para la fabricación de las membranas densas bifásicas. La estabilidad química y térmica que presentan las membranas densas a 900°C en CO_2 durante 20 horas es ideal para los experimentos de evaluación de permeación de CO_2 .

Todas las membranas densas fabricadas permean CO_2 , siendo el máximo valor de permeación de CO_2 a 900°C , debido a que el mecanismo de separación es activado térmicamente. La membrana que presenta la mayor permeación de CO_2 es la membrana codopada 10Y-10S con un valor de $1.47 \times 10^{-7} \text{ mols}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$, este resultado indica que el codopaje favorece las propiedades de permeación de CO_2 .

El desempeño de las membranas depende de las propiedades microestructurales. En la membrana 10Y-10S una alta porosidad (39.5 %) y baja tortuosidad (1.20), favorecen el mecanismo de transporte de CO_2 y por tanto pueden influir de manera directa en las propiedades de permeación de CO_2 . La combinación de las propiedades de conductividad del material y la optimización de la microestructura de las membranas propician excelentes propiedades de permeación de CO_2 .

Aunque las membranas se probaron en periodos cortos (10 horas), es factible que sean estables en periodos largos, dado que los cerámicos fueron estables en atmósferas ricas en CO₂ a altas temperaturas por tiempos prolongados, ya que después de las pruebas de permeación de CO₂ la membrana densa bifásica presenta alta estabilidad química y térmica ya que no hay cambio en la fase cerámica y en la fase de carbonatos.

Las propiedades que han mostrado estos materiales sugieren su uso para el diseño de reactores de membrana, capaces de separar el CO₂, purificar H₂, oxidar CO y acoplarlo a diversas reacciones. Por ejemplo, en los procesos de las plantas de energía de ciclos combinados de gasificación integrados (IGCC).

Referencias

- (1) Karl, T. R.; Melillo, J. M.; Peterson, T. C. *Global Climate Change Impacts in the United States*; 2009.
- (2) Global climate change <http://climate.nasa.gov/causes/>. Fecha de consulta 04-04-19
- (3) Australian Government. Department of the Environment <https://www.environment.gov.au/climate-change/climate-science/greenhouse-effect>.
Fecha de consulta 04-04-19
- (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) Wade, J. L.; Lee, C.; West, A. C.; Lackner, K. S. Composite Electrolyte Membranes for High Temperature CO₂ Separation. *J. Memb. Sci.* **2011**, *369*, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.053>.
- (7) IPCC. *La Captación y El Almacenamiento de Dióxido de Carbono*; 2005.
- (8) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (35), 6058–6082. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>.
- (9) Aaron, D.; Tsouris, C. Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40* (1–3), 321–348. <https://doi.org/10.1081/SS-200042244>.
- (10) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2009**, *2* (9), 796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>.
- (11) Hu, J.; Liu, H. *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*; 2010; Vol. 1056, 233–249. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1056>.

- (12) Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. CO₂ Capture by Solid Adsorbents and Their Applications: Current Status and New Trends. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 42–55. <https://doi.org/10.1039/C0EE00064G>.
- (13) Kanniche, M.; Gros-Bonnivard, R.; Jaud, P.; Valle-Marcos, J.; Amann, J. M.; Bouallou, C. Pre-Combustion, Post-Combustion and Oxy-Combustion in Thermal Power Plant for CO₂ Capture. *Appl. Therm. Eng.* **2010**, *30* (1), 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005>.
- (14) Merkel, T. C.; Lin, H.; Wei, X.; Baker, R. Power Plant Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: An Opportunity for Membranes. *J. Memb. Sci.* **2010**, *359* (1–2), 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041>.
- (15) Mondal, M. K.; Balsora, H. K.; Varshney, P. Progress and Trends in CO₂ Capture/Separation Technologies: A Review. *Energy* **2012**, *46* (1), 431–441. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.006>.
- (16) Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (1), 6520–6525.
- (17) Pfeiffer, H.; Knowles, K. M. Reaction Mechanisms and Kinetics of the Synthesis and Decomposition of Lithium Metazirconate through Solid-State Reaction. **2004**, *24*, 2433–2443. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00630-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00630-7).
- (18) Palacios-Romero, L. M.; Pfeiffer, H. Lithium Cuprate (Li₂CuO₂): A New Possible Ceramic Material for CO₂ Chemisorption. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (8), 862–863. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.862>.
- (19) Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural Analysis and CO₂ Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates (Li_{2+x}CuO_{2+x/2}). *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (1), 193–198.
- (20) Ortiz-Landeros, J.; Ávalos-Rendón, T. L.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Analysis and Perspectives Concerning CO₂ Chemisorption on Lithium Ceramics Using Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108* (2), 647–655.

<https://doi.org/10.1007/s10973-011-2063-y>.

- (21) Speyer, R. F. *Thermal Analysis of Materials*; Marcel Dekker: USA, 1994.
- (22) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. Thermokinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption on Li₄SiO₄ by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (13), 4535–4541. <https://doi.org/10.1021/jp911491t>.
- (23) Romero-Ibarra, I. C.; Ortiz-Landeros, J.; Pfeiffer, H. Microstructural and CO₂ Chemisorption Analyses of Li₄SiO₄: Effect of Surface Modification by the Ball Milling Process. *Thermochim. Acta* **2013**, *567* (SI), 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.018>.
- (24) Bhatta, L. K. G.; Subramanyam, S.; Chengala, M. D.; Olivera, S.; Venkatesh, K. Progress in Hydrotalcite like Compounds and Metal-Based Oxides for CO₂ Capture: A Review. *J. Clean. Prod.* **2015**, *103*, 171–196. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.059>.
- (25) Olajire, A. A. CO₂ Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications - A Review. *Energy* **2010**, *35* (6), 2610–2628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030>.
- (26) Brunetti, A.; Scura, F.; Barbieri, G.; Drioli, E. Membrane Technologies for CO₂ Separation. *J. Memb. Sci.* **2010**, *359* (1–2), 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.040>.
- (27) Shimekit, B.; Mukhtar, H.; Ahmad, F.; Maitra, S. Ceramic Membranes for the Separation of Carbon Dioxide—a Review. *Trans. Indian Ceram. Soc.* **2009**, *68* (3), 115–138. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2009.11082166>.
- (28) Buonomenna, M. G.; Bae, J. Membrane Processes and Renewable Energies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1343–1398. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.091>.
- (29) Shekhawat, D. *A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes: A Topological Report*. Morgantown, USA, **2003**, 1–93.

- (30) Hsieh, H. P. *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, Membrane S.; Elsevier: Amsterdam, 1996.
- (31) Rautenbach, R. & Albert, R. *Membrane Process*. John Wiley & Sons Ltd. New York; 1989.
- (32) Baker, R. W.; Low, B. T. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. *Macromolecules* **2014**, *47* (20), 6999–7013. <https://doi.org/10.1021/ma501488s>.
- (33) Li, Y.; Rui, Z.; Anderson, M.; Lin, Y. S. Performance of Ionic-Conducting Ceramic/Carbonate Composite Material as Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte and CO₂ Permeation Membrane. *Catal. Today* **2009**, *148* (3–4), 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.009>.
- (34) Wade, J. L.; Lackner, K. S.; West, A. C. Transport Model for a High Temperature, Mixed Conducting CO₂ Separation Membrane. *Solid State Ionics* **2007**, *178* (27–28), 1530–1540. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.09.007>.
- (35) Anderson, M.; Lin, Y. S. Carbonate-Ceramic Dual-Phase Membrane for Carbon Dioxide Separation. *J. Memb. Sci.* **2010**, *357*, 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.009>.
- (36) Lu, B.; Lin, Y. S. Synthesis and Characterization of Thin Ceramic-Carbonate Dual-Phase Membranes for Carbon Dioxide Separation. *J. Memb. Sci.* **2013**, *444*, 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.046>.
- (37) Rui, Z.; Anderson, M.; Li, Y.; Lin, Y. S. Ionic Conducting Ceramic and Carbonate Dual Phase Membranes for Carbon Dioxide Separation. *J. Memb. Sci.* **2012**, *417–418*, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.030>.
- (38) Zhang, L.; Xu, N.; Li, X.; Wang, S.; Huang, K.; Harris, W. H.; Chiu, W. K. S. High CO₂ Permeation Flux Enabled by Highly Interconnected Three-Dimensional Ionic Channels in Selective CO₂ Separation Membranes. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (8), 8310–8317. <https://doi.org/10.1039/c2ee22045h>.
- (39) Norton, T. T.; Lin, Y. S. Ceramic-Carbonate Dual-Phase Membrane with Improved Chemical Stability for Carbon Dioxide Separation at High Temperature. *Solid State*

Ionics **2014**, *263*, 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.06.005>.

- (40) Ovalle-Encinia, O.; Pfeiffer, H.; Ortiz-Landeros, J. 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.* **2018**, *547*, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.021>.
- (41) Ortiz-Landeros, J.; Norton, T.; Lin, Y. S. Effects of Support Pore Structure on Carbon Dioxide Permeation of Ceramic-Carbonate Dual-Phase Membranes. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *104*, 891–898. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.09.027>.
- (42) Kim, J.; Lin, Y. S. Synthesis and Characterization of Suspension-Derived, Porous Ion-Conducting Ceramic Membranes. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82* (10), 2641–2646.
- (43) Yoon, S. P.; Nguyen, H. V. P.; Melgar, V. M. A.; Othman, M. R.; Han, J.; Ahn, H.; Kim, D.; Kim, J. YSZ-Carbonate Dual-Phase Membranes for High Temperature Carbon Dioxide Separation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 3703–3708. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.069>.
- (44) Yang, Z.; Zhu, Y.; Han, M. Synthesis and Characterization of Gadolinium Doped Ceria-Carbonate Dual-Phase Membranes for Carbon Dioxide Separation. *J. Alloys Compd.* **2017**, *723*, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.164>.
- (45) Liang, W.; Megarajan, S. K.; Liang, F.; Zhang, Y.; He, G.; Liu, Z.; Jiang, H. Coupling of N₂O Decomposition with CO₂ Reforming of CH₄ in Novel Cobalt-Free BaFe_{0.9}Zr_{0.05}Al_{0.05}O_{3-δ} Oxygen Transport Membrane Reactor. *Chem. Eng. J.* **2016**, *305*, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.067>.
- (46) Norton, T. T.; Lu, B.; Lin, Y. S. Carbon Dioxide Permeation Properties and Stability of Samarium-Doped-Ceria Carbonate Dual-Phase Membranes. *J. Memb. Sci.* **2014**, *467*, 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.026>.
- (47) Dong, X.; Wu, H. C.; Lin, Y. S. CO₂ Permeation through Asymmetric Thin Tubular Ceramic-Carbonate Dual-Phase Membranes. *J. Memb. Sci.* **2018**, *564*, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.012>.
- (48) Dong, X.; Lin, Y. S. Catalyst-Free Ceramic-Carbonate Dual Phase Membrane Reactor

- for Hydrogen Production from Gasifier Syngas. *J. Memb. Sci.* **2016**, *520*, 907–913. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.036>.
- (49) Chung, S. J.; Park, J. H.; Li, D.; Ida, J. I.; Kumakiri, I.; Lin, J. Y. S. Dual-Phase Metal-Carbonate Membrane for High-Temperature Carbon Dioxide Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (21), 7999–8006. <https://doi.org/10.1021/ie0503141>.
- (50) Edward M. Ishiyama, William R. Paterson, D. I. W. Modeling and Simulation of the Polymeric Nanocapsule Formation Process. *AIChE J.* **2011**, *57* (11), 3199–3209. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- (51) Ovalle Encinia, O. Fabricación de Membranas Bifásicas Densas a Base de Cerámicos Para La Separación Selectiva de CO₂ a Altas Temperaturas., Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- (52) Calés, B.; Baumard, J. F. Transport Properties and Defect Structure of Nonstoichiometric Ytria Doped Ceria. *J. Phys. Chem. Solids* **1984**, *45* (8–9), 929–935. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(84\)90136-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(84)90136-7).
- (53) Ou, D. R.; Mori, T.; Ye, F.; Kobayashi, T.; Zou, J.; Auchterlonie, G.; Drennan, J. Oxygen Vacancy Ordering in Heavily Rare-Earth-Doped Ceria. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (17), 171911. <https://doi.org/10.1063/1.2369881>.
- (54) Ravindranath, K.; Venkataramana, K.; Madhuri, C.; Vishnuvardhan Reddy, C. Preparation and Characterization Zirconium and Samarium Co-Doped Ceria Solid Electrolytes for IT-SOFC Applications. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5* (13), 27142–27148. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.023>.
- (55) Sandhya, K.; Chitra Priya, N. S.; Aswathy, P. K.; Rajendran, D. N.; Thappily, P. Enhanced Structural and Electrical Properties Due to the Effect of Co-Doping Ceria Electrolyte. *AIP Conf. Proc.* **2017**, *1849*, 020032. <https://doi.org/10.1063/1.4984179>.
- (56) Tian, C.; Chan, S. W. Ionic Conductivities, Sintering Temperatures and Microstructures of Bulk Ceramic CeO₂ Doped with Y₂O₃. *Solid State Ionics* **2000**, *134* (1–2), 89–102. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00717-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00717-7).
- (57) Tuller, H. L. Defect Structure and Electrical Properties of Nonstoichiometric CeO[Sub

- 2] Single Crystals. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *126* (2), 209. <https://doi.org/10.1149/1.2129007>.
- (58) Swatsitang, E.; Phokha, S.; Hunpratub, S.; Maensiri, S. Modification of Ce Valence States by Sm/Sr Co-Doping of CeO₂nanoparticles for Improved Magneto-Electrochemical Properties. *Mater. Des.* **2016**, *108*, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.092>.
- (59) Swatsitang, E.; Phokha, S.; Hunpratub, S.; Maensiri, S. Characterization of Sm-Doped CeO₂ Nanoparticles and Their Magnetic Properties. *Phys. B Condens. Matter* **2016**, *485*, 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.01.002>.
- (60) Wang, S. F.; Yeh, C. T.; Wang, Y. R.; Wu, Y. C. Characterization of Samarium-Doped Ceria Powders Prepared by Hydrothermal Synthesis for Use in Solid State Oxide Fuel Cells. *J. Mater. Res. Technol.* **2013**, *2* (2), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.01.004>.
- (61) Benamira, M.; Ringuedé, A.; Albin, V.; Vannier, R. N.; Hildebrandt, L.; Lagergren, C.; Cassir, M. Gadolinia-Doped Ceria Mixed with Alkali Carbonates for Solid Oxide Fuel Cell Applications: I. A Thermal, Structural and Morphological Insight. *J. Power Sources* **2011**, *196* (13), 5546–5554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.004>.
- (62) Ruiz-Trejo, E.; Santoyo-Salazar, J.; Vilchis-Morales, R.; Benítez-Rico, A.; Gómez-García, F.; Flores-Morales, C.; Chávez-Carvayar, J.; Tavizón, G. Microstructure and Electrical Transport in Nano-Grain Sized Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} Ceramics. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180* (11), 3093–3100. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.030>.
- (63) Ramesh, S.; Raju, K. C. J.; Reddy, C. V. Synthesis and Characterization of Co-Doped Ceria Ceramics by Sol-Gel Method. *Trans. Indian Ceram. Soc.* **2011**, *70* (3), 143–147. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2011.10600161>.
- (64) Andrew, R. M. Global CO₂ Emissions from Cement Production, 1928-2017. *Earth Syst. Sci. Data* **2018**, *10* (4), 2213–2239. <https://doi.org/10.5194/essd-10-2213-2018>.
- (65) West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*, 2nd ed.; Wiley: UK, 2014.
- (66) Smart, L.; Moore, E. *Solid State Chemistry, an Introduction.*, 1st ed.; John Wiley &

Sons, 1984.

- (67) Dann, S. E. *Reactions and Characterization of Solids.*, 1st ed.; The Royal Society of Chemistry, 2000.
- (68) S., R. G. *Structure and Bonding in Crystalline Materials.*
- (69) Pechini, M. P. US Patent, 3330697, 1967.
- (70) 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. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.098>.
- (71) Ding, X.; Liu, Y.; Gao, L.; Guo, L. Synthesis and Characterization of Doped LaCrO₃ Perovskite Prepared by EDTA-Citrate Complexing Method. *J. Alloys Compd.* **2008**, *458*, 346–350. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.110>.
- (72) William D. Callister, J. D. G. R. *Materials Science and Engineering An Introduction*, 8th ed.; Wiley, 2010.
- (73) Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy*; Springer: Edmonton, Akberta, Canada, 2005; Vol. 8. <https://doi.org/10.3934/dcads.2018221>.
- (74) Harry, K. G.; Johnson, A. A Non-Destructive Technique for Measuring Ceramic Porosity Using Liquid Nitrogen. *J. Archaeol. Sci.* **2004**, *31* (11), 1567–1575. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2004.03.020>.
- (75) Qi, X.; Akin, F. T.; Lin, Y. S. Ceramic-Glass Composite High Temperature Seals for Dense Ionic-Conducting Ceramic Membranes. *J. Memb. Sci.* **2001**, *193* (2), 185–193. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00488-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00488-4).
- (76) Sreena, T. S.; Thara, T. R. A. Influence of Local Structure on CeO₂ Red Phosphors through Induced Oxygen Vacancies by Contrasting Rare Earth Substitutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 20110–20120. <https://doi.org/10.1039/c7cp02741a>.
- (77) Koettgen, J.; Martin, M. Understanding the Ionic Conductivity Maximum in Doped Ceria: Trapping and Blocking. **2018**, *20* (21). <https://doi.org/10.1039/c7cp08535d>.
- (78) Zhang, T. S.; Ma, J.; Kong, L. B.; Chan, S. H.; Kilner, J. A. Aging Behavior and Ionic

Conductivity of Ceria-Based Ceramics: A Comparative Study. *Solid State Ionics* **2004**, *170* (3–4), 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.03.003>.

- (79) Wang, D. Y.; Park, D. S.; Griffith, J.; Nowick, A. S. Oxygen-Ion Conductivity and Defect Interactions in Ytria-Doped Ceria. *Solid State Ionics* **1981**, *2*, 95–105. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90005-9).
- (80) Omar, S.; Wachsman, E. D.; Nino, J. C. Higher Ionic Conductive Ceria-Based Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (14), 89–92. <https://doi.org/10.1063/1.2794725>.
- (81) Khakpour, Z.; Yuzbashi, A.; Maghsodipour, A.; Ahmadi, K. Electrical Conductivity of Sm-Doped CeO₂ Electrolyte Produced by Two-Step Sintering. *Solid State Ionics* **2012**, *227*, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.09.009>.
- (82) Preethi, S.; Abhiroop, M.; Suresh Babu, K. Low Temperature Densification by Lithium Co-Doping and Its Effect on Ionic Conductivity of Samarium Doped Ceria Electrolyte. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (5), 5819–5828. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.251>.
- (83) Le, S.; Zhu, S.; Zhu, X.; Sun, K. Densification of Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} with the Addition of Lithium Oxide as Sintering Aid. *J. Power Sources* **2013**, *222*, 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.020>.