

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**ESTUDIO CINÉTICO-MECANÍSTICO DE
REACCIONES SÓLIDO-GAS DE ÓXIDOS DE
TIERRAS RARAS LIVIANAS**

Por Lic. Federico José Pomiro

Director/a

**Dr. Gastón G. Fouga
Dra. Georgina De Micco**

Tesis para optar el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*

República Argentina

2025

A mis padres y hermanos

Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xix
Resumen	xxi
Abstract	xxiii
Índice de símbolos	xxv
1. Marco Teórico y Objetivos	1
1.1. Introducción	1
1.2. Tierras Raras. Definición y abundancia	2
1.3. Estados de oxidación de tierras raras livianas	3
1.4. Reacciones heterogéneas sólido-gas	6
1.4.1. Cloración	7
1.4.2. Conversión de CO ₂ (g)	9
1.5. Objetivos generales y específicos	20
1.6. Estructura de la Tesis	21
2. Métodos experimentales y tratamiento de datos	23
2.1. Método de síntesis de materiales: Sol-Gel	23
2.2. Análisis Termogravimétrico	24
2.3. Reactor de lecho fijo	25
2.4. Difracción de Rayos X	26
2.4.1. Método de Rietveld	27
2.4.2. DRX- <i>in situ</i>	31
2.5. Métodos complementarios	33
2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido	33
2.5.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	34

2.5.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	35
2.6. Uso del Software HSC Chemistry 6.1 en los estudios termodinámicos	35
2.7. Análisis cinético: tratamiento de datos	38
2.7.1. Método sin modelo cinético de reacción	39
2.7.2. Ajuste de modelos cinéticos de reacciones sólido-gas	40
2.7.3. Determinación del orden de reacción	43
3. Cloración de óxidos de tierras raras livianas con $\text{Cl}_2(\text{g})$	45
3.1. Introducción	45
3.2. Consideraciones termodinámicas	47
3.2.1. Diagramas de estabilidad de fases	47
3.2.2. Comparación de cambios de energía libre en la cloración de Ln_2O_3 y LnOCl	52
3.3. Caracterización de óxidos de tierras raras iniciales	53
3.4. Cloración de óxidos de tierras raras	56
3.5. Cloración a altas temperaturas	64
3.6. Carbocloración	66
3.7. Conclusiones	73
4. Conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ por reacción inversa de desplazamiento de gas de agua sobre perovskitas en base de La	75
4.1. Introducción	75
4.2. Síntesis de materiales iniciales	77
4.3. Caracterización de las fases iniciales a temperatura ambiente	78
4.4. Reacciones en hidrógeno	83
4.5. Reacciones de la fase reducida en atmósfera de dióxido de carbono	94
4.6. Análisis de estados de oxidación	98
4.7. Ciclos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ por RWGS sobre $\text{LaCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$	99
4.8. Conclusiones	100
5. Estudio cinético de las reacciones de reducción y oxidación del ciclo RWGS para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sobre perovskita en base de La	103
5.1. Introducción	104
5.2. Materiales iniciales	105
5.3. Caracterización por DRX y MEB	105
5.4. Reducción de LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ en atmósfera de $\text{H}_2(\text{g})/\text{Ar}(\text{g})$	108
5.5. Oxidación de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ reducido en atmósfera de $\text{CO}_2(\text{g})/\text{Ar}(\text{g})$	118
5.6. Conclusiones	124

6. Estabilidad en atmósferas reductoras de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ y comportamiento en ciclos RWGS para conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$	127
6.1. Introducción	128
6.2. Síntesis y caracterización de materiales iniciales	130
6.3. Reacciones en vacío	132
6.3.1. Comportamiento térmico: Coeficientes de expansión	134
6.3.2. Temperatura inicial de reducción en vacío	136
6.4. Reacciones en atmósfera de hidrógeno	139
6.4.1. Caracterización de las fases reducidas	143
6.5. Conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ por ciclos RWGS a 500 °C sobre precursores de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$	147
6.6. Conclusiones	151
7. Conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS en óxidos mixtos de cerio/praseodimio	155
7.1. Introducción	155
7.2. Síntesis de materiales	157
7.3. Análisis Termodinámico	158
7.4. Caracterización de materiales	163
7.5. Estudio de DRX- <i>in situ</i> de la reducción de óxidos de cerio/praseodimio en atmósfera de 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ y posterior oxidación con 10 % $\text{CO}_2(\text{g})$ -90 % $\text{Ar}(\text{g})$	168
7.6. Efecto de la temperatura de calcinación en la reducibilidad por $\text{H}_2(\text{g})$ y la subsecuente oxidación por $\text{CO}_2(\text{g})$	170
7.7. Rendimiento de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ por RWGS a 500 °C en óxidos mixtos de Ce/Pr calcinados a 600 °C	175
7.8. Método alternativo de síntesis de óxidos mixtos de Ce/Pr utilizando carbocloración	177
7.9. Conclusiones	179
8. Conclusiones generales	181
A. Cálculo de velocidad de transferencia de masa convectiva a través del uso de coeficientes de transferencia de masa para reacciones con $\text{Cl}_2(\text{g})$	185
Bibliografía	187
Publicaciones asociadas	209
Agradecimientos	211

Índice de figuras

1.1. Variación del radio iónico de los lantánidos desde La hasta Gd en estados de oxidación +3 y +4 (Ce y Pr) (NC: 6 y 8).	2
1.2. Diagramas de estabilidad de fases de los sistemas Ce-O (izquierda) y Pr-O (derecha) para temperaturas entre 100 y 1000 °C	5
1.3. Diagrama de estabilidad de fases del sistema Eu-O para temperaturas entre 100 y 1000 °C	5
1.4. a) ΔG^0 y b) ΔH^0 en función de la temperatura para las reacciones involucradas en la conversión de CO ₂	11
1.5. Representación esquemática para la reutilización de CO ₂ (g) mediante ciclos de conversión a CO(g)	14
2.1. Diagrama esquemático del reactor de lecho fijo. V son válvulas de cierre y regulación de caudal	26
2.2. Evolución del pico (110) de La _{0.5} Nd _{0.5} SrCoO ₄ en vacío, mostrado como un ejemplo de DRX- <i>in situ</i>	33
2.3. Esquema del sistema de gases, balanza termogravimétrica y celda FTIR.	34
3.1. Diagrama de estabilidad de fases para sistemas ternarios Ln-O-Cl (Ln: La, Gd) a 400 °C	48
3.2. Diagrama de estabilidad de fases para sistemas ternarios Ln-O-Cl (Ln: Ce, Pr) a 400 °C	50
3.3. Diagrama de estabilidad de fases para sistemas ternarios Ln-O-Cl (Ln: Nd, Sm, Eu) a 400 °C	52
3.4. ΔG^0 en función de la temperatura para las reacciones de Ln ₂ O ₃ con Cl ₂ (g) con formación de LnOCl entre 0 y 1000 °C	53
3.5. Refinamiento Rietveld de los óxidos de tierras raras. Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas	55

3.6. Refinamiento Rietveld del producto de reducción de Pr_6O_{11} en atmósfera de 5% H_2 -95% Ar a 950 °C durante 7 hs en el reactor de lecho fijo. Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} y $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$	56
3.7. Curvas no isotérmicas termogravimétricas de las reacciones de cloración de La_2O_3 , Eu_2O_3 y Gd_2O_3 . Las cloraciones de Pr_2O_3 y Pr_6O_{11} se representan con puntos que se realizaron gravimétricamente en el reactor de lecho fijo	57
3.8. Curvas isotérmicas de cloración de óxidos de tierras raras a a) 350 °C y b) 400 °C	59
3.9. DRX del oxiclورو de praseodimio producido por cloración de Pr_6O_{11} a 800 °C y luego del tratamiento térmico en Ar a 950 °C	60
3.10. Refinamiento Rietveld del producto de cloración de Pr_6O_{11} a 800 °C. Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales naranjas corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalográfica	61
3.11. Parámetros de red, volumen de la celda unidad y tamaño de cristalita para el oxiclورو de praseodimio producido a distintas temperaturas de cloración	62
3.12. Espectros XPS de PrOCl-425 y PrOCl-800 . La línea Al-K_α se utilizó como fuente de excitación. Los recuadros de línea punteada indican los picos que se midieron posteriormente en detalle	63
3.13. Espectros XPS experimentales del nivel $\text{Pr}3d$ (a) y modificación de la escala horizontal de PrOCl-800 en 1,4 eV (b)	64
3.14. TG no isotérmicas para cloración de Eu_2O_3 y para Gd_2O_3 entre 500 y 950 °C	64
3.15. Presión de vapor de los tricloruros de tierras raras livianas	66
3.16. Diagramas de Ellingham para reacciones secundarias de carbocloración con formación de $\text{CCl}_4(\text{g})$ y $\text{COCl}_2(\text{g})$	68
3.17. Composiciones en equilibrio entre 0 y 1000 °C según las predicciones termodinámicas para los sistemas a) $\text{C}/\text{Cl}_2(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})$, b) $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Cl}_2(\text{g})$, c) $\text{CeO}_2/\text{C}/\text{Cl}_2(\text{g})$ y d) $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{C}/\text{Cl}_2(\text{g})$	69
3.18. Espectro infrarrojo de los gases formados a 650 °C para la carbocloración de Gd_2O_3	70

3.19. Grado de avance de formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{COCl}_2(\text{g})$ estimados utilizando las áreas de las bandas de $\text{CO}_2(\text{g})$ ($2343\text{-}2361\text{ cm}^{-1}$) y $\text{COCl}_2(\text{g})$ ($1650\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$) de los espectros FTIR en función de la temperatura para la carbocloración de Gd_2O_3 . Velocidad de calentamiento: $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; $p\text{Cl}_2$: 1 atm; caudal: 4 l/h; relación molar $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{C}$: 1/2	71
3.20. DRX en aire del producto de carbocloración de Gd_2O_3 a $650\text{ }^\circ\text{C}$ luego de exponerlo a humedad atmosférica	71
4.1. a) Estructura cristalográfica de una perovskita cúbica ABO_3 y b) estructura cristalográfica de LaCoO_3 representada por los cationes La^{3+} (esferas verdes), por los cationes Co^{3+} (naranjas) y los aniones O^{2-} (rojos). Figura realizada con el software VESTA [1]	76
4.2. DRX de las muestras de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Las reflexiones hasta 90° están indexadas con una estructura romboédrica (grupo espacial $R\text{-}3c$) para $x=0$; 0,25 y 0,50 y con una estructura ortorrómbica (grupo espacial $Pbnm$) para $x=0,75$ y 1. A la derecha se muestra la magnificación entre 32 y $33,6^\circ$ de 2θ	80
4.3. Refinamiento Rietveld de las fases $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,25; 0,50; 0,75 y 1). Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales naranjas corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas considerando una estructura romboédrica (grupo espacial $R\text{-}3c$) para $x=0$; 0,25 y 0,50 y una estructura ortorrómbica (grupo espacial $Pbnm$) para $x=0,75$ y 1	82
4.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de LaCoO_3 (a, b) y LaFeO_3 (c, d) sintetizados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$	82
4.5. Gráfico de contorno 2D de DRX- <i>in situ</i> (rango de 100 a $550\text{ }^\circ\text{C}$) para las fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en $5\%\text{H}_2(\text{g})\text{-}95\%\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h)	83
4.6. Comparación de los DRX para las fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ iniciales y luego de la reducción en $5\%\text{H}_2(\text{g})\text{-}95\%\text{Ar}(\text{g})$ en el DRX- <i>in situ</i> hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$	84
4.7. Posición del pico de reflexión mayoritario para las fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en función de la temperatura entre 250 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ en $5\%\text{H}_2(\text{g})\text{-}95\%\text{Ar}(\text{g})$ medidos en el DRX- <i>in situ</i>	84
4.8. TGs no isotérmicas para las reacciones de reducción de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en $5\%\text{H}_2(\text{g})\text{-}95\%\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h). Velocidad de calentamiento: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	87
4.9. TGs isotérmicas para LaCoO_3 entre 400 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ en $5\%\text{H}_2(\text{g})\text{-}95\%\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h)	88
4.10. TGs isotérmicas para $\text{LaCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$ entre 425 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ en $5\%\text{H}_2(\text{g})\text{-}95\%\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h)	88

4.11. TGs isotérmicas para fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a 425 °C en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h). Recuadro: δ en función de la concentración de hierro x	89
4.12. DRX de las fases reducidas obtenidas por reacción de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en 5 % H_2 -95 % Ar a 425 °C. Se indexaron las fases para x=0 con estructura tipo brownmillerita $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ y para x=0,50; 0,75 y 1 con estructura ortorrómbica tipo LaFeO_3 . Se agregan los parámetros de red de estas estructuras determinados por refinamiento Rietveld	91
4.13. DRX del producto de reacción de reducción de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ por TG no isotérmica en 5 % H_2 -95 % Ar (6 l/h) hasta 1000 °C	92
4.14. Valores de ΔG para la descomposición de LaFeO_3 y ΔG^0 para la descomposición de La_2CoO_4 en $\text{H}_2(\text{g})$ desde 0 a 1000 °C considerando distintas presiones parciales de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	94
4.15. Gráfico de contorno 2D de DRX- <i>in situ</i> para fases reducidas en 10 % $\text{CO}_2(\text{g})$ -90 % $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h) entre 100 y 550 °C	95
4.16. a) TG de cada perovskita $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoO}_3$, y b) DRX de fases iniciales, reducidas y finales obtenidas durante un ciclo RWGS a 550 °C	96
4.17. a) Espectro infrarrojo en el rango espectral de 4000-1000 cm^{-1} obtenido durante la reducción y oxidación a 550 °C para $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CoO}_3$, y b) cuantificaciones de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ obtenidas durante un ciclo redox termodinámico a 550 °C calculadas con los cambios de masa de la TG durante la reducción con $\text{H}_2(\text{g})$ y la subsecuente oxidación con CO_2 para $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoO}_3$ (x=0; 0,25 y 0,50	98
4.18. XPS de Fe2p (a) y Co2p (b) para $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ (1), reducido con $\text{H}_2(\text{g})$ (2) y post-oxidado con $\text{CO}_2(\text{g})$ (3)	99
4.19. a) Perfil TG de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoO}_3$ (x=0,25; 0,50) y b) cuantificaciones de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 550 °C	100
5.1. DRX de las muestras $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-T}$, para T temperatura de calcinación entre 650 y 1000 °C	106
5.2. Imágenes MEB de $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-650}$, $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-800}$, $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-900}$ iniciales	107
5.3. Imágenes MEB de $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-650}$ (a), $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-1000}$ (b), LaCoO_3 (c) reducidos con H_2 y $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-650}$ (d) y $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{-1000}$ (e) después de un ciclo de conversión $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ vía RWGS	107
5.4. Influencia del flujo de gas reactivo y de la masa inicial (recuadro) en la reducción de LaCoO_3 (a) y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ (b) con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$	109

5.5. Efecto de la temperatura de calcinación utilizada en la síntesis en la reducción de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (15 l/h), utilizando una masa inicial de 10 mg	110
5.6. Gráfico de contorno 2D de DRX- <i>in situ</i> y analizada en función de la temperatura (rango de 100 a 500 °C) para las fases de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h)	110
5.7. Influencia de la temperatura en la reducción de LaCoO_3 con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (15 l/h) para muestras calcinadas a 1000 °C	111
5.8. Influencia de la temperatura en la reducción de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (15 l/h) para muestras calcinadas a 1000 °C	112
5.9. Gráfico de $\ln t$ en función de $1/T$ de la reducción de a) LaCoO_3 y b) $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ para el cálculo de la energía de activación aparente por el método sin modelo	113
5.10. a) Ajustes de los modelos de $g(\alpha)$ a 275 °C y b) ajustes del modelo de volumen contráctil (G2) entre 275 y 375 °C para la reducción de LaCoO_3 con datos de TG	114
5.11. Ajustes de $\ln k(T)$ en función de $1/T$ para la determinación de las energías de activación aparentes y los factores preexponenciales en la reducción en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (caudal 15 l/h) de a) LaCoO_3 y b) $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ utilizando el modelo de volumen contráctil para el cálculo de las constantes de velocidad $k(T)$	117
5.12. Influencia de la presión parcial de $\text{H}_2(\text{g})$ en la reducción de a) LaCoO_3 y b) $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$. Recuadro: ajuste de la función dependiente de la presión parcial para el cálculo del orden de reacción con respecto a la presión parcial de $\text{H}_2(\text{g})$	118
5.13. Influencia de la temperatura de calcinación utilizadas en la síntesis de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ sobre la oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ previamente reducidas a 425 °C durante 5 min. Recuadro: velocidades de conversión con formación de $\text{CO}(\text{g})$ para distintos tamaños de cristalita, obtenidos con distintas temperaturas de calcinación durante la síntesis	119
5.14. Gráfico de contorno 2D de DRX- <i>in situ</i> y analizada en función de la temperatura (rango de 100 a 500 °C) para las fases de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ en 10 % $\text{CO}_2(\text{g})$ -90 % $\text{Ar}(\text{g})$ previamente reducidas a 425 °C	120
5.15. Influencia de la temperatura (a) y el flujo de gas reactivo (b) en la oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ previamente reducido	122
5.16. Ajuste de los modelos $g(\alpha)$ para la oxidación a 600 °C de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ previamente reducido a 425 °C	123

5.17. Influencia de la presión de gas reactivo en la oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ previamente reducido. Recuadro: ajuste de la función dependiente de la presión parcial para el cálculo del orden de reacción con respecto a la presión parcial de $\text{CO}_2(\text{g})$	124
6.1. a) Vista panorámica y b) a lo largo del eje c de la estructura cristalográfica de la fase de Ruddlesden-Popper ($n=1$) representada por el catión A en la estructura (esferas verdes), por los cationes ubicados en el sitio B (naranjas) y los aniones (rojos). Realizada con VESTA [1]	128
6.2. Izquierda: DRX de las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 hs. Derecha: Ampliación de las reflexiones (103) y (110)	131
6.3. Imágenes MEB de LaSrCoO_4 (a) y NdSrCoO_4 (b) sintetizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$	132
6.4. Gráficos de contorno de DRX- <i>in situ</i> en función de la temperatura (rango 250 a $720\text{ }^\circ\text{C}$) para las reflexiones (103) (arriba) y (110) (abajo) de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ (sintetizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 hs) a presiones entre 4 y 5×10^{-3} mbar	133
6.5. Cambios en los parámetros de red (a y b) y volumen (c) para las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ con la temperatura entre 250 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío	135
6.6. I/I_0 en función de la temperatura para la reflexión (103) de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ sintetizados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 hs	138
6.7. DRX después del tratamiento en vacío hasta $720\text{ }^\circ\text{C}$	139
6.8. DRX del producto de reducción de LaSrCoO_4 después del tratamiento en vacío hasta $720\text{ }^\circ\text{C}$ (línea negra) comparado con el producto de reducción con $5\% \text{H}_2$ - $95\% \text{Ar}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (línea roja) indexado con una estructura tetragonal con simetría $I4/mmm$ (índices de miller (hkl) y barras verticales inferiores)	139
6.9. Gráficos de contorno 2D de DRX- <i>in situ</i> en función de la temperatura para $x=0,25-0,5$ (reflexión (103)) en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ para las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ ($x=0,25$ y $0,5$) sintetizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 hs	141
6.10. Grado de conversión de la reducción de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ para tratamiento no isotérmico. Gráfico insertado: reproducibilidad para $x=0,5$	142
6.11. TG no isotérmica de la reducción de $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{SrCoO}_4$ en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	142
6.12. DRX del producto de reducción $\text{LaSrCoO}_{3.5}$ (1) y descomposición total (2 y 3) para LaSrCoO_4 en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h). Las barras verticales naranjas corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalográfica $\text{LaSrCoO}_{3.5}$ con estructura tetragonal con el grupo espacial $I4/mmm$	143

- 6.13. Izquierda: DRX de las fases reducidas obtenidas por reacción de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ a 450 °C. Derecha: Detalle de las reflexiones (103) y (101) 144
- 6.14. Refinamiento de Rietveld de la fase reducida $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.5}$. Se muestran el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre los dos patrones (línea azul). Las barras verticales naranjas corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalográfica con grupo espacial $I/4mmm$ 146
- 6.15. Refinamiento de Rietveld del producto de reducción de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ a 450 °C en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ considerando la formación de dos fases reducidas: $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.432}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.57}$. Además se considera la fase sin reducir $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ y la fase La_2O_3 debido a la descomposición. Se muestran el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre los dos patrones (línea azul). Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas 146
- 6.16. Izquierda. DRX de los precursores de la fase $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a 600, 800, 1000 °C por una hora y a 1000 °C por doce horas. Derecha. DRX de los precursores de la fase Ruddlesden-Popper calcinados a 600, 800, 1000 °C por una hora y a 1000 °C por doce horas luego de cinco ciclos RWGS a 500 °C. Referencias: A (rojo) $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$; B (azul) SrCO_3 ; C (verde) LnCoO_3 (Ln:La,Nd); D (Ln_2O_3) violeta; E (rosa) $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; F (negra) $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCo}_{3.5}$; G (verde claro) SrO ; H (amarillo) Co 148
- 6.17. Curvas TG de precursores de la fase Ruddlesden-Popper $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a 600, 800, 1000 °C por una hora y a 1000 °C por doce horas obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 500 °C con 15 minutos por etapa, con 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ para la reducción, y 10% $\text{CO}_2(\text{g})$ -90% $\text{Ar}(\text{g})$ para la oxidación, ambos con 6 l/h. 149
- 6.18. Curvas TG obtenidas durante el primer ciclo RWGS a 500 °C con 15 minutos por etapa, con 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ para la reducción, y 10% $\text{CO}_2(\text{g})$ -90% $\text{Ar}(\text{g})$ para la oxidación, ambos con 6 l/h, de precursores de la fase Ruddlesden-Popper $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a 600, 800, 1000 °C por una hora y a 1000 °C por doce horas 150
- 6.19. Cuantificaciones promedio de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 500 °C de precursores de la fase Ruddlesden-Popper $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a 600, 800, 1000 °C por una hora y a 1000 °C por doce horas. Las cuantificaciones de $\text{CO}(\text{g})$ en precursores calcinados a 600 y 800 °C están sobreestimadas por reacciones de carbonatación 151

7.1. a) Representación de la celda unidad de CeO ₂ tipo fluorita y b) Vista extendida de la estructura cristalográfica representada por los cationes Ce ³⁺ (esferas verdes) y los aniones O ²⁻ (rojos). Figura realizada con el software VESTA [1]	156
7.2. Composición en equilibrio en función de la temperatura entre 25 y 1000 °C según las predicciones termodinámicas para los sistemas a) CeO ₂ /H ₂ (g), b) Pr ₆ O ₁₁ /H ₂ (g)	159
7.3. Composición en equilibrio en función de la temperatura entre 25 y 1000 °C según las predicciones termodinámicas para los sistemas a) Ce ₂ O ₃ /CO ₂ (g), b) Pr ₂ O ₃ /CO ₂ (g)	161
7.4. Curvas TG/DTA de la descomposición del precursor de citrato con cantidad molar de cerio y praseodimio iguales en aire, a 10 °C/min	164
7.5. DRX de a) óxidos de cerio/praseodimio Ce _{0.50} Pr _{0.50} -T con temperatura de calcinación entre 500 y 1000 °C, y b) Ce _{1-x} Pr _x -600 (x=0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1). Las reflexiones están indexadas con estructura cúbica tipo fluorita (GE <i>FM-3m</i>)	165
7.6. Imágenes MEB de los óxidos de cerio/praseodimio Ce _{0.50} Pr _{0.50} -T con temperatura de calcinación de 600, 800 y 1000 °C	166
7.7. DRX de óxidos de cerio/praseodimio Ce _{1-x} Pr _x -1000 (x=0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1). Las reflexiones están indexadas con simetría <i>Fm-3m</i> . A la derecha se observa la magnificación de la reflexión (111)	167
7.8. Refinamiento Rietveld de los óxidos de cerio/praseodimio Ce _{1-x} Pr _x -1000 (x=0 a 1). Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas	167
7.9. Gráfico de contorno 2D de DRX- <i>in situ</i> en función de la temperatura en 5% H ₂ (g)-95% Ar(g) (6 l/h) para óxidos de cerio/praseodimio Ce _{1-x} Pr _x O _{2-δ} (calcinados a 1000 °C) entre 100 y 800 °C para x=0 y 0,05 y entre 100 y 600 °C para x=0,25; 0,5; 0,75 y 1	169
7.10. Gráfico de contorno 2D de DRX- <i>in situ</i> en función de la temperatura en 10% CO ₂ (g)-90% Ar(g) para óxidos de cerio/praseodimio Ce _{1-x} Pr _x O _{2-δ} previamente reducidos a 500 °C durante 10 min	170
7.11. DRX de los productos obtenidos luego del tratamiento en el DRX- <i>in situ</i> con 10% CO ₂ (g)-90% Ar(g) hasta 1000 °C para óxidos de cerio/praseodimio previamente reducidos a 500 °C. El valor de x corresponde al dopaje de praseodimio en CeO ₂ . Se muestran reflexiones de los carbonatos de cerio y praseodimio Pr ₂ O ₂ CO ₃ y Ce(CO ₃) ₂ para descartar su formación	170

7.12. Curvas TG de Ce _{0.50} Pr _{0.50} -T (T temperatura de calcinación entre 500 y 1000 °C) obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 500 °C	171
7.13. Evolución de la banda infrarroja de CO(g) durante 5 min de oxidación a 500 °C para Ce _{0.50} Pr _{0.50} -600 reducido	172
7.14. DRX de los óxidos iniciales y finales después de 5 ciclos de conversión de CO ₂ (g) para Ce _{0.50} Pr _{0.50} -500 y Ce _{0.50} Pr _{0.50} -600	173
7.15. a) Cuantificaciones promedio de H ₂ O(g) y CO(g) y b) obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 500 °C usando Ce _{0.50} Pr _{0.50} -600	175
7.16. a) y b) TG de ciclos de conversión de CO ₂ (g) a CO(g) de las muestras Ce _{1-x} Pr _x -600, c) cuantificaciones promedio de H ₂ O(g) y CO(g) obtenidas durante cinco ciclos a 500 °C y d) DRX de los óxidos iniciales y gastados después de 5 ciclos RWGS para Ce _{0.95} Pr _{0.05} -600 y Ce _{0.25} Pr _{0.75} -600	176
7.17. DRX del producto de carbocloración (luego de exposición a la humedad ambiente) a 800 °C en 1 atm Cl ₂ (g) (8 l/h) de una mezcla de CeO ₂ y Pr ₆ O ₁₁ con una relación molar de 0,75/0,25 de Ce/Pr y de Ce+Pr/C de 1/10. Referencias CeCl ₃ ·7H ₂ O (ICSD 008264) y ((H ₂ O) ₇ PrCl ₂ (H ₂ O) ₇)Cl ₄ (ICSD 300007)	178
7.18. DRX de los óxidos mixtos Ce _{0.75} Pr _{0.25} O _{2-δ} preparados con precursores obtenidos por digestión con microondas y por carbocloración, con posterior síntesis sol-gel y calcinados a 600 °C por 1 h	179

Índice de tablas

2.1.	Perfil de emisión del tubo de rayos X utilizado en DRX	28
2.2.	Parámetros del instrumento utilizado para las mediciones de DRX	30
2.3.	Expresiones para las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ para algunos de los mecanismos comunes en reacciones en estado sólido	43
3.1.	Velocidades experimentales (N_{exp}) para cloraciones de sesquióxidos de lantánidos a 350 y 400 °C, y relaciones entre estas velocidades con respecto a las velocidades teóricas ($N_{teórica}$) de transferencia molar de $\text{Cl}_2(\text{g})$	58
3.2.	Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para oxiclорuros de praseodimio producidos a distintas temperatura	62
3.3.	Punto de Ebullición de tricloruros de tierras raras	66
4.1.	Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,25; 0,50$). Grupo espacial: $R-3c$	81
4.2.	Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,75; 1$). Grupo espacial: $Pbnm$	81
4.3.	Datos de estructura cristalina y resultados del refinamiento Rietveld para el producto de reacción de LaCoO_3 en hidrógeno a 425 °C	91
5.1.	Energías de activación de la reducción de LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ con $\text{H}_2(\text{g})$, calculadas mediante el método de determinación de la función del mecanismo $g(\alpha)$	116
5.2.	Velocidad de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ reducido calculada a partir de las curvas TG durante un ciclo RWGS a 600 °C	119
5.3.	Ea para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sobre $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ previamente reducido a 425 °C	123
6.1.	Factores de tolerancia t_G y parámetros de refinamiento a partir de los datos de DRX a temperatura ambiente de las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$	132
6.2.	Coefficientes de expansión térmica en vacío (10^{-3} mbar de presión parcial de $\text{O}_2(\text{g})$) de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$	136

6.3. Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.5}$	145
6.4. Resultados estructurales del refinamiento de datos de DRX recolectados a temperatura ambiente del producto de reducción de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ a 450 °C en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$. Todas las fases con grupo espacial $I/4mmm$	147
6.5. Temperaturas para la formación de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3.5}$ (a $p\text{O}_2(\text{g})$: 10^{-3} mbar y en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$) y para la descomposición total, para diferentes contenidos de Nd	152
7.1. Datos termodinámicos de óxidos de Ce y Pr utilizados para la construcción de gráficos de composición de equilibrio	160
7.2. Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x$ -1000 ($x=0$; 0,25; 0,50; 1). Grupo espacial: $Fm-3m$	168
7.3. Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x$ -1000 ($x=0,75$). Grupo espacial: $Fm-3m$	168

Resumen

Los elementos de tierras raras generalmente se dividen en elementos de bajo peso atómico, los cuales son el lantano, el cerio, el praseodimio, el neodimio, el prometio (aunque no fue considerado en esta tesis debido a su inestabilidad), el samario, el europio o el gadolinio, conocidos como elementos livianos de tierras raras y elementos pesados de tierras raras, desde el gadolinio o el terbio al lutecio y el itrio. El objetivo de esta tesis es explorar en profundidad los aspectos fundamentales y aplicados de las reacciones heterogéneas sólido-gas que involucren óxidos de tierras raras livianas, siendo las reacciones estudiadas la cloración y la carbocloración de óxidos de tierras raras utilizando $\text{Cl}_2(\text{g})$ como agente clorante, con importancia en la metalurgia extractiva de tierras raras livianas y producción de cloruros solubles, y la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos oxido-reducción sobre óxidos no estequiométricos tipo perovskitas y dióxido de cerio dopado, con importancia en la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero y producción de syngas.

En los casos de tener disponible datos termodinámicos de los compuestos involucrados, se realizaron cálculos termodinámicos que principalmente se basan en la minimización de la energía libre de Gibbs para determinar la factibilidad de ocurrencia de las reacciones. Posteriormente, se analizó la evolución de los sistemas mediante técnicas termogravimétricas y difracción de rayos X-*in situ*, complementado con técnicas de caracterización de materiales que permiten evaluar el avance de las reacciones estudiando cambios en los reactivos y generación de productos sólidos y/o gaseosos, tales como la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X, el estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido, el análisis de estados de oxidación por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y la identificación de compuestos gaseosos por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, entre otros.

Con resultados experimentales y análisis de datos termodinámicos de las reacciones de cloración de óxidos de tierras raras, se pudo establecer una correlación de acuerdo a su comportamiento, teniendo en cuenta estados de oxidación que pueden adquirir los lantánidos y su radio iónico, determinando temperatura inicial de cloración por medición no-isotérmica y velocidades por mediciones isotérmicas, donde el gadolinio presenta algunas diferencias con respecto a las tierras raras livianas y puede considerarse intermedio entre estas y las pesadas. Con respecto al producto de cloración, el

oxiclورو de praseodimio presenta algunas características distintivas, siendo la fórmula general $\text{PrO}_{1+x}\text{Cl}$, donde el valor de x depende de la temperatura a la que es llevada a cabo la reacción de cloración. Al comparar las carbocloraciones de óxidos de tierras raras livianas, se observó que la formación del oxiclورو ocurre a temperaturas similares a la cloración, sin influencia del carbono. En la segunda etapa, la formación del tricloruro es más rápida con carbono, comenzando alrededor de los 600 °C, coincidiendo con la oxidación del carbono en atmósferas de cloro-oxígeno. Esto sugiere un proceso limitante común en todos los sistemas evaluados. Además, la carbocloración permitió obtener los cloruros de tierras raras sin volatilizar, los cuales pueden ser utilizados como precursores para la síntesis de materiales utilizados para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$.

Los materiales estudiados para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ fueron los óxidos tipo perovskita con fórmula general $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, fases Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ y óxidos mixtos de cerio y praseodimio sintetizados con el método de sol-gel.

Se estableció que la reacción de reducción de las perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,50$) con $\text{H}_2(\text{g})$ es independiente del tamaño de partícula, mientras que la subsecuente oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ es afectado con este factor, siendo la velocidad de reacción mayor para materiales con menor tamaño de cristalita, lo que hace que materiales nanométricos son los adecuados para la utilización de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ vía ciclos RWGS. Se determinaron parámetros y modelos cinéticos para las etapas de reducción y oxidación del ciclo RWGS.

En comparación con la perovskita, las fases Ruddlesden-Popper exhiben una estabilidad superior en atmósferas reductoras, evitando la descomposición a lo largo de los ciclos. Sin embargo, debido a la necesidad de alta temperatura y prolongados tiempos para su síntesis, lo que genera materiales con baja relación superficie/volumen, se dificulta la reacción de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$.

Entre los resultados más relevantes obtenidos se pueden destacar el hallazgo de dos composiciones óptimas de los materiales estudiados para su uso en ciclos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante desplazamiento inverso de agua gaseosa (RWGS), los cuales consisten en una estructura tipo perovskita $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ y un óxido mixto de cerio y praseodimio $\text{Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$, este último presenta una mejora significativa comparado con el óxido de cerio que es uno de los materiales más estudiados para este propósito, logrando un rendimiento promedio de $\text{CO}(\text{g})$ de 0,6 mmol/(g óxido.ciclo) y una velocidad de conversión máxima de 0,26 mmol/(g óxido.min) a 500 °C.

Palabras clave: TIERRAS RARAS, REACCIÓN SÓLIDO-GAS, CLORACIÓN, CONVERSIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO, CICLO RWGS, PEROVSKITA, ÓXIDO DE CERIO DOPADO

Abstract

Title: Kinetic-Mechanistic Study of Solid-Gas Reactions of Light Rare Earth Oxides

Rare earth elements are generally divided into light rare earth elements, which include lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium (although it was not considered in this thesis due to its instability), samarium, europium, or gadolinium, and heavy rare earth elements, which range from gadolinium or terbium to lutetium and yttrium. The objective of this thesis is to explore in depth the fundamental and applied aspects of heterogeneous solid-gas reactions involving light rare earth oxides. The reactions studied include the chlorination and carbochlorination of rare earth oxides using $\text{Cl}_2(\text{g})$ as the chlorinating agent, which is important in the extractive metallurgy of light rare earths and the production of soluble chlorides, as well as the conversion of $\text{CO}_2(\text{g})$ to $\text{CO}(\text{g})$ via redox cycles on non-stoichiometric perovskite-type oxides and doped cerium dioxide, which is relevant for the mitigation of greenhouse gas emissions and syngas production.

When thermodynamic data of the involved compounds were available, thermodynamic calculations were performed based mainly on the minimization of Gibbs free energy to determine the feasibility of the reactions. Subsequently, the evolution of the systems was analyzed using thermogravimetric techniques and in situ X-ray diffraction, complemented by material characterization techniques that allow the progress of the reactions to be evaluated by studying changes in reactants and the generation of solid and/or gaseous products. These techniques include the determination of crystalline structure by X-ray diffraction, morphological studies by scanning electron microscopy, oxidation state analysis by X-ray photoelectron spectroscopy, and the identification of gaseous compounds by Fourier transform infrared spectroscopy, among others.

Based on experimental results and thermodynamic analysis of the chlorination reactions of rare earth oxides, a correlation was established according to their behavior, considering the oxidation states that lanthanides can adopt and their ionic radii. The initial chlorination temperature was determined by non-isothermal measurement, and reaction rates were evaluated through isothermal measurements. It was observed that gadolinium exhibits some differences compared to light rare earths and can be considered an intermediate between light and heavy rare earths. Regarding the chlorination product, praseodymium oxychloride presents distinctive characteristics, with the gen-

eral formula $\text{PrO}_{1+x}\text{Cl}$, where the value of x depends on the temperature at which the chlorination reaction is carried out. When comparing the carbothermal chlorination of light rare earth oxides, it was observed that oxychloride formation occurs at similar temperatures to chlorination, without carbon influence. In the second stage, trichloride formation is faster with carbon, beginning around 600 °C, coinciding with carbon oxidation in chlorine-oxygen atmospheres. This suggests a common limiting process in all evaluated systems. Additionally, carbothermal chlorination enabled the production of rare earth chlorides without volatilization, which can be used as precursors for the synthesis of materials utilized for $\text{CO}_2(\text{g})$ conversion.

The materials studied for $\text{CO}_2(\text{g})$ conversion included perovskite-type oxides with the general formula $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, Ruddlesden-Popper phases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$, and cerium-praseodymium mixed oxides synthesized via the sol-gel method.

It was established that the reduction reaction of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskites ($x = 0; 0,50$) with $\text{H}_2(\text{g})$ is independent of particle size, while the subsequent oxidation with $\text{CO}_2(\text{g})$ is influenced by this factor. The reaction rate is higher for materials with smaller crystallite size, making nanometric materials suitable for $\text{CO}_2(\text{g})$ to $\text{CO}(\text{g})$ conversion via RWGS cycles. Kinetic parameters and models were determined for the reduction and oxidation stages of the RWGS cycle.

Compared to perovskite structures, Ruddlesden-Popper phases exhibit superior stability in reducing atmospheres, preventing decomposition throughout the cycles. However, due to the requirement of high temperatures and prolonged synthesis times, which lead to materials with a low surface-to-volume ratio, the $\text{CO}_2(\text{g})$ to $\text{CO}(\text{g})$ conversion reaction is hindered.

Among the most relevant results, two optimal compositions of the studied materials were identified for use in conversion of $\text{CO}_2(\text{g})$ to $\text{CO}(\text{g})$ via the reverse water-gas shift (RWGS) cycles. These materials include the perovskite-type structure $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ and the cerium-praseodymium mixed oxide $\text{Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$. The latter showed significant improvement compared to cerium oxide, one of the most studied materials for this purpose, achieving an average $\text{CO}(\text{g})$ yield of 0,6 mmol/(g oxide·cycle) and a maximum conversion rate of 0,26 mmol/(g oxide·min) at 500 °C.

Keywords: RARE EARTHS, SOLID-GAS REACTION, CHLORINATION, CARBON DIOXIDE CONVERSION, RWGS CYCLE, PEROVSKITE, DOPED CERIUM OXIDE

Índice de símbolos

A continuación se detallan los principales acrónimos, abreviaturas y símbolos utilizados en la presente tesis:

ETR Elemento de Tierra Rara

ETRL Elemento de Tierra Rara Liviana

ETRP Elemento de Tierra Rara Pesada

ETRM Elemento de Tierra Rara Mediana

Ln Lantánido

ΔG Cambio de Energía Libre

ΔH Cambio de Entalpía

ΔS Cambio de Entropía

C_p Capacidad Calorífica

K Constante de equilibrio

TG Termogravimetría, Análisis termogravimétrico

DRX Difracción de Rayos X, Difractograma de Rayos X

λ Longitud de onda

d Distancia interplanar en un cristal

θ Ángulo de incidencia de Rayos X

(hkl) Índices de Miller

F_k Factor de Estructura

R Constante Universal de los Gases Ideales=8,314 J/(K mol)

MEB Microscopía Electrónica de Barrido

- FTIR Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
- XPS Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
- BE Energía de Enlace del electrón en el átomo
- h Constante de Planck
- α Grado de conversión
- t Tiempo
- T Temperatura
- m Masa
- P Presión
- $k(T)$ Constante de velocidad
- $f(\alpha)$ Función dependiente del grado de conversión
- $f(P)$ Función dependiente de la presión parcial del gas reactivo
- Ea Energía de Activación
- A Factor Preexponencial de velocidad
- GEI Gases de Efecto Invernadero
- DRM Reformado seco de metano
- RWGS Reacción inversa de desplazamiento de agua gaseosa
- Evac Energía de formación de vacancia de oxígeno
- t_G Factor de Tolerancia de Goldschmidt
- r_A Radio iónico del ión A
- ν Número de onda
- n_{H_2O} milimoles de $H_2O(g)$ liberados en la reducción de ciclos RWGS
- n_{CO} milimoles de $CO(g)$ producidos en la oxidación de ciclos RWGS
- mmoles milimoles (10^{-3} moles)
- N_{exp} Velocidad experimental de reacciones de cloración
- N Velocidad teórica de transferencia molar de gas reactivo

Capítulo 1

Marco Teórico y Objetivos

1.1. Introducción

La Ciencia de Materiales es un campo interdisciplinario que combina principios de la física, química e ingeniería para explorar y manipular materiales. Su objetivo es descubrir y diseñar nuevos materiales con propiedades deseables, así como mejorar y caracterizar los materiales existentes para satisfacer las demandas de diversas industrias. Para lograr este entendimiento profundo, es fundamental contar con técnicas precisas que permitan caracterizar los materiales a nivel atómico, microscópico y macroscópico.

La investigación en fisicoquímica de materiales continúa avanzando, abriendo nuevas posibilidades para la creación de materiales innovadores y soluciones tecnológicas avanzadas. Esta tesis doctoral busca contribuir a este campo mediante el desarrollo y aplicación de técnicas de caracterización y síntesis para la creación y caracterización de materiales con propiedades mejoradas y aplicaciones específicas.

Los materiales se clasifican generalmente en cinco grupos: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos. Los materiales cerámicos son conocidos por su dureza, alta resistencia a la abrasión y estabilidad a altas temperaturas. Se dividen en varias categorías según su composición y propiedades específicas. Entre ellos, los óxidos son uno de los grupos más importantes y versátiles. Los cerámicos desempeñan un papel crucial en la catálisis, tanto como soportes, como catalizadores en sí mismos. Su estructura y propiedades únicas los hacen ideales para diversas reacciones químicas. Algunos cerámicos tienen propiedades catalíticas intrínsecas y se utilizan directamente en diversas reacciones químicas, por ejemplo, pueden ser utilizados en procesos de oxidación y reducción, especialmente en aplicaciones de control de emisiones de gases de efecto invernadero [2].

1.2. Tierras Raras. Definición y abundancia

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define como elementos de tierras raras (ETR) el conjunto de 17 elementos de la tabla periódica, incluidos los 15 lantánidos entre el lantano y lutecio más escandio e ytrio [3]. El término tierras raras es en realidad un nombre inexacto. El cerio es el vigésimo quinto elemento más abundante en la Tierra y es tan común como el cobre. Incluso la tierra rara menos común, el tulio, se encuentra en mayor proporción que el mercurio [4]. Sin embargo, debido a que las tierras raras tienen una química similar y tienden a encontrarse juntas en la naturaleza, históricamente su separación ha sido difícil. Es este hecho el que ha dado la impresión de su rareza. Los ETR generalmente se dividen en elementos de bajo peso atómico, lantano a europio o gadolinio, conocidos como elementos livianos de tierras raras (ETRL), y elementos pesados de tierras raras (ETRP) gadolinio o terbio a lutecio e itrio. Esta división es a veces arbitraria y el término ETR medianas (ETRM) también se usa para referirse a los elementos entre europio y disprosio. La definición de ambos grupos se basa en la configuración electrónica de cada ETR pero en ocasiones la división puede variar según la propiedad considerada para dicha definición [5, 6]. Por ejemplo, una diferencia entre estos grupos es: ETRL tiende a ocupar los sitios con números de coordinación (NC) de 8-10 y se encuentran como carbonatos y fosfatos, mientras que ETRP ocupan sitios con NC de 6-8 y son abundantes en óxidos y fosfatos. Según los radios iónicos de Shannon (Figura 1.1), los radios iónicos efectivos de La^{3+} - Gd^{3+} (ETRL) para NC: 8 (anión: átomos de oxígeno) son 1,18-1,07 Å y los de Y^{3+} y Gd^{3+} - Lu^{3+} (ETRP) son 1,015 y 1,07-0,97 Å, en este caso el gadolinio podría incluirse en ambos grupos [7]. Esto significa que la química de los lantánidos está determinada en gran medida por sus radios iónicos y por sus estados de oxidación, los cuales serán explicados en la próxima sección.

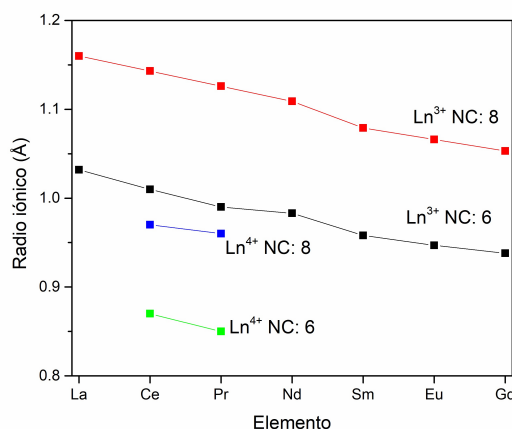


Figura 1.1: Variación del radio iónico de los lantánidos desde La hasta Gd en estados de oxidación +3 y +4 (Ce y Pr) (NC: 6 y 8).

Los metales de ETR así como sus compuestos se emplean en numerosas áreas de la industria en un amplio rango de aplicaciones. Estas incluyen metalurgia (aleaciones especiales), electrónica (celdas combustibles para vehículos híbridos, pantallas LCD), industria química (catalizadores, reactivos, etc.), fabricación de vidrios, cerámicos (vidrios especiales para filtrar radiación UV), imanes, en la medicina para la fabricación de complejos para contrastes en RMN, etc [8, 9].

Las fuentes típicas de ETR son los minerales monacita y xenotima (que contienen una mezcla de los fosfatos de los lantánidos y el torio), y la bastnasita (que contiene fluorocarbonatos de lantánidos) [5, 10]. En términos de su ocurrencia en la corteza terrestre, el lantano, el cerio y el neodimio, tres ETRL, son los más comunes [11]. Las reservas mundiales de tierras raras fueron estimadas en 2021 en 130 millones de toneladas. China posee una cantidad de reservas de 44 millones de toneladas, lo que constituye una tercera parte de las reservas mundiales. Vietnam y Brasil completan el podio, ambos países con más de 21 millones. El depósito de Baiyun Evo es el depósito de tierras raras más grande del mundo en el cual se extrae más de la mitad de la producción China. En la actualidad, con la disminución considerable de la producción de EEUU, China se posicionó como el primer productor de ETR del mundo con un porcentaje de la producción mundial superior al 90 %. Actualmente liderando el mercado monopólico de ETR y a pesar de las denuncias de EEUU, la Unión Europea y Japón ante la Organización Mundial de Comercio, China intenta restringir la exportación de estos valiosos y estratégicos recursos naturales, argumentando motivos medioambientales [12]. En el territorio argentino los yacimientos con mineralizaciones primarias de tierras raras se encuentran en el noroeste (provincias de Salta y Jujuy), en la provincia de San Luis y en el sur de la provincia de Santiago del Estero. Hay además mineralizaciones no evaluadas en pegmatitas del distrito Valle Fértil en la provincia de San Juan. Se han identificado costras de ferro-manganeso con concentraciones de ETR en la Plataforma Continental Argentina. A partir de la información disponible sobre recursos identificados para los diversos modelos de depósitos portadores de tierras raras en el territorio argentino se ha establecido un total de aproximadamente 0,2 millones de toneladas de ETR [13].

1.3. Estados de oxidación de tierras raras livianas

Como un análisis preliminar, los óxidos estudiados en esta tesis son divididos de acuerdo con los posibles estados de oxidación que el lantánido puede adquirir. En general, todos los lantánidos tienen el estado de oxidación 3+ como el dominante; sin embargo, se observan desviaciones en todo este grupo. Así, algunos ETRL solo se observan con este estado de oxidación (3+), y otros pueden encontrarse en estados de oxidación 4+ y/o 2+. Cabe destacar que el prometio no será analizado ya que

este elemento no se encuentra en la naturaleza [14]. Los cálculos termodinámicos se realizaron utilizando el software HSC Chemistry 6.1 para Windows [15].

Grupo 1: en este grupo se consideran los ETRL con 3+ como el único estado de oxidación posible, ya sea en materiales inorgánicos (óxidos, sales, etc.) o como especies iónicas en solución (Ln^{3+}). Dado que la estructura electrónica del lantano es $[\text{Xe}]5d^16s^2$, es fácil explicar la existencia del estado de oxidación 3+ ya que corresponde a la pérdida de los tres electrones externos. Suponiendo que los electrones $5d^16s^2$ se mantuvieran a lo largo de la serie de átomos desde $[\text{Xe}]5d^16s^2$ hasta $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ y que al avanzar en los lantánidos se corresponde con el llenado de la capa 4f, la predominancia del estado de oxidación +3 podría explicarse de la siguiente manera: cada átomo podría perder los electrones $5d^16s^2$ para formar el ion trivalente. En esta tesis, el lantano y el gadolinio se consideran ETRL del grupo 1.

Grupo 2: una desviación de la regla del 3+ como el estado de oxidación más estable es el cerio, que exhibe el estado 4+ como el más estable en el óxido (CeO_2). Este elemento alcanza la configuración electrónica del gas noble xenón, que tiene una alta estabilidad electrónica. También se puede ubicar el praseodimio en este grupo, que forma óxidos y otros compuestos con estados de oxidación mixtos entre 3+ y 4+, encontrándose Pr_6O_{11} y minerales con una relación 3+/4+ similar en la naturaleza.

Este comportamiento se muestra en la Figura 1.2, que son los diagramas de estabilidad de fases de los sistemas Ln-O a presión parcial constante de nitrógeno ($p\text{N}_2(\text{g})=10^{-20}$ atm) como gas inerte para Ln= Ce y Pr. Al reducir la presión parcial de $\text{O}_2(\text{g})$, los estados de oxidación varían de Ln^{4+} a Ln^{3+} , permitiendo la producción de una familia de óxidos: LnO_2 , Ln_xO_y , Ln_2O_3 , donde Ln_xO_y representa óxidos con estados de oxidación mixtos Ln^{3+} y Ln^{4+} . Considerando una presión de oxígeno de 1 atm, se puede observar que el área de estabilidad predominante para Ce es CeO_2 en todo el rango de temperaturas, y para Pr es PrO_2 a temperaturas inferiores a 500 °C, y Pr_6O_{11} entre 500 y 1000 °C. El sistema de oxígeno/praseodimio es notable por sus múltiples estequiometrías y se han informado varios productos de oxidación intermedios, generalmente utilizando una fórmula general PrO_{2-x} .

Se observa que cuando el potencial de oxígeno se reduce, se forman óxidos mixtos en el rango de temperaturas estudiadas, y posteriormente se forma el sesquióxido Ln_2O_3 . Finalmente, el metal Ln se observa a $p\text{O}_2(\text{g}) < 10^{-50}$ atm y alrededor de 780 °C en ambos lantánidos. Como se muestra en el diagrama de estabilidad de fases, la oxidación del lantánido es una reacción en cuatro etapas para el cerio y una reacción en tres etapas para el praseodimio, que involucra la reacción de oxidación del metal a óxidos con estado de oxidación 3+ (Ln_2O_3), posteriormente, la oxidación de Ln_2O_3 para formar óxidos con estado de oxidación mixto 3+ y 4+. Finalmente, se observa la formación de óxidos con Ln^{4+} (LnO_2) por reacción de $\text{O}_2(\text{g})$ con óxidos mixtos. Los óxidos mixtos son Ce_7O_{12} y Ce_6O_{11} , y Pr_6O_{11} para los sistemas de Ce y Pr, respectivamente.

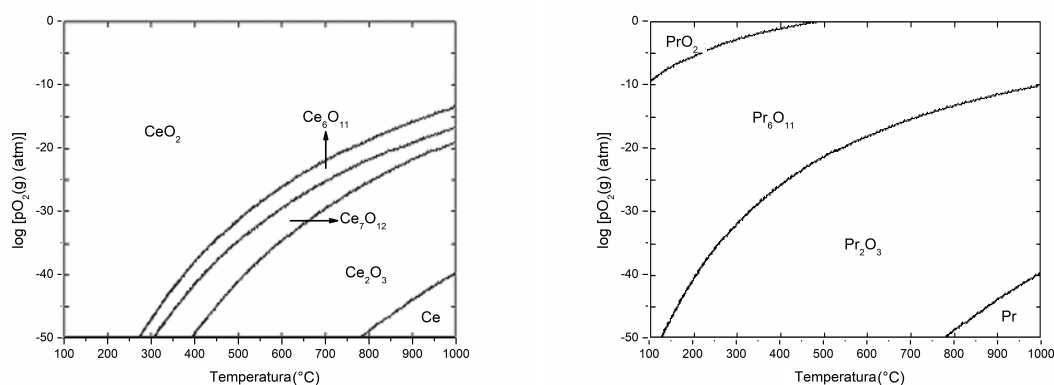


Figura 1.2: Diagramas de estabilidad de fases de los sistemas Ce-O (izquierda) y Pr-O (derecha) para temperaturas entre 100 y 1000 °C

Grupo 3: la característica especial de los ETRL de este grupo es que además del 3+ pueden presentar el estado de oxidación 2+. El neodimio, el samario y el europio pueden encontrarse en este grupo. El europio exhibe el estado 2+, logrando la estabilidad de una capa medio llena. Esta característica también se observa en el diagrama de estabilidad de fases para el europio (Figura 1.3), donde se observa un área de estabilidad para el óxido con estado de oxidación 2+ (EuO) para presiones parciales de oxígeno entre 10^{-50} y 10^{-30} atm y temperaturas entre 525 °C y 1000 °C, respectivamente. La presencia de LnO no se observa para neodimio y samario en el rango de temperaturas y presiones analizadas. El monóxido de europio es conocido, pero existen dudas sobre la existencia de otras especies con bajo contenido de oxígeno. Además, esta propiedad del europio también se puede observar al comparar el ΔG_f^0 (Cambio en la Energía Libre de Gibbs Estándar de Formación) para los sesquióxidos de lantánidos. Hay una disminución gradual en este valor con el aumento del número atómico Z (de -1508,8 a -1538,8 kJ/mol para La y Gd, respectivamente), excepto para Eu_2O_3 que tiene un valor ΔG_f^0 más alto (-1355,1 kJ/mol) que los otros ETRL.

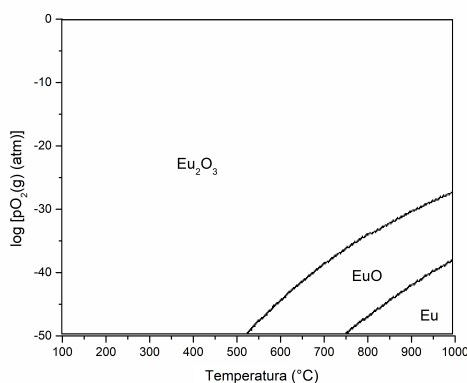


Figura 1.3: Diagrama de estabilidad de fases del sistema Eu-O para temperaturas entre 100 y 1000 °C

1.4. Reacciones heterogéneas sólido-gas

Las reacciones heterogéneas se caracterizan por la participación de dos o más fases distintas en el proceso de reacción, típicamente involucrando una fase sólida y una fase gaseosa o líquida. Este tipo de reacciones son fundamentales en numerosos procesos industriales, como en la catálisis heterogénea, donde un catalizador sólido facilita una reacción entre reactivos en fase gaseosa o líquida. La eficiencia de estas reacciones depende en gran medida de la superficie del catalizador, ya que la interacción entre los reactivos y el sitio activo del catalizador ocurre en la interfaz de las fases. Factores como la superficie específica, su estructura cristalina y la presencia de defectos estructurales influyen en la actividad y selectividad de la reacción. Además, el transporte de masa y la difusión de reactivos hacia y desde la superficie juegan un papel crucial en la velocidad de la reacción. Comprender estos mecanismos es esencial para optimizar procesos industriales y desarrollar nuevos materiales catalíticos con propiedades mejoradas.

Desde el punto de vista termodinámico, el estudio de las reacciones sólido-gas se centra en la estabilidad de las fases involucradas y en el equilibrio de las reacciones. En general se estudia los cambios de energía libre de Gibbs, lo que permite predecir la dirección y el grado de conversión de los reactivos en productos. La relación entre la energía libre y las condiciones del sistema, como la temperatura y la presión, es fundamental para diseñar procesos eficientes y sostenibles. La comprensión de las ecuaciones de equilibrio y los diagramas de fase es crucial para la optimización de condiciones operativas y la selección de materiales adecuados.

Desde la perspectiva cinética, la velocidad y el mecanismo de las reacciones sólido-gas son aspectos clave para el diseño y la optimización de los procesos. La cinética de estas reacciones está influenciada por factores como la superficie activa del sólido, la difusión de reactivos y productos, y la interacción entre las fases. El modelo de interacción sólido-gas a menudo requiere la consideración de la difusión de masa en el sólido, la transferencia de masa en la fase gaseosa y la cinética superficial de las reacciones. Los mecanismos de reacción, que pueden involucrar pasos limitantes en la difusión o en la química superficial, deben ser comprendidos para mejorar la eficiencia del proceso y reducir costos operativos. De manera más detallada, una reacción sólido-gas puede involucrar varias etapas, entre ellas [16, 17]:

- **Difusión de Reactivos:** El gas debe difundir hacia la superficie del sólido para que pueda reaccionar. La velocidad de difusión del gas puede afectar la velocidad de la reacción, en este caso se denomina control difusional. Cuando se llega a un caudal a partir del cual no se modifica linealmente la velocidad de reacción, el sistema no se encuentra en condiciones de agotamiento del reactivo gaseoso.
- **Interacción en la Superficie:** La reacción generalmente ocurre en la superficie del

sólido. La superficie debe estar expuesta y ser reactiva para que el gas pueda interactuar con el sólido. La formación de un producto en la superficie puede llevar a su modificación y, en algunos casos, a la creación de una capa de producto que puede afectar la velocidad de reacción.

- **Transferencia de Masa:** Además de la difusión del gas hacia el sólido, esta puede estar controlada por la transferencia de masa convectiva en la capa límite gaseosa que rodea al sólido. Es por esto que resulta necesario calcular la velocidad de transferencia de masa entre una corriente de gas y una superficie sólida (velocidad de transporte de reactivo gaseoso a través de la capa límite gasosa) mediante la solución simultánea de las ecuaciones correspondientes de difusión y flujo o con aproximaciones empíricas a través del uso de coeficientes de transferencia de masa. Posteriormente se compara este valor de velocidad teórica con el experimental, siendo despreciable cuando el teórico es dos o más órdenes de magnitud menos que el experimental, y en este caso se establece que el sistema se encuentra en control mixto o puramente químico. En el Apéndice A se muestra el cálculo de velocidad de transferencia de masa para reacciones de cloración.
- **Reacción Química:** el gas reacciona con un sólido, se forman nuevos productos químicos, lo que puede involucrar la ruptura o formación de enlaces químicos. Cuando el paso limitante de la velocidad es la reacción química, el sistema se encuentra en control químico.
- **Efectos Térmicos:** Las reacciones sólido-gas pueden ser exotérmicas (liberan calor) o endotérmicas (absorben calor). El intercambio de energía térmica puede afectar la velocidad de la reacción y la estabilidad de los productos.

Varias reacciones sólido-gas tienen importancia industrial y están siendo estudiadas actualmente, a continuación se destacan las reacciones de cloración y la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$, las cuales serán abordadas en esta tesis.

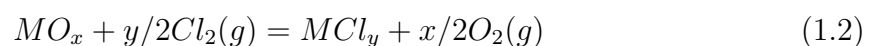
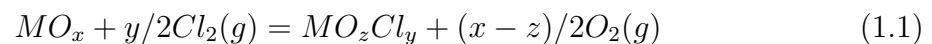
1.4.1. Cloración

La recuperación de materiales, especialmente de metales valiosos y minerales, a menudo requiere técnicas avanzadas para maximizar la eficiencia y minimizar el impacto ambiental. Una técnica destacada en este ámbito es la cloración de óxidos y minerales. Este proceso implica el tratamiento de óxidos metálicos con cloro o compuestos clorados, lo que permite la conversión de los óxidos en cloruros metálicos. Estos cloruros, a su vez, son más solubles y fáciles de procesar en etapas posteriores, facilitando la extracción de metales valiosos. La cloración es particularmente útil en la recuperación de metales como el titanio, el zinc y el manganeso, donde la conversión directa de óxidos

a cloruros puede ser más eficiente que otros métodos de lixiviación. La eficacia de la cloración depende de varios factores, como la elección del agente clorante, las condiciones de reacción (temperatura, presión y presencia de catalizadores) y la naturaleza del mineral. Optimizar estos parámetros es crucial para mejorar el rendimiento del proceso, reducir costos y minimizar la generación de residuos. En el contexto de la minería y el reciclaje, la cloración de óxidos y minerales se presenta como una técnica poderosa para la valorización de recursos y la sostenibilidad de los procesos de recuperación de materiales [5, 18, 19].

Las reacciones de cloración de óxidos metálicos se han investigado y aplicado a la extracción de titanio, circonio, niobio, tantalio, berilio y tungsteno. La cloración de oro refractario contenido en piritas o en cuarzo y la cloración de minerales de aluminio no bauxíticos, nódulos de manganeso y residuos minerales han sido tema de diversas investigaciones y patentes. En la actualidad se considera que el proceso de cloración es de interés en el tratamiento de minerales polimetálicos complejos con vistas a obtener los metales que los componen. La separación de cada ETRL está basada principalmente en tres métodos: la reducción del cloruro anhidro, la reducción del óxido, y la electrólisis de la sal fundida. Por lo que, es muy importante el estudio de la síntesis y cinética de formación de los cloruros y oxiclорuros de ETR. Debido a que la separación de metales (sobre todo aquellos metales pesados como Pb y Hg, o altamente contaminantes como Cr y Cd) por medio de procesos en solución dejan un gran volumen de residuos que implican un almacenamiento posterior, de alto costo y requieren además de un tratamiento de acondicionamiento final. En los últimos años se están analizando con creciente interés y promisorios resultados, procesos alternativos por vía seca [5, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Reacciones de cloración con $\text{Cl}_2(\text{g})$ de óxidos metálicos con formación de oxiclорuros (reacción 1.1) o cloruros (reacción 1.2) pueden representarse como:



donde M es un metal y x , y y z dependen de los estados de oxidación involucrados.

Si bien la mayoría de estos procesos involucran gases altamente corrosivos, el desarrollo de nuevos materiales resistentes al ataque de estas sustancias, como por ejemplo polímeros avanzados, materiales cerámicos y composites, así como la existencia de sensores muy eficientes que permiten un control estricto de las condiciones de trabajo, han abierto las puertas para el desarrollo de métodos innovativos de separación y purificación, aplicables tanto a la metalurgia extractiva (a partir del mineral polimetálico), como al reciclado de residuos metálicos complejos (que contienen elementos de alto va-

lor agregado). Por otra parte, estos procesos por vía seca se llevan a cabo en sistemas cerrados y herméticos, lo que minimiza los riesgos de contaminación ambiental.

Estas reacciones no solo son fundamentales para la recuperación y separación de tierras raras, sino que también pueden desempeñar un papel en la modificación estructural y química de los materiales estudiados en esta tesis. La combinación de estudios sobre cloración y procesos redox en materiales de tierras raras podría proporcionar nuevos enfoques para el diseño de catalizadores y adsorbentes con propiedades optimizadas.

La cloración de óxidos de tierras raras livianas es un método clave utilizado para la conversión de óxidos en cloruros solubles, lo que facilita la separación y purificación de estos elementos. El cloruro de lantano hidratado presenta una solubilidad excepcionalmente alta en agua, alcanzando los 526 g por cada 100 g de agua a 40 °C [24]. Para ponerlo en perspectiva, esta solubilidad es más de 19 veces mayor que la del cloruro de sodio (NaCl) en condiciones similares [25]. Además de su papel en la obtención de tierras raras purificadas, la conversión de óxidos en cloruros representa una ruta sintética estratégica para la preparación de materiales catalíticos. Los cloruros de lantánidos pueden emplearse como precursores en la síntesis de óxidos con estructuras complejas para su posterior aplicación en varios procesos, tales como la conversión de CO₂, el cual será desarrollado posteriormente. Así, la cloración no solo constituye una herramienta esencial en la metalurgia extractiva, sino que también desempeña un papel clave en la producción de materiales funcionales con aplicaciones estratégicas en energía, catálisis y electrónica avanzada.

1.4.2. Conversión de CO₂(g)

Durante los últimos años las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI), en especial dióxido de carbono, ha ganado un espacio protagónico en la agenda pública y científica, a nivel nacional e internacional. Luego de 3 años de estabilidad, la emisión global de CO₂(g) por la quema de combustible fósiles comenzó a aumentar nuevamente en 2017, llegando a 36,8 billones de toneladas en 2022, con un incremento interanual de 0,9%. Cabe destacar que este aumento sigue a dos años de oscilaciones excepcionales en las emisiones relacionadas con la energía por la pandemia de Covid-19. En un planeta que se mueve alimentado por los combustibles fósiles no se esperan grandes cambios en la matriz energética en las próximas décadas, actividades como el transporte, la generación eléctrica, la industria y las prestaciones de confort residenciales implican emisión y desafían a buscar soluciones para reducirlas. Los principales productores de energía en Latinoamérica no pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) en 2017 fueron Brasil, Venezuela, Colombia, Argentina, Trinidad y Tobago y Ecuador, los cuales produjeron el 88,8% de los 792 Mtoe de energía producidos en la región (Argentina produjo en este período 74 Mtoe) [26].

La emisión creciente de gases responsables del calentamiento global (principalmente $\text{CO}_2(\text{g})$) y, en su consecuencia el cambio climático, es uno de los problemas ambientales que genera mayor repercusión en los últimos años. Esto ha hecho que se trate el problema de la emisión de los gases de efecto invernadero, proveniente principalmente de la quema de combustibles fósiles, a través de la captura y almacenamiento de los mismos o a través de su reprocesamiento; siendo la mitigación del dióxido de carbono atmosférico uno de los problemas más estudiados globalmente. En este sentido, la reutilización de $\text{CO}_2(\text{g})$ para la generación de energía renovable es una alternativa para su remoción [27, 28, 29, 30].

La conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ se ha convertido en una de las áreas más relevantes en la lucha contra el cambio climático, ya que ofrece una solución potencial para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero. Esta conversión implica transformar el $\text{CO}_2(\text{g})$ en compuestos útiles o energía, mediante diversas tecnologías y procesos [31]. Entre los enfoques más prometedores se encuentran la reducción electroquímica [32, 33], la fotocatalisis [34, 35, 36] y la reacción química directa [30, 37]. La reducción electroquímica de CO_2 utiliza corriente eléctrica para convertir el CO_2 en productos como monóxido de carbono, metano o etanol, mediante catalizadores específicos que facilitan estas reacciones. La fotocatalisis, por su parte, emplea luz solar para activar catalizadores que convierten el CO_2 en compuestos orgánicos o combustibles, imitando el proceso de fotosíntesis natural. Además, la reacción química directa, como la reacción con hidrógeno (proceso de metanación), puede producir metano, que es un combustible de interés aunque también un GEI. La eficiencia de estos procesos depende de factores como la selección de catalizadores, las condiciones operativas (temperatura, presión, y concentración de reactivos) y la integración con fuentes de energía renovable. Avanzar en la tecnología de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ no solo tiene el potencial de reducir las concentraciones atmosféricas de $\text{CO}_2(\text{g})$, sino también de contribuir a la economía circular al generar productos de valor a partir de un residuo industrial. La investigación continua y el desarrollo de métodos más eficientes y sostenibles son esenciales para hacer de la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ una solución viable a gran escala.

El monóxido de carbono ($\text{CO}(\text{g})$) es una materia prima clave, esencial para la síntesis de numerosos productos químicos orgánicos e intermedios. A partir del $\text{CO}(\text{g})$ es posible obtener compuestos básicos como fosgeno, alcoholes, ácidos, anhídridos, ésteres, aldehídos, éteres, aminas, alcanos y olefinas. Además, como componente principal del gas de síntesis (syngas), el CO desempeña un papel fundamental en la conversión de gas a líquido mediante el proceso Fischer-Tropsch [38, 39]. Los combustibles líquidos resultantes se caracterizan por su estabilidad, alto poder calorífico, baja volatilidad y mayor seguridad. En este contexto, la conversión sostenible de $\text{CO}_2(\text{g})$ en $\text{CO}(\text{g})$ se perfila como una estrategia prometedora de captura y utilización de carbono, al combinar la reducción de $\text{CO}_2(\text{g})$ con la producción de combustibles alternativos [32,

40].

Un posible proceso de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ se basa en la reducción a bajas presiones de oxígeno de acuerdo a la reacción 1.3 [41, 42]. Esta conversión tiene la ventaja de no utilizar gases reductores, sin embargo es posible solo a temperaturas muy altas. Esto es evidenciado cuando se analiza termodinámicamente. La Figura 1.4 muestra los cambios de energía libre de Gibbs y de entropía estándar, donde puede verse que en esta condiciones la reacción no es factible (con valores de ΔG^0 mayores a 0) y es altamente endotérmica, lo que necesita mucha energía para ocurrir.

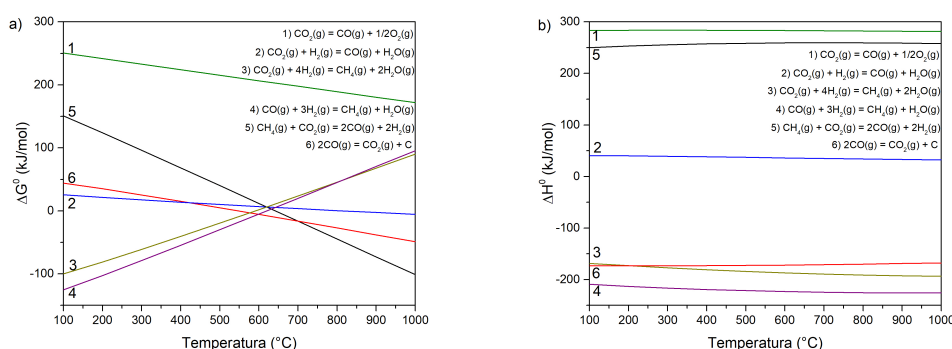
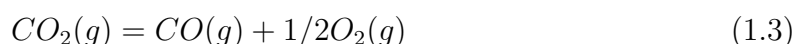
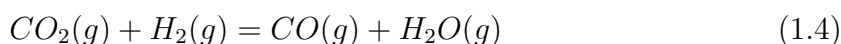


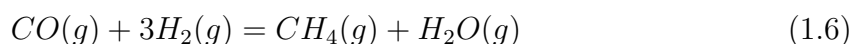
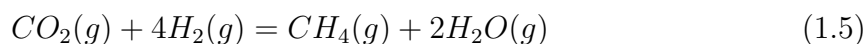
Figura 1.4: a) ΔG^0 y b) ΔH^0 en función de la temperatura para las reacciones involucradas en la conversión de CO_2

Uno de los métodos más estudiados para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ en $\text{CO}(\text{g})$ es la reacción inversa de gas de agua (RWGS), un proceso que utiliza $\text{H}_2(\text{g})$ renovable sobre un catalizador adecuado, según la reacción 1.4, con liberación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ [43, 30]. Sin embargo, la eficiencia de RWGS está limitado por el equilibrio químico debido a su carácter reversible (evidenciada en la Figura 1.4 por el ΔG^0 mayor a 0 para temperaturas entre 100 y 800 °C, aunque menores para la conversión de la reacción 1.3), lo que obliga a operar a temperaturas elevadas para favorecer la conversión (en general mayores a 700 °C). Este requerimiento térmico, sumado a la independencia de la presión en la reacción, dificulta su integración con procesos a bajas temperaturas y restringe la selección de catalizadores a materiales con altos puntos de fusión y alta estabilidad.



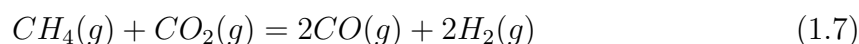
Además, en la reacción por RWGS, debe considerarse la posible formación de metano ($\text{CH}_4(\text{g})$) debido a reacciones secundarias de metanación, dadas por las reacciones 1.5 y 1.6 [44, 30]. Estas reacciones son factibles de ocurrir a temperaturas inferiores

a 600 °C y son exotérmicas, reduciendo la selectividad hacia CO(g) a temperaturas más bajas y favoreciendo la producción de CH₄(g), lo que genera complicaciones en la posterior separación de gases (ver Figura 1.4).

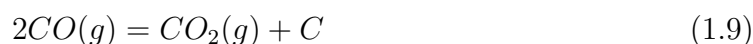
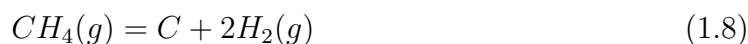


Por lo tanto, en la conversión directa de CO₂(g) a CO(g) se deben considerar varios factores que incluyen temperaturas de reacción, eficiencia energética, reacciones secundarias no deseadas y desafíos en la purificación del gas producido.

El reformado seco de metano (DRM) dado por la reacción 1.7 es otro método utilizado para la conversión de CO₂(g) a CO(g). Este proceso permite la conversión simultánea de dos gases de efecto invernadero (CO₂(g) y CH₄(g)) en syngas mediante el uso de catalizadores adecuados [45]. Sin embargo, al igual que la reacción RWGS, el DRM no es factible termodinámicamente ya que tiene valores de ΔG^0 y ΔH^0 positivos a temperaturas menores a 600 °C (Figura 1.4), lo que también requiere temperaturas elevadas para ocurrir. Además, los catalizadores comúnmente empleados contienen metales nobles costosos, tales como platino y aleaciones de platino.

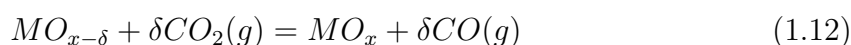
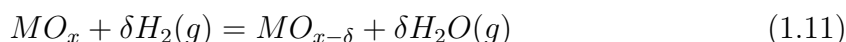
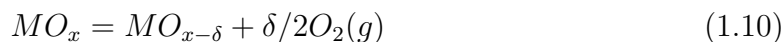


Además de la formación de metano, debe considerarse la posible deposición de carbono, causada principalmente por la descomposición de este gas o por la reacción inversa de Boudouard de acuerdo a reacciones 1.8 y 1.9, respectivamente. Este efecto causa un problema grave ya que desactiva severamente el material activo.



Una posible solución que evita la formación de productos secundarios es utilizando ciclos de conversión mediante bucle químico, en donde se divide en subreacciones que ocurren en tiempos y espacios segregados. Este proceso consta de dos etapas principales: reducción y oxidación. Durante la reducción, los óxidos metálicos (considerando una fórmula general MO_x) funcionan como transportadores de oxígeno, liberan oxígeno al reducirse mediante la reacción 1.10 y en el caso de la reducción con H₂(g) (RWGS), se libera a H₂O(g) (reacción 1.11). Posteriormente, en la etapa de oxidación (reacción 1.12), común a ambos procesos, el óxido metálico reducido (MO_{x-δ}) se regenera

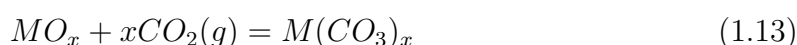
mediante la ruptura de la molécula de $\text{CO}_2(\text{g})$, produciendo $\text{CO}(\text{g})$ [46, 47].



Este enfoque presenta ventajas significativas frente a otros métodos detallados anteriormente. En primer lugar, al mantener separados los gases reactivos y productos, se minimizan las reacciones secundarias no deseadas, principalmente de formación de $\text{CH}_4(\text{g})$, lo que simplifica la separación de gases. Además, al realizar ciclos repetidos de reducción y oxidación, permite optimizar las condiciones de reacción en cada etapa.

El factor fundamental del proceso cíclico RWGS es la selección del portador de oxígeno, que debe equilibrar la reducción mediante un agente reductor fuerte como el $\text{H}_2(\text{g})$ y la oxidación impulsada por un agente oxidante débil como el $\text{CO}_2(\text{g})$. Mantener este equilibrio permite que ambas etapas se desarrollen a la misma temperatura, minimizando la ineficiencia asociada a variaciones en la temperatura de operación durante los ciclos.

Otro aspecto importante es monitorear la evolución de los óxidos ya que pueden producirse reacciones de descomposición o de carbonatación con formación de carbonatos que inactivan las propiedades de conversión de los óxidos iniciales, de acuerdo a la siguiente ecuación (considerando que no hay cambios de estado de oxidación):



La Figura 1.5 muestra de forma esquemática el proceso general de RWGS para la producción de syngas, lo que permite obtener una amplia variedad de productos químicos valiosos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch.

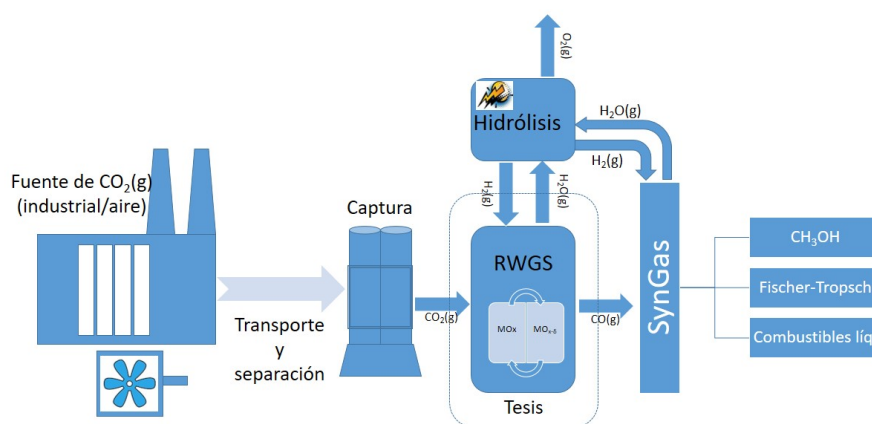


Figura 1.5: Representación esquemática para la reutilización de $\text{CO}_2(\text{g})$ mediante ciclos de conversión a $\text{CO}(\text{g})$

Dentro de los ciclos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ en dos etapas, los óxidos metálicos se dividen en dos categorías: volátiles y no volátiles, y a su vez los óxidos metálicos no volátiles se subdividen en materiales estequiométricos y no estequiométricos [48]. Los materiales volátiles cambian su estado físico durante la etapa de reducción, pasando de sólido a gas, como es el caso del óxido de zinc (ZnO) [49], que se transforma en zinc gaseoso. Esto implica que, durante el proceso, también se involucra el calor de vaporización, lo que mejora la ganancia entrópica sin necesidad de aumentar la temperatura. Sin embargo, esto no representa una gran ventaja, ya que las temperaturas requeridas en estos casos suelen ser muy elevadas (incluso superiores a $2000\text{ }^\circ\text{C}$). Además, el cambio de fase dificulta el diseño de reactores adecuados, ya que mantener un gas a alta temperatura en el reactor es mucho más complicado que manejar un sólido. Otro problema asociado al cambio de fase, especialmente en ciclos de larga duración, es la fase de enfriamiento del gas a sólido, la cual, si no se realiza bajo condiciones extremadamente precisas, puede provocar sinterización y la degradación del material.

En contraste, los materiales no volátiles permanecen en estado sólido durante todo el ciclo termoquímico y, en general, son preferidos debido a su menor complejidad operativa.

Los materiales estequiométricos como el óxido de hierro y las ferritas ($\text{A}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, siendo $\text{A} = \text{Co}, \text{Ni}$ o Zn), pueden liberar y captar oxígeno en ciclos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$. En particular, las ferritas son atractivas para estas reacciones, ya que presentan una capacidad de reducción significativamente alta, lo que permite una mayor producción de $\text{CO}(\text{g})$ por ciclo. Sin embargo, su uso presenta inconvenientes, como bajas velocidades de conversión lo que requiere altas temperaturas y baja estabilidad en ciclos sucesivos por formación de fases estables [50].

Los óxidos metálicos no estequiométricos son compuestos en los que la proporción

entre el metal y el oxígeno no sigue una relación fija y definida por números enteros, como ocurre en los óxidos estequiométricos. En estos materiales, la desviación de la estequiometría se debe a la presencia de defectos en la red cristalina, como vacancias de oxígeno o defectos intersticiales, lo que les confiere propiedades fisicoquímicas únicas. Esta no estequiometría es especialmente relevante en materiales con aplicaciones en catálisis, almacenamiento y transporte de oxígeno, celdas de combustible y sensores de gases, ya que influye en su capacidad de intercambiar oxígeno [51, 52]. Dentro de los óxidos metálicos no estequiométricos utilizados para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ se distinguen dos grupos: óxidos tipo perovskitas [41, 53] y óxido de cerio dopado [43].

La mayoría de los óxidos inorgánicos con estequiometrías complejas presentan la particularidad de poder sintonizar un amplio intervalo de propiedades fisicoquímicas efectuando variaciones específicas en la composición elemental de dichos materiales. Este tipo de variaciones elementales no son aleatorias sino que están muy bien caracterizadas, permitiendo de forma controlada y predecible modificar la estructura cristalina de los compuestos en estudio con el consecuente cambio de sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento para distintos fines industriales [54].

Los óxidos metálicos no estequiométricos han demostrado ventajas significativas frente a otros óxidos tradicionales en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante RWGS. A diferencia de los metales de transición (Ni, Cu, Fe), que pueden sufrir sinterización y formación de carbonilla (depósito de carbono sólido) a altas temperaturas, los óxidos no estequiométricos poseen alta movilidad de oxígeno, lo que mejora su capacidad de reducción y oxidación en ciclos redox. Además, en comparación con óxidos estequiométricos, que presentan menor reactividad, los óxidos no estequiométricos muestran una conversión más eficiente de $\text{CO}_2(\text{g})$ gracias a su estructura flexible y capacidad de generar vacancias de oxígeno. Su estabilidad térmica y resistencia a la desactivación los posicionan como una alternativa prometedora para aplicaciones industriales en la reducción de $\text{CO}_2(\text{g})$.

En este contexto, es importante encontrar los mejores compuestos o mejorar los que ya están siendo utilizados para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ y resulta interesante estudiar óxidos mixtos utilizando matrices de óxidos de TRL para este propósito, siendo materiales posibles los óxidos no estequiométricos con estructura tipo perovskita en base a óxido de lantano con agregados de metales de transición que poseen más de un estado de oxidación posible, tales como cobalto y hierro, y a su vez estudiar la variación del lantano por otro ETRL; o directamente el aprovechamiento de los posibles estados de oxidación de dos ETRL para la aplicación de óxido de cerio dopado con praseodimio en ciclos de conversión RWGS, como se explicará en los siguientes capítulos.

Tanto en las perovskitas como en los óxidos basados en CeO_2 , el diseño de materiales con defectos de oxígeno controlados es clave para mejorar su desempeño en procesos catalíticos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$.

En la literatura, se han reportado rendimientos de $\text{CO}(\text{g})$ de aproximadamente 0,15 mmol/g para la ceria [55] y en el rango de 0,2 hasta aproximadamente 1 mmol/g para materiales tipo perovskita a temperaturas inferiores a 600 °C. Todos los valores reportados están normalizados a la masa del material en su estado de oxidación más alto dentro del ciclo redox correspondiente. Algunos ejemplos de estos materiales incluyen:

$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{3-\delta}$ a 550 °C: 0,74–1,09 mmol/g [56].

$\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{FeO}_3$ a 450 °C: 0,5 mmol/g [57].

$\text{LaCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ a 600 °C: 0,9 mmol/g [58].

$\text{CeO}_2\text{-La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{3-\delta}$ a 550 °C: 0,55 mmol/g [56].

Estos valores muestran la variabilidad en la capacidad de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ en función de la temperatura y la composición del material, lo que justifica la necesidad de una selección cuidadosa de materiales para optimizar la eficiencia del proceso redox.

1.4.2.1. Análisis y selección de materiales basados en óxidos no estequiométricos de Tierras Raras Livianas para su aplicación en ciclos RWGS

- Perovskitas en base a Lantano

En el estudio de la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante la reacción RWGS, la energía de formación de vacancia de oxígeno (E_{vac}) juega un papel fundamental en la selección de los materiales adecuados.

Mediante DFT se calculó que el LaCoO_3 presenta un valor de E_{vac} de 3,5 eV, lo que lo coloca en un rango cercano al de $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, el cual muestra un comportamiento similar en términos de energía de formación de vacancias [59]. Estos valores de E_{vac} se encuentran dentro del rango ideal de $3,36 \pm 0,5$ eV, lo que sugiere que ambos materiales tienen una capacidad comparable para formar vacancias de oxígeno durante el proceso de reducción, lo cual es esencial para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$. El valor de E_{vac} de 3,36 eV, basado en $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$, ha sido utilizado como referencia para evaluar otros materiales, y aquellos con valores de E_{vac} similares tienden a exhibir un comportamiento adecuado de oxido-reducción, equilibrando la posibilidad de ocurrir ambas reacciones [59]. El valor ideal propuesto por Maiti et al. se basa en determinaciones experimentales de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ en ciclos RWGS en la familia de perovskitas $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{1-Y}\text{Fe}_Y\text{O}_3$ [56]. La E_{vac} determina la facilidad con la que un óxido puede perder oxígeno durante la reducción y recuperarlo durante la oxidación, por lo que un valor intermedio es ideal para maximizar la eficiencia en ciclos RWGS sin comprometer la estabilidad estructural del material. Así, tanto LaCoO_3 como $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ son candidatos prometedores para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ en $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos redox, dada su facilidad para formar y mantener vacancias de oxígeno, un requisito esencial para el rendimiento en estos procesos.

Aunque las perovskitas simples han sido mayormente estudiadas comparadas con las fases Ruddlesden-Popper para conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$, estas fases podrían presentar ventajas significativas frente a las perovskitas simples debido a su estructura en capas, que potencialmente mejora la movilidad y difusión del oxígeno, facilitando los procesos redox. Su mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno y la posibilidad de formar vacancias favorecerían la reducción y reoxidación del material, lo que podría mejorar la eficiencia del proceso [60]. Además, su estabilidad en condiciones reductoras las haría más resistentes a la degradación estructural durante ciclos repetidos. Una de sus ventajas clave es que permiten una combinación mucho mayor de cationes en su estructura, lo que ofrece mayor flexibilidad en la optimización de sus propiedades catalíticas, electrónicas y térmicas [61].

En este contexto, se propone estudiar la fase LaSrCoO_4 con sustitución parcial de La por Nd, con el objetivo de evaluar su desempeño en ciclos RWGS y explorar cómo la modificación de su composición influye en sus propiedades redox y estabilidad estructural. La incorporación de Sr en la estructura tiene un papel clave, ya que su presencia en la capa rocasalina contribuye a estabilizar la fase Ruddlesden-Popper y a mejorar la movilidad del oxígeno en la red cristalina.

- Óxido de Cerio dopado

Los óxidos basados en tierras raras livianas, en particular el óxido de cerio y sus derivados dopados, han sido ampliamente estudiados en aplicaciones catalíticas debido a su alta capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno y su estabilidad térmica en condiciones redox. CeO_2 puede intercambiar oxígeno reversiblemente a través de la formación de vacancias de oxígeno sin comprometer su estructura fluorita, lo que lo convierte en un material clave en procesos de conversión de gases, como la reacción RWGS y la catálisis heterogénea en general [43].

La sustitución parcial de Ce^{4+} por Pr introduce vacancias de oxígeno y modifica la estructura electrónica, favoreciendo la movilidad del oxígeno, mejorando la reactividad en procesos redox. La similitud estructural entre CeO_2 y PrO_2 permite la formación de soluciones sólidas estables con una alta capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno. Además, el Pr posee una electronegatividad intermedia entre los lantánidos livianos, lo que permite mantener una buena basicidad de los sitios de oxígeno en la estructura, optimizando la activación del $\text{CO}_2(\text{g})$ [62]. Los elementos como La o Nd presentan un único estado de oxidación posible, mientras que el Pr puede encontrarse como el par $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$, lo que mejora la reversibilidad de los ciclos redox y la actividad catalítica en la conversión de CO_2 , mientras que dopantes de metales de transición como Fe, Co o Ni pueden introducir efectos no deseados en la estabilidad térmica y alterar los mecanismos de reacción. En este contexto, el óxido de cerio dopado con praseodimio

($\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$) fue seleccionado para este estudio debido a su notable capacidad redox y su potencial en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS.

1.4.2.2. Análisis y Selección del método de síntesis

La síntesis de óxidos metálicos es un aspecto fundamental en la ingeniería de materiales, ya que influye directamente en su estructura, morfología y propiedades fisicoquímicas. Métodos como el cerámico, la coprecipitación, el sol-gel y la combustión permiten obtener materiales con características controladas, desde la distribución de tamaño de partícula hasta la estabilidad de las fases cristalinas formadas. En particular, dependiendo de la aplicación deseada, la elección del método de síntesis es crucial para optimizar la reactividad y la estabilidad térmica de los óxidos, factores determinantes en su desempeño en aplicaciones catalíticas y en ciclos redox. Así, comprender los principios y las ventajas de cada técnica es esencial para sintetizar óxidos no estequiométricos con propiedades adecuadas para procesos como la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante la reacción RWGS.

A continuación, se presentan en forma sintética, los métodos más relevantes para la síntesis de materiales basados en óxidos que fueron evaluados en la presente tesis [63].

- Método cerámico: es la técnica tradicional para obtener compuestos termodinámicamente estables en estado sólido. Consiste en una síntesis a altas temperaturas (mayores a 1000 °C), en la que los reactivos sólidos, previamente mezclados en un mortero o un molino de bolas, se calientan a temperaturas suficientemente elevadas para facilitar la interdifusión y favorecer las reacciones en estado sólido. Su principal ventaja es su simplicidad, siendo fundamental para la preparación de óxidos mixtos. Sin embargo, presenta desventajas, como la dificultad de obtener nanomateriales y la falta de homogeneidad en los materiales obtenidos, debido a la baja velocidad de las reacciones en estado sólido, lo que requiere temperaturas muy altas y, en consecuencia, un elevado consumo energético.
- Método sol-gel: es una técnica de síntesis en la que los precursores, generalmente sales metálicas o alcóxidos, se disuelven en un solvente para formar un sol, el cual evoluciona hacia un gel mediante hidrólisis y condensación. Este método permite un control preciso de la composición y estructura del material a nivel molecular, favoreciendo la obtención de óxidos mixtos homogéneos a temperaturas relativamente bajas en comparación con el método cerámico. Es ampliamente utilizado para la síntesis de nanopartículas, recubrimientos delgados y materiales porosos. Sin embargo, puede presentar desventajas como largos tiempos de procesamiento y la necesidad de un cuidadoso control de las condiciones experimentales para evitar la formación de fases indeseadas.

- Síntesis hidrotérmica: implica la reacción de precursores en un medio acuoso a temperaturas y presiones elevadas dentro de un autoclave sellado. Este método permite la obtención de materiales cristalinos con una alta pureza y control sobre la morfología, sin necesidad de temperaturas extremadamente altas. Es especialmente útil para la síntesis de óxidos complejos, materiales laminares y nanopartículas con estructuras bien definidas. Entre sus ventajas se encuentran la posibilidad de controlar el tamaño y la forma de los productos, mientras que sus principales desventajas incluyen tiempos de reacción prolongados y la necesidad de equipos especializados capaces de soportar altas presiones.
- Síntesis electroquímica: se basa en la formación de materiales mediante reacciones impulsadas por una corriente eléctrica. Este método permite el crecimiento controlado de películas delgadas, la deposición de óxidos metálicos y la síntesis de compuestos intermetálicos. Sus ventajas incluyen la posibilidad de realizar la síntesis a temperaturas relativamente bajas y obtener materiales con alta pureza y morfologías bien definidas. Sin embargo, sus desventajas radican en la necesidad de un control preciso de las condiciones electroquímicas, como el potencial aplicado y la composición del electrolito, así como la posible formación de subproductos no deseados.
- Método de coprecipitación: es una técnica de síntesis utilizada para la preparación de óxidos mixtos y otros materiales en los que se requiere una distribución homogénea de los cationes. Consiste en la precipitación simultánea de múltiples iones metálicos desde una solución acuosa mediante la adición de un agente precipitante, generalmente una base fuerte (como NaOH o NH₄OH) o un carbonato (como (NH₄)₂CO₃).

El método sol-gel fue seleccionado para la síntesis de los materiales destinados a la conversión de CO₂(g) debido a sus ventajas en la obtención de óxidos no estequiométricos con alta homogeneidad y propiedades controladas. Este método permite una distribución uniforme de los cationes a nivel molecular, asegurando la formación de materiales con alta pureza y excelente dispersión de las fases activas, lo cual es fundamental para mejorar la actividad catalítica en la reacción de conversión de CO₂(g) a CO(g) mediante ciclos redox RWGS. Se han reportado óxidos no estequiométricos sintetizados por este método para dicha aplicación [64, 56, 65, 66, 67, 58, 68, 69, 53].

A diferencia del método cerámico, que requiere temperaturas extremadamente altas y puede generar productos heterogéneos, el método sol-gel facilita la obtención de fases bien definidas a temperaturas más moderadas, reduciendo el consumo energético y minimizando la sinterización excesiva de los materiales. Otra ventaja significativa del método sol-gel es que no requiere equipamiento sofisticado para llevarse a cabo, ya que

puede realizarse con materiales simples a temperatura ambiente o moderada, lo que lo hace accesible y fácilmente reproducible en distintos laboratorios. Esto lo convierte en una técnica atractiva para la síntesis de óxidos sin la necesidad de infraestructura especializada o condiciones extremas de operación.

Si bien la coprecipitación es un método simple y ampliamente utilizado, el método del citrato es preferible en muchas aplicaciones porque permite obtener materiales más homogéneos, con mejor control estequiométrico y menor tendencia a la aglomeración. Si bien este método fue evaluado, no se observaron diferencias significativas en las propiedades catalíticas del LaCoO_3 obtenido en comparación con el método del citrato [70]. Debido a la mayor complejidad del procedimiento por coprecipitación y molienda del gel amorfo, se optó por utilizar la ruta del citrato para la síntesis de los materiales.

1.5. Objetivos generales y específicos

Esta tesis tiene como objetivo explorar en profundidad los aspectos fundamentales y aplicados de las reacciones heterogéneas sólido-gas que involucren óxidos de tierras raras livianas. Se abordarán temas sobre el mecanismo de las reacciones, las propiedades del sólido, las características del gas, y la cinética y dinámica de las reacciones. Además, se examinarán técnicas experimentales y modelos teóricos para proporcionar una visión integral de los procesos involucrados. Las reacciones estudiadas presentan interés en la metalurgia extractiva de tierras raras livianas y producción de cloruros solubles, y en la química verde de remoción de $\text{CO}_2(\text{g})$ y producción de syngas utilizando óxidos no estequiométricos de tierras raras livianas.

Dentro de este marco se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Establecer un método adecuado por cloración para la producción de cloruros no volátiles de tierras raras livianas que puedan ser utilizados como precursores en la síntesis de óxidos utilizados en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$.
- Sintetizar óxidos mixtos $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ y $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ por el método sol-gel.
- Evaluar la reacción de los compuestos sintetizados en atmósferas de $\text{H}_2(\text{g})$ para determinar temperaturas de reducción y estabilidad.
- Evaluar la eficiencia de los óxidos en ciclos RWGS de conversión $\text{CO}_2(\text{g})$ con el objetivo de determinar la condiciones de síntesis y la estequiometría óptima para este uso.
- Determinar etapas y ecuaciones cinéticas de las reacciones de reducción con $\text{H}_2(\text{g})$ y posterior oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ comprendidas en un ciclo RWGS sobre óxidos

tipo perovskitas.

1.6. Estructura de la Tesis

Esta tesis está organizada en ocho capítulos, cada uno de los cuales se describe a continuación:

- ✓ Capítulo 1: se presenta una introducción al tema de tesis, la importancia de las reacciones estudiadas, la elección de los materiales y el método de síntesis y se plantea los objetivos en base a los antecedentes.
- ✓ Capítulo 2: describe en detalle el procedimiento experimental empleado en la preparación de los materiales, las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de muestras, las técnicas empleadas para evaluar la evolución de las reacciones y el tratamiento de datos aplicado para analizar el comportamiento de las reacciones investigadas.
- ✓ Capítulo 3: se analizan las reacciones de cloración y carbocloración de óxidos de tierras raras livianas con el objetivo de establecer diferencias y similitudes y de encontrar un método efectivo para obtención de cloruros no volátiles que pueden ser utilizados como precursores de óxidos no estequiométricos de tierras raras livianas.
- ✓ Capítulo 4: se estudia la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ mediante ciclos RWGS sobre perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ evaluando sus estabildades en $\text{H}_2(\text{g})$ y la posterior producción de $\text{CO}(\text{g})$ con el objetivo de hallar la estequiometría óptima para este propósito.
- ✓ Capítulo 5: se analiza las reacciones de reducción de LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ con $\text{H}_2(\text{g})$ y posterior oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ desde el punto de vista cinético.
- ✓ Capítulo 6: se estudia las reacciones de reducción de las fases Ruddlesden Popper $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ a presiones reducidas de $\text{O}_2(\text{g})$ y en $\text{H}_2(\text{g})$, evaluando temperaturas de reacción y descomposición de los materiales. Y posteriormente se estudia la conversión de CO_2 mediante ciclos RWGS sobre precursores de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a diferentes temperaturas.
- ✓ Capítulo 7: se estudia la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ mediante ciclos RWGS sobre óxido de cerio dopado con praseodimio con el objetivo de hallar la temperatura de síntesis que permita la formación del material sin impurezas y con el mayor rendimiento en los ciclos y la estequiometría (relación Ce/Pr) óptima.

- ✓ Capítulo 8: se constituyen las conclusiones generales de este trabajo de tesis y los trabajos futuros.

Capítulo 2

Métodos experimentales y tratamiento de datos

2.1. Método de síntesis de materiales: Sol-Gel

El método de síntesis de materiales cerámicos, especialmente óxidos, por la vía de Sol-Gel consiste en la formación de una solución coloidal o Sol que incluye un estado intermedio en donde se genera un precursor o Gel con características de red integrada que permite obtener materiales muy puros con un alto grado de homogeneidad y con variedad de tamaño de partícula, que en el caso de reacciones que involucren el contacto entre una superficie reactiva y un gas, se ven altamente favorecidas con partículas con alta relación superficie/volumen, imposible de formar por sinterizados a altas temperatura. En esta tesis se consideró la variante del método sol-gel que propuso Pechini [71].

Para llevar a cabo este procedimiento, en primer lugar se prepara un sol de los reactivos. En general, este se prepara a partir de los óxidos, nitratos, carbonatos o cloruros de los metales deseados, que son disueltos en una solución acuosa concentrada con un acomplejante orgánico. Los acomplejantes que son utilizados para este fin son ácido cítrico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), urea, etilenglicol y otros. Una condición indispensable es contener los cationes deseados disueltos en solución, es por esto que muchas veces es necesario un paso inicial de digestión o solubilización de los materiales iniciales. Para algunos es suficiente con el agregado de ácido nítrico o clorhídrico concentrado para solubilizar la totalidad de los compuestos de partida, aunque, en ocasiones son necesarios métodos de digestión por microondas u otros modelos alternativos [72, 73].

Para la síntesis de materiales de la presente tesis, en detalle el procedimiento consiste en la disolución de los materiales iniciales por ataque ácido o por carbocloración, posteriormente, en un vaso de precipitados se adiciona el acomplejante ácido cítrico a

la solución acuosa en una concentración molar 1:1 con respecto a los cationes totales. Luego se realiza el secado lentamente a 130 °C para la eliminación de restos de humedad. Posteriormente, el producto es calcinado en un crisol de platino a temperaturas mayores a los 500 °C con el objetivo de eliminar la fase orgánica y los derivados volátiles. En esta instancia, dependiendo de la complejidad de cada sistema, puede dar lugar a la formación del producto deseado o requerir algún paso de sinterizado posterior a mayor temperatura.

Una de las cuestiones más importantes que hay que tener en cuenta a la hora de sintetizar un material, es la selección de los elementos químicos que ocuparán determinadas posiciones en la estructura y sus estados de oxidación, de acuerdo a la aplicación a la que se destinará.

2.2. Análisis Termogravimétrico

Se denomina análisis termogravimétrico o termogravimetría (TG) a la medición en forma continua de los cambios de masa de una muestra en fase condensada cuando se halla sujeta a un programa de calentamiento. Cuando la medición se lleva a cabo controlando la composición y caudal total de la mezcla de gases que interactúa con la muestra, la técnica recibe el nombre de termogravimetría en atmósfera controlada. Esta técnica es empleada en numerosas áreas de la investigación científica, tales como adsorción física y química, determinación de densidad de sólidos, estudio de propiedades termodinámicas de óxidos no estequiométricos, así como también estudios cinéticos de diversas reacciones químicas como descomposiciones térmicas y reacciones heterogéneas sólido-gas. La mayoría de los estudios termogravimétricos se llevan a cabo en vacío o en atmósferas no corrosivas. Los gases reactivos empleados habitualmente son $O_2(g)$ (aire), $H_2(g)$ y $CO_2(g)$. No es frecuente encontrar estudios en donde se emplean atmósferas corrosivas tales como $Cl_2(g)$, $CO(g)$, $HCl(g)$, $H_2S(g)$, etc. La razón radica en la interacción entre los gases corrosivos y los componentes estructurales y electrónicos de la balanza, los cuales no están preparados para resistir el ataque químico. Por lo tanto, el uso de atmósferas corrosivas requiere de un diseño apropiado que impida el contacto de los gases con las partes sensibles de la balanza [74, 75].

Los cambios de masa que ocurren durante las reacciones estudiadas en esta tesis fueron medidos utilizando un analizador termogravimétrico de alta resolución (TG) que consiste en una electrobalanza (TherMax 400, Thermo Scientific), un horno de tubo vertical que permite el calentamiento hasta los 1500 °C, una línea de gases y un sistema de adquisición de datos. Este conjunto experimental tiene una sensibilidad de $\pm 5 \mu g$. Cada muestra se colocó en un crisol cilíndrico de vidrio de sílice (diámetro = 0,72 cm, altura = 0,2 cm), que cuelga de uno de los brazos de la electrobalanza a través de un alambre de Pt-10%Rh. La temperatura de la muestra se midió utilizando una

termocupla tipo S de Pt/Pt-10%Rh encapsulada en alúmina, que se colocó a 2 mm por debajo del crisol. Los flujos de gases fueron controlados mediante medidores de flujo másico (Bronkhorst HIGH-TECH). En las reacciones isotérmicas, las muestras se calentaron en flujo de un gas inerte, generalmente Ar, hasta alcanzar la temperatura de reacción. Una vez que la temperatura se estabilizó, se inyectó el gas reactivo en el reactor mientras se monitoreaban continuamente los cambios de masa. Para reacciones no isotérmicas, inicialmente se purgó el sistema con los gases deseados a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora, y posteriormente se llevó a cabo una rampa de calentamiento con el monitoreo continuo de la masa. La masa se adquirió cada segundo utilizando un sistema de adquisición de datos con el conjunto experimental descrito anteriormente. Cabe destacar que debido a la modificación de la densidad de la mezcla gaseosa producida por el cambio de temperatura en los experimentos no isotérmicos, la muestra sufre el cambio de masa propio de la reacción más el cambio de masa ocasionado por conforme avanza el calentamiento. Este último cambio de masa debe ser restado puesto que es un cambio de masa aparente, es decir que no es debido al proceso que se quiere analizar.

Las reacciones de cloración se realizaron en un sistema diseñado para trabajar en atmósferas corrosivas que consta de líneas de gases, una termobalanza Cahn 2000 y un sistema de adquisición de datos (resolución: 0,1 μg ; exactitud: $\pm 0,1\%$ del rango de medición; rango de temperatura: ambiente a 1000 $^{\circ}\text{C}$). Este sistema fue diseñado en el grupo de trabajo con anterioridad y es descrito en la tesis doctoral de Daniel Pasquevich de la Universidad Nacional de La Plata [76].

2.3. Reactor de lecho fijo

Para el estudio de algunas reacciones sólido-gas se empleó un reactor de lecho fijo, generalmente para determinar cambios de masa que ocurren durante la reacción y para analizar los productos. Un diagrama esquemático del dispositivo del reactor se muestra en la Figura 2.1. Este reactor consiste en un tubo de vidrio de sílice en el que se introdujo la muestra utilizando un crisol del mismo material. La temperatura de la zona caliente se mantuvo mediante un horno. Los extremos del horno corresponden a la parte fría del reactor donde se condensan las especies volátiles (además se adiciona una trampa de condensación para atraparlos). El gas cloro (o el gas reactivo utilizado) se introdujo cuando el sistema alcanzó la temperatura de trabajo. Cuando cada experimento finalizó, se cortó el ingreso de gas reactivo y se introdujo una corriente de gas inerte para purgar el reactor.

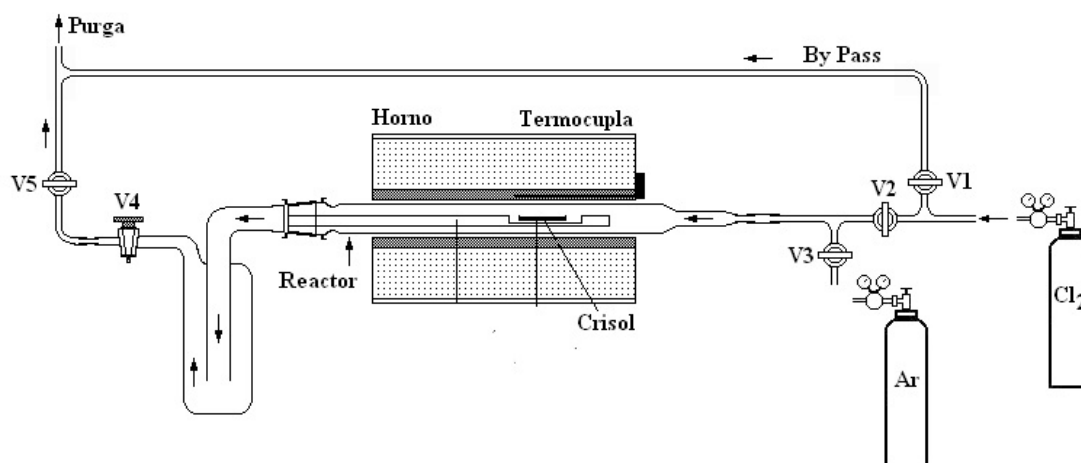


Figura 2.1: Diagrama esquemático del reactor de lecho fijo. V son válvulas de cierre y regulación de caudal

2.4. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica utilizada para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Los rayos X son radiación electromagnética con longitudes de onda en el rango de 0,1 a 10 nanómetros, que es comparable a las distancias interatómicas en un cristal. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, los rayos X se dispersan debido a la interferencia constructiva y destructiva con los planos atómicos en el cristal. La Ley de Bragg es fundamental para la difracción de rayos X y describe la condición para la interferencia constructiva de los rayos X dispersados. La formulación de Bragg establece que para que haya interferencia constructiva la diferencia de espacio recorrido por dos haces que llegan a distintos planos debe ser un múltiplo entero de λ de la radiación incidente, siendo la ecuación matemática que describe esta condición:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (2.1)$$

donde n es el orden de la difracción (un número entero), λ es la longitud de onda de los rayos X, d la distancia entre los planos de átomos en el cristal y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X.

Esta ecuación permite calcular la distancia entre los planos atómicos (espaciado de los planos cristalinos) a partir del patrón de difracción observado. Los picos en el patrón de difracción se pueden indexar usando los índices de Miller (hkl), que identifican los planos cristalinos responsables de los picos observados [63, 77].

El equipo consiste en una fuente de rayos X generado mediante la aceleración de electrones que impactan un ánodo, generalmente de cobre (Cu) o molibdeno (Mo). Posteriormente, los rayos X se dirigen hacia la muestra.

Todas las mediciones de difracción de rayos X de la presente tesis fueron realizadas

con un difractómetro BRUKER D8 Advance con geometría Bragg-Brentano θ/θ y radiación Cu $K\alpha_1 + K\alpha_2$ (40 kV, 30 mA).

Los difractogramas obtenidos pueden ser comparados con bases de datos de patrones de difracción estándar (como las bases de datos PDF de la International Powder Diffraction File) para identificar las fases presentes en la muestra y determinar la pureza o bien, la cristalinidad de la misma. Además, se pueden refinar estructuras cristalinas mediante técnicas computacionales, como el refinamiento de Rietveld, para obtener una descripción precisa de la disposición atómica en el cristal. Este método será detallado a continuación.

2.4.1. Método de Rietveld

El método de Rietveld consiste en refinar una estructura cristalina minimizando, con respecto a todos los parámetros libres, la diferencia entre el difractograma medido experimentalmente y el calculado por medio del método de cuadrados mínimos. Los parámetros iniciales informados son mejorados iterativamente a través de un proceso cuya convergencia resulta en un ajuste con la curva teórica [78]. El factor a minimizar es:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N w_i (I_{obs,i} - I_{calc,i})^2 \quad (2.2)$$

Donde $I_{obs,i}$ y $I_{calc,i}$ es la intensidad observada y calculada en el punto $2\theta_i$, respectivamente.

Y:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (2.3)$$

Donde σ_i^2 es la variancia de la intensidad observada.

La intensidad calculada de difracción de rayos X se puede expresar a partir de la siguiente expresión:

$$I_{calc,i} = I_{B,i} + \sum_f \sum_k G_{k,i}^f I_k \quad (2.4)$$

donde k y f indican sumas sobre todos los picos y las fases, $I_{B,i}$ es la intensidad del fondo, G es la función que indica el perfil del pico e I_k indica la intensidad integrada del pico k -ésimo, la cual puede calcularse con la ecuación:

$$I_k = S \cdot m_k \cdot L_k \cdot P_k \cdot |F_k|^2 \quad (2.5)$$

Donde S es el factor de escala, m_k es el factor de multiplicidad, L_k es el factor de

Lorentz, P_k es el factor de polarización y $|F_k|^2$ es el módulo del Factor de estructura al cuadrado (con factores térmicos).

El factor de Lorentz tiene que ver con la corrección necesaria a los haces difractados, el factor de polarización describe la variación de intensidades del haz difractado en función del ángulo de incidencia y el factor de multiplicidad pondera las múltiples contribuciones de los diferentes planos a un mismo valor de d .

El factor de estructura está dado por:

$$F_k = \sum_n N_n f_n^0 e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} e^{-B_n(\sin^2\theta)/\lambda^2} \quad (2.6)$$

Donde el índice n son los átomos en la celda unidad, h , k y l son los índices de Miller, x_n , y_n y z_n son las posiciones atómicas en la celda unidad, f_n^0 es el factor de dispersión atómico del átomo n , B_n es el factor de Debye-Waller (o factor de amplitud de dispersión térmica) y N_n es el factor de ocupación del átomo n en el sitio determinado.

La Ecuación 2.4, encargada de reproducir teóricamente la curva experimental puede estar representada por una función gaussiana, lorentziana, una combinación de ambas o mediante parámetros fundamentales. Estos últimos son un conjunto de parámetros que describen la forma y características del perfil del pico de difracción basándose en principios físicos y propiedades instrumentales. En lugar de ajustar directamente el perfil del pico utilizando una forma funcional empírica (como una función gaussiana o Lorentziana), los parámetros fundamentales modelan el perfil de manera que refleje de forma más directa los mecanismos físicos y los efectos instrumentales [79, 80, 81]. En este punto, es crucial tener un conocimiento completo de los siguientes aspectos geométricos relacionados con el difractómetro: el tubo de rayos X utilizado, el radio del goniómetro, las dimensiones de las rendijas de divergencia y recepción, el enfoque y los colimadores, en el caso de contar con monocromador, su distancia a la muestra, etc. Por otro lado, debemos considerar las características globales del experimento, principalmente geometría utilizada y preparación de muestra,.

Para los refinamientos, las intensidades del fondo fueron ajustadas con una función polinomio de Chebycheb de orden 7. Se utilizó un perfil de emisión de rayos X cuyas líneas características se detallan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Perfil de emisión del tubo de rayos X utilizado en DRX

K_α	λ (Å)	I_{relativa}
$K_{\alpha_{11}}$	1,534753	0,0159
$K_{\alpha_{12}}$	1,540596	0,5791
$K_{\alpha_{21}}$	1,541058	0,0762
$K_{\alpha_{22}}$	1,54441	0,2417
$K_{\alpha_{23}}$	1,544721	0,0871

En el refinamiento de Rietveld se utilizan varios factores de calidad conocidos como factores R para evaluar el ajuste entre el modelo teórico y los datos experimentales. Estos factores R cuantifican la calidad del ajuste y ayudan a determinar cuán bien el modelo se ajusta a los datos obtenidos. Los principales factores R en el refinamiento de Rietveld son:

R_p : el factor R de perfil se centra en el ajuste del perfil de los picos en el difractograma, teniendo en cuenta la forma de los picos y los posibles efectos de ancho y forma.

$$R_p = \frac{\sum_i |I_{obs,i} - I_{calc,i}|}{\sum_i I_{obs,i}} \quad (2.7)$$

R_{wp} : El factor R de los residuos ponderados mide la diferencia entre los datos experimentales y el modelo ajustado, ponderada por la incertidumbre de los datos.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i (I_{obs,i} - I_{calc,i})^2 / \sigma_i^2}{\sum_i I_{obs,i}^2 / \sigma_i^2}} \quad (2.8)$$

Donde σ_i es la incertidumbre en la intensidad observada $I_{obs,i}$

R_{exp} : proporciona una comparación entre el ajuste del modelo a los datos experimentales y la incertidumbre inherente a las mediciones experimentales. Es una forma de normalizar el factor de residuos ponderado R_{wp} teniendo en cuenta la calidad de los datos experimentales.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i (I_{obs,i} - I_{calc,i})^2 / \sigma_i^2}{N - P}} \quad (2.9)$$

Donde N es el número total de puntos de datos y P es el número de parámetros refinados en el modelo.

R_{Bragg} : mide la diferencia entre las intensidades observadas de los picos de difracción y las intensidades calculadas a partir del modelo estructural.

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs,i} - I_{cal,i}|}{\sum_i I_{obs,i}} \quad (2.10)$$

GOF (Goodness of Fit): es una medida de la desviación estándar de los residuos ponderados, y proporciona una evaluación de la calidad del ajuste entre el modelo teórico y los datos experimentales. Se basa en la relación entre el factor R_{wp} y el R_{exp} .

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.11)$$

En esta tesis, el método de Rietveld fue aplicado utilizando el software TOPAS (Total Pattern Analysis Solution) versión 4.2 de Bruker [82]. Los parámetros del equipo utilizado que se tuvieron en cuenta para los refinamientos se detallan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Parámetros del instrumento utilizado para las mediciones de DRX

Parámetros Instrumentales	Valores
Generador de Rayos X	Cu: 40kV/30mA
Radio del goniómetro	217,5 mm
Rendija de Divergencia	0,6 mm (aprox. 0,3°)
Ventana Soller	2,5°
Rendija Antiscatter	0,6 mm (aprox. 0,6°)
Filtro K_{β}	Ni 20 μ m
Detector lineal LYNXEYE	Apertura 3°
Sin monocromador primario y secundario	
Equipo Bruker D8Advance	

Los siguientes parámetros fueron refinados: factor de escala, coeficientes de fondo, desplazamientos cero y muestra, tamaño de cristalita, parámetros de la celda unitaria, factores de posición atómica y ocupaciones de los cationes de tierras raras y metales de transición (según corresponda).

El tamaño de cristalita de los materiales sintetizados se determinó mediante refinamiento Rietveld utilizando el método de Parámetros Fundamentales (FP) en el software TOPAS. Este enfoque permite separar las contribuciones instrumentales y de muestra al ensanchamiento de los picos de difracción, evitando la necesidad de patrones de referencia externos. El modelo considera que el ensanchamiento debido al tamaño de cristalita sigue un perfil Lorentziano para obtener un valor promedio del dominio coherente de difracción y calcular un valor promedio de cristalita en nanómetros. Esta metodología proporciona una estimación más precisa del tamaño de cristalita en comparación con el método clásico de Scherrer, ya que incorpora efectos ópticos y geométricos específicos del difractómetro utilizado. Las contribuciones instrumentales en el modelo de parámetros fundamentales incluyen varios factores. Primero, se considera el perfil de la fuente de radiación, tomando en cuenta las líneas de emisión, y su distribución espectral, modelando la forma de los picos como una combinación de perfiles de Voigt (Lorentziana + Gaussiana). También se tiene en cuenta la divergencia del haz incidente, considerando el tamaño de la fuente y el ancho de las rendijas, además de modelar la distribución angular del haz según la geometría del experimento (en este caso Bragg-Brentano), así como los efectos de dispersión axial debidos a la divergencia del haz fuera del plano de difracción (efecto Soller). Además, se corrige la función de respuesta del detector y su contribución al ancho de los picos. Finalmente, la contribución instrumental al ensanchamiento de los picos, representada por el FWHM instrumental, se modela y se resta del perfil observado para obtener el ensanchamiento debido únicamente a la muestra.

Cabe destacar que se exploró la posibilidad de incluir términos de microdeformaciones y textura en los refinamientos, pero no se observaron mejoras significativas en la calidad del ajuste (evaluado a través de los factores de bondad de ajuste como R_{wp} y GOF). Además, la incorporación de estos parámetros generaba correlaciones elevadas con otros términos, lo que podría introducir ambigüedades en la interpretación de los resultados.

Los valores de error indicados entre paréntesis de cada parámetro refinado corresponden a los errores estadísticos obtenidos del ajuste realizado en TOPAS, calculados a partir de la matriz de covarianza del refinamiento. Sin embargo, estos errores reflejan la incertidumbre asociada al modelo matemático del ajuste y son consecuencia de las fluctuaciones de los datos por la naturaleza estadística de una medición por lo que no incluyen otras fuentes de error, como las derivadas de la preparación de la muestra, inhomogeneidades en la distribución de partículas, errores instrumentales, limitaciones en el modelo estructural asumido o efectos sistemáticos en la medición. Por lo tanto, la incertidumbre total de los parámetros refinados podría ser mayor que la indicada por los valores reportados.

2.4.2. DRX-*in situ*

En esta tesis, las mediciones de difracción de rayos X en polvo *in situ* (DRX-*in situ*) se realizaron utilizando una cámara de alta temperatura, que consiste en el sistema HTC-BASIC de Bruker con controlador Eurotherm y una cinta calefactora de platino. Es un equipo diseñado para mantener y controlar altas temperaturas (temperatura ambiente hasta 1600 °C) durante el experimento y permite estudiar cómo varía la estructura cristalina y la reactividad de materiales a medida que se someten a diferentes condiciones térmicas y atmosféricas. El vacío se monitoreó utilizando un sensor de vacío Edwards y los flujos de gases fueron controlados mediante medidores de flujo másico (Bronkhorst HIGH-TECH). La temperatura se midió con un termopar Tipo S (Pt/Pt10 %Rh), que está conectado al calentador de Pt.

Las muestras se prepararon directamente sobre la cinta calefactora utilizando una suspensión de las muestras en alcohol isopropílico. El recubrimiento final utilizado fue el más pequeño posible con el objetivo de eliminar la diferencia de temperatura entre la superficie de la muestra y el filamento calefactor.

Los datos se recolectaron con una fuente de cobre Cu $K\alpha_1 + K\alpha_2$ con un voltaje de tubo de 40 kV y una corriente de 30 mA, un paso de 0,02° y un tiempo de 1 s/paso. Los DRX se registraron durante el incremento de la temperatura; por lo tanto, es fundamental emplear bajas velocidades de calentamiento y limitar los rangos de 2θ con el fin de garantizar mediciones en condiciones cuasi-isotérmicas.

El procedimiento general para realizar las mediciones de DRX-*in situ* fueron:

- Para experimentos en atmósfera de 5 %H₂-95 %Ar, se siguió el siguiente procedimiento:

(1) Después de colocar la muestra en la cámara a temperatura ambiente, se purgó cuatro veces con ciclos de vacío-Ar.

(2) En las reacciones no isotérmicas, se inyectó el gas reductor durante 12 horas con un flujo de 2 l/h. Luego, la temperatura de la muestra se incrementó (al flujo deseado) con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

(3) En las reacciones isotérmicas, la temperatura de la muestra se aumentó hasta la temperatura deseada en atmósfera de Ar. Luego se introdujo la atmósfera reductora en la cámara para llevar a cabo las reacciones.

- Para experimentos en atmósfera de CO₂:

(1) Las fases reducidas se sintetizaron en 5 %H₂-95 %Ar según el procedimiento descrito anteriormente a la temperatura deseada.

(2) En las reacciones no isotérmicas en atmósfera de CO₂(g), las fases reducidas se calentaron con una velocidad de 2 °C/min.

Para el tratamiento de los DRX se construyeron gráficos de contorno que consisten en una representación visual de datos tridimensionales en dos dimensiones, donde las curvas (contornos) representan puntos de igual valor. Estos gráficos son útiles para mostrar cómo varía una función en un espacio bidimensional. La Figura 2.2 muestra un ejemplo de la formación de una figura tridimensional representada en las variables de 2θ , temperatura e Intensidad en un pico de difracción de rayos X a su representación en una superficie en un gráfico de contorno de dos dimensiones, cuyos ejes son 2θ en el eje de las abscisas, temperatura T en el eje de las ordenadas y los colores varían según la intensidad detectada (violeta es el menos intenso y rojo el más intenso).

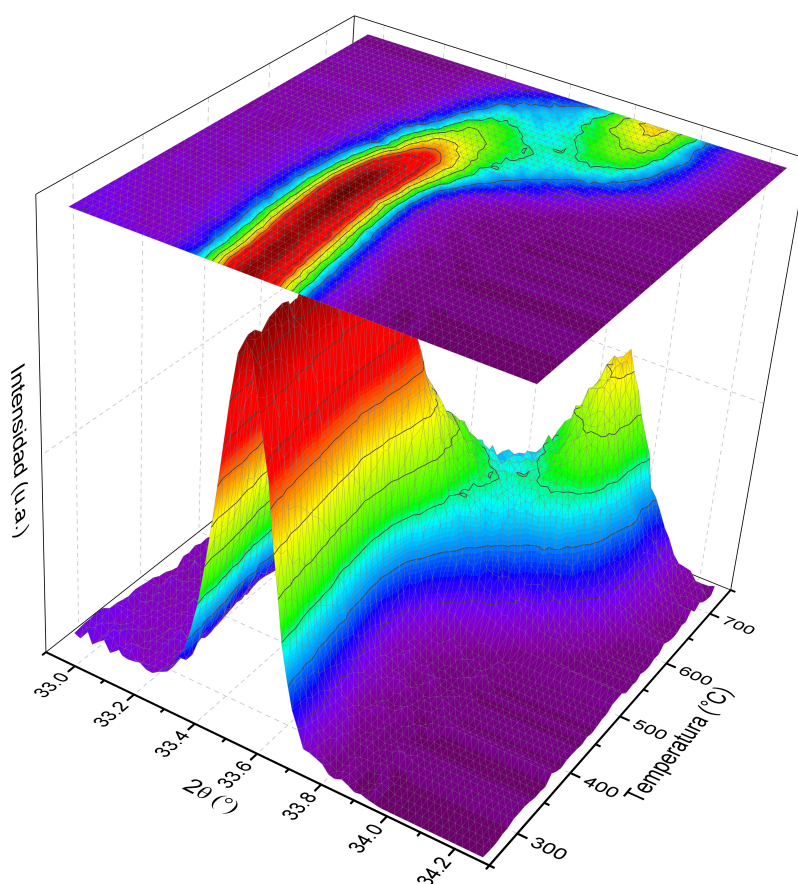


Figura 2.2: Evolución del pico (110) de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ en vacío, mostrado como un ejemplo de DRX-*in situ*

2.5. Métodos complementarios

2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido (MEB) consta principalmente de una fuente de electrones (como un cátodo de filamento o un emisor de campo), lentes electromagnéticas que enfocan y dirigen el haz de electrones hacia la muestra, una cámara de vacío donde se coloca las muestras, detectores que capturan los electrones secundarios, retrodispersados u otras señales, y convierten estas señales en una imagen o en un espectro de rayos X, y un sistema de control de barrido que mueve el haz de electrones en un patrón de barrido para cubrir toda la superficie de la muestra. Esta técnica permite la visualización de la morfología y estructura de superficies a nivel microscópico [83]. En este trabajo se utilizaron dos equipos MEB, un FEI Inspect S50 perteneciente al Departamento de Caracterización de Materiales, y un Zeiss Crossbeam 340 del Departamento de Físicoquímica de Materiales, ambos del Centro Atómico Bariloche. Las muestras fueron esparcidas sobre cinta adhesiva de carbono grafito y doradas previos a los análisis con el objetivo de mejorar su conductividad eléctrica.

2.5.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica emplea un interferómetro para obtener un espectro de absorción infrarroja. La radiación incidente se divide en dos haces que recorren diferentes caminos antes de recombinarse. La interferencia de estos haces produce un patrón de interferencia, conocido como interferograma, que es transformado matemáticamente mediante transformada de Fourier para obtener un espectro de absorción en función de la longitud de onda o el número de onda (inversa de la longitud de onda). La radiación infrarroja se puede absorber cuando la energía de la radiación coincide con las diferencias de energía entre los modos vibracionales de una molécula, y estos modos deben causar cambios en el operador momento dipolar de la molécula. Debido a que los modos vibracionales son característicos de cada molécula, la caracterización de muestras por FTIR permite analizar y cuantificar la composición de materiales sólidos, líquidos y gaseosos, en diversas condiciones de presión o temperatura [84].

Las especies gaseosas y productos sólidos generados en las reacciones llevadas a cabo en la presente tesis fueron caracterizadas con un equipo FTIR, PerkinElmer Spectrum 400; PerkinElmer, Waltham, MA. Los gases de la salida de la TG pueden ser conducidos a la purga o a una celda de gases sellada con ventanas de cloruro de sodio dentro del FTIR. Un esquema de este sistema se muestra en la Figura 2.3.

Para el caso de muestras sólidas, se mezclaron unos pocos miligramos con KBr y se pulverizaron en un mortero de ágata. Luego se prensan para formar una pastilla, que posteriormente se analiza en el FTIR.

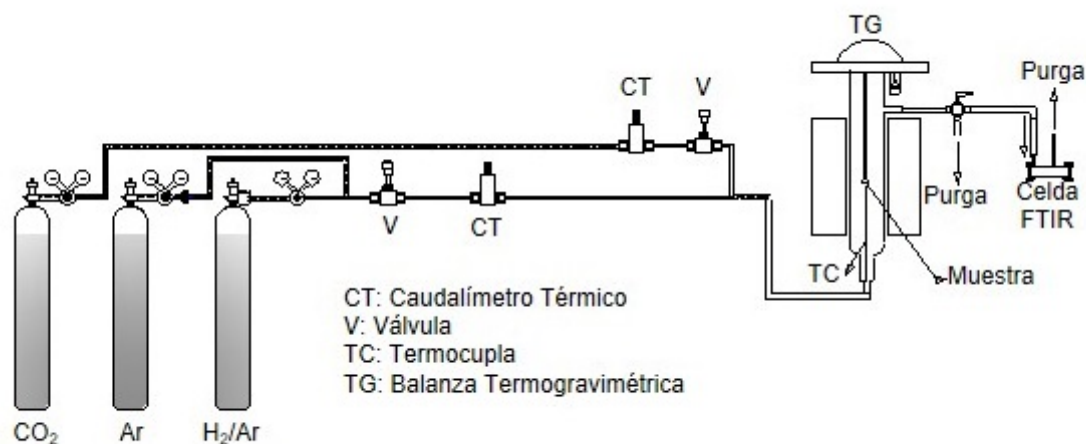


Figura 2.3: Esquema del sistema de gases, balanza termogravimétrica y celda FTIR.

2.5.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico. En el esquema más simple, los fotones de una fuente de emisión monocromática impactan en el sólido y expulsan fotoelectrones que se detectan fuera del mismo. La energía del fotón debe ser lo suficientemente alta para que los electrones superen la función trabajo del sólido. Por conservación de la energía, la energía cinética de los electrones detectados es:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (2.12)$$

Donde KE es la energía cinética del electrón emitido, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de enlace del electrón en el átomo donde es originado el fotoelectrón y ϕ_s es la función trabajo del espectrómetro. Debido a que cada elemento tiene una única serie de energías de enlace, XPS puede ser utilizado para identificar y cuantificar la concentración de los elementos en la superficie del material. Mientras que las variaciones en BE elemental (corrimientos químicos) surgen de las diferencias en el potencial químico y la polarizabilidad de los compuestos, lo cual permite identificar estados de oxidación. También pueden observarse picos satélites y asimetrías debido a que parte de la energía del fotón induce a transiciones entre estados de la banda de valencia y conducción, estructuras de pérdidas por plasmones (debido a oscilaciones colectivas de los electrones) y emisión de electrones Auger [85].

Los experimentos de XPS se realizaron en un sistema para análisis de superficies de SPECS de la División Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. La cámara principal, con una presión base de 10^{-9} mBar, está equipada con un analizador de energía de alta resolución y una fuente de rayos X monocromática (AlK_{α} , 1486,71 eV). Se utilizó emisión normal para todos los espectros de XPS reportados. Para el análisis, las muestras en polvo se esparcieron sobre cinta adhesiva de carbono grafito.

2.6. Uso del Software HSC Chemistry 6.1 en los estudios termodinámicos

El software HSC Chemistry 6.1 [15] permite la simulación de reacciones y procesos químicos sobre una base termodinámica. Sin embargo, este método no considera factores esenciales como las velocidades de reacción, la transferencia de calor y masa, entre otros. A pesar de estas limitaciones, en muchos casos, un enfoque puramente termodinámico proporciona información útil y versátil para el desarrollo de nuevos procesos químicos y la optimización de los existentes.

Se pueden calcular equilibrios químicos entre sustancias puras y soluciones ideales.

Para estos cálculos, se requieren datos de entalpía (H), entropía (S) y capacidad calorífica (C_p) de todos los compuestos o sustancias puras presentes en el sistema, y con estos valores calcular la energía libre de Gibbs G . En muchas ocasiones, los resultados de estos cálculos pueden simular con una precisión suficiente las reacciones y procesos químicos reales, proporcionando información valiosa para aplicaciones prácticas en el estudio de la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS y otros procesos investigados en esta tesis. A continuación se describen como se calculan estas funciones termodinámicas en el software, y finalmente se hace referencia a su utilización para describir equilibrios en una reacción química.

- Entalpía H : Los valores absolutos de la entalpía de las sustancias no pueden medirse, pero las diferencias de entalpía entre dos temperaturas pueden determinarse con un calorímetro. La capacidad calorífica C_p a presión constante (calor específico) puede calcularse a partir de estos datos (proporcionados en la base de datos del software) utilizando la ecuación:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_{P,n} \quad (2.13)$$

La ecuación 2.13 permite el cálculo de la entalpía como:

$$H(T) = H_f(298, 15) + \int_{298,15}^T C_p dT + \sum H_{tr} \quad (2.14)$$

donde $H_f(298, 15)$ es la entalpía de formación a 298,15 K y H_{tr} es la entalpía de transformación de la sustancia.

La escala de entalpía en la ecuación 2.14 se fija definiendo $H=0$ para los elementos en su estado más estable a 25 °C y 1 bar, principalmente porque esto es conveniente para cálculos a temperaturas elevadas, considerándolo como estado de referencia. La entalpía de los compuestos también incluye su entalpía de formación H_f a partir de los elementos. Esto generalmente se mide calorimétricamente permitiendo que los elementos constituyentes puros reaccionen y formen el compuesto a 298,15 K y 1 bar. La entalpía del compuesto se calcula sumando la entalpía de formación a la diferencia experimental de entalpía $H(T)-H(298, 15)$.

- Entropía S : Los valores absolutos de la entropía se pueden calcular a partir de los valores experimentales de capacidad calorífica utilizando la ecuación 2.15 e integración numérica.

$$S = S(298, 15) + \int_{298,15}^T \frac{C_p}{T} dT + \sum \frac{H_{tr}}{T_{tr}} \quad (2.15)$$

donde $S(298, 15)$ es la entropía estándar de la sustancia, que se puede calcular integrando la función C_p/T desde 0 hasta 298,15 K, T es la temperatura en Kelvin y H_{tr} es la entalpía de transformación de fase a una temperatura T_{tr} .

Las entropías de las sustancias cristalinas tienden a cero a 0 K. Esta observación experimental fundamental es compatible con la tercera ley de la termodinámica. Si la entropía se entiende como una medida del desorden, el desorden alcanza su mínimo en el cero absoluto y en estructuras cristalinas perfectas.

- Capacidad Calorífica C_p : La capacidad calorífica absoluta de las sustancias a presión constante puede calcularse como la primera derivada de la curva de entalpía, utilizando la ecuación 2.13. Los valores de capacidad calorífica de las sustancias cristalinas en equilibrio tienden a cero a 0 K. La dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica a temperaturas elevadas no puede predecirse teóricamente mediante la termodinámica. Por lo tanto, se adopta una correlación matemática completa para ajustar las capacidades caloríficas experimentales. La ecuación de Kelley 2.16 se utiliza en este programa para calcular C_p a distintas temperaturas de acuerdo a:

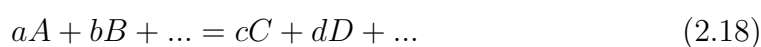
$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (2.16)$$

Donde A , B , C y D son los coeficientes estimados de datos experimentales.

- Energía de Gibbs G : La estabilidad de las sustancias (elementos, compuestos, iones, etc.) no puede ser comparada únicamente utilizando las funciones de entalpía, entropía o capacidad calorífica. Debe hacerse utilizando la energía de Gibbs definida por la siguiente ecuación:

$$G = H - TS \quad (2.17)$$

- Reacciones Químicas: Las funciones termodinámicas de entalpía, entropía y energía de Gibbs para una reacción química se calculan como la diferencia entre los productos y los reactivos. Si consideramos una reacción general dada por la siguiente ecuación:



El cambio de entalpía de la reacción se calcula como:

$$\Delta H_r = \sum_{\text{productos}} j_{\text{productos}} H_{\text{productos}} - \sum_{\text{reactivos}} j_{\text{reactivos}} H_{\text{reactivos}} \quad (2.19)$$

El cambio de entropía:

$$\Delta S_r = \sum_{\text{productos}} j_{\text{productos}} S_{\text{productos}} - \sum_{\text{reactivos}} j_{\text{reactivos}} S_{\text{reactivos}} \quad (2.20)$$

y el cambio de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G_r = \sum_{\text{productos}} j_{\text{productos}} G_{\text{productos}} - \sum_{\text{reactivos}} j_{\text{reactivos}} G_{\text{reactivos}} \quad (2.21)$$

La constante de equilibrio está dada por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[c]^c [d]^d \dots}{[a]^a [b]^b \dots} \quad (2.22)$$

Siendo la ecuación que relaciona la constante de equilibrio con el cambio de energía de Gibbs de la reacción química:

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r}{RT} \quad (2.23)$$

Donde las siguientes abreviaciones fueron utilizadas $[A]$ =actividad o presión parcial de la especie A. j = estequiometría según la reacción 2.18. R =constante universal de los gases.

2.7. Análisis cinético: tratamiento de datos

Las reacciones sólido-gas consisten en la transformación de un sólido en un gas y/u otro sólido, y viceversa. La naturaleza de las reacciones sólido-gas implica la liberación o absorción de un gas y, por lo tanto, $\Delta m/m_0$ puede obtenerse utilizando cambios de masa mediante un estudio de termogravimetría. $\% \Delta m/m_0$ se describe frecuentemente utilizando el cambio de masa fraccional, que se obtiene utilizando la masa inicial (m_0), la masa en el tiempo t (m_t) y la masa final (m_f). El grado de conversión α puede definirse como:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} \quad (2.24)$$

Para determinar los parámetros cinéticos (energía de activación E_a y orden con respecto a la presión parcial del reactivo gaseoso), primero es necesario encontrar las condiciones experimentales bajo las cuales la velocidad de la reacción no está influenciada por procesos de transferencia de masa (es decir, defecto de gas, difusión gaseosa a través de la capa límite, difusión a través de la muestra, entre otros). Como se ex-

plicó anteriormente, se puede estudiar el efecto de la velocidad del gas reactivo en la velocidad total de la reacción para determinar las condiciones donde la falta de gas y las limitaciones de transferencia de masa podrían evitarse, analizando el efecto del flujo gaseoso en la velocidad de reacción. Mientras que la difusión del reactivo gaseoso a través de los poros de la muestra puede analizarse cambiando la masa y la morfología inicial de la muestra. Cuando estos efectos no influyen en la cinética, es posible encontrar la energía de activación bajo control químico. Por estas razones, primero es necesario analizar los efectos de masa, tamaño de partícula y flujo de gases para los procesos que son detallados en la presente tesis.

La ecuación general de la velocidad de una reacción heterogénea sólido-gas es (asumiendo variables separables):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(P) f(\alpha) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(P) f(\alpha) \quad (2.25)$$

donde α es el grado de conversión, t es el tiempo de reacción, $f(\alpha)$ es una función que depende únicamente de la fracción transformada, $k(T)$ es la constante de velocidad dependiente de la temperatura que generalmente se considera con una dependencia del tipo de Arrhenius, E_a es la energía de activación aparente, A es el factor pre-exponencial, T es la temperatura, R es la constante universal de gases y $f(P)$ es una función que depende de la presión parcial del gas reactivo. A continuación se describen dos métodos para determinar la energía de activación.

2.7.1. Método sin modelo cinético de reacción

La energía de activación aparente incluida en la ecuación de tipo Arrhenius para la constante de velocidad $k(T)$ puede calcularse incluso si las funciones $f(\alpha)$ y $f(P)$ son desconocidas, empleando un tratamiento de datos conocido como método isoconversional o libre de modelo (en inglés model-free method).

Al reorganizar la ecuación 2.25 e integrando en ambos lados entre $\alpha=0$ y α_i , se obtiene una expresión que permite determinar E_a :

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha_i) = \int_0^{t_i} k(T)f(P)dt \quad (2.26)$$

$$g(\alpha_i) = t_i k(T) f(P) \quad (2.27)$$

Donde t_i es el tiempo necesario para llegar a un grado de conversión α_i .

Suponiendo que $k(T)$ sigue una forma de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (2.28)$$

y aplicando logaritmos naturales, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln t_i = \ln \left[\frac{g(\alpha_i)}{f(P)A} \right] + \frac{Ea}{RT} = c(\alpha_i) + \left(\frac{Ea}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (2.29)$$

La constante ($c(\alpha)$) de la ecuación 2.29 es una función del grado de reacción α_i y de la presión parcial P del gas reactivo. Por lo tanto, si ambas se mantienen constantes y se determina el tiempo necesario t_i para alcanzar un cierto grado de reacción α_i a distintas temperaturas, la ecuación 2.29 permite calcular la energía de activación aparente a partir de la pendiente de la gráfica de $\ln t(\alpha)$ en función de $1/T$, la cual es igual a Ea/R .

2.7.2. Ajuste de modelos cinéticos de reacciones sólido-gas

Los métodos de ajuste de modelos $g(\alpha)$ se utilizan ampliamente en el análisis cinético para determinar la energía de activación y el factor preexponencial de reacciones sólido-gas. Estos métodos implican ajustar datos experimentales a modelos teóricos que describen diferentes mecanismos de reacción.

Muchas veces $g(\alpha)$ también se utiliza en su forma integral, que para condiciones isotérmicas es [74, 17]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)f(P)t \quad (2.30)$$

Los modelos cinéticos en reacciones en estado sólido y sólido-gas suelen clasificarse según la forma gráfica de sus curvas isotérmicas o según sus posibles mecanismos. En función de su forma, los modelos cinéticos pueden agruparse en aceleratorios, desaceleratorios, lineales o sigmoidales. Los modelos aceleratorios son aquellos en los que la velocidad ($d\alpha/dt$) aumenta conforme avanza la reacción, lo que sugiere un crecimiento progresivo en la conversión del reactivo. En contraste, los modelos desaceleratorios muestran una disminución de la velocidad a medida que progresa la reacción, lo que puede estar asociado a factores como la disminución de la concentración de reactivos o efectos de difusión. En los modelos lineales, la velocidad de reacción se mantiene constante durante el proceso y en los modelos sigmoidales presentan una relación en forma de campana entre la velocidad de reacción y el grado de conversión, lo que puede estar asociado con mecanismos de nucleación y crecimiento de fases.

Desde el punto de vista mecanístico, los modelos cinéticos se dividen en cuatro categorías principales: nucleación y crecimiento (A), difusión (D), orden de reacción (R) y contracción geométrica (G). Para la derivación de los modelos cinéticos, Šesták y Berggren [86] propusieron la siguiente expresión matemática general que engloba a todos los modelos:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n (-\ln(1 - \alpha))^p \quad (2.31)$$

donde m , n y p son constantes con valores específicos que representan diferentes modelos cinéticos. La derivación y las implicaciones teóricas de cada modelo específico se discutieron en varios artículos [87, 74, 17]. A continuación se describen en modo simplificado los modelos cinéticos considerados en esta tesis.

Los modelos de nucleación y crecimiento más comunmente utilizados en reacciones sólido-gas son los de Avrami-Erofeev (An) que se utiliza cuando la reacción sigue un patrón de nucleación aleatoria con un crecimiento que puede ser lineal o exponencial y tiene la siguiente expresión general:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/n} \quad (2.32)$$

donde n es el parámetro que describe el mecanismo de crecimiento y toma valores de 1 si la nucleación es instantánea con crecimiento lineal de los núcleos, 2 o 3 si la nucleación es progresiva con crecimiento bidimensional o tridimensional y mayores a 3 si existe un crecimiento más complejo, donde la nucleación y la coalescencia de los núcleos juegan un papel importante.

Los modelos de difusión (Dn) en reacciones sólido-gas se aplican cuando la velocidad de reacción está controlada por la difusión del gas reactivo a través del producto sólido formado. Se utilizan cuando el material generado actúa como una barrera que restringe el acceso del gas al sólido aún no reaccionado. Dentro de estos modelos, el modelo parabólico (D1) es aplicable a sistemas donde se genera una capa densa de producto, lo que restringe progresivamente el acceso del gas reactivo al sólido no reaccionado. Por otro lado, el modelo de Valensi (D2) describe la difusión en materiales con geometría cilíndrica, como fibras o tubos, donde la reacción avanza a lo largo de la estructura alargada. Finalmente, el modelo de Jander (D3) se emplea para partículas esféricas y supone un frente de reacción definido que avanza hacia el centro de la partícula, con una velocidad determinada por la resistencia a la difusión del gas a través del sólido formado.

Los modelos de órdenes de reacción (Rn) en reacciones sólido-gas describen la cinética del proceso asumiendo que la velocidad de reacción depende directamente de la fracción de material que aún no ha reaccionado. Son los más simples y se basan en una ecuación de tipo:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.33)$$

Donde n es el orden de reacción, que determina cómo varía la velocidad con la conversión. Estos modelos pueden ser útiles cuando no hay una interfaz definida ni un

proceso de nucleación claro, sino que la reacción ocurre homogéneamente en todo el sólido.

La ecuación general de las expresiones para partículas que se consumen en forma de geometría contráctil (Gn) es:

$$f(\alpha) = F_p (1 - \alpha)^{1/F_p} \quad (2.34)$$

Donde F_p es el factor de forma cuyo valor depende de la geometría de la partícula, siendo 1 para placa fina infinita, 2 para cilindro y 3 para esfera.

Aplicando los diferentes modelos de reacción se pueden estimar los parámetros de Arrhenius según las Ecuaciones 2.25 y 2.30. El modelo que proporciona el mejor ajuste lineal (basado en el coeficiente de correlación máximo) entre $g(\alpha)$ en función de t se selecciona como el modelo de reacción. La velocidad de una reacción sólido-gas no siempre sigue un modelo cinético convencional debido a la influencia de diversos factores. En primer lugar, las limitaciones de difusión pueden hacer que el transporte de los reactivos hacia la superficie del sólido o a través de su estructura porosa sea el paso limitante, en lugar de la reacción química intrínseca. Asimismo, ciertos procesos pueden involucrar mecanismos de reacción múltiples, en los que la velocidad global resulta de la contribución de distintas rutas elementales que presentan distintos modelos cinéticos.

Las constantes de velocidad global $k(T)$ se determinan de la pendiente del ajuste lineal de los datos de $g(\alpha)$ en función de t . Posteriormente, la energía de activación aparente y el factor preexponencial pueden calcularse a partir de los valores de las constantes de velocidad global $k(T)$ mediante la regresión lineal de $\ln k(T)$ en función de $1/T$.

Varios modelos para reacciones en estado sólido [17, 88, 89] con sus respectivas funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ (basados en la ecuación general 2.32) se enumeran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Expresiones para las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ para algunos de los mecanismos comunes en reacciones en estado sólido

Modelos cinéticos	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Nucleación y Crecimiento (An)		
1. Avrami-Erofeev (A1)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
2. Avrami-Erofeev (A2)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
3. Avrami-Erofeev (A3)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Difusión (Dn)		
4. Ley Parabólica (D1)	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
5. Valensi (D2)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$
6. Jander 3D (D3)	$3/2(1-\alpha)^{2/3} [(1-\alpha)^{1/3} - 1]$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
Modelos de orden de reacción (Rn)		
7. Orden cero (R1)	<i>constante</i>	α
8. Primer orden (R2)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
9. Segundo orden (R3)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Modelos de contracción (Gn)		
10. Área contráctil (G1)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
11. Volumen contráctil (G2)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$

2.7.3. Determinación del orden de reacción

Para determinar el orden de reacción con respecto a la presión parcial del gas reactivo, la Ecuación 2.25 se integra en el tiempo, $f(P)$ se asume que tiene la forma de $B \cdot P^x$ (donde B es una constante, x es el orden de reacción con respecto a la presión parcial P , considerando temperatura constante), y se aplican logaritmos naturales. La expresión resultante es:

$$\ln t(\alpha_i) = H(\alpha_i) + x \cdot \ln P \quad (2.35)$$

donde $t(\alpha_i)$ es el tiempo en el que se obtiene un grado de conversión α , a una temperatura T y $H(\alpha_i)$ es una función que depende de α_i (ya que T se mantiene constante). A partir de la pendiente de las líneas rectas de la gráfica de $\ln t(\alpha_i)$ en función de $\ln P$, se obtiene el orden de reacción x .

Capítulo 3

Cloración de óxidos de tierras raras livianas con $\text{Cl}_2(\text{g})$

Resumen. Se analizaron las reacciones de cloración y carbocloración de óxidos de lantánidos y se compararon con el objetivo de establecer una clasificación dentro del grupo de tierras raras y de encontrar diferencias y similitudes entre estos compuestos. Estas reacciones son útiles en procesos de separación y purificación de los elementos individuales y en la obtención de cloruros solubles que pueden ser utilizados como precursores en la síntesis de materiales. Los resultados presentados muestran que, aunque los elementos de tierras raras livianas son químicamente similares, sus comportamientos durante las reacciones con $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{C}$, así como los diferentes compuestos formados, tienen particularidades. Se observó que el gadolinio, tanto en los cálculos termodinámicos como en los resultados experimentales, presenta algunas diferencias y puede considerarse intermedio entre las tierras raras livianas y las pesadas. Entre estas observaciones se puede destacar que mientras la reacción entre los sesquióxidos de lantánidos livianos con $\text{Cl}_2(\text{g})$ con formación de oxiclورو comienzan a alrededor de 250 °C, para Gd_2O_3 comienza a 327 °C. La cloración de los sesquióxidos de lantánidos ocurre con formación de oxiclورو con formula general LnOCl , excepto para praseodimio que puede estar con estados de oxidación $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ formando oxicluros $\text{PrO}_{1+x}\text{Cl}$, donde x depende de la temperatura de cloración. Se estableció una dependencia de la cloración no isotérmica respecto el radio iónico del lantánido. Finalmente, se determinó que la carbocloración de óxidos de tierras raras livianas utilizando carbón como agente reductor es un método efectivo para obtener cloruros sin volatilizar.

3.1. Introducción

La cloración de óxidos de TRL se basa en la reacción de estos óxidos con un agente clorante, generalmente cloro, bajo condiciones controladas para obtener oxicluros o

cloruros de tierras raras. Este proceso no solo facilita la separación y purificación de los elementos individuales, sino que también mejora la eficiencia de su uso en aplicaciones tecnológicas. Una de las razones para la cloración es la necesidad de transformar los óxidos sólidos, que suelen ser menos solubles y menos reactivos, en cloruros más reactivos que pueden ser fácilmente procesados o utilizados en reacciones posteriores. Estos cloruros son esenciales en la producción de materiales de alta pureza y en la fabricación de compuestos de tierras raras con aplicaciones especializadas. Los cloruros de tierras raras son menos volátiles que los cloruros de metales de transición y tienen una volatilidad muy similar entre sí. Por esa razón, su separación se ha logrado mediante el transporte químico de vapor transformándolos en aductos complejos volátiles [19, 90, 20, 21, 23, 22]. Algunos de los agentes de cloración utilizados en los estudios fueron: Cl_2 [19, 20, 21, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109], CCl_4 [110, 111], NH_4Cl [112, 113, 114] y ZnCl_2 [115].

Finalmente, a nivel de producción, el proceso Goldschmidt se ha utilizado en Alemania desde 1967 para obtener cloruros de tierras raras. En dicho proceso, se prepararon pellets de mineral de bastnaesita y carbono, y posteriormente se cloraron con Cl_2 a 1000-1200°C. Los cloruros, separados según su volatilidad, estaban libres de cloruro de torio y cualquier oxicloruro, y eran adecuados para la producción del metal correspondiente. El proceso también era conveniente para minerales de monacita, cerita, xenotima, euxenita, fergusonita y gadolinita.

El desarrollo y la optimización de procesos de cloración también tienen implicaciones significativas para la sostenibilidad ambiental. A medida que la demanda de tierras raras continúa creciendo, la eficiencia en la cloración y el manejo y la caracterización adecuada de los subproductos y residuos generados se vuelven críticos para minimizar el impacto ambiental y mejorar la viabilidad económica del procesamiento de estos elementos. La investigación y desarrollo continuos en este campo son fundamentales para mejorar la eficiencia del proceso y reducir los impactos ambientales asociados.

Es fundamental encontrar métodos alternativos para la digestión de óxidos y minerales, dado que muchos de estos compuestos presentan una elevada estabilidad química, lo que dificulta su disolución en ácidos y requiere el uso de condiciones extremas. Un ejemplo de esto es el CeO_2 , cuya resistencia a la digestión ácida plantea un desafío en diversos procesos [116]. En este contexto, la cloración con formación de cloruros solubles surge como una alternativa prometedora, permitiendo una transformación más eficiente de estos materiales para su posterior procesamiento y utilización como precursores de diversos métodos de síntesis.

Cabe destacar que en el grupo de trabajo donde se llevó a cabo esta tesis se ha investigado la cloración de distintos óxidos, lo que ha dado origen a más de 50 publicaciones en revistas internacionales de alto ranking e índice de impacto, posicionando al grupo de trabajo como uno de los pocos laboratorios en el mundo especializados en

procesos de cloración. Estas publicaciones han contribuido a ampliar el conocimiento experimental y teórico sobre los mecanismos que siguen este tipo de reacciones. De las investigaciones llevadas a cabo, trece corresponden a estudios de cloración de óxidos de TRL. Con esta información, y con datos experimentales y cálculos termodinámicos adicionales, se propone en este capítulo, un análisis criterioso con el fin de comparar distintas propiedades fisicoquímicas y observaciones experimentales del comportamiento de los óxidos de TRL con $\text{Cl}_2(\text{g})$ y a su vez encontrar un método efectivo para transformar los óxidos en cloruros solubles que puedan ser usados como precursores en la síntesis de óxidos no estequiométricos para su utilización en reacciones de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$.

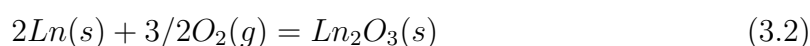
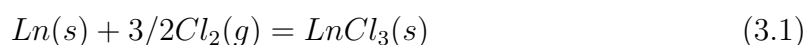
3.2. Consideraciones termodinámicas

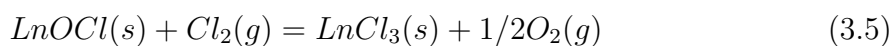
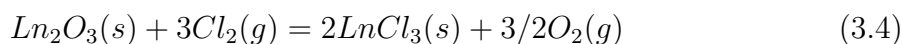
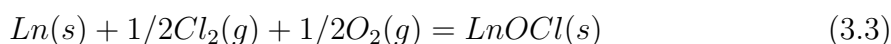
3.2.1. Diagramas de estabilidad de fases

Los diagramas de estabilidad de fases muestran las áreas de estabilidad (predominio) de las fases condensadas en un sistema ternario bajo condiciones isotérmicas. Estos diagramas son muy útiles cuando se necesita una estimación rápida de las fases predominantes a distintas presiones de gases. Para la construcción de los mismos se asume que todas las fases son sustancias puras y las mezclas de fases no se tienen en cuenta. Además, los diagramas de fases son herramientas valiosas para comprender las complejas transformaciones de fases en estado sólido en sistemas multicomponentes, por ejemplo, para encontrar las mejores condiciones para las reacciones de cloración.

Los diagramas de estabilidad de fases se calculan teniendo en cuenta una serie de reacciones entre las fases condensadas y su viabilidad para ocurrir según su cambio de energía libre de acuerdo a la ecuación 2.21 a 400 °C con presiones parciales variables de cloro y oxígeno. Se eligió esta temperatura porque diferentes estudios han informado que varias reacciones de cloración de óxidos metálicos no comunes, como lantánidos, metales de transición como el zirconio y óxidos de hierro, entre otros, pueden ocurrir a esta temperatura [117].

Si son consideradas solo fases de tierras raras con estados de oxidación 3+ (tal como La y Gd), las siguientes reacciones se deben tener en cuenta en una atmósfera de $\text{Cl}_2(\text{g})$ - $\text{O}_2(\text{g})$ para calcular los diagramas de estabilidad de fases:





La Figura 3.1 muestra el diagrama de estabilidad ternario Ln-O-Cl calculado a partir de datos termodinámicos para Ln: La y Gd. Se observa que las fases condensadas estables a 400 °C para estos sistemas son el metal y el óxido (Ln_2O_3), el oxiclورو (LnOCl) y el tricloruro (LnCl_3). Hay dos puntos invariantes (puntos triples) en el diagrama: (a) Ln- Ln_2O_3 - LnOCl , que resulta de la intersección de las líneas de equilibrio Ln- Ln_2O_3 y Ln_2O_3 - LnOCl ; y (b) Ln- LnOCl - LnCl_3 , que resulta de la intersección de las líneas de equilibrio Ln- LnOCl y LnOCl - LnCl_3 .

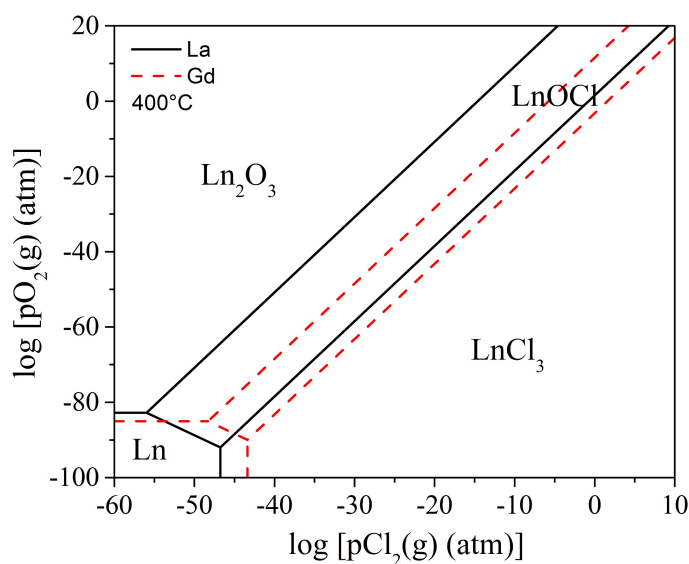


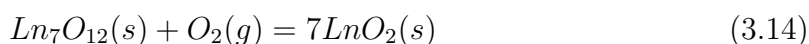
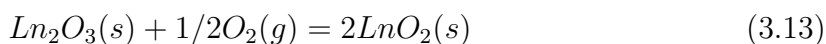
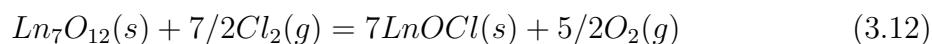
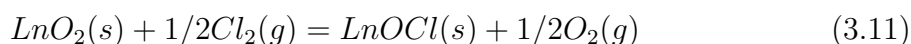
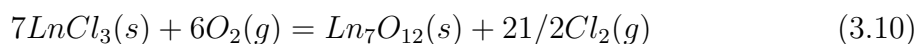
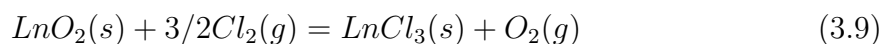
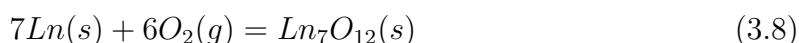
Figura 3.1: Diagrama de estabilidad de fases para sistemas ternarios Ln-O-Cl (Ln: La, Gd) a 400 °C

En una reacción de cloración en cloro puro ($p\text{Cl}_2 = 1 \text{ atm}$ ($\log p\text{Cl}_2=0$)) y a 400 °C, de acuerdo con los diagramas de estabilidad, el LnCl_3 es la especie más estable, mientras que para presiones parciales de oxígeno más altas, es el LnOCl . El diagrama indica que Ln_2O_3 y LnCl_3 no coexisten en un equilibrio termodinámico; en consecuencia, el LnOCl debe formarse con anterioridad a la formación del tricloruro a partir de la cloración del

óxido. Por lo tanto, la reacción de cloración de Ln_2O_3 con formación directa de LnCl_3 y evolución de $\text{O}_2(\text{g})$ no representa un verdadero equilibrio. La región de Ln y LnCl_3 (que involucra la reacción 3.1) solo depende de la presión de cloro y es independiente de la presión de oxígeno, mientras que los equilibrios entre Ln_2O_3 y LnOCl (reacción 3.6) y LnOCl y LnCl_3 (reacción 3.5) dependen tanto de $p\text{O}_2(\text{g})$ como de $p\text{Cl}_2(\text{g})$. Estas dos líneas tienen una pendiente de 2. Existen algunas diferencias entre los sistemas de La y Gd, principalmente en el equilibrio entre las fases Ln_2O_3 y LnOCl , que se desplaza a valores más altos de $p\text{Cl}_2$ en el sistema de Gd. Esto significa que se necesita un valor más alto de presión parcial de cloro para llevar a cabo la reacción 3.6 para el óxido del lantánido con mayor número atómico, siendo posible en $\log p\text{Cl}_2(\text{atm})$ alrededor de -15 y -6 para La y Gd, respectivamente, para $\log p\text{O}_2(\text{atm})=0$.

Si además, las fases del ETR pueden tener estado de oxidación 4+, se puede construir el diagrama de estabilidad para el sistema ternario Ln-O-Cl, calculado con los datos termodinámicos para Ce y Pr de la Figura 3.2. Las fases condensadas estables a 400 °C son las mismas que para La y Gd, y además la probabilidad de formación de los óxidos LnO_2 y Ln_7O_{11} (para el praseodimio se consideró Pr_6O_{11} en los cálculos, pero no es termodinámicamente factible que se forme).

Además de las reacciones discutidas anteriormente, las siguientes reacciones deben tenerse en cuenta debido a la presencia de compuestos con estado de oxidación 4+:



La formación de tetrachloruros de lantánidos no se incluye en el análisis ya que no se ha reportado evidencia concluyente sobre su existencia [14, 118].

Hay cinco puntos triples en el diagrama: dos de ellos también se observaron en la Figura 3.1 y los otros tres se deben a la presencia de compuestos de Ln^{4+} : LnCl_3 - LnOCl - LnO_2 ; LnOCl - LnO_2 - Ln_7O_{12} y LnOCl - Ln_2O_3 - Ln_7O_{12} . Como se puede ver, las regiones de óxidos dependen solo de la presión de $\text{O}_2(\text{g})$ y el equilibrio entre estas fases está de acuerdo con los diagramas de estabilidad de los óxidos (Figura 1.2). Las regiones de equilibrio entre LnOCl y LnCl_3 dependen la presión de ambos gases.

El diagrama indica que el sesquióxido Ln_2O_3 y el óxido mixto Ln_7O_{12} no tienen equilibrio termodinámico con el tricloruro LnCl_3 . Por esta razón, al igual que el anterior análisis, el oxiclورو LnOCl debe formarse antes de la formación de LnCl_3 a partir de la cloración de Ln_2O_3 y Ln_7O_{12} a través de las reacciones 3.6 y 3.12, respectivamente. Además, si la presión de oxígeno es lo suficientemente alta es posible la formación de óxidos con estados de oxidación 4+ a través de las reacciones 3.13 y 3.14, seguido de la formación de LnCl_3 y $\text{O}_2(\text{g})$ de acuerdo a la reacción 3.9. Para Ce y Pr, a diferencia de La y Gd, el equilibrio termodinámico entre los óxidos y el LnCl_3 existe entre $\log p\text{O}_2(\text{atm}) > -20,9$ y $3,2$ y $\log p\text{Cl}_2(\text{atm}) > -10,7$ y $-0,2$, para CeO_2 y PrO_2 , respectivamente.

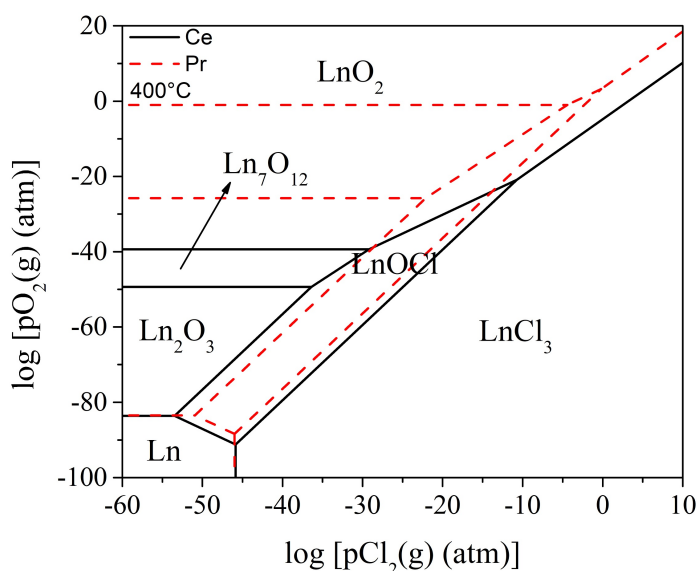
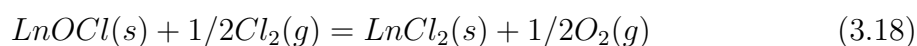
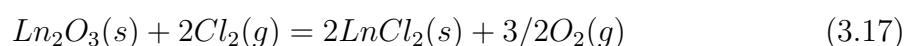
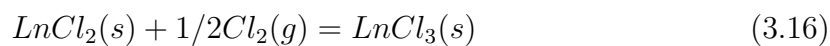
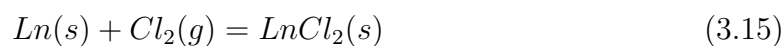
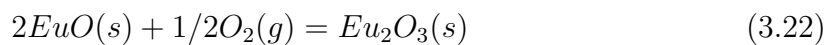
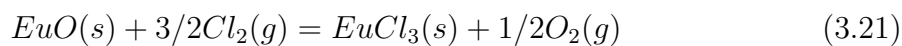
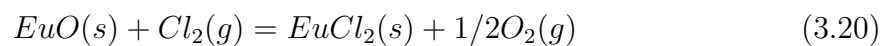
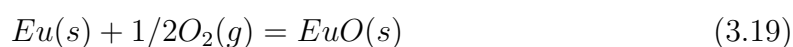


Figura 3.2: Diagrama de estabilidad de fases para sistemas ternarios Ln-O-Cl (Ln: Ce, Pr) a 400 °C

Si se considera la posibilidad de formación de compuestos del lantánido con estado de oxidación 2+ (Ln=Nd, Sm, Eu), se deben tener en cuenta las siguientes reacciones para construir el diagrama de estabilidad (Figura 3.3):



Para Eu, se debe incluir el óxido EuO, que puede involucrar las siguientes reacciones:



Para Nd y Sm se determinaron tres puntos triples, uno adicional a La y Gd, dado por la intersección entre LnCl_2 - LnCl_3 - LnOCl . Para Eu, los puntos triples calculados son diferentes debido a la presencia de EuO en el diagrama (Eu - EuCl_2 - EuO ; EuCl_2 - EuCl_3 - EuOCl ; EuCl_2 - EuO - Eu_2O_3 ; EuCl_2 - Eu_2O_3 - EuOCl).

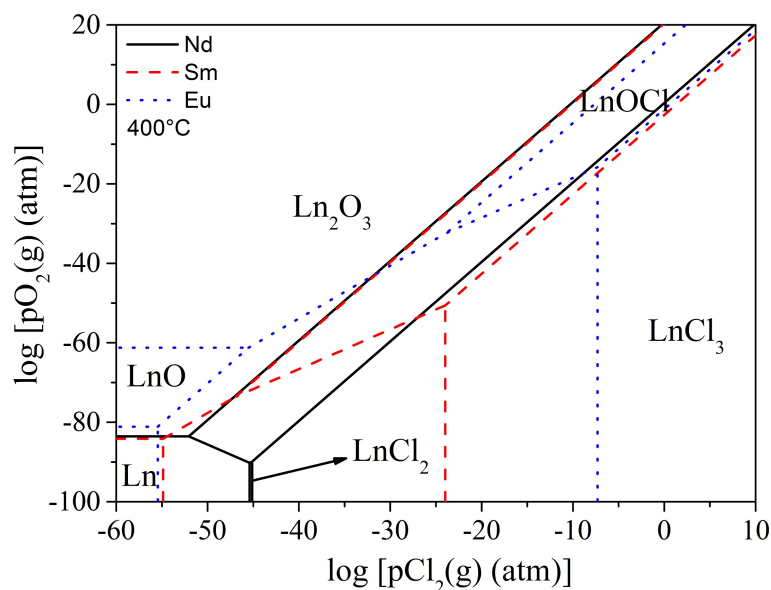


Figura 3.3: Diagrama de estabilidad de fases para sistemas ternarios Ln-O-Cl (Ln: Nd, Sm, Eu) a 400 °C

3.2.2. Comparación de cambios de energía libre en la cloración de Ln_2O_3 y LnOCl

La Figura 3.4 muestra el diagrama de Ellingham para la reacción 3.6, que resume la evolución de los cambios de energía libre estándar por mol de cloro, ΔG^0 , en función de la temperatura, entre 0 y 1000 °C. Esta reacción, como se explicará posteriormente, ocurre experimentalmente en varios estudios de cloración de óxidos de ETRL. Además, para Ln_2O_3 en atmósfera de cloro, la reacción 3.6 es termodinámicamente la más factible según la discusión previa. Por esa razón, su análisis es importante.

Para una mejor comprensión, se consideraron óxidos de ETRP (Tb_2O_3 , Er_2O_3 y Y_2O_3) además de los óxidos discutidos anteriormente.

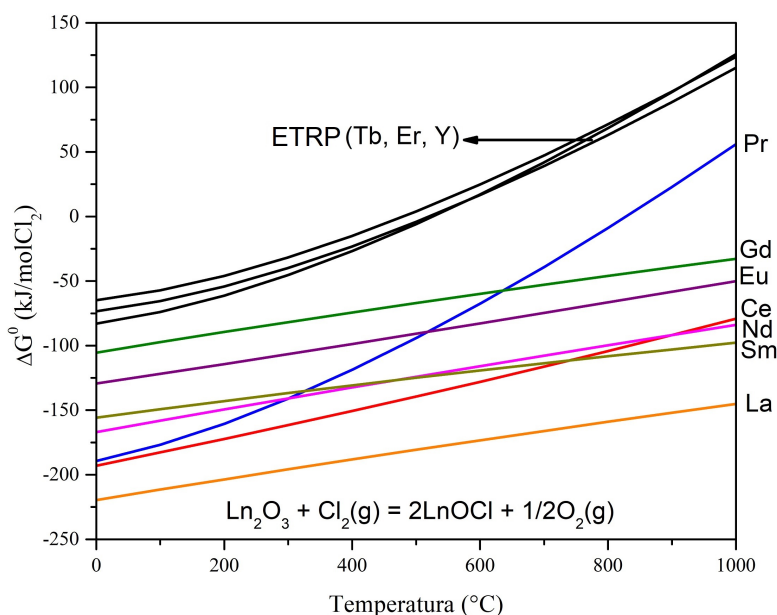


Figura 3.4: ΔG^0 en función de la temperatura para las reacciones de Ln_2O_3 con $\text{Cl}_2(\text{g})$ con formación de LnOCl entre 0 y 1000 °C

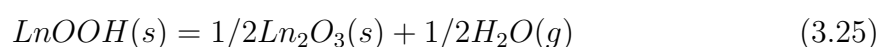
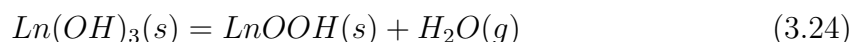
La primera observación es que todas las reacciones de cloración de Ln_2O_3 con formación de LnOCl son termodinámicamente factibles en todo el rango de temperatura estudiado (tienen valores de ΔG^0 menores a cero), excepto para las cloraciones de Pr_2O_3 , que tienen ΔG^0 positivos a temperaturas superiores a 825 °C. Se puede observar que para estas reacciones, el valor de ΔG^0 disminuye con el número atómico del Ln, para temperaturas menores que 300 °C, mientras que para temperaturas superiores a 300 °C hay algunas desviaciones, principalmente en los óxidos de Ce y Pr. Cuando se incluyen los óxidos de ETRP en el análisis, estos elementos tienen un comportamiento muy similar entre sí; las reacciones tienen ΔG^0 negativos para temperaturas inferiores a 500 °C y mayores a cero para temperaturas superiores. Además, los valores de ΔG^0 para las cloraciones de óxidos más livianos son menores, indicando que las reacciones de cloración son termodinámicamente más factibles para óxidos de ETRL. Esta diferencia también puede considerarse al definir la división entre elementos de tierras raras e incluir al gadolinio en el grupo de ETRL.

3.3. Caracterización de óxidos de tierras raras iniciales

Los óxidos de tierras raras comerciales, previamente a ser clorados, fueron tratados a 950 °C en aire por 1 hora con el objetivo de eliminar fases hidrolizadas y carbonatadas

presentes en los óxidos comerciales.

Los sesquióxidos de tierras raras son inestables en aire a condiciones ambientales, formando hidróxidos y/u oxicarbonatos, especialmente los de La, Nd y Pr. La descomposición de los hidróxidos de lantánidos comienza a ocurrir a alrededor de los 200 °C a través de dos reacciones (excepto para Ce y Pr):



Mientras que la descomposición del oxicarbonato de lantánido comienza a alrededor de los 600 °C a través de la siguiente reacción:



Se han realizado varias investigaciones para estudiar la descomposición del hidróxido de lantano o del oxicarbonato de lantano, así como del hidróxido de neodimio o del oxicarbonato de neodimio. Haibel et al. estudiaron la descomposición del hidróxido carbonatado de lantano ($\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$). Se identificaron dos reacciones: la descomposición térmica de $\text{La}(\text{OH})_3$ y la descomposición térmica de $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ [91, 119]. Cuando los óxidos de Ce y Pr se calcinan a alta temperatura en aire, su comportamiento es diferente al mencionado anteriormente, ya que se obtienen los óxidos estables CeO_2 y Pr_6O_{11} , respectivamente.

La Figura 3.5 muestra los refinamientos de los DRX para los óxidos obtenidos luego del tratamiento térmico en aire a 950 °C y representan los óxidos estables de los distintos elementos analizados (se agregan los parámetros de red refinados con sus respectivos errores). Tal como fue explicado con anterioridad, se obtienen el sesquióxido (Ln_2O_3) para lantano, neodimio, europio y gadolinio, mientras que para cerio y praseodimio, se obtiene el óxido con estado de oxidación 4+ para cerio (CeO_2) (ICSD 72155), y el óxido mixto con estados de oxidación 3+ y 4+ para praseodimio (Pr_6O_{11}) (ICSD 77653). Si se comparan los sesquióxidos, se puede observar que La_2O_3 (ICSD 96196) y Nd_2O_3 (ICSD 32514) cristalizan en fase hexagonal (A) con grupo espacial $P-3m$, mientras que Eu_2O_3 (ICSD 40472) y Gd_2O_3 (ICSD 40473) lo hacen en fase cúbica (B) con grupo espacial $Fm-3m$. Se observa la presencia de la fase monoclinica (C) (ICSD 8056) en el DRX del óxido de europio (4,49(29) %), lo cual supone que a 950 °C es posible su formación.

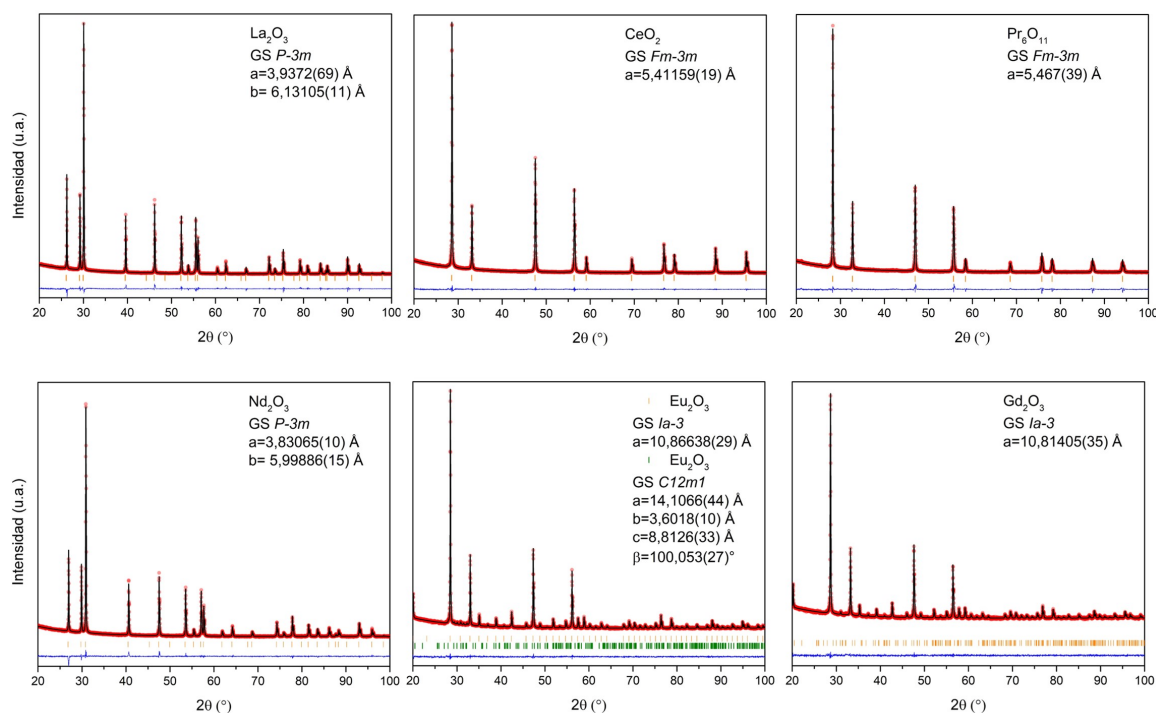


Figura 3.5: Refinamiento Rietveld de los óxidos de tierras raras. Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalógicas

Típicamente, los procesos de cloración de los óxidos de tierras raras livianas se realizan a temperaturas inferiores a las de transición de fase de los óxidos para evitar alterar la estructura cristalina. Esto asegura que los sesquióxidos se mantengan en la fase estable deseada durante el proceso de cloración, lo cual es crucial para un procesamiento y manejo eficiente de estos materiales [120, 121]. Se han realizado diversos estudios sobre la estructura cristalina de los sesquióxidos de tierras raras y sus transformaciones de fase. Por debajo de 2000 °C, los sesquióxidos pueden existir en tres sistemas cristalinos: el tipo cúbico C, el tipo monoclinico B y el tipo hexagonal A. Con el aumento de la temperatura, la estabilidad de las estructuras sigue el orden general $C \rightarrow B \rightarrow A$. En condiciones ambientales, el óxido de tipo A es el preferido para los lantánidos desde el lantano hasta el prometio, mientras que el samario, el europio y el gadolinio pueden adoptar las estructuras de tipo B o C. Se sabe que la estructura cristalina de tipo B es estable en Sm_2O_3 , Eu_2O_3 y Gd_2O_3 a temperaturas superiores a 800, 1200 y 1400 °C, respectivamente, a presión normal [122]. Estas estructuras se conciben con las obtenidas en esta tesis.

Con el objetivo de caracterizar el sesquióxido de praseodimio y luego llevar a cabo su cloración, se realizó la reacción de reducción de Pr_6O_{11} en atmósfera de 5% H_2 -95% Ar a 950 °C durante 7 hs en el reactor de lecho fijo. La caracterización por DRX del producto obtenido se muestra en la Figura 3.6. Además de la formación de Pr_2O_3

(ICSD 75481) (90,51(56) %) se observa presencia de Pr_6O_{11} (ICSD 77653) (7,44(56) %) sin reaccionar y $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ (ICSD 109329) (2,05(14) %) debido a que la muestra original no fue tratada a altas temperatura (mayores a $1500\text{ }^\circ\text{C}$) para eliminar esta fase presente en el óxido comercial.

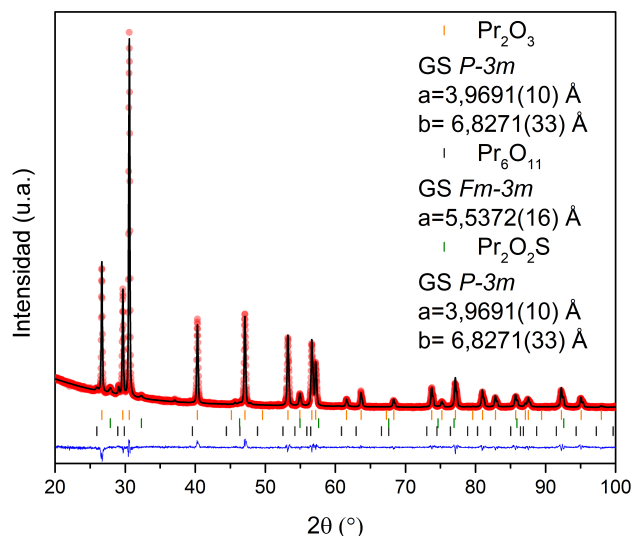


Figura 3.6: Refinamiento Rietveld del producto de reducción de Pr_6O_{11} en atmósfera de 5% H_2 -95% Ar a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 hs en el reactor de lecho fijo. Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas Pr_2O_3 , Pr_6O_{11} y $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$

3.4. Cloración de óxidos de tierras raras

Se realizaron cloraciones no isotérmicas e isotérmicas con $\text{Cl}_2(\text{g})$ de los óxidos caracterizados anteriormente. Comúnmente, se determinan las temperaturas iniciales mediante reacciones no isotérmicas, sin embargo, cabe destacar que este valor puede ser influenciado por varios efectos además del inicio de la reacción, tales como la velocidad de calentamiento y factores que afectan a la velocidad, los cuales fueron introducidos en el Capítulo 2. La Figura 3.7 muestra las curvas termogravimétricas de la cloración de La_2O_3 , Eu_2O_3 y Gd_2O_3 medidos en la balanza Cahn 2000, excepto para Pr_2O_3 y Pr_6O_{11} que se realizó gravimétricamente en el reactor de lecho fijo y por análisis Rietveld de los productos obtenidos a distintas temperaturas de reacción.

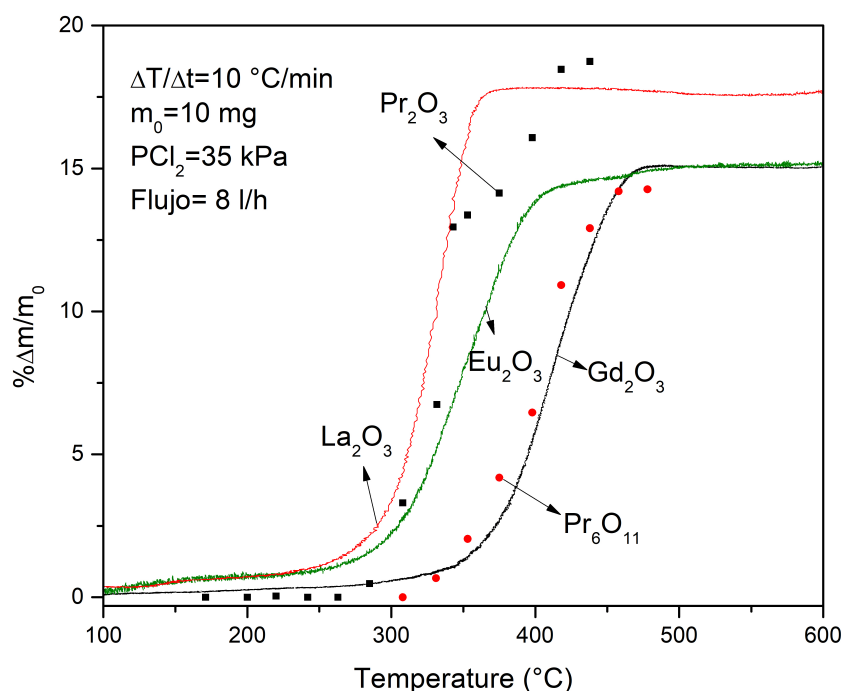


Figura 3.7: Curvas no isotérmicas termogravimétricas de las reacciones de cloración de La_2O_3 , Eu_2O_3 y Gd_2O_3 . Las cloraciones de Pr_2O_3 y Pr_6O_{11} se representan con puntos que se realizaron gravimétricamente en el reactor de lecho fijo

De acuerdo a las ganancias de masa observadas se puede inferir que las reacciones de cloración comienzan a alrededor de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ para sesquióxidos de La, Pr y Eu, y a $327 \text{ }^\circ\text{C}$ para Gd. Estas temperaturas se determinaron trazando una tangente desde 150 a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (región previa a la ganancia de masa en la curva TG) y cuando se desvía de la misma fue considerada como temperatura inicial. Solo un sesquióxido de TRP fue clorado (Y_2O_3 [98]), y esta reacción comienza a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura inicial para la cloración de estos óxidos con $\text{Cl}_2(\text{g})$ también puede considerarse al definir la división entre tierras raras, siendo el gadolinio un elemento intermedio entre livianos y pesados. Además se observa un comportamiento bastante correlativo con el cambio del lantánido, observando una disminución en la velocidad de la reacción a medida que aumenta su número atómico, y en consecuencia disminuye su radio iónico.

De acuerdo con los cambios de masa relativos observados en los datos TG, para La_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 y Gd_2O_3 , las reacciones involucradas son las dadas por la Ecuación 3.6.

Este comportamiento también se observa en las TG isotérmicas a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ en $\text{Cl}_2(\text{g})$ con una presión parcial de $0,35 \text{ kPa}$ (Figura 3.8a); la secuencia de reactividad es $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{Gd}_2\text{O}_3$, mientras que a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.8b) no se observan diferencias significativas entre La_2O_3 , Nd_2O_3 y Eu_2O_3 , pero sí para Gd_2O_3 , otro comportamiento

distintivo de este sesquióxido.

Se calcularon las velocidades teóricas de transferencia molar de Cl₂(g) del flujo gaseoso a la superficie sólida de los óxidos (calculada según Apéndice A) y las velocidades experimentales (calculadas mediante el ajuste lineal de las curvas termogravimétricas en el rango lineal de las reacciones de cloración). En las temperaturas analizadas, el coeficiente de difusión binario se puede expresar como (obtenidos de la teoría de Chapman/Enskog) [17, 123, 124, 125]:

$$D_{Cl_2-Ar}(cm^2/s) = -0,38 + 1,3 \cdot 10^3 \cdot T(K) \quad (3.27)$$

Los valores obtenidos utilizando la Ecuación A.1 son solo aproximados, ya que esta ecuación es válida para un pellet en un gas en flujo libre y no para una muestra contenida dentro de un crisol. Sin embargo, Hills [125] y Hakvoort [126] concluyeron que los valores dados por la Ecuación A.2 son más de un orden de magnitud superiores a las velocidades de transferencia de masa correspondientes a polvos contenidos en crisoles.

Los valores calculados de estas velocidades para una presión parcial de Cl₂(g) de 0,35 kPa y un caudal de 4 l/h, con dimensiones del crisol de área de 0,43 cm² y longitud de 0,74 cm, fueron 4,8 x 10⁻⁶ y 5,1 x 10⁻⁶ mol Cl₂/s a 350 y 400 °C, respectivamente. Si se comparan los valores de velocidad teórica y experimental (Tabla 3.1), esto trae como consecuencia que los sistemas estudiados entren en control químico a distintas temperaturas, especialmente para La₂O₃ [91], donde se determinó que para 400 °C el control es mixto (dependiente de la reacción química y de la difusión del Cl₂(g) en el sólido), mientras que para Eu₂O₃ y Gd₂O₃ [95, 96] ya se encuentran en control puramente químico (el limitante de la velocidad global se debe exclusivamente a la velocidad de la reacción química), siendo este último el que se encuentra en control químico a mayor temperatura (450 °C).

Tabla 3.1: Velocidades experimentales (N_{exp}) para cloraciones de sesquióxidos de lantánidos a 350 y 400 °C, y relaciones entre estas velocidades con respecto a las velocidades teóricas ($N_{teórica}$) de transferencia molar de Cl₂(g)

	10 ⁹ N_{exp} (mol Cl ₂ /s) 350 °C ($N_{exp}/N_{teórica}$)	10 ⁸ N_{exp} (mol Cl ₂ /s) ($N_{exp}/N_{teórica}$) 400 °C
La ₂ O ₃	33 (145)	24 (21)
Nd ₂ O ₃	4,5 (1067)	3,8 (134)
Eu ₂ O ₃	1,6 (3000)	1,1 (464)
Gd ₂ O ₃	0,92 (5333)	0,57 (895)

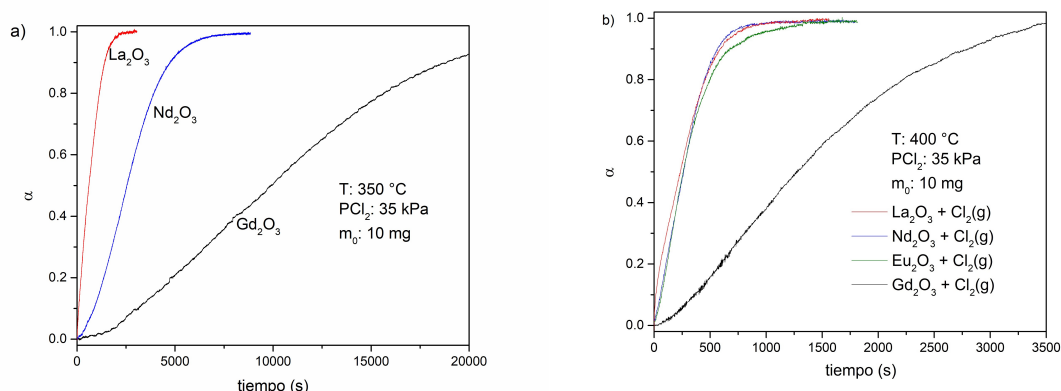


Figura 3.8: Curvas isotérmicas de cloración de óxidos de tierras raras a a) 350 °C y b) 400 °C

Si se compara la reacción de cloración del Pr_6O_{11} (gravimetría en Figura 3.7) con los sesquióxidos, se observa que la temperatura inicial y la velocidad de reacción son comparables con la del Gd_2O_3 . Esta similitud puede entenderse considerando los radios iónicos de los lantánidos. El Gd^{3+} tiene un radio iónico de $0,938 \text{ Å}$, el Pr^{3+} $0,99 \text{ Å}$ y el Pr^{4+} $0,85 \text{ Å}$ (todos con NC VI). Si se considera un promedio de radio iónico en Pr_6O_{11} (considerando la composición $4PrO_2 \cdot Pr_2O_3$) se puede calcular un valor de $0,897 \text{ Å}$. Si se consideran los radios iónicos de los otros lantánidos analizados (por ejemplo para La^{3+} es $1,032 \text{ Å}$ y para Eu^{3+} es $0,947 \text{ Å}$), el más próximo es el del Gd^{3+} , lo cual puede explicar las similitudes observadas en la cloración del Pr_6O_{11} y el Gd_2O_3 .

Existen dos comportamientos inusuales en la cloración de óxidos de tierras raras reportados en la literatura. Según los diagramas TPP de Ce-O (Figura 1.2), el óxido más estable para este sistema es CeO_2 a temperaturas entre la temperatura ambiente y 1000 °C y para $p_{O_2} > 10^{-15} \text{ atm}$. Por esta razón, es interesante estudiar la reacción entre este óxido y $Cl_2(g)$. Esquivel et al. (2003) [99] investigaron la cloración del dióxido de cerio mediante termogravimetría. Concluyeron que la evolución de la reacción de cloración está dada por la reacción 3.9 seguida de la vaporización de $CeCl_3$ para temperaturas superiores a 800 °C . Estos resultados están de acuerdo con el análisis termodinámico (Figura 3.2), donde hay equilibrio entre el dióxido de cerio y el cloruro de cerio, y con el cálculo de la presión de vapor de $CeCl_3$, siendo $p_{VCeCl_3} = 4,6 \times 10^{-6} \text{ bar}$ a 800 °C (calculado con la constante de equilibrio de vaporización del cloruro [15]).

La cloración del óxido mixto de praseodimio Pr_6O_{11} con $Cl_2(g)$ comienza aproximadamente a 320 °C con la formación de oxicloruro de praseodimio. Sin embargo, si se considera que el oxicloruro tiene la fórmula $PrOCl$, se debería observar una ganancia de masa de $\% \Delta M/m_0 = 13 \%$, y se obtuvo un valor mayor ($14,1 \%$). Para caracterizar este producto, se realizaron reacciones de cloración de Pr_6O_{11} a 425 °C y 800 °C (nombrados como $PrOCl-425$ y $PrOCl-800$, respectivamente). La primera diferencia observada fue el color: $PrOCl-425$ es de un color naranja grisáceo claro, mientras que $PrOCl-800$ es

de un color verde claro. Se han reportado los colores de algunos compuestos de praseodimio. Muchos compuestos de Pr^{3+} , como $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, PrBr_3 , PrF_3 y PrCl_3 , son verdes, el mismo color observado en PrOCl-800, mientras que si hay trazas de Pr^{4+} en los sólidos, el color será más oscuro [127, 128]. La relación porcentual entre el cambio de masa y la masa inicial de la muestra se determinó en ambas reacciones utilizando una balanza más sensible (Sartorius Cubis Ultra Micro Balance). Se calculó un $\% \Delta M/m_0 = 13,000 \pm 0,002$ para la reacción a $800\text{ }^\circ\text{C}$, lo que concuerda con el cambio esperado en la reacción de cloración de Pr_6O_{11} con $\text{Cl}_2(\text{g})$ con formación de PrOCl. Sin embargo, se observó un $\% \Delta M/m_0 = 14,004 \pm 0,002$ en la reacción a $425\text{ }^\circ\text{C}$, lo que sugiere que el producto obtenido no es PrOCl. Además, PrOCl-425 se calentó a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de $\text{N}_2(\text{g})$. Esta muestra sufrió una pérdida de masa, logrando un $\% \Delta M/m_0 \approx 13$ (en referencia a la masa inicial del Pr_6O_{11}) y el color del producto final es verde claro. Esta observación concuerda con la formación de PrOCl después del tratamiento térmico (siendo el DRX comparable al de PrOCl-800 (Figura 3.9)).

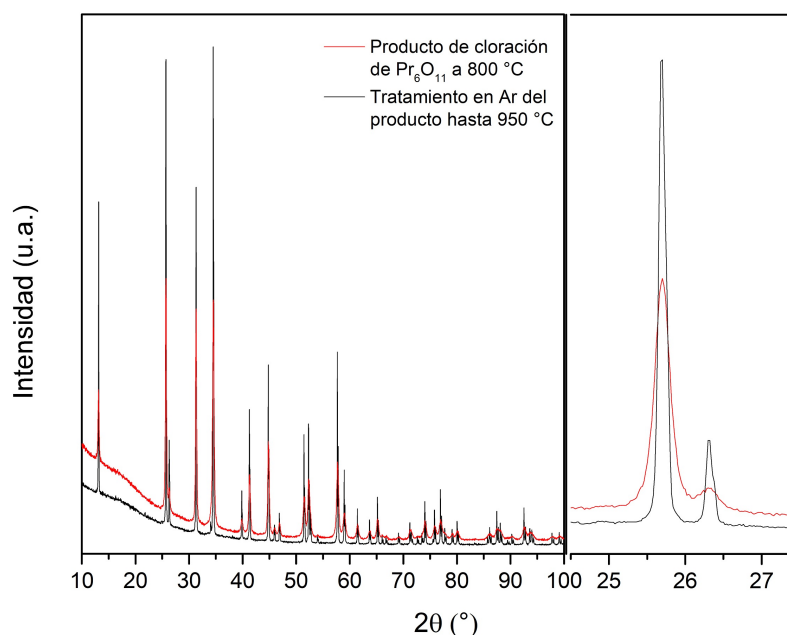


Figura 3.9: DRX del oxiclورو de praseodimio producido por cloración de Pr_6O_{11} a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y luego del tratamiento térmico en Ar a $950\text{ }^\circ\text{C}$

Los datos de DRX de las fases de oxiclورو de praseodimio sintetizadas a distintas temperaturas, entre 425 y $800\text{ }^\circ\text{C}$, fueron refinados por el método de Rietveld, ajustando el perfil de los picos con parámetros fundamentales, considerando como modelo estructural de partida el del compuesto de PrOCl (ICSD 31664) con simetría tetragonal, grupo espacial $P4/nmms$ y parámetros de red $a=4,053\text{ \AA}$ y $c=6,799\text{ \AA}$. La Tabla 3.2 resume los parámetros estructurales obtenidos (como ejemplo se muestra el refina-

miento del producto de cloración a 800 °C en la Figura 3.10). La Figura 3.11 muestra la variación de los parámetros de red, el volumen y el tamaño de cristalita con la temperatura de cloración de Pr_6O_{11} . Un incremento de los parámetros de red, y por lo tanto también un incremento del volumen de la celda unidad son observados cuando la temperatura de la cloración aumenta. Esto podría ser entendido por presencia de Pr^{4+} en los oxicluros sintetizados a menor temperatura, los cuales no son completamente reducidos a Pr^{3+} desde el óxido inicial Pr_6O_{11} . Si se considera la neutralidad de cargas de los compuestos, la presencia de Pr^{4+} debe llevar a la formación de oxicluros con mayor peso molecular, con la fórmula general de $\text{PrO}_{1+\delta}\text{Cl}_{1+\beta}$. Sin embargo, se determinó la relación de la concentración del Pr y el Cl por análisis de Espectroscopía Dispersiva en Energía, siendo 1 en todos los casos, lo que supone una fórmula general de los oxicluros de $\text{PrO}_{1+\delta}\text{Cl}$, lo cual es entendible que a temperaturas menores se generen oxicluros con menor concentración de cloro, siendo la fórmula calculada por balance de masa para oxicluros formados a 425 °C y 800 °C de $\text{PrO}_{1.108}\text{Cl}$ y PrOCl , respectivamente. Además, se estableció que la reacción de cloración procede con el mecanismos de nucleación y crecimiento, lo que explica un aumento en el tamaño de cristalita a medida que aumenta la temperatura de reacción [97].

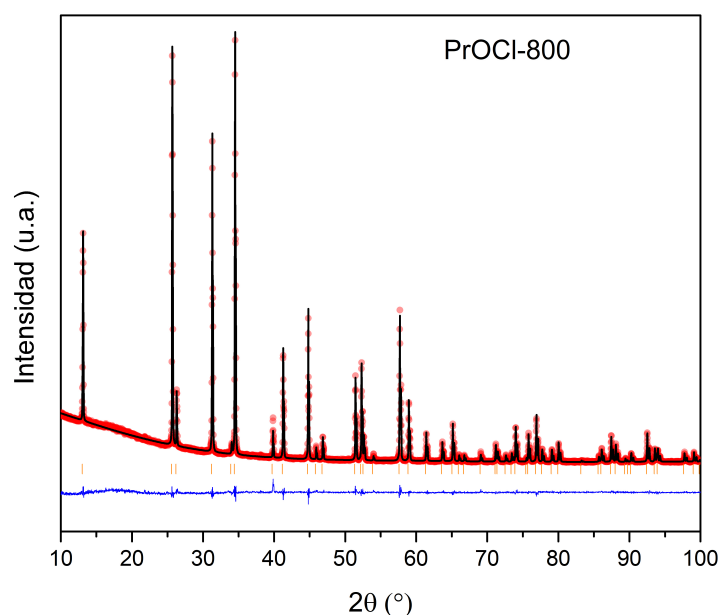
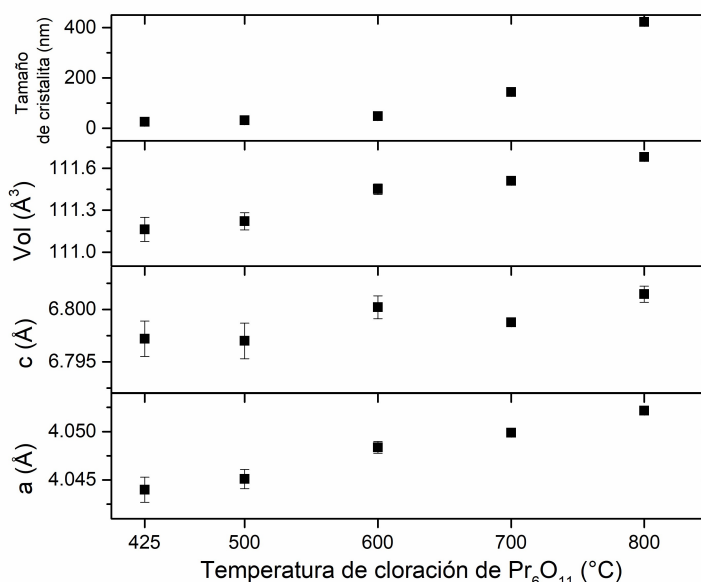


Figura 3.10: Refinamiento Rietveld del producto de cloración de Pr_6O_{11} a 800 °C. Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales naranjas corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalográfica

Tabla 3.2: Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para oxiclорuros de praseodimio producidos a distintas temperatura

T. cloración (°C)	425	500	600	700	800
a(Å)	4,0440(13)	4,0451(10)	4,04837(61)	4,04988(14)	4,052169(41)
c(Å)	6,7972(22)	6,7970(18)	6,8002(11)	6,79876(25)	6,801447(73)
Pr ³⁺ (x;y;z)	0,5;0;0,17536(16)	0,5;0;0,17459(15)	0,5;0;0,17512(14)	0,5;0;0,17423(10)	0,5;0;0,174176(97)
O ²⁻ (x,y,z)	0;0;0	0;0;0	0;0;0	0;0;0	0;0;0
Cl(x;y;z)	0,5;0;0,62523(60)	0,5;0;0,62832(55)	0,5;0;0,62585(49)	0,5;0;0,63240(38)	0,5;0;0,63425(36)
Tam. Crist. (nm)	26,0(3)	31,7(4)	48,3(6)	144(2)	422(9)
Rp	4,42	4,03	4,23	3,68	4,12
Rwp	5,59	5,12	5,51	4,84	5,40
Rexp	2,94	2,78	2,85	2,22	3,03
GOF	1,90	1,84	1,94	2,18	1,78

Grupo espacial: $P4/nmms$

**Figura 3.11:** Parámetros de red, volumen de la celda unidad y tamaño de cristalita para el oxiclорuro de praseodimio producido a distintas temperaturas de cloración

Estos resultados fueron complementados con análisis de XPS para determinar el estado de oxidación del Pr en los oxiclорuros. La Figura 3.12 muestra el espectro de XPS de las muestras de PrOCl-425 y PrOCl-800. Se pueden distinguir picos de Pr3d, O1s, Pr4s, Cl1s, Cl2s, Pr4p, Cl2p, Pr4d, Pr5s y Pr5p en ambos espectros. Se observan efectos de carga en los picos de Cl1s y O1s (especialmente en PrOCl-800); sin embargo, los picos de Pr3d presentan la forma adecuada para el tipo de óxido con Pr³⁺ y Pr⁴⁺.

Los espectros en detalle de los picos de Pr3d se muestran en la Figura 3.13a. Las referencias de Pr³⁺ correspondientes al compuesto Pr₂O₃ con $BE = 932,9$ eV y de Pr⁴⁺ correspondientes al compuesto PrO₂ con $BE = 935$ eV están representadas con líneas verticales [129, 130]. El pico principal de PrOCl-425 es compatible con la presencia de Pr³⁺. El acoplamiento espín-órbita es de 20,5 eV para el óxido con Pr³⁺ y de 17,8 eV

para el óxido con Pr^{4+} . Las formas de los dos espectros se comparan en la Figura 3.13b, donde el espectro de PrOCl-800 se corrige horizontalmente en 1,4 eV hacia la derecha. Las formas de los picos son muy similares en ambos espectros. Cuando los espectros se superponen, tienen el mismo acoplamiento espín-órbita de 20,5 eV, compatible con la presencia de Pr^{3+} , y se observa un pequeño desplazamiento hacia energías más bajas en PrOCl-425 , lo que podría corresponder a la presencia de Pr^{4+} . La escala de energía se calibró tomando referencias del nivel de Fermi.

Finalmente se puede establecer la siguiente reacción de cloración de Pr_6O_{11} con formación del oxiclорuro:

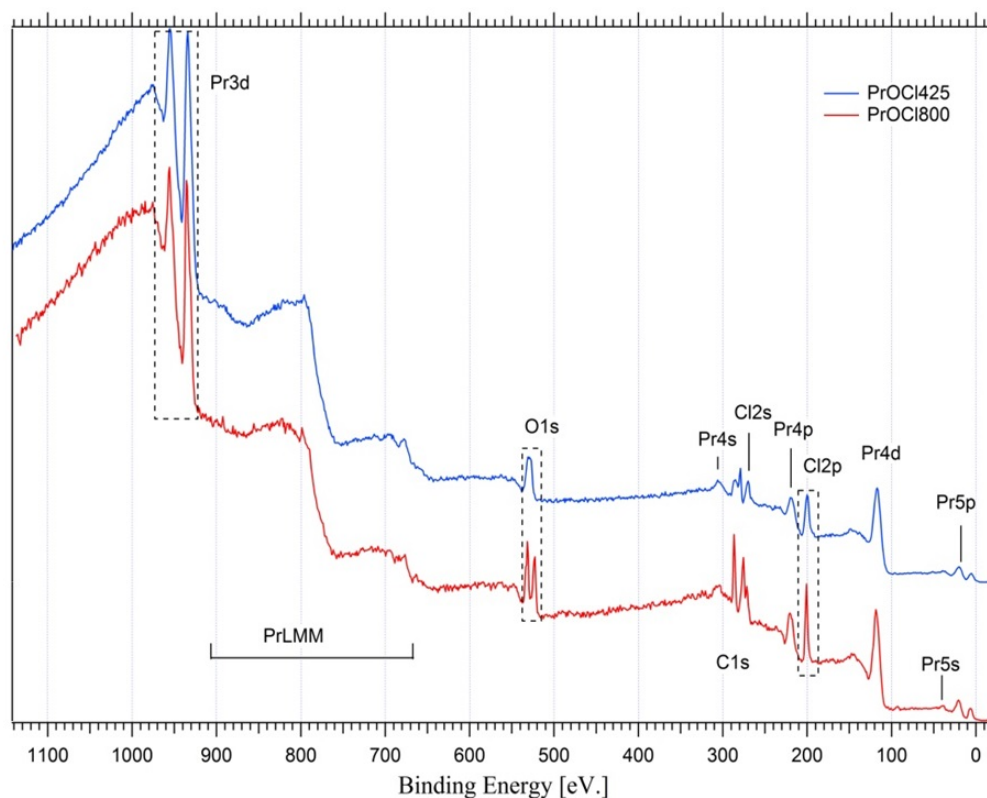


Figura 3.12: Espectros XPS de PrOCl-425 y PrOCl-800 . La línea Al-K_α se utilizó como fuente de excitación. Los recuadros de línea punteada indican los picos que se midieron posteriormente en detalle

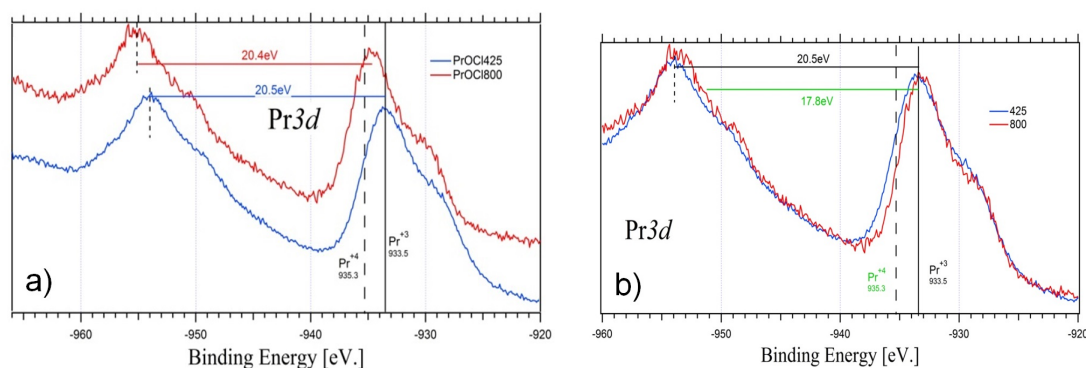


Figura 3.13: Espectros XPS experimentales del nivel Pr3d (a) y modificación de la escala horizontal de PrOCl-800 en 1,4 eV (b)

3.5. Cloración a altas temperaturas

Cuando se analizaron los productos sólidos obtenidos en las cloraciones (excepto para CeO_2), independientemente de la temperatura de cloración, se obtuvo el oxiclورو para todos los sistemas investigados. Sin embargo, cuando se analiza la curva no isotérmica a temperaturas mayores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.14), en todos los casos, comienza una pérdida de masa, la cual ocurre a diferentes temperaturas dependiendo del óxido inicial. Este fenómeno es atribuido a la formación del tricloruro de lantánido por cloración de los oxiclورuros, y su posterior evaporación. No se observó tricloruro en el crisol en ninguna etapa de estas reacciones, lo que indica que la velocidad de la reacción 3.5 es menor que la de la reacción de evaporación del tricloruro. Además, la evaporación del cloruro se ve favorecida debido a la condición de flujo de gas durante las reacciones de cloración.

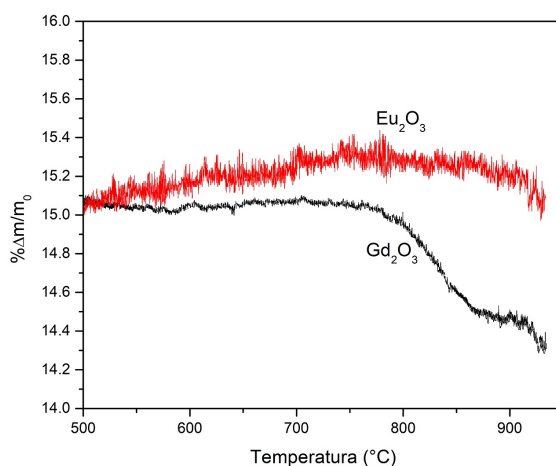


Figura 3.14: TG no isotérmicas para cloración de Eu_2O_3 y para Gd_2O_3 entre 500 y $950\text{ }^\circ\text{C}$

El mecanismo propuesto se ha confirmado con experimentos en los que el flujo de

cloro se detuvo después de un tiempo de reacción mientras se mantenía la muestra a alta temperatura en Ar. Bajo atmósfera de argón, no se observó un cambio adicional en la masa, y el producto en el crisol después de enfriarse resultó ser oxiclورو (confirmado por DRX). La temperatura más alta analizada bajo atmósfera de argón fue 950 °C, mostrando que hasta esa temperatura los oxiclورuros de La, Eu, Nd y Gd son estables.

La cloración del oxiclورو dada por la reacción 3.5 ocurre a temperaturas superiores a 800 °C (La [91], Eu [95], Gd [96]). En estudios previos de nuestro laboratorio, se determinó que en el montaje experimental termogravimétrico bajo un flujo continuo que elimina los productos gaseosos, la volatilización es significativa cuando la presión de vapor del clورو supera un valor de 10^{-4} bar [131]. La Figura 3.15 muestra la presión de vapor de los compuestos LnCl_3 calculada a partir de la constante de equilibrio de la reacción de vaporización. Los valores correspondientes se obtuvieron del software HSC Chemistry 6.1 [15], excepto para los datos de SmCl_3 , que se extrajeron del trabajo de Scardala et al., quienes midieron presiones de vapor a temperaturas entre 680 y 804 °C [132]. Se puede ver que las presiones de vapor de los tricloruros son superiores a $0,25 \times 10^{-4}$ bar para temperaturas superiores a 850 °C. En consecuencia, se espera la volatilización de los clورuros para estas temperaturas.

A pesar de que no hay una evidencia de la dependencia de la temperatura de cloración de los oxiclورuros con el número atómico de la tierra rara, esto varía cuando se analizan los puntos de ebullición de los tricloruros de los lantánidos estudiados en esta tesis (Tabla 3.3), como comparación se adicionan los de las tierras raras pesadas Y y Tb [133].

Los puntos de ebullición se calcularon considerando la reacción de vaporización de los clورuros:



La actividad de los clورuros condensados es 1, y por lo tanto, la presión de vapor en bares es igual a la constante de equilibrio según la ecuación 2.22.

Mientras que las temperaturas de ebullición de los tricloruros de La, Ce, Pr, Nd y Eu (dentro del grupo de tierras raras livianas) son todos del mismo orden, los de Gd, Y y Tb presentan un menor valor, siendo el Gd un elemento con propiedades fisicoquímicas que se encuentra entre los dos grupos de tierras raras.

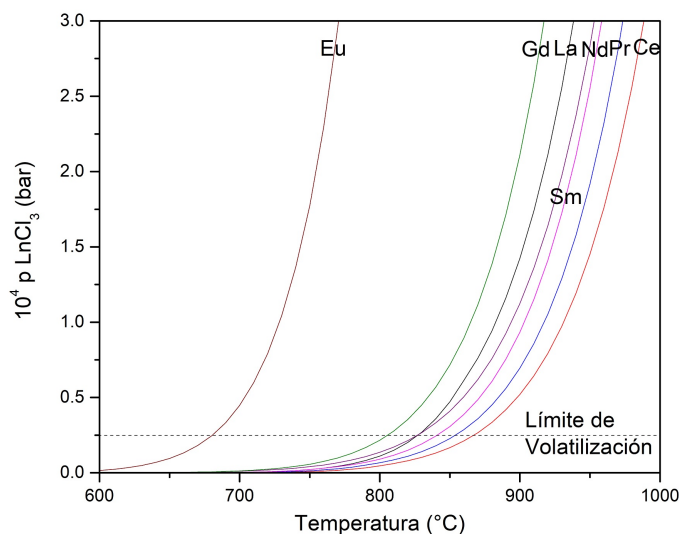


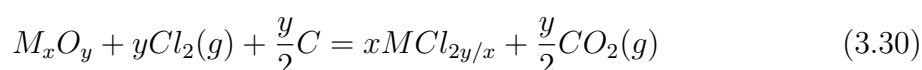
Figura 3.15: Presión de vapor de los tricloruros de tierras raras livianas

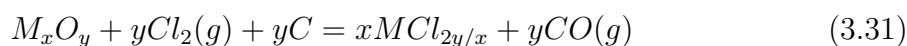
Tabla 3.3: Punto de Ebullición de tricloruros de tierras raras

LnCl_3	Punto de Ebullición ($^{\circ}\text{C}$)
LaCl_3	1750
CeCl_3	1730
PrCl_3	1710
NdCl_3	1690
EuCl_3	descompone
GdCl_3	1580
YCl_3	1510
TbCl_3	1550

3.6. Carbocloración

La carbocloración es una reacción a través de la cual se producen cloruros metálicos en presencia de un agente reductor y un agente clorante. El carbono [134, 135, 136] o el monóxido de carbono [137, 138, 139, 140] son los reductores más comunes, aunque también se ha utilizado azufre. Según esta definición, las reacciones involucradas para óxidos simples con estequiometría M_xO_y (donde M: metal y O: oxígeno) durante el proceso de carbocloración con carbono sólido pueden describirse mediante las siguientes ecuaciones generales:





O con CO(g):



Con el objetivo de comprender las reacciones de carbocloración de óxidos de TRL, se construyeron gráficos de composición de equilibrio en el HSC 6.1 [15] para la interacción de C en O₂(g)-Cl₂(g) y para las carbocloraciones de Ln₂O₃ (Ln: La, Nd, Sm, Eu y Gd), CeO₂ y Pr₆O₁₁ por mol de lantánido, considerando un exceso del 100 % de carbono y 100 % de gas cloro, y la formación únicamente de CO₂(g). Estos gráficos se pueden observar en la Figura 3.17.

Los gráficos de composición en equilibrio son representaciones utilizadas para visualizar el estado de equilibrio de un sistema químico bajo diversas condiciones, como temperatura, presión o composición. Estos gráficos son cruciales para comprender cómo se distribuyen las diferentes especies (elementos, compuestos) en equilibrio en un sistema dado. Se utilizan con frecuencia en termodinámica y ciencia de materiales para estudiar reacciones, cambios de fase y la estabilidad de los materiales. El software emplea la minimización de la energía libre de Gibbs para calcular el estado de equilibrio del sistema bajo las condiciones iniciales especificadas.

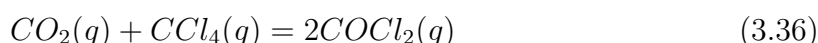
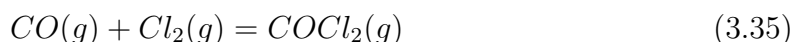
Todos los análisis termodinámicos realizados para las reacciones de carbocloración se basan en la reacción de Boudouard:



Donde la reacción 3.33 tiene valores positivos de ΔG^0 para temperaturas inferiores a 700 °C; es igual a cero a 700 °C y tiene valores negativos para temperaturas superiores a 700 °C. Por esta razón, se espera termodinámicamente que las cloraciones con carbono como agente reductor ocurran con la formación principalmente de CO₂(g) para temperaturas menores a 700 °C y principalmente de CO(g) para temperaturas mayores a 700 °C. Sin embargo, las curvas de composición de equilibrio muestran que la formación de ambos gases es posible para temperaturas entre 400 y 1000 °C, predominando la formación de CO₂(g) para temperaturas inferiores a 700 °C y CO(g) a temperaturas más altas.

Las curvas para CCl₄(g) y COCl₂(g), que son iguales para todos los sistemas, y los datos disponibles en la literatura nos permiten inferir que la formación de estos gases es insignificante para el carbono en una atmósfera de Cl₂(g)-O₂(g). La forma de las curvas de CCl₄(g) y COCl₂(g) en el sistema sugiere que estos gases no participan en el mecanismo de reacción de carbocloración, ya que no son productos de reacción

directos, pero pueden formarse entre especies gaseosas después de la reacción de cloración. $\text{CCl}_4(\text{g})$ se forma por la interacción entre C y $\text{Cl}_2(\text{g})$ (reacción 3.34), y $\text{COCl}_2(\text{g})$ puede formarse por la reacción fotoquímica entre C, $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ o $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ (reacción 3.35) [141, 142] y de la reacción entre $\text{CCl}_4(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ (reacción 3.36):



La formación de estos gases secundarios se puede entender con los gráficos de Ellingham de la Figura 3.16, donde la reacción 3.34 tiene valores de ΔG^0 menores a cero para temperaturas menores a 525°C , mientras que la reacción 3.35 se ve favorecida termodinámicamente a temperaturas inferiores a 405°C . Aunque la reacción 3.36 tiene valores negativos de ΔG^0 solo a temperaturas mayores a 905°C , tiene una constante de equilibrio de 3×10^{-2} a 500°C , por lo que se encuentra en equilibrio, dando las relaciones de presiones observadas en los gráficos de composición de equilibrio.

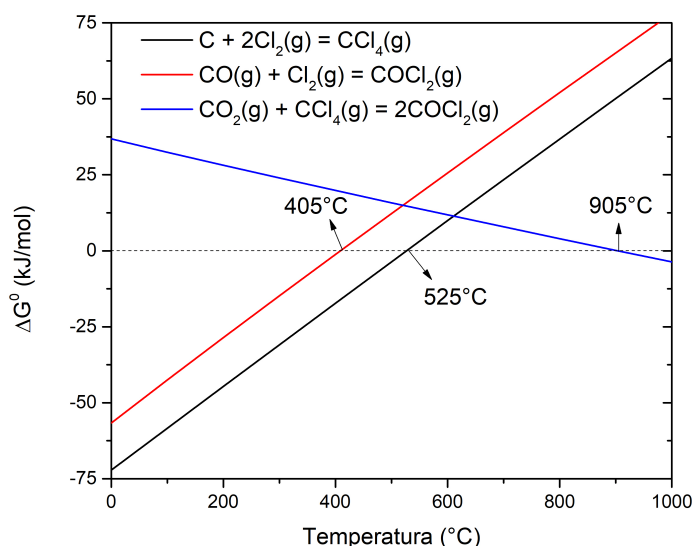


Figura 3.16: Diagramas de Ellingham para reacciones secundarias de carbocloración con formación de $\text{CCl}_4(\text{g})$ y $\text{COCl}_2(\text{g})$

La principal diferencia entre los gráficos de composición en equilibrio de los sistemas analizados es la concentración de $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y C. Esto se puede entender considerando la cantidad de oxígeno en los diferentes óxidos por mol de lantánido, siendo CeO_2 el que tiene la mayor relación oxígeno/lantánido, lo que podría llevar a la

mayor concentración de productos $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$, lo que a su vez llevaría al mayor consumo de $\text{Cl}_2(\text{g})$ y C .

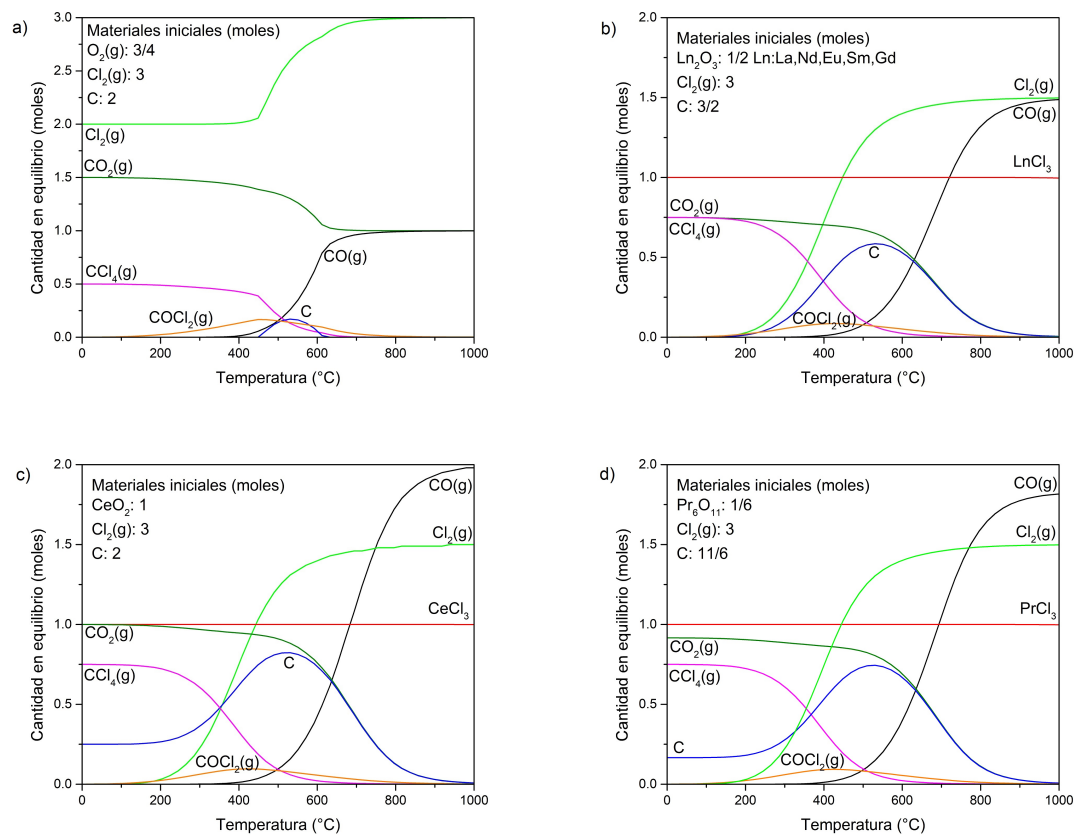


Figura 3.17: Composiciones en equilibrio entre 0 y 1000 °C según las predicciones termodinámicas para los sistemas a) $\text{C}/\text{Cl}_2(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})$, b) $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Cl}_2(\text{g})$, c) $\text{CeO}_2/\text{C}/\text{Cl}_2(\text{g})$ y d) $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{C}/\text{Cl}_2(\text{g})$

Se publicaron artículos sobre la carbocloración de óxidos de ETRL con cloro y carbono como agentes clorantes y reductores, respectivamente [100, 101, 102, 143, 144]. Anderson et al. evaluaron la conversión de óxido de cerio y óxido de neodimio en sus cloruros a través del proceso de carbocloración; Esquivel et al. estudió la carbocloración de CeO_2 , Sm_2O_3 y su mezcla, y en un trabajo anterior publicamos la carbocloración de Eu_2O_3 .

Para complementar estas investigaciones, estudiamos la carbocloración de Gd_2O_3 mediante FTIR utilizando un sistema de reacción no isotérmica descrito por Guibaldo et al. [145], con el objetivo de determinar las etapas de reacción y las temperaturas iniciales para cada etapa. Para realizar esta reacción se utilizó una relación molar de $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Carbón}$ de 1/2. Las condiciones experimentales fueron: rampa de calentamiento de 5 °C/min, masa inicial $\text{Gd}_2\text{O}_3 = 50$ mg, $p_{\text{Cl}_2} = 1$ atm y caudal = 4 l/h. Se tomaron espectros FTIR cada 5 °C, y se analizaron. Como ejemplo se muestra en la Figura 3.18 el FTIR adquirido a una temperatura de reacción de 650 °C. Los espectros infrarro-

jos evidenciaron que la reacción ocurre con formación de $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{COCl}_2(\text{g})$ y $\text{CCl}_4(\text{g})$, este último formado por reacción de C y $\text{Cl}_2(\text{g})$. La producción de fosgeno se debe a la reacción de $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$ en las zonas frías del reactor, por lo que este puede ser considerado como cuantificación del $\text{CO}(\text{g})$ generado durante la reacción. Posteriormente, se determinaron las áreas en Absorbancia de las bandas de $\text{CO}_2(\text{g})$ ($2343\text{-}2361\text{ cm}^{-1}$), $\text{CO}(\text{g})$ ($2400\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$) y $\text{COCl}_2(\text{g})$ ($1650\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$) en función de la temperatura. Si se cumple la ley de Beer, estas áreas son proporcionales a la concentración de los correspondientes gases en la celda. El tiempo estimado de residencia del gas es varias veces inferior comparado al tiempo de medición de dos espectros sucesivos [145]. Por lo que, si se ajustan los puntos de Área en función de la temperatura con apropiadas curvas, el número de moles formados del gas considerado, hasta una temperatura T , puede ser calculado integrando estas curvas en el intervalo de 0 a T ; y el grado de avance de la reacción de formación de dicho gas puede ser calculado de la relación entre estas integraciones y el valor de la integrada total, cuando no se observa formación de gas.

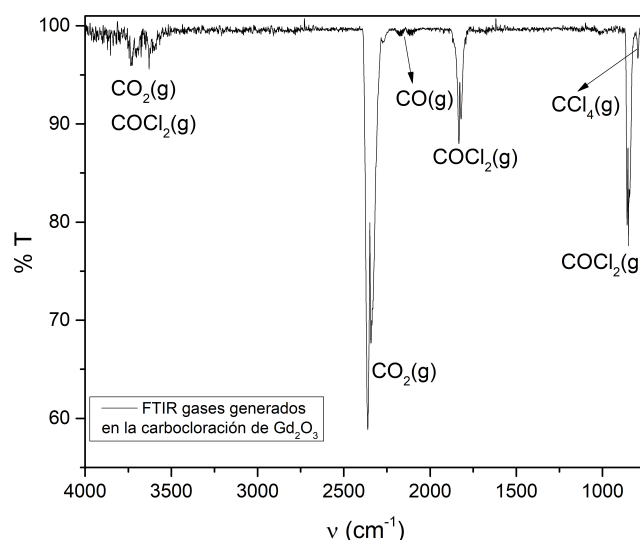


Figura 3.18: Espectro infrarrojo de los gases formados a $650\text{ }^\circ\text{C}$ para la carbocloración de Gd_2O_3

En la Figura 3.19 se observan las curvas de grados de avance de formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{COCl}_2(\text{g})$ en función de la temperatura, el gráfico de $\text{CO}(\text{g})$ no se realizó debido a su baja área ya que reacciona en presencia de luz mayoritariamente con $\text{Cl}_2(\text{g})$ con formación de $\text{COCl}_2(\text{g})$.

Los resultados indican que la reacción de carbocloración consta de dos etapas, la primera de ellas consiste en la formación de GdOCl , transcurre con formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$, y comienza aproximadamente a $340\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que no difiere significativa-

mente con la temperatura inicial de la cloración directa de Gd_2O_3 ($325\text{ }^\circ\text{C}$), y por lo tanto el carbón no afecta la cinética de esta etapa. La segunda etapa, consiste en la carbocloración de GdOCl , producto de la primera etapa, y transcurre con la formación de $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ y GdCl_3 (determinado por la presencia de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ICSD: 15396 en el DRX de la Figura 3.20, por hidratación del cloruro en aire atmosférico), con una temperatura inicial de $590\text{ }^\circ\text{C}$.

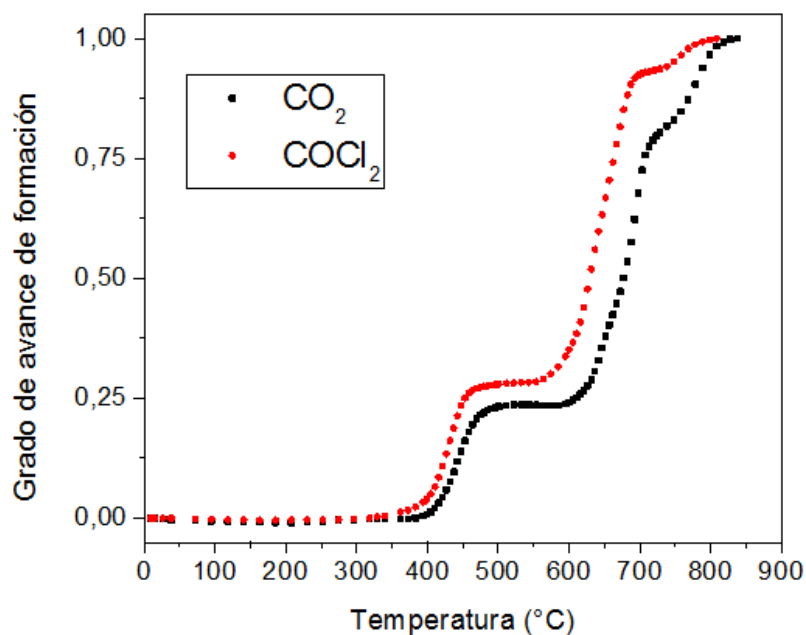


Figura 3.19: Grado de avance de formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{COCl}_2(\text{g})$ estimados utilizando las áreas de las bandas de $\text{CO}_2(\text{g})$ ($2343\text{-}2361\text{ cm}^{-1}$) y $\text{COCl}_2(\text{g})$ ($1650\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$) de los espectros FTIR en función de la temperatura para la carbocloración de Gd_2O_3 . Velocidad de calentamiento: $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; $p\text{Cl}_2$: 1 atm; caudal: 4 l/h; relación molar $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{C}$: 1/2

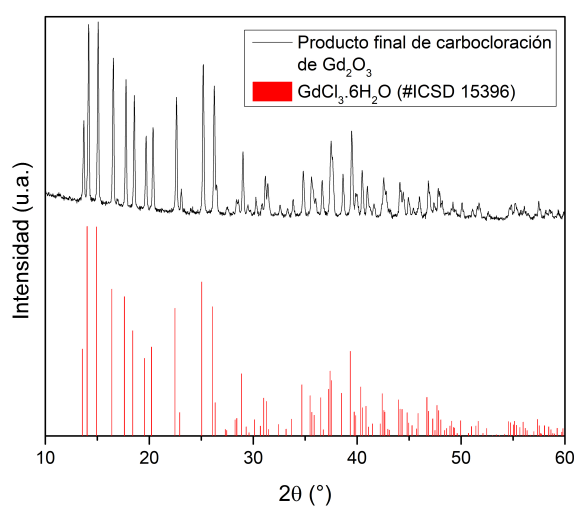


Figura 3.20: DRX en aire del producto de carbocloración de Gd_2O_3 a $650\text{ }^\circ\text{C}$ luego de exponerlo a humedad atmosférica

De acuerdo a todo lo analizado, se puede decir que al igual que la cloración, la primera etapa de la reacción entre Ln_2O_3 (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd), carbono y $\text{Cl}_2(\text{g})$ produjo el oxiclورو sólido. Estas reacciones ocurren a temperaturas comparables a las de la cloración; por ejemplo, para Eu_2O_3 , se determinaron las mismas curvas de conversión para las reacciones de cloración y carbocloración con formación de EuOCl para temperaturas entre 250 y 500 °C [100]. Esta observación sugiere que el carbono no está influyendo en la reacción de la primera etapa, lo cual es predecible considerando la temperatura de oxidación del carbono en presencia de cloro. González et al. [146] estudiaron la oxidación de carbones en presencia de cloro y observaron que es posible que ocurra a temperaturas superiores a 590, 650 y 770 °C para el carbono de sucrosa, el negro de carbón y el grafito, respectivamente. Además, la quimisorción de cloro ocurre a temperaturas superiores a 400 °C.

En la segunda etapa de las reacciones de carbocloración, la presencia de carbono permite producir tricloruros a temperaturas más bajas donde este producto no se volatiliza. Por lo tanto, durante las carbocloraciones de óxidos de ETRL, es posible producir tricloruros sólidos. La interacción entre el carbono y el oxígeno de estos óxidos puede producir tanto gases $\text{CO}_2(\text{g})$ como $\text{CO}(\text{g})$.

Mediante las mediciones de FTIR no isotérmico de la Figura 3.19 se determinó la temperatura inicial de la carbocloración de Gd_2O_3 , siendo alrededor de 340 °C para la primera etapa con formación de GdOCl y alrededor de 600 °C para la segunda etapa con formación de GdCl_3 . Tanto $\text{CO}_2(\text{g})$ como $\text{CO}(\text{g})$ se forman durante la carbocloración del oxiclورو, lo que concuerda con las observaciones en la carbocloración de Y_2O_3 y YPO_4 [103, 104, 147]. Como se explicó en las curvas de composición de equilibrio, $\text{COCl}_2(\text{g})$ y $\text{CCl}_4(\text{g})$ fueron detectados experimentalmente durante la reacción de cloración debido a la interacción entre $\text{CO}_2(\text{g})$, C y $\text{Cl}_2(\text{g})$, en reacciones secundarias.

El análisis de las carbocloraciones de óxidos de ETRL sugiere que la velocidad de la primera etapa no está influenciada por el carbono y está controlada por la temperatura, y no por la disponibilidad de gas cuando hay un exceso de carbono y $\text{Cl}_2(\text{g})$ a bajas temperaturas. Los valores de velocidad son comparables a los de la reacción de cloración. Por otro lado, la velocidad de conversión de oxicluros de lantánidos con formación de $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ en la segunda etapa es mucho más rápida que la de la reacción de cloración.

Varios autores han discutido sobre la generación de especies reactivas durante la interacción entre el carbono sólido y el cloro gaseoso. Según sus trabajos, deben considerarse tres intermediarios: radicales Cl, compuestos C-Cl y compuestos C-O-Cl, en las carbocloraciones de óxidos de ETRL con formación de LnCl_3 . Durante las interacciones entre el cloro gaseoso y la superficie de carbono pueden ocurrir fenómenos de adsorción física y química. Estas interacciones implican reacciones de sustitución en sitios activos, reacciones de adición en enlaces dobles no conjugados y formación

de HCl(g). La concentración de cloro atómico, según consideraciones termodinámicas, sería significativa solo a temperaturas superiores a 1000 °C. Sin embargo, la situación es diferente en presencia de carbono sólido, ya que ocurre una reacción heterogénea, y sería posible la formación de estas especies intermedias durante las reacciones de carbocloración [146, 135, 148]. Además, si la formación de estos productos intermediarios es el proceso determinante de la velocidad, se espera que las reacciones de carbocloración de óxidos de TRL con formación de LnCl_3 (con el carbono afectando en la segunda etapa) comiencen a la misma temperatura. Esto de hecho fue observado en reacciones de carbocloración para SmOCl [102], EuOCl [100], GdOCl (este trabajo) y YOCl [103], que son comparables ya que se midieron con el mismo sistema, y todas comienzan alrededor de 600 °C [100, 102, 103]. Cabe señalar que esta temperatura coincide con la temperatura inicial de oxidación del carbono en atmósferas de cloro-oxígeno observada por González et al. [146].

3.7. Conclusiones

Los estudios sobre la cloración de óxidos de tierras raras livianas utilizando cloro como agente clorante se han resumido de manera sistemática; se presentaron y analizaron la termodinámica, los mecanismos y la cinética de estas reacciones. Las reacciones entre los óxidos de tierras raras y $\text{Cl}_2(\text{g})$ se han investigado utilizando termogravimetría para La_{23} , Nd_{23} , Eu_{23} y Gd_{23} , y gravimetría para óxidos de praseodimio. En el presente capítulo, se consideran los lantánidos desde el lantano hasta el gadolinio como tierras raras livianas; esta subdivisión ha sido discutida en la literatura, y algunos comportamientos del gadolinio, como la temperatura inicial de cloración de Gd_2O_3 y algunas observaciones termodinámicas, sitúan a este elemento entre las tierras raras livianas y las pesadas. Los materiales iniciales y los productos de cloración se analizaron de acuerdo con los posibles estados de oxidación que los lantánidos pueden adquirir; que de acuerdo a esto se dividen en tres grupos: La y Gd (3+ como el único estado de oxidación posible), Ce y Pr (que pueden presentar el estado de oxidación 4+ además del 3+), y Nd, Sm y Eu (con los estados de oxidación 2+ y 3+ posibles).

Cuando se comparan las carbocloraciones de óxidos de ETRL, se determinaron dos etapas de reacción. La primera etapa se lleva a cabo con la formación del oxiclورو. Estas reacciones ocurren a temperaturas comparables a las de las reacciones de cloración, lo que sugiere que el carbono no influye en esta etapa. En cambio, la segunda etapa, en la que se producen el tricloruro y los gases $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$, está influenciada por el carbono, siendo esta reacción mucho más rápida que la reacción de cloración sin un agente reductor. Además, las reacciones comienzan a la misma temperatura (alrededor de 600 °C) independientemente del óxido, y esta temperatura también corresponde a la temperatura inicial para la oxidación del carbono en atmósferas de cloro-oxígeno. Estas

observaciones podrían indicar que el proceso que determina la velocidad es el mismo para todos los sistemas analizados, y según la literatura, este paso es la formación de intermediarios como radicales Cl, compuestos C-Cl y compuestos C-O-Cl.

De acuerdo con los datos reportados sobre las temperaturas de volatilización y los estudios sobre la carbocloración de óxidos de tierras raras livianas con formación de cloruros solubles, se ha establecido una temperatura de reacción de 800 °C que permite una conversión eficiente de los óxidos a sus cloruros sin que se produzcan pérdidas por volatilización, asegurando así un alto rendimiento y pureza en los cloruros finales.

Capítulo 4

Conversión de CO₂(g) a CO(g) por reacción inversa de desplazamiento de gas de agua sobre perovskitas en base de La

Resumen. En este capítulo se estudia la conversión de CO₂(g) a CO(g) mediante el proceso de bucle químico de desplazamiento inverso de gas agua sobre perovskitas tipo LaCo_{1-x}Fe_xO₃ como una posible solución para la mitigación del CO₂(g). Se investigaron las reducciones de las fases LaCo_{1-x}Fe_xO₃ con x=0; 0,25; 0,5; 0,75 y 1, sintetizadas por el método sol-gel, en atmósferas de H₂(g) y, subsecuentemente, oxidaciones con dióxido de carbono, mediante difracción de rayos X-*in situ* y termogravimetría. Las perovskitas muestran una expansión térmica lineal hasta aproximadamente 250 °C bajo atmósfera de hidrógeno, seguida por la reducción de Co³⁺ a Co²⁺ y, finalmente, los materiales se descomponen en La₂O₃ y Co/Fe metálicos. La incorporación de Fe mejora la estabilidad de las fases reducidas. Después de la reducción de las muestras, se analizaron las reacciones con CO₂(g). El material LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ presenta el equilibrio óptimo entre la conversión de CO₂(g) y la estabilidad a largo plazo durante cinco ciclos, alcanzando un rendimiento máximo de CO(g) de 0,91 mmol/(g perovskita·ciclo) y una velocidad máxima de conversión de 1,4 x 10⁻² mmol/(g perovskita·min) a 550 °C.

4.1. Introducción

La estructura perovskita es una de las más estudiadas en la ciencia de materiales debido a su versatilidad y amplia gama de aplicaciones en dispositivos electrónicos, celdas de combustible y catálisis heterogénea [149, 150]. La fórmula general es ABO₃, su estructura cúbica ideal está representada en la Figura 4.1a, la cual tiene un catión

de mayor radio en un sitio A con coordinación 12, un catión más pequeño en un sitio B con coordinación octahédrica y un anión (en este caso oxígeno). Estos óxidos complejos, los cuales poseen más de un catión en su fórmula química, presentan un gran número de combinaciones químicas posibles generando un amplio espectro de composiciones químicas y, en consecuencia, sus propiedades fisicoquímicas, los hacen muy promisorios a la hora del diseño de materiales con diferentes propiedades [151].

El óxido LaCoO_3 es el primer, y más estudiado, miembro de la familia de perovskitas LnCoO_3 . LaCoO_3 presenta una estructura romboédrica y grupo espacial $R-3c$ [152] y está representada en la Figura 4.1b. Cambios en las longitudes de los enlaces Co-O también pueden ser inducidas por sustituciones químicas de los cationes del sitio B de la perovskita LaCoO_3 . Esta sustitución provoca cambios tanto en la estructura cristalina como en sus propiedades fisicoquímicas [153, 154, 70]. En lo que respecta a su estructura cristalina se observa un cambio en la estructura para el compuesto LaFeO_3 , que pertenece a un sistema cristalino ortorrómbico con un grupo espacial $Pbnm$ [155].

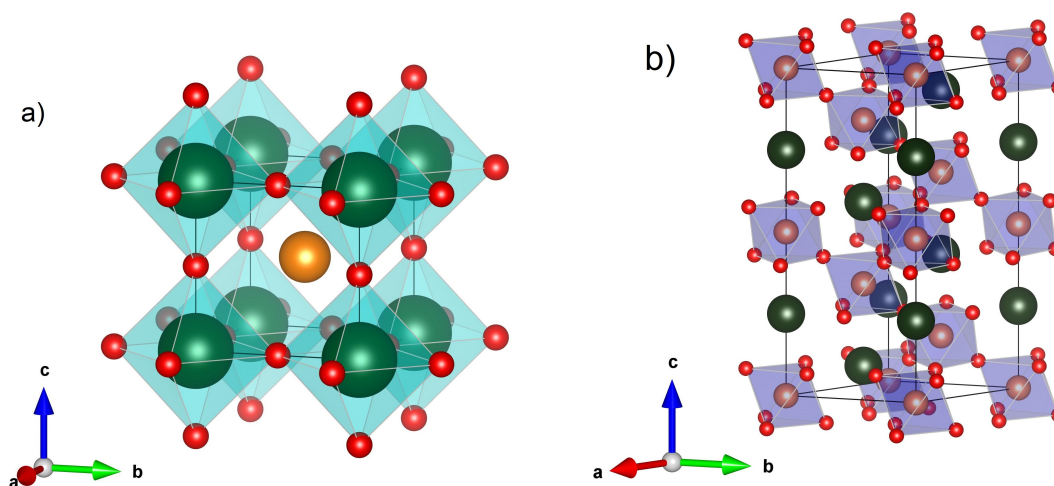
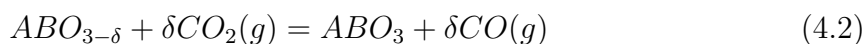
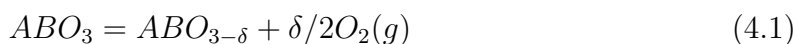


Figura 4.1: a) Estructura cristalográfica de una perovskita cúbica ABO_3 y b) estructura cristalográfica de LaCoO_3 representada por los cationes La^{3+} (esferas verdes), por los cationes Co^{3+} (naranjas) y los aniones O^{2-} (rojos). Figura realizada con el software VESTA [1]

Aplicando las ecuaciones 1.10 y 1.12, las reacciones involucradas en los ciclos redox en dos etapas de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ sobre perovskitas pueden ser escritas como:

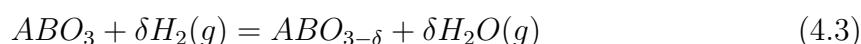


La reacción 4.1 involucra la reducción de la perovskita con la formación de un óxido no estequiométrico con presencia de vacancias de oxígeno. Esta reacción es endotérmica, por lo que necesita alta temperatura para que ocurra, la cual es mayormente proveniente

de energía solar. Posteriormente, el compuesto reducido puede reaccionar con $\text{CO}_2(\text{g})$ para regenerarse y formar $\text{CO}(\text{g})$ (reacción 4.2), completando así un ciclo de conversión. La reacción 4.2 es exotérmica y se espera que ocurra a más bajas temperaturas que la 4.2 [156, 56].

Uno de los parámetros más estudiados en estos ciclos de conversión es la temperatura a la cual ocurre la reacción 4.1. Varios compuestos estequiométricos tales como Fe_3O_4 pueden reducirse a FeO , sin embargo esta reducción ocurre a muy altas temperaturas (mayores a $1600\text{ }^\circ\text{C}$), haciendo imposible su uso como material para conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ [157]. De allí reside la necesidad de encontrar materiales más eficientes y que requieran menor energía para su reducción, y los óxidos mixtos son una opción novedosa como materiales redox [158, 159].

Una de las vías para reducir los óxidos mixtos además de la reacción 4.1, es utilizando un gas reactivo reductor tal como $\text{H}_2(\text{g})$ de acuerdo a la reacción 1.11 (RWGS), que en el caso de las perovskitas es:



Esto permite disminuir la temperatura de reducción y por lo tanto la energía necesaria para realizar este paso. Varios óxidos mixtos han sido estudiados en este sentido, tales como perovskitas de la familia $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$) y $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ [160, 161].

En este capítulo, se sintetizaron compuestos del tipo $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para investigar su idoneidad en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS. Este material fue seleccionado porque, aunque LaCoO_3 posee propiedades físicas y químicas adecuadas, se ha reportado que la adición de Fe mejora la estabilidad en perovskitas similares ($\text{La}_2\text{NiFeO}_6$), ya que el sitio de Fe previene la fuerte adsorción de las moléculas de CO_2 en el sitio de La [160].

4.2. Síntesis de materiales iniciales

Los precursores de las muestras de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ se prepararon mediante el método sol-gel. Se utilizaron como materiales de partida: La_2O_3 de grado reactivo (pureza del 99,98%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 99% ACS, Reag. Ph Eur), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (> 99% ACS, Reag. Ph Eur) y ácido cítrico (pureza del 99,9%). En primer lugar, el La_2O_3 se calcinó a $950\text{ }^\circ\text{C}$ en aire durante 4 horas. Luego, se disolvieron cantidades estequiométricas de los materiales de partida en agua desionizada ($\sigma \leq 0,057\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$) con unas gotas (0,5 mL) de HNO_3 concentrado (reactivo ACS, 70% P/P) para facilitar la disolución del óxido de tierra rara y eliminar el Cl . La solución se evaporó a $130\text{ }^\circ\text{C}$ en un vaso de precipitado para eliminar el exceso de ácido. Posteriormente, se añadieron agua

desionizada y ácido cítrico en una proporción molar de ácido cítrico y contenido total de cationes metálicos de aproximadamente 1. La solución de citrato se evaporó lentamente a 130 °C, dando lugar a una resina orgánica con una distribución homogénea de los cationes implicados. El gel resultante se pulverizó y se calcinó a 650 °C en un crisol de platino durante 4 horas en aire para eliminar la materia orgánica. Este tratamiento produjo un material homogéneo que finalmente se sinterizó a 1100 °C en aire durante 15 horas en una mufia.

Con el objetivo de sinterizar las perovskitas, se utilizó una temperatura de 1100 °C, ya que varias perovskitas fueron sinterizadas en la bibliografía a esta temperatura, lo que permite una buena cristalinidad y previene la formación de fases secundarias.

4.3. Caracterización de las fases iniciales a temperatura ambiente

El contenido de lantano, cobalto y hierro de las muestras iniciales LaCo_{1-x}Fe_xO₃ para x=0; 0,50 y 1 se determinó después de la disolución en HNO₃ mediante espectroscopía de absorción atómica para corroborar las estequiometrías iniciales:

Para x=0:

- La= 0,58 ± 0,06 g/g perovskita;
- Co= 0,23 ± 0,02 g/g perovskita;

Si se considera que la muestra está formada solamente por La, Co y O, este último puede determinarse por diferencia de masa:

- O= (1-(La + Co))/g perovskita = 0,19 g/g perovskita;

Dividiendo cada uno por su masa atómica, y normalizando por moles de La (0,0042 moles), la estequiometría obtenida es: La_{1±0,1}Co_{0,93±0,1}O_{2,85±0,3}.

Para x=0,50:

- La= 0,58 ± 0,06 g/g perovskita;
- Co= 0,11 ± 0,01 g/g perovskita;
- Fe= 0,12 ± 0,01 g/g perovskita.

El contenido de oxígeno puede calcularse por diferencia de masa:

- O= (1-0,81 g)/g perovskita = 0,19 g/g perovskita;

Dividiendo cada uno por su masa atómica, y normalizando por moles de La (0,0042 moles), la estequiometría obtenida es: La_{1±0,1}Co_{0,45±0,05}Fe_{0,47±0,05}O_{2,85±0,3}.

Para x=1:

- La= $0,56 \pm 0,06$ g/g perovskita;
- Fe= $0,22 \pm 0,02$ g/g perovskita.

El contenido de oxígeno calculado por diferencia de masa es:

- O= $(1-0,78$ g)/g perovskita = $0,22$ g/g perovskita;

Dividiendo cada uno por su masa atómica, y normalizando por moles de La (0,004 moles), la estequiometría obtenida es: $\text{La}_{1\pm 0,1}\text{Fe}_{0,98\pm 0,1}\text{O}_{3,3\pm 0,3}$.

Las composiciones determinadas por absorción atómica no muestra desviaciones significativas respecto a la estequiometrías nominales y están dentro del margen de error.

Los DRX de las fases iniciales de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ se muestran en la Figura 4.2. No se observan otras fases en el perfil de LaCoO_3 , lo que indica que la síntesis permite la formación de fases de alta cristalinidad y pureza con una estructura romboédrica con simetría $R\text{-}3c$ (LaCoO_3 ICDD 48-0123). Además, las muestras con $x=0,25$ y $0,50$ presentan claramente simetría romboédrica, como se evidencia por la presencia de dos reflexiones entre 32° y $33,5^\circ$, que corresponden a los índices de Miller (110) y (104), respectivamente (ver magnificaciones en la Figura 4.2). El desplazamiento de estas reflexiones a ángulos de difracción más bajos indica que la sustitución de Co por Fe conduce a un aumento en los valores de los parámetros de la celda y, como consecuencia, del volumen de la misma. Esto es esperado ya que el Co^{3+} tiene un radio iónico más pequeño que el Fe^{3+} , siendo $0,575$ y $0,5975$ Å, respectivamente, considerando la configuración de estado de espín intermedio con coordinación VI [7]. Mientras que para $x=0,75$ y 1 , solo se observa un pico en la misma región angular correspondiente a las reflexiones con índices de Miller (202), (200) y (112), lo que corresponde a una estructura ortorrómbica con simetría $Pbnm$ (LaFeO_3 ICSD 78062).

La estabilidad de las perovskitas con la fórmula general ABX_3 puede discutirse en términos del valor del factor de tolerancia definido por Goldschmidt [162], de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (4.4)$$

Donde r se refiere a los correspondientes radios iónicos. Empíricamente, se sabe que la estructura de perovskita es estable para $0,7 < t_G < 1,1$, siendo una estructura cúbica ideal para t_G cercano a 1, de lo contrario, tiene una estructura distorsionada, como ortorrómbica, romboédrica o tetragonal. Si $t_G > 1,1$, esto indica que el catión en el sitio A es demasiado grande y generalmente impide la formación de una perovskita, y si $t_G < 0,7$, el catión A es demasiado pequeño, lo que a menudo lleva a estructuras alternativas [163]. El factor de tolerancia calculado de LaCoO_3 es $0,994$, mientras que el factor de tolerancia de LaFeO_3 es $0,984$ (y valores intermedios para las fases intermedias), lo que significa que los iones de lantano son más pequeños que los intersticios

dodecaédricos. En consecuencia, los octaedros CoO₆ o FeO₆ se inclinan y giran, llevando a un empaquetamiento más cercano con estructura ortorrómbica. Para LaCoO₃, el aumento del factor de tolerancia con la concentración de Co debido al menor radio iónico de Co³⁺ significa que la distorsión ortorrómbica disminuye con el contenido de Co.

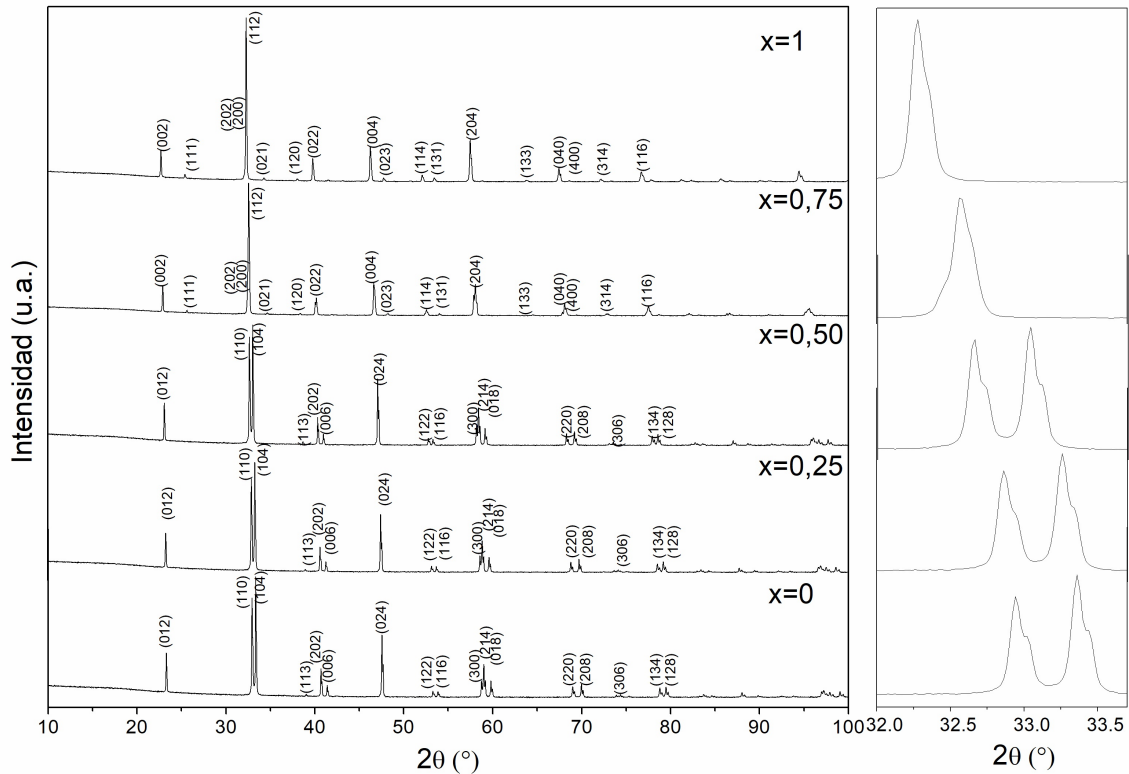


Figura 4.2: DRX de las muestras de LaCo_{1-x}Fe_xO₃. Las reflexiones hasta 90° están indexadas con una estructura romboédrica (grupo espacial *R-3c*) para x=0; 0,25 y 0,50 y con una estructura ortorrómbica (grupo espacial *Pbnm*) para x= 0,75 y 1. A la derecha se muestra la magnificación entre 32 y 33,6° de 2θ

Las Tabla 4.1 y la Tabla 4.2 resumen los parámetros de la celda obtenidos de los refinamientos de Rietveld de los datos de DRX de LaCo_{1-x}Fe_xO₃ considerando el grupo espacial *R-3c* para x=0, 0,25, 0,50, y el grupo espacial *Pbnm* para x=0,75, 1, los cuales son mostrados en la Figura 4.3.

Las diferencias en la estructuras entre el LaCoO₃ y LaFeO₃ también pueden ser observadas por MEB. En la Figura 4.4 se muestran estas diferencias morfológicas. En las imágenes MEB del LaCoO₃ (a y b) se puede observar que morfológicamente la muestra consiste en partículas redondeadas de diferentes tamaños que van desde los 300 a los 1000 nm. El LaFeO₃ (c y d) presenta un empaquetamiento de placas con caras planas y ángulos bien definidos que corresponden a los planos cristalográficos

de la estructura ortorrómbica. Los ángulos entre estas facetas no son necesariamente iguales, reflejando la desigualdad de los ejes cristalinos con tamaño de aproximadamente 100 nm, sin grandes variaciones en el tamaño de los granos, lo que indica un proceso de síntesis controlado.

Tabla 4.1: Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,25; 0,50$). Grupo espacial: $R-3c$

x	0	0,25	0,50
$a(\text{Å})$	5,44497(96)	5,46195(11)	5,49464(11)
$b(\text{Å})$	13,09598(25)	13,14773(27)	13,23303(28)
Co/Fe: x;y;z	0;0;0	0;0;0	0;0;0
La: x;y;z	0;0;0,25	0;0;0,25	0;0;0,25
O: x y z	0,445;0;0,25	0,445;0;0,25	0,445;0;0,25
Rp	2,45	2,22	2,80
Rwp	3,26	3,31	3,74
Rexp	2,19	2,26	2,38
GOF	1,49	1,47	1,57
Tamaño de cristalita (nm)	244(5)	271(6)	283(6)

Tabla 4.2: Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,75; 1$). Grupo espacial: $Pbnm$

x	0,75	1
$a(\text{Å})$	5,52826(13)	5,55736(16)
$b(\text{Å})$	5,50275(14)	5,56389(15)
$c(\text{Å})$	7,78811(18)	7,85363(21)
La: x;y;z	0,99634(64);0,02136(22);0,25	0,99537(71);0,02741(19);0,25
O1: x;y;z	0,07480;0,48550;0,25	0,07480;0,48550;0,25
O2: x;y;z	0,71910;0,28170;0,03940	0,71910;0,28170;0,03940
Fe/Co: x;y;z	0;0,50;0	0;0,50;0
Rp	2,67	3,06
Rwp	3,41	4,04
Rexp	2,52	2,75
GOF	1,35	1,47
Tamaño de cristalita (nm)	107(7)	97(5)

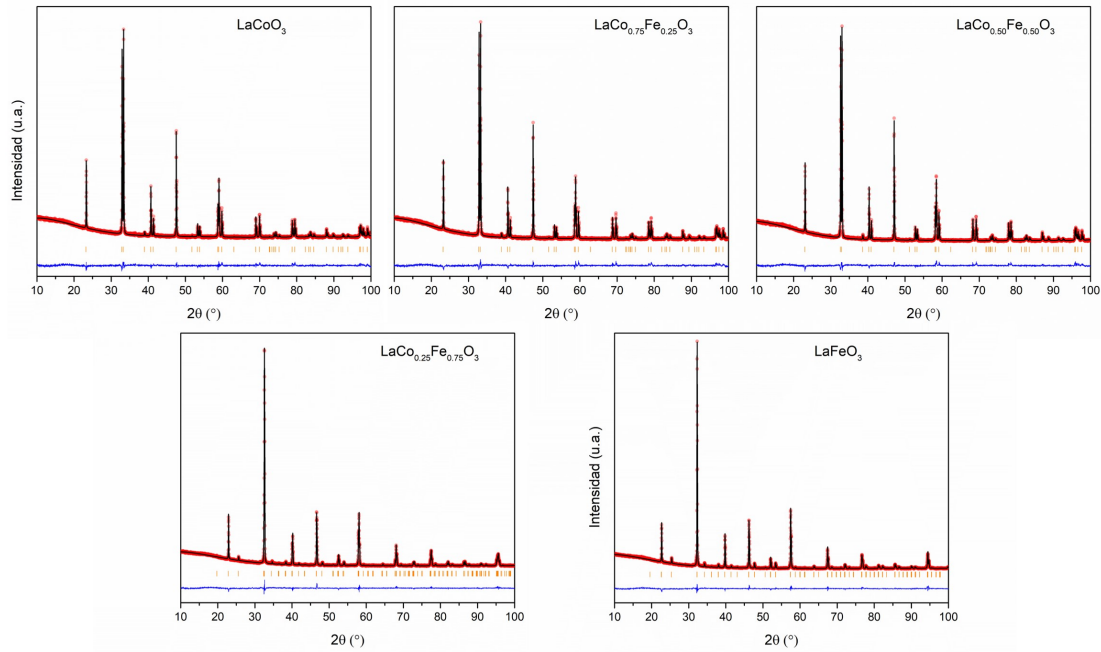


Figura 4.3: Refinamiento Rietveld de las fases LaCo_{1-x}Fe_xO₃ (x=0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1). Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales naranjas corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas considerando una estructura romboédrica (grupo espacial *R-3c*) para x=0; 0,25 y 0,50 y una estructura ortorrómbica (grupo espacial *Pbnm*) para x= 0,75 y 1

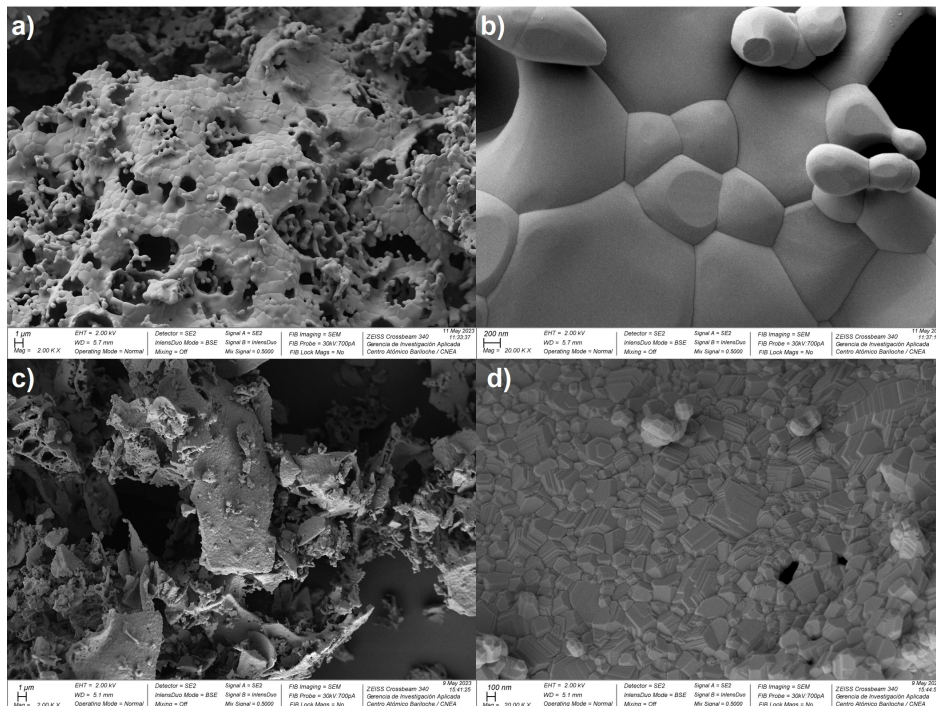


Figura 4.4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de LaCoO₃ (a, b) y LaFeO₃ (c, d) sintetizados a 1100 °C

4.4. Reacciones en hidrógeno

El ciclo químico para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ requiere la formación de fases deficientes en oxígeno sin la descomposición total de la estructura de la perovskita en óxidos o metales iniciales, con el objeto de ser reversible. Para ello es necesario encontrar una temperatura adecuada para la reducción parcial de los materiales estudiados. Con este propósito, se realizaron reacciones no isotérmicas e isotérmicas en atmósferas de hidrógeno utilizando un flujo de 4 l/h y una mezcla gaseosa de 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$.

Las reducciones no isotérmicas se llevaron a cabo en el sistema DRX-*in situ*, en un rango de temperatura de 100 a 550 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Los rangos angulares medidos se eligieron con el objetivo de seguir la evolución de los picos correspondientes a las reflexiones (110) y (104) para $x=0, 0,25$ y $0,50$ y las reflexiones (202), (200) y (112) para $x=0,75$ y 1. El principal obstáculo en la aplicación rutinaria del DRX-*in situ* es el tiempo necesario para adquirir un patrón de difracción de calidad suficiente a la velocidad común en el análisis térmico convencional. Por lo tanto, los anchos de los rangos de 2θ medidos para los diferentes tratamientos se eligieron para lograr un tiempo de adquisición lo suficientemente pequeño como para obtener perfiles casi isotérmicos en los tratamientos no isotérmicos. La Figura 4.5 muestra los gráficos de contorno en 2D de estas reflexiones. Estos gráficos muestran la temperatura en el eje de ordenadas y la posición del pico 2θ en el eje de abscisas. Los colores corresponden a la intensidad del pico, siendo rojo la intensidad más alta y azul la más baja. La Figura 4.6 muestra la comparación de los DRX iniciales y luego de la reducción hasta 550 °C en el sistema DRX-*in situ*, ambos medidos a temperatura ambiente. Estos DRX serán analizados posteriormente, considerando las reacciones de reducción y descomposición de las muestras iniciales. Claramente se pueden observar diferencias entre las muestras iniciales y finales, excepto para LaFeO_3 , el cual mantiene su estructura.

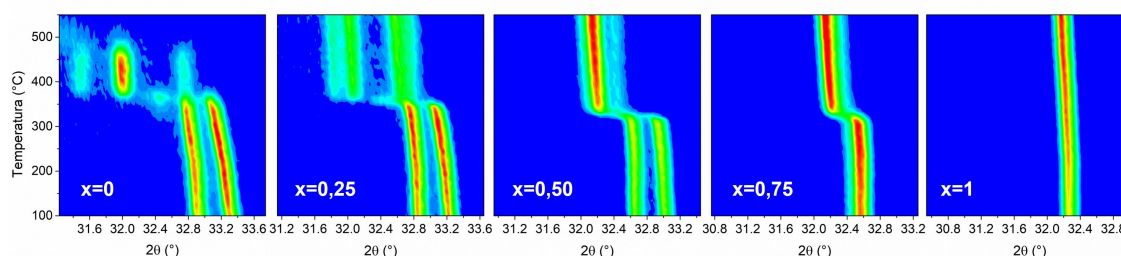


Figura 4.5: Gráfico de contorno 2D de DRX-*in situ* (rango de 100 a 550 °C) para las fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h)

Inicialmente, se observa un desplazamiento de las posiciones de los picos hacia ángulos de difracción más bajos con el aumento de la temperatura entre 100 y alrededor de 250 °C en los gráficos de contorno. Esto se debe a la expansión térmica de las

estructuras, que produce un cambio en los parámetros de la celda de las fases, llevando a una disminución en el ángulo de difracción de las reflexiones. Este efecto se identifica en la Figura 4.7, donde se grafican las posiciones del pico mayoritario en función de la temperatura. Las diferencias de desplazamiento entre las perovskitas, que disminuyen con x, se pueden entender considerando el coeficiente de expansión de estos compuestos, que son $21,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $x=0$ (entre temperatura ambiente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire); $18,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $x=0,5$ [164]; y $11,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $x=1$ (entre 200 y $420 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire) [165]. Se realizó un experimento de reducción de LaCoO_3 hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$, y luego de enfriar hasta temperatura ambiente se obtuvo el mismo DRX que el material inicial, evidenciando que esta expansión térmica es reversible.

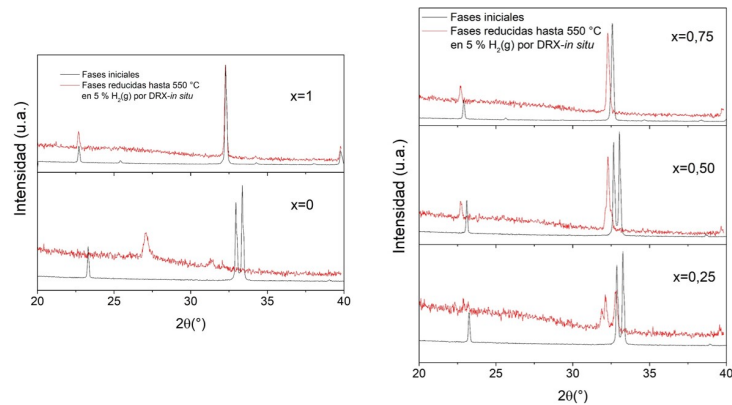


Figura 4.6: Comparación de los DRX para las fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ iniciales y luego de la reducción en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ en el DRX-*in situ* hasta $550 \text{ }^\circ\text{C}$

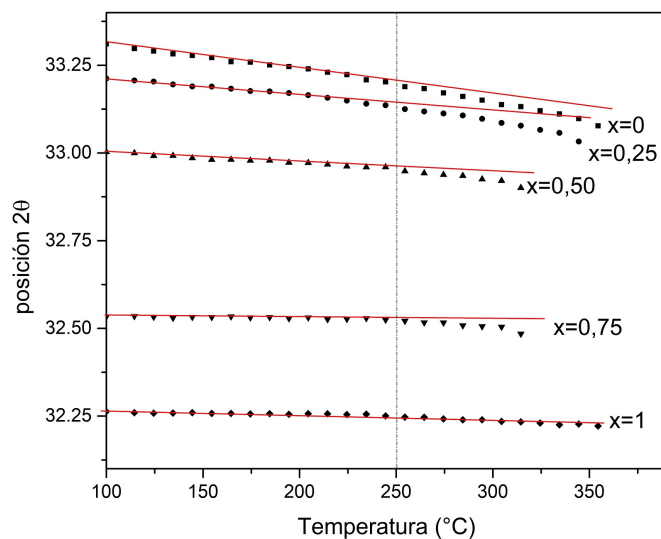


Figura 4.7: Posición del pico de reflexión mayoritario para las fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en función de la temperatura entre 250 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ medidos en el DRX-*in situ*

El inicio de las reacciones de reducción se evidencia por un cambio en la pendiente del gráfico de posición del pico en función de la temperatura. Este cambio se debe a la reducción de Co^{+3} a Co^{+2} , los cuales tienen distintos radios iónicos que trae aparejado un cambio en el volumen del cristal, este fenómeno será explicado posteriormente con datos de DRX de las fases reducidas y mediciones de XPS.

Los datos de posición del pico en función de la temperatura se ajustaron con una regresión lineal entre 100 y 200 °C. En la realización de las regresiones lineales sobre los datos en este rango de temperatura, los residuos deberían distribuirse de manera aleatoria si el modelo lineal es el adecuado. Sin embargo, se observó que, en ciertas temperaturas dentro de este rango, los residuos no se comportan de manera aleatoria, sino que presentaron valores sistemáticamente negativos. En esos casos, se consideró que esta desviación de los residuos a la aleatoriedad representa la temperatura inicial para la reducción con la consecuente generación y migración de vacancias de oxígeno. Las temperaturas iniciales obtenidas para el cambio de fase fueron alrededor de 250 °C para todas las fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. En general, las temperaturas determinadas pueden verse afectadas por factores como el tamaño de grano, impurezas y tensiones en el material. Para las fases utilizadas aquí, como el procedimiento de síntesis es el mismo y, a partir de los datos de difracción, las formas de los picos indican que el tamaño de cristalita es del mismo orden para todas las fases (también calculado en los análisis de Rietveld), excepto para $x=0,75$ que tiene menor tamaño de cristalita con distinta estructura. Por estas razones, las temperaturas determinadas están igualmente influenciadas por los factores mencionados anteriormente. Así, se puede concluir que hay equivalencia en la temperatura inicial para todas las perovskitas, excepto para $x=1$, donde no se observó ningún cambio en la pendiente con la temperatura.

Se realizaron reacciones no isotérmicas en el sistema TG para complementar los datos de las reacciones en la cámara de alta temperatura. La Figura 4.8 muestra estas reacciones entre 200 y 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ de 6 l/h. Para $x=0,75$ y 1, las reacciones se completaron manteniendo la temperatura a 1000 °C. Dado que se utilizaron materiales de sílice para llevar a cabo las reacciones, no fue posible un calentamiento adicional por encima de esa temperatura. Todas las curvas de TG se graficaron como $\% \Delta m / m_0$, donde Δm es la diferencia de masa entre la masa en el tiempo t y la masa inicial m_0 . Se observan dos etapas de pérdida de masa en las reacciones, la primera de las cuales comienza a aproximadamente 280 °C, independientemente del valor de x . Las diferencias entre la temperatura inicial de reducción determinadas por DRX-*in situ* y TG no isotérmica puede atribuirse a las diferentes velocidades de calentamiento utilizadas en estos experimentos.

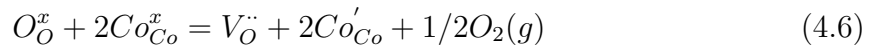
Se pueden formar óxidos con estructura de perovskita deficientes en oxígeno mediante la generación de vacancias de oxígeno, mientras que los intersticiales de oxígeno

resultan en óxidos hiperestequiométricos de oxígeno. Por lo tanto, la migración de iones de oxígeno en estos óxidos puede ocurrir a través de mecanismos asociados con vacancias de oxígeno o intersticiales de oxígeno, dominando los procesos de defectos por desorden de Frenkel aniónico [61, 166, 167]. Esto se puede expresar de la siguiente manera:

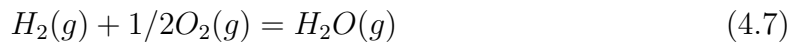
$$O_O^x = V_O^{\ddot{}} + O_i^{\cdot\cdot} \quad (4.5)$$

donde $V_O^{\ddot{}}$ y $O_i^{\cdot\cdot}$ corresponden a vacancias de oxígeno e intersticiales de oxígeno, respectivamente.

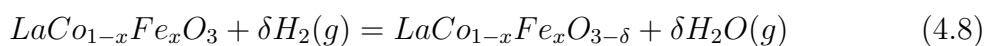
En general, la reacción de reducción global en la fase de LaCoO₃ a baja presión parcial de oxígeno se puede escribir como:



Esto implica la formación de vacancias de oxígeno y la reducción de cobalto trivalente (Co_{Co}^x) a cobalto bivalente (Co'_{Co}) y la evolución de O₂(g) que puede reaccionar con hidrógeno según la reacción:



La reacción global de las fases LaCo_{1-x}Fe_xO₃ en atmósfera de hidrógeno se puede describir mediante la siguiente ecuación:



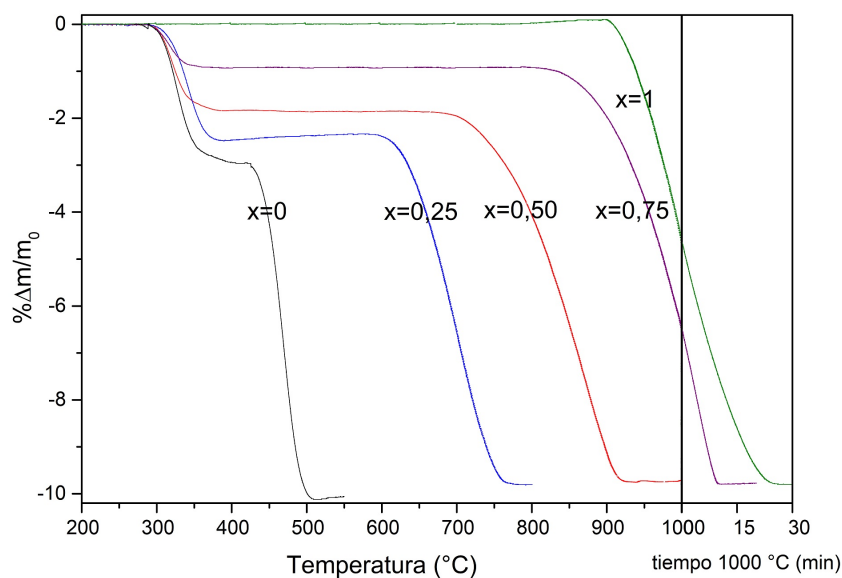


Figura 4.8: TGs no isotérmicas para las reacciones de reducción de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h). Velocidad de calentamiento: 10 °C/min

El cobalto y el hierro pueden estar en estados de oxidación 2+ o 3+, por lo tanto, se pueden observar diferentes valores de δ .

Para estudiar estas etapas de reacción, se realizaron mediciones termogravimétricas isotérmicas 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (flujo de 6 l/h) y los productos se analizaron por DRX. La Figura 4.9 muestra reacciones para $x=0$ entre 400 y 600 °C, y la Figura 4.10 muestra reacciones para $x=0,25$ entre 425 y 600 °C. En la Figura 4.9 se puede observar que para $x=0$ la primera pérdida de masa es completa a 425 °C, siendo la conversión del 94% a 400 °C. A 450 °C, comienza una segunda pérdida de masa, mientras que esta etapa de la reducción ocurre a 600 °C para $x=0,25$. Estos estados de la reacción de reducción serán explicados a continuación.

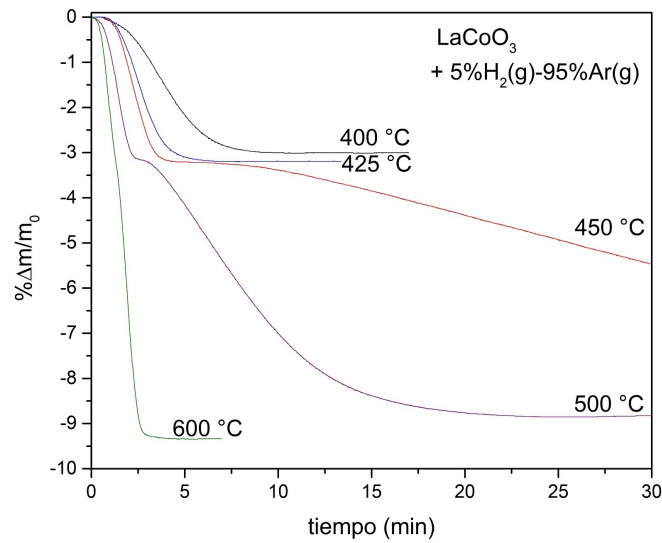


Figura 4.9: TGs isotérmicas para LaCoO_3 entre 400 y 600 °C en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h)

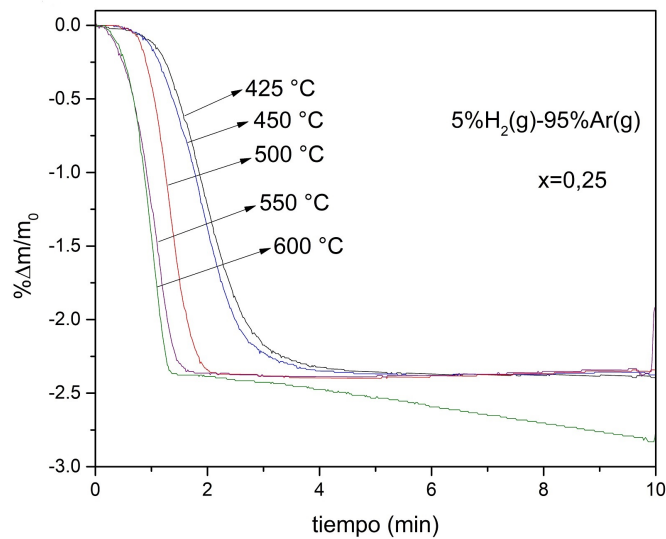


Figura 4.10: TGs isotérmicas para $\text{LaCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ entre 425 y 600 °C en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h)

Se realizaron reacciones isotérmicas en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h) a 425 °C durante 10 min para determinar el valor de δ , y se muestran en la Figura 4.11 (se presentan dos curvas para $x=0$ para mostrar la reproducibilidad del sistema). δ se calculó a partir del cambio de masa (Δm) dividido por la masa inicial (m_0) corregido por un factor que es la relación entre el peso molecular de la perovskita inicial ($M(\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3)$) y el peso atómico del oxígeno (M_O):

$$\delta = \frac{\Delta m M(\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3)}{m_0 M_O} \quad (4.9)$$

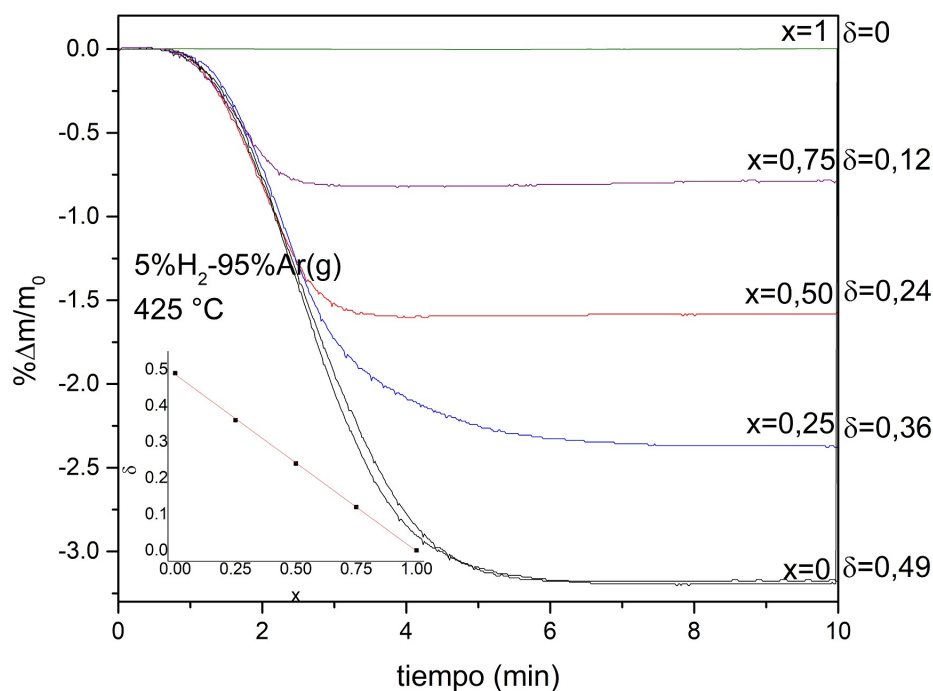


Figura 4.11: TGs isotérmicas para fases de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a $425\text{ }^\circ\text{C}$ en $5\%\text{H}_2(\text{g})$ - $95\%\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h). Recuadro: δ en función de la concentración de hierro x

Las fases obtenidas luego de la reducción a $425\text{ }^\circ\text{C}$ se caracterizaron por DRX y se muestran en la Figura 4.12. Al igual que en los compuestos iniciales, para las fases reducidas, se observan desplazamientos en las reflexiones (110) y (104) debido a la sustitución de Co por Fe. Arakawa et al. mostraron que durante el proceso de reducción de LaCoO_3 en hidrógeno, la estructura cambia de una fase romboédrica a una fase pseudocúbica [168]. $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ adopta la estructura tipo brownmillerita, donde capas individuales de octaedros CoO_6 de esquinas compartidas están conectadas por capas con cadenas de tetraedros CoO_4 de esquinas compartidas que corren a lo largo de [100] ($\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ICSD 51198). Hansteen et al. [169] han informado que $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ se puede preparar mediante la reducción de LaCoO_3 en una atmósfera reductora a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Este compuesto se indexó como correspondiente a una celda unitaria ortorrómbica con una estructura tipo brownmillerita. En este estudio, obtuvimos un valor de δ de 0,49, que es similar al valor de 0,50 para $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ obtenido por Hansteen et al. [169], y los datos de difracción son consistentes con la estructura de $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. Los parámetros de la celda de los refinamientos de Rietveld de los datos de DRX de la fase reducida para $x=0$ se proporcionan en la Tabla 4.3.

La reducción de las perovskitas LaCo_{1-x}Fe_xO₃ (con x = 0,50 y 0,75) da lugar a fases que pueden indexarse con una estructura ortorrómbica con simetría *Pbnm* tipo LaFeO₃ (ICSD 78062) con variaciones en los parámetros de red. Los resultados experimentales indican que los parámetros de red y el volumen estas fases no muestran una dependencia clara con la composición de Fe y Co, presentando valores de volumen de 242,0; 239,73 y 242,84 Å³ para x= 0,50; 0,75 y 1, respectivamente. Considerando que el proceso de reducción involucra exclusivamente la conversión de Co³⁺ a Co²⁺, y tomando en cuenta los radios iónicos en coordinación octaédrica con espín intermedio (0,577 para Co³⁺ y 0,697 para Co²⁺), se esperaría un incremento en los parámetros de red debido a la expansión de la red cristalina. Sin embargo, además del aumento en el tamaño iónico asociado a la reducción del cobalto, deben considerarse otros factores estructurales. En primer lugar, el reemplazo progresivo de Co por Fe a medida que aumenta x también influye en la red cristalina, ya que el Fe³⁺ presenta un radio iónico de 0,597 Å (coordinación octaédrica con espín intermedio), mayor que el del Co³⁺. Este efecto tendería a expandir la celda unidad con el incremento de x. Por otro lado, la reducción del cobalto favorece la formación de vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de carga del sistema. La generación de estas vacancias puede inducir a una reorganización en la red cristalina. El balance entre estos efectos estructurales competitivos, la expansión por la reducción del cobalto y expansión la sustitución de Co³⁺ por Fe³⁺, y al cambio de volumen inducido por la formación y migración de vacancias de oxígeno, podría explicar la ausencia de una tendencia clara en la variación de los parámetros de celda con la composición de Fe (x).

Por otro lado, en la reducción de la perovskita LaCo_{0,75}Fe_{0,25}O₃ no se pudo identificar claramente una única fase cristalina definida, lo que sugiere la presencia de una mezcla de fases. El DRX podría indicar la coexistencia de una fase con características estructurales similares a LaFeO₃, junto con otra fase que presenta rasgos compatibles con una estructura tipo brownmillerita. Sin embargo, para confirmar esta hipótesis, es necesario complementar estos resultados con análisis adicionales, utilizando técnicas complementarias que proporcionen información directa sobre la posible segregación de fases.

La formación de estas fases reducidas explican lo observado en la Figura 4.6, excepto para LaCoO₃, ya que la reducción hasta 550 °C genera la descomposición en óxido de lantano y cobalto metálico.

Se puede observar que los valores de δ para la serie de materiales LaCo_{1-x}Fe_xO₃ disminuyen con x, siendo 75 %, 50 % y 25 % del valor correspondiente a x=0 ($\delta=0,49$) para x=0,25 ($\delta=0,36$); 0,50 ($\delta=0,24$) y 0,75 ($\delta=0,12$), respectivamente. El recuadro de la Figura 4.11 muestra la relación entre δ y x lo que indica que existe una dependencia lineal negativa con un buen parámetro de ajuste ($R^2=0,9996$). Este resultado indica que el cobalto es el único catión que participa en esta etapa de reducción y se verá

reflejado en las mediciones de XPS que serán detalladas más adelante.

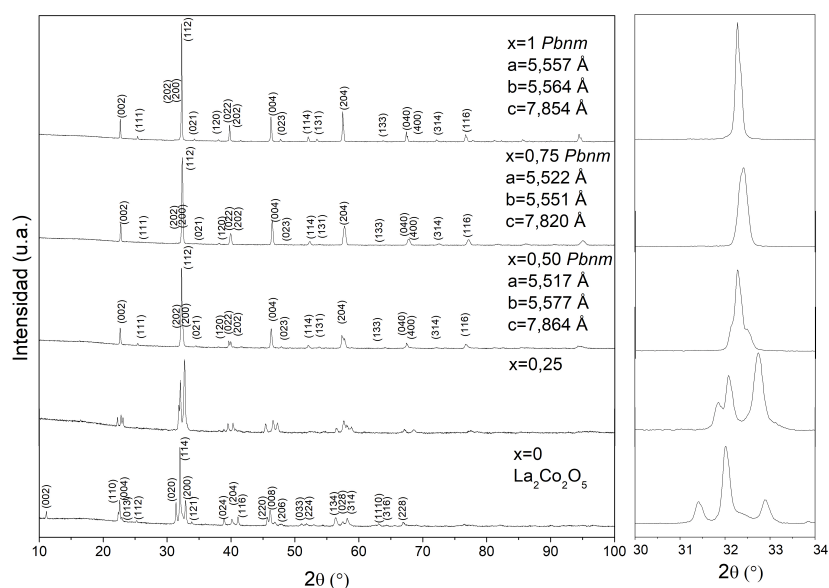


Figura 4.12: DRX de las fases reducidas obtenidas por reacción de $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en 5% H_2 -95% Ar a 425 °C. Se indexaron las fases para $x=0$ con estructura tipo brownmillerita $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ y para $x=0,50$; $0,75$ y 1 con estructura ortorrómbica tipo LaFeO_3 . Se agregan los parámetros de red de estas estructuras determinados por refinamiento Rietveld

Tabla 4.3: Datos de estructura cristalina y resultados del refinamiento Rietveld para el producto de reacción de LaCoO_3 en hidrógeno a 425 °C

$\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$	
GE	$Pnma$
$a(\text{Å})$	5,44319(73)
$b(\text{Å})$	15,8702(22)
$c(\text{Å})$	5,69231(78)
La: x;y;z	0,5006(32);0,11142(14);0,01705(91)
Co1: x;y;z	0;0;0
Co2: x;y;z	0,9893(73);0,25;0,9286(16)
O1: x;y;z	0,242;0,9851;0,247
O2: x;y;z	0;0,1418;0,0691
O3: x;y;z	0,599;0,25;0,883
Rp	2,82
Rwp	3,85
Rexp	2,12
GOF	1,82
Tamaño de cristalita (nm)	77(1)

La temperatura a la que el material se descompone en los óxidos o metales individuales es importante porque define el límite superior de temperatura de la estabilidad de las fases LaCo_{1-x}Fe_xO₃ y, en consecuencia, el rango de temperaturas en las que se pueden utilizar para diferentes aplicaciones, incluido ciclos RWGS.

Debido a la posible reacción entre el cobalto y el platino, no se recomienda el uso de la cámara de alta temperatura para estudiar reacciones con formación de cobalto metálico a temperaturas superiores a 600 °C. Sin embargo, en el rango de temperaturas estudiado, el gráfico de contorno de la reducción de LaCoO₃ (Figura 4.5) muestra que aproximadamente a 550 °C, las intensidades de los picos caen a valores en el orden del fondo, mientras que este comportamiento no se observa para los otros compuestos, dando indicios que su descomposición inicia a temperaturas más bajas que el resto de los materiales estudiados.

El DRX del producto obtenido para la reducción total de LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ en la TG no isotérmica hasta 1000 °C en 5 %H₂-95 %Ar se presenta en la Figura 4.13, en donde se observa la presencia de La₂O₃ y los respectivos metales de transición.

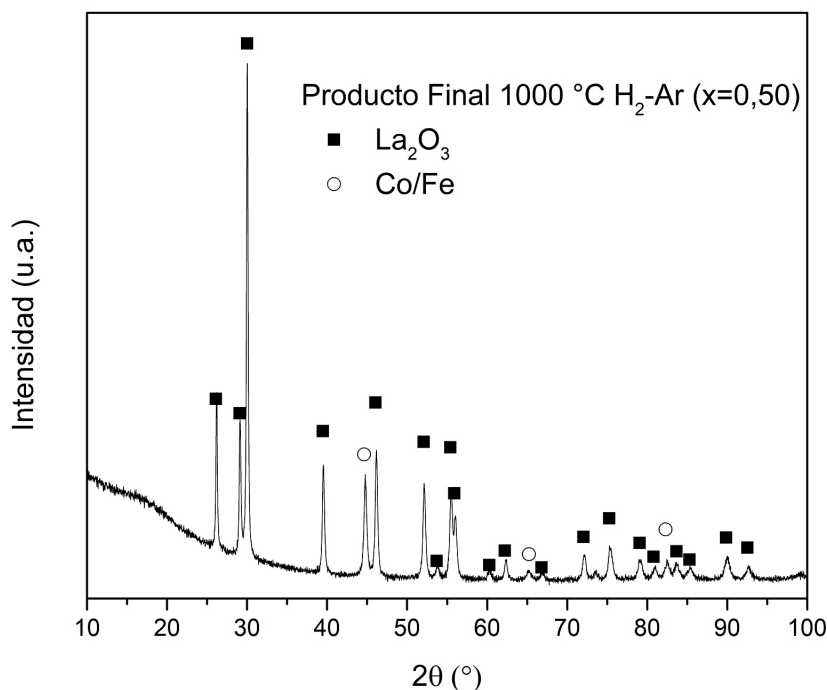
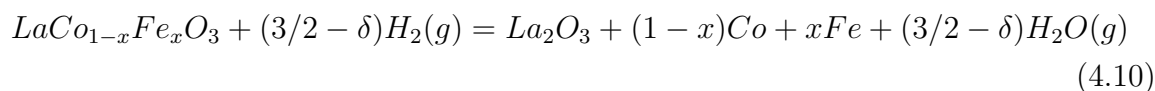


Figura 4.13: DRX del producto de reacción de reducción de LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ por TG no isotérmica en 5 %H₂-95 %Ar (6 l/h) hasta 1000 °C

La descomposición de LaCo_{1-x}Fe_xO_{3-δ} y la generación de La₂O₃, Co, Fe y H₂O(g) se puede expresar según la siguiente reacción:



La pérdida de masa observada en la reducción de LaCoO_3 por TG a $450\text{ }^\circ\text{C}$ indica el inicio de la descomposición en La_2O_3 y Co , que se completa a $600\text{ }^\circ\text{C}$. El $\% \Delta m/m_0$ observado es $-9,32$ y el valor teórico es $-9,76$, la diferencia entre ellos podría deberse a vacancias de oxígeno comúnmente presentes en LaCoO_3 inicial, donde se compensan con la formación de cationes Co^{2+} . Estudios previos determinaron una fórmula general de $\text{LaCoO}_{3-0.075}$ [170] y $\text{LaCoO}_{3-0.008}$ [171]; mientras que $\text{LaCoO}_{3-0.075}$ fue la fórmula calculada en esta tesis.

Los inicios de descomposición de las fases reducidas en reacciones no isotérmicas se determinaron a aproximadamente $580, 680, 800$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$ para $x=0,25; 0,5; 0,75$ y 1 , respectivamente. Esto significa que la reacción de descomposición dada por la Ecuación 4.10 ocurre a temperaturas más altas para las fases que contienen mayores cantidades de Fe . Esto coincide con los experimentos realizados para reducciones de óxidos de hierro y cobalto en atmósferas de hidrógeno. La reducción de Co_3O_4 consiste en una primera etapa a baja temperatura, menores a $300\text{ }^\circ\text{C}$, y una segunda etapa a temperaturas entre 300 y $700\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponden al siguiente proceso: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ [172], mientras que la reducción de Fe_2O_3 procede por un mecanismo consecutivo de dos etapas a través de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, donde la última reducción es posible a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ [173]. Si se tienen en cuenta consideraciones termodinámicas, también se observan estas diferencias; la reacción de 4.10 tiene valores de ΔG^0 negativos a temperaturas superiores a $250\text{ }^\circ\text{C}$ para $x=0$, mientras que tiene valores de ΔG^0 positivos a estas temperaturas para $x=1$ [15].

La Figura 4.14 muestra los valores de ΔG calculados para la reacción de descomposición de LaFeO_3 para distintas presiones de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ con el fin de considerar la eliminación de esta especie gaseosa durante la reacción, además se adiciona la descomposición de La_2CoO_4 , ya que no se cuenta con datos termodinámicos de LaCoO_3 , sin embargo, teniendo en cuenta que solo el Co es el que cambia su estado de oxidación durante la reacción de reducción, puede considerarse como una buena aproximación a su comportamiento. La siguiente ecuación relaciona la energía libre de Gibbs de reacción en el estado estándar con la energía libre de Gibbs en cualquier punto de una reacción dada (no necesariamente en condiciones de estado estándar):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (4.11)$$

Para la reacción de descomposición puede considerarse que la presión parcial del gas reactivo permanece constante y Q solo está influenciada por la presión parcial de agua

gaseosa que es eliminada por el flujo continuo de gases. Si se analiza el cambio de ΔG^0 de ambas reacciones de descomposición se observa que mientras la descomposición de La₂CoO₄ tiene valores negativos en todo el rango de temperatura, no ocurre lo mismo para LaFeO₃, el cual sólo presenta valores negativos solo cuando se consideran remoción de H₂O(g), llegando a ΔG igual a cero a 680 °C y 560 °C para presiones parciales de H₂O(g) de 10⁻³ y 10⁻⁴ atm, respectivamente.

Teniendo en cuenta el análisis anterior, los estudios de TG y DRX mostraron que 425 °C es una temperatura adecuada para la reducción parcial de LaCoO₃, completándose la reacción en 10 minutos. Para x=0,25 esta temperatura se puede aumentar a 550 °C y para x=0,5 y 0,75, se pueden utilizar temperaturas de hasta 750 y 900 °C, respectivamente, sin descomposición de la estructura a La₂O₃ y Co/Fe metálicos.

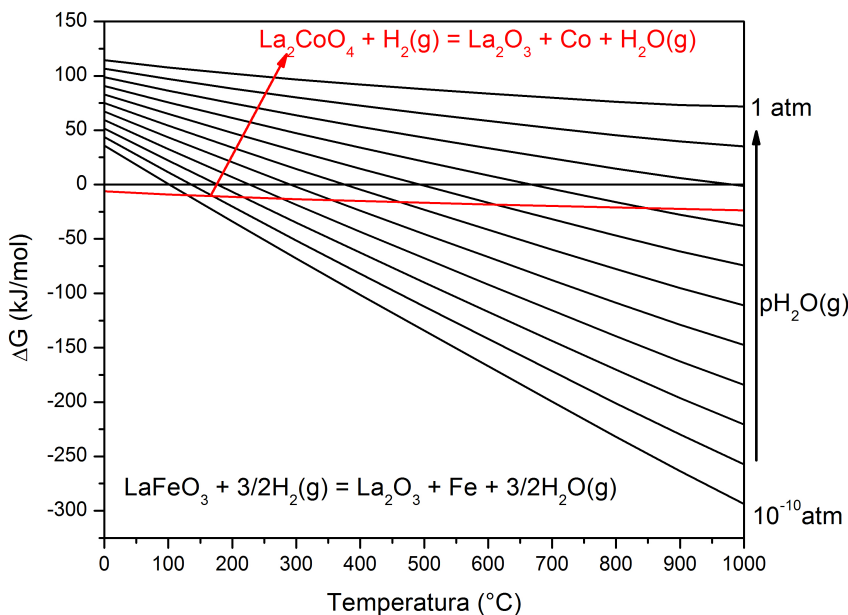
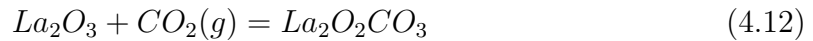


Figura 4.14: Valores de ΔG para la descomposición de LaFeO₃ y ΔG^0 para la descomposición de La₂CoO₄ en H₂(g) desde 0 a 1000 °C considerando distintas presiones parciales de H₂O(g)

4.5. Reacciones de la fase reducida en atmósfera de dióxido de carbono

Varios autores han demostrado que La₂O₃ y Co se forman después de la reducción completa de LaCoO₃ con H₂(g). Al exponer CO₂(g) sobre Co/La₂O₃, solo se obtiene una fase hexagonal de La₂O₂CO₃ que se forma por carbonatación a temperaturas más bajas (por debajo de 400 °C) [174] de acuerdo con la reacción:



Si el LaCoO_3 se descompone en La_2O_3 y Co , es imposible recuperar la fase inicial de LaCoO_3 en el paso de reducción, excepto por tratamientos en aire a altas temperaturas que permite la descomposición del carbonato, como fue explicado en el Capítulo 3.

Por esta razón, en este trabajo, la reducción parcial de los materiales $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ se realizó a temperaturas lo suficientemente bajas como para evitar posteriores reacciones de carbonatación. Según los resultados descritos anteriormente, las fases reducidas con fórmula general $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ se pueden sintetizar a $425\text{ }^\circ\text{C}$ para $x=0$, y $550\text{ }^\circ\text{C}$ para los demás valores de x . Estas fases reducidas se usaron como muestras iniciales para estudiar las reacciones bajo atmósferas de $10\% \text{CO}_2(\text{g})$ - $90\% \text{Ar}(\text{g})$, excepto para LaFeO_3 , ya que no ocurre la reducción parcial. Las reacciones no isotérmicas se realizaron por DRX-*in situ* en atmósfera de dióxido de carbono/argón, a temperaturas entre 100 y $500\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para $0 \leq x \leq 0,75$. La Figura 4.15 muestra los gráficos de contorno 2D de la evolución de las posiciones de los picos versus la temperatura. Se puede observar que la transformación comienza a alrededor de $250\text{ }^\circ\text{C}$. Para $x=0$, hay un desplazamiento de las posiciones de los picos hacia ángulos de difracción más altos con el aumento de la temperatura. Esto se debe a la reacción entre óxidos deficientes en oxígeno y $\text{CO}_2(\text{g})$, con formación de estructuras que contienen bajas cantidades de defectos de vacancias de oxígeno y, como consecuencia la oxidación de Co^{+2} a Co^{+3} . La formación de dos nuevos picos ocurre a $350\text{ }^\circ\text{C}$ para $x=0, 0,25$ y $0,50$, mientras que para $x=0,75$ la transformación ocurre a $480\text{ }^\circ\text{C}$. Este cambio se puede entender como una transición de fase ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm$ a la fase romboédrica con estructura $R-3c$, de acuerdo con los resultados reportados para LaFeO_3 [155]. Si la reacción con $\text{CO}_2(\text{g})$ fuera completa, la perovskita inicial debería formarse nuevamente según la siguiente ecuación:

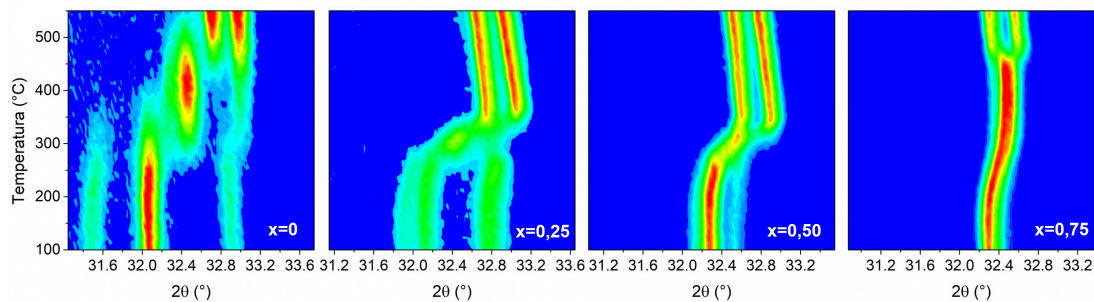
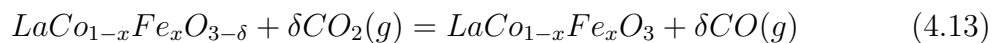


Figura 4.15: Gráfico de contorno 2D de DRX-*in situ* para fases reducidas en $10\% \text{CO}_2(\text{g})$ - $90\% \text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h) entre 100 y $550\text{ }^\circ\text{C}$

El éxito de RWGS depende de la generación de sitios activos en la perovskita durante el paso de reducción. Estos sitios activos se reutilizan para la conversión de CO₂(g) a CO(g) en el etapa de oxidación subsiguiente. Con el objetivo de comparar el rendimiento de las diferentes perovskitas estudiadas en este trabajo, el ciclo RWGS se realizó a 425 °C y 550 °C, y 10 minutos de reducción con 5 %H₂(g)-95 %Ar(g) (6 l/h) para x=0 y 0,25, 0,50 , respectivamente, que son los compuestos más prometedores. Posteriormente, y según el análisis anterior, las fases reducidas se trataron bajo atmósfera de a 10%CO₂(g)-90%Ar(g) (6 l/h) a 550 °C durante 2 horas en el sistema TG (Figura 4.16a).

Para investigar más a fondo la interacción entre las moléculas de CO₂(g) y las perovskitas, se compararon y se ilustraron los DRX después de la exposición a CO₂(g) en la Figura 4.16b. Los difractogramas muestran la ausencia de fases secundarias, incluso después de la reducción con H₂(g) y la posterior oxidación con CO₂(g) para todos los compuestos. Sin embargo, las transformaciones no son completas para x=0 y 0,25, y algunos de los picos de la fase reducida aún se mantienen claramente después de la exposición a CO₂(g), mientras que para x=0,50, tanto los picos iniciales como los reducidos desaparecen completamente después de las etapas de reducción y oxidación, respectivamente. Este comportamiento indica una actividad superior en la conversión de CO₂(g) en CO(g) para la perovskita LaCo_{0,50}Fe_{0,50}O₃. Los resultados obtenidos en este estudio coinciden con Lim et. al., quienes observaron que el sitio de Fe previene la fuerte adsorción de las moléculas de CO₂(g) en el sitio de La en una perovskita doble La₂NiFeO₆ para facilitar su disociación directa en moléculas de CO(g), y por lo tanto, la conversión de CO₂(g) aumenta con la carga de Fe [160].

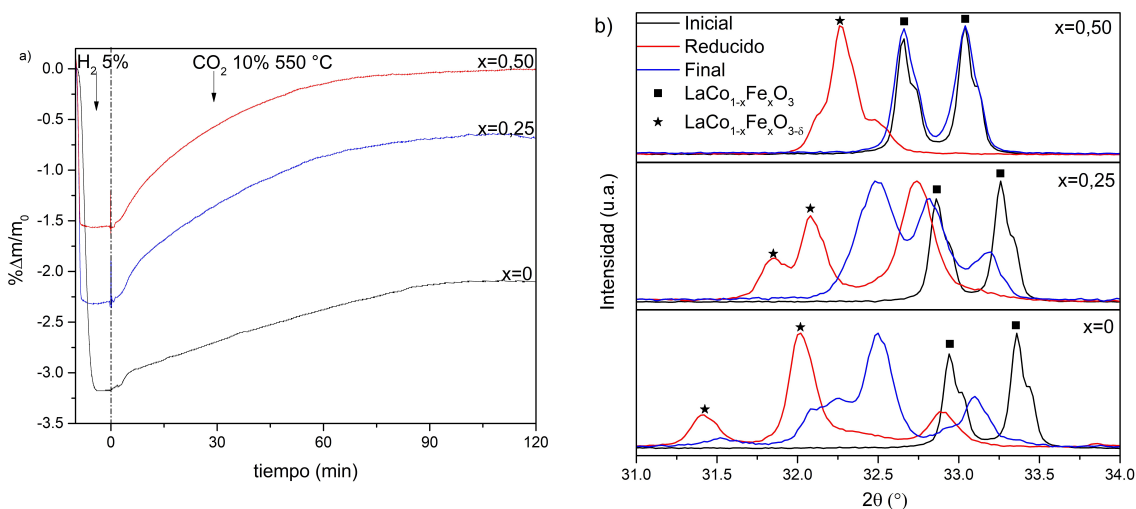


Figura 4.16: a) TG de cada perovskita LaCo_{1-x}Fe_xCoO₃, y b) DRX de fases iniciales, reducidas y finales obtenidas durante un ciclo RWGS a 550 °C

Con el objetivo de identificar la producción de H₂O(g) y CO(g) en las etapas de

reducción y oxidación, respectivamente, los gases generados durante el ciclo para $x=0,50$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$ se condujeron a una celda para análisis FTIR. Los gases pasaron por la celda durante 4 minutos después de la inyección de $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ (reducción) y, 8 y 10 minutos después de la inyección de $10\% \text{CO}_2(\text{g})$ - $90\% \text{Ar}(\text{g})$ (oxidación). La Figura 4.17a muestra los espectros FTIR (para su comparación también se muestra el del fondo). Para la etapa de reducción, se reveló la formación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (bandas IR 4000 - 3500 y 2000 - 1300 cm^{-1}) de acuerdo con la reacción 4.8, mientras que, durante la etapa de oxidación, se confirmó la formación de $\text{CO}(\text{g})$ (banda IR 2300 - 2000 cm^{-1}) según la reacción 4.13. La banda del reactivo $\text{CO}_2(\text{g})$ entre 2400 - 2280 cm^{-1} se eliminó para mejorar el espectro.

Con el fin de descartar la quimisorción de $\text{CO}_2(\text{g})$ según otros mecanismos [175], el producto sólido del ciclo de reducción-oxidación se mantuvo a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en argón y no se observó ningún cambio de masa. Si hubiera ocurrido la adsorción de $\text{CO}_2(\text{g})$, se esperaría una pérdida de masa en atmósfera inerte a $550\text{ }^\circ\text{C}$. Por esa razón, la adsorción de $\text{CO}_2(\text{g})$ no se tuvo en cuenta.

La pérdida de masa durante la reducción en atmósfera de hidrógeno ($\% \Delta m_r / m_0 = \% \Delta m / m_0$ correspondiente a la primera parte de la curva en la Figura 4.16a, en valores positivos) y la ganancia de masa durante la oxidación con dióxido de carbono ($\% \Delta m_{ox} / m_0$ correspondiente a la última parte de la curva en la Figura 4.16a) se utilizaron para calcular la cantidad de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ liberada, el $\text{CO}(\text{g})$ producido y el porcentaje de transformación de fase según las siguientes ecuaciones:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(10\% \Delta m_r)}{(m_0 M_O)} \quad (4.14)$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{(10\% \Delta m_{ox})}{(m_0 M_O)} \quad (4.15)$$

$$\%T = 100 \frac{\% \Delta m_{ox}}{\% \Delta m_r} \quad (4.16)$$

Donde $n_{\text{H}_2\text{O}}$ son los mmoles (10^{-3} moles) de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ liberados por gramo de perovskita en el primer paso (reducción) y n_{CO} son los mmoles de $\text{CO}(\text{g})$ producidos por gramo de perovskita en el segundo paso (oxidación) (M_O : peso atómico de O en gramos/mol, m_0 : masa inicial de perovskita en mg y el factor 10 es para obtener las unidades correspondientes). $\%T$ es el porcentaje de transformación de fase después del ciclo RWGS, siendo 100% cuando la transformación es completa.

La Figura 4.17b ilustra las cantidades de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ liberadas para cada perovskita obtenidas durante el primer ciclo RWGS. Se puede ver que LaCoO_3 ($x=0$) produce la mayor cantidad de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ en comparación con los otros materiales, y esta cantidad disminuye con x . Sin embargo, la mayor producción de CO se observó para $x=0,25$, se-

guido para $x=0,50$. Finalmente, las transformaciones de fase %T fueron: 25, 63 y 92 % durante 60 minutos de reacción de oxidación y 64, 72 y 100 % durante 120 minutos para $x= 0, 0,25$ y $0,50$, respectivamente. Esto se debe a que los compuestos ricos en Co requieren temperaturas superiores a 550 °C para ser completamente oxidadas por CO₂(g). No hay una diferencia significativa en la velocidad máxima de producción de CO(g) entre $x=0,25$ y $0,50$, que en ambos casos es 1,4 mmol/(g perovskita·min), calculada por la relación de CO(g) producido con el tiempo total de reacción de oxidación.

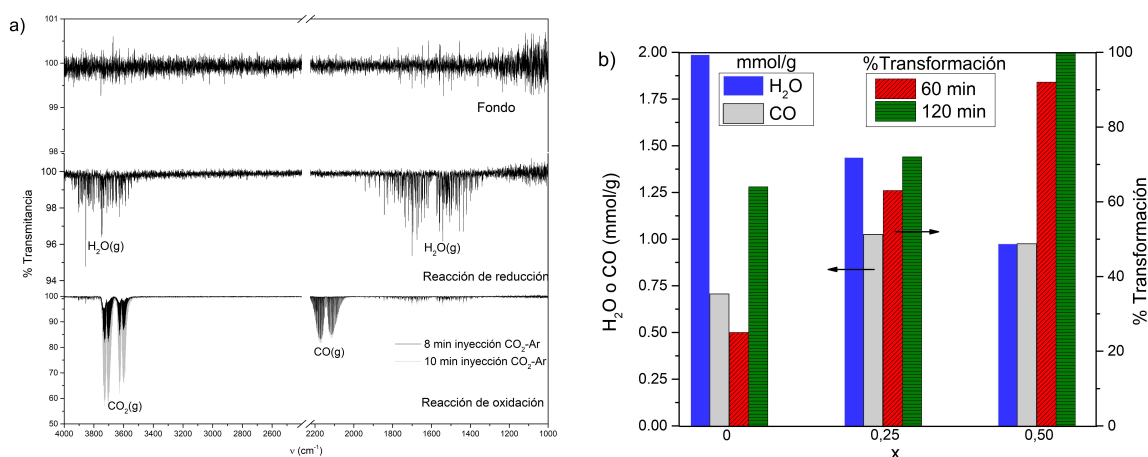


Figura 4.17: a) Espectro infrarrojo en el rango espectral de 4000-1000 cm⁻¹ obtenido durante la reducción y oxidación a 550 °C para LaCo_{0,5}Fe_{0,5}CoO₃, y b) cuantificaciones de H₂O(g) y CO(g) obtenidas durante un ciclo redox termodinámico a 550 °C calculadas con los cambios de masa de la TG durante la reducción con H₂(g) y la subsecuente oxidación con CO₂ para LaCo_{1-x}Fe_xCoO₃ ($x=0; 0,25$ y $0,50$)

4.6. Análisis de estados de oxidación

La Figura 4.18 muestra los niveles de core de Fe2p (a) y Co2p (b) de XPS para las muestras iniciales de LaCo_{0,50}Fe_{0,50}O₃, reducidas a 400 °C con 5 %H₂(g)-95 %Ar(g), y finales después de la oxidación completa con 10 %CO₂(g)-90 %Ar(g) a 600 °C. Los espectros de Fe2p presentan formas de línea similares, lo que sugiere que el estado de oxidación del Fe es el mismo para los tres compuestos. De hecho, la energía de enlace (*BE*) se mide a 711 eV para los espectros de Fe2p, y los satélites correspondientes se observan a una *BE* de 719,4 eV, en concordancia con los valores obtenidos de Fe₂O₃ [176, 177, 178]. Por lo tanto, los picos de Fe2p de todas las muestras analizadas son compatibles con la presencia únicamente de Fe³⁺.

La Figura 4.18b muestra los espectros correspondientes de los niveles de core de Co2p. Contrariamente al caso de los espectros de Fe2p, la forma de línea de la muestra reducida presenta cambios que se observan en muestras de CoO, lo que indica la

presencia de Co^{2+} . En particular, un satélite a $BE=786,5$ eV y un aumento del ancho del pico principal [179]. Así, durante la reducción (es decir, en presencia de un exceso de $\text{H}_2(\text{g})$ y baja presión de $\text{O}_2(\text{g})$), solo ocurre la reducción de Co y la formación de vacancias de oxígeno. Posteriormente, durante la oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$, la forma de línea del pico de Co2p recupera en gran medida la del compuesto inicial, lo que respalda la oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} .

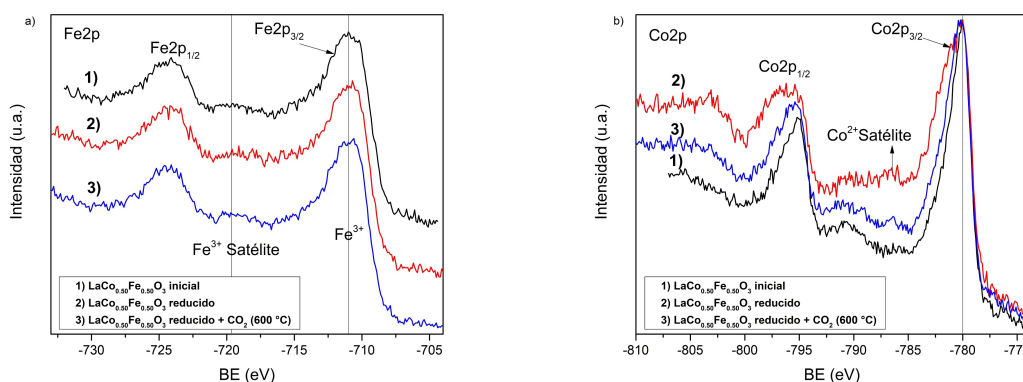


Figura 4.18: XPS de Fe2p (a) y Co2p (b) para $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ (1), reducido con $\text{H}_2(\text{g})$ (2) y post-oxidado con $\text{CO}_2(\text{g})$ (3)

4.7. Ciclos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ por RWGS sobre $\text{LaCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$

Se analizó el rendimiento de las perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoO}_3$ con $x=0,25$ y $0,50$ durante cinco ciclos consecutivos de RWGS. Estos compuestos fueron seleccionados porque mostraron la mejor combinación de estabilidad y actividad en las reacciones de reducción y oxidación estudiadas previamente. Los parámetros del ciclo RWGS utilizados fueron: 550 °C y 10 minutos para la etapa de reducción con $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h) y 60 minutos para la etapa de oxidación con $10\% \text{CO}_2(\text{g})$ - $90\% \text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h) (Figura 4.19a). Estos tiempos se eligieron teniendo en cuenta que el valor de %T para $x=0,25$ es superior al 90% durante el ciclo.

La Figura 4.19b muestra las cantidades de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ generada por cada compuesto durante los cinco ciclos RWGS. El primer ciclo es el más productivo, mientras que en los siguientes cuatro ciclos, la producción de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ disminuye. En los siguientes ciclos, la producción de $\text{CO}(\text{g})$ se mantiene estable con un rendimiento promedio de CO de $0,5$ y $0,75$ mmol/(g perovskita-cycle) para $x=0,25$ y $0,50$, respectivamente. Este resultado indica que la productividad de $\text{CO}(\text{g})$ (y también de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) en estas muestras se estabilizó después del primer ciclo. Estudios anteriores mostraron que la cantidad de vacancias de oxígeno que se forman en los óxidos de perovskita disminuía

ligeramente con cada ciclo, acercándose gradualmente a la cantidad de CO(g) generada [175]. La diferencia entre el primer ciclo y los demás podría explicarse por el oxígeno adsorbido en las superficies de las perovskitas, que podría reaccionar con H₂(g) para formar H₂O(g) durante la reducción en el primer ciclo. Finalmente, el análisis de DRX muestra que LaCo_{0,50}Fe_{0,50}O₃ mantiene su estructura inicial después de cinco ciclos RWGS, sin formación de fases secundarias.

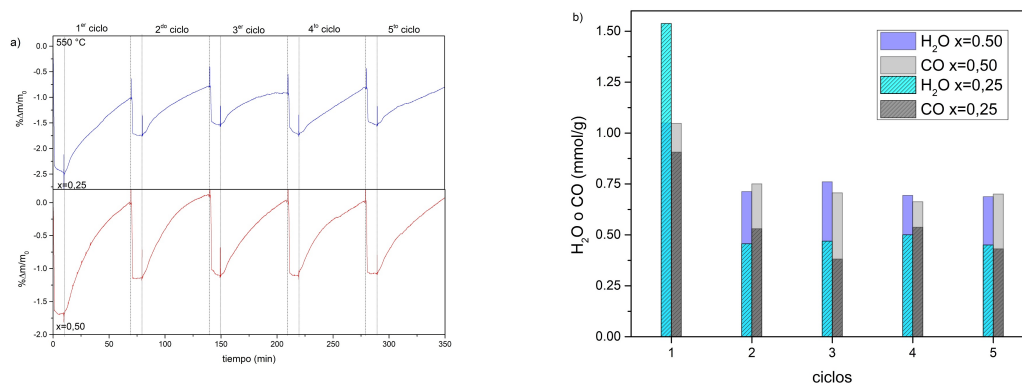


Figura 4.19: a) Perfil TG de LaCo_{1-x}Fe_xCoO₃ (x=0,25; 0,50) y b) cuantificaciones de H₂O(g) y CO(g) obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 550 °C

4.8. Conclusiones

En este estudio, se sintetizaron y ensayaron perovskitas en base de La con fórmula general LaCo_{1-x}Fe_xO₃ para reacciones de conversión de CO₂(g) a CO(g). Las muestras con x=0; 0,25 y 0,50 cristalizaron en una estructura romboédrica con simetría *R-3c*, mientras que para x= 0,75 y 1, correspondieron a estructuras ortorrómbicas con simetría *Pbnm*. Inicialmente, se examinaron las reacciones de las fases LaCo_{1-x}Fe_xO₃ bajo atmósferas reductoras de 5 %H₂(g)-95 %Ar(g) utilizando DRX-*in situ* y análisis termogravimétrico para encontrar una temperatura adecuada para la reducción parcial de los materiales estudiados. De acuerdo a estos estudios, se encontró que la generación de H₂O(g) a 425 °C disminuye con x, con dependencia lineal con pendiente negativa. La fase LaCoO₃ se descompone en La₂O₃ y Co metálico a 450 °C, mientras que esta temperatura es mayor para los otras perovskitas. Posteriormente, se examinaron las reacciones de las fases reducidas bajo atmósferas de 10 %CO₂(g)-90 %Ar(g). Basándose en la capacidad de producción de CO(g) a 550 °C, se encontró que la reacción de las fases reducidas con CO₂(g) depende de x, siendo la producción de CO(g) para LaCoO₃ < LaCo_{0,75}Fe_{0,25}O₃ < LaCo_{0,50}Fe_{0,50}O₃, y esta última mantuvo la integridad del material después de la conversión de CO₂(g). Finalmente, el LaCo_{0,50}Fe_{0,50}O₃ mostró un equilibrio competitivo óptimo para la mayor actividad en ciclos RWGS, y se demostró su estabilidad durante cinco ciclos de conversión.

Aunque el cobalto es el principal elemento involucrado en la reacción redox mediante la transición entre sus estados de oxidación +3 y +2, el lantano y el hierro desempeñan un papel fundamental en el ciclo RWGS. El lantano estabiliza la estructura tipo perovskita LaCoO_3 , evitando su carbonatación y favoreciendo la formación de CO(g) , mientras que el hierro previene que la estructura reducida se reorganice a una fase más estable y difícil de reoxidar, limitando la migración de vacancias de oxígeno. Un aspecto clave en este proceso es evitar la formación de óxidos iniciales y la segregación de cobalto metálico en la etapa de reducción, ya que su interacción con CO_2 conduciría a una carbonatación irreversible en los ciclos siguientes.

Capítulo 5

Estudio cinético de las reacciones de reducción y oxidación del ciclo RWGS para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sobre perovskita en base de La

Resumen. En este capítulo se realiza un estudio cinético sobre la reacción de reducción con $\text{H}_2(\text{g})$ y la subsiguiente reacción de oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ involucrada en un ciclo de RWGS sobre perovskitas en base de lantano. Se analizó la influencia de la temperatura de calcinación de la síntesis, la velocidad de flujo de gas, la masa inicial de la muestra, la temperatura y la presión parcial de gas reactivo para cada reacción. Los parámetros cinéticos de las reacciones de reducción para LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ se determinaron mediante reacciones isotérmicas entre 275 y 400 °C y una presión parcial de hidrógeno entre 1,67 y 5 %. Estas reacciones se describen bien mediante un modelo de volumen contráctil. Las energías de activación determinadas fueron de 90 ± 2 y 72 ± 4 kJ/mol, y para $\ln(A(\text{s}^{-1}))$ $10,4 \pm 0,4$ y $8,3 \pm 0,9$, para las reducciones de LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$, respectivamente. Se identificaron dos regímenes cinéticos para la reacción entre $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ reducido y $\text{CO}_2(\text{g})$ con formación de $\text{CO}(\text{g})$, dependiendo del temperatura de calcinación. Las superficies de los reactivos sólidos sirven como sitios potenciales para iniciar la reacción de conversión debido a sus niveles de energía más altos en comparación con los del volumen del material. Esto explica las velocidades de conversión más altas observadas en muestras sintetizadas a menor temperatura, donde se observó, mediante microscopía electrónica de barrido, un material formado por partículas con una estructura altamente porosa, con aglomerados pequeños y con una relación superficie-volumen mayor a los sintetizados a mayor temperatura. Se ana-

lizó la cinética de la segunda etapa y se determinó que la energía de activación es de 149 ± 9 kJ/mol.

5.1. Introducción

La cinética es un campo de estudio importante en la ingeniería química, que se ha utilizado extensamente para modelar reacciones sólido-gas, con el objetivo de obtener información sobre el mecanismo de reacción, determinar parámetros cinéticos (como la energía de activación, el factor pre-exponencial, los órdenes de reacción) e identificar el mecanismo de reacción. Esto puede resultar útil para modificar el curso de la reacción o predecir el comportamiento de reacciones similares, mientras que el cálculo de parámetros cinéticos puede permitir determinar las velocidades de reacción bajo diferentes condiciones experimentales [16, 180, 88]. Lo que resulta interesante estudiar cinéticamente las reacciones de reducción con H₂(g) y posterior oxidación con CO₂(g) involucradas en un ciclo RWGS.

El estudio cinético de la reducción con H₂(g) sobre perovskitas implica determinar la energía de activación y los mecanismos de generación y transporte de vacancias de oxígeno a través de la red cristalina. Generalmente, se han aplicado dos tipos principales de modelos cinéticos para describir esta reacción basándose en datos experimentales: el modelo de volumen contractil [181, 182, 183, 184, 185] y modelos de nucleación y crecimiento [186, 187, 188]. Se ha observado que el hidrógeno puede difundir dentro de los cristales de perovskita, tanto a nivel intrafase como interfásial. Este proceso facilita la transferencia de hidrógeno entre la fase activa y el soporte, mejorando la actividad catalítica en reacciones como la RWGS. En particular, estudios han demostrado que la interfaz entre la perovskita y el soporte es el sitio principal de conversión de CO₂(g), destacando la importancia de la interacción estructural en la optimización de la cinética de reacción [189, 190].

Por otro lado, la oxidación con CO₂(g) está determinada por la capacidad del material para reincorporar oxígeno y por la cinética de adsorción y disociación del CO₂(g) en la superficie. Cuando se analizan la interacción de CO₂ de óxidos tipos perovskitas, se estableció que la sorción está influenciada por la temperatura de sinterización, ya que esta determina la microestructura del material. A bajas temperaturas de sinterización, se obtiene una estructura porosa que favorece una sorción más rápida, mientras que a temperaturas más altas se forma una estructura densa que limita la reacción a la superficie del material, reduciendo la velocidad de sorción [191]. Estudios de espectroscopia infrarroja con reflectancia difusa proporcionaron una comprensión detallada del mecanismo de reacción en la superficie del material LaFeO₃ dopado con Ba. Tras la reducción del material, el CO₂(g) se adsorbe en la superficie reducida con vacancias de oxígeno y a aproximadamente 250 °C, se disocia en C-O y O, siendo el CO desorbido

finalmente a 500 °C. El oxígeno disociado contribuye a la recuperación de la estructura cristalina original del material perovskita [57]. Se han publicado resultados de modelado de conversión $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ en perovskitas previamente reducidas encontrándose una buena correlación con modelos de difusión [185, 192, 193].

En el capítulo anterior se analizaron perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con diferentes contenidos de Co y Fe para su uso en ciclos RWGS. El compuesto $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ posee la estequiometría óptima para el proceso RWGS debido a su alta actividad y estabilidad a largo plazo. En el presente capítulo se investigará más a fondo la cinética con énfasis en la determinación de parámetros cinéticos, energías de activación y posibles mecanismos de reacción, con el objetivo de aplicarlo a ciclos RWGS.

5.2. Materiales iniciales

Se obtuvieron precursores homogéneos de citrato de La-Co-Fe según el método previamente explicado, para concentraciones molares de Co y Fe iguales. Los residuos sólidos así obtenidos se calcinaron a temperaturas entre 650 y 1000 °C durante 1 hora en aire. Para mayor conveniencia, las muestras se nombraron como LaCo05Fe05-T , donde T es la temperatura de calcinación. Las muestras de LaCoO_3 se obtuvieron mediante el mismo método y se calcinaron a 1000 °C durante 1 hora.

5.3. Caracterización por DRX y MEB

Los DRX de las muestras iniciales LaCo05Fe05-T medidos a temperatura ambiente se muestran en la Figura 5.1. Los tamaños de cristalita de los óxidos calculados mediante parámetros fundamentales fueron de 36, 61, 87 y 282 nm para temperaturas de calcinación de 650, 800, 900 y 1000 °C, respectivamente. Todas las muestras presentan estructura romboédrica, sin detección de fases secundarias.

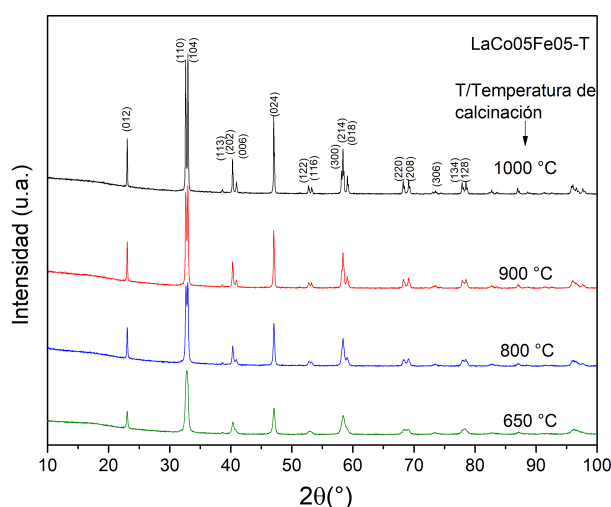


Figura 5.1: DRX de las muestras LaCo0.5Fe0.5-T, para T temperatura de calcinación entre 650 y 1000 °C

Las morfologías microscópicas de las muestras iniciales, mostradas en la Figura 5.2, presentan diferencias evidentes debido a las distintas temperaturas de calcinación. Se observa una evolución clara en la morfología y el grado de aglomeración de las partículas en función de la temperatura de tratamiento térmico. A 650 °C, las partículas muestran una estructura altamente porosa, con aglomerados pequeños (aproximadamente 90 nm) compuestos por partículas primarias finas, sin evidencia de sinterización significativa. Al aumentar la temperatura a 800 °C, los aglomerados crecen (100 a 300 nm) y comienzan a mostrar signos de coalescencia, con superficies más densas y una ligera pérdida de porosidad. Finalmente, a 900 °C se observa un crecimiento notable de los aglomerados (700 a 2500 nm), con una microestructura más compacta y evidencias claras de sinterización avanzada, lo que indica una disminución considerable de la porosidad y de la superficie específica. Esta evolución morfológica es coherente con un mayor grado de densificación del material y disminución de la relación superficie/volumen conforme se incrementa la temperatura de calcinación. Aunque en la presente tesis no se han realizado mediciones de distribución de partícula mediante técnicas de como difracción láser o granulometría por decantación, su caracterización por MEB fue útil para observar cambios morfológicos de los materiales obtenidos a distintas temperatura de calcinación. Esta característica fue observada por otros autores que utilizaron el mismo método de síntesis donde el tamaño promedio de partícula presentó un aumento con el incremento de la temperatura de calcinación, y el tamaño de las partículas se volvió más heterogéneo al aumentar dicha temperatura [194, 195].

Cuando las muestras de LaCo0.5Fe0.5-650 se reducen a 400 °C con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$, se puede observar un aumento considerable de los microporos conectados entre sí (Figura 5.3), con tamaños proporcionales al tamaño de grano. Sin embargo, la estructura de LaCoO₃ reducida a 400 °C difiere considerablemente a la del producto de reduc-

ción de $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-650$, en la cual los microporos están llenos de granos con una alta cantidad de defectos y una estructura diferente a la inicial. Esto se puede entender como la reorganización de las vacancias de oxígeno para la formación de una nueva estructura cristalina, $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, lo cual ha sido explicado en el capítulo anterior y por otros autores [168, 169]. Los microporos más grandes y los microporos más pequeños circundantes se llenan después de la oxidación del producto reducido $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-650$ con $\text{CO}_2(\text{g})$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$, observando una morfología final similar a la de las muestras iniciales.

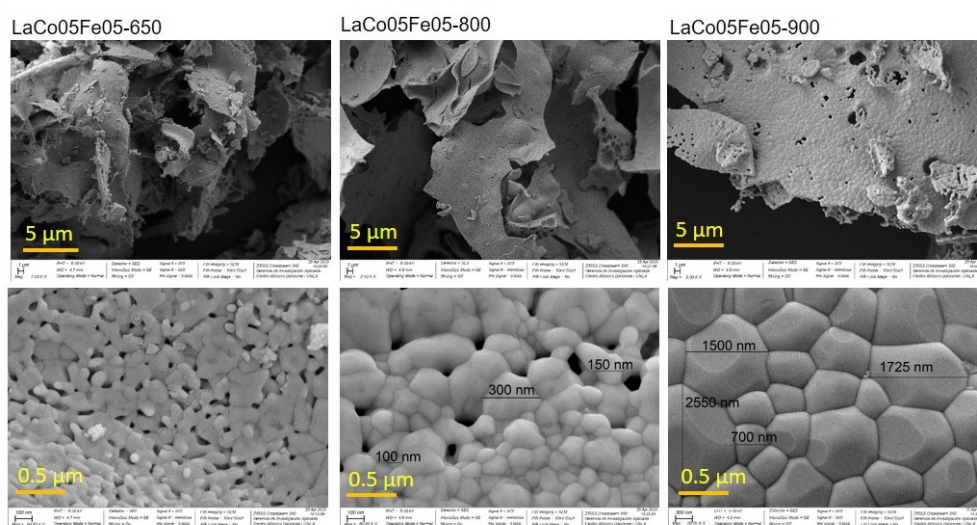


Figura 5.2: Imágenes MEB de $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-650$, $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-800$, $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-900$ iniciales

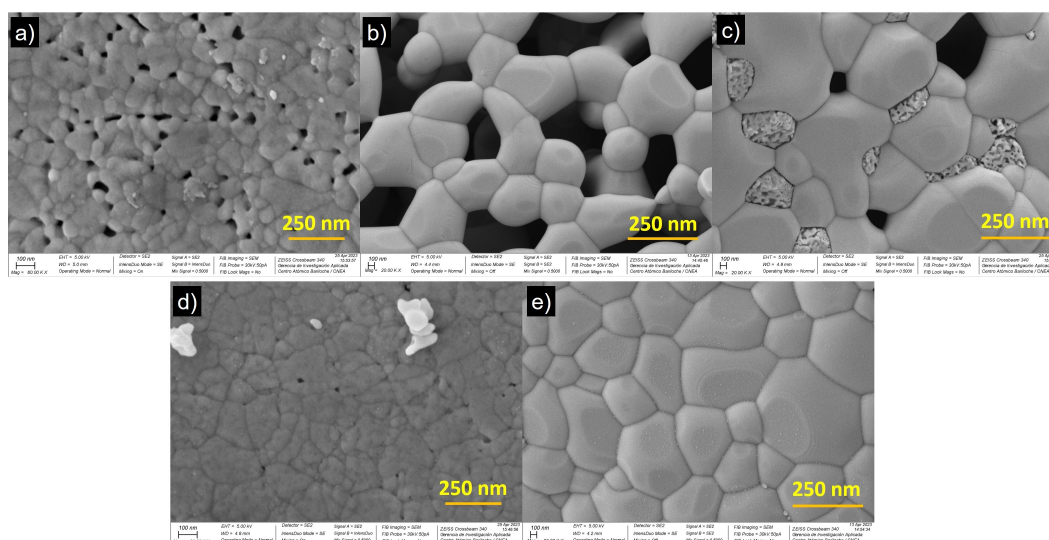


Figura 5.3: Imágenes MEB de $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-650$ (a), $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-1000$ (b), LaCoO_3 (c) reducidos con H_2 y $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-650$ (d) y $\text{LaCo}_0.5\text{Fe}_0.5-1000$ (e) después de un ciclo de conversión $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ vía RWGS

5.4. Reducción de LaCoO₃ y LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ en atmósfera de H₂(g)/Ar(g)

Para determinar los parámetros cinéticos intrínsecos de una reacción química, es esencial que la velocidad del proceso general esté gobernada por la velocidad de la propia reacción química. Esto ocurre cuando la velocidad de la reacción química es significativamente menor que la de los procesos de transferencia de masa, como la difusión gaseosa, la adsorción y la desorción.

Debido a que la velocidad de la reacción química experimenta un aumento exponencial con la temperatura, mientras que los procesos de transferencia de masa muestran solo una débil dependencia con la temperatura, las condiciones favorecen el control puramente químico de la velocidad de reacción a bajas temperaturas. Esto es cierto bajo circunstancias apropiadas de flujo de gas y masa de muestra, permitiendo lograr un control exclusivamente químico sobre la velocidad de reacción. Por lo tanto, en nuestra búsqueda de obtener parámetros cinéticos y entender el mecanismo de reacción, las reacciones de reducción se llevaron a cabo dentro del rango de temperatura entre 275 a 400 °C.

Como se demostró en el anterior capítulo, la reacción de reducción de LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ inicia alrededor de 280 °C. Más allá de 400 °C, en nuestras condiciones experimentales, el control sobre la velocidad de reacción evoluciona a un régimen mixto donde tanto la reacción química como los procesos de transferencia de masa influyen en la velocidad, eventualmente llevando a un régimen controlado por la transferencia de masa. Además, temperaturas superiores a 400 °C resultan en reacciones extremadamente rápidas (menos de 100 segundos), introduciendo altos valores de error atribuidos a la dispersión experimental. Por lo tanto, es crucial considerar cuidadosamente la temperatura para asegurar una adquisición de datos precisa y significativa.

Finalmente, considerando la naturaleza endotérmica de la reacción de reducción por razones económicas, es ventajoso explorar las temperaturas más bajas a las que ocurre esta reacción. Una estrategia de diseño cuidadosa podría aprovechar la naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación, utilizando el calor liberado durante este proceso para elevar la temperatura del reactor durante la etapa de reducción. Sin embargo, es importante notar que las mediciones calorimétricas y las consideraciones térmicas detalladas quedan fuera del alcance de la presente tesis. Aunque estos aspectos tienen potencial para una exploración futura, el estudio actual se centra en dilucidar los parámetros cinéticos y los mecanismos de reacción, dejando la implementación de tales consideraciones de diseño para investigaciones futuras.

Inicialmente, las reacciones en atmósferas de H₂(g)/Ar(g) sobre LaCoO₃ y LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ se llevaron a cabo mediante TG. La Figura 5.4 ilustran el efecto de la velocidad de

flujo en la reducción a $400\text{ }^\circ\text{C}$, entre flujos de 4 a 18 l/h con 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$. Se presentan dos curvas de 4 l/h para mostrar la reproducibilidad del sistema. Se puede concluir que una velocidad de flujo de 15 l/h no influye en la cinética de la reacción a esta temperatura para ninguno de los compuestos.

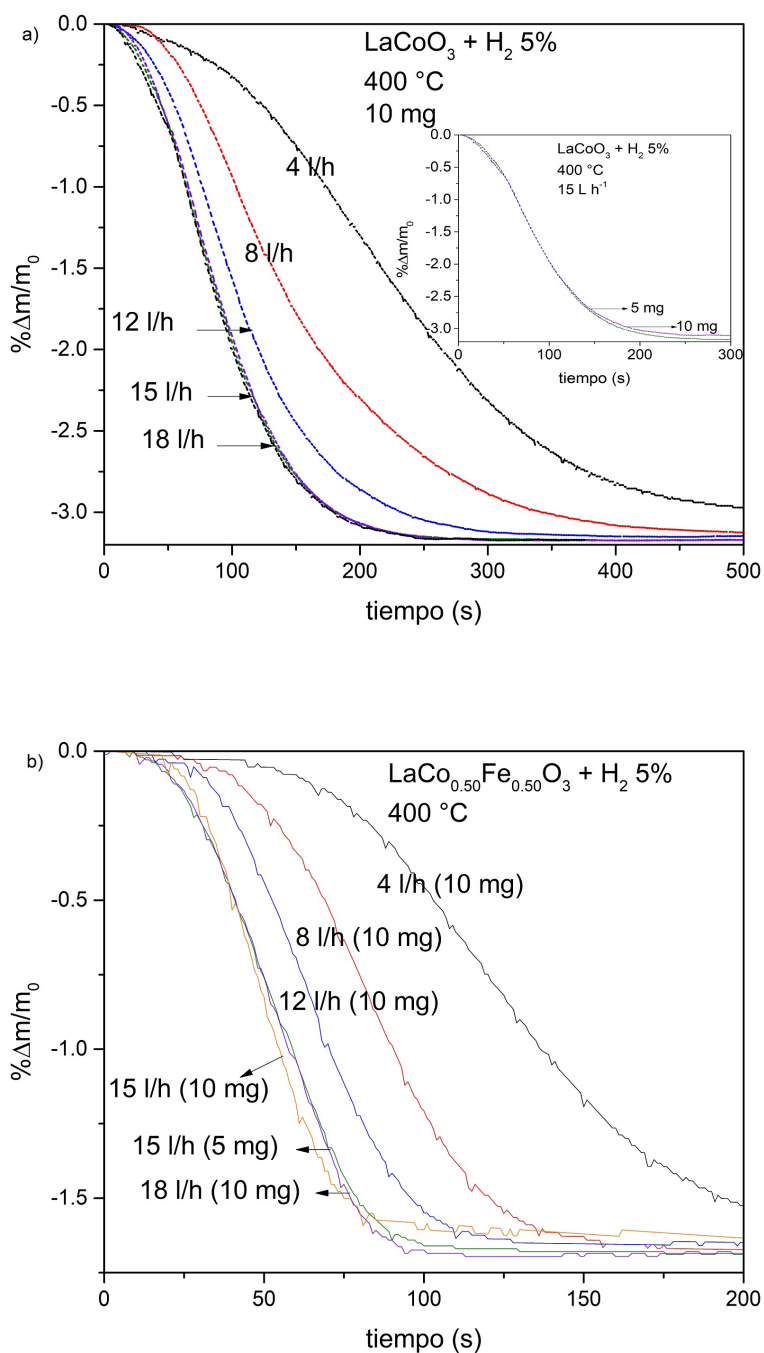


Figura 5.4: Influencia del flujo de gas reactivo y de la masa inicial (recuadro) en la reducción de LaCoO_3 (a) y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ (b) con 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$

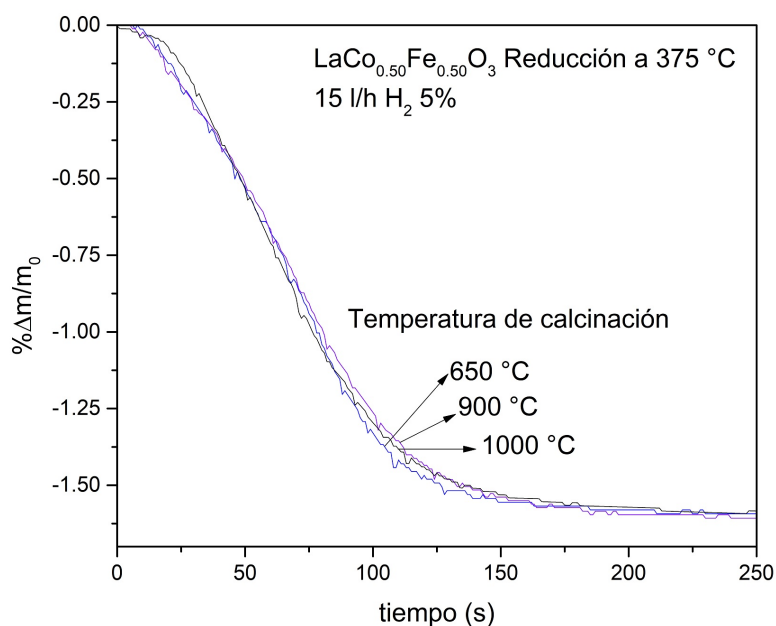


Figura 5.5: Efecto de la temperatura de calcinación utilizada en la síntesis en la reducción de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ con 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (15 l/h), utilizando una masa inicial de 10 mg

El efecto de la masa inicial de la muestra en la velocidad de reacción de reducción en LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ se analizó a 400 °C. Las curvas TG se muestran en el recuadro de la Figura 5.4. Se puede observar que la velocidad de reacción no depende de la masa inicial a esta temperatura, y por lo tanto, se puede usar una masa inicial de 10 mg en los análisis cinéticos. También se analizaron las curvas TG para la reacción de reducción a 375 °C considerando muestras iniciales de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ calcinadas a 650, 900 y 1000 °C. La Figura 5.5 muestra este efecto para la reacción de reducción a 375 °C, siendo la cinética independiente de la temperatura de calcinación utilizada en la síntesis.

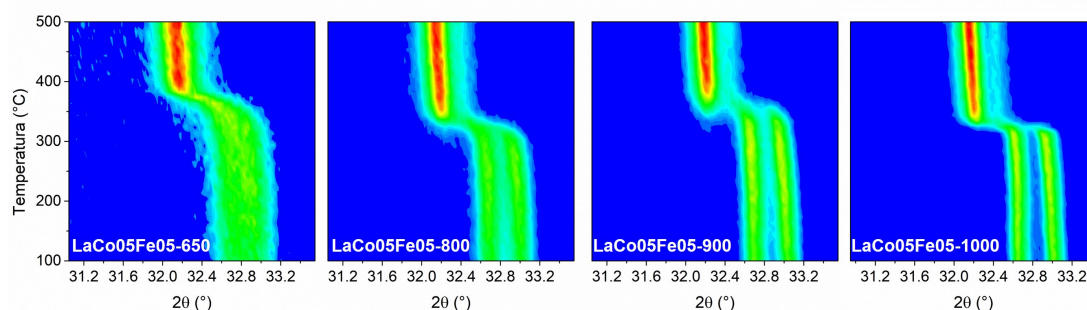


Figura 5.6: Gráfico de contorno 2D de DRX-*in situ* y analizada en función de la temperatura (rango de 100 a 500 °C) para las fases de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h)

Para estudiar la evolución cristalina durante el proceso de reducción, se recopilaban datos DRX-*in situ* entre 31° y 33,5° de 2θ , con el objetivo de seguir la evolución de

los picos correspondientes a las reflexiones (110) y (104). La Figura 5.6 muestra el gráfico de contorno 2D para $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h), entre 100 y 500 °C y una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Este estudio concuerda con observaciones previas, y no se observa una diferencia significativa en los cambios de fases cristalinas durante la reacción de reducción para diferentes tamaños de partícula.

Los parámetros cinéticos de las reacciones de reducción en LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ se determinaron mediante TG isotérmica entre 275 y 400 °C, con una presión parcial de hidrógeno de 0,05 (5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$), una masa inicial de muestra de 10 mg y un flujo de 15 l/h. La Figura 5.7 muestra las curvas de cambio fraccional de masa en función del tiempo para LaCoO_3 y la Figura 5.8 corresponden a las TG para $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$.

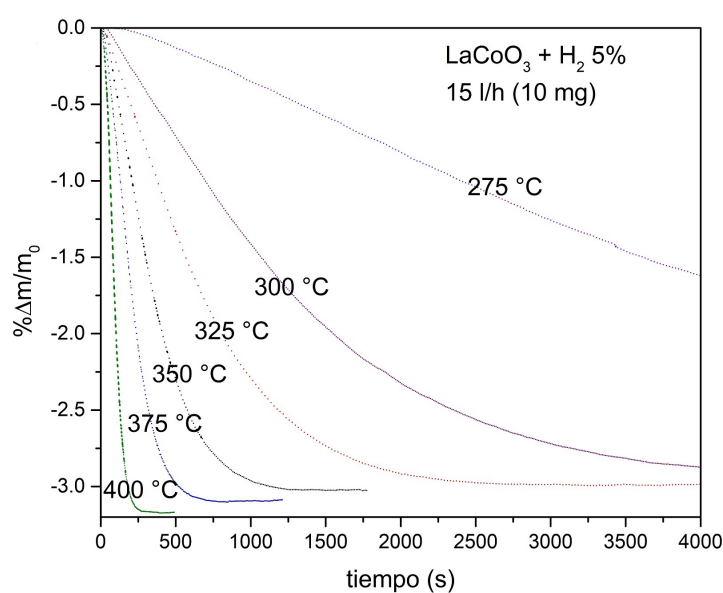


Figura 5.7: Influencia de la temperatura en la reducción de LaCoO_3 con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (15 l/h) para muestras calcinadas a 1000 °C

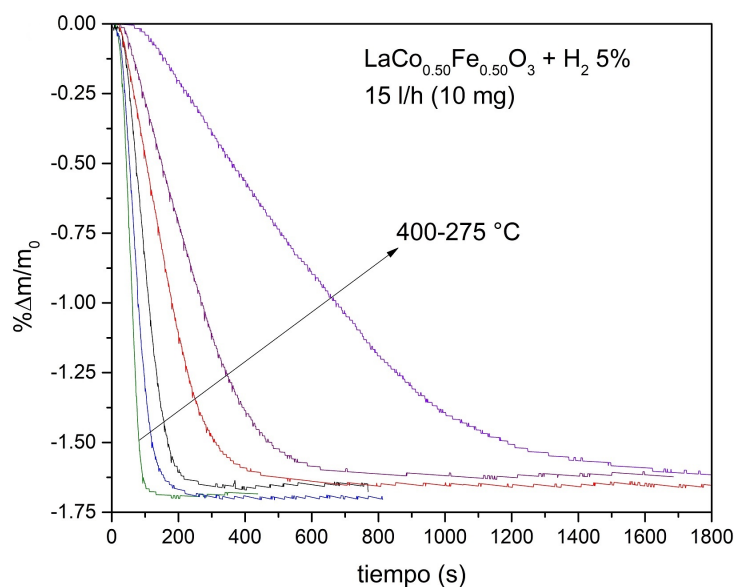


Figura 5.8: Influencia de la temperatura en la reducción de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ con 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (15 l/h) para muestras calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Inicialmente, las energías de activación aparentes se calcularon mediante el método sin modelo en el rango de temperatura de $275\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo a la ecuación 2.29.

La Figura 5.9a muestra los ajustes lineales de $\ln t$ en función de $1/T$ para pérdidas de masa de 2,5 y 2% (todas con la misma pérdida de masa para considerar el mismo grado de conversión) para la reducción de LaCoO_3 , determinándose una energía de activación aparente de 94 ± 5 y 93 ± 4 kJ/mol para estos cambios de masa. De igual manera se determinó una energía de activación aparente de 67 ± 4 kJ/mol para la reducción de $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (Figura 5.9b). Como primera observación, estos valores de energía de activación determinados son similares a los reportados previamente para la reducción de óxido de cobalto con hidrógeno: $94,43$ kJ/mol para Co_3O_4 a CoO y $82,97$ kJ/mol para CoO a Co [172].

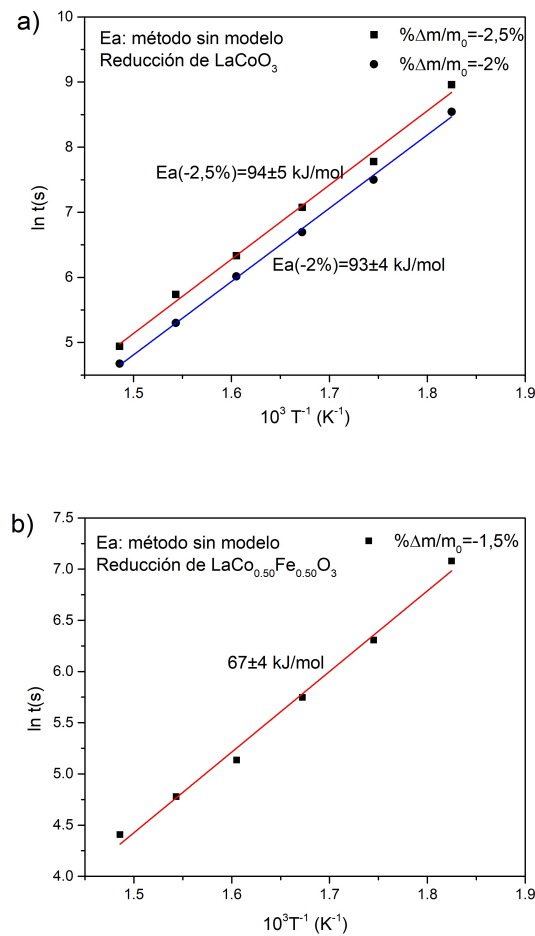


Figura 5.9: Gráfico de $\ln t$ en función de $1/T$ de la reducción de a) LaCoO_3 y b) $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ para el cálculo de la energía de activación aparente por el método sin modelo

Además del método sin considerar el modelo de reacción, las energías de activación aparentes se determinaron mediante el ajuste de los datos experimentales considerando los modelos de reacción sólido-gas de acuerdo a la ecuación 2.30. Las constantes de velocidad global $k(T)$ a las distintas temperaturas se determinaron con ajuste lineal por cuadrados mínimos de los valores calculados de $g(\alpha)$ en función del tiempo para $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$ (calculado de acuerdo a la ecuación 2.24) con modelos de la Tabla 2.3. Como un ejemplo, se muestran en la Figura 5.10a) los ajustes de los modelos $g(\alpha)$ para la reducción de LaCoO_3 a 275°C y en la Figura 5.10b) los ajustes del modelo de volumen contráctil (G2) entre 275 y 375°C .

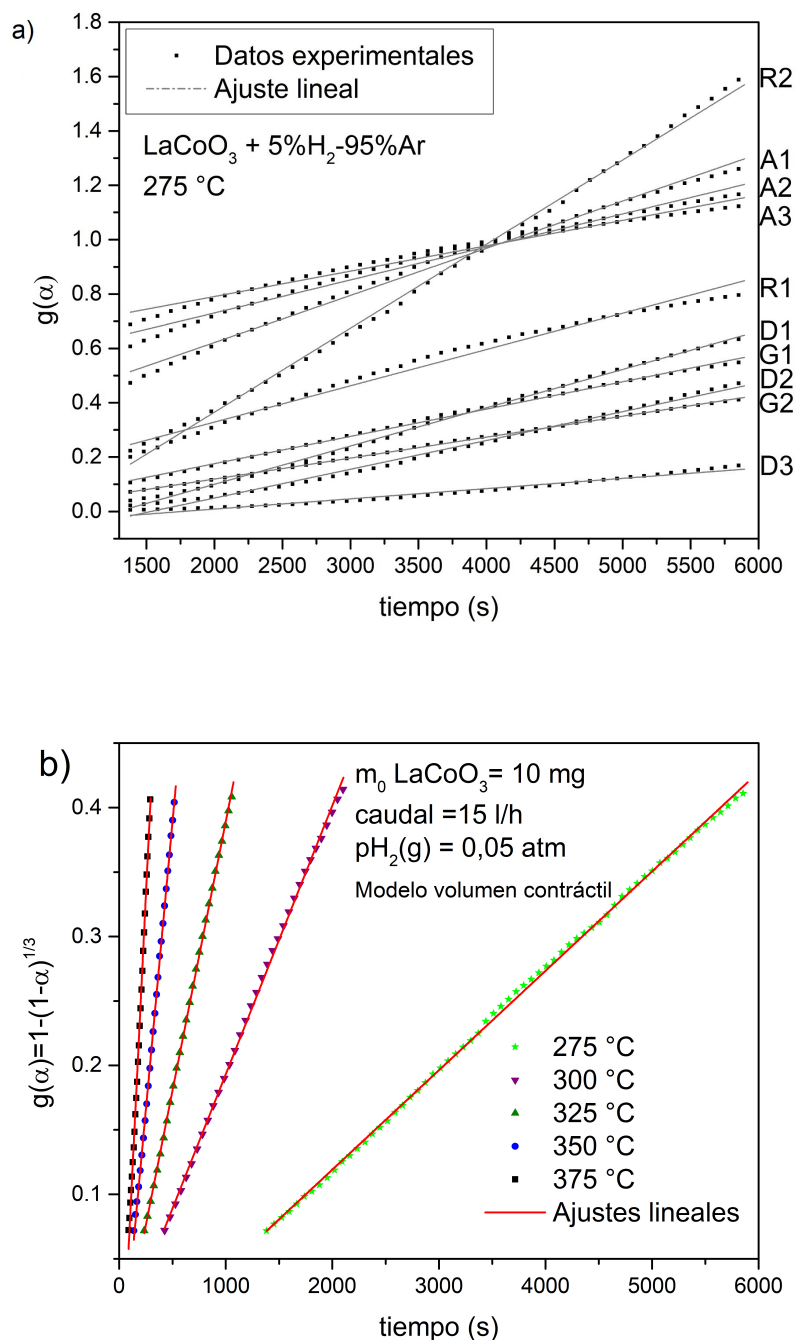


Figura 5.10: a) Ajustes de los modelos de $g(\alpha)$ a 275°C y b) ajustes del modelo de volumen contráctil (G2) entre 275 y 375°C para la reducción de LaCoO_3 con datos de TG

La Tabla 5.1 muestra los valores de las energías de activación aparentes calculadas utilizando diferentes funciones de mecanismos cinéticos $g(\alpha)$. Se muestran en la Figura 5.11 los ajustes de $\ln k(T)$ en función de $1/T$ (gráficos de Arrhenius) para la determinación de las energías de activación aparentes y los factores preexponenciales en la reducción de LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ utilizando el modelo de volumen contráctil para el cálculo de las constantes de velocidad $k(T)$. Se puede ver que no hay

una diferencia significativa en las energías de activación calculadas con los diferentes modelos. Sin embargo, el ajuste entre los modelos y los datos experimentales varía considerablemente. Considerando la influencia del valor de ajuste R^2 en la fiabilidad de los resultados del ajuste, las reacciones de reducción se describen bien mediante un modelo de volumen contráctil (G2). Por lo tanto, se determinaron valores de energías de activación de 90 ± 2 y 72 ± 4 kJ/mol y para $\ln(A)$ de $10,4 \pm 0,4$ y $8,3 \pm 0,9$ para la reducción de LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$, respectivamente. Este modelo concuerda con el modelo propuesto en un estudio similar de reducción con $\text{H}_2(\text{g})$ utilizando un material de óxido de hierro modificado (80 % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) como material inicial [184]. Las energías de activación determinadas a partir del modelo cinético se encuentran dentro del margen de error de los valores obtenidos por el método sin considerar modelo, lo que indica una concordancia aceptable entre ambos.

Con la energía de activación obtenida (72 kJ/mol para $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_{3-\delta}$) y considerando que el valor de δ es 0,24 para $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$, se puede calcular una energía estimada de formación de vacancias de oxígeno de 3,1 eV por vacancia de oxígeno (calculado según ¹). Este valor se alinea estrechamente con el valor reportado por Maiti et al. para la formación de vacancias de oxígeno en $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$, estos autores consideraron que el paso con mayor demanda energética es la disociación del enlace metal-oxígeno. Ellos obtuvieron un valor de 3,5 eV utilizando cálculos basados en DFT [59].

El modelo de geometría contráctil supone que la reacción ocurre en la interfaz entre el sólido reactivo y el gas reductor, generando un frente de reacción que avanza progresivamente hacia el interior del material. Este modelo es aplicable cuando:

- La reacción se inicia en la superficie externa del sólido y progresa hacia su interior.
- Existe un frente de reacción bien definido, separando el sólido no reducido del material transformado.
- El producto de la reacción no presenta una porosidad significativa que pueda afectar la difusión de los gases reactivos.
- La difusión interna del gas reductor en el sólido es rápida en comparación con la velocidad de reacción.

¹Considerando la formación de 0,24 moles de vacancias de oxígeno, multiplicando por el número de Avogadro se obtiene el número de vacancias totales. Si se considera una energía total de formación de vacancias igual a la energía de activación, se obtiene una energía de formación por vacancia de oxígeno de:

$$E(\text{eV})/\text{vacancia Oxígeno} = \frac{6,24 \times 10^{21} \text{ eV/kJ} \cdot 72 \text{ kJ}}{6,02 \times 10^{23} / \text{mol} \cdot 0,24 \text{ mol}} = 3,1 \text{ eV/vacancia Oxígeno} \quad (5.1)$$

Dado que la difusión del gas reductor dentro del sólido es significativamente más rápida que la reacción química, la velocidad de reacción no está limitada por efectos difusivos. Esto implica que el tamaño de partícula no influye de manera determinante en la cinética del proceso, ya que el transporte del gas reactivo hacia el sitio activo no representa una barrera significativa. En sistemas donde la reacción estuviera limitada por difusión interna, se esperaría que partículas con menor tamaño de partícula reaccionen más rápido. Sin embargo, al estar gobernada por un mecanismo interfacial, la velocidad de reducción de LaCoO₃ y LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ depende principalmente de la temperatura y la naturaleza del material, sin una fuerte dependencia de la temperatura de calcinación. Este modelo está de acuerdo con lo observado en la independencia de la velocidad de reacción con la temperatura de calcinación (Figura 5.5).

Es importante considerar que el modelo de geometría contráctil asume una forma idealizada de las partículas, generalmente esféricas o cúbicas (área contractil G1 - Tabla 2.3) y cilíndricas (volumen contráctil G2 - Tabla 2.3) , para describir matemáticamente la cinética de reacción. Sin embargo, en la realidad, los materiales pueden presentar morfologías irregulares y distribuciones de tamaño heterogéneas, lo que podría generar desviaciones del comportamiento ideal.

Tabla 5.1: Energías de activación de la reducción de LaCoO₃ y LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ con H₂(g), calculadas mediante el método de determinación de la función del mecanismo $g(\alpha)$

Modelo	Ea (kJ/mol) de la reducción de LaCoO ₃	Ea (kJ/mol) de la reducción de LaCo _{0.50} Fe _{0.50} O ₃
A1	90,6	71,6
A2	90,7	71,6
A3	90,7	72,0
D1	90,1	71,5
D2	89,8	71,5
D3	89,4	71,8
R1	90,9	71,6
R2	90,1	71,6
R3	89,2	72,0
G1	90,5	71,6
G2	90,3	71,6

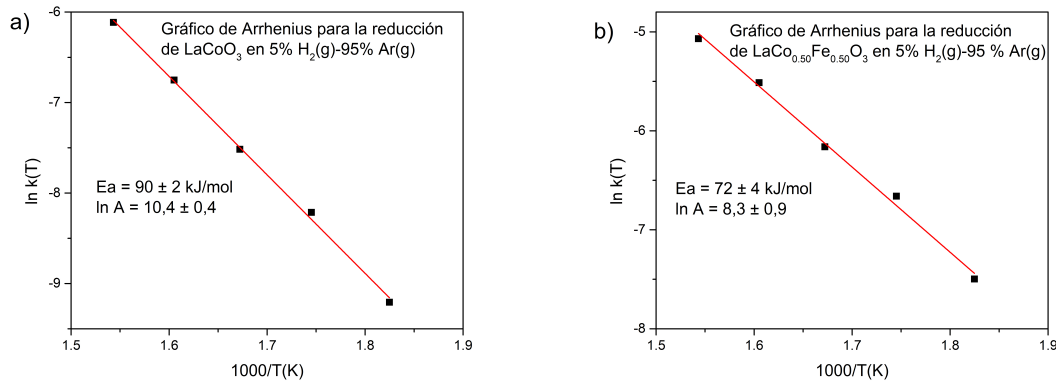
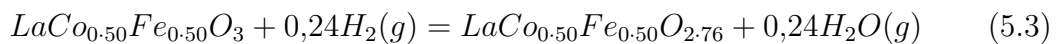
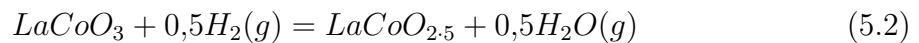


Figura 5.11: Ajustes de $\ln k(T)$ en función de $1/T$ para la determinación de las energías de activación aparentes y los factores preexponenciales en la reducción en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ (caudal 15 l/h) de a) LaCoO_3 y b) $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ utilizando el modelo de volumen contráctil para el cálculo de las constantes de velocidad $k(T)$

Los resultados de la influencia de la presión parcial de hidrógeno en la velocidad de las reacciones de reducción se muestran en las Figura 5.12 a y b, para LaCoO_3 y $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$, respectivamente, utilizando una masa inicial de 10 mg y un flujo de 15 l/h. A 400 °C se encontró que el orden de reacción con respecto a las presiones parciales de $\text{H}_2(\text{g})$ es 1 para la reducción de LaCoO_3 y 0,50 para la reducción de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ (considerando el promedio).

Lo que podemos observar que son proporcionales a los sitios Co en las perovskitas, lo que está en concordancia que solo éstos cationes son los que están involucrados en la reducción, lo que respalda la discusión realizada y los resultados encontrados en XPS. Como en $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ hay la mitad de Co que en LaCoO_3 , la dependencia con H_2 se reduce de 1 a 1/2.

Si se consideran las siguientes reacciones para las reducciones (de acuerdo a los δ calculados anteriormente):



Se determinaron las siguientes ecuaciones de velocidad global:

$$\frac{d\alpha}{dt} \text{LaCoO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = 3,3 \times 10^4 \text{s}^{-1} \exp\left(\frac{-90 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) P_{\text{H}_2(\text{g})}^3 (1 - \alpha)^{2/3} \quad (5.4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} \text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = 4,0 \times 10^3 \text{s}^{-1} \exp\left(\frac{-72 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) P_{\text{H}_2(\text{g})}^{1/2} 3 (1 - \alpha)^{2/3} \quad (5.5)$$

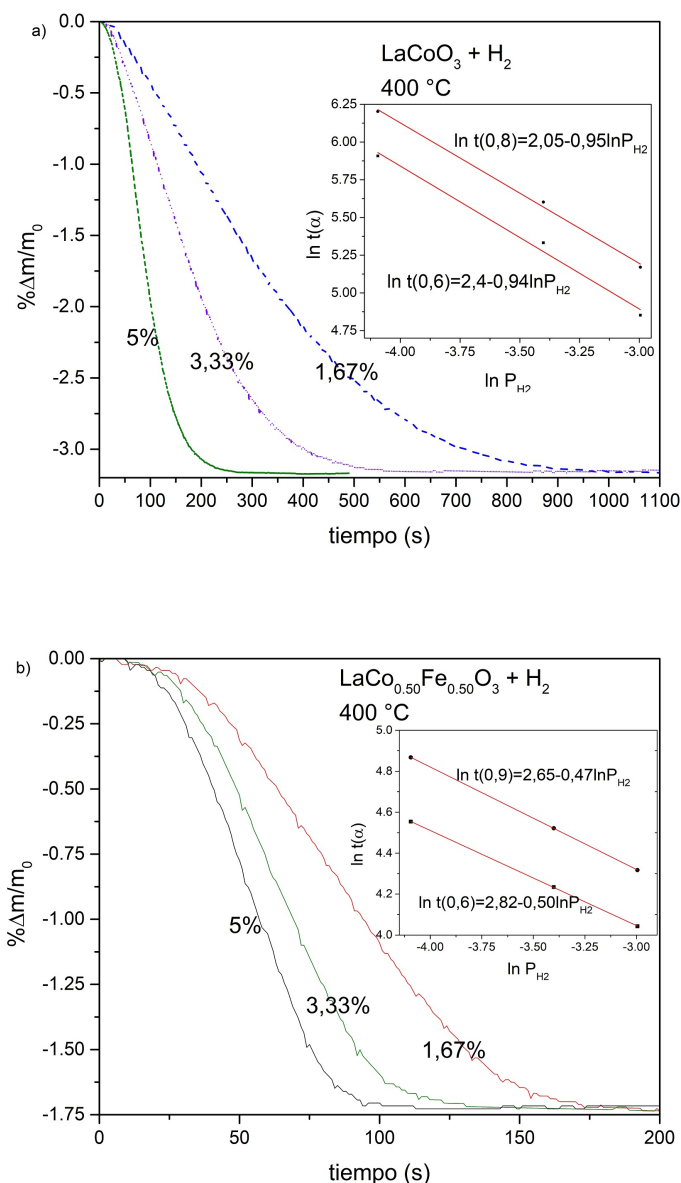


Figura 5.12: Influencia de la presión parcial de $\text{H}_2(\text{g})$ en la reducción de a) LaCoO_3 y b) $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$. Recuadro: ajuste de la función dependiente de la presión parcial para el cálculo del orden de reacción con respecto a la presión parcial de $\text{H}_2(\text{g})$

5.5. Oxidación de $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ reducido en atmósfera de $\text{CO}_2(\text{g})/\text{Ar}(\text{g})$

Para determinar la cinética de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sobre $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ previamente reducido, se realizaron reacciones bajo atmósferas de 10 % $\text{CO}_2(\text{g})$ -90 % $\text{Ar}(\text{g})$ mediante TG. Se analizó el efecto de la temperatura de calcinación utilizada en la síntesis en la reacción de oxidación a 600 °C con $\text{CO}_2(\text{g})$, considerando muestras iniciales de $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ calcinadas a 650, 800, 900 y 1000 °C y previamente reducidas a

425 °C durante 5 minutos con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$. Las curvas TG se muestran en la Figura 5.13. Como una primera aproximación, se puede calcular una velocidad de conversión a partir de las curvas TG. Las cantidades de $\text{CO}(\text{g})$ formado por gramo de perovskita se calcularon como se describe en el capítulo anterior (4.15) y la velocidad se calculó dividiendo estas cantidades por el tiempo que dura la reacción con $\text{CO}_2(\text{g})$. Estos valores se muestran en la Tabla 5.2, siendo el máximo para $\text{LaCo}05\text{Fe}05$ -650 y el mínimo para $\text{LaCo}05\text{Fe}05$ -1000.

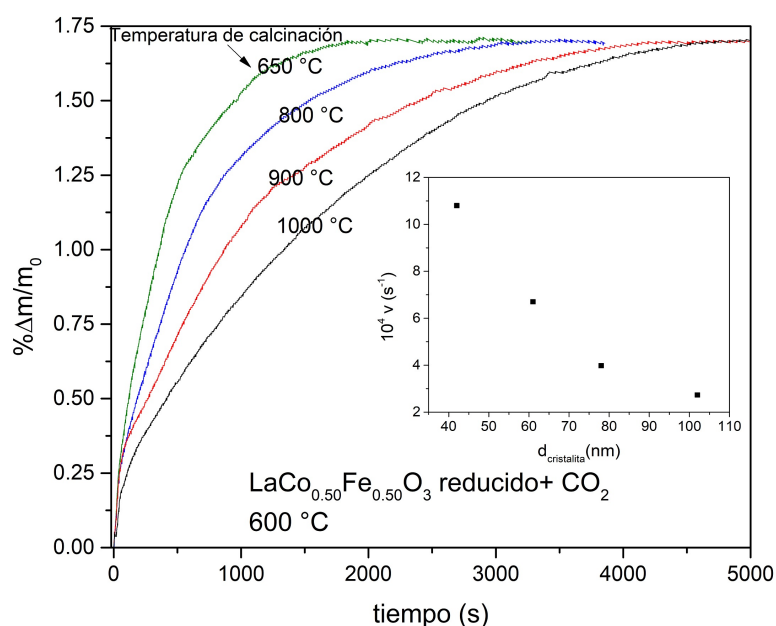


Figura 5.13: Influencia de la temperatura de calcinación utilizadas en la síntesis de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ sobre la oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ previamente reducidas a 425 °C durante 5 min. Recuadro: velocidades de conversión con formación de $\text{CO}(\text{g})$ para distintos tamaños de cristalitas, obtenidos con distintas temperaturas de calcinación durante la síntesis

Tabla 5.2: Velocidad de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ reducido calculada a partir de las curvas TG durante un ciclo RWGS a 600 °C

Muestra	10^4 vel. conversion (s^{-1})	10^3 mmoles $\text{CO}(\text{g})/(\text{g perovskita}\cdot\text{s})$
LaCo05Fe05-650	10,8	1,45
LaCo05Fe05-800	6,7	0,89
LaCo05Fe05-900	4,0	0,53
LaCo05Fe05-1000	2,7	0,38

A diferencia de la reacción de reducción, la subsiguiente reacción de oxidación en el ciclo RWGS está altamente influenciada por el tamaño de partícula, donde se observa una mayor velocidad de conversión para tamaños más pequeños. Para entender este

Estudio cinético de las reacciones de reducción y oxidación del ciclo RWGS para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sobre perovskita en base de La 120

efecto, se realizaron mediciones de DRX-*in situ*. La Figura 5.14 muestra el gráfico de contorno 2D de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_{3-\delta}$ (previamente reducido) en 10% $\text{CO}_2(\text{g})$ -90% $\text{Ar}(\text{g})$ (4 l/h), entre 100 y 500 °C y una rampa de calentamiento de 2 °C/min entre 31 y 33,5° de 2θ . Solo por comparación de la evolución de la reflexión analizada, se observan que los corrimientos a 2θ mayores, ocurren a temperaturas superiores para muestras que fueron calcinadas a mayor temperatura.

En las TG de la Figura 5.13, se pueden observar claramente dos etapas en la reacción de oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$, siendo la primera más rápida y más importante para tamaños de partícula más pequeños. En el esquema de una reacción sólido-gas, que incluye la oxidación que se está desarrollando en esta sección, las superficies de los reactantes sólidos son sitios potenciales para la iniciación de la reacción debido a su mayor reactividad en comparación con el volumen, y la fácil liberación de productos gaseosos, en este caso $\text{CO}(\text{g})$. La relación superficie/volumen aumenta para tamaños de partícula más pequeños, lo que explica por qué la primera etapa puede alcanzar valores de conversión más altos para muestras calcinadas a menor temperatura, aumentando considerablemente la velocidad de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$, y por lo tanto teniendo un mejor desempeño para su uso en ciclos RWGS.

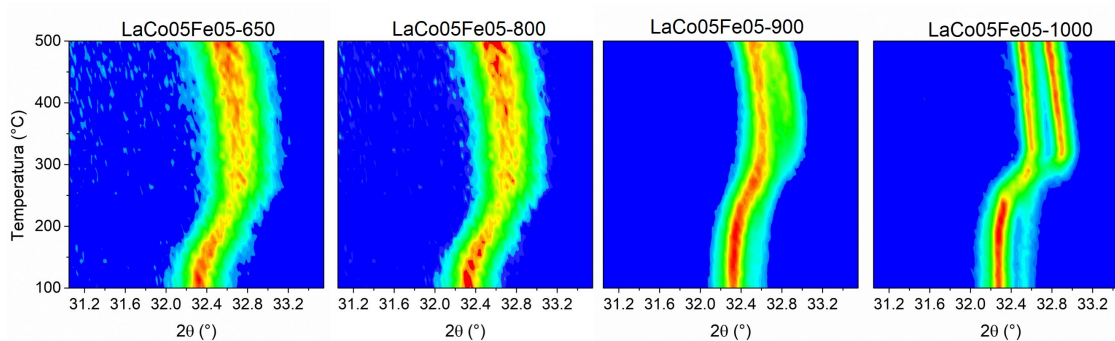


Figura 5.14: Gráfico de contorno 2D de DRX-*in situ* y analizada en función de la temperatura (rango de 100 a 500 °C) para las fases de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ en 10% $\text{CO}_2(\text{g})$ -90% $\text{Ar}(\text{g})$ previamente reducidas a 425 °C

Durante la etapa inicial, el $\text{CO}_2(\text{g})$ reacciona rápidamente en de la superficie y permea en los vacíos estructurales formados durante la etapa de reducción. Una vez que estos sitios, accesibles al $\text{CO}_2(\text{g})$ a través de la difusión gaseosa, están agotados, se lleva a cabo la segunda etapa de la reacción.

En la segunda etapa, los átomos de oxígeno deben migrar hacia el sólido para crear nuevas vacancias en la superficie, y hacerse disponibles para reaccionar con $\text{CO}_2(\text{g})$. La dependencia observada de la velocidad de reacción con el tamaño de partícula se alinea con la hipótesis de que esta etapa de la reacción está controlada por la migración de oxígeno desde la superficie hacia el volumen. Este proceso involucra transporte en el volumen y en los límites de grano.

La conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ en la superficie de una perovskita reducida puede describirse mediante la notación de Kröger–Vink. Inicialmente, el $\text{CO}_2(\text{g})$ se adsorbe en la superficie de la perovskita:



donde S^* es la superficie del óxido y CO_2^* representa el CO_2 adsorbido en la superficie. El CO_2 adsorbido se activa en la superficie reducida, disociándose en monóxido de carbono y oxígeno, el cual se incorpora en la red del material:



O_O^x es el oxígeno incorporado en un sitio regular de la perovskita.

Finalmente el CO generado en la superficie se libera en fase gaseosa a temperaturas más altas (aproximadamente a 500 °C):



La Figura 5.15a muestra las curvas de cambio fraccional de masa en función del tiempo para reacciones de oxidación de $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ reducido con $\text{CO}_2(\text{g})$ entre 550 y 600 °C. Se ha seleccionado estudiar la etapa más lenta con el material sintetizado a la mayor temperatura, ya que durante esta reacción está involucrada la migración de oxígeno en el material y se busca comparar la energía de activación de esta etapa con la energía de migración de las vacancias, con el objetivo de comprender el mecanismo de transporte de oxígeno en el material y su influencia en la eficiencia del ciclo redox.

Se calculó la energía de activación aparente mediante los métodos isoconversional y con modelo cinético.

Inicialmente, usando el método isoconversional, con el ajuste lineal de los datos de $\ln t(s)$ en función de $1/T$ para $\alpha = 0,8$ se obtuvo una E_a de 144 ± 9 kJ/mol.

Posteriormente, las energías de activación (Tabla 5.3) para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ en $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ reducido en el rango de temperatura de 550-600 °C se calcularon a partir de los valores de la constante de velocidad global $k(T)$ obtenidos por modelado entre $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$ (donde solo la segunda etapa es importante) con las funciones $g(\alpha)$ (Tabla 2.3). Como un ejemplo, se muestran en la Figura 5.16 los ajustes de los modelos $g(\alpha)$ para la oxidación a 600 °C de $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ previamente reducido. Cabe señalar que antes de este estudio, se observó el efecto del flujo de gas reactivo a 10 y 15 l/h (Figura 5.15b), sin dependencia en el régimen cinético.

Estudio cinético de las reacciones de reducción y oxidación del ciclo RWGS para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sobre perovskita en base de La

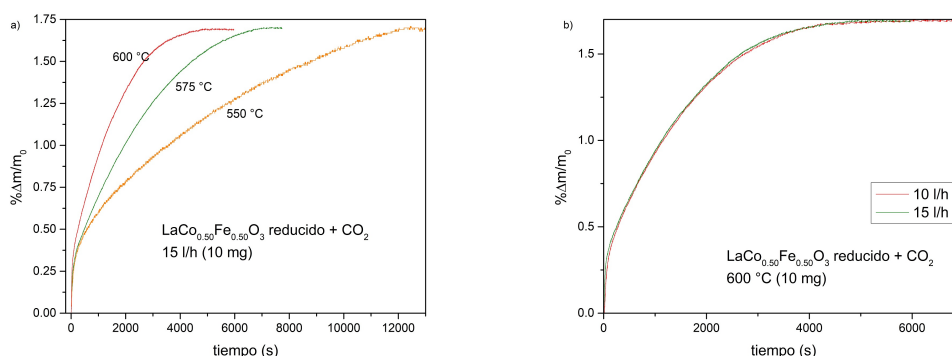


Figura 5.15: Influencia de la temperatura (a) y el flujo de gas reactivo (b) en la oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ previamente reducido

La energía de activación obtenida en la segunda etapa (Tabla 5.3) excede los valores conocidos para la migración de oxígeno en diferentes materiales con estructura de perovskita, que son del orden de 1 eV [196, 197, 198] (su comparación se muestra en ²), lo que sugiere un posible acoplamiento de este proceso con la ruptura del enlace del CO_2 . Esta hipótesis se ve respaldada además por la débil dependencia observada de la presión parcial de $\text{CO}_2(\text{g})$ durante las reacciones de oxidación en la segunda etapa.

El análisis de la fiabilidad de los resultados ajustados mostró una buena concordancia entre los datos experimentales y los modelos de difusión, siendo el mejor ajuste el modelo de ley parabólica (D1). Por lo que la energía de activación para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ en $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ reducido fue de 149 ± 9 kJ/mol. Este resultado puede entenderse junto con los resultados para los materiales sintetizados a distintas temperaturas. Si la cinética de la reacción está controlada por la difusión del gas reactivo en el sólido, se espera que la velocidad de la reacción cambie con el tamaño de partícula, siendo la reacción del $\text{CO}_2(\text{g})$ con los átomos cercanos a la superficie más rápida que la reacción con los átomos en el volumen [199].

El modelo parabólico se aplica a sistemas en los que la reacción sólido-gas está controlada por la difusión del gas reactivo a través de la capa de producto formada durante la reacción. Este modelo es particularmente relevante cuando el producto sólido generado es denso y no poroso, lo que dificulta el acceso del gas reactivo al material sin reaccionar.

A medida que avanza la reacción, se forma una capa de producto alrededor del sólido reactivo. En muchos casos, este producto actúa como una barrera que reduce la velocidad de difusión del gas reactivo hacia el núcleo del material sin reaccionar. Debido

²Considerando un material inicial $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_{2.76}$, y luego de su oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$, se obtiene el óxido $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$. Se puede considerar la migración de 0,24 moles de oxígeno, con una energía total de:

$$\frac{6,02 \times 10^{23} / \text{mol} \cdot 1 \text{ eV} \cdot 0,24 \text{ mol}}{6,24 \times 10^{21} \text{ eV/kJ}} = 23,1 \text{ kJ/mol} \quad (5.9)$$

a esto, la velocidad de reacción disminuye progresivamente con el tiempo, siguiendo una cinética parabólica. Este modelo implica que la conversión es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, por lo que la reacción es rápida en el comienzo, cuando la capa de producto es delgada, pero se vuelve más lenta a medida que la capa crece y la difusión del gas a través de ella se vuelve más difícil. Aunque en la reacción con $\text{CO}_2(\text{g})$, la cual ocurre en la superficie lo que indica que no hay difusión de este gas en la partícula, si está involucrada la difusión del oxígeno en el cristal, lo que podría también ser entendido por modelos de difusión.

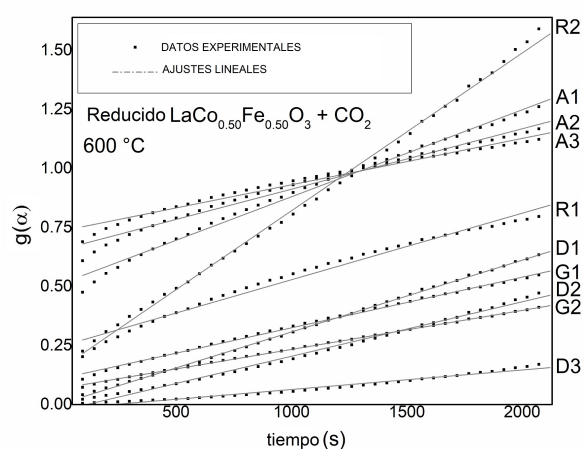


Figura 5.16: Ajuste de los modelos $g(\alpha)$ para la oxidación a $600\text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ previamente reducido a $425\text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 5.3: E_a para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sobre $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ previamente reducido a $425\text{ }^\circ\text{C}$

Modelo	E_a (kJ/mol) para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ sobre $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ reducido
A1	150,4
A2	150,5
A3	150,6
D1	148,6
D2	148,6
D3	148,5
R1	150,2
R2	149,8
R3	149,2
G1	149,8
G2	149,0

Finalmente, considerando la influencia de la presión parcial de CO₂(g) sobre la velocidad de la reacción de oxidación a 600 °C, se encontró que el orden de reacción con respecto a las presiones parciales de CO₂(g) es 0,25 (Figura 5.17).

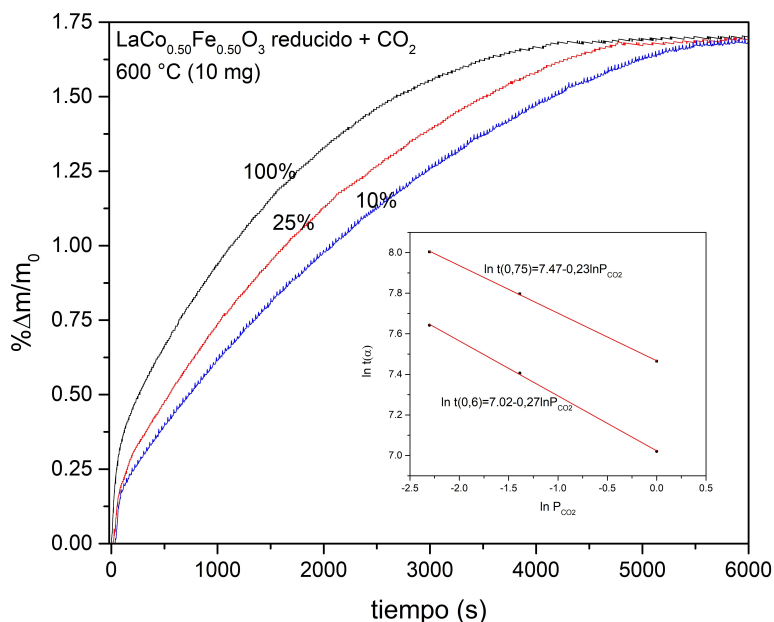


Figura 5.17: Influencia de la presión de gas reactivo en la oxidación con CO₂(g) de LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ previamente reducido. Recuadro: ajuste de la función dependiente de la presión parcial para el cálculo del orden de reacción con respecto a la presión parcial de CO₂(g)

Con base en estos resultados, se obtuvo la siguiente ecuación de velocidad global para la oxidación con CO₂(g) de LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃ previamente reducido a 425 °C:

$$\frac{d\alpha}{dt} \text{ LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_{2.76} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \exp\left(\frac{-149 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) P_{\text{CO}_2(\text{g})}^{1/4} 1/2\alpha \quad (5.10)$$

5.6. Conclusiones

Se analizaron la influencia de los parámetros que afectan la cinética de las reacciones de reducción con H₂(g) y la posterior oxidación con CO₂(g) en perovskitas en base a lantano. Para ello, se estudiaron las curvas de conversión en función del tiempo con la descripción de diferentes modelos de reacción, encontrando que el modelo de contracción de volumen proporcionó el mejor ajuste para las reacciones de reducción. Se obtuvieron los siguientes parámetros: energías de activación de 90 ± 2 y 72 ± 4 kJ/mol, ln(A(s⁻¹)) de 10,4 ± 0,4 y 8,3 ± 0,9, y orden con respecto a la presión parcial de hidrógeno de 0,5 y 0,25 para las reducciones de LaCoO₃ y LaCo_{0.50}Fe_{0.50}O₃,

respectivamente, en el rango de temperatura de 275 °C a 400 °C. Por comparaciones de cálculos teóricos de energía para formación de vacancias de oxígeno en estos materiales con la energía de activación de la reacción de reducción, se puede establecer este como paso limitante de la velocidad.

Durante la reacción de oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ se observaron dos etapas para los distintos materiales sintetizados a distintas temperaturas. $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ calcinado a 650 °C, que tiene el tamaño de partícula más pequeño de los materiales estudiados, presentó la mayor velocidad de conversión y, por lo tanto, la mayor actividad en ciclos RWGS. Para la segunda etapa de oxidación, se encontró que la energía de activación para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ en $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_{3-\delta}$ (sintetizado a 1000 °C) fue de 149 ± 9 kJ/mol, siendo la difusión el modelo cinético con mejor ajuste con los datos experimentales.

Los modelos cinéticos presentados aquí pueden ser utilizados para un análisis más detallado y el diseño del proceso, así como para comparar el rendimiento de diferentes materiales en ciclos RWGS para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$.

Capítulo 6

Estabilidad en atmósferas reductoras de las fases

$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ y comportamiento en ciclos RWGS para conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$

Resumen. Se investigaron las reacciones y el comportamiento de las fases Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ con diferentes contenidos de Nd ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) a temperaturas que van desde 250 hasta 720 °C, en atmósferas reductoras de vacío e hidrógeno. En vacío (presión total entre 4 y 5 x 10⁻³ mbar, $p\text{O}_2(\text{g}) = 10^{-3}$ mbar), se observa una expansión térmica lineal hasta aproximadamente 450 °C, seguida por una formación de las fases reducidas $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3,5}$ hasta alrededor de 700 °C, donde se produce la descomposición en óxidos individuales (La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrO) y Co. La formación de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3,5}$ comienza a temperaturas más bajas con el aumento del contenido de Nd, y a diferencia de LaSrCoO_4 , con la adición de Nd, la formación de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3,5}$ se completa antes de que ocurra la descomposición. En atmósfera de hidrógeno (5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$), la reacción de reducción comienza a 300 °C y se completa a 400 °C, produciendo la fase $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3,5}$. La fase Ruddlesden-Popper $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{SrCoO}_4$ mostró una mayor estabilidad estructural en ciclos redox en comparación con la perovskita, evitando su degradación, aunque con una menor conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ debido a la necesidad de su síntesis a altas temperaturas, contraproducente para esta aplicación.

6.1. Introducción

Las fases de Ruddlesden-Popper se pueden describir mediante la fórmula general $\text{AX}[\text{ABX}_3]_n$, donde A y B representan cationes y X es un anión. En la dirección $[001]$, hay unidades de perovskita ABX_3 , y entre cada n de estas unidades se encuentra una capa AX [200]. El dopaje de perovskitas ABO_3 con varios cationes resulta interesante debido a su potencial para inducir alteraciones en las propiedades del material, incluyendo la migración de oxígeno [201], la actividad catalítica [202, 203] y la estabilidad de fase [204], entre otras. Estas modificaciones tienen el potencial de mejorar el rendimiento del material en diversas aplicaciones. De manera similar, las variaciones de las fases de Ruddlesden-Popper se pueden lograr ocupando diferentes elementos en el sitio A, representadas como $\text{AA}'\text{X}[\text{AA}'\text{BX}_3]_n$, donde A y A' pueden ser elementos alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, mientras que B es un metal de transición [205]. Los sistemas A_2BO_4 o $\text{AA}'\text{BO}_4$ ($n = 1$) han sido estudiados debido a sus mejores perspectivas de intercambio de oxígeno en la superficie y difusión de oxígeno en comparación con los óxidos ABO_3 [206, 207]. La representación cristalográfica de estos sistemas ($n=1$), considerando una estructura tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) se muestra en la Figura 6.1.

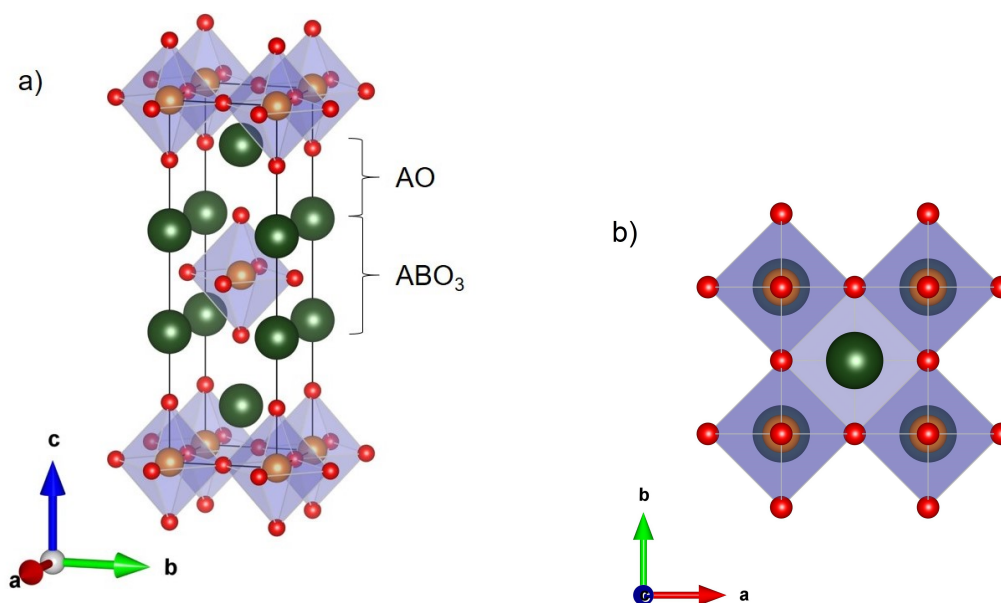


Figura 6.1: a) Vista panorámica y b) a lo largo del eje c de la estructura cristalográfica de la fase de Ruddlesden-Popper ($n=1$) representada por el catión A en la estructura (esferas verdes), por los cationes ubicados en el sitio B (naranjas) y los aniones (rojos). Realizada con VESTA [1]

La presencia de dos unidades estructurales distintas dentro de la red cristalina (capas perovskita ABO_3 intercaladas con capas AO según Figura 6.1 a) en óxidos con

estructura A_2BO_4 , que corresponden al primer miembro de la serie Ruddlesden-Popper ($n = 1$), otorga a estos materiales características anisotrópicas que afectan su transporte de oxígeno. En esta estructura, los cationes en el sitio B están coordinados por seis aniones de oxígeno, pero la longitud del enlace B–O varía debido al efecto Jahn-Teller, lo que genera dos tipos de especies de oxígeno en los octaedros BO_6 : oxígeno apical y oxígeno ecuatorial. Además, los óxidos A_2BO_4 pueden alojar oxígeno intersticial en sus capas AO, lo que, junto con la generación de vacancias de oxígeno mediante dopaje adecuado, influye significativamente en sus propiedades de transporte iónico [208]. La migración de iones oxígeno mediante mecanismo asociado a generación de vacancias e intersticiales de oxígeno fue explicado en la ecuación 4.5.

Un estudio realizó la comparación de una estructura tipo perovskita con una fase tipo Ruddlesden-Popper en la reducción con $H_2(g)$, encontrando que esta última ($La_2Mn_2O_{7+\delta}$) demuestra una mayor reactividad en comparación con la perovskita convencional $LaMnO_3$. Esta mejora en el desempeño se atribuye a su estructura bidimensionalmente ordenada, que facilita la difusión del oxígeno y favorece las reacciones.

Numerosos estudios se han realizado sobre los compuestos de óxido mixto de cobalto y de lantano, y óxido mixto de cobalto, de lantano y estroncio bajo diversas condiciones relacionadas con su utilización en celdas de combustible de óxido sólido [59, 209, 210, 211, 212, 213], con el objetivo de comprender reacciones y transiciones de fase, coeficientes de expansión térmica, no estequiometría de oxígeno, propiedades magnéticas, distribución de vacancias aniónicas y características eléctricas [214, 215, 216, 167]. Comprender la no estequiometría del oxígeno y la estabilidad termoquímica bajo condiciones de baja presión de oxígeno es crucial para su utilización como materiales intermedios en ciclos via RWGS.

Sin embargo, pocos trabajos han sido publicado sobre la estabilidad de fase de $LaSrCoO_4$ a bajas presiones parciales de oxígeno, $H_2(g)$ u otras atmósferas reductoras. Unos de los motivos del interés de estudiar este compuesto es que se encontró que la sustitución parcial del sitio A con Sr aumentó la concentración de vacancias de oxígeno [48]. Nair et al. estudiaron la reacción de $LaSrCoO_4$ en $Ar(g)$ a altas temperaturas; la reducción del cobalto se inicia a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$, con el estado de oxidación cambiando de $3+$ a $2,59+$ involucrando el par redox Co^{3+}/Co^{2+} [41]. Hayward et al. determinaron que la reducción de $LaSrCoO_4$ comienza a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en una mezcla de $N_2(g)/H_2(g)$ a una proporción de $92\%/8\%$ [217]. En un estudio previo, se investigaron las reacciones de $LaSrCoO_4$ en vacío [161]. Se determinó que la reducción comienza a temperaturas mayores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y la descomposición en La_2O_3 , SrO y Co se inicia a $710\text{ }^\circ\text{C}$.

Finalmente, Luo et al. estudiaron las actividades catalíticas para la oxidación de $CO(g)$ y $C_3H_8(g)$ sobre $LnSrCoO_4$ y el efecto de tres tierras raras en la oxidación de $CO(g)$, observando la mayor reactividad para Nd, seguida de Pr y con menor el Eu

[218].

En el contexto de la presente tesis, se pretende analizar el efecto de sustitución entre dos elementos de tierras raras livianas (Nd por La) en un óxido mixto y su comportamiento en atmósferas reductoras. Para ello, se llevaron a cabo experimentos de DRX-*in situ* en vacío e hidrógeno para examinar las transiciones de fase, la estabilidad estructural y las propiedades de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$. Además se evaluará el reemplazo de la atmósfera reductora ($\text{H}_2(\text{g})$) en los ciclos RWGS por bajas presiones de $\text{O}_2(\text{g})$ acorde a reacción 1.3, comparando las temperaturas en las que es observada la reducción de las fases analizadas. Finalmente se analizará la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ por ciclos RWGS sobre precursores de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a distintas temperaturas.

6.2. Síntesis y caracterización de materiales iniciales

Las muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ se prepararon mediante el método de síntesis de materiales por Sol-Gel explicado en el Capítulo 2. Se utilizaron cantidades estequiométricas de La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrCO_3 y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las muestras iniciales fueron calcinadas a 1000 °C durante 12 hs con el objetivo de obtener materiales cristalinos y poder estudiar las reacciones por DRX-*in situ*. Además, como se estudió en los anteriores capítulos, es esperable que estas reacciones no sean influenciadas por el tamaño de partícula.

Los DRX de las fases iniciales de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ se muestran en la Figura 6.2. Todas pueden indexarse con una estructura tetragonal evidenciada por la presencia de dos reflexiones alrededor de 32 y 33,5°, que corresponden a los índices de Miller (103) y (110), respectivamente (ver magnificaciones en la Figura 6.2) (ICSD 200627). El desplazamiento de estas reflexiones hacia ángulos de difracción más altos indica que la sustitución de La por Nd conduce a una disminución en los parámetros y en el volumen de la celda. Esto es esperado ya que el radio iónico de La^{3+} es mayor que el de Nd^{3+} . En todos los patrones, se observa un pico de baja intensidad, aproximadamente a 33°, lo que indica la presencia de impurezas. Este pico puede deberse a la formación de fases de perovskita durante la síntesis, como $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$ o estructuras similares.

La estabilidad de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$, que tiene una estructura tipo K_2NiF_4 , se puede discutir en términos del valor del factor de tolerancia [162]:

$$t_G = \frac{\frac{(1-x)r_{\text{La}^{3+}} + (x)r_{\text{Nd}^{3+}} + r_{\text{Sr}^{2+}}}{2} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Co}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}})} \quad (6.1)$$

La estructura tipo K_2NiF_4 es estable en el rango de $0,866 \leq t_G < 1$. Se observa

la estructura tetragonal para $0,88 \leq t_G \leq 0,99$, mientras que la estructura tetragonal u ortorrómbica es probable entre $0,866 \leq t_G < 0,88$. Basado en los radios iónicos de Shannon [7] ($r\text{La}^{3+} = 1,216 \text{ \AA}$, $r\text{Nd}^{3+} = 1,163 \text{ \AA}$, y $r\text{Sr}^{2+} = 1,31 \text{ \AA}$ para NC=9; $r\text{Co}^{3+} = 0,61 \text{ \AA}$ y $r\text{O}^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$ para NC=6), los factores de tolerancia calculados de las fases se muestran en la Tabla 6.1. Estos valores caen dentro del rango de estabilidad de la estructura tetragonal, consistente con la simetría observada en las fases obtenidas por DRX. La Tabla 6.1 también muestra los parámetros de celda obtenidos por refinamiento Rietveld utilizando como fase de partida LaSrCoO_4 (ICSD 200627) y NdSrCoO_4 (ICSD 074352) con simetría I_4/mmm de todas las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ medidas en aire a temperatura ambiente.

Cabe destacar que en la presente tesis no se determinaron las desviaciones de cantidades de oxígeno de la estructura ideal $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$, sin embargo en estudios previos de otros autores no se observan desviaciones respecto a estas estructuras [217].

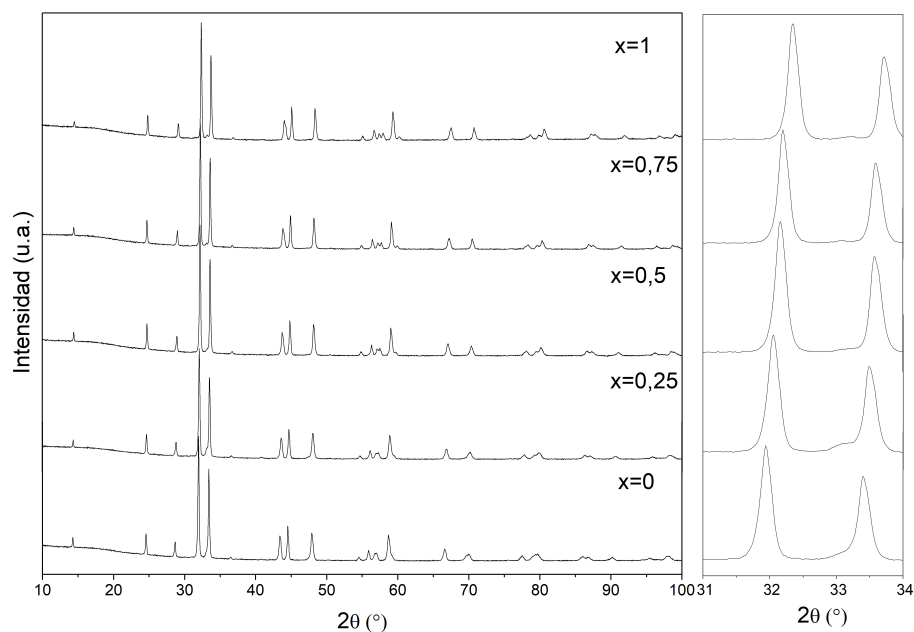


Figura 6.2: Izquierda: DRX de las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ calcinadas a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 hs. Derecha: Ampliación de las reflexiones (103) y (110)

Tabla 6.1: Factores de tolerancia t_G y parámetros de refinamiento a partir de los datos de DRX a temperatura ambiente de las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$

x	t_G	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Rp	Rwp	GOF
0	0,9427	3,8030(5)	12,507(2)	180,88(7)	2,67	3,78	2,25
0,25	0,9403	3,7951(5)	12,461(2)	179,47(7)	2,60	3,75	2,26
0,5	0,9379	3,7865(4)	12,411(1)	177,94(5)	2,38	3,28	1,99
0,75	0,9355	3,7793(3)	12,3605(9)	176,54(4)	2,33	3,16	1,88
1	0,9331	3,77168(9)	12,3168(4)	175,21(1)	2,66	3,70	2,10

La Figura 6.3 muestra imágenes MEB de LaSrCoO_4 (a) y NdSrCoO_4 (b), los cuales están formados por partículas con tamaño del orden de un micrómetro o menores, y presentan superficies lisas. No se observa una diferencia sustancial en cuanto a la morfología entre estos compuestos.

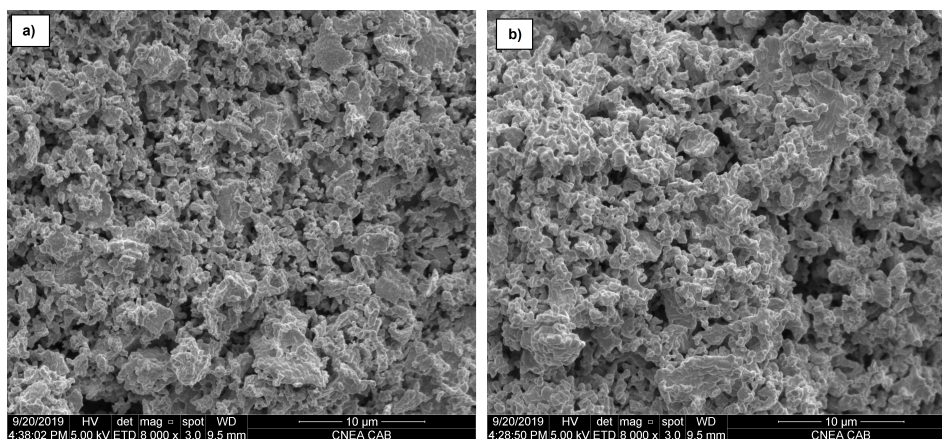


Figura 6.3: Imágenes MEB de LaSrCoO_4 (a) y NdSrCoO_4 (b) sintetizadas a 1000 °C

6.3. Reacciones en vacío

Se realizaron reacciones no isotérmicas en el DRX-*in situ* a presiones de 4 a 5 x 10⁻³ mbar (10⁻³ mbar de presión parcial de O₂(g)), en un rango de temperaturas de 250 a 720 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Los rangos angulares medidos se eligieron con el objetivo de seguir la evolución de los picos correspondientes a las reflexiones mayoritarias correspondientes a los índices (103) y (110), y de determinar los parámetros de la celda de las fases estudiadas a diferentes temperaturas. Los anchos de los rangos de 2θ medidos para los diferentes tratamientos se seleccionaron para lograr un tiempo de adquisición lo suficientemente pequeño como para obtener perfiles casi isotérmicos (por cada dato de medición) en los tratamientos no isotérmicos.

La Figura 6.4 muestra los gráficos de contorno en 2D de la evolución de las reflexiones (103) y (110).

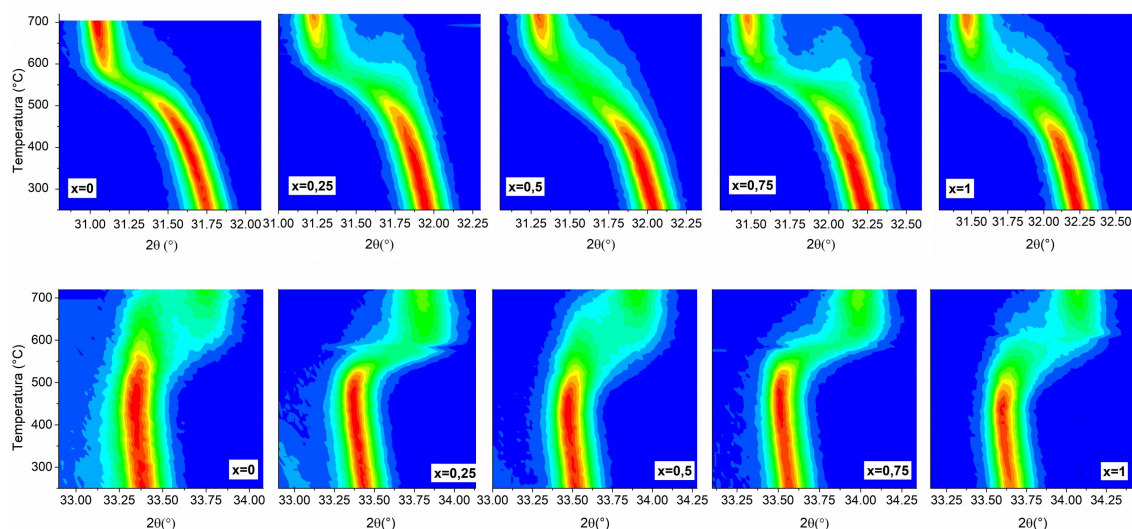


Figura 6.4: Gráficos de contorno de DRX-*in situ* en función de la temperatura (rango 250 a 720 °C) para las reflexiones (103) (arriba) y (110) (abajo) de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ (sintetizadas a 1000 °C por 12 hs) a presiones entre 4 y 5×10^{-3} mbar

Los parámetros de celda se calcularon a partir de la ecuación que relaciona la distancia interplanar y los parámetros de red para una estructura tetragonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.2)$$

Primeramente se calcula el parámetro a con las reflexiones (110):

$$a = \sqrt{2} \cdot d_{110} \quad (6.3)$$

y posteriormente el parámetro c con el parámetro a y con la reflexión (103):

$$c = \frac{3}{\left[\frac{1}{d_{103}^2} - \frac{1}{2d_{110}^2} \right]^{1/2}} \quad (6.4)$$

Inicialmente, se observa un desplazamiento de las posiciones de los picos hacia ángulos de difracción más bajos con el aumento de la temperatura desde 250 °C hasta aproximadamente 450 °C. Esto se debe a la expansión térmica de la estructura, que produce un cambio en los parámetros de la celda de las fases tetragonales, llevando a una disminución en el ángulo de difracción de las reflexiones. Este efecto se cuantifica en la Figura 6.5, donde se representan los parámetros de la celda y el volumen en función de la temperatura. Estos valores se calcularon utilizando las Ecuaciones 6.3 y 6.4, por lo que no son tan precisos como los calculados mediante el análisis de Rietveld del perfil completo de DRX a temperatura ambiente. Por lo tanto, la diferencia entre los valores obtenidos a 25 y 250 °C se debe no solo al cambio de temperatura, sino también a la forma en que se calcularon. Sin embargo, los valores representados en la Figura

6.5 muestran el efecto de la temperatura sobre los parámetros de la celda y son útiles para obtener una estimación de los coeficientes de expansión lineal y la temperatura de inicio de la reducción. Esto es porque para estos cálculos, solo se necesita la diferencia en los valores de los parámetros entre 250 y 500 °C (en lugar de los valores absolutos a cada temperatura).

6.3.1. Comportamiento térmico: Coeficientes de expansión

La variación de las dimensiones de la celda unitaria (a, c y volumen de la celda) con la temperatura para cada fase pueden ajustarse a una regresión lineal hasta 400 °C (Figura 6.5). A partir del cambio en los parámetros y el volumen de la celda unidad, y el parámetro correspondiente a temperatura ambiente, se estimaron los coeficientes de expansión térmica lineal y volumétrica utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_L = \frac{\Delta L}{\Delta T} \frac{1}{L_0} \quad (6.5)$$

$$\alpha_V = \frac{\Delta V}{\Delta T} \frac{1}{V_0} \quad (6.6)$$

donde:

- α_L es el coeficiente de expansión térmica lineal.
- L es un parámetro de la celda unidad (a o c)
- ΔL es el cambio en la dimensión de la celda.
- L_0 es la dimensión inicial de la celda unitaria (a o c) a 25 °C.
- α_V es el coeficiente de expansión térmica volumétrica.
- V_0 es el volumen inicial de la celda unitaria a 25 °C.
- ΔV es el cambio en el volumen de la celda.
- ΔT es el cambio en la temperatura.

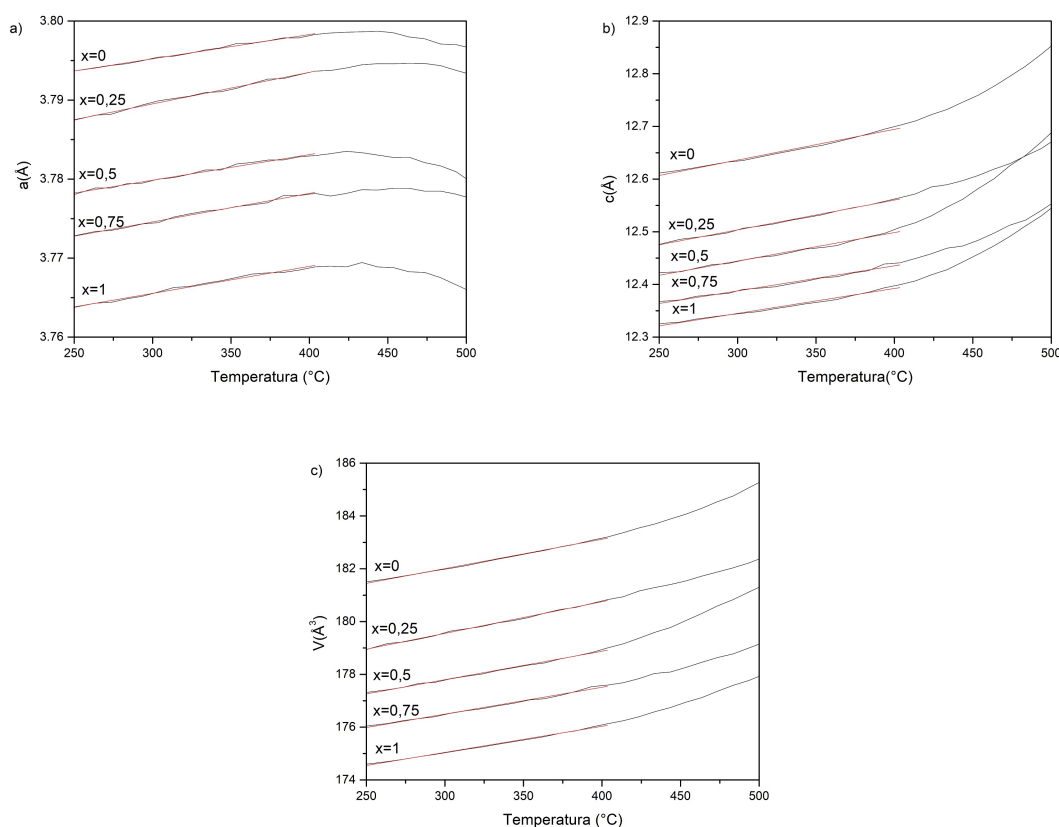


Figura 6.5: Cambios en los parámetros de red (a y b) y volumen (c) para las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ con la temperatura entre 250 y 500 °C en vacío

Estos coeficientes proporcionan información sobre cómo las dimensiones de la celda y el volumen cambian con la temperatura, permitiendo una evaluación del comportamiento térmico de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ en función de la temperatura.

Los coeficientes de expansión térmica obtenidos se enumeran en la Tabla 6.2, donde la incertidumbre en el último dígito está incluida entre paréntesis junto a cada valor (calculados mediante el error en la pendiente de la regresión lineal por cuadrados mínimos). Se puede observar que el principal cambio en el volumen de la celda se debe a la expansión del parámetro c. Los coeficientes α_c y α_V son menores para mayores dopaje de Nd, mientras que α_a muestra el comportamiento opuesto. El comportamiento térmico del material, descrito por los diferentes coeficientes de expansión, es importante para su potencial utilización como material alternativo para celdas solares. Es especialmente problemático si el coeficiente de expansión térmica de la capa de absorción difiere significativamente a la del sustrato, ya que esto induciría estrés durante los ciclos de temperatura.

En los gráficos de contorno, se puede observar que después del desplazamiento de 2θ causado por la expansión térmica del material, los picos (103) y (110) se vuelven más anchos y su desplazamiento de 2θ aumenta en una cantidad que ya no es lineal con

respecto a la temperatura. Además, el desplazamiento de 2θ observado en la reflexión (110) es diferente del de la reflexión (103). El desplazamiento total entre 250 y 700 °C es aproximadamente 0,7° para la reflexión (103) y 0,4° en 2θ para la reflexión (110). Este efecto puede ser comparado con lo observado para las perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$, explicado en el Capítulo 4.

Tabla 6.2: Coeficientes de expansión térmica en vacío (10^{-3} mbar de presión parcial de $\text{O}_2(\text{g})$) de los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$

x	$10^6\alpha_a$ (K^{-1})	$10^6\alpha_c$ (K^{-1})	$10^6\alpha_V$ (K^{-1})
0	8,1(2)	47(1)	61,5(8)
0,25	8,2(2)	45,5(7)	61,3(9)
0,5	8,6(2)	44(1)	61(1)
0,75	9,3(2)	38(1)	58(1)
1	9,1(3)	38(1)	56,5(9)

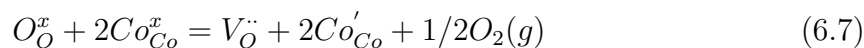
6.3.2. Temperatura inicial de reducción en vacío

La temperatura inicial de la reducción es un parámetro crucial para entender la reactividad de los materiales bajo distintas condiciones térmicas. Para determinar esta temperatura, se examina cómo las fases de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ evolucionan con la temperatura en el rango de estudio.

Durante el calentamiento, las reacciones de reducción pueden manifestarse a través de transformaciones o modificaciones en la estructura cristalina, lo que a menudo se detecta mediante la aparición o el cambio en la intensidad de picos en los DRX.

Estos parámetros son críticos para aplicaciones prácticas donde el material debe mantener su estructura y propiedades a lo largo de ciclos térmicos. Un material que cambia de fase a temperaturas relativamente bajas puede no ser adecuado para aplicaciones que implican exposición a temperaturas elevadas.

La reacción de reducción en las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ a baja presión parcial de oxígeno se puede escribir como la Ecuación 6.7:



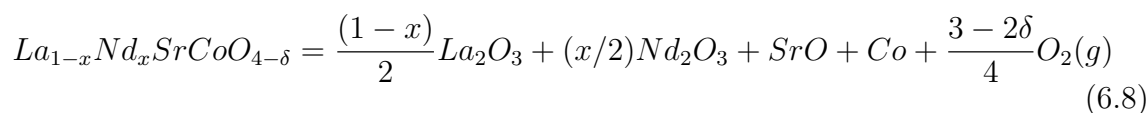
Esta reacción se ve favorecida a baja presión parcial de oxígeno debido al desplazamiento del equilibrio según el principio de Le´Chatelier, causado por la eliminación de $\text{O}_2(\text{g})$. La ocurrencia de la reacción de reducción puede ser evidenciada por un cambio en la pendiente en el gráfico de los parámetros de la celda en función de la temperatura.

Los datos de los parámetros de celda en función de la temperatura se ajustaron con una regresión lineal por cuadrados mínimos, y la temperatura a la cual se observa un

cambio de pendiente corresponde a la temperatura inicial para la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} y la eliminación de $\text{O}_2(\text{g})$ en vacío (el análisis por DRX de la fase reducida para $x=0,5$ se desarrollará posteriormente). Esto se observa más claramente para el parámetro a , que cambia de un valor de pendiente positiva a negativa. Las temperaturas iniciales obtenidas para la reducción fueron: 414, 401, 380, 372 y 365 °C, con una incertidumbre de aproximadamente 5 °C, para $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ y 1, respectivamente. Las temperaturas determinadas están afectadas en cierta medida por factores como el tamaño de partícula, impurezas y estrés en el material. Para las fases utilizadas aquí, el procedimiento de síntesis es el mismo y la cantidad de impurezas contenidas en cada fase es equivalente. A partir de los DRX, los perfiles de los picos indican que el tamaño de grano es del mismo orden para todas las fases. Por estas razones, las temperaturas determinadas están igualmente influenciadas por los factores antes mencionados. Así, se puede concluir que hay una disminución en la temperatura inicial de reducción con el contenido de Nd (x).

La temperatura a la cual el material se descompone en los óxidos individuales correspondientes es importante, ya que define el límite superior de temperatura para la estabilidad de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{4-\delta}$ y, en consecuencia, el rango de temperaturas en el que pueden usarse para diferentes aplicaciones. Dado que la descomposición se acompaña de la liberación de oxígeno, el límite de estabilidad bajo condiciones reductoras está definido de manera única por la temperatura y la presión parcial de oxígeno. En un trabajo anterior [161], se estimó el ΔG para la descomposición de LaSrCoO_4 a 10^{-3} mbar, y tiene un valor negativo para temperaturas superiores a 850 °C. Además, en ese trabajo, se encontró experimentalmente que la reacción de descomposición comienza a 710 °C para LaSrCoO_4 a 10^{-3} mbar.

La Figura 6.6 muestra la evolución de la relación de intensidades de las fases iniciales y reducidas. Esta figura muestra I/I_0 en función de la temperatura para la reflexión (103), donde I es el área total del pico (suma de fases iniciales y reducidas) a diferentes temperaturas e I_0 es el área del pico de la fase inicial a 250 °C. Se puede observar que las relaciones entre las intensidades son casi constantes durante la transformación; la variación observada está en el orden de la dispersión experimental. Sin embargo, I/I_0 disminuye para $T \geq 700$ °C en todas las fases, lo que indica el comienzo de la descomposición de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{4-\delta}$, con la formación de La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrO , Co y eliminación de $\text{O}_2(\text{g})$, de acuerdo con la siguiente reacción:



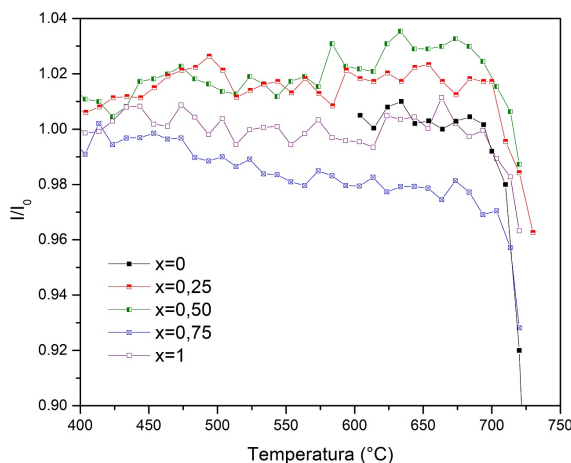


Figura 6.6: I/I_0 en función de la temperatura para la reflexión (103) de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ sintetizadas a 1000 °C por 12 hs

Finalmente, la Figura 6.7 muestra los DRX de las muestras al final del tratamiento no isotérmico hasta 720 °C en vacío, después de enfriar la muestra a temperatura ambiente, también en vacío. Los dos picos principales corresponden a la fase reducida, y los pequeños hombros junto a estos picos corresponden a la fase sin reaccionar. Se puede ver que, especialmente para LaSrCoO_4 ($x=0$), la reacción de reducción de Co^{3+} a Co^{2+} no finaliza, como lo evidencian los picos de la fase sin reaccionar que aún se detecta claramente. Además, nuevamente para LaSrCoO_4 , también se detectan las fases SrO y La_2O_3 , lo que significa que la reacción de descomposición dada por la Ecuación 6.8 es más rápida en este compuesto que en las otras fases que contienen Nd. Por el contrario, para las fases con Nd, la descomposición comienza después de que la primera etapa de reducción se completa.

La Figura 6.8 muestra el DRX entre 20 y 60° de 2θ del producto de reducción de LaSrCoO_4 obtenido en vacío hasta 720 °C y como comparación se agrega el producto de reducción del mismo óxido utilizando 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ a 450 °C (el cual será caracterizado posteriormente). Ambos compuestos presentan las mismas reflexiones, las cuales fueron indexadas con una estructura tetragonal con simetría $I4/mmm$. las reflexiones a 2θ de 40,27 y 47,09° pertenecen a la platina de la cámara de alta temperatura.

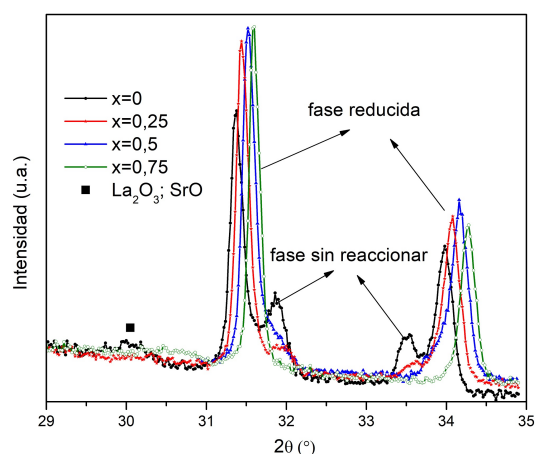


Figura 6.7: DRX después del tratamiento en vacío hasta 720 °C

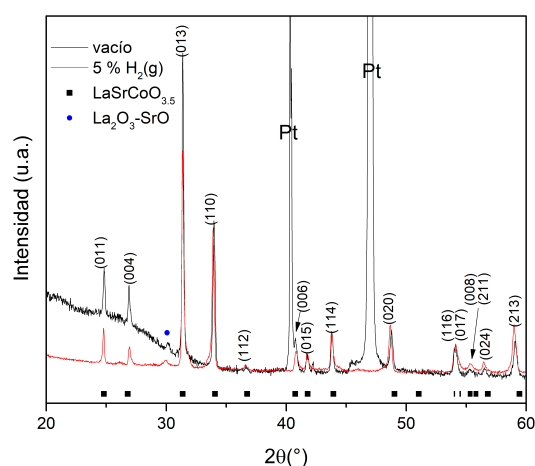


Figura 6.8: DRX del producto de reducción de LaSrCoO_4 después del tratamiento en vacío hasta 720 °C (línea negra) comparado con el producto de reducción con 5% H_2 -95% Ar a 450 °C (línea roja) indexado con una estructura tetragonal con simetría I_4/mmm (índices de miller (hkl) y barras verticales inferiores)

6.4. Reacciones en atmósfera de hidrógeno

En condiciones de equilibrio, el $\text{H}_2(\text{g})$ reducirá los óxidos de cobalto (Co_3O_4 y CoO), así como perovskitas similares como La_2CoO_4 . Esto está evidenciado por el ΔG^0 negativo de las reacciones correspondientes de 0 a 1000°C (Figura 4.14). Por lo tanto, se esperaría el mismo comportamiento para las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$. Sin embargo, debido a razones cinéticas, a bajas temperaturas se pueden obtener fases reducidas que no estén en equilibrio.

Las reacciones de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ (sintetizadas a 1000 °C por 12 hs) en atmósfera

de hidrógeno (5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$) se estudiaron mediante reacciones no isotérmicas por DRX-*in situ*, usando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y un flujo de gas de 6 l/h.

Se utilizó una mezcla 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ grado 5.0 lo que representa una pureza del 99,999 % V/V e implica que las impurezas totales son 0,001 % V/V (10 $\mu\text{l/l}$) (se reportan valores menores o iguales a 2, 3, 0,5 y 5 $\mu\text{l/l}$ de $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{C}_n\text{H}_n(\text{g})$ y $\text{N}_2(\text{g})$ respectivamente). Si consideramos que el oxígeno está presente en niveles entre 1 a 2 ($\mu\text{l/l}$), la presión parcial de oxígeno $P_{\text{O}_2(\text{g})}$ en el gas dependerá de la presión total P_{Total} del sistema de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P_{\text{O}_2(\text{g})} = \frac{[\text{O}_2(\mu\text{l/l})]}{10^6(\mu\text{l/l})} P_{\text{Total}} \quad (6.9)$$

Si el oxígeno está presente en 1 $\mu\text{l/l}$ y el gas está a 1 atm (condiciones utilizada en las reacciones llevadas a cabo en la presente tesis), la presión parcial de oxígeno es:

$$P_{\text{O}_2(\text{g})} = \frac{1}{10^6} 1\text{atm} = 10^{-6}\text{atm} \quad (6.10)$$

Por lo que el resultado de la presión parcial de oxígeno es comparable a los estudios realizados en vacío.

El pico (103) se midió continuamente durante el calentamiento. La Figura 6.9 muestra los gráficos de contorno de esta reflexión para $x=0,25$ y $0,5$. Se puede notar que el comportamiento en atmósfera de H_2 es diferente al observado en vacío. Mientras que un cambio continuo en los valores de los parámetros de la celda con la temperatura se puede observar en vacío (Figura 6.4), el mismo cambio es discreto (casi instantáneo) en una atmósfera de 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$. Dado que la velocidad de calentamiento es la misma en ambos tratamientos térmicos, esta diferencia indica que la reducción es más rápida en 5 % H_2 -95 % Ar que en vacío.

Las diferencias en estas reacciones son esperables, ya que en el primer caso solo está involucrado el sólido con eliminación de $\text{O}_2(\text{g})$, mientras que en el segundo caso, ocurre una reacción sólido-gas entre $\text{H}_2(\text{g})$ y oxígeno en el sólido con la formación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, lo que generaría un aumento en la velocidad de la reacción, ya que fueron calculadas semejantes presiones parciales de oxígeno para ambos tratamientos.

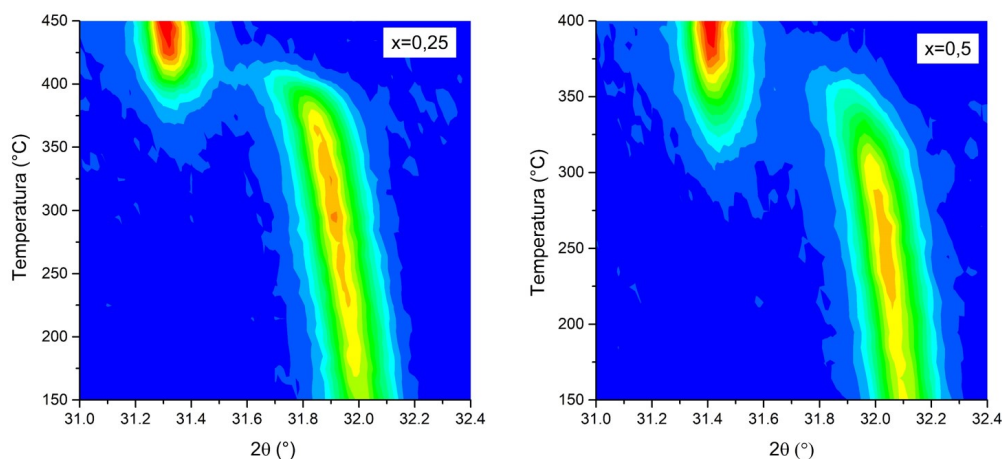


Figura 6.9: Gráficos de contorno 2D de DRX-*in situ* en función de la temperatura para $x=0,25-0,5$ (reflexión (103)) en 5% $H_2(g)$ -95% $Ar(g)$ para las muestras $La_{1-x}Nd_xSrCoO_4$ ($x=0,25$ y $0,5$) sintetizadas a 1000 °C por 12 hs

Para analizar la cinética de la reducción para diferentes dopaje de Nd, se construyeron gráficos del grado de reacción en función de la temperatura para tratamientos no isotérmicos en una atmósfera de 5% $H_2(g)$ -95% $Ar(g)$. Las intensidades integradas se calcularon ajustando las reflexiones (103) a funciones apropiadas. El área bajo estas curvas se puede considerar proporcional a la concentración de las especies formadas a temperatura T si se consideran algunas condiciones (como se explica en un trabajo anterior [161]). El grado de reacción α_1 se puede obtener a partir de la relación de intensidad a una temperatura T con la intensidad inicial (donde la reacción aún no ha comenzado), o en términos de las fases recién formadas, también se puede calcular un grado de reacción α_2 , considerando la aparición de picos de la nueva fase y la relación entre su intensidad a temperatura T y la intensidad final (donde la reacción ha terminado).

Las curvas no isotérmicas de las fases $La_{1-x}Nd_xSrCoO_4$ en atmósfera de hidrógeno se muestran en la Figura 6.10, que presenta los grados de reacción en función de la temperatura para diferentes contenidos de Nd. Se presentan dos curvas para $x=0,5$ en el gráfico insertado en la Figura 6.10 para mostrar la reproducibilidad del sistema. No se observan diferencias significativas entre las curvas de α_1 y α_2 , como se espera para reacciones sin formación de productos secundarios.

Un comportamiento interesante respecto a la temperatura de inicio y la velocidad de reacción se observó para los diferentes contenidos de La y Nd. La reacción de reducción comienza a 280 °C y termina a aproximadamente 400 °C (para $x=0,5$) y 410 °C (para $x=0$ y $x=1$), mientras que para cantidades no equivalentes de La y Nd ($x=0,25$ y $x=0,75$), la reacción comienza a una temperatura más alta (alrededor de 350 °C) y es más lenta, terminando a 430 °C. Para comparación se realizó TG no isotérmica (masa

inicial: 10 mg, flujo: 4 l/h, velocidad de calentamiento: 10 °C/min) donde se observa la misma temperatura inicial y final de pérdida de masa para $x=0,25$ debido a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} con eliminación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (Figura 6.11). Aunque comprender completamente este comportamiento está fuera del alcance del presente trabajo, estos resultados sugieren que las distorsiones causadas por el contenido asimétrico de La y Nd pueden ser responsables de la disminución de la reactividad de estos materiales con $\text{H}_2(\text{g})$.

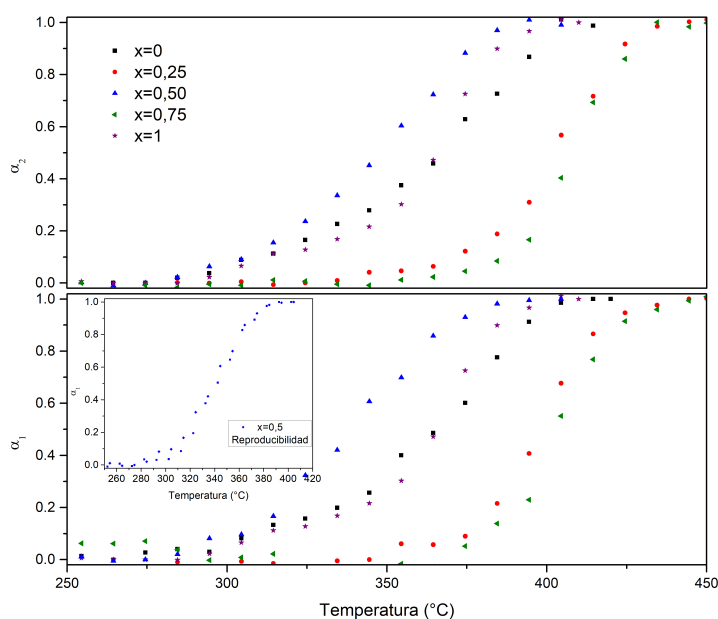


Figura 6.10: Grado de conversión de la reducción de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ para tratamiento no isotérmico. Gráfico insertado: reproducibilidad para $x=0,5$

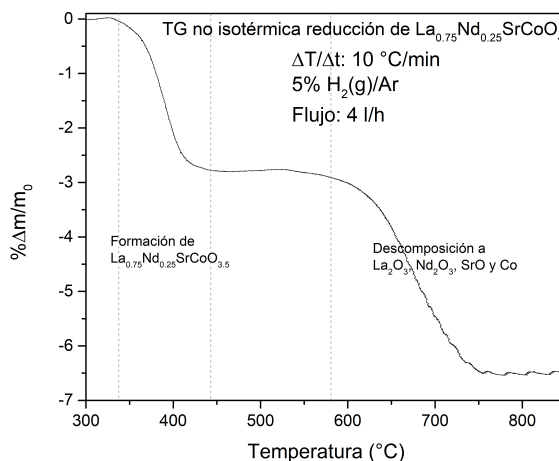


Figura 6.11: TG no isotérmica de la reducción de $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{SrCoO}_4$ en 5% $\text{H}_2(\text{g})$ -95% $\text{Ar}(\text{g})$ con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min

La Figura 6.12 muestra el DRX medido en condiciones ambientales después de reacciones no isotérmicas de LaSrCoO_4 en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h), para el producto de reducción y descomposición total. La fase reducida (1) se caracteriza por una estructura tetragonal con el grupo espacial $I4_1/mmm$, el cual será caracterizado en el siguiente punto. Se muestran dos difractogramas diferentes para los productos de la descomposición total. Estos difieren en que las mediciones se realizaron en diferentes momentos. El DRX 2 se midió inmediatamente después de que terminó la reacción, mientras que el DRX 3 se midió luego de que el producto de reacción se exponga al aire atmosférico durante 3 días. La descomposición total ocurre con la formación de La_2O_3 (PDF ICDD No. 01-074-1144), SrO (PDF ICDD No. 01-074-1227) y Co (PDF ICSD No. 00-015-0806). Cuando los productos se exponen al aire, se puede observar la presencia de hidróxido de lantano ($\text{La}(\text{OH})_3$ PDF ICDD No. 00-036-1481) e hidróxidos de estroncio ($\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ PDF ICDD No. 01-077-2336) debido a la reacción de hidrólisis bajo condiciones ambientales de La_2O_3 y SrO .

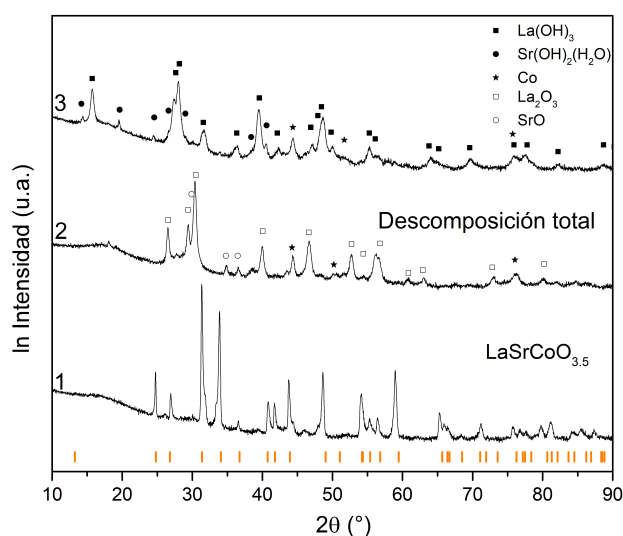


Figura 6.12: DRX del producto de reducción $\text{LaSrCoO}_{3.5}$ (1) y descomposición total (2 y 3) para LaSrCoO_4 en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h). Las barras verticales naranjas corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalográfica $\text{LaSrCoO}_{3.5}$ con estructura tetragonal con el grupo espacial $I4_1/mmm$

6.4.1. Caracterización de las fases reducidas

La reacción de las fases $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ en atmósfera de hidrógeno se puede describir con la siguiente ecuación:



El cobalto puede encontrarse en los estados de oxidación 2+ o 3+, y por lo tanto se pueden observar diferentes δ . Para determinar el valor de δ que corresponde a las reacciones de reducción estudiadas aquí, se sintetizaron las fases reducidas en un reactor de lecho fijo mediante una reacción isotérmica en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ (6 l/h) a 450 °C durante 30 minutos (anteriormente se demostró que esta reducción es completa). Las fases obtenidas fueron caracterizadas por DRX y se muestran en la Figura 6.13.

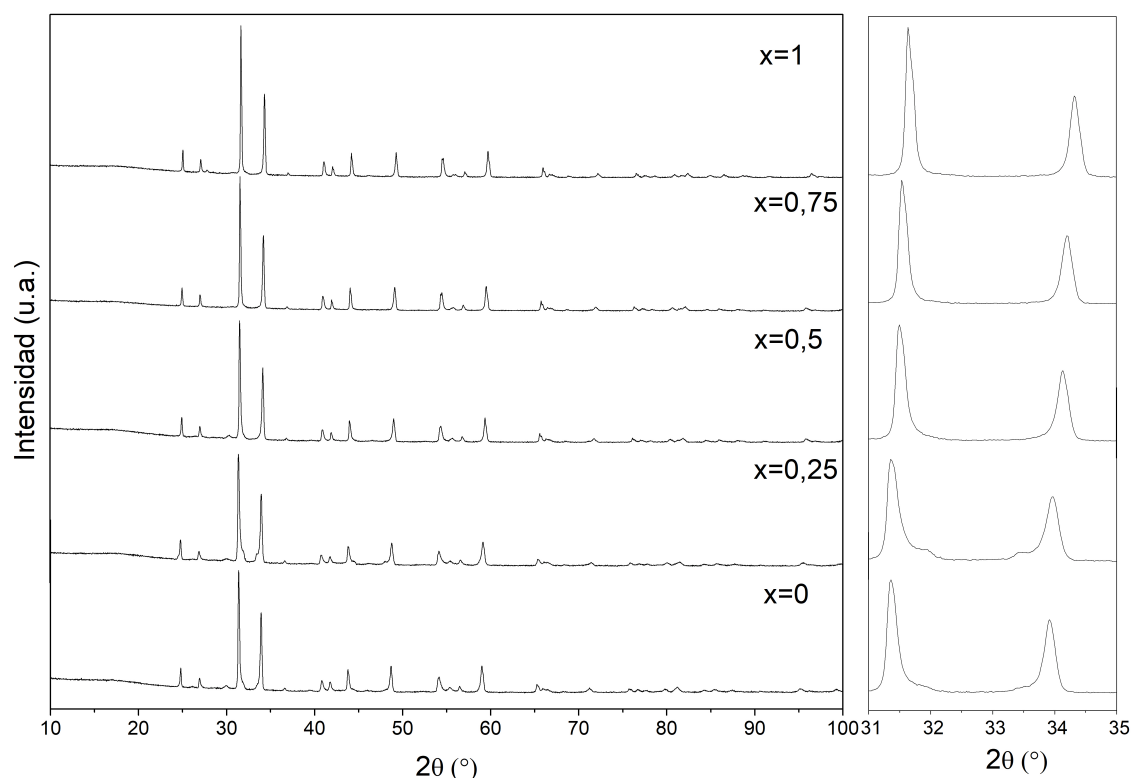


Figura 6.13: Izquierda: DRX de las fases reducidas obtenidas por reacción de muestras $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ a 450 °C. Derecha: Detalle de las reflexiones (103) y (101)

Al igual que en los compuestos iniciales, para las fases reducidas se observan desplazamientos en las reflexiones (103) y (101) debido a la sustitución de La por Nd. Las formas de los picos y sus relaciones de intensidad son similares en todas las fases reducidas. Estas estructuras presentan simetría tetragonal y grupo espacial I_4/mmm , con fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3.5}$ (cobalto divalente). Este resultado está de acuerdo con la estructura determinada por Hayward et al. para la reducción de LaSrCoO_4 bajo 8 % $\text{H}_2(\text{g})$ [217]. El valor de δ de la Ecuación 6.11 se calculó con el cambio de masa experimental (por determinación de la masa inicial y masa final en una ultramicrobalanza de la reducción a 450 °C en el reactor de lecho fijo) de acuerdo con:

$$\delta = \frac{M_{ox}\Delta m}{M_O m_0} \quad (6.12)$$

donde Δm es el cambio de masa experimental, m_0 es la masa inicial de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$, M_{ox} es el peso molecular de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ y M_O es el peso atómico del oxígeno.

En este estudio, obtuvimos un valor de δ de 0,5, que es similar a nuestro estudio previo para la reducción de LaSrCoO_4 [217]. La Tabla 6.3 resume los parámetros de celda del refinamiento Rietveld de los datos DRX de la fase reducida para $x=0,5$ tomando como datos de partida los proporcionados por Hayward et. al. [217] para $\delta=0,5$. La Figura 6.14 muestra este refinamiento, las diferencias entre los datos experimentales y los calculados se atribuyen a presencia de más de una fase cristalina, que tienen una simetría similar a la fase analizada pero con parámetros de celda y concentraciones de oxígeno distintas. Hayward et. al. [217] atribuyó estas diferencias a la formación de dos fases cristalinas con diferentes estequiometrías, $\text{LnSrCoO}_{3,57}$ y $\text{LnSrCoO}_{3,432}$, sin embargo estas estructuras fueron refinadas con difracción de neutrones con tiempo de vuelo, el cual tiene mayor sensibilidad para oxígeno, mientras que para DRX la detección precisa de pequeñas diferencias en la concentración de oxígeno es más limitada debido a la baja sensibilidad del método a los átomos livianos como el oxígeno. Sin embargo, se refinó el DRX considerando estas dos fases reducidas, LnSrCoO_4 sin reaccionar y La_2O_3 (1 % P/P) por descomposición. Este refinamiento se muestra en la Figura 6.15. Aunque el refinamiento mejora, aún se observan diferencias de los datos experimentales y calculados. En la Tabla 6.4 se muestran los resultados de este refinamiento. Para considerar las fases deficientes de oxígeno se necesitarían datos de difracción con neutrones que sean más sensibles a cambios pequeños en las concentraciones de oxígeno en las distintas fases.

Tabla 6.3: Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{SrCoO}_{3,5}$

$\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{SrCoO}_{3,5}$	Grupo Espacial $I4/mmm$; $a=3,7232(10)$ Å; $c=13,2550(37)$ Å				
Átomo	Np	x	y	z	Ocup.
Co^{2+}	2	0	0	0	1
La^{3+}	4	0	0	0,3544	0,25
Nd^{3+}	4	0	0	0,3544	0,25
Sr^{2+}	4	0	0	0,3544	0,5
O^{2-}	4	0	0	0,1702	1
O^{2-}	8	0,5	0,031	0	0,1875
O^{2-}	8	0,5	0,119	0	0,1875
Rexp : 1,77 Rwp : 4,28 Rp : 2,81 GOF : 2,42					

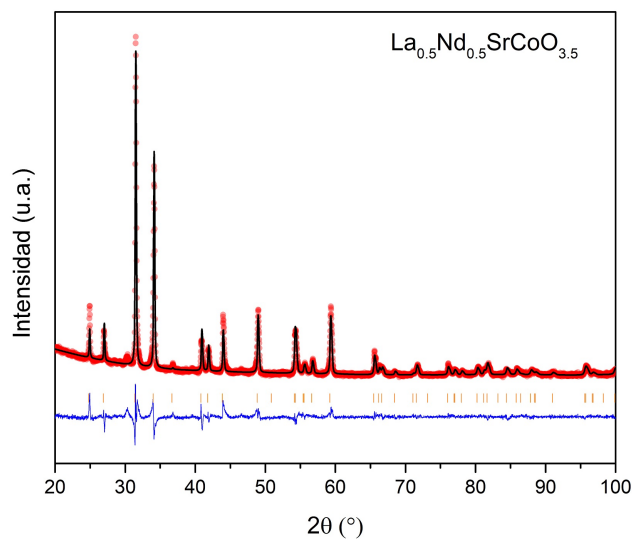


Figura 6.14: Refinamiento de Rietveld de la fase reducida $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.5}$. Se muestran el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre los dos patrones (línea azul). Las barras verticales naranjas corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalográfica con grupo espacial $I/4mmm$

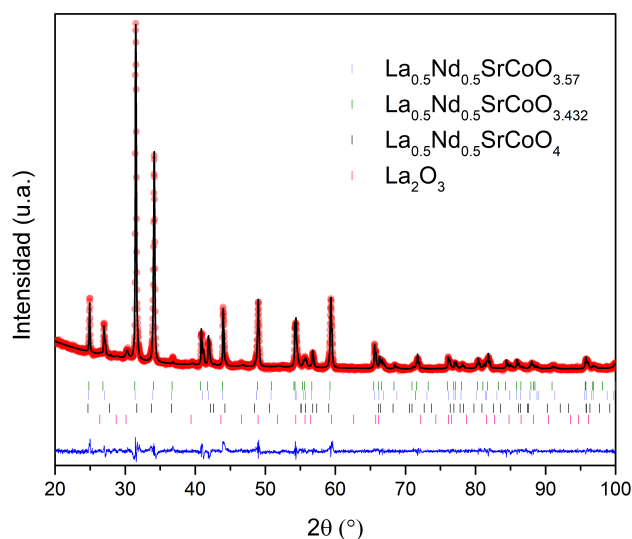


Figura 6.15: Refinamiento de Rietveld del producto de reducción de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ considerando la formación de dos fases reducidas: $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.432}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.57}$. Además se considera la fase sin reducir $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ y la fase La_2O_3 debido a la descomposición. Se muestran el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre los dos patrones (línea azul). Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas

Tabla 6.4: Resultados estructurales del refinamiento de datos de DRX recolectados a temperatura ambiente del producto de reducción de La_{0.5}Nd_{0.5}SrCoO₄ a 450 °C en 5 % H₂(g)-95 % Ar(g). Todas las fases con grupo espacial *I*/4*mmm*

	La _{0.5} Nd _{0.5} SrCoO _{3.432}	La _{0.5} Nd _{0.5} SrCoO _{3.57}	La _{0.5} Nd _{0.5} SrCoO ₄
<i>a</i> (Å)	3,73215(32)	3,72336(25)	3,7551(10)
<i>b</i> (Å)	13,1871(16)	13,27308(90)	12,8284(66)
% P/P	36,7	59,3	3
R _{exp} : 1,77 R _{wp} : 3,55 R _p : 2,39 GOF : 2,01			

6.5. Conversión de CO₂(g) a CO(g) por ciclos RWGS a 500 °C sobre precursores de La_{0.5}Nd_{0.5}SrCoO₄

Para confirmar su potencial como intermediario de almacenamiento de oxígeno para la reducción de CO₂(g) a CO(g) mediante ciclos RWGS, resulta interesante estudiar la reacción de oxidación de La_{0.5}Nd_{0.5}SrCoO_{3.5} con CO₂(g) y calcular el rendimiento de CO(g). Cabe destacar que se consideró utilizar temperaturas de calcinación de 600, 800 y 1000 °C de acuerdo a lo analizado en los Capítulos 4 y 5, en donde se pueden obtener materiales sin impurezas adecuados para la conversión de CO₂(g) en las perovskitas LaCoO₃. Sin embargo, durante la síntesis de la fase Ruddlesden-Popper con temperaturas de calcinación entre 600 y 800 °C, se observa la formación de carbonato de estroncio (SrCO₃), lo que se atribuye a la carbonatación que ocurre durante la oxidación de la materia orgánica utilizada en el proceso de síntesis. Esta carbonatación se debe a la reacción del Sr con el CO₂(g) liberado durante la descomposición de precursores orgánicos, como los citratos, comúnmente empleados en métodos como la ruta sol-gel o la combustión. La presencia de SrCO₃ se evidencia en los DRX de los precursores calcinados a 600 y 800 °C por 1 hora (Figura 6.16), donde se observan los picos característicos de esta fase secundaria. Se descartó que la presencia de SrCO₃ provenga del material inicial, ya que, tras el tratamiento con HNO₃, se observó una completa disolución de la muestra acompañada de efervescencia, lo que evidencia la formación de CO₂(g). Este resultado indica que el carbonato de estroncio se genera durante la síntesis y no es una impureza previa en los precursores utilizados.

El SrCO₃ es una fase altamente estable hasta temperaturas elevadas (mayores a 875 °C) [219], lo que dificulta la formación directa de la fase Ruddlesden-Popper a bajas temperaturas. En lugar de obtener el óxido La_{0.5}Nd_{0.5}SrCoO_{4-δ}, la persistencia del SrCO₃ favorece la cristalización de la perovskita LnCoO₃ (Ln = La, Nd), también evidenciada en los DRX de los precursores calcinados a 600, 800 °C y 1000 °C por 1 hora, ya que se forma con mayor facilidad en el rango de temperaturas en el que aún no se ha descompuesto completamente el carbonato. Como resultado, la presencia de SrCO₃ impide la obtención de una fase pura y requiere tratamientos térmicos más prolongados

y a temperaturas más altas para favorecer la reacción completa y la eliminación del carbonato residual, siendo posible cuando la calcinación se lleva a cabo a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo la presencia de SrO en el precursor calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h indica que aunque la descomposición del SrCO_3 es completa, no lo es la formación de la fase Ruddlesden-Popper, la cual requiere tiempos prolongados de calcinación (12 hs) para lograr su formación completa.

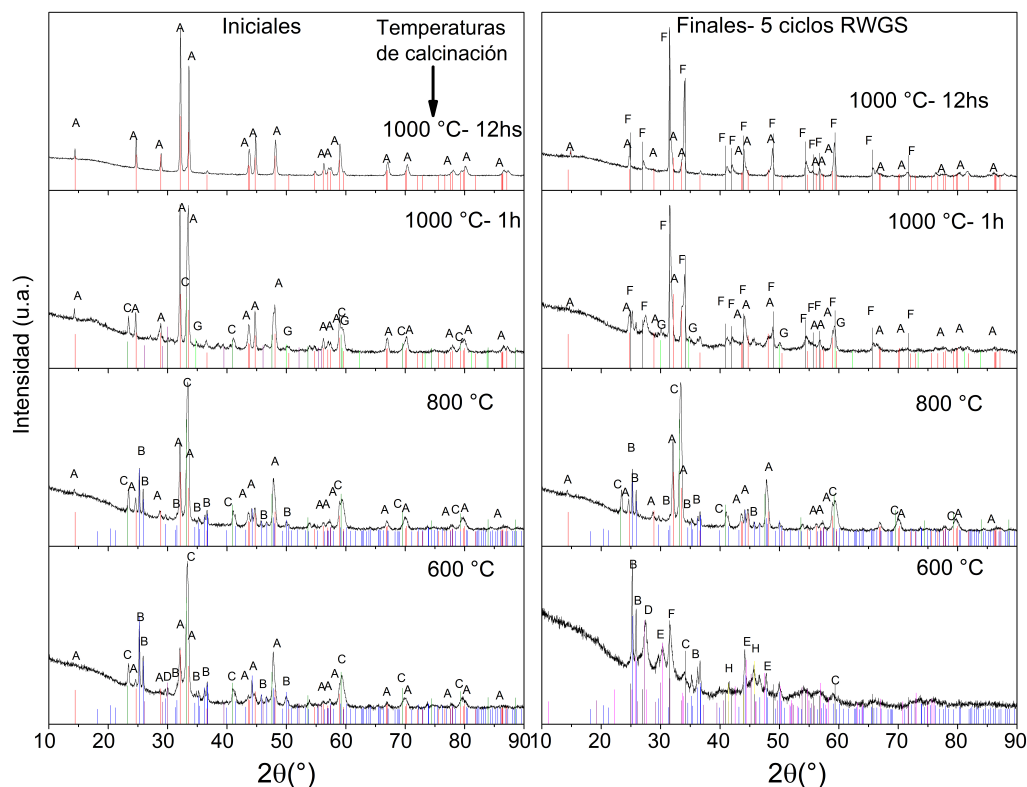


Figura 6.16: Izquierda. DRX de los precursores de la fase $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a 600, 800, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora y a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por doce horas. Derecha. DRX de los precursores de la fase Ruddlesden-Popper calcinados a 600, 800, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora y a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por doce horas luego de cinco ciclos RWGS a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Referencias: A (rojo) $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$; B (azul) SrCO_3 ; C (verde) LnCoO_3 (Ln:La,Nd); D (Ln_2O_3) violeta; E (rosa) $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; F (negra) $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCo}_{3.5}$; G (verde claro) SrO; H (amarillo) Co

Se estudiaron cinco ciclos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ mediante la reacción RWGS a $500\text{ }^\circ\text{C}$, con 15 minutos por etapa, con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ para la reducción, y 10 % $\text{CO}_2(\text{g})$ -90 % $\text{Ar}(\text{g})$ para la oxidación, ambos con 6 l/h. La elección de esta temperatura se basa en lo discutido en el Capítulo anterior, donde se ha señalado que a $500\text{ }^\circ\text{C}$ puede ocurrir la liberación del $\text{CO}(\text{g})$ generado en la superficie hacia la fase gaseosa. Por otro lado, el tiempo seleccionado permite que se lleve a cabo la reducción de los materiales en la primera etapa del ciclo, asegurando así una evaluación adecuada de su desempeño en condiciones redox.

Durante los ciclos RWGS a $500\text{ }^\circ\text{C}$ de la Figura 6.17, los materiales sintetizados a partir de precursores tratados a 600 y $800\text{ }^\circ\text{C}$ presentan un comportamiento similar

al de LaCoO_3 discutido anteriormente. En la primera etapa del ciclo, la perovskita se reduce, pasando de LnCoO_3 (Ln : La,Nd) a $\text{LnCoO}_{2.5}$. Sin embargo, esta reducción es seguida por una descomposición adicional, evidenciada por dos pendientes diferentes de reducción de masa en la TG, en la que la estructura perovskita colapsa y se segregan las fases individuales Ln_2O_3 y Co metálico. Este fenómeno se observa en los patrones de DRX luego de 5 ciclos RWGS (Figura 6.16), donde la aparición de nuevas fases de óxidos de lantánidos indican la degradación del material. Además se observa la formación de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, debido a la reacción de carbonatación de acuerdo a 4.12. Este comportamiento representa un problema significativo para la estabilidad del material en los ciclos redox, ya que la descomposición en óxidos dificulta la reversibilidad del proceso y compromete su rendimiento en aplicaciones como la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS. La pérdida de la estructura perovskita implica que el material no puede recuperar su estado inicial en los siguientes ciclos, afectando su capacidad para mantener una actividad sostenida a lo largo del tiempo.

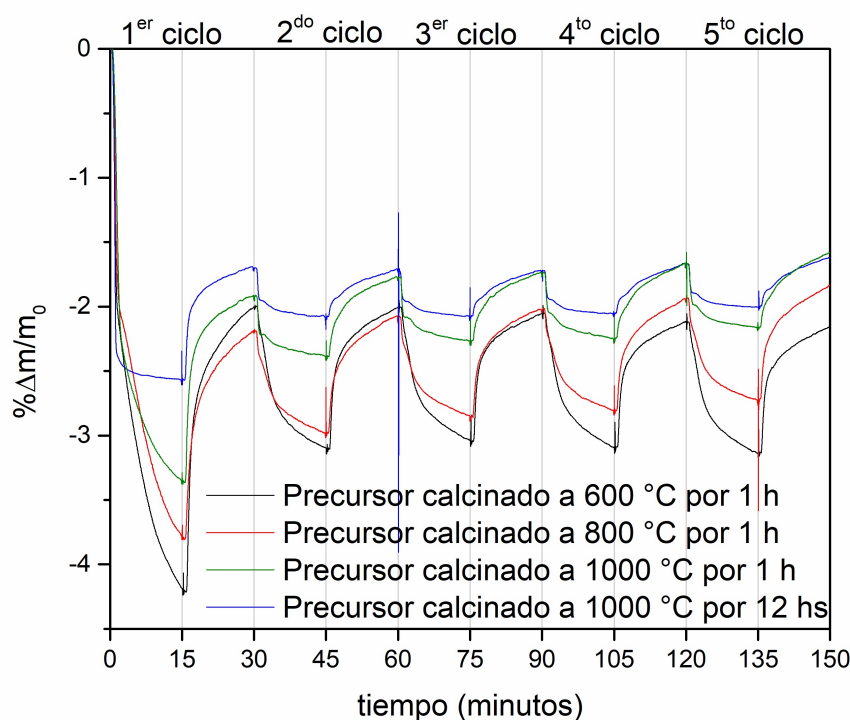


Figura 6.17: Curvas TG de precursores de la fase Ruddlesden-Popper $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a 600, 800, 1000 $^\circ\text{C}$ por una hora y a 1000 $^\circ\text{C}$ por doce horas obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 500 $^\circ\text{C}$ con 15 minutos por etapa, con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ para la reducción, y 10 % $\text{CO}_2(\text{g})$ -90 % $\text{Ar}(\text{g})$ para la oxidación, ambos con 6 l/h.

Al analizar la reducción del primer ciclo observada en la Figura 6.18, se evidencia que, en el caso de la muestra calcinada a 1000 $^\circ\text{C}$ durante 12 hs, donde se obtiene la fase Ruddlesden-Popper pura, no se detecta la etapa de descomposición hacia los

óxidos iniciales y Co metálico, a diferencia de lo observado en las muestras calcinadas a 600 y 800 °C en donde se ve una disminución de masa debido a la descomposición de acuerdo a la reacción 4.10. Además para la reducción de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$, la pérdida de masa se corresponde con la formación de $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.5}$, como fue explicado en la anterior sección, siendo el delta calculado por la ecuación 6.12 consistente con la formación de este óxido. Este resultado sugiere que la fase Ruddlesden-Popper presenta una mayor estabilidad estructural bajo condiciones de reducción en comparación con la perovskita, lo que previene su degradación en ciclos sucesivos. Otra observación es que esta reacción ocurre rápidamente, completándose en aproximadamente dos minutos, lo que indica que no es la etapa que limita la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ en ciclo RWGS.

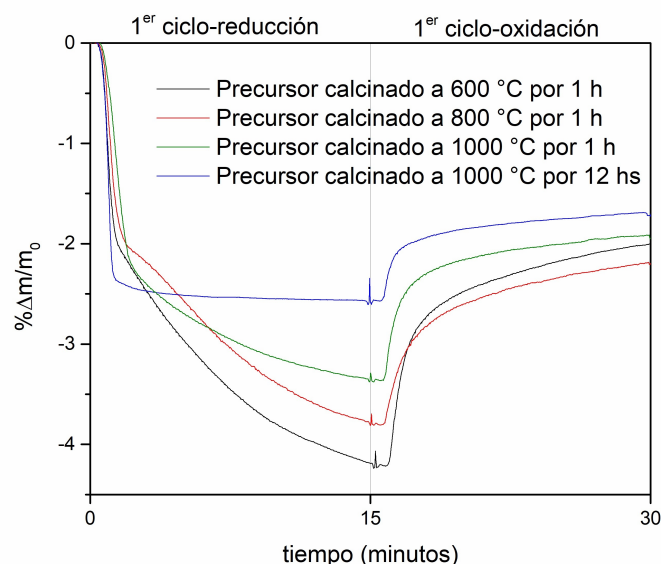


Figura 6.18: Curvas TG obtenidas durante el primer ciclo RWGS a 500 °C con 15 minutos por etapa, con 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$ para la reducción, y 10 % $\text{CO}_2(\text{g})$ -90 % $\text{Ar}(\text{g})$ para la oxidación, ambos con 6 l/h, de precursores de la fase Ruddlesden-Popper $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a 600, 800, 1000 °C por una hora y a 1000 °C por doce horas

Las cantidades de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ producido se calcularon con las Ecuaciones 4.14 y 4.15, respectivamente, considerando la pérdida de masa por reducción y la ganancia de masa por oxidación observadas en la TG y se muestran en la Figura 6.19.

Cuando se analiza el precursor calcinado a 600 °C, se observa una mayor generación de $\text{CO}(\text{g})$, sin embargo debido a reacciones de carbonatación, este cálculo está por exceso, y no toda la ganancia observada es debida a la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$.

Si se analiza el precursor calcinado a 1000 °C durante 12 hs, a pesar de la estabilidad de la fase Ruddlesden-Popper, la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ es limitada, estabilizándose en un valor de 0,23 mmol/gr. Esto se atribuye al mayor tamaño de partícula en la muestra calcinada a 1000 °C durante 12 hs, y en consecuencia a la

disminución de la relación superficie/volumen del material, lo que dificulta la reacción de conversión, efecto descrito en el Capítulo anterior. También se puede observar en el DRX del producto luego de 5 ciclos para $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ (Figura 6.16) que está compuesto mayormente por la fase reducida y la fase minoritaria del patron inicial.

Este fenómeno refuerza la importancia de optimizar las condiciones de síntesis para equilibrar la estabilidad estructural del material con su capacidad de reacción en los ciclos redox, asegurando un rendimiento adecuado en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$. Aunque no fue estudiado en la presente tesis, se recomienda explorar métodos de síntesis que permitan obtener la fase Ruddlesden-Popper a temperaturas de calcinación más bajas, ya que este material presenta una estabilidad estructural superior a la de la perovskita y constituye un sistema prometedor para futuras investigaciones en procesos redox. Su optimización podría mejorar la eficiencia en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$, ofreciendo una vía interesante para el desarrollo de materiales funcionales en aplicaciones energéticas y ambientales.

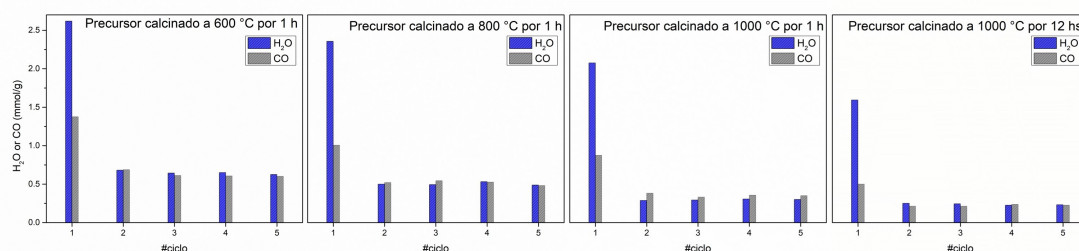


Figura 6.19: Cuantificaciones promedio de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 500 °C de precursores de la fase Ruddlesden-Popper $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ calcinados a 600 , 800 , 1000 °C por una hora y a 1000 °C por doce horas. Las cuantificaciones de $\text{CO}(\text{g})$ en precursores calcinados a 600 y 800 °C están sobreestimadas por reacciones de carbonatación

6.6. Conclusiones

En este capítulo se examinaron las reacciones de reducción de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$, sintetizadas a 1000 °C por 12 hs , a presiones de aire entre 4 y $5 \times 10^{-3}\text{ mbar}$ ($\text{pO}_2(\text{g}) = 10^{-3}\text{ mbar}$) y en $5\% \text{H}_2(\text{g})$ - $95\% \text{Ar}(\text{g})$ utilizando principalmente análisis de DRX-*in situ*. Los coeficientes de expansión de las muestras en vacío están correlacionado con los valores de x (dopaje de Nd), mostrando una disminución en el coeficiente de expansión volumétrico α_V cuando aumenta el contenido de Nd.

Las temperaturas para la formación y descomposición de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ en vacío e hidrógeno se resumen en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5: Temperaturas para la formación de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3.5}$ (a $p\text{O}_2(\text{g}): 10^{-3}$ mbar y en $5\% \text{H}_2(\text{g})-95\% \text{Ar}(\text{g})$) y para la descomposición total, para diferentes contenidos de Nd

x	$p\text{O}_2(\text{g}): 10^{-3}$ mbar		$5\% \text{H}_2(\text{g})-95\% \text{Ar}(\text{g})$	
	$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3.5}$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrO}, \text{Co}$	$\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3.5}$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrO}, \text{Co}$
0	414 °C		280 °C	580 °C
0,25	401 °C		350 °C	580 °C
0,5	380 °C	700 °C	280 °C	no determinada
0,75	372 °C		350 °C	no determinada
1	365 °C		280 °C	no determinada

A medida que aumenta el contenido de Nd, la reducción a altas temperaturas de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$ en vacío con reducción de Co^{3+} a Co^{2+} y eliminación de $\text{O}_2(\text{g})$ ocurre a temperaturas más bajas. Para las fases que contienen Nd, la reacción de reducción con formación de la fase $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3.5}$ se completa antes de que ocurran las descomposiciones (≈ 700 °C), mientras que en LaSrCoO_4 no se completa. La formación de las fases reducidas con $x=0,5$ en atmósfera de hidrógeno es la más rápida y comienza a menor temperatura. Las fases reducidas presentan simetría tetragonal y grupo espacial $I4/mmm$, con la fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_{3.5}$ (con Co^{2+}).

Considerando el comportamiento de reducción de los materiales estudiados, se encontró que $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_4$ puede reducirse a $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{SrCoO}_{3.5}$ a temperaturas que varían entre 280 °C a aproximadamente 600 °C (dependiendo de la atmósfera) sin descomposición. Este material muestra el mejor rendimiento, evidenciando la mayor reactividad para la formación de fases reducidas y una alta temperatura de descomposición. Sin embargo su síntesis enfrenta limitaciones debido a la formación de SrCO_3 a bajas temperaturas de calcinación, lo que dificulta la obtención de la fase Ruddlesden-Popper. Para eliminar esta fase secundaria, se requieren calcinaciones prolongadas a 1000 °C, donde se logra una estructura más estable en ciclos redox. En contraste, los materiales tratados a 600 y 800 °C muestran una menor estabilidad con formación de SrCO_3 y perovskita tipo LnCoO_3 (Ln:La,Nd), con la degradación progresiva de la perovskita hacia óxidos individuales y Co metálico, lo que afecta la reversibilidad del proceso y su desempeño en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$.

En comparación con la perovskita, la fase Ruddlesden-Popper exhibe una estabilidad superior bajo condiciones redox, evitando la descomposición a lo largo de los ciclos. Sin embargo, debido a la necesidad de alta temperatura y prolongados tiempos (1000 °C y 12 hs) para su síntesis, lo que genera materiales con baja relación superficie/volumen, se dificulta la reacción de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ que ocurre en la superficie. Para mejorar su desempeño, es fundamental optimizar las condiciones de síntesis, buscando estrategias que eviten la formación de SrCO_3 y permitan obtener la fase Ruddlesden-Popper a temperaturas más bajas, equilibrando estabilidad

estructural y actividad en ciclos RWGS.

Capítulo 7

Conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS en óxidos mixtos de cerio/praseodimio

Resumen. Se investigaron las reacciones de óxidos de cerio/praseodimio en atmósferas de hidrógeno y, posteriormente, dióxido de carbono, involucradas en ciclos RWGS a 500 °C utilizando DRX-*in situ*, FTIR y termogravimetría, aprovechando las propiedades redox del Ce y el Pr, que pueden cambiar entre estados de oxidación 4+ y 3+, lo que los hace adecuados para la incorporación y liberación de oxígeno durante este proceso. Los óxidos puros de cerio y praseodimio mostraron una eficiencia pobre en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$. Sin embargo, se encontró que los óxidos mixtos nanométricos de Ce/Pr exhiben un rendimiento mejorado de oxido-reducción adecuado para esta aplicación, particularmente con una composición de 75 mol% de Ce y 25 mol% de Pr, mejoran significativamente el comportamiento, logrando un rendimiento promedio de $\text{CO}(\text{g})$ de 0,6 mmol/(g óxido-ciclo) y una velocidad de conversión máxima de 0,26 mmol/(g óxido-min). El Pr mejora la movilidad del oxígeno en CeO_2 , lo que optimiza la disociación de los enlaces C=O en $\text{CO}_2(\text{g})$. Esto se debe a que los átomos de oxígeno restantes se transfieren más rápidamente, completando así los sitios vacantes generados durante el paso de reducción. Estos hallazgos sugieren que los óxidos mixtos de Ce/Pr son altamente efectivos para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ a través del ciclo RWGS, ofreciendo una opción potencialmente viable para aplicaciones industriales.

7.1. Introducción

Varios elementos tienen la capacidad de someterse a reducción y oxidación. Los más conocidos son los elementos de transición, como Co, Fe, Ni, Cu, entre otros, tal como pudo observarse en los anteriores capítulos para el estudio de los sistemas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

y $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$. Además de estos elementos, ciertos ETR también exhiben esta característica, siendo Ce y Pr los más destacados debido a su capacidad para alcanzar estados de oxidación de 3+ y 4+. Un ejemplo de este comportamiento es la formación de óxidos con diferentes estequiometrías, como se explicó en el Capítulo 1. Una desviación de la regla del estado de oxidación 3+ como el más estable es el cerio, que exhibe el estado 4+ como el óxido más estable (CeO_2). Este elemento logra la configuración electrónica del gas noble xenón, que tiene una alta estabilidad electrónica. El praseodimio también pertenece a este grupo, formando óxidos y otros compuestos con estados de oxidación mixtos entre 3+ y 4+, como Pr_6O_{11} ($4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$) y minerales similares encontrados en la naturaleza [220]. Todas estas características de los estados de oxidación del praseodimio pueden ser asimiladas al comportamiento ya observado en los oxicloruros del Capítulo 3.

La capacidad de adquirir diferentes estados de oxidación hace que los materiales formados por estos cationes sean adecuados para su uso en RWGS para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$. El material más estudiado entre estos es el CeO_2 (ceria), que se ha utilizado ampliamente en una variedad de aplicaciones catalíticas [221, 222]. Este material fue presentado por primera vez a principios de la década de 1980 para la disociación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ entre 500 y 700 °C [223, 224]. Sin embargo, no fue hasta 2006 que la ceria se evaluó por primera vez en reacciones termoquímicas de disociación en dos etapas [225].

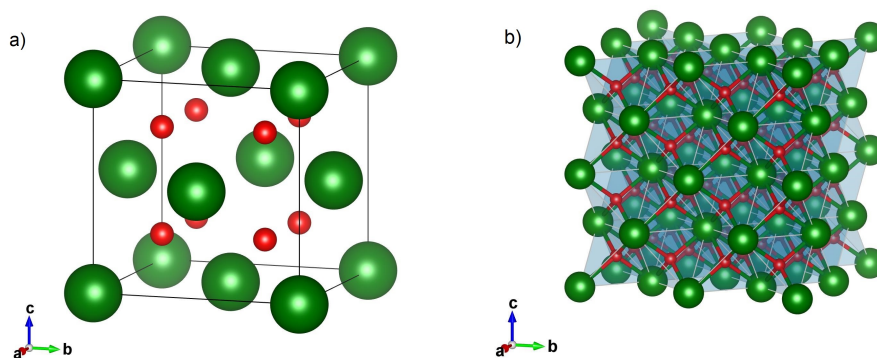


Figura 7.1: a) Representación de la celda unidad de CeO_2 tipo fluorita y b) Vista extendida de la estructura cristalográfica representada por los cationes Ce^{3+} (esferas verdes) y los aniones O^{2-} (rojos). Figura realizada con el software VESTA [1]

El dióxido de cerio cristaliza en la estructura tipo fluorita (CaF_2), perteneciente al grupo espacial $Fm - 3m$, lo que le confiere una alta simetría y estabilidad térmica. En esta disposición, los cationes de cerio (Ce^{+4}) forman una red cúbica centrada en las caras, mientras que los aniones de oxígeno (O^{2-}) ocupan los centros de los octantes de la celda unitaria. La estructura cristalográfica se representa en la Figura 7.1.

Una característica clave de esta estructura es la alta movilidad de los iones oxígeno, lo que favorece la formación de vacancias de oxígeno bajo condiciones reductoras. Esta propiedad es fundamental en aplicaciones catalíticas y de transporte iónico, como en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs), sensores de gases y reacciones redox en procesos de conversión de energía. Además, la alta temperatura de fusión de la ceria (2673 °C [226, 227]) le otorga una buena resistencia estructural en una variedad de diseños, desde muestras en polvo extremadamente simples hasta estructuras porosas más complejas.

El dopaje de CeO₂ con otros cationes generalmente mejora sus propiedades catalíticas al generar vacancias de oxígeno, pero estos beneficios a menudo solo se logran cuando la concentración del dopante se optimiza [228, 229]. Los catalizadores basados en ceria/praseodimio han mostrado propiedades redox superiores y un rendimiento catalítico mejorado en comparación con otros óxidos mixtos basados en ceria, particularmente en reacciones relacionadas con la captura o conversión de CO₂(g). Estas combinaciones de Ce/Pr están siendo exploradas actualmente para aplicaciones catalíticas [230, 231].

El catión Pr puede existir en dos estados de oxidación (Pr³⁺/Pr⁴⁺) y promover la formación de vacancias de oxígeno, y su presencia en la red de ceria altera el comportamiento de los límites de grano del sistema óxido, mejorando así la conductividad [232, 233]. Uno de los factores (entre otros) que juega un papel importante es la movilidad del oxígeno. Pr₆O₁₁, por ejemplo, tiene mayor movilidad de oxígeno seguida por la terbia; ambos son aproximadamente dos órdenes de magnitud superiores a CeO₂ [234].

En este capítulo, se explora la posibilidad de utilizar óxidos mixtos de Ce/Pr en ciclos RWGS a 500 °C para la conversión de CO₂(g) a CO(g). Se estudia la influencia de la temperatura de calcinación de la síntesis en el rendimiento redox y se busca la estequiometría óptima del óxido mixto que conduzca a una alta generación de CO(g) mientras se mantiene la estabilidad estructural durante cinco ciclos de reducción y oxidación a 500 °C.

7.2. Síntesis de materiales

Se utilizaron CeO₂ de grado reactivo (pureza del 99,98%), óxido de praseodimio (compuesto por una mezcla de óxidos de Pr, Pr(OH)₃ y Pr₂O₂SO₄) y ácido cítrico (pureza del 99,9%) como materiales de partida. En primer lugar, el óxido de cerio se calcinó a 900 °C en aire y el óxido de praseodimio se trató a 1500 °C en aire con el objetivo de eliminar el oxisulfato y el hidróxido de praseodimio. El dióxido de cerio y el óxido de praseodimio (Pr₆O₁₁) se solubilizaron en un digestor de microondas utilizando ácido clorhídrico (HCl). Detalladamente, se añadieron 10 mL de HCl al 36 %m/m (Fluka, para análisis de trazas) a aproximadamente 100 mg de CeO₂ y la correspon-

diente cantidad de Pr_6O_{11} y se digirieron durante 40 minutos a $210\text{ }^\circ\text{C}$ en el digestor de microondas (ETHOS ONE MILESTONE) en recipientes de presión TFM (politetrafluoroetileno modificado). Cabe destacar que este procedimiento de digestión fue elegido debido a la dificultad de disolución de los óxidos estudiados, ya que inicialmente se probó su disolución de acuerdo a lo explicado en el Capítulo 4 para los óxidos mixtos de La, Co y Fe, sin embargo se observó que la disolución era muy pobre. Después de que las muestras se digirieran completamente, las soluciones se evaporaron lentamente y el procedimiento posterior, para obtener el precursor de citrato, fue igual al explicado en el Capítulo 4. Una vez que los precursores fueron calcinados, para mayor comodidad, las muestras se designaron como $\text{Ce}_y\text{Pr}_z\text{-}T$, donde y y z son el contenido molar de cerio y praseodimio, respectivamente, y T es la temperatura de calcinación.

7.3. Análisis Termodinámico

Con el objetivo de comprender las reacciones de reducción y oxidación involucradas en el ciclo de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ por RWGS utilizando óxidos de cerio y praseodimio, se generaron gráficos de composición en equilibrio utilizando el software HSC [15].

Para las reacciones de reducción de CeO_2 y Pr_6O_{11} , los cálculos se realizaron por mol de lantánido con un mol de $\text{H}_2(\text{g})$ en 20 moles de $\text{N}_2(\text{g})$ (5% $\text{H}_2(\text{g})$) (Figuras 7.2a y b). Para las reacciones de oxidación, los sistemas consistieron en un mol de Ce_2O_3 o Pr_2O_3 con 1 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ en 9 moles de $\text{N}_2(\text{g})$ (10% $\text{CO}_2(\text{g})$) (Figuras 7.3a y b). Los óxidos iniciales para la reducción se escogieron porque son las especies más estables en condiciones atmosféricas (como se explicó en el Capítulo 1). Los óxidos más reducidos (sesquíóxidos del tipo Ln_2O_3) se consideraron para la oxidación subsiguiente. Las presiones parciales de los gases reactivos son las utilizadas en los experimentos descritos más adelante. Los datos termodinámicos para óxidos de cerio y praseodimio utilizados en el cálculo de la composición en equilibrio son mostrados en la Tabla 7.1. T1 y T2 corresponden al rango de temperatura en el que los datos son válidos. $H(298,15\text{ K})$ y $S(298,15\text{ K})$ son la entalpía y la entropía de formación a 298,15 K, respectivamente. A, B, C y D son los coeficientes estimados a partir de datos experimentales para los cálculos de la capacidad calorífica C_p (2.13).

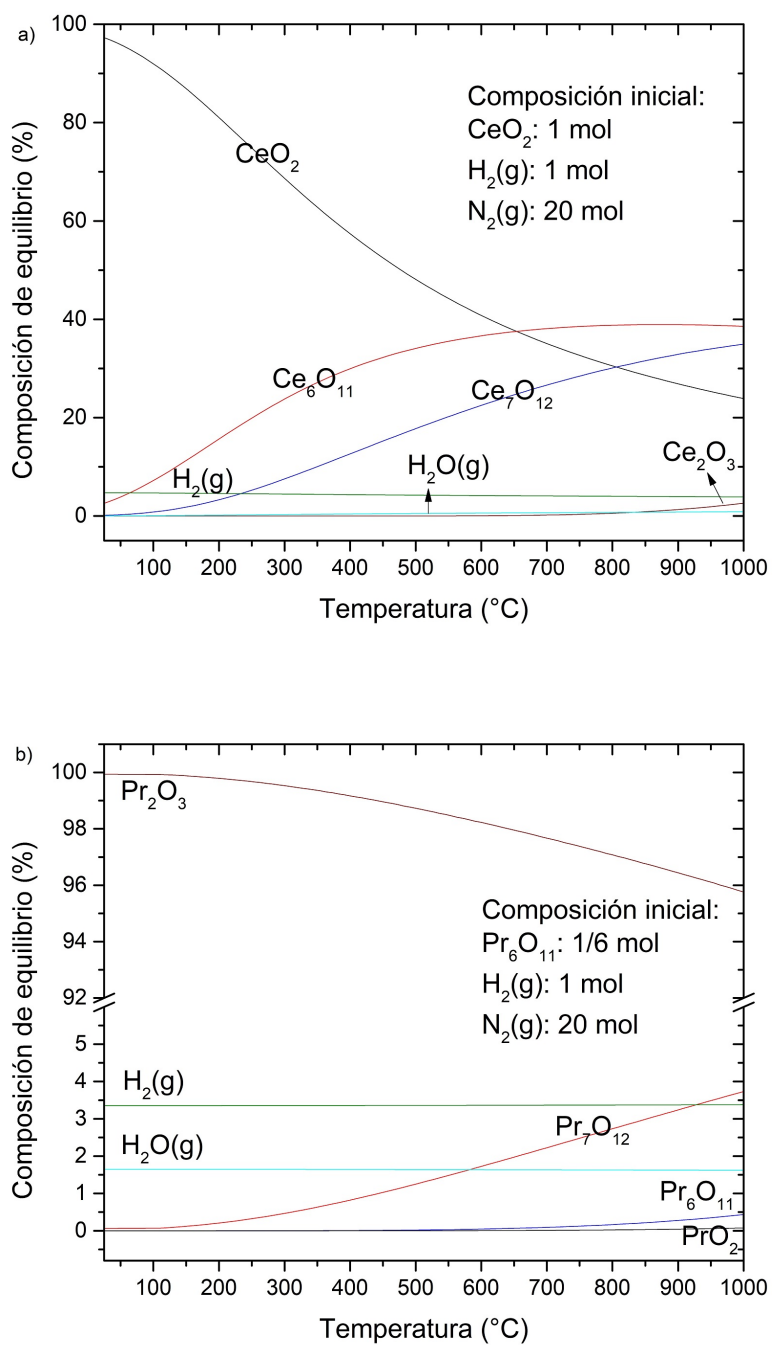


Figura 7.2: Composición en equilibrio en función de la temperatura entre 25 y 1000 $^{\circ}\text{C}$ según las predicciones termodinámicas para los sistemas a) $\text{CeO}_2/\text{H}_2(\text{g})$, b) $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{H}_2(\text{g})$

Tabla 7.1: Datos termodinámicos de óxidos de Ce y Pr utilizados para la construcción de gráficos de composición de equilibrio

	Ce ₂ O ₃	Ce ₇ O ₁₂	Ce ₆ O ₁₁	CeO ₂
T1 K	298,15	298,15	298,15	298,15
T2 K	1300	1200	1200	2753
H(298,15 K) kJ/mol	-1812,400	-995,792	-1033,448	-1090,400
S(298,15 K) J/mol K	148,800	69,036	67,781	62,300
A J/mol K	114,778	58,367	60,752	70,496
B	38,325	19,874	18,912	9,484
C	-7,709	-7,531	-6,360	-10,396
D	-0,009	0	0	0
Referencia	[226, 235]	[226]	[226]	[226, 227]
	Pr ₂ O ₃	Pr ₇ O ₁₂	Pr ₆ O ₁₁	PrO ₂
T1 K	298,15	298,15	298,15	298,15
T2 K	2300	1100	760	1100
H(298,15 K) kJ/mol	-1809,600	-939,726	-943,576	-974,400
S(298,15 K) J/mol K	158,000	80,333	79,914	79,914
A J/mol K	121,394	60,877	63,501	77,571
B	25,912	14,853	32,016	25,020
C	-9,885	-4,351	-8,690	-10,753
D	-0,002	0	0,008	0
Referencia	[226, 227]	[226]	[236, 226]	[226, 237]

Cuando se analiza el sistema de óxido de cerio en una atmósfera reductora, se puede observar que la curva de CeO₂ disminuye con la formación de tanto Ce₆O₁₁ como Ce₇O₁₂. A 650 °C, se espera una reducción del 60 % del CeO₂, con la formación del 38 % de Ce₆O₁₁ y el 25 % de Ce₇O₁₂. La formación del óxido más reducido solo se espera termodinámicamente a temperaturas superiores a 800 °C, siendo su concentración aproximadamente del 2 % a 1000 °C. Se observan diferencias significativas para el praseodimio, donde la fase estable a bajas temperaturas es el óxido más reducido Pr₂O₃. Este compuesto se forma a partir del Pr₆O₁₁ inicial junto con H₂O(g). Cuando la temperatura aumenta, comienza a aparecer Pr₇O₁₂, con la consiguiente disminución de Pr₂O₃. Estas observaciones nos permiten predecir que es termodinámicamente más factible reducir Pr₆O₁₁ que CeO₂.

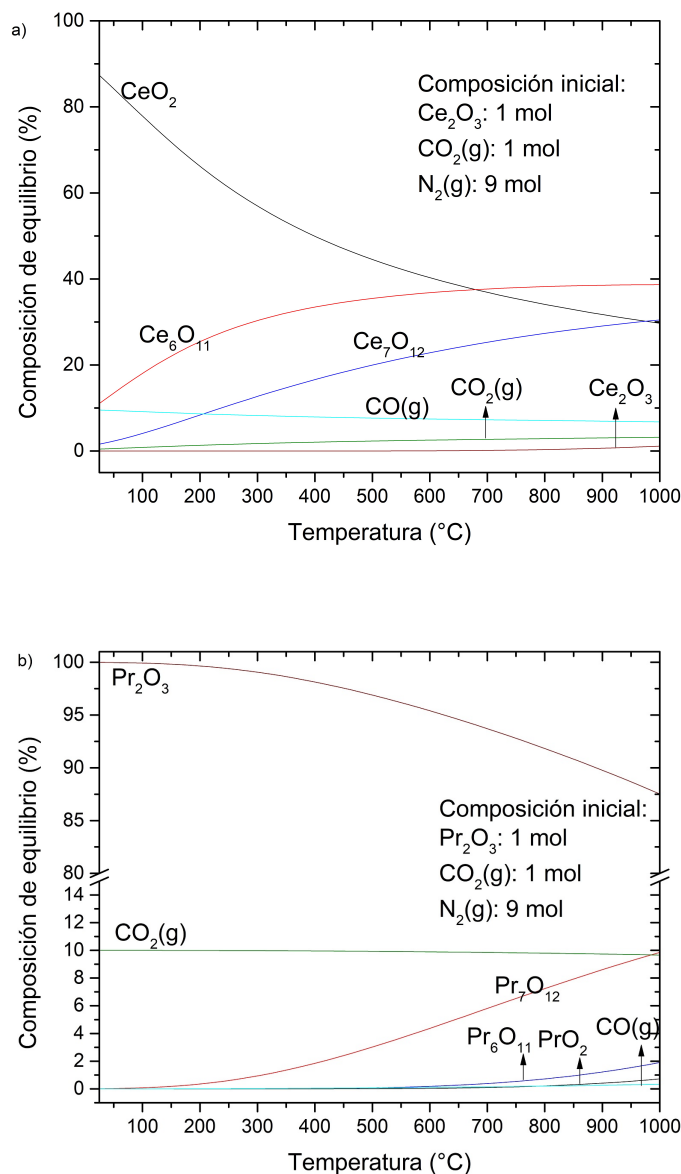


Figura 7.3: Composición en equilibrio en función de la temperatura entre 25 y 1000 °C según las predicciones termodinámicas para los sistemas a) Ce₂O₃/CO₂(g), b) Pr₂O₃/CO₂(g)

Se observan diferentes comportamientos para los óxidos reducidos en CO₂(g). La principal diferencia es que la conversión de CO₂(g) a CO(g) se observa fácilmente a todas las temperaturas para el sistema de Ce, mientras que para el Pr solo se calculan pequeñas cantidades de CO(g) (menores del 0,2%). Estos resultados son opuestos a lo que se observa en cuanto a la factibilidad de la formación de óxidos con estado de oxidación 4+. Cabe destacar que en ambos sistemas no se consideraron las reacciones de carbonatación con formación de carbonatos ya que no existen datos termodinámicos disponibles para estos compuestos, principalmente Ce₂(CO₃)₃ y Pr₂(CO₃)₃. Estos resultados indican que la reducción de Pr₆O₁₁ es termodinámicamente más probable que la de CeO₂, mientras que la oxidación del óxido reducido con CO₂(g) ocurre para

Ce₂O₃ con la formación de CO(g), y no para Pr₂O₃.

El análisis termodinámico de la composición de equilibrio del CeO₂ en una atmósfera débilmente oxidante (10% CO₂(g)) muestra un comportamiento dependiente de la temperatura que resulta clave para comprender la estabilidad de los óxidos de cerio. A medida que la temperatura aumenta, se observa una disminución en la fracción de CeO₂ y, en consecuencia, la formación de los óxidos reducidos Ce₆O₁₁ y Ce₇O₁₂.

A primera vista, este resultado puede parecer inesperado, dado que la atmósfera de reacción contiene un porcentaje significativo de CO₂(g), lo que sugiere condiciones oxidantes. Sin embargo, al analizar la composición de oxígeno en equilibrio, se puede comprender este comportamiento. Para temperaturas inferiores a 400 °C, la presión parcial de oxígeno es del orden de 10⁻³⁴ atm, mientras que a 1000 °C aumenta hasta aproximadamente 10⁻¹³ atm (predichas termodinámicamente). Este cambio en la disponibilidad de oxígeno influye directamente en la estabilidad de las distintas fases del óxido de cerio.

Si se considera el diagrama de estabilidad de los óxidos de cerio en función de la presión parcial de oxígeno y la temperatura (Figura 1.2), se puede explicar la transición observada. A bajas temperaturas, la elevada estabilidad del CeO₂ se mantiene debido a la alta presión parcial de oxígeno requerida para la reducción. No obstante, a medida que la temperatura aumenta, la reducción progresiva de CeO₂ hacia Ce₆O₁₁ y Ce₇O₁₂ se vuelve termodinámicamente favorable. Este comportamiento resalta la fuerte influencia de la presión de oxígeno y la temperatura en la estabilidad de las fases del cerio.

Estos resultados también concuerdan con estudios previos sobre la reducción de CeO₂ en atmósferas con bajos niveles de oxígeno, donde se ha reportado la formación de óxidos subestequiométricos en condiciones similares. Los cálculos indican que, a medida que la temperatura aumenta, una mayor cantidad de CeO₂ se reduce a CeO_{1.5} para una misma presión de oxígeno. Esto resalta la influencia de la temperatura en la reducción del CeO₂ [238].

Sin embargo, en esta tesis se utilizaron gases que tienen impurezas. Un ejemplo es la utilización de Ar 5.0 para mezclas CO₂(g)-Ar(g).

El cálculo de la presión parcial de oxígeno a través de las ecuaciones 6.9 y 6.10 da un valor del orden de 10⁻⁶ atm. En estas condiciones es esperable que solo se mantenga la fase CeO₂ en equilibrio. Esto se debe a que, según los diagramas de estabilidad de los óxidos de cerio, la reducción de CeO₂ a óxidos subestequiométricos como ocurre a presiones parciales de oxígeno significativamente más bajas, típicamente del orden de 10⁻⁶ atm o menores, dependiendo de la temperatura. No así el del óxido de praseodimio que se espera la formación de óxidos subestequiométricos para presiones mayores (Figura 1.2).

El estudio termodinámico puede predecir el estado final de equilibrio, pero no proporciona información sobre la velocidad a la que se alcanza este equilibrio. Las barreras

cinéticas y las velocidades de reacción pueden impedir que el sistema llegue al equilibrio en un marco temporal razonable. También debe considerarse que no existen datos termodinámicos para las fases de los óxidos intermedios, y solo es posible realizar un estudio termodinámico teórico para el óxido de cerio y el óxido de praseodimio. Sin embargo, el análisis termodinámico previo proporcionó información valiosa que sirvió como una indicación importante. El siguiente objetivo es encontrar una estructura intermedia, combinación de estos óxidos iniciales, con un comportamiento óptimo para su uso en ciclos RWGS. Debe ser fácil tanto de reducir como de oxidar, para ser aplicado en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$.

7.4. Caracterización de materiales

La Figura 7.4 muestra los perfiles de TG y DTA para la oxidación de resina orgánica que contenía una distribución homogénea de cationes de cerio y praseodimio (en la misma concentración molar) en aire, con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, indicando la temperatura y la pérdida de masa. El proceso de oxidación es una descomposición en múltiples etapas, que se puede dividir en tres fases según sus perfiles: la primera etapa, entre 50 y alrededor de $200\text{ }^\circ\text{C}$, es causada por la evaporación del agua superficial, la segunda etapa que ocurre entre 200 y $350\text{ }^\circ\text{C}$ y es debido a la evaporación del agua estructural, y finalmente, la tercera etapa a $350\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ atribuida a la descomposición y combustión de compuestos orgánicos. Estas etapas se caracterizan por tres picos exotérmicos a 163 , 307 y $384\text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados concuerdan con los observados por varios autores en la descomposición del precursor de citrato en aire [239, 240]. Por esta razón, se utilizaron temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ para la calcinación de los óxidos iniciales con el objetivo de eliminar el material orgánico.

Se confirmaron las relaciones estequiométricas de los óxidos mediante espectroscopía dispersiva en energía en el MEB. Los resultados fueron:

- $\text{Ce}_{0.50}\text{Pr}_{0.50}\text{-}1000$: $\text{Ce} = 49,1\%$ y $\text{Pr} = 50,9\%$;
- $\text{Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{-}1000$: $\text{Ce} = 74,3\%$ y $\text{Pr} = 25,7\%$;
- $\text{Ce}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{-}1000$: $\text{Ce} = 89,5\%$ y $\text{Pr} = 10,5\%$.

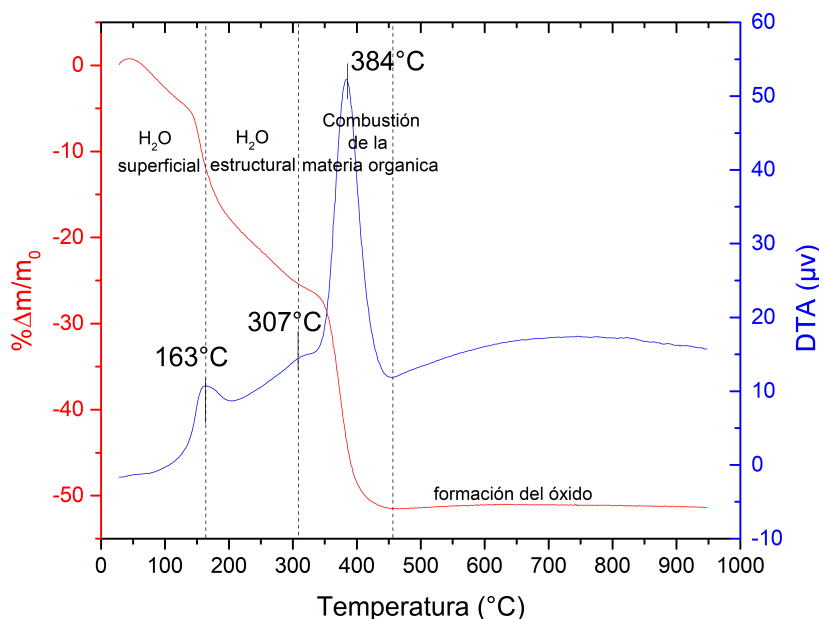
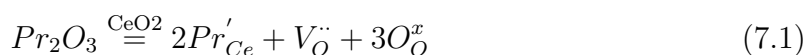


Figura 7.4: Curvas TG/DTA de la descomposición del precursor de citrato con cantidad molar de cerio y praseodimio iguales en aire, a 10 °C/min

Los DRX de óxidos con igual concentración de cerio y praseodimio calcinados entre 500 y 1000 °C se muestran en la Figura 7.5a. No se observaron otras fases en el difractograma de Ce_{0.50}Pr_{0.50}-1000, lo que indica la síntesis de una estructura cúbica con simetría *Fm-3m* (las reflexiones están indexadas por sus respectivos valores (hkl)). Los tamaños de las cristalitas de los óxidos calculados mediante parámetros fundamentales fueron: 5,5; 8,8; 13,4; 25,3 y 102,8 nm para temperaturas de calcinación de 600, 700, 800, 900 y 1000 °C, respectivamente.

Los DRX de los óxidos calcinados a 600 °C por 1 h se muestran en la Figura 7.5b. Todas las muestras presentan una simetría cúbica. El desplazamiento de las reflexiones a ángulos de difracción más altos indica que la sustitución de Ce por Pr lleva a una disminución en los valores del parámetro de celda y del volumen de la celda. Esto es esperado debido a que el Pr⁴⁺ tiene un radio iónico menor que el Ce⁴⁺, siendo de 1,10 y 1,11 Å, respectivamente, considerando número de coordinación (NC) VIII [7]. Sin embargo, debe considerarse la presencia de cationes de Pr³⁺. Este resultado también puede entenderse considerándose que el óxido Pr₆O₁₁ presenta tanto iones Pr³⁺ (radio iónico = 1,27 Å, NC= 8) como iones Pr⁴⁺. La incorporación de estos cationes en la matriz de CeO₂ conduce a un aumento en los parámetros de la red, pero la presencia de Pr³⁺ en el Pr₆O₁₁ lleva a la formación de vacancias de oxígeno, de acuerdo con la ecuación (notación de Kröger y Vink):



Tales vacancias de oxígeno tienden a modificar el volumen de la celda unidad, sumándose a los cambios en los parámetros causado por la incorporación de un ion más grande en la red [241, 242, 243].

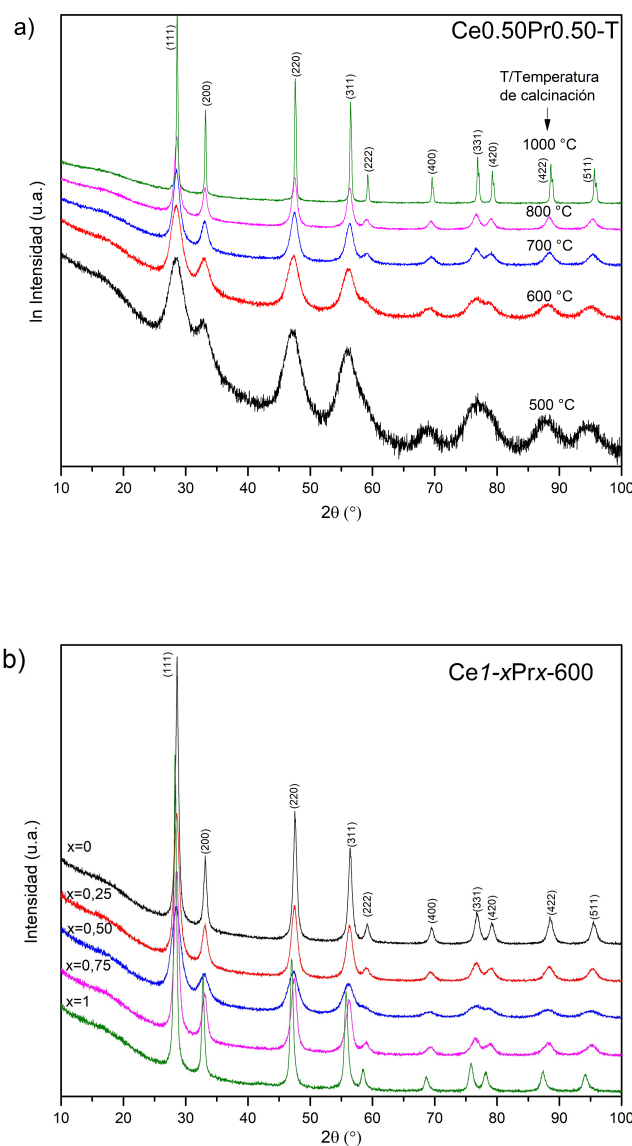


Figura 7.5: DRX de a) óxidos de cerio/praseodimio $\text{Ce}_{0.50}\text{Pr}_{0.50}\text{-T}$ con temperatura de calcinación entre 500 y 1000 °C, y b) $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{-600}$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ y 1). Las reflexiones están indexadas con estructura cúbica tipo fluorita (GE $FM\text{-}3m$)

En las micrografías correspondientes a los materiales calcinados a 600 °C, 800 °C y 1000 °C de la Figura 7.6 se observa un crecimiento progresivo de las partículas con el aumento de la temperatura de calcinación. A 600 °C, las partículas presentan un tamaño reducido y una distribución relativamente homogénea. Al incrementar la temperatura a 800 °C, se evidencia un aumento en el tamaño de las partículas y una

tendencia a la aglomeración. Finalmente, a 1000 °C, las partículas son visiblemente más grandes y se distribuyen de forma más heterogénea, lo que indica un proceso avanzado de sinterización.

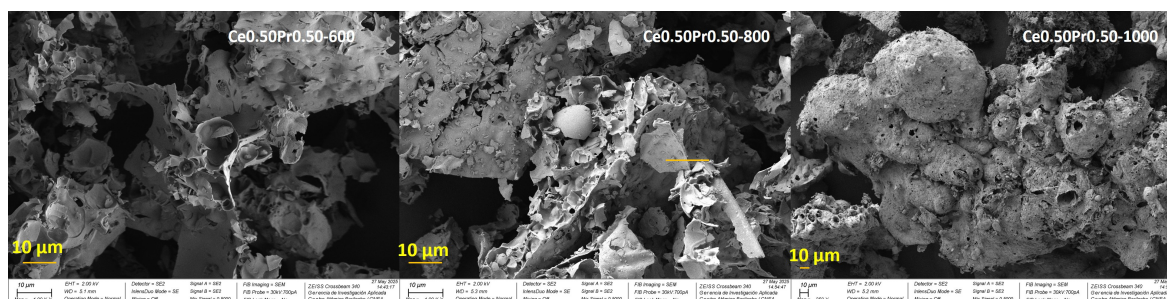


Figura 7.6: Imágenes MEB de los óxidos de cerio/praseodimio Ce_{0.50}Pr_{0.50}-T con temperatura de calcinación de 600, 800 y 1000 °C

Los DRX de los óxidos calcinados a 1000 °C se muestran en la Figura 7.7. Puede observarse que para el sistema con 75% de praseodimio y 25% de cerio ocurre la segregación de dos fases cristalinas con estructura cúbica, ambas simetría *Fm-3m*, evidenciada por la presencia de dos picos para cada índices de Miller (se puede observar mas claramente en la magnificación de los picos (111)). Este resultado esta acorde a investigaciones anteriores [244]. La Tabla 7.2 resume los parámetros obtenidos de los refinamientos de Rietveld de las muestras Ce_{1-x}Pr_x-1000 ($x=0; 0,25; 0,50; 1$) mostrados en la Figura 7.8. Para evaluar la evolución de los parámetros estructurales, se llevó a cabo un refinamiento de Rietveld considerando dos estructuras iniciales: una correspondiente a CeO₂ y otra a PrO₂ (Figura 7.8 y Tabla 7.3) utilizando como fases iniciales para el refinamiento CeO₂ (ICSD 061595) y PrO₂ (ICSD 028786). El análisis indica que la primera fase presenta una disminución del parámetro de red en comparación con la fase pura de CeO₂, lo que es consistente con la incorporación de Pr en la red cristalina y con la tendencia observada en las muestras con menor contenido de Pr. Por otro lado, la segunda fase exhibe un parámetro de red considerablemente mayor, más cercano al de óxido de praseodimio, aunque algo menor. Esta diferencia sugiere una posible sustitución parcial de Pr por Ce o una variación en la estequiometría del oxígeno, lo que puede generar defectos en la red cristalina y afectar el tamaño de la celda unitaria.

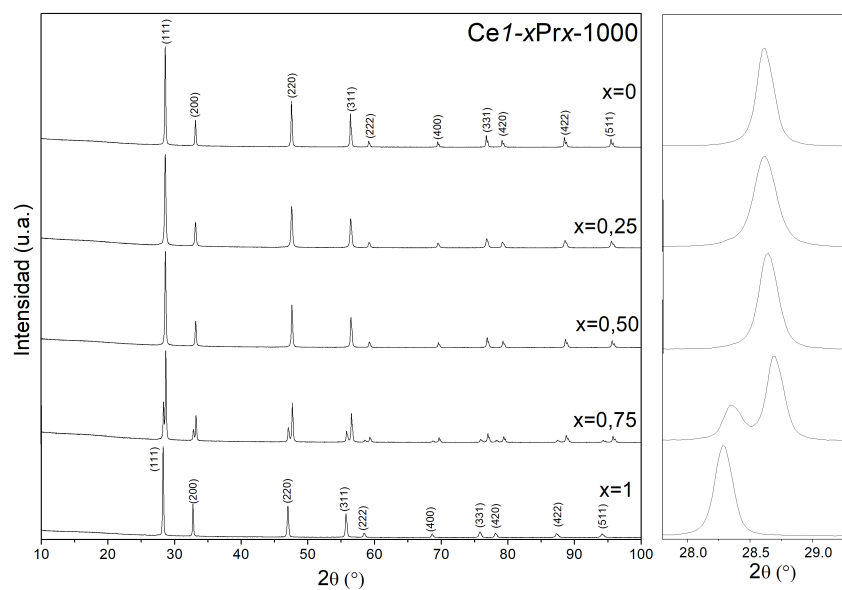


Figura 7.7: DRX de óxidos de cerio/praseodimio $Ce_{1-x}Pr_x-1000$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ y 1). Las reflexiones están indexadas con simetría $Fm-3m$. A la derecha se observa la magnificación de la reflexión (111)

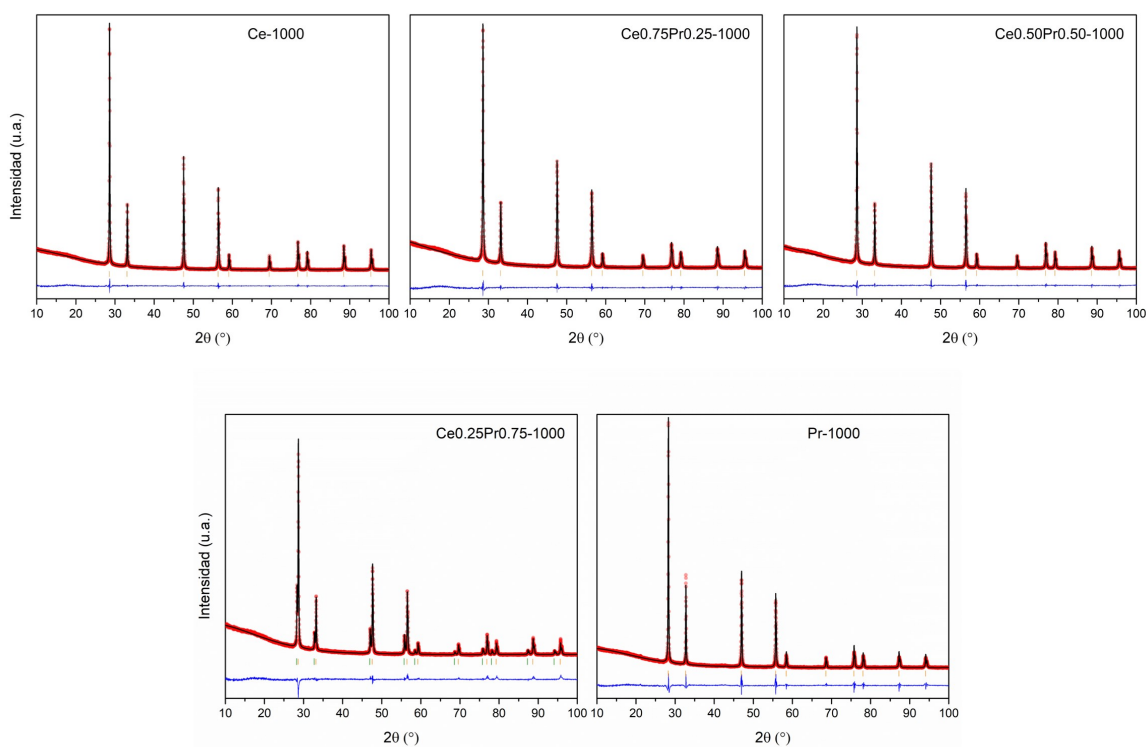


Figura 7.8: Refinamiento Rietveld de los óxidos de cerio/praseodimio $Ce_{1-x}Pr_x-1000$ ($x=0$ a 1). Se muestra el patrón experimental (círculos rojos), el patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre ambos patrones (línea azul). Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases cristalográficas

Tabla 7.2: Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para Ce_{1-x}Pr_x-1000 (x=0; 0,25; 0,50; 1). Grupo espacial: *Fm-3m*

<i>x</i>	0	0,25	0,50	1
a (Å)	5,41279(24)	5,40963(56)	5,40494(30)	5,47009(43)
Ocupación Ce	1	0,759(34)	0,5039(37)	0
Ocupación Pr	0	0,2598(33)	0,5044(37)	1
Rp	4,31	3,77	3,99	4,89
Rwp	5,88	4,94	5,40	7,07
Rexp	3,57	3,44	3,40	3,21
GOF	1,65	1,43	1,59	2,2
Tamaño de cristalita (nm)	132(9)	72(4)	103(6)	100(8)

Tabla 7.3: Datos de estructura cristalina y resultados de refinamiento Rietveld para Ce_{1-x}Pr_x-1000 (x=0,75). Grupo espacial: *Fm-3m*

<i>x</i>	Fase tipo CeO ₂	Fase tipo PrO ₂
a (Å)	5,39953(42)	5,46439(43)
Cuantificación (%)	80,21(21)	19,79(21)
Tamaño de cristalita (nm)	88(8)	99(8)
Rexp : 3,54 Rwp : 5,84 Rp : 4,36 GOF : 1,65		

7.5. Estudio de DRX-*in situ* de la reducción de óxidos de cerio/praseodimio en atmósfera de 5 %H₂(g)-95 %Ar(g) y posterior oxidación con 10 %CO₂(g)-90 %Ar(g)

Con el objetivo de monitorear las reacciones de reducción con H₂(g) y las posteriores oxidaciones con CO₂(g) de los óxidos iniciales calcinados a 1000 °C y determinar la formación o transformación de las fases cristalinas, se realizaron mediciones de DRX-*in situ*. Específicamente, es necesario asegurar que no ocurran reacciones de carbonatación que formen carbonatos de Ce y Pr, ya que compiten con las reacciones de conversión de CO₂(g) a CO(g) y la oxidación de los óxidos reducidos. Cabe destacar que estas mediciones son factibles para fases cristalinas con picos bien definidos que pueden resolverse en un tiempo corto comparado con el tiempo total de reacción; por lo tanto, solo se estudiaron fases altamente cristalinas.

La Figura 7.9 muestra el gráfico de contorno 2D para la reducción no isotérmica con 5 %H₂(g)-95 %Ar(g) (6 l/h), entre 100 y 600 °C (excepto Ce-1000 y Ce0.95-1000, entre

100 y 800 °C) y una velocidad de calentamiento de 2 °C/min siguiendo la evolución de los picos correspondientes a la reflexión (111). Para los óxidos con praseodimio, se puede observar un corrimiento del pico que comienza aproximadamente a 200 °C, independientemente de la concentración de este lantánido en el óxido inicial. Este corrimiento se atribuye a la reducción de Pr⁴⁺ a Pr³⁺ y la eliminación de H₂O(g). Cuando el CeO₂ se expone a una atmósfera reductora, no se observan cambios hasta los 600 °C, y estos solo ocurren a temperaturas superiores a 600 °C. Este resultado está en línea con las predicciones termodinámicas, que establecen la reducción de CeO₂ en dos etapas: inicialmente con la formación de un óxido intermedio con una combinación de Ce⁴⁺ y Ce³⁺ a 650 °C, y posteriormente la reducción completa a Ce₂O₃ a temperaturas superiores a 700 °C. Este resultado indica que cuando el Ce está en su estado de oxidación más alto, exhibe alta estabilidad, lo que complica su uso en ciclos RWGS a temperaturas intermedias.

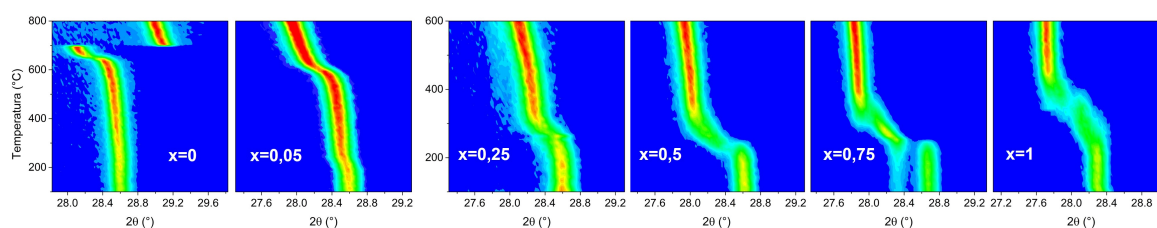


Figura 7.9: Gráfico de contorno 2D de DRX-*in situ* en función de la temperatura en 5 %H₂(g)-95 %Ar(g) (6 l/h) para óxidos de cerio/praseodimio Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} (calcinados a 1000 °C) entre 100 y 800 °C para x=0 y 0,05 y entre 100 y 600 °C para x=0,25; 0,5; 0,75 y 1

Se realizaron reacciones de oxidación con 10 %CO₂(g)-90 %Ar(g) en esta serie de óxidos, previa reducción a 500 °C durante 10 min, para comprobar la viabilidad de su uso en la conversión de CO₂(g) a CO(g) sin formación de fases secundarias, como carbonatos, que destruyen el material durante el ciclo. La Figura 7.10 muestra la evolución de estos picos. No se observan formaciones de fases por carbonatación en la serie de óxidos, solo se produce un cambio de fase en la praseodimia pura (superior a 925 °C), que se atribuye a la reducción total a Pr₂O₃ (por el análisis de DRX de la estructura final). Estos resultados concuerdan con estudios previos de óxido de praseodimio en atmósferas inertes [245]. Los DRX entre 10 y 60° de 2θ de los óxidos luego de las reacciones de oxidación con 10 %CO₂(g)-90 %Ar(g) hasta 1000 °C, medidos a temperatura ambiente, se muestran en la Figura 7.11. Además se agregan las reflexiones características de los carbonatos Pr₂O₂CO₃ y Ce(CO₃)₂ para descartar su formación. Cabe destacar que las reflexiones a 2θ de 40,27 y 47,09° pertenecen a la platina de la cámara de alta temperatura. Como puede observarse no se observan picos característicos de estos carbonatos, y son obtenidas estructuras tipo fluorita excepto para la fase de praseodimio puro con formación de la fase reducida Pr₂O₃ con estructura hexagonal.

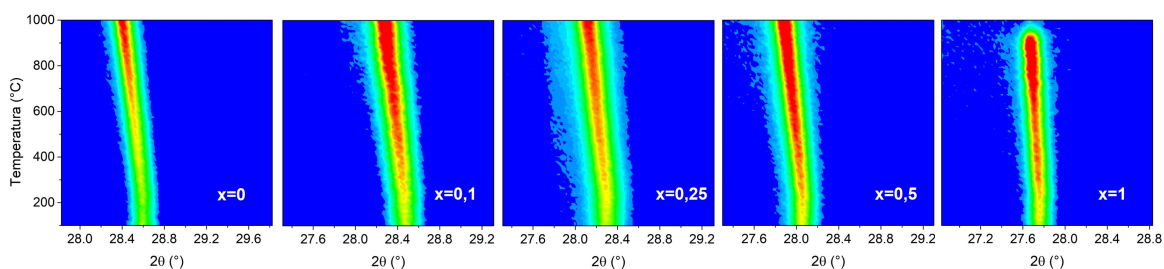


Figura 7.10: Gráfico de contorno 2D de DRX-*in situ* en función de la temperatura en 10%CO₂(g)-90%Ar(g) para óxidos de cerio/praseodimio Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} previamente reducidos a 500 °C durante 10 min

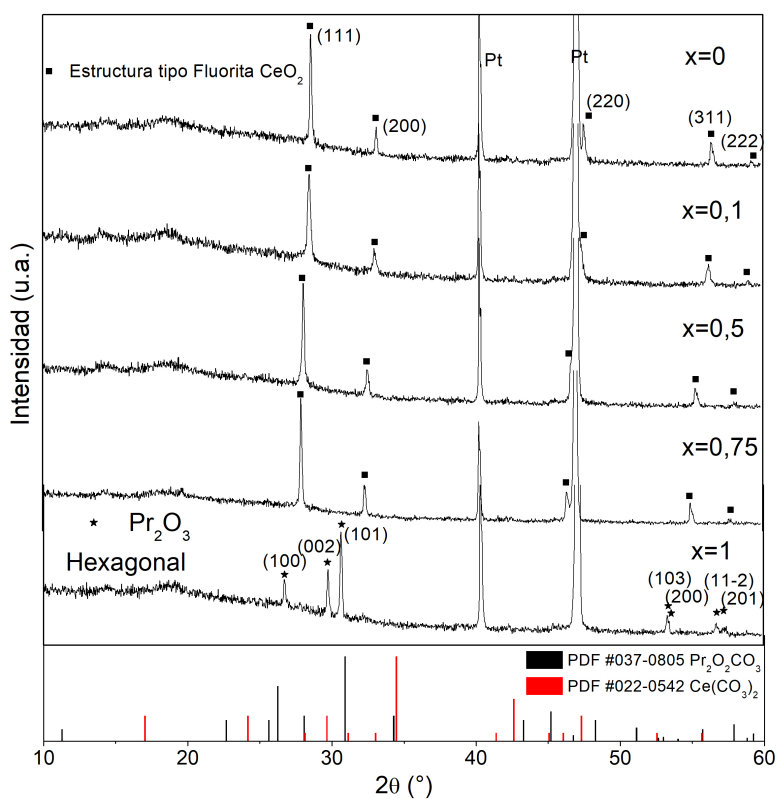


Figura 7.11: DRX de los productos obtenidos luego del tratamiento en el DRX-*in situ* con 10%CO₂(g)-90%Ar(g) hasta 1000 °C para óxidos de cerio/praseodimio previamente reducidos a 500 °C. El valor de x corresponde al dopaje de praseodimio en CeO₂. Se muestran reflexiones de los carbonatos de cerio y praseodimio Pr₂O₂CO₃ y Ce(CO₃)₂ para descartar su formación

7.6. Efecto de la temperatura de calcinación en la reducibilidad por H₂(g) y la subsecuente oxidación por CO₂(g)

La temperatura a la cual opera la reacción RWGS puede influir significativamente en la velocidad de reacción, la conversión de equilibrio y la selectividad. Generalmente,

puede llevarse a cabo a bajas temperaturas (200 a 400 °C) donde la velocidad de reacción es relativamente lenta y el equilibrio favorece a los reactivos ($\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$), resultando en menores rendimientos de $\text{CO}(\text{g})$. A temperaturas intermedias (400 a 600 °C) donde la velocidad de reacción es más rápida y el equilibrio se desplaza más favorablemente hacia la producción de $\text{CO}(\text{g})$ y representa un equilibrio entre una velocidad cinética de reacción suficiente y una selectividad razonable de $\text{CO}(\text{g})$, lo que la convierte en un rango comúnmente utilizado para aplicaciones prácticas; y a alta temperatura (600 a 1000 °C) donde se incrementa significativamente la velocidad de reacción y la conversión de equilibrio de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$, sin embargo, estas temperaturas pueden conducir a desafíos como un mayor consumo de energía y la descomposición del material. De acuerdo a este análisis, se estudiarán las reacciones redox involucradas en los ciclos RWGS a 500 °C, una temperatura adecuada para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$.

Se realizaron experimentos de TG para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación de la síntesis de los óxidos en los ciclos RWGS. Para ello, inicialmente se calentaron 10 mg de óxido intermedio con la misma cantidad molar de Ce y Pr calcinados entre 500 y 1000 °C bajo $\text{Ar}(\text{g})$ hasta la temperatura de reacción (500 °C), y tras la estabilización de la señal, se redujeron durante 15 min en 5 % $\text{H}_2(\text{g})$ -95 % $\text{Ar}(\text{g})$, luego se inyectó 10 % $\text{CO}_2(\text{g})$ -90 % $\text{Ar}(\text{g})$ en la TG durante 15 min; ambos pasos con un flujo de 6 l/h. Este proceso se repitió cuatro veces más para un total de cinco ciclos. La Figura 7.12 muestra estas curvas de TG.

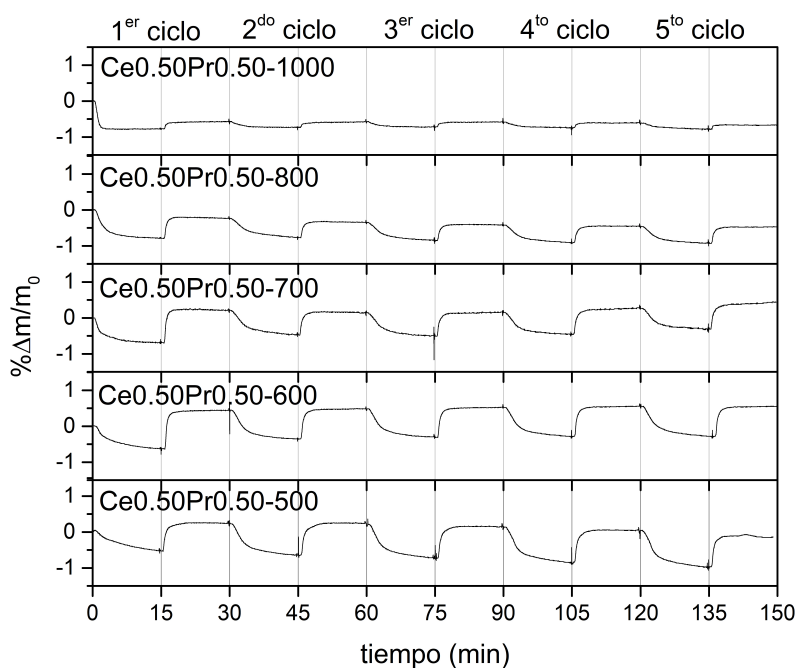


Figura 7.12: Curvas TG de $\text{Ce}_{0.50}\text{Pr}_{0.50}$ -T (T temperatura de calcinación entre 500 y 1000 °C) obtenidas durante cinco ciclos RWGS a 500 °C

Con el objetivo de identificar la producción de CO(g) en los pasos de oxidación, los productos gaseosos generados durante el primer paso de oxidación para Ce_{0.50}Pr_{0.50}-600 a 500 °C se condujeron a una celda para análisis por FTIR. La Figura 7.13 muestra los espectros de FTIR y su evolución durante 5 minutos. Cabe señalar que este tiempo no corresponde precisamente al tiempo de reacción, ya que los gases se condujeron a la celda, resultando en un retraso en comparación con su tiempo de formación. Para el paso de oxidación, solo se confirmó la formación de CO(g) (banda IR 2300-2000 cm⁻¹), mientras que no se detectó CH₄(g) (estiramiento simétrico a 2917 cm⁻¹ y estiramiento asimétrico a 3019 cm⁻¹). Esta es una ventaja de las reacciones cíclicas RWGS, ya que el syngas producido no contiene impurezas de CH₄(g). Sin embargo, incluso en ciclos RWGS, podría formarse si H₂(g) se retiene en el material durante el paso de reducción. Se eliminó la banda de CO₂(g) entre 2400 y 2280 cm⁻¹ para mejorar el espectro.

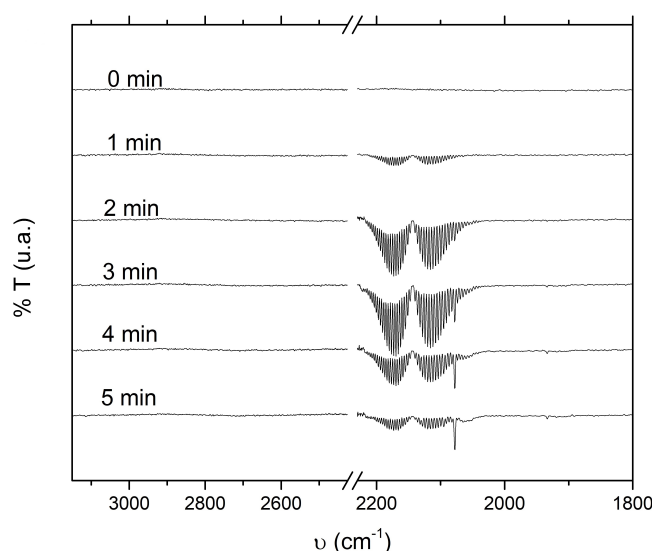


Figura 7.13: Evolución de la banda infrarroja de CO(g) durante 5 min de oxidación a 500 °C para Ce_{0.50}Pr_{0.50}-600 reducido

La Figura 7.14 muestra los DRX de Ce_{0.50}Pr_{0.50}-500 y Ce_{0.50}Pr_{0.50}-600, tanto iniciales como finales después de cinco ciclos. En ambos casos, se observa que la transformación del óxido final no es completa, siendo la diferencia angular entre los óxidos inicial y final para el pico (111) comparables. Esto indica que la conversión durante el ciclo es similar (su comparación se mostrará más adelante). Para el óxido final calcinado a 500 °C, se puede observar una fase cristalina de menor intensidad que se atribuye al oxocloruro de Ce y Pr (el cloro proviene del HCl utilizado durante la síntesis para la digestión de los óxidos iniciales). Esta fase se debe a su formación durante el proceso de síntesis del material y su descomposición incompleta. Anteriormente se estableció que estos compuestos se descomponen a partir de 550 °C [246, 247]. Por lo tanto, se debe

tener en cuenta que los cambios de masa observados en la TG durante la reacción de reducción de este óxido pueden involucrar este proceso de descomposición, y no todo se puede atribuir a la reducción del óxido con la eliminación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

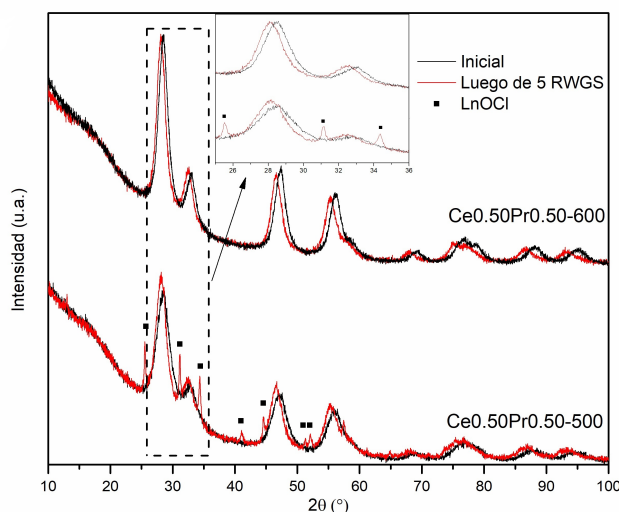


Figura 7.14: DRX de los óxidos iniciales y finales después de 5 ciclos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ para $\text{Ce}_{0.50}\text{Pr}_{0.50-500}$ y $\text{Ce}_{0.50}\text{Pr}_{0.50-600}$

Otra prueba necesaria para observar la presencia de reacciones de carbonatación, principalmente en la superficie de los materiales, después de su uso en los ciclos RWGS para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$, es a través de mediciones de FTIR en pastillas de KBr del óxido final. La banda a 1600 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico del ion carbonato (CO_3^{2-}). Los compuestos de carbonato pueden formarse en superficies donde el dióxido de carbono interactúa con sitios activos, como óxidos o hidróxidos, llevando a la formación de especies de carbonato o bicarbonato. El estiramiento asimétrico de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ en el carbonato típicamente aparece alrededor de esta frecuencia en el espectro IR [43]. Con este propósito, se realizaron análisis FTIR en $\text{Ce}_{0.50}\text{Pr}_{0.50-600}$, tanto inicialmente como después de cinco ciclos. La ausencia de picos en la región del espectro correspondiente al estiramiento asimétrico de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ indica que no ocurre una reacción de carbonatación.

Si se considera que no existe carbonatación, y la ganancia de masa durante la oxidación con $10\% \text{CO}_2(\text{g})-90\% \text{Ar}(\text{g})$ ($\% \Delta m_{ox}/m_0$ correspondiente a los pasos de oxidación de las curvas en TG) se debe exclusivamente a la formación del óxido original y la liberación de $\text{CO}(\text{g})$, lo cual se demostró anteriormente, se puede calcular el $\text{CO}(\text{g})$ producido con la Ecuación 4.15. De manera similar, si la reducción ocurre con la eliminación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($\% \Delta m_r/m_0$ correspondiente a los pasos de reducción de las curvas en TG), esto se puede calcular con la Ecuación 4.14.

Basado en los cambios porcentuales de masa observados en las curvas de las TG, se pueden calcular las cantidades generadas de H₂O(g) y CO(g) para las reducciones y oxidaciones, respectivamente. Los valores promedio de estas cantidades durante los cinco ciclos se muestran en la Figura 7.15a. La generación de CO(g) aumenta significativamente con la disminución del tamaño de partícula, siendo comparable para Ce_{0.50}Pr_{0.50}-500 y Ce_{0.50}Pr_{0.50}-600, un resultado consistente con las observaciones en el análisis de DRX. Sin embargo, la generación de H₂O(g) no es comparable en estos óxidos, siendo mayor para Ce_{0.50}Pr_{0.50}-500. Este resultado puede entenderse por la disminución de masa debido a la descomposición del cloruro hexahidratado de lantánido con la formación de oxiclورو, que se observó en el análisis de la fase final por DRX.

El óxido reducido no se transforma completamente para los óxidos calcinados a altas temperaturas de 800 y 1000 °C. La reacción de conversión de CO₂(g) con la eliminación de CO(g), acompañada de la correspondiente oxidación de Ln³⁺ a Ln⁴⁺ (Ln: Ce, Pr), ocurre en la superficie del material, requiriendo la migración de vacancias de oxígeno desde el interior a la superficie [43]. Esto hace que sea imposible que estas reacciones se completen con materiales altamente cristalinos con relaciones de superficie/volumen bajas. Según estos resultados, el óxido calcinado a 600 °C se considera óptimo para su uso en RWGS para la conversión de CO₂(g) a CO(g). La Figura 7.15b muestra la cuantificación de los gases producidos durante los ciclos 1 a 5 para este compuesto. El comportamiento del primer ciclo es claramente diferente de los subsiguientes, con la mayor conversión de CO₂(g) a CO(g). Además, la generación de H₂O(g) a través de la reducción del óxido inicial es menor de lo esperado al considerar la oxidación subsiguiente. Esto podría explicarse por la oxidación incompleta de Ln³⁺ a Ln⁴⁺ (Ln: Ce, Pr) durante el tratamiento en aire en el proceso de síntesis. El exceso inicial de Ln³⁺ en el primer ciclo son sitios activos para la conversión de CO₂(g) a CO(g). Según estudios previos se establece que Pr³⁺ es menos oxidable que Ce³⁺, donde la oxidación de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ comienza a 350 °C siendo CeO₂ el óxido final mientras que para Pr³⁺ a Pr⁴⁺ comienza a 600 °C, siendo el Pr₆O₁₁ el óxido final [248, 249], por lo tanto, se espera que la oxidación sea completa para Ce e incompleta para Pr durante la síntesis. En los ciclos siguientes, la cantidad de H₂O(g) y CO(g) producida en cada paso de reducción y oxidación es casi igual y constante. Este comportamiento ya fue observado y explicado en el Capítulo 4.

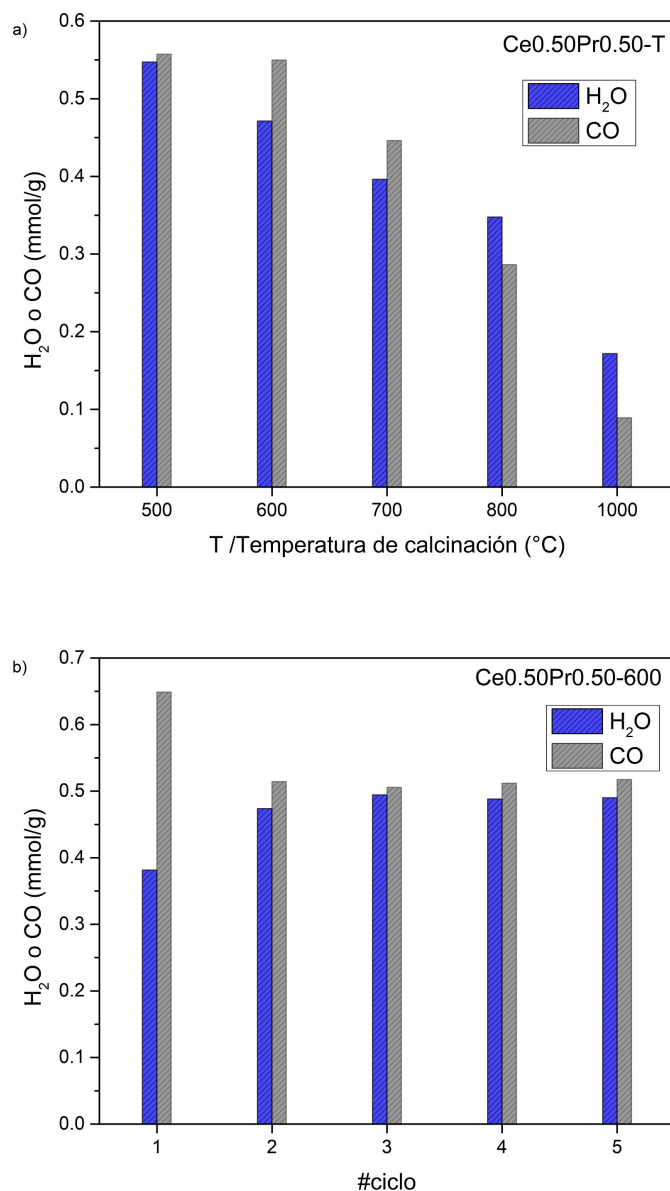


Figura 7.15: a) Cuantificaciones promedio de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ y b) obtenidas durante cinco ciclos RWGS a $500\text{ }^\circ\text{C}$ usando $\text{Ce}_{0.50}\text{Pr}_{0.50-600}$

7.7. Rendimiento de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ por RWGS a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en óxidos mixtos de Ce/Pr calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$

Los ciclos RWGS a $500\text{ }^\circ\text{C}$ realizados mediante TG para óxidos de Ce/Pr calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en la Figura 7.16a y b. El procedimiento es el mismo que en la sección anterior. $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ generados durante los pasos de reducción y oxidación, respectivamente, se calcularon mediante las Ecuaciones 4.14 y 4.15, respectivamente.

Los valores promedio de estas cantidades durante los cinco ciclos se muestran en la Figura 7.16c.

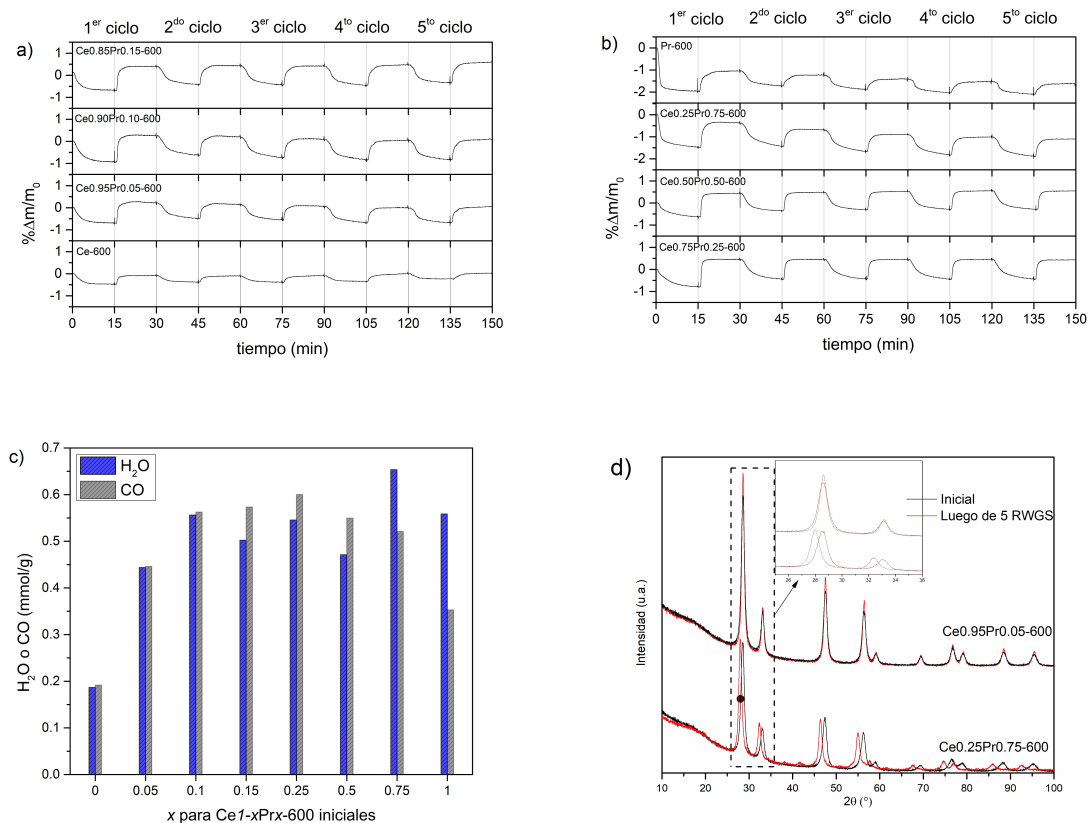


Figura 7.16: a) y b) TG de ciclos de conversión de CO₂(g) a CO(g) de las muestras Ce_{1-x}Pr_x-600, c) cuantificaciones promedio de H₂O(g) y CO(g) obtenidas durante cinco ciclos a 500 °C y d) DRX de los óxidos iniciales y gastados después de 5 ciclos RWGS para Ce_{0.95}Pr_{0.05}-600 y Ce_{0.25}Pr_{0.75}-600

El comportamiento de los diferentes óxidos estudiados se predijo mediante el análisis termodinámico. Pr-600 es factible de reducir con la mayor generación de H₂O(g), pero es difícil volver a su estado original mediante oxidación con CO₂(g). Un comportamiento similar se observa para Ce_{0.25}Pr_{0.75}-600, aunque con una notable mejora. En la reducción de Ce-600, se genera la menor cantidad de H₂O(g), pero todo el estado reducido vuelve a su estado oxidado mediante tratamiento con CO₂(g), siendo la cantidad de CO(g) comparable a la de H₂O(g). Cuando Ce-600 es dopado con Pr, la generación de CO(g) mejora sustancialmente, siendo la composición óptima Ce_{0.75}Pr_{0.25}-600.

También se puede observar que para Ce_{0.95}Pr_{0.05}-600 y Ce_{0.90}Pr_{0.10}-600, la transformación al óxido inicial después de completar los cinco ciclos RWGS es completa. Esto se corroboró mediante la comparación de los DRX de los óxidos iniciales y gastados después de 5 ciclos para Ce_{0.95}Pr_{0.05}-600 y Ce_{0.25}Pr_{0.75}-600 (Figura 7.16d). Mientras que el DRX original se obtiene para Ce_{0.95}Pr_{0.05}-600, Ce_{0.25}Pr_{0.75}-600 permanece

con un residuo no transformado, lo que se observa en el desplazamiento de los picos a ángulos de difracción más bajos.

Este resultado se puede entender considerando que el Pr mejora la creación de vacancias de oxígeno en la red de CeO_2 , pero dificulta su reoxidación por $\text{CO}_2(\text{g})$, y ambos efectos compiten en el rendimiento final de los ciclos RWGS. Si la dopación con Pr es excesiva, no se observará una transformación completa durante el ciclo. Por el contrario, si la dopación es insuficiente, se observará una transformación completa. Sin embargo, en este último caso, la mayor dificultad en la formación de vacancias de oxígeno en el material limitará su rendimiento.

7.8. Método alternativo de síntesis de óxidos mixtos de Ce/Pr utilizando carbocloración

La digestión por microondas de los óxidos iniciales de cerio y praseodimio para obtener soluciones acuosas representa un desafío significativo, especialmente cuando se pretende escalar el proceso. La baja solubilidad y reactividad de estos óxidos en medios ácidos comunes dificultan su disolución, lo que exige el uso de condiciones extremas, como altas temperaturas y presiones, además del empleo de agentes oxidantes fuertes. Este tipo de digestión requiere equipamiento sofisticado, como sistemas de microondas con control preciso de temperatura y presión, capaces de operar bajo condiciones severas sin comprometer la integridad del sistema. Sin embargo, incluso con estos equipos avanzados, la eficiencia del proceso sigue siendo limitada a escalas mayores, lo que hace inviable su aplicación para la producción a gran escala de precursores en solución.

Dado este escenario, se ha considerado un enfoque alternativo basado en la carbocloración, un proceso más eficiente para transformar los óxidos en cloruros solubles. Como se analizó en el Capítulo 3, la carbocloración permite la conversión de óxidos refractarios en sus correspondientes cloruros mediante su reacción con agentes clorantes en presencia de carbono como reductor. Este proceso se llevará a cabo a $800\text{ }^\circ\text{C}$, una temperatura óptima que permite la obtención de los cloruros de cerio y praseodimio sin que se produzca su volatilización, asegurando así un alto rendimiento y pureza en los productos finales. A partir de estos cloruros, se sintetizará el óxido mixto $\text{Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$, el cual resultó ser el óptimo en los estudios previos. Una vez obtenidos los cloruros en solución se procederá al método sol-gel.

De acuerdo a esto, se llevó a cabo reacción de carbocloración de una mezcla de 30 mg CeO_2 , 9,89 mg Pr_6O_{11} y 27,89 mg carbon de sucrosa (lo que constituye una relación molar de Ce/Pr de 0,75/0,25 y Ce+Pr/C de 1/10) en el reactor de lecho fijo, con un flujo de 8 l/h y presión de $\text{Cl}_2(\text{g})$ de 1 atm. El producto obtenido de la carbocloración luego de exponerlo a la humedad ambiente fue analizado por DRX (Figura 7.17) lo que

confirmó la presencia de los cloruros de cerio y praseodimio hidratados. Posteriormente estos cloruros fueron disueltos en agua deionizada y luego se continuó con el agregado de ácido cítrico, secado y calcinación a 600 °C. Cabe destacar que a esta temperatura el carbón de sucrosa excedente de la reacción de carbocloración se oxida a CO₂(g) [146].

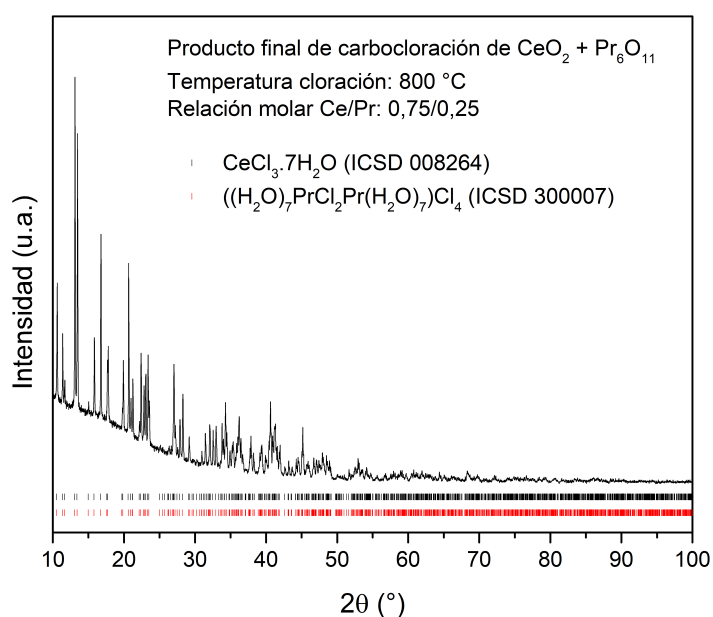


Figura 7.17: DRX del producto de carbocloración (luego de exposición a la humedad ambiente) a 800 °C en 1 atm Cl₂(g) (8 l/h) de una mezcla de CeO₂ y Pr₆O₁₁ con una relación molar de 0,75/0,25 de Ce/Pr y de Ce+Pr/C de 1/10. Referencias CeCl₃·7H₂O (ICSD 008264) y ((H₂O)₇PrCl₂(H₂O)₇)Cl₄ (ICSD 300007)

La Figura 7.18 muestra la comparación de los DRX de los óxidos obtenidos mediante el método de digestión por microondas y la reacción de carbocloración seguidos del método sol-gel, con una temperatura de calcinación de 600 °C por 1 h. Se observa que ambos métodos conducen a la formación de materiales con el mismo DRX, lo que indica que la carbocloración es un método viable para la síntesis del óxido mixto de cerio y praseodimio sin comprometer su pureza o fase cristalina y con posibilidad de escalabilidad del proceso.

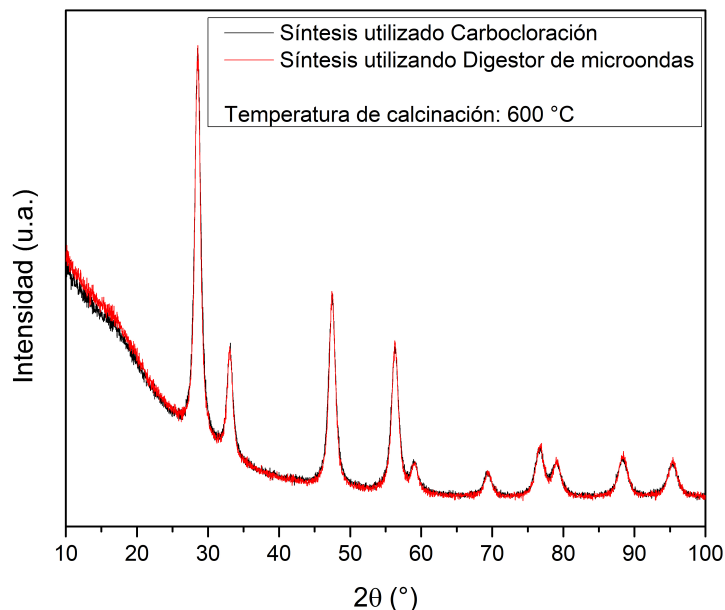


Figura 7.18: DRX de los óxidos mixtos $\text{Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ preparados con precursores obtenidos por digestión con microondas y por carbocloración, con posterior síntesis sol-gel y calcinados a 600 °C por 1 h

7.9. Conclusiones

Se prepararon y estudiaron óxidos mixtos de cerio y praseodimio para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS. En primer lugar, se realizó un análisis termodinámico de las reacciones de oxidación-reducción en los óxidos de praseodimio y cerio. Se observaron diferencias significativas en las composiciones de equilibrio termodinámico en ambos pasos, reducción con $\text{H}_2(\text{g})$ y posterior oxidación con $\text{CO}_2(\text{g})$ para estos óxidos, siendo la reducción de Pr_6O_{11} termodinámicamente más probable que la de CeO_2 , mientras que la oxidación del óxido reducido con $\text{CO}_2(\text{g})$ ocurre para Ce_2O_3 con formación de $\text{CO}(\text{g})$, pero no para Pr_2O_3 .

Se encontró que el mejor rendimiento en el ciclo RWGS a 500 °C se logró a una temperatura de síntesis de 600 °C. Los resultados revelan que los óxidos puros de cerio y praseodimio calcinados a 600 °C presentan el peor rendimiento en RWGS a 500 °C para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$, pero los óxidos mixtos de Ce/Pr mejoran notablemente este comportamiento. El dopaje de CeO_2 con praseodimio induce una mayor concentración de vacancias de oxígeno debido a la estabilización del Pr en su estado de oxidación +3, lo que a su vez favorece la movilidad del oxígeno en la red y mejora la capacidad redox del material. Esta modificación estructural optimiza la transferencia de oxígeno durante los ciclos RWGS, aumentando la reactividad del sistema y su eficiencia en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$.

El óxido con 75 mol% de Ce y 25 mol% de Pr calcinado a 600 °C presenta una composición óptima para este propósito, alcanzando un rendimiento promedio de CO(g) de 0,6 mmol/(g óxido·ciclo) y una velocidad máxima de conversión de CO de 0,26 mmol/(g óxido·min) a 500 °C.

En contraste con otros sistemas dopados, por ejemplo, Ce-ZrO₂, donde el Zr⁴⁺ incrementa la estabilidad térmica y mejora la movilidad del oxígeno sin afectar significativamente la capacidad redox, el Pr³⁺ contribuye activamente a la reducción mediante su propia transición Pr³⁺/Pr⁴⁺, favoreciendo una mayor eficiencia en los ciclos RWGS. Asimismo, sistemas como Ce-SmO_{2-δ} o Ce-GdO_{2-δ}, conocidos por su elevada conductividad iónica en celdas de combustible, presentan buena movilidad de oxígeno, pero sin la misma capacidad redox que el sistema Ce-Pr. En este sentido, la combinación de Ce y Pr ofrece un balance óptimo entre estabilidad estructural, facilidad de reducción y reactividad superficial, maximizando la conversión de CO₂ a CO en comparación con otros dopantes de tierras raras.

Por último se evaluó la posibilidad de utilizar carbocloración como método de preparación de cloruros de cerio y praseodimio como alternativa a la digestión por microondas, y luego de su uso, seguido del método sol-gel, se obtienen óxidos comparables.

Capítulo 8

Conclusiones generales

Es interesante resaltar que en el grupo de investigación en donde se llevó a cabo esta tesis se han realizados varios estudios de mecanismos de reacciones heterogéneas, en particular reacciones de cloración y carbocloración de metales, óxidos metálicos, sustancias minerales, entre otros, y en reacciones de gasificación utilizando $\text{CO}_2(\text{g})$. Sin embargo, es la primera vez que se exploran reacciones de ciclos de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ utilizando materiales sintetizados en el laboratorio, asimismo en esta tesis se analiza la relación de las propiedades de un grupo de elementos de acuerdo a su comportamiento en distintas atmósferas, pudiendo establecer una clasificación clara de los óxidos estudiados.

Las reacciones estudiadas fueron la cloración y la carbocloración de óxidos de tierras raras livianas y la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sobre óxidos mixtos de tierras raras livianas. A lo largo de esta tesis, se evaluaron diversas familias de óxidos no estequiométricos, incluyendo perovskitas ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$), estructuras tipo Ruddlesden-Popper ($\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SrCoO}_4$) y óxidos de cerio dopados ($\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$), para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS.

El comportamiento de los óxidos en cloro permitió establecer una clasificación de las tierras raras livianas, en línea con lo reportado en la literatura, destacando al gadolinio como un elemento de transición entre las tierras raras livianas y pesadas. La clasificación de los elementos es relevante porque ayuda a entender mejor sus propiedades y comportamiento, facilitando su estudio y aplicación en distintos campos científicos e industriales.

El estudio de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ por ciclos RWGS permitió identificar tendencias generales en la reactividad de los materiales analizados, evidenciando que su desempeño está fuertemente influenciado por la síntesis sin formación de fases secundarias, la estabilidad de los óxidos mixtos en atmósferas reductoras y la capacidad para ceder y reincorporar oxígeno durante los ciclos redox, siendo sus propiedades morfológicas, especialmente la relación superficie/volumen del material, un aspecto clave para el

éxito.

El punto de partida en la síntesis de los materiales estudiados fue la obtención de los lantánidos en solución, para lo cual se emplearon sus óxidos como materia prima. El uso de óxidos en lugar de sales solubles es fundamental, ya que permite un mayor control sobre la pureza de los precursores y evita la introducción de aniones no deseados que podrían afectar la composición final del material. La digestión de La_2O_3 y Nd_2O_3 en medio ácido se realizó sin dificultades; sin embargo, la baja solubilidad del CeO_2 requirió condiciones de digestión agresivas, lo que representa una limitación para su aplicación a nivel industrial. Para superar esta dificultad, se exploró un enfoque alternativo basado en la información disponible sobre la carbocloración de óxidos de lantánidos. Mediante este proceso, se logró convertir CeO_2 y Pr_6O_{11} en cloruros solubles, permitiendo su uso como precursor en la síntesis. Este método, además de ser más eficiente, presenta ventajas en términos de escalabilidad, lo que lo hace más viable para aplicaciones industriales.

La síntesis mediante el método sol-gel permitió estudiar la variación en la composición química de los óxidos investigados, incluyendo la sustitución de Co por Fe en LaCoO_3 , de La por Nd en LaSrCoO_4 y de Ce por Pr en CeO_2 , así como el efecto debido a cambios morfológicos en los materiales sintetizados. Del análisis de estos materiales en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ mediante ciclos RWGS, se concluye que un factor clave para el éxito en esta aplicación es la obtención de materiales libres de impurezas y sintetizados a la menor temperatura posible, favoreciendo la formación de óxidos nanométricos que optimizan la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ al mejorar la interacción en la superficie y la posterior eliminación de $\text{CO}(\text{g})$. Sin embargo, no todas las fases pueden obtenerse a bajas temperaturas sin la presencia de impurezas. En este sentido, una temperatura de calcinación de $600\text{ }^\circ\text{C}$ resultó óptima para la síntesis de perovskitas y óxidos de cerio dopados con Pr, mientras que la estructura más compleja tipo Ruddlesden-Popper requirió temperaturas superiores y tiempos de calcinación prolongados ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h), lo que generó materiales con mayor grado de sinterización, un aspecto desfavorable para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$.

El análisis detallado de la etapa de reducción en los óxidos mixtos es crucial para evitar su descomposición en óxidos individuales o metales de transición, lo que comprometería su estabilidad y desempeño a largo plazo. En esta tesis, se ha puesto especial énfasis en comprender este proceso antes de evaluar la respuesta en ciclos RWGS para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$, a diferencia de la mayoría de los estudios previos que los ensayan directamente en los ciclos sin analizar en profundidad su estabilidad estructural. El estudio de la reducción en $\text{H}_2(\text{g})$ permitió identificar las condiciones óptimas para preservar la integridad del material y garantizar su rendimiento en múltiples ciclos RWGS. Se determinó que las fases tipo Ruddlesden-Popper y fluorita son estables a la temperatura de operación del ciclo RWGS ($500\text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, LaCoO_3 no man-

tiene su estructura en estas condiciones, ya que se descompone en La_2O_3 y Co , siendo la temperatura inicial de descomposición de $450\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para LaSrCoO_4 es de $580\text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, la sustitución parcial de Co por Fe mejora la estabilidad de la perovskita, aunque disminuye su capacidad para ceder y reincorporar oxígeno durante los ciclos redox, dado que el Fe no se reduce a esta temperatura.

Además, se observó que cuando los materiales no se descomponen, la oxidación en presencia de $\text{CO}_2(\text{g})$ transcurre sin formación de carbonatos, y la única reacción detectada es la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ sin la generación de subproductos gaseosos, en particular $\text{CH}_4(\text{g})$. Esto es un aspecto clave, ya que el metano es un gas de efecto invernadero y su formación no solo impactaría ambientalmente, sino que también afectaría la pureza del $\text{CO}(\text{g})$ obtenido. La obtención de un gas sin impurezas es fundamental para su posterior aprovechamiento en procesos industriales, como la producción de syngas (mezcla de $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$), esencial para la síntesis de combustibles líquidos.

$\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$, utilizando una temperatura de calcinación de $600\text{ }^\circ\text{C}$ en donde se obtiene el tamaño de partícula más pequeña sin impurezas, presentó la mayor actividad en ciclos RWGS. Los óxidos mixtos nanométricos de Ce/Pr , especialmente con $75\text{ mol}\%$ de Ce y $25\text{ mol}\%$ de Pr , con fórmula general $\text{Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$, mostraron un rendimiento notablemente mejor en los ciclos RWGS que los óxidos individuales, alcanzando una alta tasa de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento máximo de la perovskita fue una generación de $\text{CO}(\text{g})$ $0,91\text{ mmol}/(\text{g perovskita}\cdot\text{ciclo})$ y una velocidad máxima de conversión de $1,4 \times 10^{-2}\text{ mmol}/(\text{g perovskita}\cdot\text{min})$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el óxido mixto cerio/praseodimio fue de $0,6\text{ mmol}/(\text{g óxido}\cdot\text{ciclo})$ y una velocidad de conversión máxima de $0,26\text{ mmol}/(\text{g óxido}\cdot\text{min})$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, lo que es notable el aumento de la velocidad de conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ para este último compuesto, hecho distintivo para su uso en ciclos RWGS. Si bien en esta tesis no se realizó un estudio económico detallado, el costo de los materiales es un factor clave en la selección del mejor candidato para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$. En este sentido, la ceria dopada con praseodimio y la perovskita $\text{LaCo}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ presentan diferencias significativas. El cobalto es un metal estratégico con un costo elevado y una oferta limitada, lo que puede impactar la viabilidad económica de los materiales basados en perovskitas. Por otro lado, los lantánidos, aunque también pueden ser costosos dependiendo de la disponibilidad, suelen presentar una mayor estabilidad de precios en comparación con el cobalto. Por ello, un análisis económico detallado sería necesario para determinar la mejor opción en términos de costo-beneficio para aplicaciones industriales.

Los resultados obtenidos en esta tesis demuestran que se ha desarrollado un procedimiento y una metodología adecuada para evaluar óxidos en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ mediante ciclos RWGS. Esto no solo valida el enfoque empleado, sino que también abre nuevas perspectivas dentro del grupo de trabajo para el estudio y optimización de otros materiales con potencial en esta aplicación.

Una vía prometedora para futuras investigaciones es el estudio del dopaje de CeO_2 con terbio, que puede exhibir múltiples estados de oxidación, los más comunes son 3+ y 4+, y al igual que el praseodimio, promover vacancias de oxígeno. Además, las composiciones óptimas que se hallaron en esta tesis pueden combinarse con varios soportes, incluidos materiales con propiedades oxido-reducción ampliamente utilizados como cobalto, hierro, níquel y ZrO_2 , así como alternativas más abundantes como Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 , para aplicaciones potenciales a escala industrial en la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CO}(\text{g})$ a través de ciclos RWGS. Actualmente se está analizando la utilización de compuestos de uranio empobrecido para la conversión de $\text{CO}_2(\text{g})$ en plantas de cogeneración de reactores nucleares de segunda generación.

La fase Ruddlesden-Popper es más estable que la perovskita bajo condiciones reductoras, evitando la descomposición en los ciclos. Sin embargo, su síntesis mediante sol-gel usando ácido cítrico como acomplejante no genera materiales óptimos para esta aplicación. Optimizar las condiciones de síntesis, o utilizar otro método de síntesis es clave para mejorar su desempeño, evitando la formación de SrCO_3 y permitiendo obtener la fase Ruddlesden-Popper a menor temperatura, equilibrando estabilidad estructural y actividad en ciclos RWGS.

En el grupo de trabajo, durante los últimos años se determinaron varios modelos cinéticos y energías de activación de reacciones sólido-gas, por ejemplo para reacciones de cloración de óxidos de tierras raras con $\text{Cl}_2(\text{g})$. Las similitudes y diferencias entre los elementos del grupo de tierras raras detalladas en esta tesis y publicadas podrían ser analizadas más a fondo utilizando técnicas de simulación computacional. Sin embargo, eso sería objeto de una investigación futura.

Apéndice A

Cálculo de velocidad de transferencia de masa convectiva a través del uso de coeficientes de transferencia de masa para reacciones con $\text{Cl}_2(\text{g})$

Para una reacción como la expresada por la ecuación general de velocidad (2.25), la velocidad de transferencia molar de $\text{Cl}_2(\text{g})$ del flujo gaseoso a la superficie sólida (N) está dada por la siguiente ecuación:

$$N = A \cdot \frac{h_d}{RT} (P_{\text{Cl}_2}^B \cdot P_{\text{Cl}_2}^S) \quad (\text{A.1})$$

Donde A es el área externa del sólido reactivo, h_d es el coeficiente de transferencia de masa (resistencia de la capa límite), R es la constante universal de los gases, T es la temperatura en Kelvin, y $P_{\text{Cl}_2}^B$ y $P_{\text{Cl}_2}^S$ son las concentraciones de $\text{Cl}_2(\text{g})$ en el flujo gaseoso y en la superficie sólida, respectivamente, expresadas como presiones parciales. El valor del coeficiente de transferencia de masa (h_d) depende de muchos factores, como la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, el tamaño de la partícula y las propiedades del fluido. Estos factores se han correlacionado para varios tipos de contacto sólido-fluido. Una ecuación que tiene en cuenta todos estos factores es la correlación de Ranz–Marshall (RzM) del flujo reactivo gaseoso molar:

$$N = \frac{D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}} (2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/2}) \cdot (P_{\text{Cl}_2}^B \cdot P_{\text{Cl}_2}^S)}{RTl} \quad (\text{A.2})$$

Donde N se refiere al flujo molar de cloro; $D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}}$ es el coeficiente de difusión para el cloro difundiendo a través del argón; $Re = \frac{Ul}{\nu}$ y $Sc = \frac{\nu}{D}$ son los números de

186 Cálculo de velocidad de transferencia de masa convectiva a través del uso de coeficientes de transferencia de masa para reacciones con Cl₂(g)

Reynolds y Schmidt, respectivamente (donde U es la velocidad lineal del fluido y ν es la viscosidad cinemática); A es la superficie externa de la muestra y l es la dimensión de la muestra (en general consideradas como las dimensiones del crisol donde está la muestra).

Bibliografía

- [1] Momma, K., Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 1272–1276, 2011. [xi](#), [xiv](#), [xvi](#), [76](#), [128](#), [156](#)
- [2] Ashby, M. F., Jones, D. R. Engineering materials 1: an introduction to properties, applications and design, tomo 1. Elsevier, 2012. [1](#)
- [3] Damhus, T., Hartshorn, R., Hutton, A. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations. *Chemistry International*, 2005. [2](#)
- [4] Voncken, J. H. L. The rare earth elements: an introduction. Springer, 2016. [2](#)
- [5] Gupta, C. K., Krishnamurthy, N. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, **37** (1), 197–248, 1992. [2](#), [3](#), [8](#)
- [6] Atwood, D. A. The rare earth elements: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2013. [2](#)
- [7] Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Foundations of Crystallography*, **32** (5), 751–767, 1976. [2](#), [79](#), [131](#), [164](#)
- [8] Cotton, S. Two centuries of the rare earths. *Chimie Nouvelle*, (133), 1–12, 2020. [3](#)
- [9] Zhou, B., Li, Z., Chen, C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, **7** (11), 203, 2017. [3](#)
- [10] Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, **10** (4), 1285–1303, 2019. [3](#)
- [11] Dostal, J. Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*, **6** (3), 34, 2017. [3](#)

- [12] National Minerals Information Center. Mineral commodity summaries. *US Geological Survey: Reston, VA, USA*, **200**, 2021. [3](#)
- [13] Zappettini, E. O. Elementos de las tierras raras. Panorama general y evaluación del potencial en la República Argentina. Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR). Instituto de Geología, 2022. [3](#)
- [14] Cotton, S. Lanthanide and actinide chemistry. John Wiley & Sons, 2024. [4](#), [50](#)
- [15] Software HSC 6.12 Outotec Research Oy, 2007. [4](#), [35](#), [59](#), [65](#), [67](#), [93](#), [158](#)
- [16] Pijolat, M., Favergeon, L. Kinetics and mechanisms of solid-gas reactions, tomo 6. Elsevier, 2018. [6](#), [104](#)
- [17] Szekely, J. Gas-solid reactions. Elsevier, 2012. [6](#), [40](#), [41](#), [42](#), [58](#)
- [18] Jena, P., Brocchi, E. Metal extraction through chlorine metallurgy. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **16** (4), 211–237, 1997. [8](#)
- [19] Wang, Z.-C., Lei, P.-X., Chi, M.-Y., Zhang, L.-Q. Rare earth extraction and separation from mixed bastnaesite-monazite concentrate by stepwise carbochlorination-chemical vapor transport. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **33**, 661–668, 2002. [8](#), [46](#)
- [20] Jiang, J., Ozaki, T., Machida, K.-i., Adachi, G.-y. Separation and recovery of rare earths via a dry chemical vapour transport based on halide gaseous complexes. *Journal of Alloys and Compounds*, **260** (1-2), 222–235, 1997. [8](#), [46](#)
- [21] Murase, K., Machida, K., Adachi, G. Vapor Phase Extraction and Mutual Separation of Rare Earths from Monazite Using Chemical Vapor Transport Mediated by Vapor Complexes. *Chemistry Letters*, (7), 1297–1300, 1994. [8](#), [46](#)
- [22] Kaplan, V., Wachtel, E., Gartsman, K., Feldman, Y., Park, K.-T., Lubomirsky, I. Using chlorine gas to recover rare earth metals from end-of-life permanent magnets. *JOM*, **73**, 1957–1965, 2021. [8](#), [46](#)
- [23] Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., *et al.* Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, **51**, 1–22, 2013. [8](#), [46](#)
- [24] Powell, J., Burkholder, H. The solubilities of lanthanum chloride 7-hydrate and lanthanum chloride 6-hydrate in water, and a study of the thermal decomposition of hydrated lanthanum chloride. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **14** (1-2), 65–70, 1960. [9](#)

- [25] Pinho, S. P., Macedo, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **50** (1), 29–32, 2005. [9](#)
- [26] Liu, Z., Deng, Z., Davis, S., Ciais, P. Monitoring global carbon emissions in 2022. *Nature Reviews Earth & Environment*, **4** (4), 205–206, 2023. [9](#)
- [27] Navarrete, A., Centi, G., Bogaerts, A., Martín, Á., York, A., Stefanidis, G. D. Harvesting renewable energy for carbon dioxide catalysis. *Energy Technology*, **5** (6), 796–811, 2017. [10](#)
- [28] Jiang, Z., Xiao, T., Kuznetsov, V., Edwards, P. Turning carbon dioxide into fuel. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **368** (1923), 3343–3364, 2010. [10](#)
- [29] Centi, G., Perathoner, S. Green carbon dioxide: advances in CO₂ utilization. John Wiley & Sons, 2014. [10](#)
- [30] Daza, Y. A., Kuhn, J. N. CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels. *RSC Advances*, **6** (55), 49675–49691, 2016. [10](#), [11](#)
- [31] Alsarhan, L. M., Alayyar, A. S., Alqahtani, N. B., Khedary, N. H. Circular carbon economy (CCE): A way to invest CO₂ and protect the environment, a review. *Sustainability*, **13** (21), 11625, 2021. [10](#)
- [32] Zhang, P., Tong, J., Huang, K., Zhu, X., Yang, W. The current status of high temperature electrochemistry-based CO₂ transport membranes and reactors for direct CO₂ capture and conversion. *Progress in Energy and Combustion Science*, **82**, 100888, 2021. [10](#)
- [33] Xu, H., Rebollar, D., He, H., Chong, L., Liu, Y., Liu, C., *et al.* Highly selective electrocatalytic CO₂ reduction to ethanol by metallic clusters dynamically formed from atomically dispersed copper. *Nature Energy*, **5** (8), 623–632, 2020. [10](#)
- [34] Wang, C., Yang, W.-C. D., Raciti, D., Bruma, A., Marx, R., Agrawal, A., *et al.* Endothermic reaction at room temperature enabled by deep-ultraviolet plasmons. *Nature Materials*, **20** (3), 346–352, 2021. [10](#)
- [35] Du, Z., Cai, H., Guo, Z., Zhao, Z., Lin, J., Huang, Y., *et al.* Synergistic photocatalytic of CO₂-to-CO conversion by 2D/1D Ti₃C₂T_x/p-BN heterojunction with interfacial chemical bonding. *Journal of Alloys and Compounds*, **920**, 165933, 2022. [10](#)

- [36] Méndez-Galván, M., Alcántar-Vázquez, B., Diaz, G., Ibarra, I. A., Lara-García, H. A. Metal halide perovskites as an emergent catalyst for CO₂ photoreduction: a minireview. *Reaction Chemistry & Engineering*, **6** (5), 828–838, 2021. [10](#)
- [37] Hu, J., Buelens, L., Theofanidis, S.-A., Galvita, V. V., Poelman, H., Marin, G. B. CO₂ conversion to CO by auto-thermal catalyst-assisted chemical looping. *Journal of CO₂ Utilization*, **16**, 8–16, 2016. [10](#)
- [38] Srinivas, S., Malik, R. K., Mahajani, S. M. Fischer-Tropsch synthesis using biosyngas and CO₂. *Energy for Sustainable Development*, **11** (4), 66–71, 2007. [10](#)
- [39] Fujimori, S., Inoue, S. Carbon monoxide in main-group chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, **144** (5), 2034–2050, 2022. [10](#)
- [40] Mallapragada, D. S., Singh, N. R., Curteanu, V., Agrawal, R. Sun-to-fuel assessment of routes for fixing CO₂ as liquid fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52** (14), 5136–5144, 2013. [11](#)
- [41] Nair, M. M., Abanades, S. Experimental screening of perovskite oxides as efficient redox materials for solar thermochemical CO₂ conversion. *Sustainable Energy & Fuels*, **2** (4), 843–854, 2018. [11](#), [15](#), [129](#)
- [42] Takalkar, G., Bhosale, R. R., AlMomani, F., Rashid, S., Qiblawey, H., Saad, M. A. S., *et al.* Thermochemical splitting of CO₂ using solution combustion synthesized lanthanum–strontium–manganese perovskites. *Fuel*, **285**, 119154, 2021. [11](#)
- [43] Ebrahimi, P., Kumar, A., Khraisheh, M. A review of CeO₂ supported catalysts for CO₂ reduction to CO through the reverse water gas shift reaction. *Catalysts*, **12** (10), 1101, 2022. [11](#), [15](#), [17](#), [173](#), [174](#)
- [44] Chen, X., Chen, Y., Song, C., Ji, P., Wang, N., Wang, W., *et al.* Recent advances in supported metal catalysts and oxide catalysts for the reverse water-gas shift reaction. *Frontiers in Chemistry*, **8**, 709, 2020. [11](#)
- [45] Hussien, A. G., Polychronopoulou, K. A review on the different aspects and challenges of the dry reforming of methane (DRM) reaction. *Nanomaterials*, **12** (19), 3400, 2022. [12](#)
- [46] Makiura, J.-I., Kakihara, S., Higo, T., Ito, N., Hirano, Y., Sekine, Y. Efficient CO₂ conversion to CO using chemical looping over Co–In oxide. *Chemical Communications*, **58** (31), 4837–4840, 2022. [13](#)

- [47] Shi, H., Bhethanabotla, V. R., Kuhn, J. N. Pelletized SiO_2 -supported $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$ for conversion of CO_2 to CO by a reverse water-gas shift chemical looping process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **118**, 44–52, 2023. [13](#)
- [48] Scheffe, J. R., Steinfeld, A. Oxygen exchange materials for solar thermochemical splitting of H_2O and CO_2 : a review. *Materials Today*, **17** (7), 341–348, 2014. [14](#), [129](#)
- [49] Steinfeld, A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International journal of hydrogen energy*, **27** (6), 611–619, 2002. [14](#)
- [50] Bhosale, R. R., Dardor, D., Gharbia, S. S., Folady, J., Jilani, M., Kumar, A., *et al.* Proceedings of the 4th International Gas Processing Symposium: Thermochemical conversion of CO_2 into solar fuels using ferrite nanomaterials, págs. 141–148. Elsevier, 2015. [14](#)
- [51] Zhang, J.-L., Hong, G.-Y. Modern inorganic synthetic chemistry: Nonstoichiometric compounds, págs. 329–354. Elsevier, 2017. [15](#)
- [52] Chen, D., Chen, C., Baiyee, Z. M., Shao, Z., Ciucci, F. Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices. *Chemical reviews*, **115** (18), 9869–9921, 2015. [15](#)
- [53] Tran, H. N. N., Li, W., Liu, X. Perovskite oxide redox materials for two-step solar thermochemical CO_2 splitting. *Chemical Engineering Journal*, págs. 156613, 2024. [15](#), [19](#)
- [54] Cheetham, A. K. Advanced inorganic materials: an open horizon. *Science*, **264** (5160), 794–795, 1994. [15](#)
- [55] Furler, P., Scheffe, J. R., Steinfeld, A. Syngas production by simultaneous splitting of H_2O and CO_2 via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor. *Energy & Environmental Science*, **5** (3), 6098–6103, 2012. [16](#)
- [56] Daza, Y. A., Maiti, D., Kent, R. A., Bhethanabotla, V. R., Kuhn, J. N. Isothermal reverse water gas shift chemical looping on $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{(1-Y)}\text{Fe}_Y\text{O}_3$ perovskite-type oxides. *Catalysis Today*, **258**, 691–698, 2015. [16](#), [19](#), [77](#)
- [57] Shi, H., Bhethanabotla, V. R., Kuhn, J. N. Role of Ba in low temperature thermochemical conversion of carbon dioxide with LaFeO_3 perovskite oxides. *Journal of CO_2 Utilization*, **51**, 101638, 2021. [16](#), [105](#)

- [58] Ramos, A. E., Maiti, D., Daza, Y. A., Kuhn, J. N., Bhethanabotla, V. R. Co, Fe, and Mn in La-perovskite oxides for low temperature thermochemical CO₂ conversion. *Catalysis Today*, **338**, 52–59, 2019. [16](#), [19](#)
- [59] Maiti, D., Hare, B. J., Daza, Y. A., Ramos, A. E., Kuhn, J. N., Bhethanabotla, V. R. Earth abundant perovskite oxides for low temperature CO₂ conversion. *Energy & Environmental Science*, **11** (3), 648–659, 2018. [16](#), [115](#), [129](#)
- [60] Du, X., Zou, G., Zhang, Y., Wang, X. A novel strategy for low-temperature synthesis of Ruddlesden–Popper type layered perovskite La₃Mn₂O_{7+δ} for methane combustion. *Journal of Materials Chemistry A*, **1** (29), 8411–8416, 2013. [17](#)
- [61] Lee, D., Lee, H. N. Controlling oxygen mobility in Ruddlesden–Popper oxides. *Materials*, **10** (4), 368, 2017. [17](#), [86](#)
- [62] Fu, J., Wen, X., Xu, Z., Guo, Y., Ke, C., Xu, J. Influence of crystalline phase structure of rare earth oxides on active oxygen and basic sites. *Solid State Sciences*, **158**, 107738, 2024. [17](#)
- [63] West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons, 2022. [18](#), [26](#)
- [64] Liu, B., Au, C. Sol-Gel-Generated La₂NiO₄ for CH₄/CO₂ Reforming. *Catalysis letters*, **85**, 165–170, 2003. [19](#)
- [65] Liu, X., de la Piscina, P. R., Toyir, J., Homs, N. CO₂ reduction over Cu-ZnGaMO (M= Al, Zr) catalysts prepared by a sol-gel method: Unique performance for the RWGS reaction. *Catalysis Today*, **296**, 181–186, 2017. [19](#)
- [66] Zhu, L., Lu, Y. Reactivity and efficiency of ceria-based oxides for solar CO₂ splitting via isothermal and near-isothermal cycles. *Energy & Fuels*, **32** (1), 736–746, 2018. [19](#)
- [67] Takalkar, G., Bhosale, R. R., AlMomani, F., Khraisheh, M. Thermocatalytic splitting of CO₂ using sol-gel synthesized Co-ferrite redox materials. *Fuel*, **257**, 115965, 2019. [19](#)
- [68] Sawaguri, H., Gokon, N., Hayashi, K., Iwamura, Y., Yasuhara, D. Two-Step Thermochemical CO₂ Splitting Using Partially-Substituted Perovskite Oxides of La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}X_{0.1}O₃ for Solar Fuel Production. *Frontiers in Energy Research*, **10**, 872959, 2022. [19](#)
- [69] McDaniel, A. H., Miller, E. C., Arifin, D., Ambrosini, A., Coker, E. N., O’Hayre, R., *et al.* Sr- and Mn-doped LaAlO_{3-δ} for solar thermochemical H₂ and CO production. *Energy & Environmental Science*, **6** (8), 2424–2428, 2013. [19](#)

- [70] Royer, S., Berube, F., Kaliaguine, S. Effect of the synthesis conditions on the redox and catalytic properties in oxidation reactions of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. *Applied Catalysis A: General*, **282** (1-2), 273–284, 2005. [20](#), [76](#)
- [71] Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, jul. 11 1967. US Patent 3,330,697. [23](#)
- [72] Varma, H., Babu, S. S. Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method. *Ceramics International*, **31** (1), 109–114, 2005. [23](#)
- [73] Sarker, A. R. Synthesis of high quality LaCoO_3 crystals using water based sol-gel method. *Int. J. Mater. Sci. Appl*, **4** (3), 159–164, 2015. [23](#)
- [74] Gaviría, J. Modelos cinéticos de reacciones heterogéneas. Tesis Doctoral. Instituto Balseiro, 2009. [24](#), [40](#), [41](#)
- [75] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., *et al.* Principios de análisis instrumental, tomo 5. McGraw-Hill Madrid, 2001. [24](#)
- [76] Pasquevich, D. Estudio de la reacción de cloración de la circonia en presencia de Carbono. Desarrollo de un sistema termogravimétrico especialmente adecuado para el estudio cinético de reacciones de cloración de óxidos. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata, 1990. [25](#)
- [77] Bunaciu, A. A., UdriŞtioiu, E. G., Aboul-Enein, H. Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **45** (4), 289–299, 2015. [26](#)
- [78] Rietveld, H. M. A new method for the accurate determination of the crystal structure of substances from X-ray powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65–71, 1969. [27](#)
- [79] Cheary, R. W., Coelho, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, **25** (2), 109–121, 1992. [28](#)
- [80] Scardi, P. Diffraction line profiles in the Rietveld method. *Crystal Growth & Design*, **20** (10), 6903–6916, 2020. [28](#)
- [81] Kaduk, J. A., Reid, J. Typical values of Rietveld instrument profile coefficients. *Powder Diffraction*, **26** (1), 88–93, 2011. [28](#)
- [82] Bruker AXS. Software TOPAS 4.2, 2008. [29](#)

- [83] Goldstein, J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3^a ed^{ón}. New York: Springer, 2003. [33](#)
- [84] Stuart, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Chichester, UK: Wiley, 2004. [34](#)
- [85] van der Linden, P. X-ray Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. Berlin: Springer, 2012. [35](#)
- [86] Šesták, J., Berggren, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*, **3** (1), 1–12, 1971. [40](#)
- [87] Khawam, A., Flanagan, D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. *The journal of physical chemistry B*, **110** (35), 17315–17328, 2006. [41](#)
- [88] Hu, L., Wei, X.-Y., Guo, X.-H., Lv, H.-P., Wang, G.-H. Investigation on the kinetic behavior, thermodynamic and volatile products analysis of chili straw waste pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9** (5), 105859, 2021. [42](#), [104](#)
- [89] Cai, J., Liu, R. Kinetic analysis of solid-state reactions: a general empirical kinetic model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48** (6), 3249–3253, 2009. [42](#)
- [90] Adachi, G.-y., Shinozaki, K., Hirashima, Y., Machida, K.-i. Rare earth separation using chemical vapor transport with LnCl_3 AlCl_3 gas phase complexes. *Journal of the Less Common Metals*, **169** (1), L1–L4, 1991. [46](#)
- [91] Gaviría, J. P., Navarro, L. G., Bohe, A. E. Chlorination of lanthanum oxide. *The Journal of Physical Chemistry A*, **116** (9), 2062–2070, 2012. [46](#), [54](#), [58](#), [65](#)
- [92] Bosco, M. V., Fouga, G. G., Bohé, A. E. Kinetic study of neodymium oxide chlorination with gaseous chlorine. *Thermochimica Acta*, **540**, 98–106, 2012. [46](#)
- [93] Esquivel, M., Bohé, A., Pasquevich, D. Chlorination of samarium sesquioxide. *Journal of Materials Processing Technology*, **170** (1-2), 304–309, 2005. [46](#)
- [94] Esquivel, M., Bohe, A., Pasquevich, D. A quantitative analysis of the chlorination of samarium sesquioxide. *Materials Science and Engineering: A*, **397** (1-2), 310–313, 2005. [46](#)
- [95] Pomiro, F. J., Fouga, G. G., Bohé, A. E. Kinetic study of europium oxide chlorination. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **44**, 1509–1519, 2013. [46](#), [58](#), [65](#), [209](#)

- [96] Pomiro, F. J., Fouga, G. G., Gaviaría, J. P., Bohé, A. E. Thermogravimetry study of Gd_2O_3 chlorination: Kinetics and characterization of gadolinium oxychloride. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **122**, 679–687, 2015. [46](#), [58](#), [65](#), [209](#)
- [97] Pomiro, F. J., Gaviaría, J. P., Fouga, G. G., Vega, L. D., Bohé, A. E. Chlorination of Pr_2O_3 and Pr_6O_{11} . Crystal structure, magnetic and spectroscopic properties of praseodymium oxychloride. *Journal of Alloys and Compounds*, **776**, 919–926, 2019. [46](#), [61](#), [209](#)
- [98] Gaviaría, J., Bohé, A. The kinetics of the chlorination of yttrium oxide. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **40** (1), 45–53, 2009. [46](#), [57](#)
- [99] Esquivel, M., Bohé, A., Pasquevich, D. Chlorination of cerium dioxide. *Thermochimica Acta*, **398** (1-2), 81–91, 2003. [46](#), [59](#)
- [100] Pomiro, F. J., Fouga, G. G., Gaviaría, J. P., Bohé, A. E. Study of the reaction stages and kinetics of the europium oxide carbochlorination. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **46**, 304–315, 2015. [46](#), [69](#), [72](#), [73](#), [209](#)
- [101] Esquivel, M., Bohé, A., Pasquevich, D. Carbochlorination of cerium dioxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **111** (3), 149–155, 2002. [46](#), [69](#)
- [102] Esquivel, M., Bohé, A., Pasquevich, D. Carbochlorination of samarium sesquioxide. *Thermochimica Acta*, **403** (2), 207–218, 2003. [46](#), [69](#), [73](#)
- [103] Gaviaría, J., Bohé, A. Carbochlorination of yttrium oxide. *Thermochimica Acta*, **509** (1-2), 100–110, 2010. [46](#), [72](#), [73](#)
- [104] Gaviaría, J., Fouga, G., Bohé, A. Kinetics of yttrium oxide carbochlorination. *Thermochimica Acta*, **517** (1-2), 24–33, 2011. [46](#), [72](#)
- [105] Gimenes, M. A., Oliveira, H. P. Microstructural studies and carbochlorination kinetics of xenotime ore. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **32**, 1007–1013, 2001. [46](#)
- [106] Murase, K., Ozaki, T., Machida, K.-i., Adachi, G.-y. Extraction and mutual separation of rare earths from concentrates and crude oxides using chemical vapor transport. *Journal of Alloys and Compounds*, **233** (1-2), 96–106, 1996. [46](#)
- [107] Brugger, W., Greinacher, E. A process for direct chlorination of rare earth ores at high temperatures on a production scale. *JOM*, **19** (12), 32–35, 1967. [46](#)
- [108] Zimmerman, J. B., Ingles, J. C. Isolation of rare earth elements. chlorination-volatilization procedure. *Analytical Chemistry*, **32** (2), 241–246, 1960. [46](#)

- [109] Zhang, L., Zhang, F., Yao, S., Jiang, L., Wang, X. Rare earth extraction from mixed bastnaesite-monazite concentrate by carbochlorination-oxidation. *Chinese Journal of Process Engineering*, **7** (1), 75, 2007. [46](#)
- [110] Augusto, E. B., Oliveira, H. P. Kinetics of chlorination and microstructural changes of xenotime by carbon tetrachloride. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **32**, 785–791, 2001. [46](#)
- [111] Ozaki, T., Murase, K., Machida, K.-i., Adachi, G.-y. Extraction of rare earths and thorium from monazite by chlorination with carbon tetrachloride. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C(UK)*, **105**, 1996. [46](#)
- [112] Itoh, M., Miura, K., Machida, K.-i. Novel rare earth recovery process on Nd–Fe–B magnet scrap by selective chlorination using NH_4Cl . *Journal of Alloys and Compounds*, **477** (1-2), 484–487, 2009. [46](#)
- [113] Zhu, G., Chi, R., Zhang, Z., *et al.* Chlorinating mechanism of cerium dioxide by NH_4Cl . *J Chin Rare Earth Soc*, **18** (4), 293–296, 2000. [46](#)
- [114] Lorenz, T., Bertau, M. Recycling of rare earth elements from fendb-magnets via solid-state chlorination. *Journal of Cleaner Production*, **215**, 131–143, 2019. [46](#)
- [115] Lim, K.-H., Choi, C. U., Moon, G., Lee, T.-H., Kang, J. Selective chlorination of rare earth elements from a Nd-Fe-B magnet using zinc chloride. *Journal of Sustainable Metallurgy*, **7** (3), 794–805, 2021. [46](#)
- [116] Horlait, D., Clavier, N., Szenknect, S., Dacheux, N., Dubois, V. Dissolution of cerium (IV)–Lanthanide (III) oxides: comparative effect of chemical composition, temperature, and acidity. *Inorganic chemistry*, **51** (6), 3868–3878, 2012. [46](#)
- [117] Gaede, D. W., Ruffier, B. D., Downey, J. P., Chorney, J. L., Twidwell, L. G., Foy, R. J., *et al.* Chlorination roasting of rare earth element oxides. *Drying, Roasting, and Calcining of Minerals*, págs. 11–18, 2016. [47](#)
- [118] Brown, D. Halides of the Lanthanides and Actinides. John Wiley and Sons Ltd., 1968. [50](#)
- [119] Haibel, E., Füglein, E., Schulze, A. S., Walter, D. Thermal decomposition of carbonated lanthanum hydroxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **138**, 3571–3575, 2019. [54](#)
- [120] Zinkevich, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, **52** (4), 597–647, 2007. [55](#)

- [121] Atkinson, S. C. Crystal structures and phase transitions in the rare earth oxides. Tesis Doctoral. University of Salford (United Kingdom), 2014. 55
- [122] McClure, J. P. High pressure phase transitions in the lanthanide sesquioxides. Tesis Doctoral, University of Nevada, Las Vegas, 2009. 55
- [123] Kim, S. K. The determination of the kinetics of gas-solid reactions by the non-isothermal technique. Tesis Doctoral. The University of Utah, 1981. 58
- [124] Ranz, W. E. Evaporation from Drops-I and-II. *Chem. Eng. Progr*, **48**, 141–146, 1952. 58
- [125] Hills, A. The importance of convective mass transfer in the reduction of hematite. *Metallurgical Transactions B*, **9**, 121–128, 1978. 58
- [126] Hakvoort, G. TG measurement of gas—solid reactions. The effect of the shape of the crucible on the measured rate. *Thermochimica Acta*, **233** (1), 63–73, 1994. 58
- [127] Binnemans, K., Görller-Walrand, C. On the color of the trivalent lanthanide ions. *Chemical Physics Letters*, **235** (3-4), 163–174, 1995. 60
- [128] Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, tomo 85. CRC press, 2004. 60
- [129] Sarma, D., Rao, C. XPS studies of oxides of second-and third-row transition metals including rare earths. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **20** (1), 25–45, 1980. 62
- [130] Mekki, A., Ziq, K. A., Holland, D., McConville, C. Magnetic properties of praseodymium ions in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **260** (1-2), 60–69, 2003. 62
- [131] De Micco, G., Pasquevich, D., Bohé, A. Chlorination of aluminium–copper alloys. *Thermochimica Acta*, **457** (1-2), 83–91, 2007. 65
- [132] Scardala, P., Villani, A. R., Brunetti, B., Piacente, V. Vaporization study of samarium trichloride, samarium tribromide and samarium diiodide. *Materials Chemistry and Physics*, **78** (3), 637–644, 2003. 65
- [133] Drozdov, A., Kuzmina, N. 2.19-volatile compounds of lanthanides. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, **2**, 511–534, 2013. 65
- [134] Wang, L., Zhang, T.-A., Lv, G.-Z., Dou, Z.-H., Sun, W.-H., Zhang, W.-G., *et al.* Titanium extraction from fly ash by carbochlorination. *JOM*, **71**, 4624–4630, 2019. 66

- [135] Li, Y., Duan, D.-p., Liu, Y., Yang, X.-m. Reaction thermodynamics of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , and SiO_2 during carbochlorination process. *Chemistry Letters*, **46** (5), 775–777, 2017. [66](#), [73](#)
- [136] Del C. Ruiz, M., González, J., Rivarola, J. Kinetics of chlorination of tantalum pentoxide in mixture with sucrose carbon by chlorine gas. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **35**, 439–448, 2004. [66](#)
- [137] Kim, C.-H., Woo, S. I., Jeon, S. H. Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39** (5), 1185–1192, 2000. [66](#)
- [138] Shen, S.-B., Hao, X.-F., Yang, G.-W. Kinetics of selective removal of iron from chromite by carbochlorination in the presence of sodium chloride. *Journal of Alloys and Compounds*, **476** (1-2), 653–661, 2009. [66](#)
- [139] Kanari, N., Gaballah, I., Allain, E. A study of chromite carbochlorination kinetics. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **30**, 577–587, 1999. [66](#)
- [140] Djona, M., Allain, E., Gaballah, I. Kinetics of chlorination and carbochlorination of molybdenum trioxide. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **26**, 703–710, 1995. [66](#)
- [141] Schnöckel, H., Eberlein, R. A., Plitt, H. S. Infrared spectra of matrix isolated ClCO and ab initio calculation. *The Journal of Chemical Physics*, **97** (1), 4–7, 1992. [68](#)
- [142] Yudovich, Y. E., Ketris, M. Chlorine in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, **67** (1-2), 127–144, 2006. [68](#)
- [143] Esquivel, M., Bohé, A., Pasquevich, D. Effect of reaction temperature on the chlorination of a Sm_2O_3 – CeO_2 –C mixture. *Thermochimica Acta*, **432** (1), 47–55, 2005. [69](#)
- [144] Anderson, A., Mishra, B. Investigation of the carbochlorination process for conversion of cerium and neodymium oxides into their chlorides. *Journal of Sustainable Metallurgy*, **1**, 189–198, 2015. [69](#)
- [145] Guibaldo, C. N., Pomiro, F. J., De Micco, G., Bohé, A. E. Infrared study of the carbochlorination of MoO_3 with gaseous chlorine below 703 K. *Thermochimica Acta*, **627**, 9–19, 2016. [69](#), [70](#)
- [146] González, J., Ruiz, M., Bohé, A., Pasquevich, D. Oxidation of carbons in the presence of chlorine. *Carbon*, **37** (12), 1979–1988, 1999. [72](#), [73](#), [178](#)

- [147] Takeda, O., Lu, X., Zhu, H. Carbochlorination of YOCl for Synthesis of YCl₃. *Metallurgical and Materials Transactions B*, págs. 1–10, 2024. [72](#)
- [148] Pasquevich, D. M., Gamboa, J. A., Caneiro, A. On the role of carbon in the carbochlorination of refractory oxides. *Thermochimica Acta*, **209**, 209–222, 1992. [73](#)
- [149] Peña, M. A., Fierro, J. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, **101** (7), 1981–2018, 2001. [75](#)
- [150] Moure, C., Peña, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, **43** (4), 123–148, 2015. [75](#)
- [151] Lindenthal, L., Popovic, J., Rameshan, R., Huber, J., Schrenk, F., Ruh, T., *et al.* Novel perovskite catalysts for CO₂ utilization-Exsolution enhanced reverse water-gas shift activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **292**, 120183, 2021. [76](#)
- [152] Belanger, D. P., Keiber, T., Bridges, F., Durand, A., Mehta, A., Zheng, H., *et al.* Structure and magnetism in LaCoO₃. *Journal of Physics. Condensed Matter*, **28** (2), 2015. [76](#)
- [153] Hejtmánek, J., Jiráček, Z., Knížek, K., Maryško, M., Veverka, M., Autret, C. Valence and spin states in perovskites LaCo_{0.95}M_{0.05}O₃ (M= Mg, Ga, Ti). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320** (14), e92–e95, 2008. [76](#)
- [154] Wang, M., Han, B., Deng, J., Jiang, Y., Zhou, M., Lucero, M., *et al.* Influence of Fe substitution into LaCoO₃ electrocatalysts on oxygen-reduction activity. *ACS applied materials & interfaces*, **11** (6), 5682–5686, 2019. [76](#)
- [155] Dixon, C. A., Kavanagh, C. M., Knight, K. S., Kockelmann, W., Morrison, F. D., Lightfoot, P. Thermal evolution of the crystal structure of the orthorhombic perovskite LaFeO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, **230**, 337–342, 2015. [76](#), [95](#)
- [156] Wang, Z., Huang, H., Li, G., Yan, X., Yu, Z., Wang, K., *et al.* Advances in engineering perovskite oxides for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Applied Physics Reviews*, **8** (2), 2021. [77](#)
- [157] Füngrlings, A., Koul, A., Dreyer, M., Rabe, A., Morales, D. M., Schuhmann, W., *et al.* Synergistic Effects of Co and Fe on the Oxygen Evolution Reaction Activity of LaCo_xFe_{1-x}O₃. *Chemistry—A European Journal*, **27** (68), 17145–17158, 2021. [77](#)

- [158] Derakhshi, Z., Tamizifar, M., Arzani, K., Baghshahi, S. Synthesis and characterization of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) nano-crystal powders by Pechini type sol–gel method. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **46** (1), 25–30, 2016. [77](#)
- [159] Xu, L., Ha, M. N., Guo, Q., Wang, L., Ren, Y., Sha, N., *et al.* Photothermal catalytic activity of combustion synthesized $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskite for CO_2 reduction with H_2O to CH_4 and CH_3OH . *RSC Advances*, **7** (73), 45949–45959, 2017. [77](#)
- [160] Lim, H. S., Kim, Y., Kang, D., Lee, M., Jo, A., Lee, J. W. Fundamental aspects of enhancing low-temperature CO_2 splitting to CO on a double $\text{La}_2\text{NiFeO}_6$ perovskite. *ACS Catalysis*, **11** (19), 12220–12231, 2021. [77](#), [96](#)
- [161] Pomiro, F. J., Bohé, A. E., De Micco, G. In situ X-ray diffraction study of decomposition kinetics in LaSrCoO_4 at a low partial pressure of oxygen. *Journal of Alloys and Compounds*, **808**, 151724, 2019. [77](#), [129](#), [137](#), [141](#)
- [162] Goldschmidt, V. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, **14**, 477–485, 1926. [79](#), [130](#)
- [163] Hossain, A., Bandyopadhyay, P., Roy, S. An overview of double perovskites A_2BBO_6 with small ions at A site: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **740**, 414–427, 2018. [79](#)
- [164] Tietz, F., Raj, I. A., Ma, Q., Baumann, S., Mahmoud, A., Hermann, R. Material properties of perovskites in the quasi-ternary system LaFeO_3 – LaCoO_3 – LaNiO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, **237**, 183–191, 2016. [84](#)
- [165] Fossdal, A., Menon, M., Wærnhus, I., Wiik, K., Einarsrud, M.-A., Grande, T. Crystal structure and thermal expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ materials. *Journal of the American Ceramic Society*, **87** (10), 1952–1958, 2004. [84](#)
- [166] Opila, E. J., Tuller, H. L., Wuensch, B. J., Maier, J. Oxygen tracer diffusion in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (9), 2363–2369, 1993. [86](#)
- [167] Ovenstone, J., White, J. S., Mixture, S. T. Phase transitions and phase decomposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ in low oxygen partial pressures. *Journal of Power Sources*, **181** (1), 56–61, 2008. [86](#), [129](#)
- [168] Arakawa, T., Takada, K.-I., Tsunemine, Y., Shiokawa, J. CO gas sensitivities of reduced perovskite oxide LaCoO_{3-x} . *Sensors and Actuators*, **14** (3), 215–221, 1988. [89](#), [107](#)

- [169] Hansteen, O. H., Fjellvåg, H., Hauback, B. C. Crystal structure and magnetic properties of $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. *Journal of Solid State Chemistry*, **141** (2), 411–417, 1998. [89](#), [107](#)
- [170] Radaelli, P. G., Cheong, S.-W. Structural phenomena associated with the spin-state transition in LaCoO_3 . *Physical Review B*, **66** (9), 094408, 2002. [93](#)
- [171] Sahu, S. K., Tanasescu, S., Scherrer, B., Marinescu, C., Navrotsky, A. Energetics of lanthanide cobalt perovskites: $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ (Ln= La, Nd, Sm, Gd). *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (38), 19490–19496, 2015. [93](#)
- [172] Lin, H.-Y., Chen, Y.-W. The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen. *Materials Chemistry and Physics*, **85** (1), 171–175, 2004. [93](#), [112](#)
- [173] Piotrowski, K., Mondal, K., Lorethova, H., Stonawski, L., Szymański, T., Wil-towski, T. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30** (15), 1543–1554, 2005. [93](#)
- [174] Ferreira, A. C., Martinho, J. F., Branco, J. B. Hydrogenation of CO_2 over Cobalt-Lanthanide Bimetallic Oxide Nanofibers. *ChemCatChem*, **14** (7), e202101548, 2022. [94](#)
- [175] Buckingham, J., Reina, T. R., Duyar, M. S. Recent advances in carbon dioxide capture for process intensification. *Carbon Capture Science & Technology*, **2**, 100031, 2022. [97](#), [100](#)
- [176] Roosendaal, S., Van Asselen, B., Elsenaar, J., Vredenberg, A., Habraken, F. The oxidation state of Fe (100) after initial oxidation in O_2 . *Surface Science*, **442** (3), 329–337, 1999. [98](#)
- [177] Theofanidis, S. A., Loizidis, C., Heracleous, E., Lemonidou, A. A. CO_2 -oxidative ethane dehydrogenation over highly efficient carbon-resistant Fe-catalysts. *Journal of Catalysis*, **388**, 52–65, 2020. [98](#)
- [178] Grosvenor, A., Kobe, B., Biesinger, M. C., McIntyre, N. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, **36** (12), 1564–1574, 2004. [98](#)
- [179] Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W., Gerson, A. R., Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, **257** (7), 2717–2730, 2011. [99](#)

- [180] Fedunik-Hofman, L., Bayon, A., Donne, S. W. Kinetics of solid-gas reactions and their application to carbonate looping systems. *Energies*, **12** (15), 2981, 2019. [104](#)
- [181] Fierro, J., Tascón, J., Tejuca, L. G. Surface properties of LaNiO₃: Kinetic studies of reduction and of oxygen adsorption. *Journal of Catalysis*, **93** (1), 83–91, 1985. [104](#)
- [182] Fierro, J., Pena, M., González Tejuca, L. An XPS and reduction study of PrCoO₃. *Journal of materials science*, **23**, 1018–1023, 1988. [104](#)
- [183] Tascon, J., Olivan, A., Tejuca, L. G., Bell, A. T. A study of reduction and adsorption on lanthanum rhodium oxide (LaRhO₃). *The Journal of Physical Chemistry*, **90** (5), 791–795, 1986. [104](#)
- [184] Wenzel, M., Dharanipragada, N. A., Galvita, V. V., Poelman, H., Marin, G. B., Rihko-Struckmann, L., *et al.* CO production from CO₂ via reverse water–gas shift reaction performed in a chemical looping mode: Kinetics on modified iron oxide. *Journal of CO₂ Utilization*, **17**, 60–68, 2017. [104](#), [115](#)
- [185] Jiang, Q., Tong, J., Zhou, G., Jiang, Z., Li, Z., Li, C. Thermochemical CO₂ splitting reaction with supported La_xA_{1-x}Fe_yB_{1-y}O₃ (A= Sr, Ce, B= Co, Mn; $0 \leq x, y \leq 1$) perovskite oxides. *Solar energy*, **103**, 425 – 437, 2014. [104](#), [105](#)
- [186] Sarshar, Z., Kaliaguine, S. Reduction kinetics of perovskite-based oxygen carriers for chemical looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52** (21), 6946–6955, 2013. [104](#)
- [187] Shahid, M., Sankarasubramanian, S., He, C., Ramani, V. K., Basu, S. Ex-solution kinetics of nickel-ceria–doped strontium titanate perovskites. *Ionics*, **27**, 2527–2536, 2021. [104](#)
- [188] Dudek, R. B., Tian, Y., Jin, G., Blivin, M., Li, F. Reduction kinetics of perovskite oxides for selective hydrogen combustion in the context of olefin production. *Energy Technology*, **8** (8), 1900738, 2020. [104](#)
- [189] Conner Jr, W. C., Falconer, J. L. Spillover in heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*, **95** (3), 759–788, 1995. [104](#)
- [190] Kopac, D., Likožar, B., Hus, M. How size matters: electronic, cooperative, and geometric effect in perovskite-supported copper catalysts for CO₂ reduction. *ACS catalysis*, **10** (7), 4092–4102, 2020. [104](#)

- [191] Yang, Q., Lin, Y. Kinetics of carbon dioxide sorption on perovskite-type metal oxides. *Industrial & engineering chemistry research*, **45** (18), 6302–6310, 2006. [104](#)
- [192] Haeussler, A., Abanades, S., Jouannaux, J., Julbe, A. Non-stoichiometric redox active perovskite materials for solar thermochemical fuel production: A review. *Catalysts*, **8** (12), 611, 2018. [105](#)
- [193] Gao, K., Liu, X., Jiang, Z., Zheng, H., Song, C., Wang, X., *et al.* Direct solar thermochemical CO₂ splitting based on Ca-and Al-doped SmMnO₃ perovskites: Ultrahigh CO yield within small temperature swing. *Renewable Energy*, **194**, 482–494, 2022. [105](#)
- [194] Ghorbani, S., Razavi, R. S., Loghman-Estarki, M., Alhaji, A. Synthesis of MgO-Y₂O₃ composite nanopowder with a high specific surface area by the Pechini method. *Ceramics International*, **43** (1), 345–354, 2017. [106](#)
- [195] Lin, Y.-J., Chang, Y.-H., Yang, W.-D., Tsai, B.-S. Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ prepared by a modified Pechini method. *Journal of non-crystalline solids*, **352** (8), 789–794, 2006. [106](#)
- [196] Chroneos, A., Vovk, R., Goulatis, I., Goulatis, L. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. *Journal of Alloys and Compounds*, **494** (1-2), 190–195, 2010. [122](#)
- [197] Cherry, M., Islam, M. S., Catlow, C. Oxygen ion migration in perovskite-type oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, **118** (1), 125–132, 1995. [122](#)
- [198] Merkle, R., Maier, J. How is oxygen incorporated into oxides? A comprehensive kinetic study of a simple solid-state reaction with SrTiO₃ as a model material. *Angewandte Chemie International Edition*, **47** (21), 3874–3894, 2008. [122](#)
- [199] Hotta, M., Tone, T., Koga, N. Effects of particle size on the kinetics of physico-geometrical consecutive reactions in solid–gas systems: Thermal decomposition of potassium hydrogen carbonate. *The Journal of Physical Chemistry C*, **125** (40), 22023–22035, 2021. [122](#)
- [200] Ruddlesden, S., Popper, P. The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure. *Acta Crystallographica*, **11** (1), 54–55, 1958. [128](#)
- [201] Feng, Y., Jin, H., Wang, S. Oxygen migration performance of LaFeO₃ perovskite-type oxygen carriers with Sr doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **25** (13), 9216–9224, 2023. [128](#)

- [202] Zhang, C., Wang, Y., Chen, D., Wu, Y., Cui, G., Yang, Y., *et al.* Effect of elemental doping on the catalytic activity of ABO_3 perovskite oxides during low-pressure gas nitriding. *Applied Surface Science*, **542**, 148706, 2021. [128](#)
- [203] Yang, N., Yu, J., Zhang, L., Sun, Y., Zhang, L., Jiang, B. Integration of efficient LaSrCoO_4 perovskite and polyacrylonitrile membrane to enhance mass transfer for rapid contaminant degradation. *Journal of Water Process Engineering*, **53**, 103804, 2023. [128](#)
- [204] Ma, X., Yang, L., Lei, K., Zheng, S., Chen, C., Song, H. Doping in inorganic perovskite for photovoltaic application. *Nano Energy*, **78**, 105354, 2020. [128](#)
- [205] Singh, D., Singh, S., Mahajan, A., Choudhary, N. Effect of substitution of magnetic rare earth Nd at non-magnetic La site on structure and properties of LaSrFeO_4 . *Ceramics International*, **40** (1), 1183–1188, 2014. [128](#)
- [206] Boehm, E., Bassat, J.-M., Dordor, P., Mauvy, F., Grenier, J.-C., Stevens, P. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides. *Solid State Ionics*, **176** (37-38), 2717–2725, 2005. [128](#)
- [207] Skinner, S., Kilner, J. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics*, **135** (1-4), 709–712, 2000. [128](#)
- [208] Minervini, L., Grimes, R. W., Kilner, J. A., Sickafus, K. E. Oxygen migration in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. *Journal of Materials Chemistry*, **10** (10), 2349–2354, 2000. [129](#)
- [209] Meng, F., Sun, C., Shi, J., Zhang, H., Xu, B., Ding, Y. Facile synthesis of uniform LaSrCoO_4 using amino acid-derived surfactant and its utilization as an excellent cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44** (2), 1122–1129, 2019. [129](#)
- [210] Hu, Y., Bouffanais, Y., Almar, L., Morata, A., Tarancon, A., Dezaneeu, G. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-\delta}$ ($x= 0.9, 1.0, 1.1$) Ruddlesden-Popper-type layered cobaltites as cathode materials for IT-SOFC application. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (7), 3064–3072, 2013. [129](#)
- [211] Ghorbani-Moghadam, T., Kompany, A., Golmohammad, M. Improving the cathodic performance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{CoO}_4$ by substituting Ni in Co sites for intermediate solid oxide fuel cells application. *Journal of Alloys and Compounds*, **960**, 170624, 2023. [129](#)
- [212] Yattoo, M. A., Skinner, S. J. Ruddlesden-Popper phase materials for solid oxide fuel cell cathodes: A short review. *Materials Today: Proceedings*, **56**, 3747–3754, 2022. [129](#)

- [213] Hare, B. J., Maiti, D., Ramani, S., Ramos, A. E., Bhethanabotla, V. R., Kuhn, J. N. Thermochemical conversion of carbon dioxide by reverse water-gas shift chemical looping using supported perovskite oxides. *Catalysis Today*, **323**, 225–232, 2019. [129](#)
- [214] Ang, R., Sun, Y., Luo, X., Hao, C., Song, W. Studies of structural, magnetic, electrical and thermal properties in layered perovskite cobaltite SrLnCoO_4 (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd and Tb). *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41** (4), 045404, 2008. [129](#)
- [215] Kuhn, M., Hashimoto, S., Sato, K., Yashiro, K., Mizusaki, J. Oxygen nonstoichiometry and thermo-chemical stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Journal of Solid State Chemistry*, **197**, 38–45, 2013. [129](#)
- [216] Conder, K., Pomjakushina, E., Soldatov, A., Mitberg, E. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates. *Materials Research Bulletin*, **40** (2), 257–263, 2005. [129](#)
- [217] Hayward, M., Rosseinsky, M. Anion vacancy distribution and magnetism in the new reduced layered Co(II)/Co(I) phase $\text{LaSrCoO}_{3.5-x}$. *Chemistry of Materials*, **12** (8), 2182–2195, 2000. [129](#), [131](#), [144](#), [145](#)
- [218] Luo, L., Zhong, H., Yang, X. Oxidative performance and surface properties of Co-containing mixed oxides having the K_2NiF_4 structure. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **69** (10), 783–790, 2004. [130](#)
- [219] Ptáček, P., Bartoníčková, E., Švec, J., Opravil, T., Šoukal, F., Frajkorová, F. The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs. *Ceramics International*, **41** (1), 115–126, 2015. [147](#)
- [220] Pomiro, F. J., Gaviría, J. P., Fouga, G. G., Bohé, A. E., De Micco, G. A panoramic overview of chlorination and carbochlorination of light rare earth oxides, including thermodynamic, reaction mechanism, and kinetic aspects. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **38**, 2467–2484, 2021. [156](#), [209](#)
- [221] Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., Fornasiero, P. Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 -based materials. *Chemical Reviews*, **116** (10), 5987–6041, 2016. [156](#)
- [222] Aneggi, E., De Leitenburg, C., Boaro, M., Fornasiero, P., Trovarelli, A. Cerium Oxide (CeO_2): Synthesis, Properties and Applications. 3- Catalytic applications of cerium dioxide. Elsevier, 2020. [156](#)

- [223] Otsuka, K., Hatano, M., Morikawa, A. Hydrogen from water by reduced cerium oxide. *J. Catal.:(United States)*, **79** (2), 1983. [156](#)
- [224] Otsuka, K., Hatano, M., Morikawa, A. Decomposition of water by cerium oxide of δ -phase. *Inorganica chimica acta*, **109** (3), 193–197, 1985. [156](#)
- [225] Abanades, S., Flamant, G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar energy*, **80** (12), 1611–1623, 2006. [156](#)
- [226] Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances. Part 2. VCH Verlag, 1989. [157](#), [160](#)
- [227] Glushko, V. Thermocenter of the russian academy of sciences. *IVTAN Association, Izorskaya*, **13** (19), 127412, 1994. [157](#), [160](#)
- [228] Bhosale, R., Takalkar, G. Nanostructured co-precipitated $\text{Ce}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_2$ (Ln= La, Pr, Sm, Nd, Gd, Tb, Dy, or Er) for thermochemical conversion of CO_2 . *Ceramics International*, **44** (14), 16688–16697, 2018. [157](#)
- [229] Bhosale, R. R. Recent developments in ceria-driven solar thermochemical water and carbon dioxide splitting redox cycle. *Energies*, **16** (16), 5949, 2023. [157](#)
- [230] Rodriguez, S. L., Davo-Quinonero, A., Juan-Juan, J., Bailon-Garcia, E., Lozano-Castello, D., Bueno-Lopez, A. Effect of Pr in CO_2 methanation Ru/ CeO_2 catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, **125** (22), 12038–12049, 2021. [157](#)
- [231] Reddy, B. M., Thrimurthulu, G., Katta, L., Yamada, Y., Park, S.-E. Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline ceria- praseodymia solid solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113** (36), 15882–15890, 2009. [157](#)
- [232] Ji, Y., Liu, J., He, T., Wang, J., Su, W. The effect of Pr co-dopant on the performance of solid oxide fuel cells with Sm-doped ceria electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, **389** (1-2), 317–322, 2005. [157](#)
- [233] Kaddouri, A., Bassil, S., Béguin, B., Gélin, P. On the sol-gel synthesis and catalytic activity of $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-\delta}$ (A= Pr, Sm, Gd) SOFCs anode materials for reforming of methane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **67**, 175–181, 2013. [157](#)
- [234] Minachev, K. M., Antoshin, G., Guin, N., Klissurski, D., Abadzhijeva, N. T. Oxygen isotopic exchange between carbon dioxide and some molybdates or rare-earth elements. *Chemical Physics Letters*, **48** (3), 515–517, 1977. [157](#)

- [235] Landolt-Bornstein, P. Thermodynamic properties of inorganic material, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), 1999. 160
- [236] Karapet'yants, M. K., Majer, A., Soldatova, T. The enthalpies of formation of some praseodymium selenites. *Neorganicheskie Materialy*, **6** (6), 1118–1122, 1970. 160
- [237] Binnewies, M., Milke, E. Thermochemical data of elements and compounds, tomo 2. Wiley Online Library, 2002. 160
- [238] Huang, S., Li, L., Van der Biest, O., Vleugels, J. Influence of the oxygen partial pressure on the reduction of CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ ceramics. *Solid state sciences*, **7** (5), 539–544, 2005. 162
- [239] Pila, C. R. M., Otero, T. M., Cappe, E. P., Alves, O. L., Aranda, P., Frutis, M. A., *et al.* Influence of citrate/nitrate ratio on the preparation of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ nanopowder by combustion method. *Ceramics International*, **40** (1), 249–256, 2014. 163
- [240] Wang, S., Li, D., Yang, C., Sun, G., Zhang, J., Xia, Y., *et al.* A novel method for the synthesise of nanostructured MgFe₂O₄ photocatalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **84**, 169–179, 2017. 163
- [241] Guillén-Hurtado, N., Giménez-Mañogil, J., Martínez-Munuera, J. C., Bueno-López, A., García-García, A. Study of Ce/Pr ratio in ceria-praseodymia catalysts for soot combustion under different atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, **590**, 117339, 2020. 165
- [242] Bharathi, R. N., Sankar, S. Structural, optical and magnetic properties of Pr doped CeO₂ nanoparticles synthesized by citrate–nitrate auto combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 6679–6691, 2018. 165
- [243] Shajahan, I., Ahn, J., Nair, P., Mediseti, S., Patil, S., Niveditha, V., *et al.* Praseodymium doped ceria as electrolyte material for IT-SOFC applications. *Materials Chemistry and Physics*, **216**, 136–142, 2018. 165
- [244] da Silva, M., de Souza Carvalho, F., da Silva Martins, T., de Abreu Fantini, M., Isolani, P. The role of citrate precursors on the morphology of lanthanide oxides obtained by thermal decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **99** (2), 385–390, 2010. 166
- [245] Wakiya, N., Chun, S.-Y., Saiki, A., Sakurai, O., Shinozaki, K., Mizutani, N. Influence of atmosphere on phase transitions of praseodymium oxide at high

- temperature using high temperature X-ray diffraction and thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, **313** (1), 55–61, 1998. [169](#)
- [246] Wendlandt, W. W. The thermal decomposition of yttrium, scandium, and some rare-earth chloride hydrates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **5** (2), 118–122, 1957. [172](#)
- [247] Zhu, X., Hope-Weeks, L. J., Ramirez, D., Baghi, R., Charles, V. R., He, Y. Controllable decomposition of lanthanum oxychloride through different annealing conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, **800**, 29–34, 2019. [172](#)
- [248] Naganuma, T., Traversa, E. Air, aqueous and thermal stabilities of Ce³⁺ ions in cerium oxide nanoparticle layers with substrates. *Nanoscale*, **6** (12), 6637–6645, 2014. [174](#)
- [249] Treu, B. L., Fahrenholtz, W., O’Keefe, M. Thermal decomposition behavior of praseodymium oxides, hydroxides, and carbonates. *Inorganic Materials*, **47**, 974–978, 2011. [174](#)
- [250] Pomiro, F. J., Fouga, G. G., Bohé, A. E., De Micco, G. CO₂ conversion to CO by LaCo_{1-x}Fe_xO₃ (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) perovskite phases at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **938**, 168671, 2023. [209](#)
- [251] Pomiro, F. J., Fouga, G. G., Bohé, A. E., Gayone, J. E., De Micco, G. Kinetic study of reverse water-gas shift chemical looping on La-based perovskite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12** (2), 112317, 2024. [209](#)
- [252] Pomiro, F. J., Fouga, G. G., Guibaldo, C. N., De Micco, G. Reactions of La_{1-x}Nd_xSrCoO₄ Ruddlesden-Popper phases under reducing atmospheres. *Journal of Alloys and Compounds Communications*, **4**, 100032, 2024. [209](#)
- [253] Pomiro, F. J., Fouga, G. G., Tamietti, A. E., Bohé, A. E., De Micco, G. Conversion of CO₂(g) to CO(g) via reverse water-gas shift cycle on mixed cerium/praseodymium oxides at 500 °C. *Chemical Engineering Journal*, **498**, 155222, 2024. [209](#)

Publicaciones asociadas

Para el Capítulo 3 se tuvieron en cuenta las siguientes publicaciones:

✓ [95]

✓ [96]

✓ [97]

✓ [100]

✓ [220]

Y los siguientes Capítulos fueron publicados:

✓ [250] Capítulo 4

✓ [251] Capítulo 5

✓ [252] Capítulo 6

✓ [253] Capítulo 7

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a la Comisión Nacional de Energía Atómica, República Argentina, por el apoyo fundamental en la realización de esta tesis. La formación por parte de sus entidades, el Instituto Sábató y el Instituto Balseiro, y el financiamiento proporcionados han sido cruciales para el desarrollo y culminación de este proyecto. La oportunidad de realizar esta tesis ha sido posible gracias al compromiso del país con el avance del conocimiento y el desarrollo académico. Aprecio profundamente la inversión en la formación de investigadores y el apoyo recibido durante todo el proceso. Además, quisiera extender esta gratitud a todos los profesionales por su dedicación y excelencia en la formación que recibí durante estos años. Sus cursos no solo ampliaron mi conocimiento en los temas desarrollados, sino que también inspiraron y guiaron mi desarrollo intelectual y profesional. Otros organismos del estado que brindaron fondos de investigación fueron primordial para llevar a cabo esta tesis, como el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

El progreso académico de un profesional de la ciencia no es posible sin el acompañamiento y sin el estímulo continuo de la familia. Cuando la formación viene asociada con el amor y el apoyo que brindan los padres, el futuro será fructífero. Por todo esto quisiera mostrar mi orgullo de dedicar esta tesis a mis padres, Estela y Hugo, que aunque ya no estén los tendré siempre en mis pensamientos. La ausencia física de ellos fortaleció las relaciones con mis hermanos, que son primordial para compartir momentos lindos y para acompañarnos en momentos duros. Por todo esto quisiera extender la dedicatoria a Celeste y Nicolás.

Este agradecimiento no es completo sin nombrar a todos los integrantes de mi familia y a todos mis amigos, de mi pueblo natal y de Bariloche, algunos desperdigados por el mundo. Es complejo nombrar a todas las personas, sin embargo quisiera destacar a algunas que fueron mi guía y acompañamiento durante todos estos años.

Un recuerdo especial a mi abuela Amanda, y una gratitud infinita para mis tías Marta y Elsa, por entenderme, por su bondad, por su sabiduría y por su amor, que es mutuo.

También quiero nombrar a la familia vecina de mi infancia y adolescencia, a mis tíos Armando y Mónica, y a mis primos Mariana y Fernando. Todos ellos contribuyeron a un

entorno de cercanía y apoyo afectuoso durante muchos años, que aún perduran. Años de compartir momentos hermosos con mi primo, tanto es así que hasta nos contagiamos de la profesión.

Para los amigos que me brindaron su cariño durante todo este tiempo inmensa gratitud. Fue un placer compartir momentos únicos e inolvidables durante toda mi vida, como fueron las risas, los abrazos, los viajes, los campings, los bares, las salidas a la montaña, las discusiones que se originaban por mi extrema posición política o cosas más triviales como el fútbol. Empiezo disculpándome si me olvido de alguien, pero los que voy a nombrar representan muchas personas importantes y enriquecedoras. A mis amigos de Bariloche, Regi, Agus, Cris, Davis, Manu, Migue, a los que pasaron pero aún sigue la amistad intacta, especialmente con Ale, Mary y Meli, porque como decía Borges, la amistad no necesita frecuencia, y sobre todo la amistad de hermanos.

La orientación, el intercambio de ideas y el ambiente de trabajo en el Departamento de Físicoquímica y Control de Calidad, Centro Atómico Bariloche, han sido esenciales para llevar a cabo todas las tareas que engloba la realización de una tesis doctoral. Toda la dedicación y experiencia de sus integrantes han enriquecido significativamente mi investigación.

Aprecio profundamente a los directores Dr. Gastón Fouga y Dra. Georgina De Micco por el tiempo que dedicaron a ofrecerme la formación, a brindarme su apoyo constante, a las discusiones científicas y a las ideas aportadas. Extiendo este agradecimiento a la Dra. Ana Bohé, quién se desempeñara como Jefa del Departamento, por brindarme su respaldo y por permitirme llevar a cabo todas las investigaciones, su constante trabajo en el ámbito científico fueron una guía para mi desarrollo.

Al Dr. Juan Gaviría, actual Jefe de División, con quien compartimos actividades profesionales y personales, va mi gratitud y me alegra haber podido contar con él en esta tesis.

A mis compañeros del Departamento, a los que están y a los que alguna vez pasaron, que en muchos casos se genera esa bonita fusión de amistad y trabajo, les agradezco por todos sus aportes y por todas las determinaciones en los laboratorios.

Agradezco al Dr. Esteban Gayone de la División Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche por las mediciones de los espectros de XPS y por la interpretación de los datos, y al Dr. Carlos Bertoli del Departamento de Físicoquímica del Centro Atómico Bariloche por la adquisición de todas las imágenes MEB.

Al personal administrativo y técnico del Centro Atómico Bariloche que me brindaron su ayuda y su conocimiento durante todos estos años, especialmente a los técnicos de los talleres de tornería y de vidrio.

Deseo expresar mi más sentido agradecimiento a los miembros del comité académico y del jurado por su valiosa evaluación y sus comentarios detallados sobre esta tesis. Su tiempo, experiencia y perspicacia han sido fundamentales para la mejora y culminación

de este trabajo. Aprecio profundamente su contribución y la oportunidad de haber contado con su experta evaluación.

