

## Resumen

Muchos son los problemas que deben resolverse antes de que las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés) puedan operar continuamente usando combustibles hidrocarbonados como por ejemplo el gas natural. El riesgo de una baja actividad catalítica para el reformado del combustible, la formación y depósito en el material de ánodo a elevadas temperaturas de operación y la presencia de impurezas en el combustible empleado (en particular de sulfuros) pueden reducir dramáticamente el desempeño y la durabilidad de las celdas. Teniendo todo esto en cuenta, nuevos materiales de ánodo con adecuadas propiedades (electro)catalíticas son necesarios. Recientemente, en el grupo INTERFASE de la Universidad Industrial de Santander (UIS), compuestos de tipo manganita con estructura Ruddlesden-Popper (RP) han sido estudiados como potenciales materiales de ánodo. Su desempeño electrocatalítico ha sido descrito en trabajos previos con promisorios resultados, pero el conocimiento fundamental sobre las propiedades catalíticas de dichos materiales y la forma de mejorarlos mediante la adición de partículas metálicas de níquel en la superficie del electrodo aún faltaba.

La presente tesis doctoral se enfocó en la síntesis, caracterización y estudio catalítico en el reformado con vapor en condiciones de ánodo de celdas SOFC (bajo contenido de vapor) de una nueva manganita de tipo RP ( $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ ), la cual, en atmósfera reductora y a elevadas temperaturas de operación, promueven a través del mecanismo de exsolución la formación de dos fases: una manganita tipo RP de composición  $\text{LaSrMnO}_{4\pm\delta}$  decorada con nanopartículas metálicas y activas de Ni incrustadas en la superficie; dicha estrategia puede ser vista como una manera muy original de mejorar las propiedades (electro)catalíticas de los materiales de ánodo y por lo tanto ser consideradas como una opción prometedora para sistemas SOFC operados con gas natural colombiano.

El primer capítulo trata sobre la síntesis de la fase RP  $n=2$   $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$  usando el método de Pechini y su caracterización. De acuerdo con la temperatura de operación de las celdas SOFC, la exsolución del Ni en atmósfera de  $\text{H}_2$  diluido a diferentes temperaturas (750, 800 y 850 °C) y tiempos de reducción fue estudiada. Las nanopartículas de Ni decorando la manganita de estructura RP  $n=1$  es confirmada a través de análisis de DRX, MET-EDS y el tamaño de las partículas metálicas en la superficie del óxido, inferiores a 100 nm, es caracterizado en función de las condiciones de exsolución.

El segundo capítulo presenta el comportamiento catalítico del material exsuelto en la reacción de reformado de metano aplicando el concepto de reformado interno gradual (GIR por sus siglas en inglés) adaptado a celdas SOFC (en otras palabras, bajo contenido de agua, relación vapor carbono igual a 0.15) a diferentes temperaturas de reacción (750, 800 y 850 °C). Las propiedades catalíticas de las muestras impregnadas con Ni utilizando como soporte un material cerámico similar  $(La,Sr)_2MnO_{4\pm\delta}$ , son también presentados como comparación. El material exsuelto exhibe un mejor desempeño catalítico en la reacción de reformado que la manganita impregnada, especialmente a 850 °C, mostrando una más alta conversión, velocidad de conversión y de producción de  $H_2$ . Con respecto al reformado de la mezcla de alcanos ligeros ( $CH_4$  -  $C_2H_6$ , y  $CH_4$  -  $C_3H_8$ ), el comportamiento catalítico es afectado debido a la competición entre moléculas y la baja disponibilidad de sitios activos metálicos, sin afectar la producción de  $H_2$ . Adicionalmente, a tiempos de reacción prolongados, la actividad en el material exsuelto es estable incluso con 100 h de reacción, sin formación de especies carbonáceas sobre las partículas de Ni como lo confirman las imágenes MET y el ATG/MS.

En el tercer y último capítulo, la posible formación y depósito de carbón y el envenenamiento con sulfuros son presentados. Sin embargo, a pesar de la elevada y estable actividad catalítica en la reacción de reformado de metano con vapor con una considerable resistencia a la formación de carbón, el material exsuelto tiene un alto nivel de sensibilidad al envenenamiento con  $H_2S$ , similar al Ni/YSZ (material de referencia de la literatura) o al material impregnado con Ni, con una disminución de la actividad catalítica a prácticamente cero. No obstante, el excepcional resultado global obtenido en el material exsuelto es prometedor para un posible uso como material de ánodo en sistemas SOFC alimentados con gas natural colombiano libre de  $H_2S$ .