

Resumen

En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo un análisis exhaustivo de la interacción entre los campos electromagnéticos de microondas y los óxidos sólidos, observando que dicha interacción induce una reducción de los materiales a bajas temperaturas. Además, una vez revelado el mecanismo de este fenómeno, se ha aplicado este proceso a diversas áreas, tales como la producción de hidrógeno a través de la disociación del agua mediante ciclos termoquímicos, la exsolución de nanopartículas metálicas, y la purificación de corrientes de oxígeno, logrando una reducción significativa en la temperatura y el tiempo requeridos en cada proceso.

En primer lugar, se estudiaron diferentes materiales redox con estructura fluorita (YSZ y CGO) con el fin de determinar las condiciones que favorecen el proceso de reducción. Primero, se observó que la movilidad iónica del material es un factor crucial para la reducción, ya que materiales que no la presentan, no son capaces de realizar el proceso. Por ello, con el fin de entender mejor este proceso, se moduló dicha conductividad variando la presión parcial de oxígeno (pO_2) y la temperatura, observándose que cuanto menor y mayor sean estos parámetros, respectivamente, mayor reducción presenta el material. Además, mediante un estudio del área superficial se observó que este proceso ocurre predominantemente en la superficie del material, por lo que, aumentando dicho valor, se incrementa exponencialmente la cantidad de O_2 producida.

Además, para profundizar en el mecanismo del proceso, diferentes materiales basados en óxido de cerio ($Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$; $M = La, Nd, Gd, Y, Er, Yb$; $x = 0 - 0.3$), fueron desarrollados y estudiados. Los resultados revelaron que el proceso de reducción se basa en la ruptura dieléctrica del material cuando se expone a un campo electromagnético de alta intensidad. En primer lugar, el material se polariza debido a la interacción de los dipolos presentes en su red cristalina. En el caso de los materiales cerias dopados con lantánidos trivalentes, la polarización ocurre entre el dímero Vacante de oxígeno-Catión trivalente ($V_{O^{\cdot-}} - M^{3+}$) y las vacantes de oxígeno. Una vez que el material alcanza la energía suficiente, tanto térmica como eléctrica, se desencadena una reacción en cascada desde la banda de valencia, predominantemente formada por orbitales 2p llenos de oxígeno, hacia la banda de conducción, principalmente formada por orbitales 4f-5d de cerio. Esta transición

electrónica resulta en la reducción del material, con una transferencia electrónica desde el O^{2-} al Ce^{4+} , lo que otorga conductividad electrónica gracias al movimiento de estos electrones en la banda de conducción. Cabe destacar que, la temperatura de inducción (T_i) en la que ocurre la reducción está determinada por el band gap del material, el cual puede ser modulado mediante la introducción de orbitales 4f de los dopantes trivalentes, reduciéndose la temperatura de inducción a medida que el gap energético disminuye.

A continuación, se estudió el efecto de los dopantes trivalentes en la ceria con el fin de maximizar la reducción del material y, por ende, la cantidad de oxígeno e hidrógeno liberado. Se observó que dicho proceso depende de la cantidad de oxígeno disponible y de la cinética del ion oxígeno. Es decir, cuando el material presenta una menor cantidad de vacantes de oxígeno y mayor conductividad iónica, se libera una mayor cantidad de oxígeno en un periodo de tiempo corto (aproximadamente 30 segundos). El material que mostró mejores resultados respecto a la producción de H_2 fue el $Ce_{0.9}La_{0.1}O_{2-\delta}$, el cual presenta una sinergia entre su conductividad iónica y la cantidad de oxígeno disponible, alcanzando valores de 0.8 y 1.6 mL g^{-1} , respectivamente, los cuales pudieron incrementarse a 2.6 mL g^{-1} de H_2 al aumentar el área superficial.

También, una vez comprendido el mecanismo de la reducción asistida por microondas, esta técnica de reducción se extrapoló a dos procesos diferentes: la purificación de corrientes de oxígeno mediante la absorción selectiva del mismo, y la exsolución de nanopartículas metálicas, empleando en ambos casos materiales redox tipo perovskita. Con ello, se quiere demostrar que la radiación microondas puede ser empleada en muchas otras reacciones diferentes al wáter splitting. En el primer caso se empleó la familia $CaTi_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.2$), los cuales presentan una capacidad redox y movilidad iónica variable, así como una alta entalpía de reducción, lo que les permite capturar oxígeno incluso en concentraciones traza. Esto provoca que presenten elevada temperatura de reducción (≈ 1400 °C). Se encontró que el material con mayor concentración de Mn presenta la mayor capacidad de absorber O_2 en el menor tiempo posible, obteniéndose un valor de 2.6 mL $g^{-1} \text{ min}^{-1}$, en comparación con los máximos valores reportados en la bibliografía de manera convencional (0.9 mL $g^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Finalmente, la reducción asistida por microondas se acopló a la producción de nano catalizadores metálicos mediante el método de exsolución, utilizando materiales tipo perovskitas ($\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_{3-\delta}$). Este proceso permitió la obtención de nanopartículas de níquel metálico en tan solo unos minutos de reducción, bajo una atmósfera inerte. Se observó que, durante este proceso, la conductividad del material era proporcional a la cantidad de níquel exsuelto, incrementándose con los ciclos de reducción asistida por microondas aplicados. Una vez terminado el proceso, estos catalizadores pueden ser empleados en una gran cantidad de reacciones químicas, dependiendo del metal exsuelto.