

Caracterización de materiales diseñados
para control de efluentes gaseosos

Characterization of materials designed
for control of gaseous effluents

Ávalos, A.¹
Zelaya, E.²
Esquivel, M.R.^{2/3}

¹Instituto Sábito (UNSam-CNEA), Av. Gral Paz 1499 San Martín Bs. As. ,1650, Argentina.

²Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET), Av. Bustillo 9500 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

³UNCo-Bariloche, Quintral 1250 Bariloche Rio Negro, 8400, Argentina.

Contacto: esquivel@cab.cnea.gov.ar



RESUMEN

En este trabajo, se optimizó un método de fabricación y se caracterizaron los materiales obtenidos, diseñados para la captura de efluentes gaseosos. El método incluyó dos etapas. La primera fue por molienda reactiva, donde se procesaron mezclas $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}-3\text{Ni}$ en atmósfera de $\text{N}_2(\text{g})$ por 360 min. Las mezclas fueron luego tratadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ en aire por 12 h y a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en Ar/H_2 por 8 h. La estructura, nanoestructura, microestructura, morfología y composición elemental de reactivos, intermediarios y productos fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM- THERMOFISHER -TECNAI F20 G2 operado a 200 kV), por microscopía de barrido (SEM - THERMOFISHER-Nova NanoSEM 230 y THERMOFISHER-INSPECT S50) y difracción de rayos X (PANalytical Empyrean operado a 40 kV y 30 \AA). El producto final posee las propiedades buscadas:

- 1) Abundancia de puntos triples y superficies apropiadas para la interacción catalítica o reactiva de Ni con las especies gaseosas objetivo.
- 2) Resistencia estructural y sostén suministrada por $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$.

Palabras Clave: Control de efluentes, molienda reactiva, TEM, SEM, XRD.

ABSTRACT

In this work, a fabrication method was optimized and the obtained materials were characterized. These materials were designed to capture gaseous effluents. The method included two stages. The first one was reactive milling. In this stage, $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}-3\text{Ni}$ mixtures were processed under $\text{N}_2(\text{g})$ atmospheres for 360 min. The second one included thermal treatments. The mixtures were treated under both air at $1400\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h and Ar/H_2 mixtures at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h. The structu-

re, nanostructure, microstructure, morphology, elemental composition of reactants, intermediates and products were characterized by transmission electron microscopy (TEM- THERMOFISHER -TECNAI F20 G2 operated at 200 kV), by scanning electron microscopy (SEM - THERMOFISHER-Nova NanoSEM 230 and THERMOFISHER-INSPECT S50) and X-ray diffraction (PANalytical Empyrean operated at 40 kV y 30Å). The product has the desired properties:

- 1) Large amount of boundary triple points and appropriate surfaces for the catalytic or reactive interaction of Ni with the selected gaseous species.
- 2) Large structural endurance and provided by the $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$ matrix.

Keywords: Effluents control, mechanical alloying, TEM, SEM, XRD.

INTRODUCCIÓN

El diseño de materiales para la captura de efluentes gaseosos requiere estrategias de síntesis y posterior acondicionamiento del método de fabricación que reúnan productos que contengan dos características: el material catalítico (o reactivo) que debe intervenir en la reacción y la matriz de sostén correspondiente para retener el producto formado. Esta estrategia está destinada a la producción y montaje en dispositivos que puedan ser removibles y regenerados para su posterior uso.

En general, los materiales basados en CeO_2 -Ni no han sido usados con este fin, sino para la conversión y reformado catalítico de gases [1]. Las alternativas para la captura de efluentes gaseosos sólo consideran materiales diseñados para captura a temperatura ambiente, pero no consideran la salida de éstos a temperaturas superiores a 100 °C [2-3]. Sin embargo, existen procesos que producen gases contaminantes a temperaturas superiores a 400 °C y que deben ser retenidos previo a su salida como los gases utilizados en la conversión de energía en

plantas nucleares. En este trabajo, se propone un método de síntesis de dos etapas para la formación de materiales compuestos cerámico-metal que presenten estructuras apropiadas para el contacto del metal catalítico y de sostén para toda la estructura que escapa a las técnicas de fabricación usualmente utilizadas para este propósito, basados en métodos diseñados por vía húmeda, entre las que destacan la producción por co-precipitación química, sol gel o por calcinación de los componentes [4]. Para ello, se propone un método consistente en dos etapas:

1- Molienda reactiva de los componentes.

2- Tratamiento térmico en aire y Ar/H₂.

En el trabajo, se describen los resultados en cada etapa y se exponen las propiedades morfológicas, estructurales y composicionales del producto alcanzado.

EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados para la mezcla inicial de metales/aleaciones fueron La_{0,25}Ce_{0,52}Nd_{0,17}Pr_{0,06} (REacton, 98,1% metal) y Ni (Alfa Aesar, 99,1% metal). Se utilizaron mezclas en relación 3 a 1. Las mezclas fueron procesadas por 360 min en un molino de media energía (Restch 100) a 300 rpm con un R = 10 en atmósfera de N₂(g). Una vez completado el tiempo de molienda, una alícuota de las muestras fue tratada a 1400 °C durante 12 h en aire para obtener muestras totalmente cristalinas. Una vez procesadas, fueron reducidas en Ar/H₂ a 900 °C por 8 h. La estructura y la nanoestructura de las muestras fue estudiada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio THERMOFISHER - F20 G2, operado a 200 kV. La morfología y composición elemental de las muestras fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando dos microscopios: SEM -THERMOFISHER -Nova NanoSEM 230 y THERMOFISHER-INSPECT S50. La composición elemental fue estudiada por espectroscopía dispersiva en energías (EDS) utilizando un detector

asociado al microscopio de barrido (EDAX, Octane pro). La estructura y microestructura de las fases fue analizada por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro PANanalytical Empyrean Cu K_{α} operado a 40 kV y 30 Å. La caracterización estructural y microestructural fue realizada utilizando el método Rietveld usando el software FullProf [5]. Como referencia para la caracterización por difracción de rayos X, se utilizó un patrón NYST (Al_2O_3).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Molienda reactiva

En la Figura 1 a y b, se muestra dos difractogramas correspondientes a una muestra molida 15 min y 360 min, respectivamente. El perfil observado revela que las características cristalinas de cada uno de los componentes son muy diferentes. La aleación $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}$ presenta una muy baja cristalinidad caracterizada por una baja relación altura de pico a fondo y ancho de pico a media altura relativamente grande. En comparación, puede notarse que los picos de Ni tienen un mayor desarrollo cristalino cuya cuantificación, definida por el tamaño de cristalita y la deformación del parámetro de celda, se presentan en la Tabla 1. El producto de esta etapa de molienda se halla en la denominada etapa inicial, definida por cambios micro-estructurales que no se traducen en cambios composicionales [6].

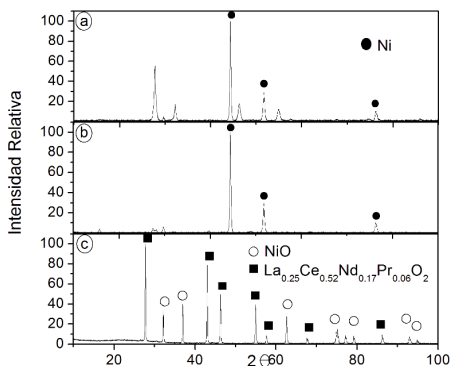


Figura 1. Difractogramas. Muestras molidas a) 15 min. b) 360 min. Las fases no señaladas corresponden a $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$ c) Molida y tratada en aire a 1400 °C por 12 h.

Tabla 1. Propiedades micro-estructurales de las fases analizadas.

Muestra		Fase	hkl	D (Å) ± 10	s (%) ± 0.05
Molida 360 min	Tratada térmicamente				
X	-----	Ni	111	800	1
X	-----	$\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$	111	300	1
X	X	NiO	111	> 1000	0.6
X	X	$\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$	111	> 1000	0.8

Esta situación se observa en la nano-estructura de la muestra presentada en la Figura 2 donde se presentan dos patrones de área selecta (SAD). El patrón de la Figura 2 a fue realizado sobre una partícula cuya fase cristaliza en el grupo espacial $Fm3m$ y con un 85% de contenido atómico en Ni determinado por EDS. En la misma, se observa que existen otros anillos no indexados. En la Figura 2 b, se presenta un patrón SAD de una partícula indexada como como $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$ ($Fm3m$) con contenido despreciable en Ni. En la Figura 3, se observan micrografías de campo claro y oscuro de la partícula presentada en la Figura 2 a. La figura 3.a muestran tamaños

de partículas menores a 50 nm en aglomerados de tamaños cercanos a 100 nm. El campo oscuro correspondiente se muestra en la figura 3.b. Nótese el tamaño no homogéneo de los dominios cristalinos, con un rango de tamaños entre 2 y 50 nm. Esto último, en coincidencia con el difractograma de la Figura 1 b.

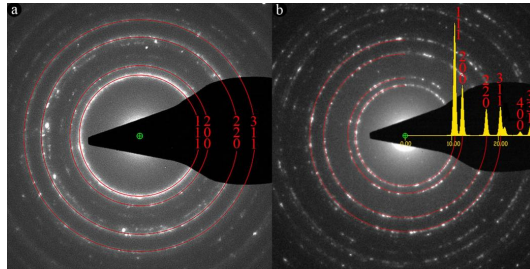


Figura 2. Patrones SAD. a) Partícula con composición mayoritaria en Ni pero indexada como $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$ ($Fm\bar{3}m$). b) Partícula con composición despreciable en Ni indexada como $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$ ($Fm\bar{3}m$).

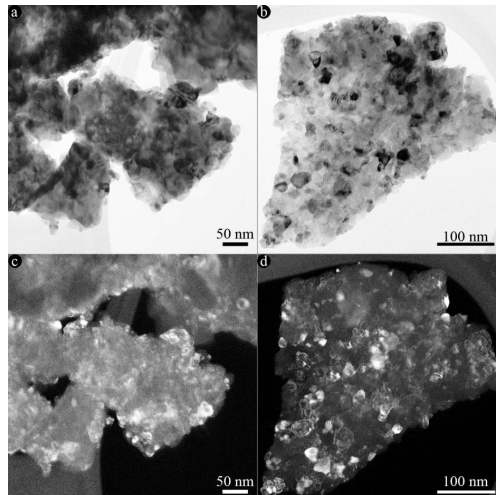


Figura 3. Micrografías TEM. Partícula cuyo patrón SAD se presenta en la Figura 2.a. a) Campo claro. c) Campo oscuro. Partícula cuyo patrón SAD se presenta en la Figura 2.b) Campo claro. d). Campo oscuro.

En la Figura 3 b se presenta una micrografía de campo claro de la partícula cuyo patrón SAD se muestra en la Figura 2.b. Nótese la distribución de los aglomerados de partículas de tamaños menores a 50 nm. La Figura 3.d, muestra una micrografía de campo oscuro de la partícula que se muestra en 3b. Obsérvese que la distribución de tamaños de dominios cristalinos es menor a 50 nm. Esta conclusión acuerda con la distribución de tamaños observada en la Figura 1 y la Tabla 1 y también indican que los componentes de la molienda reactiva se hallan en la *etapa inicial* [6].

Tratamientos térmicos

En la Figura 4 se presentan imágenes obtenidas por SEM de las partículas tratadas térmicamente a 1400 °C en aire por 12 h cuyo difractograma se muestra en la Figura 1.c. En la Figura 4.a, puede notarse el desarrollo morfológico alcanzado por las fases $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$ y NiO con superficies claramente facetadas que se corresponden con el hábito y forma del grupo espacial $Fm3m$. En la Figura 4.b, se aprecia la distribución composicional por contraste atómico. Las zonas gris claro son asignadas a NiO (Ni) mientras que las más brillantes a La,Ce,Nd y Pr ($\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$). Obsérvese que la imagen mantiene los contrastes de fases. En la Figura 4.c, se presenta un escaneo lineal de la línea gris claro que se observa en las Figuras 4a y 4b. Nótese la correspondencia elemental entre compuestos y la morfología exhibida por los mismos. Estos resultados se corresponden con el fuerte desarrollo cristalino de estas fases que se presenta en la Figura 1.c y en la Tabla 1.

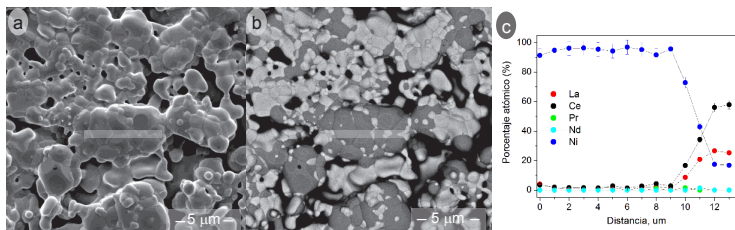


Figura 4.a y b. Micrografías SEM. a) Electrones secundarios. b) Electrones retrodispersados. c) Escaneo lineal realizado por EDS. El escaneo es sobre la línea gris claro que se presenta en las Figuras 4 a y 4 b.

En la Figura 5, se muestran imágenes SEM de las muestras que se presentan en la Figura 4 pero tratadas a 900 °C por 8 h. En la Figura 5.a se presenta una micrografía de electrones secundarios. Nótese el cambio morfológico inducido por la reducción en $H_2(g)$. En general, se ha perdido la definición de bordes de partículas hallada en la Figura 4.a. La imagen correspondiente a los electrones retrodispersados se presenta en la Figura 5.b. Las zonas brillantes corresponden a $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O_2$ mientras que las gris claro a Ni. Nótese que el cambio morfológico llevado a cabo sostiene a las partículas de Ni dentro de la matriz de $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O_2$. El menor desarrollo cristalino observado en XRD se corresponde con el menor desarrollo de tamaño de partículas presentado en la Figura 5.b.

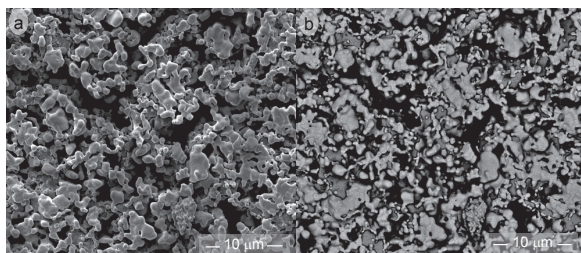


Figura 5.a y b. Micrografías SEM. a) Electrones secundarios. b) Electrones retrodispersados.

CONCLUSIONES Y SUMARIO

En este trabajo, se sintetizaron y se caracterizaron materiales para la captura de gases en efluentes gaseosos. En la primera etapa, se sintetizaron por molienda reactiva compuestos $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{-3Ni}$ mezclados íntimamente. Para ello las mezclas, fueron molidas por 360 min hasta completar la *etapa inicial* de molienda y sin superarla, para no producir fases de composición intermedia. De esta manera, el compuesto presentaba superficies altamente reactivas para su posterior transformación por tratamiento térmico sin cambios composicionales. En la segunda etapa, estos materiales altamente reactivos fueron tratados en aire. Como resultado se obtuvieron compuestos $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2\text{-3NiO}$ con fuertes desarrollos de hábito y forma y alto desarrollo cristalino. El compuesto fue reducido en Ar/H_2 para obtener un compuesto $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2\text{-3Ni}$ apropiado para la captura de gases de efluentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a A. Geraci, M.Corte y P. Troyón por asistencia técnica, a UNCo (PI B202-2017) y ANPCyT (PICT 16148-2015) por financiamiento parcial del trabajo. Se agradece al servicio de Microscopía y Difracción de Rayos X del Depto. Caracterización de Materiales (CAB-CNEA).

REFERENCIAS

1. S. Ratchahat, M. Sudoh, Y. Suzuki, W. Kawasaki, R. Watanabe, C. Fukuhara. "Development of a powerful CO_2 methanation process using a structured Ni/CeO_2 catalyst". J. CO_2 utilization. 24, 210-219, 2018.
2. S. Damyanova, B. Pawelec, R. Palcheva, Y. Karakirova, M.C. Capel Sanchez, G. Tyuliev, E. Gaigneaux, J.L.G. Fierro. "Structure and surface properties of ceria-modified Ni-based catalyst for hydrogen production". App. Catal. B: Environm..

- 225, 340-353, 2018.
3. T. A. Le, M.S. Kim, S.H.Lee, T.W. Kim, E. D. Park. "CO and CO₂ methanation over supported Ni catalyst". *Catal. Today*. 293-294, 89-96, 2017.
 4. N. A. K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, M.N.Ahmad. "Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review". *Renewable and sustainable energy reviews*. 82, 2570-2585. 2018.
 5. J. Rodriguez-Carvajal. "Recent developments of the program FULLPROF". *Comm. Powder Diffr (IUCr)*. 26, 12-19, 2001.
 6. L. Lu, M. O Lai. "Mechanical alloying". Kluwer Publishing. 1998.