

Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Estudio de ánodos basados en $(\text{La,Sr})\text{TiO}_3$ y CeO_2 modificados con Pd para su aplicación en celdas IT-SOFC alimentadas con CH_4

Yésica Minerva Torres Peroza

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional de Sur y no ha sido presentada previamente para obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el periodo comprendido entre el 08/05/2018 y el 29/10/2024, bajo la dirección del Dr. Miguel Darío Sánchez, profesor asociado e investigador independiente y la co-dirección de la Dra. María Genoveva Zimicz, profesora adjunta e investigadora adjunta, ambos de la Universidad Nacional del Sur y CONICET.

Ing. Yésica Minerva Torres Peroza



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Subsecretaría de posgrado

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de

*“El secreto del éxito
es la constancia en los propósitos”
- Benjamin Disraeli*

Resumen

El desarrollo de ánodos eficientes y estables para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) con alimentación directa de metano, representa un desafío actual en la investigación de materiales para la conversión de energía. Esta tesis se enfoca en la síntesis y caracterización de materiales anódicos basados en estructuras cristalinas tipo perovskita (SrTiO_3) y fluorita (CeO_2), así como en materiales compuestos que combinan ambas fases, con el objetivo de optimizar su desempeño global como materiales de ánodo de IT-SOFC de alimentación directa de metano.

La investigación se inicia con el estudio de las perovskitas estequiométricas de composición $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) y no estequiométrica de composición $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3x/2}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0,4$), sintetizadas mediante el método Pechini modificado. Dentro de la serie estequiométrica, la composición $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ presentó el mejor desempeño eléctrico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera reductora. Tanto esta composición como la no estequiométrica, demostraron valores de conductividad eléctrica adecuados para su implementación como ánodos en IT-SOFC. Con el objetivo de mejorar la actividad catalítica, se exploró la incorporación de Pd en el sitio B de las estructuras; sin embargo, este proceso resultó en la formación de partículas segregadas, aunque no se descarta una incorporación de Pd en muy baja proporción. Si bien estos materiales exhibieron una moderada (aunque estable) actividad catalítica para la reacción de reformado húmedo de metano (SRM) con conversiones de CH_4 de 12% y 16%, estas pueden considerarse insuficientes para su implementación en celdas de alimentación directa.

Estos resultados motivaron el estudio de materiales compuestos con propiedades complementarias. En este sentido, mediante el método de complejación por citratos, se sintetizaron soluciones sólidas de estructura fluorita del tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,05$), encontrándose mediante DRX un límite de solubilidad del Pd entorno al 3 %at. Estudios de TPR mostraron que la incorporación de Pd mejora la reducibilidad del material, lo que puede atribuirse a la formación de vacancias de oxígeno. Los análisis de los resultados de XPS revelaron la presencia de tres especies de Pd en la superficie y evidenciaron un fenómeno de movilidad reversible del Pd sustituido desde la superficie al volumen del material cuando se los sometió a ciclos de reducción-oxidación. Esta capacidad de migración sugiere una fuerte interacción Pd-Ce que promueve la movilidad de vacancias de oxígeno, favoreciendo la

formación de sitios activos y por ende una mejora en la actividad catalítica. En particular, la muestra con composición $\text{Ce}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_2$ mostró una conversión de CH_4 del 32% con una selectividad hacia H_2 del 80%, altamente estables luego de 5 h en reacción de SRM. Asimismo, y motivados por estudios paralelos realizados en el grupo de trabajo, estos materiales se ensayaron con éxito para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS).

A partir de la combinación de estos materiales, se obtuvieron los compuestos $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}-\text{Ce}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_2$ y $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3-\text{Ce}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_2$ en proporción 50:50 en peso. Estos compuestos exhibieron notable estabilidad estructural, conservando su integridad tras tratamientos prolongados a 1000 °C en aire y ciclos redox a 700 °C, sin formación de fases secundarias, tal como lo demostraron los estudios de DRX. Por su parte, la caracterización por XPS demostró que tanto la interacción Pd-Ce como las distintas especies superficiales de Pd se conservan en estos materiales compuestos. En términos de rendimiento catalítico para la reacción de SRM, se encontraron conversiones de CH_4 de hasta 30% y selectividad hacia H_2 del 80%, en acuerdo con las observadas para el material puro. La combinación de la conductividad eléctrica de las perovskitas con la actividad catalítica de las fluoritas dopadas con Pd, permitió obtener materiales con propiedades complementarias, sugiriendo su viabilidad como ánodos en IT-SOFC de alimentación directa con metano.

Abstract

Developing efficient and stable anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) with direct methane feed represents a current challenge in energy conversion materials research. This thesis focuses on the synthesis and characterization based on perovskite (SrTiO_3) and fluorite (CeO_2) crystalline structures, as well as composite materials that combine both phases, to optimize their overall performance as IT-SOFC anode materials for direct methane feed.

The research began with the study of stoichiometric perovskites of composition $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) and non-stoichiometric perovskite of composition $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3x/2}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0,4$), synthesized by the modified Pechini method. Within the stoichiometric series, the composition $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ presented the best electrical performance at 900 °C in a reducing atmosphere. Both, the stoichiometric and the non-stoichiometric compositions demonstrated electrical conductivity values suitable for their implementation as anodes in IT-SOFCs. To improve the catalytic activity, the incorporation of Pd in the B site of the structures was explored; however, this process resulted in the formation of segregated particles, although a low Pd incorporation is not ruled out. Despite these materials exhibited moderate (although stable) catalytic activity for the steam reforming of methane (SRM) reaction with CH_4 conversions of 12% and 16%, these can be considered insufficient for implementation in direct feed cells.

These results motivated the study of composite materials with complementary properties. In this sense, solid solutions of fluorite structure of the type $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,05$) were synthesized by the citrate complexation method, and XRD found a solubility limit of Pd around 3 at%. TPR studies showed that the reducibility of the material improves with the incorporation of Pd, which can be attributed to the formation of oxygen vacancies. The analysis of the XPS results revealed the presence of three species of Pd on the surface and evidenced a phenomenon of reversible mobility of the substituted Pd from the surface to the bulk of the material when subjected to reduction-oxidation cycles. This migration capacity suggests a strong Pd-Ce interaction that promotes the mobility of oxygen vacancies, favoring the formation of active sites and therefore an improvement in catalytic activity. In particular, the sample with composition $\text{Ce}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_2$ showed a CH_4 conversion of 32% with a selectivity towards H_2 of ~80%, highly stable after 5 h in SRM reaction. Furthermore, and motivated by parallel studies

carried out in the working group, these materials were successfully tested for the reverse water gas shift (RWGS) reaction.

From the combination of these materials, the compounds $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-Ce}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_2$ and $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3\text{-Ce}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_2$ were obtained in a 50:50 weight ratio. These compounds exhibited remarkable structural stability, preserving their integrity after prolonged treatments at 1000 °C in air and redox cycles at 700 °C, without the formation of secondary phases, as demonstrated by XRD studies. XPS characterization demonstrated that both the Pd-Ce interaction and the different surface Pd species are preserved in these composite materials. In terms of catalytic performance for the SRM reaction, CH_4 conversions of up to 30% and H_2 selectivity of 80% were found, in agreement with those observed for pure material. The combination of the electrical conductivity of perovskites with the catalytic activity of Pd-doped fluorites allowed for obtaining materials with complementary properties, suggesting their viability as anodes in direct-methane-fed IT-SOFCs.

Índice general

1. Introducción	1
1.1 Situación Energética Actual	2
1.2 Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs)	3
1.3 Ánodos para celdas SOFC	6
1.3.1 Ánodos para IT-SOFC	9
1.3.1.1 Ánodos tipo perovskita	9
1.3.1.2 Ánodos tipo fluorita	14
1.3.1.3 Ánodos de materiales compuestos	16
1.4 Objetivos de la tesis	17
1.5 Estructura de la tesis	18
2. Síntesis de los materiales	21
2.1 Síntesis de materiales tipo perovskita	22
2.1.1 Método Pechini	22
2.1.2 Obtención de perovskitas por el método Pechini	23
2.2 Síntesis de materiales tipo fluorita	25
2.2.1 Método de complejación por citratos	26
2.2.2 Obtención de fluoritas por el método de complejación por citratos	27
2.3 Materiales compuestos	29
2.3.1 Preparación de los materiales compuestos	29
3. Técnicas de caracterización	31
3.1 Difracción de rayos X (DRX)	32
3.1.1 Método Rietveld	34
3.1.2 Método Williamson-Hall	36
3.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	36
3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	41
3.4 Determinación de área superficial (BET)	43
3.5 Espectroscopía Raman	44
3.6 Espectroscopía infrarroja de moléculas sonda (FTIR)	45
3.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	48
3.8 Conductividad eléctrica	52

3.9 Dilatometría.....	53
3.10 Ensayos catalíticos	55
3.10.1 Reacción Inversa de Desplazamiento de Gas de Agua (RWGS)	55
3.10.2 Reacción de Reformado Húmedo de Metano (SRM).....	57
4. Formación de las fases y microestructuras	60
4.1 Fase perovskita L(X)ST	61
4.2 Fase perovskita L(X)ST _(-A)	68
4.3 Fases perovskitas L(X)ST-Pd y L(X)ST _(-A) -Pd.....	71
4.4 Fase fluorita CePd(X).....	78
4.5 Conclusiones	87
5. Caracterización de L(X)ST y L(X)ST_(-A)	90
5.1 Análisis DRX	91
5.2 Análisis XPS	94
5.3 Conductividad eléctrica.....	100
5.4 Expansión térmica.....	109
5.5 Propiedades catalíticas	113
5.6 Conclusiones	116
6. Caracterización de CePd(X)	119
6.1 Análisis DRX	121
6.2 Estudios de reducibilidad por TPR.....	123
6.3 Análisis XPS	126
6.3.1 Efecto de los tratamientos térmicos.....	129
6.4 Análisis Raman	134
6.4.1 Efecto de los tratamientos térmicos.....	140
6.5 Análisis FTIR	141
6.6 Propiedades catalíticas	145
6.6.1 Efecto de los pretratamientos térmicos.....	149
6.6.2 Selectividad (CO vs CH ₄).....	150
6.7 Conclusiones	153
7. Materiales compuestos.....	156
7.1 Análisis DRX	158
7.2 Análisis XPS	160
7.3 Conductividad eléctrica.....	163

7.4 Propiedades catalíticas	166
7.5 Conclusiones	170
8. Conclusiones y perspectivas	172
8.1 Conclusiones Generales	173
8.2 Perspectivas	173
Apéndice A	
A.1 La 3d.....	180
A.2 Sr 3d	181
A.3 Ti 2p	181
A.4 Ce 3d.....	182
A.5 Pd 3d.....	183
Producción científica de la tesis	185
Bibliografía.....	186

Índice de figuras

Figura 1.1.- Esquema de funcionamiento de una SOFC	4
Figura 1.2.- TPB de un ánodo poroso con conductividad mixta iónica-electrónica.....	8
Figura 1.3.- Estructura perovskita ideal ABO_3	9
Figura 1.4.- Representación en esferas de una perovskita ABO_3 con deficiencias catiónicas (círculo rojo) en el sitio A	12
Figura 1.5.- Estructura fluorita con grupo espacial $Fm3m$	14
Figura 2.1.- Montaje de reacción para la síntesis de perovskitas	24
Figura 2.2.- Etapas del proceso en la síntesis de perovskitas.....	24
Figura 2.3.- Etapas del proceso en la síntesis de fluoritas.....	28
Figura 2.4.- Preparación de los materiales compuestos	29
Figura 3.1.- Esquema representativo de la Ley de Bragg	33
Figura 3.2.- Esquema del proceso de fotoemisión	38
Figura 3.3.- Esquema del proceso de emisión de electrones Auger.....	38
Figura 3.4.- Proceso de dispersión de luz por una molécula.....	45
Figura 3.5.- Modelo utilizado para aproximar las vibraciones moleculares en FTIR.....	46
Figura 3.6.- Esquema ilustrativo de la oxidación de CO en la superficie de CeO_2 (110) a través del mecanismo de Mars van Krevelen.....	49
Figura 3.7.- Perfil TPR para la muestra patrón CuO.....	51
Figura 3.8.- Esquema del dispositivo para medir resistividad por el método de 4 puntas..	53
Figura 3.9.- Esquema del reactor utilizado en los ensayos catalíticos (ubicado en PLAPIQUI, Bahía Blanca).....	57
Figura 4.1.- Patrones de DRX para $La_xSr_{1-x}TiO_{3\pm\delta}$ con composiciones entre $0 \leq x \leq 0,7$. Las marcas en la parte inferior corresponden a las reflexiones de $SrTiO_3$	61
Figura 4.2.- Resultado del refinamiento para L(30)ST, mediante el método Rietveld.	63
Figura 4.3.- Análisis de Williamson-Hall para la muestra L(30)ST	64
Figura 4.4.- Micrografías SEM de L(30)ST.....	67
Figura 4.5.- Difractograma y resultado del refinamiento para L(40)ST _(-A) , mediante el método Rietveld.	68
Figura 4.6.- Análisis de Williamson-Hall para la muestra L(40)ST _(-A)	69
Figura 4.7.- Micrografías SEM de L(40)ST _(-A)	70

Figura 4.8.- Micrografías SEM de L(30)ST-Pd (a y b) y L(40)ST _(-A) -Pd (c y d).	72
Figura 4.9.- Micrografías SEM de a) L(30)ST-Pd y b) L(40)ST _(-A) -Pd.....	72
Figura 4.10.- Micrografía SEM (imagen a) de L(30)ST-Pd, espectros EDS (imágenes b y c) y mapeo químico de la zona (imágenes d-h).....	74
Figura 4.11.- Micrografía SEM (imagen a) de L(40)ST _(-A) -Pd, espectros EDS (imágenes b y c) y mapeo químico de la zona (imágenes d-h).....	75
Figura 4.12.- Difractograma y refinamiento Rietveld para a) L(30)ST-Pd y b) L(40)ST _(-A) -Pd.....	76
Figura 4.13.- Patrones de DRX para Ce _{1-x} Pd _x O ₂ con composiciones entre $0 \leq x \leq 0,05$. En el recuadro superior se muestra la existencia de la fase PdO presente en la muestra CePd(5).	78
Figura 4.14.- Resultado del refinamiento de la muestra CeO ₂ , mediante el método Rietveld.	80
Figura 4.15.- Análisis de Williamson-Hall para la muestra CeO ₂	80
Figura 4.16.- Tamaños de cristalita y parámetros de red en función del contenido de Pd para Ce _{1-x} Pd _x O ₂	82
Figura 4.17.- Micrografías SEM de Ce _{1-x} Pd _x O ₂ con contenidos de Pd: a) x=0,0, b) x=0,01, c) x=0,03 y d) x=0,05	84
Figura 4.18.- Micrografías SEM de Ce _{1-x} Pd _x O ₂ con contenidos de Pd: a) x=0,0, b) x=0,01, c) x=0,03 y d) x=0,05	85
Figura 4.19.- Micrografías SEM de Ce _{1-x} Pd _x O ₂ con contenidos de Pd: a) x=0,0, b) x=0,01, c) x=0,03 y d) x=0,05	86
Figura 4.20.- Micrografías SEM y mapeo químico de la zona mediante EDS para: CePd(1) (imágenes a-d), CePd(3) (imágenes e-h) y CePd(5) (imágenes i-l).	87
Figura 5.1.- Patrones de DRX para L(30)ST-Pd con y sin tratamientos térmicos, según se indica. El recuadro superior muestra la tendencia en sus parámetros de red con el tratamiento aplicado. En la parte inferior se indican las posiciones de las reflexiones de las fases SrTiO ₃ , PdO y Pd ⁰	92
Figura 5.2.- Patrones de DRX para L(40)ST _(-A) -Pd con y sin tratamientos térmicos, según se indica. El recuadro superior muestra la tendencia en sus parámetros de red con el tratamiento aplicado. En la parte inferior se indican las posiciones de las reflexiones de las fases SrTiO ₃ , PdO y Pd ⁰	93
Figura 5.3.- Señales DRX amplificadas para L(30)ST-Pd y L(40)ST _(-A) -Pd con y sin tratamientos térmicos, según se indica. Los recuadros en línea de trazos destacan la formación de las fases PdO a partir de la oxidación de las partículas de Pd ⁰	93
Figura 5.4.- Espectros XPS de las perovskitas La _x Sr _{1-x} TiO _{3±δ}	95
Figura 5.5.- Espectros XPS de las regiones a) La 3d, b) Sr 3d, c) Ti 2p y d) O 1s, para la muestra L(30)ST.	96

Figura 5.6.-Conductividad eléctrica de las perovskitas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ en función del contenido de La y la temperatura. Medidas obtenidas en ambiente reductor con 5% H_2/Ar	103
Figura 5.7.- Patrones de DRX para $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ con composiciones entre $0 \leq x \leq 0,6$ luego de haber sido sometidas a medidas de conductividad bajo atmósfera reductora. ...	105
Figura 5.8.-Conductividad eléctrica en función de la temperatura para las perovskitas con y sin Pd (estequiométrica y no-estequiométrica). Medidas obtenidas en ambiente reductor con 5% H_2/Ar	107
Figura 5.9.- Curvas de expansión térmica para L(30)ST medidas en flujos de aire, Ar y 5% H_2/Ar en el intervalo de $150 \leq T \leq 1000$ °C tanto de subida (roja) como de bajada (negra)	110
Figura 5.10.- Curvas de expansión térmica para a) L(30)ST, b) L(40)ST _(-A) , c) L(30)ST-Pd y d) L(40)ST _(-A) -Pd medidas en flujos de aire, argón y una mezcla de 5% H_2/Ar	111
Figura 5.11.- Conversión de CH_4 y selectividades de H_2 , CO_2 y CO en función del tiempo de reacción para a) L(30)ST, b) L(30)ST-Pd, c) L(40)ST _(-A) y d) L(40)ST _(-A) -Pd.	114
Figura 6.1.- Patrones de DRX para las muestras en sus distintos estados según se indican. En el recuadro superior se muestra la existencia de las fases segregadas de PdO y Pd^0 presentes en la muestra CePd(5).	121
Figura 6.2.- Perfil TPR para la muestra CeO_2	123
Figura 6.3.- Perfiles TPR para las muestras CePd(1), CePd(3) y CePd(5) indicando los picos máximos de reducción.	124
Figura 6.4.- Espectros XPS de las fluoritas $\text{Ce}_x\text{Pd}_{1-x}\text{O}_2$	127
Figura 6.5.- Espectros XPS de las regiones a) Ce 3d, b) Pd 3d y c) O 1s, para la muestra CePd(3).	128
Figura 6.6.- Relaciones atómicas obtenidas a partir de los espectros de resolución XPS en función del estado de la muestra.	131
Figura 6.7.- Espectros Raman para las muestras “as is” según se indica. El recuadro superior señala un leve desplazamiento de la banda F_{2g}	135
Figura 6.8.- Región ampliada en la zona de la banda D, en los espectros Raman para las muestras “as is” según se indica.....	137
Figura 6.9.- Ajuste de picos en la banda D para las muestras CeO_2 y CePd(1).....	138
Figura 6.10.- Relación de intensidades entre las señales Raman correspondiente a los defectos (D) y distorsiones (L-d ₁) respecto a la banda del CeO_2 puro (F_{2g}) para cada composición de Pd en $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$	139
Figura 6.11.- Espectros Raman para la muestra CePd(3) en su estado as-is, Red y Red+Cal. El recuadro superior derecho indica relaciones de intensidades obtenidas.	140
Figura 6.12.- Espectros FTIR de los materiales $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ con adsorción CO en fase gas a 30°C.....	142
Figura 6.13.- Espectros FTIR de los materiales $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ con adsorción CO evacuadas a 30°C.....	143

Figura 6.14.- Espectros FTIR de la muestra CePd(3) con adsorción CO evacuada en vacío a 30, 40, 60, 80 y 100°C.....	144
Figura 6.15.- Conversión de CO ₂ y selectividades de CO y CH ₄ en función del tiempo de reacción para CeO ₂ en su estado Red+Cal (T _{reacción} = 600°C).....	146
Figura 6.16.- Conversión de CO ₂ y selectividades de CO y CH ₄ en función del tiempo de reacción para Ce _{1-x} Pd _x O ₂ (0 ≤ x ≤ 0,05), según se indica. Símbolos llenos y vacíos corresponden, respectivamente, a las muestras reaccionadas post tratamiento de reducción (Red) y reducción seguido de calcinación (Red+Cal).....	147
Figura 6.17.- Relaciones atómicas obtenidas a partir de los espectros de resolución XPS en función del estado de la muestra.	151
Figura 6.18.- Detalle de los patrones de DRX de las secciones correspondientes a las reflexiones (002) del CeO ₂ y (111) del Pd ⁰ correspondientes a las muestras reaccionadas. Línea azul para el estado Reac(R) y línea roja para el estado Reac(R+C)	153
Figura 7.1.- Patrones de DRX de los materiales compuestos después de un tratamiento térmico en aire a 1000 °C durante 12 h.....	158
Figura 7.2.- Patrones de DRX para el material L(30)ST/CePd(3) en sus distintos estados: as-is, Red y Red+Cal.....	159
Figura 7.3.- Patrones de DRX para el material L(40)ST _(-A) /CePd(3) en sus distintos estados: as-is, Red y Red+Cal.....	160
Figura 7.4.- Espectros XPS de los materiales compuestos en su estado as is.....	161
Figura 7.5.- Relaciones atómicas obtenidas a partir de los espectros de resolución XPS en función del estado de la muestra.	162
Figura 7.6.-Conductividad eléctrica de los materiales compuestos en función de la temperatura. Medidas obtenidas en ambiente reductor con 5% H ₂ /Ar.	163
Figura 7.7.- Conversión de CH ₄ y selectividades de H ₂ , CO ₂ y CO en función del tiempo para la reacción de SRM a 700 °C para la muestra CePd(3).	167
Figura 7.8.- Conversión de CH ₄ y selectividades de H ₂ , CO ₂ y CO en función del tiempo de reacción para L(30)ST/CePd(3) y L(40)ST _(-A) /CePd(3), según se indica.	169
Figura A.1.- Espectro XPS de la región La 3d en la muestra L(30)ST.....	180
Figura A.2.- Espectro XPS de la región Sr 3d en la muestra L(30)ST	181
Figura A.3.- Espectro XPS de la región Ti 2p en la muestra L(30)ST	182
Figura A.4.- Espectro XPS de la región Ce 3d en la muestra CePd(3).....	183
Figura A.5.- Espectro XPS de la región Pd 3d en la muestra CePd(3).....	184

Índice de tablas

Tabla 2.1.- Nomenclatura de las perovskitas sintetizadas.....	25
Tabla 2.2.- Reactivos utilizados en la síntesis de perovskitas.....	25
Tabla 2.3.- Nomenclatura de las fluoritas sintetizadas.....	28
Tabla 2.4.- Reactivos utilizados en la síntesis de las fluoritas	29
Tabla 2.5.- Nomenclatura de los materiales compuestos preparados	30
Tabla 3.1.- Valores de j para los orbitales p , d y f , junto con su relación de división.....	39
Tabla 3.2.- Bandas de adsorción FTIR de CO sobre Pd	47
Tabla 3.3.- Resultados de la conversión de equilibrio de CO ₂ y de la selectividad del producto a las siguientes condiciones: T=600°C, P = 1,3 bar; CO ₂ = 33 %; H ₂ = 37 %; Ar= 30 %	56
Tabla 3.4.- Resultados de la conversión de equilibrio de CH ₄ y de la selectividad del producto a las siguientes condiciones: T=700°C, P = 1,3 bar; CO ₂ = 25 %; H ₂ = 25 %; Ar= 50 %	58
Tabla 4.1.- Parámetros de ajuste del refinamiento realizado por el método Rietveld para L(30)ST	63
Tabla 4.2.- Datos cristalográficos de los materiales La _x Sr _{1-x} TiO _{3±δ} sintetizados.....	64
Tabla 4.3.- Parámetros de ajuste del refinamiento realizado por el método Rietveld para L(40)ST _(-A)	69
Tabla 4.4.- Datos cristalográficos y microestructurales de los materiales perovskita con y sin Pd.....	76
Tabla 4.5.- Resultados de área BET obtenidos por fisisorción de N ₂ de las perovskitas con y sin Pd.....	77
Tabla 4.6.- Datos cristalográficos de los materiales fluorita.....	79
Tabla 4.7.- Resultados de área BET obtenidas por fisisorción de N ₂ de los materiales Ce _{1-x} Pd _x O ₂ sintetizados.....	83
Tabla 4.8.- Datos de cristalita y partícula de los materiales fluorita.....	85
Tabla 5.1.- Composiciones atómicas superficiales de las perovskitas estequiométricas y la no estequiométrica, obtenidas por análisis de XPS.....	97
Tabla 5.2.- Composiciones atómicas superficiales de las perovskitas L(30)ST-Pd y L(40)ST _(-A) -Pd con y sin tratamiento, obtenidas por XPS	99

Tabla 5.3.- Valores de TEC para las muestras con/sin Pd en diferentes atmósferas	112
Tabla 5.4.- Valores finales de conversión (X_{CH_4}) y selectividades (S_i) obtenidos en la reacción de reformado húmedo de metano para las muestras con/sin Pd	114
Tabla 6.1.- Datos cristalográficos de los materiales fluorita $Ce_{1-x}Pd_xO_2$, con y sin tratamiento.....	122
Tabla 6.2.- Valores experimentales obtenidos en los ensayos TPR.....	126
Tabla 6.3.- Composiciones atómicas superficiales de las fluoritas $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ ($0,01 \leq x \leq 0,05$), obtenidas por análisis de XPS	129
Tabla 6.4.- Proporción de Ce^{3+} determinado a partir de los espectros XPS del Ce 3d	130
Tabla 6.5.- Valores finales de conversión (X_{CO_2}) y selectividades (S_i) obtenidos en la reacción RWGS.....	148
Tabla 7.1.- Valores finales de conversión (X_{CH_4}) y selectividades (S_i) obtenidos en la reacción de reformado húmedo de metano para los materiales compuestos, perovskitas y la fluorita $CePd(3)$	169

Capítulo I

Introducción

1.1 Situación Energética Actual

A medida que avanza la tercera década del siglo XXI, el mundo se encuentra en un punto crítico en lo que respecta a la energía [1]. La creciente urgencia por abordar los desafíos del cambio climático, combinada con la necesidad de garantizar la seguridad energética y la estabilidad económica, ha provocado un intenso debate global sobre el futuro de nuestras fuentes de energía (UNFCCC, COP28 2023) [2]. Un elemento central de esta discusión es la transición hacia fuentes de energía más sostenibles, eficientes y menos contaminantes. Este reto se ha vuelto apremiante debido al evidente calentamiento global, causado por la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, y al agotamiento progresivo de los recursos fósiles, que han sido los pilares de la matriz energética mundial durante más de un siglo. Históricamente, los combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural han sustentado el desarrollo y la infraestructura energética global, respaldando gran parte del mundo moderno.

La necesidad de transicionar hacia sistemas energéticos más sostenibles es particularmente relevante en Argentina, un país con un vasto potencial en recursos naturales renovables pero que aún depende significativamente de los combustibles fósiles [3]. Esta dependencia no solo implica una vulnerabilidad ante las fluctuaciones de precios internacionales y las preocupaciones ambientales globales, sino que también representa una oportunidad para liderar la transición energética en América Latina, aprovechando sus recursos endógenos para una matriz energética más limpia y diversificada.

En este contexto, las celdas de combustible se posicionan como una tecnología prometedora, debido a su capacidad para operar con una amplia gama de combustibles y su alta eficiencia, tanto en aplicaciones pequeñas como a gran escala [4]. Estas celdas podrían facilitar la integración de fuentes renovables variables como la solar y la eólica, mediante la generación de energía eléctrica de base [5]. Además, podrían utilizar de manera eficiente el gas natural abundante en el país, minimizando las emisiones de carbono en comparación con los sistemas de combustión convencionales.

Existen varios tipos de celdas de combustible, clasificadas principalmente según el tipo de electrolito utilizado [6]. Las más comunes incluyen las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), las celdas de combustible de metanol directo (DMFC), las celdas de combustible alcalinas (AFC), las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y las celdas de combustible de óxido

sólido (SOFC). Cada una de estas tecnologías presenta ventajas y limitaciones particulares, tanto en términos de los combustibles que pueden emplear como de sus aplicaciones específicas.

Las celdas PEMFC y AFC, que operan a bajas temperaturas, son adecuadas para dispositivos portátiles, aplicaciones residenciales y automotrices, pero requieren hidrógeno de alta pureza, lo que limita su flexibilidad en cuanto al tipo de combustible utilizado. En contraste, las celdas MCFC y SOFC, que operan a altas temperaturas, pueden utilizar una variedad de combustibles como CH₄, CO, gas natural, mezclas de H₂+CO, entre otros [7], lo que las hace más versátiles para aplicaciones estacionarias de mayor escala.

En particular, las celdas SOFC se destacan por su elevada eficiencia eléctrica, que puede alcanzar valores entre 50-60%, dependiendo de las condiciones operativas. Además, su capacidad para aprovechar el calor residual generado a temperaturas superiores a 500 °C permite su uso en sistemas de cogeneración o ciclos de calor-potencia, lo que eleva la eficiencia total del sistema hasta un 90 % [8].

1.2 Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs)

Una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) es un dispositivo electroquímico que permite convertir la energía química de un combustible, directamente en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación-reducción (redox) [9].

Una celda SOFC convencional, cuyo principio básico de funcionamiento se esquematiza en la Figura 1.1, se compone de tres partes fundamentales: ánodo, cátodo y electrolito. El ánodo recibe combustible, como por ejemplo H₂, CO, NH₃, etc., o CH₄, C₂H₆, entre otros hidrocarburos, y el cátodo recibe oxígeno del aire. En el lado del cátodo, el oxígeno se reduce a iones de oxígeno (O²⁻) y se transfieren a través del electrolito hacia el ánodo. Al llegar al ánodo, los iones de oxígeno reaccionan con el combustible (proceso de oxidación) liberando electrones en el proceso, los cuales fluyen a través de un circuito externo hacia el cátodo, generando así corriente eléctrica. Esta combinación de reacciones químicas en el ánodo y cátodo, facilitada por el flujo de iones a través del electrolito, permite a las SOFC convertir directamente la energía química del combustible en electricidad.

En contraste con el método tradicional de generación de energía eléctrica, que implica la conversión de energía química a energía térmica, luego a energía mecánica y finalmente a

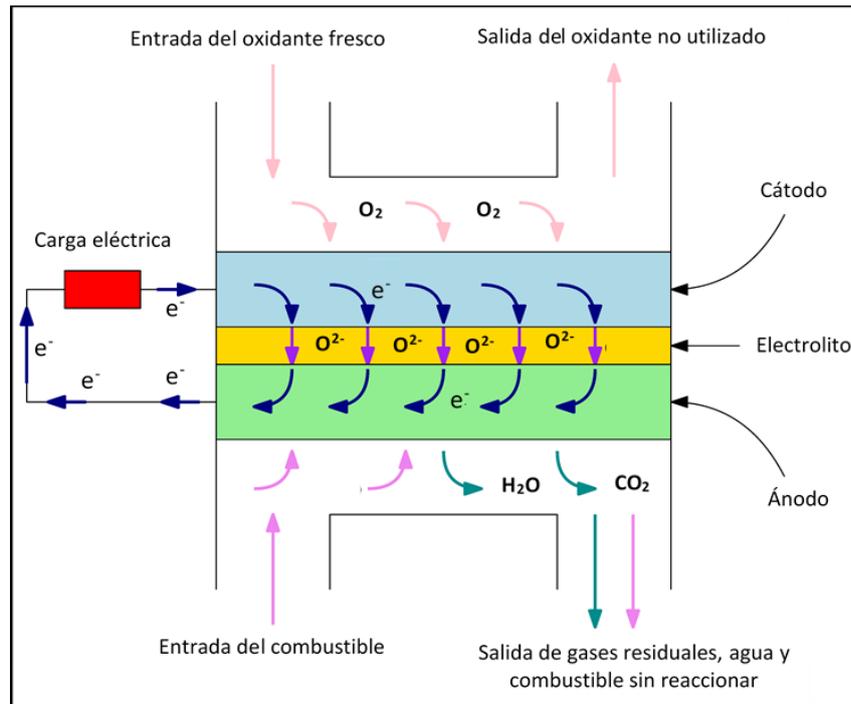


Figura 1.1.- Esquema de funcionamiento de una SOFC.

energía eléctrica, las celdas de combustible ofrecen un enfoque distinto. Mientras que la eficiencia del método tradicional está restringida por el ciclo de Carnot, las celdas de combustible permiten una conversión directa de energía química en energía eléctrica con eficiencias significativamente más altas en términos de la energía producida por cantidad de combustible utilizado. La eficacia de las celdas de combustible está condicionada por la diferencia en la energía libre de Gibbs relacionada con la reacción de oxidación del combustible, así como por el cambio en la entalpía que dicha reacción genera. En el caso de las SOFC, la variación en la energía libre de Gibbs de la reacción puede ser convertida íntegramente en energía eléctrica, estableciendo así una eficiencia termodinámica máxima expresada por [10]:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.1)$$

Donde ΔG representa el cambio en la energía libre de Gibbs en KJ/mol, ΔH indica el cambio de entalpía en KJ/mol, T se refiere a la temperatura de operación en Kelvin, y ΔS es el cambio en la entropía en KJ/mol. Para combustibles comunes tales como H₂, CO e hidrocarburos, donde tanto ΔS como ΔH son negativos, la eficiencia termodinámica resulta ser menor que uno.

La capacidad de alcanzar altas eficiencias con las celdas de combustible significa que pueden generar menos emisiones de dióxido de carbono (CO₂) por la misma cantidad de energía producida en comparación con cualquier otra tecnología actual basada en la utilización de

combustibles fósiles para la generación de electricidad [10]. Este aspecto, junto con la creciente preocupación por los niveles de contaminación atmosférica y el cambio climático, ha impulsado significativamente el desarrollo de las celdas de combustible.

Hasta el presente, las celdas SOFC más estudiadas emplean una configuración convencional donde el electrolito está compuesto por una cerámica conocida como Zirconia Estabilizada con Ytria ($Y_2O_3-ZrO_2$, YSZ); el cátodo se conforma con una manganita de lantano dopada con estroncio ($La_xSr_yMnO_3$, LSM); y como ánodo, se utiliza un cermet de níquel y YSZ (Ni/YSZ) [11]. En estos ánodos, el níquel aporta actividad catalítica y conductividad eléctrica para transportar los electrones producidos, mientras que la YSZ brinda conductividad iónica, permitiendo que los iones O^{2-} generados en el cátodo entren en contacto con el combustible en el ánodo [12-14].

No obstante, este diseño enfrenta múltiples desafíos, incluyendo la operación a temperaturas superiores a los $900\text{ }^\circ\text{C}$, lo que conlleva a un aumento en los costos de los materiales, una rápida degradación de los mismos, riesgo de envenenamiento por azufre, que puede provocar la formación de compuestos de Ni-S en el ánodo, y desactivación por acumulación de carbono, fundamentalmente cuando se utilizan hidrocarburos o gas natural como combustibles. También se presentan estrés mecánico y fracturas debidas a la expansión del Ni al reoxidarse.

A pesar de la existencia de unidades comerciales en funcionamiento, estos desafíos tecnológicos han impedido que las SOFC avancen hacia una etapa de comercialización masiva. Una de las estrategias para reducir el impacto de estos procesos que afectan la vida útil de las celdas, consiste en bajar la temperatura de operación con el consecuente desafío de encontrar materiales que permitan un adecuado balance entre temperatura y eficiencia de la celda.

Los estudios e investigaciones tendientes a superar los desafíos asociados con la operación de las SOFC a altas temperaturas, han dado lugar al desarrollo de una variante de celda de combustible denominada SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC). Estas celdas operan en un rango de 500 a $750\text{ }^\circ\text{C}$, lo que ofrece la posibilidad de reducir los costos de los materiales y minimizar los problemas de degradación y acumulación de carbono, mejorando su viabilidad para aplicaciones comerciales. En particular, se ha mostrado que los ánodos basados en Ni/YSZ presentan problemas de envenenamiento que se agravan a temperaturas intermedias, disminuyendo significativamente su actividad electrocatalítica [15]. Adicionalmente, al reducir la temperatura de operación por debajo de $800\text{ }^\circ\text{C}$, el reformado de combustibles se vuelve

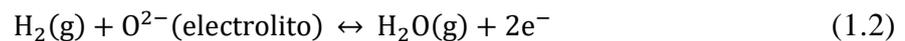
ineficiente debido a la cinética más lenta de las reacciones que ocurren en las interfaces gas/electrodo [16].

Por estas razones, se están explorando nuevos materiales anódicos que no solo ofrezcan un mejor desempeño a temperaturas intermedias, sino que también posean mayor resistencia a ambientes reductores, muestren mayor durabilidad ante la degradación y sean compatibles con una amplia gama de combustibles, incluyendo los hidrocarburos.

1.3 Ánodos para Celdas SOFC

La oxidación del combustible en el ánodo puede involucrar diversas reacciones, dependiendo del tipo de combustible suministrado a la celda [17]. Estas reacciones son fundamentales para la conversión de la energía química del combustible en energía eléctrica y se pueden representar como sigue:

Para el hidrógeno como combustible:



En el caso del monóxido de carbono:



Y para hidrocarburos:



En cuanto a la alimentación con hidrocarburos de una SOFC, se pueden adoptar tres estrategias diferentes [18]: alimentar la SOFC con el combustible obtenido a partir del reformado de un hidrocarburo en una unidad de reformado adicional (reformado externo); agregar material al ánodo para actuar como catalizador de reformado ya sea como una capa adicional o como material infiltrado en el ánodo (reformado interno); o utilizar el hidrocarburo de forma directa sobre el ánodo convirtiendo directamente los hidrocarburos en agua y dióxido de carbono (alimentación directa), evitando la incorporación de capas o materiales adicionales a la SOFC.

En las opciones de reformado, ya sea externo o interno, la probabilidad de formación de carbono sobre el ánodo dependerá de la composición del combustible (contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno), así como de la temperatura y la presencia de oxígeno [19]. Aumentar la temperatura de la reacción o introducir una fuente de oxígeno puede disminuir el riesgo de

acumulación de depósitos de carbono. Este oxígeno adicional puede provenir del agua (en el caso del reformado con vapor), dióxido de carbono (reformado seco) o añadiendo O_2 directamente (a través de la oxidación parcial).

Por otro lado, en la alimentación de una SOFC con hidrocarburos comerciales, el azufre contenido en el combustible se adsorbe en el catalizador del ánodo. Debido a su fuerte reactividad, los sitios catalíticamente activos se cubren con azufre, disminuyendo la actividad del electrocatalizador tanto para las reacciones termoquímicas como las electroquímicas. Se ha reportado que con sólo 10 ppm de sulfuro de hidrógeno en el hidrocarburo, la densidad de energía de la celda puede caer hasta un 20% [20, 21].

Este proceso de degradación por azufre ocurre en dos etapas: una, de corto plazo, causada por la disminución de la actividad catalítica que origina una rápida y significativa caída en la densidad de potencia, y otra gradual, de largo plazo, donde el azufre se desorbe como sulfuro de hidrógeno capturando el hidrógeno producto de la reacción de reformado. La degradación a largo plazo podría estar causada por la formación de sulfuros de níquel en ánodos de Ni/YSZ, o por el depósito de carbono catalizado por el azufre adsorbido, que se ve incrementado cuando el hidrocarburo contiene compuestos de azufre [22, 23]. Por lo tanto, debido a que el carbono depositado no se puede eliminar, el ánodo se degrada significativamente.

En este sentido, las investigaciones actuales orientadas hacia las IT-SOFC, se centran en el desarrollo de nuevos materiales anódicos que puedan manejar eficazmente el uso directo de hidrocarburos como combustible. Uno de los combustibles que presenta mayor interés para la alimentación directa es el metano, gracias a su disponibilidad generalizada y a los costos moderados que implica.

La reacción en los ánodos ocurre en aquellos puntos en los que confluyen las tres fases (gaseosa/metálica/óxido iónico) denominados, habitualmente, puntos triples (TPB por sus siglas en inglés Three Phase Boundary). La ampliación de estos sitios TPB mejora directamente la eficiencia con la que los reactivos se convierten en productos, acelerando las reacciones electroquímicas en el electrodo [24]. En este contexto, la estructura porosa de los ánodos es un requisito primordial, ya que permite la difusión de gases de entrada y salida a través de los poros.

La Figura 1.2 ilustra el proceso que ocurre en estos puntos triples. Se observa que es esencial que el material anódico posea no solo conductividad eléctrica, sino también conductividad

iónica para un rendimiento óptimo [25, 26]. Además, para evitar la deshidrogenación del hidrocarburo y su formación continua de carbono, se debe hallar un material que pueda transferir fácilmente el oxígeno de su estructura al CH_4 .

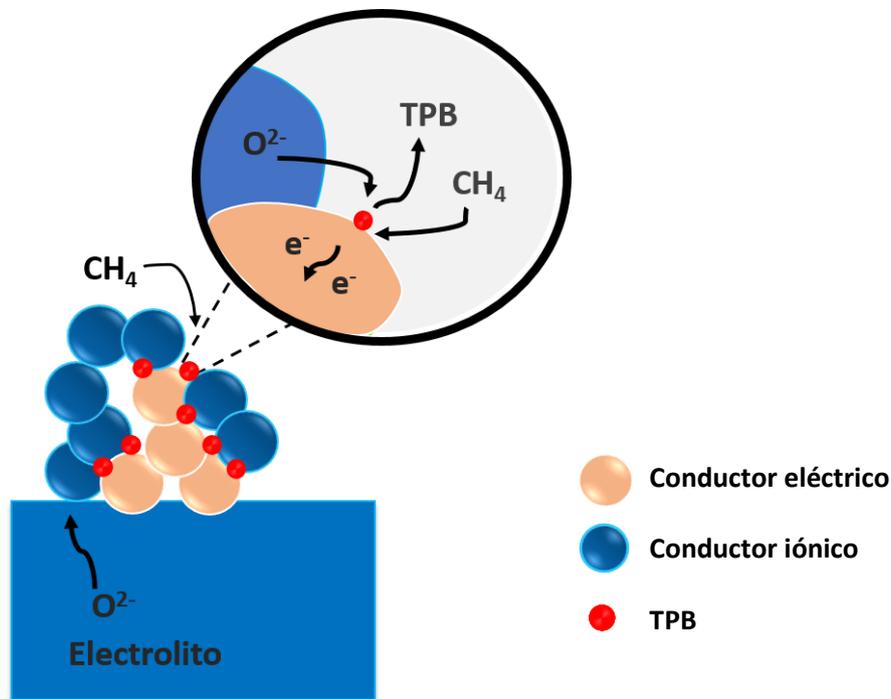


Figura 1.2.- TPB de un ánodo poroso con conductividad mixta iónica-electrónica.

En resumen, los nuevos materiales anódicos para la nueva generación de SOFCs que operen a temperaturas inferiores a 800°C con alimentación directa de metano, deben cumplir un número importante de requerimientos. Entre las propiedades clave se encuentran: conductividad mixta iónica-eléctrica, alta porosidad, buena actividad catalítica, y estabilidad química, térmica y estructural.

La conductividad eléctrica garantiza la circulación de los electrones desde la zona de reacción hacia el circuito externo de la celda. La conductividad iónica incrementa la eficiencia, extendiendo la zona de reacción a toda la superficie expuesta a la fase gaseosa. Una porosidad adecuada facilita la difusión de los reactivos hacia los sitios de reacción. La alta actividad catalítica es importante para la oxidación del combustible ya que, si bien el metano es capaz de descomponerse electroquímicamente, cinéticamente la reacción está desfavorecida ya que se deben liberar 8 electrones para que esta ocurra. Finalmente, la estabilidad química y estructural garantiza resistencia a la formación de carbono y al envenenamiento por compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos.

1.3.1 Ánodos para IT-SOFC

El desarrollo de materiales anódicos eficientes para IT-SOFCs es un área de extensa investigación, con excelentes trabajos publicados que resumen los avances en esta área [27-30]. El objetivo principal es superar las limitaciones del ánodo convencional de Ni/YSZ, siguiendo diferentes caminos de acuerdo con la dificultad que se desea superar.

Las investigaciones recientes se han centrado en dos familias de materiales prometedores: las perovskitas y las fluoritas [31].

1.3.1.1 Ánodos tipo perovskita

Los óxidos de estructura tipo perovskita conforman una gran familia de óxidos con una misma estructura de fase cristalina. La perovskita ideal de tipo ABO_3 tiene una disposición de iones muy simple como la que se esquematiza en la en la Figura 1.3. Los cationes A y los oxígenos forman una red cúbica centrada en las caras (face-centered cubic, FCC). Los cationes B, ocupan los sitios octaédricos en la red FCC y solo están rodeados por iones oxígeno. Los cationes B ocupan las esquinas que se comparten con los octaedros y están compartidos con las caras de los dodecaedros que rodean los cationes A. Los cationes A y B están separados uno del otro por iones oxígeno. De esta manera, en la celda unidad los cationes A se acomodan en la posición espacial $(0, 0, 0)$, los cationes B en las posiciones $(1/2, 1/2, 1/2)$ y los oxígenos en las posiciones $(0, 1/2, 1/2)$ [32].

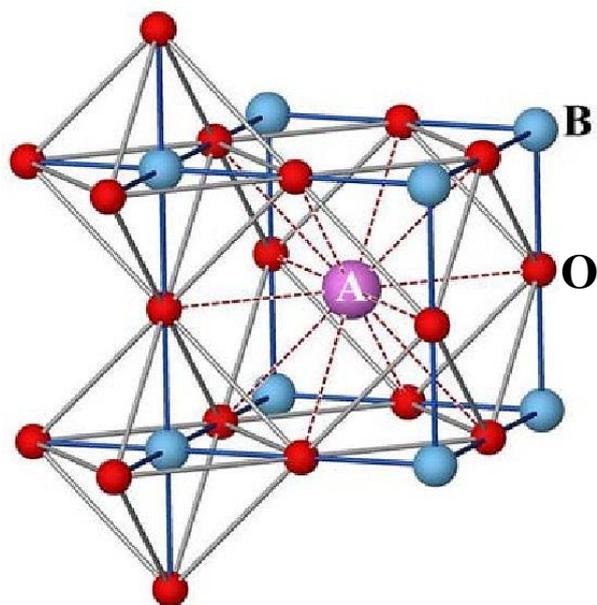


Figura 1.3.- Estructura perovskita ideal ABO_3 .

Gracias a su versatilidad en la composición, las perovskitas permiten ajustar una amplia gama de propiedades mediante diferentes combinaciones de cationes en las posiciones A y B de su estructura. Numerosos óxidos de perovskita, con buena estabilidad térmica, mecánica, compatibilidad física y química con electrolitos de SOFC y bajo costo, han sido desarrollados y explorados como ánodos prometedores para SOFC.

Debido a que los ánodos operan en una atmósfera reductora, los cationes en la posición B de la estructura perovskita deben tener un estado de oxidación estable para evitar su reducción, lo cual podría colapsar la red cristalina. Por lo tanto, la mayoría de los materiales de perovskita propuestos como ánodos contienen cationes como Cr, V y Ti en sus sitios B. En este sentido, uno de los óxidos de perovskita más investigados para su aplicación como ánodo de SOFC se basa en SrTiO_3 [33].

Mediante estrategias de dopaje catiónico en las posiciones A y B de estos óxidos, se ha buscado adaptar la conductividad eléctrica y la concentración de vacancias de oxígeno en estos materiales.

El lantano se ha identificado como un dopante donante adecuado para el sitio A debido a su radio iónico similar al del estroncio (Sr^{2+}), y su estabilidad en el estado trivalente asegura su incorporación a la red como La^{3+} [34-37]. Debido a la diferencia de valencia entre La^{3+} y Sr^{2+} , la introducción de lantano requiere modificar la estructura cristalina de la perovskita para mantener su electroneutralidad. Esto puede provocar cambios favorables en las conductividades electrónica e iónica del compuesto anódico.

En un estudio realizado por Lepe y col. [38], se exploraron óxidos con fórmula $\text{Ln}_{2/3-x}\text{TiO}_{3-3x/2}$, donde Ln representa lantano (La) o praseodimio (Pr) con valores de x entre 0,07 y 0,13. Estos compuestos se sintetizaron mediante métodos de reacción en estado sólido y sol-gel, seguidos de deshidratación y calcinación. Los análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) indicaron una mayor resistencia a la polarización en los bordes de grano en comparación con el bulk para los titanatos de lantano y praseodimio. De particular interés fue que el titanato de lantano presentó menor resistencia en los bordes de grano que el de praseodimio, atribuible a mínimas diferencias estructurales detectadas por difracción de rayos X. Este comportamiento sugiere una conductividad intrínseca superior en el compuesto de lantano, subrayando su potencial para aplicaciones donde la conductividad eléctrica es crítica.

Si bien el dopaje con lantano en el sitio A de la perovskita SrTiO_3 parece una estrategia acertada para modular la conductividad mixta iónica-eléctrica, las reacciones de oxidación de combustibles demandan inherentemente una alta funcionalidad catalítica en el material anódico. Por lo tanto, modificaciones composicionales adicionales en el sitio B de la estructura perovskita resultan necesarias para potenciar su desempeño catalítico integral.

Al igual que el Ni, los metales nobles también se consideran fundamentales para catálisis en reacciones de celdas SOFC [29]. Metales como Rh, Ru, Ir, Pd y Pt suelen tener excelente actividad catalítica para el reformado, así como una resistencia superior a la formación de coque, como lo han demostrado múltiples trabajos [39-43]. Estudios realizados por Gurpreet y otros autores sobre celdas SOFC alimentadas directamente con CH_4 , etanol y metanol, revelan que agregar Pd aumenta el rendimiento de la celda a través de una reducción significativa de la resistencia de polarización [43-46]. En una celda de Ni-Pd/GDC, se observó que la deposición de carbono ocurre en la superficie del Ni y no en el Pd [43]. Sin embargo, esta deposición se produjo más en una forma amorfa y no filamentosa.

La capacidad superior de estos catalizadores basados en Pd para eliminar la coquización se puede atribuir a su alta dispersión y pequeño tamaño de partículas en los sustratos. De acuerdo a trabajos realizados en nuestro grupo de investigación, sistemas basados en Pd han resultado ser catalizadores considerablemente activos para la oxidación de metano [47]. En particular, el Pd ha obtenido resultados favorables para la descomposición de CH_4 a las temperaturas de operación deseadas [48]. En este sentido, la sustitución de un metal noble como el Pd en el sitio B de una perovskita, le puede conferir propiedades catalíticas interesantes al material.

No obstante, y desde el punto de vista de su aplicación, es significativo tener en cuenta que la carga de metal sea la menor posible para justificar su empleo frente a otros metales de menor costo como Ni.

Además, optimizar la incorporación efectiva del metal en la red cristalina resulta estratégico para mejorar la relación costo-beneficio del dopaje con Pd. A este respecto, Irvine y colaboradores señalan que la incorporación de elementos dopantes en el sitio B se ve favorecida si el material inicial presenta vacancias catiónicas [33, 37, 49, 50]. Se han investigado, composiciones estequiométricas del tipo $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ y no

estequiométricas del tipo $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3x/2}\text{TiO}_{3\pm\delta}$, obteniendo que las mejores disoluciones se logran con un grado de vacancias catiónicas que satisfagan la electroneutralidad del compuesto.

En esta estructura no estequiométrica, la deficiencia en la estructura se logra mediante la creación de puestos vacantes en el sitio A y posibles vacancias en el sitio del oxígeno, mientras que la conectividad general de los octaedros se conserva. Una representación de esta estructura, tomada de la literatura [51], se muestra en la Figura 1.4.

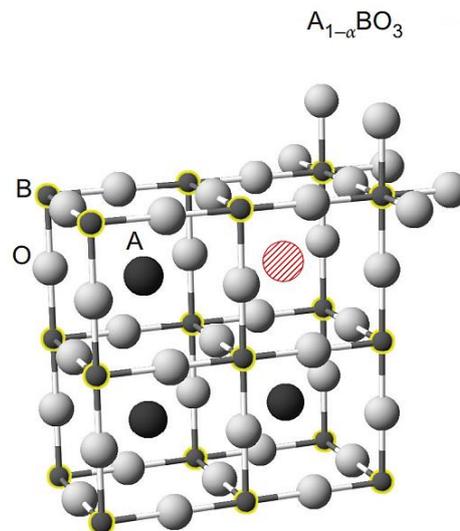


Figura 1.4.- Representación en esferas de una perovskita ABO_3 con deficiencias catiónicas (círculo rojo) en el sitio A [51].

La presencia de vacancias catiónicas en el sitio A de las perovskitas puede ser clave para facilitar la exsolución de cationes del sitio B en forma de nanopartículas, optimizando así el rendimiento catalítico del material. La exsolución se refiere al proceso mediante el cual los cationes en el sitio B se liberan de la red cristalina y se forman nanopartículas en la superficie del material. Investigaciones previas han demostrado que, a diferencia de las perovskitas estequiométricas, donde se utilizan cationes fácilmente reducibles (como Ru, Rh, Pd y Pt) [52, 53], la exsolución también puede ocurrir con cationes menos reducibles en estructuras deficientes, especialmente en aquellas con composición $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ [51, 54, 55].

En este contexto, Neagu y col. [51] subrayaron la importancia de desarrollar materiales funcionales con nanopartículas catalíticas dispersas para aplicaciones en celdas de combustible [51]. Tradicionalmente, estos materiales se han obtenido mediante técnicas de deposición, que presentan limitaciones en el control del tamaño, la distribución y el anclaje de las nanopartículas en la superficie. Para superar estas limitaciones, Neagu propuso un enfoque

alternativo basado en el uso de óxidos tipo perovskita como soporte, donde los catalizadores pueden incorporarse en el sitio B de la estructura bajo condiciones oxidantes. Posteriormente, durante un proceso de reducción, los cationes del sitio B se transforman en nanopartículas altamente dispersas en la superficie del óxido [51]. Este enfoque in situ no solo mejora la distribución de las partículas, sino que también ofrece ventajas en términos de costo y reversibilidad, prolongando significativamente la vida útil del electrocatalizador.

Dado que las nanopartículas dispersas juegan un papel importante en la actividad catalítica, es fundamental entender su implicación en los mecanismos de reacción. En el caso del reformado de metano, el mecanismo catalítico sigue un patrón general, independientemente de si el catalizador es un metal noble o no. En este proceso, el metano se activa en la superficie del metal, mientras que el H₂O se activa en el soporte [56-58]. Este mecanismo puede describirse mediante las siguientes etapas, donde el asterisco indica moléculas adsorbidas en el metal (M):

1. $CH_4 + M \rightarrow CH_4^*$ (*adsorción de metano en el metal*)
2. $CH_4^* \rightarrow C^* + 4H^*$ (*activación secuencial del metano*)
3. $H_2O + soporte \rightarrow OH - soporte + H - soporte$ (*activación del agua*)
4. $C^* + OH - soporte \rightarrow CO^* + H - soporte$ (*oxidación del carbono activado*)
5. $CO^* \rightarrow CO + M$ (*desorción de CO*)
6. $2H^* \rightarrow H_2 + M$ (*desorción de H₂ desde el metal*)
7. $2H - soporte \rightarrow H_2 + soporte$ (*desorción de H₂ desde el soporte*)

En este proceso, los átomos de hidrógeno del metano se liberan secuencialmente, dejando carbono activado en la superficie de las partículas metálicas. Simultáneamente, el agua se adsorbe y se disocia en la superficie del soporte, generando especies OH y átomos de oxígeno. Estos átomos de oxígeno se incorporan a la red del soporte y se transfieren a la interfaz metal-soporte para oxidar el carbono activado [57, 58].

La eficacia de este proceso y la estabilidad del catalizador dependen esencialmente del equilibrio entre la formación y la eliminación de carbono. Cuando este equilibrio se altera, el carbono activado puede acumularse en la interfaz metal-soporte, formando nanofibras o nanotubos de carbono que pueden desplazar las partículas metálicas y desactivar el catalizador [59-61].

Así, la estructura y la composición de la perovskita son clave no solo en la exsolución controlada de nanopartículas catalíticas, sino también en la dinámica del mecanismo de

reformado de metano. Las vacancias catiónicas y la dispersión de nanopartículas sobre la superficie contribuyen tanto a la activación del metano como a la eficiente eliminación del carbono activado, reduciendo los procesos que desactivan el catalizador.

1.3.1.2 Ánodos tipo fluorita

Si bien las sustituciones con metales nobles como el paladio en perovskitas han demostrado mejorar el rendimiento de los ánodos en celdas de combustible, también se han explorado otras alternativas basadas en diferentes estructuras cristalinas. En este marco, los materiales con estructura tipo fluorita han cobrado relevancia como potenciales ánodos catalíticos debido a sus propiedades redox y de transporte de oxígeno.

Esta estructura exhibe una celda unidad cúbica centrada en las caras (FCC), con un grupo espacial $Fm\bar{3}m$. En esta disposición, cada catión, situado en las posiciones espaciales designadas como 4a, se encuentra coordinado por ocho átomos de oxígeno equivalentes ubicados en las esquinas de un cubo. De manera complementaria, cada anión, ubicado en las posiciones espaciales denominadas 8c, presenta una coordinación tetraédrica con cuatro cationes dispuestos en la base de un cubo. De esta manera, en la celda unidad los cationes se acomodan en la posición espacial (0, 0, 0) y los aniones en la posición (1/4, 1/4, 1/4) [62]. La Figura 1.5 ilustra la estructura fluorita, donde las esferas rojas representan los cationes y las esferas turquesa simbolizan los aniones oxígeno.

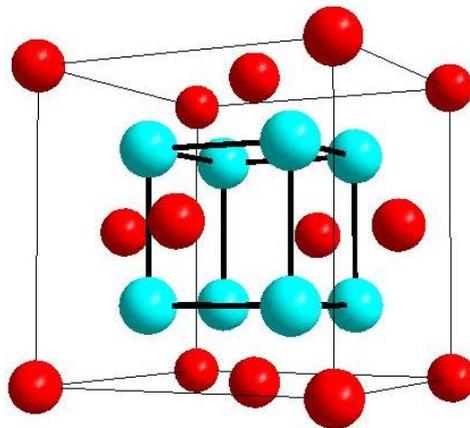


Figura 1.5.- Estructura fluorita con grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

Hasta el momento, la mayoría de los trabajos relacionados con ánodos de estructura fluorita se centran en materiales basados en el óxido de cerio (CeO_2) [63]. Estos exhiben conductividad mixta iónica y eléctrica gracias a la presencia de los estados de oxidación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, que conforman una cupla redox que facilita el transporte electrónico dentro de

la estructura fluorita. Además, el óxido de cerio ha demostrado un excelente desempeño catalítico en procesos industriales clave, como la tecnología de convertidores catalíticos de tres vías para el control de emisiones vehiculares. También se ha destacado en otras aplicaciones, como la eliminación de partículas de los gases de escape generados por motores Diésel, el tratamiento de aguas residuales para eliminar compuestos orgánicos y en reacciones de combustión, entre otros usos [64].

Sin embargo, el CeO_2 a pesar de sus ventajas, presenta limitaciones en términos de conductividad. El CeO_2 puro no posee una cantidad suficiente de vacantes de oxígeno para exhibir una conductividad iónica apreciable. Para lograr una alta conductividad iónica, las vacantes de oxígeno se introducen en la estructura mediante la sustitución del Ce^{4+} por cationes aceptores [28]. Gracias al tamaño considerable del catión Ce^{4+} , es factible incorporar una diversa gama de dopantes para formar soluciones sólidas, lo que permite modular las propiedades redox y conductoras del material.

Hibino y su grupo de investigación [65] estudiaron la oxidación electrocatalítica del metano sobre ánodos $\text{Pd-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}\text{-Ni}$ en una SOFC de una sola cámara (Single Chamber-SOFCs: ánodo y cátodo están expuestos a la misma mezcla de combustible y oxidante, en lugar de estar separados en dos cámaras como las SOFCs tradicionales), con una mezcla de metano y aire entre 450-550 °C. La adición de una pequeña cantidad de Pd al ánodo promovió significativamente la oxidación del metano por el oxígeno para formar hidrógeno y monóxido de carbono, alcanzando unos 900 mV y pequeñas resistencias de reacción del electrodo.

El cermet de Ni que se utiliza habitualmente como ánodo en las SOFC de alta temperatura (~1000 °C) se hace más tolerante al azufre recubriéndolo con nanopartículas de ceria. En el caso de la SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC), que emplean el ánodo $\text{Ni/Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ (Ni/GDC), la inclusión de nanopartículas de Pd en el ánodo mejoró la tolerancia al azufre [66]. Esta mejora se atribuye al efecto promotor de las nanopartículas de Pd impregnadas en los procesos de disociación y difusión del hidrógeno.

Finalmente, en investigaciones previas llevadas a cabo en nuestro grupo sobre catalizadores de Pd soportados en alúmina modificada con CeO_2 , se demostró que el comportamiento en la reacción de reformado de metano está estrechamente relacionado

con la morfología de las partículas metálicas, el efecto promotor del Pd en la reducibilidad de la ceria y la interacción metal-soporte [47, 67-70].

Estos materiales fluorita dopados, suelen prepararse mediante métodos tradicionales como deposición física o impregnación química, seguidos de calcinación a alta temperatura. Sin embargo, este proceso puede generar partículas con baja dispersión y poca uniformidad en el tamaño, favoreciendo la formación de agregados a altas temperaturas.

Una alternativa es la autogeneración de partículas activas por exsolución [71], tal como se mencionó anteriormente para las perovskitas. El metal como ion se sustituye en la red cristalina de la fluorita en condiciones oxidantes, y luego se exsuelve formando nanopartículas metálicas en la superficie al estar en atmósfera reductora. Los ánodos y catalizadores así formados muestran alta interacción metal-soporte, ayudando a evitar la sinterización y reducir depósitos de carbono al usar hidrocarburos directamente.

1.3.1.3 Ánodos de materiales compuestos

Otra estrategia para superar las limitaciones de los ánodos convencionales es el desarrollo de ánodos compuestos, también conocidos como "composites". Estos materiales se crean fusionando distintas fases para obtener propiedades complementarias. La investigación en este campo ha sido extensa [72-74] y ha llevado al desarrollo de ánodos que combinan materiales con excelentes propiedades eléctricas.

Ahn y col. [75] estudiaron un material compuesto basado en LST ($\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$) y YSZ (zirconia estabilizada con itria), obteniendo buenos resultados en comparación con los materiales individuales. Mientras que el LST puro no logró formar una estructura laminada estable con el electrolito de la celda, el composite de LST-YSZ mostró una excelente adhesión y estabilidad estructural, haciéndolo viable para aplicaciones en SOFC. Además, el material compuesto demostró una excelente compatibilidad entre fases, sin evidencia de reacciones en estado sólido incluso después de una calcinación a 1550 °C. Asimismo, LST-YSZ con un 60% en peso de LST, alcanzó una conductividad eléctrica de 7,6 S/cm a 700 °C tras una reducción en H_2 , superando las limitaciones de la YSZ pura, que carece de conductividad eléctrica. Los autores subrayaron las ventajas del uso del material compuesto frente a los componentes individuales, especialmente en términos de conductividad y estabilidad mecánica.

Sun y col. [76] investigaron una combinación de perovskita basada en SrTiO_3 modificada con lantano, junto con una fluorita de CeO_2 . Específicamente, estudiaron la composición $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ (también llamada LST) con CeO_2 puro, logrando una mejora significativa tanto en la conductividad eléctrica como en el rendimiento de celdas de combustible operando con H_2 y CH_4 como combustible. El composite LST- CeO_2 , con un 50% en peso de CeO_2 , alcanzó densidades de potencia máxima de $172,3 \text{ mW/cm}^2$ en H_2 y $139,6 \text{ mW/cm}^2$ en CH_4 , superando los 65 mW/cm^2 del LST puro en condiciones similares. Los autores atribuyeron esta mejora a la optimización de la conductividad iónica del ánodo por parte del CeO_2 , lo que resultó en una extensión de los puntos triples y la consecuente reducción en la polarización del electrodo.

Basándonos en estos resultados, nuestro trabajo busca llevar este concepto un paso más allá. En lugar de utilizar CeO_2 puro, proponemos doparlo con Pd para mejorar sus propiedades catalíticas. Además, exploramos el uso de perovskitas con y sin vacancias catiónicas, con el objetivo de comprender cómo estas modificaciones estructurales afectan el rendimiento del ánodo. Esta aproximación no solo se basa en los beneficios ya demostrados del composite LST- CeO_2 , sino que también busca optimizar aún más sus propiedades electrocatalíticas y su estabilidad en condiciones de operación de SOFC.

1.4 Objetivos de la tesis

El objetivo general de este trabajo está enmarcado en el estudio de la interrelación entre las propiedades estructurales, superficiales, eléctricas y catalíticas de sólidos nanoestructurados basados en titanatos de estroncio y óxidos de cerio. Este análisis se orienta hacia su potencial aplicación como ánodos en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC), operando con metano como combustible de alimentación directa.

Se propone como objetivo principal analizar sistemas construidos a partir de los compuestos: SrTiO_3 y CeO_2 , partiendo de la síntesis, dopajes y estudio de sus propiedades. Se iniciará examinando cómo la inclusión de lantano en el sitio A de la perovskita, generando $(\text{La,Sr})\text{TiO}_3$, afecta sus características estructurales y eléctricas. A continuación, se investigará cómo la presencia de un metal noble como el paladio en el compuesto, resultando en $(\text{La,Sr})\text{TiO}_3\text{-Pd}$, influye en las propiedades catalíticas del material, particularmente en la reacción de reformado húmedo de metano. Además, se

evaluará la incidencia de la estequiometría del compuesto en el desempeño del material, con especial atención a la formación y el rol de los defectos estructurales.

Conjuntamente, se estudiarán los sistemas basados en CeO_2 dopado con Pd con el fin de determinar la influencia del dopante en la generación de defectos estructurales y su efecto en la capacidad redox del material. La evaluación catalítica se realizará tanto para el reformado húmedo de metano (SRM) como para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS).

Como resultado original del estudio de estos materiales se encontró un efecto de migración del paladio sustituido en la red fluorita de la ceria desde la superficie al volumen del material cuando se los somete a tratamientos alternados de oxidación y reducción.

Finalmente, con la intención de complementar la funcionalidad de ambos materiales, se procederá a integrarlos en un material compuesto. Dicha combinación será objeto de estudio, enfocándose en determinar su estabilidad y rendimiento bajo condiciones operativas. Este análisis buscará no solo validar la viabilidad técnica de la fusión de estos materiales sino también explorar las sinergias resultantes en términos de mejora de rendimiento y estabilidad como ánodos en IT-SOFC alimentados con metano.

1.5 Estructura de la tesis

La tesis se encuentra organizada en ocho capítulos que delinean el desarrollo integral del trabajo de investigación. A continuación, se ofrece un resumen del contenido de cada uno de ellos:

Capítulo I: Introducción

Este capítulo establece el marco conceptual del estudio, presentando los antecedentes y fundamentos teóricos necesarios para la comprensión plena de los objetivos planteados, tanto generales como específicos, así como de los resultados obtenidos y discutidos en los subsiguientes capítulos.

Capítulo II: Síntesis de los materiales

Se detallan las metodologías de síntesis empleadas para obtener los materiales perovskitas basados en SrTiO_3 y los materiales fluorita de CeO_2 . Este capítulo profundiza en los aspectos

teóricos y prácticos de cada ruta de síntesis, complementando la descripción con tablas resumidas de los compuestos sintetizados en este trabajo.

Capítulo III: Técnicas de caracterización

Este capítulo presenta una descripción detallada de las diversas técnicas experimentales empleadas para caracterizar y evaluar los compuestos desarrollados en este trabajo. Se cubren métodos para determinar propiedades superficiales, estructurales, químicas y físicas. Para cada técnica, se explica su fundamento teórico, metodología experimental y relevancia en la caracterización de los sistemas estudiados, enfocándose en su aplicación como ánodos para celdas de combustible de óxido sólido.

Capítulo IV: Formación de las fases y microestructuras

Se presentan los resultados de la síntesis y caracterización estructural de las fases perovskita y fluorita. Este capítulo detalla la formación de las estructuras cristalinas esperadas mediante difracción de rayos X (DRX), analizando la influencia del dopaje con La y Pd en la red cristalina. Se examina la microestructura a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), revelando la morfología y distribución elemental en los compuestos sintetizados. Adicionalmente, se proporcionan datos sobre las propiedades superficiales obtenidos mediante la medición de área BET por fisisorción de N_2 .

Capítulo V: Caracterización de $L(X)ST$ y $L(X)ST_{(-A)}$

Se exponen los resultados obtenidos de la caracterización de las perovskitas $La_xSr_{1-x}TiO_{3\pm\delta}$ ($L(X)ST$) y $La_xSr_{1-3x/2}TiO_{3\pm\delta}$ ($L(X)ST_{(-A)}$), con y sin Pd. El capítulo aborda el análisis estructural mediante DRX, la caracterización superficial por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), y la evaluación de propiedades eléctricas, térmicas y catalíticas. Se estudia el efecto de diferentes tratamientos térmicos en la estructura y propiedades de los materiales, con especial énfasis en la influencia del Pd y las vacancias catiónicas en el comportamiento de estos sistemas.

Capítulo VI: Caracterización de $CePd(X)$

Este capítulo aborda los experimentos realizados en la caracterización de los materiales fluorita de solución sólida $Ce_{1-x}Pd_xO_2$, centrándose en el efecto del Pd en la estructura, su respuesta bajo diferentes condiciones atmosféricas y térmicas, el efecto del dopante en la creación de

vacancias de oxígeno y la relación de estos factores con la actividad catalítica. Se presentan resultados de DRX, XPS, espectroscopía Raman, FTIR con adsorción de CO, y estudios de reducibilidad por TPR. Además, se evalúa el desempeño catalítico de estos materiales tanto en la reacción de reformado húmedo de metano como en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua.

Capítulo VII: Materiales compuestos

Se realiza un estudio de los materiales compuestos, que combinan las fases perovskitas y fluoritas en un único material. Se examina la reactividad entre fases mediante DRX y XPS bajo diferentes atmósferas y temperaturas. Se analiza la conductividad eléctrica en comparación con los materiales individuales y se evalúa el desempeño catalítico en la reacción de reformado húmedo de metano. De esta manera, este capítulo proporciona una visión integral de cómo la combinación de estas fases afecta las propiedades estructurales, superficiales, físicas y químicas, con el objetivo de proponer su aplicación en celdas IT-SOFC alimentadas con metano.

Capítulo VIII: Conclusiones y perspectivas futuras

Basándose en los resultados y análisis llevados a cabo desde el capítulo IV al VII, se presentan las conclusiones generales del trabajo, destacando las contribuciones más significativas y esbozando direcciones para posibles investigaciones futuras en el ámbito de los ánodos para IT-SOFC.

Capítulo II

Síntesis de los materiales

2.1 Síntesis de materiales tipo perovskita

La elección del método de síntesis apropiado es un punto crítico en la creación de materiales. La ruta a seguir, dependerá de los requerimientos de dicho material y de las propiedades que le confiera el proceso de síntesis. Según la forma de obtención, los diferentes procedimientos y técnicas de síntesis se pueden categorizar en diferentes grupos tales como aproximaciones “top-down” y “bottom-up”, procesos espontáneos, procesos forzados, entre otros. Mediante los métodos top-down se parte desde el material “bulk” y se lo procesa física o químicamente hasta llegar a la escala nanométrica. Estos procesos son en general una extensión de la litografía. En cambio, en la aproximación “bottom-up” se parte desde los precursores atómicos o moleculares para construir las nanopartículas. Los métodos “bottom-up” son más flexibles y eficientes ya que permiten controlar la forma, las características superficiales, desarrollar estructuras porosas, entre otros aspectos [77].

En la actualidad, se sabe que las propiedades de un ánodo dependen fuertemente de su forma, composición, estructura, entre otros. Por este motivo, elegir el método de síntesis adecuado es fundamental para el rendimiento global del ánodo en la celda. Dentro de los métodos convencionales pueden citarse las síntesis por reacción de estado sólido [78-80], sol-gel [81-83], co-precipitación [84-86], métodos hidrotérmicos [87, 88], Pechini [89-92] y método de combustión [93-95]. Entre estos métodos, el método Pechini destaca por su alta reproducibilidad y ventajas distintivas en comparación con otros, ya que permite la producción de materiales porosos con un elevado grado de homogeneidad en composición. En función de estas consideraciones, se ha optado por el método Pechini como ruta primaria para la síntesis de ánodos perovskitas en este trabajo.

2.1.1 Método Pechini

El método Pechini, desarrollado en 1967 [96], es una técnica de síntesis de materiales basada en la formación de quelatos y poliesterificación [97]. Este proceso involucra la mezcla de cationes metálicos (en forma de sales disueltas en una solución) con ácido cítrico como agente quelante, seguida de la adición de un polihidroalcohol como el etilenglicol. La reacción de estos componentes forma una resina polimérica que, al ser calentada a altas temperaturas (>300°C), se descompone para formar el material deseado.

El principio fundamental del método Pechini es la obtención de un precursor de resina polimérica con moléculas ramificadas aleatoriamente, a lo largo de las cuales los cationes están distribuidos uniformemente [98]. Durante la pirólisis, se produce una segregación menos pronunciada de los diversos cationes debido a su baja movilidad en estos polímeros ramificados y saturados. Este proceso permite un control preciso de la estequiometría y la obtención de materiales con propiedades específicas.

La principal ventaja del método Pechini es la producción de materiales con alta homogeneidad composicional y buena reproducibilidad. Esta técnica es particularmente útil para la síntesis de sistemas complejos con múltiples cationes, habiendo sido aplicada en la preparación de diversos óxidos metálicos mixtos, incluyendo aquellos basados en lantano, magnetita y titanatos [97, 99]. La versatilidad del método lo ha convertido en una herramienta valiosa para la fabricación de materiales avanzados en diversos campos de la ciencia de materiales.

2.1.2 Obtención de perovskitas por el método Pechini

Materiales estequiométricos y no-estequiométricos basados en $(\text{La,Sr})(\text{Pd,Ti})\text{O}_3$ fueron sintetizados a través del método Pechini. Los precursores utilizados para cada metal fueron los siguientes: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$. La proporción molar entre los cationes, el ácido cítrico (AC) y el etilenglicol (EG) se mantuvo en una relación de 1/5/20 respectivamente.

El precursor de titanio, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, es un compuesto fácilmente hidrolizable y tiende a formar $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como fase secundaria en condiciones ambientales [100]. Una manera de evitar estas reacciones secundarias no deseadas, es minimizando la exposición del reactivo a la humedad del aire. En este sentido, Hernández y col. reportaron en 2015 un sistema modificado del método para perovskitas de titanio [90]. Esta modificación consiste en la creación de una atmósfera inerte para la disolución del precursor del metal en etilenglicol, a través del burbujeo constante de N_2 en el sistema de reacción. El montaje de la reacción utilizado para las perovskitas sintetizadas en este trabajo se muestra en la Figura 2.1.

El paso del nitrógeno (N_2) a través del sistema de reacción se llevó a cabo durante un período prolongado antes de la incorporación de los reactivos, asegurando así la expulsión más completa del aire del matraz. Las etapas del proceso de síntesis se detallan en la Figura 2.2. En el primer paso, la disolución del precursor de Ti en EG, se buscó minimizar el tiempo entre la

manipulación del reactivo y su uso en la reacción (el agregado se realizó en el tiempo más corto posible), evitando de esta manera la exposición prolongada a la humedad.

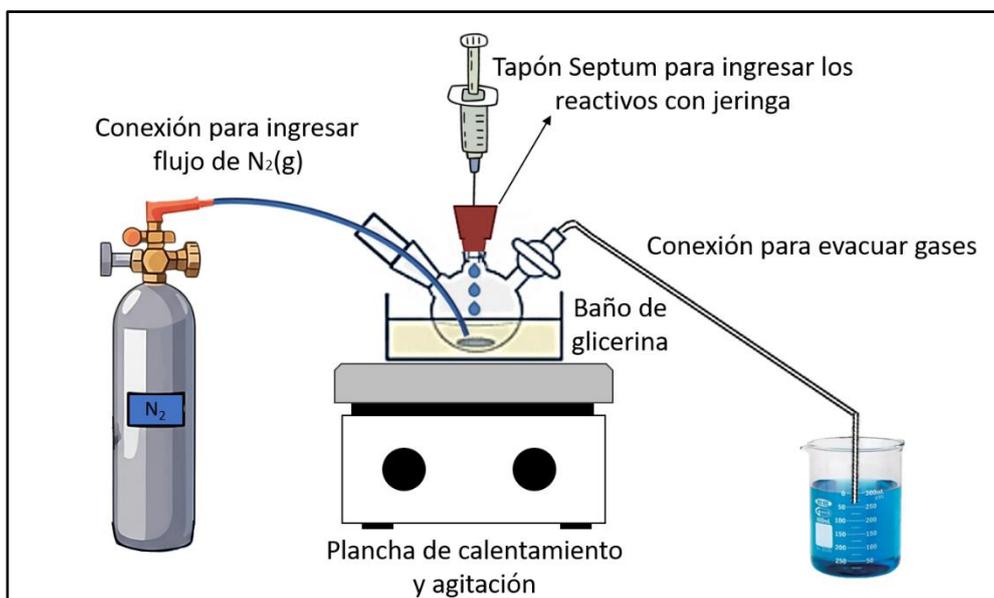


Figura 2.1.- Montaje de reacción para la síntesis de perovskitas.

Una vez disuelto el titanio en EG y AC, se procedió a añadir los precursores de los otros metales en las proporciones estequiométricas deseadas. Se elevó la temperatura de la disolución a 60°C por 1 h para promover la polimerización. Luego se removió el exceso de solvente aumentando la temperatura a 200°C y formando de esta manera una resina de color marrón perteneciente al gel polimérico. Se realizó una primera calcinación en aire a 350°C a razón de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ durante

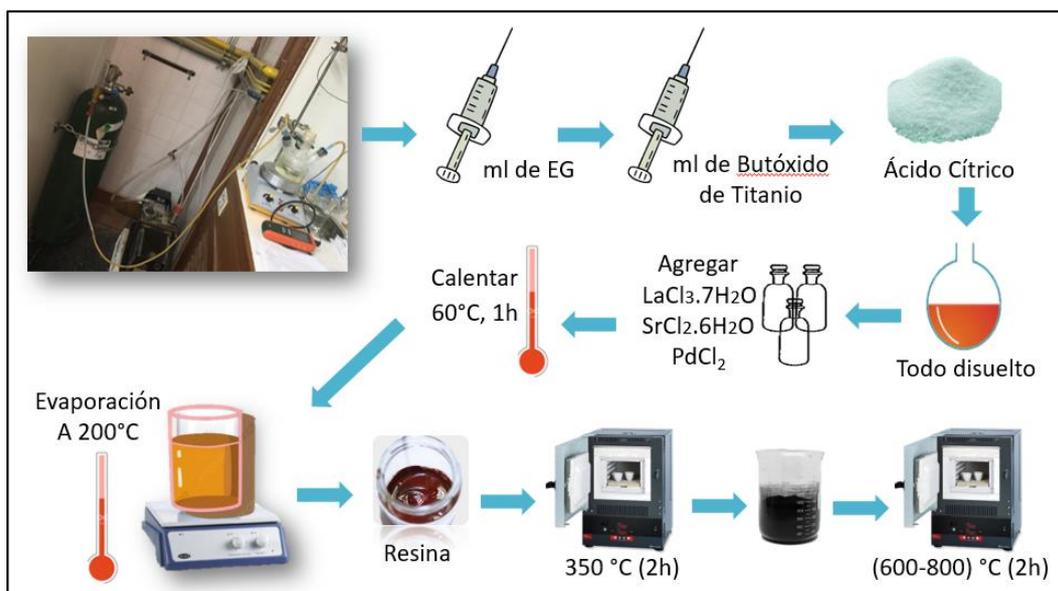


Figura 2.2.- Etapas del proceso en la síntesis de perovskitas.

2 h, para la descomposición del polímero. Por último, el sólido resultante se llevó a temperaturas entre 600-800°C en aire (a 4°C/min) para eliminar residuos orgánicos y formar la fase cristalina deseada (ABO_3).

Hubo materiales que a ciertas composiciones no fue posible la obtención de la fase con sólo la calcinación en aire, por lo que requirieron de un tratamiento térmico extra en H_2 a 800°C por 1 h. Los materiales sintetizados y sus tratamientos térmicos asociados se detallan en la Tabla 2.1. Los compuestos se nombraron como L(X)ST, donde X indica la concentración atómica de La en $SrTiO_3$. Las composiciones con deficiencia catiónica en el sitio A se denotan con el subíndice (-A). La Tabla 2.2 detalla las calidades de los reactivos utilizados.

Tabla 2.1.- Nomenclatura de las perovskitas sintetizadas

Nomenclatura	Composición	Tratamiento térmico
ST	$SrTiO_3$	600°C (Aire)
L(10)ST	$La_{0,1}Sr_{0,9}TiO_{3\pm\delta}$	600°C (Aire)
L(20)ST	$La_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3\pm\delta}$	600°C (Aire)
L(30)ST	$La_{0,3}Sr_{0,7}TiO_{3\pm\delta}$	600°C (Aire)
L(40)ST	$La_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3\pm\delta}$	800°C (Aire)
L(50)ST	$La_{0,5}Sr_{0,5}TiO_{3\pm\delta}$	800°C (Aire)
L(60)ST	$La_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3\pm\delta}$	800°C (Aire)
L(70)ST	$La_{0,7}Sr_{0,3}TiO_{3\pm\delta}$	800°C (Aire)
L(40)ST_(-A)	$La_{0,4}Sr_{0,4}TiO_3$	600°C (Aire) + 800°C (H_2)
L(30)ST-Pd	$La_{0,3}Sr_{0,7}Pd_{0,10}Ti_{0,90}O_{3\pm\delta}$	600°C (Aire) + 800°C (H_2)
L(40)ST_(-A)-Pd	$La_{0,4}Sr_{0,4}Pd_{0,10}Ti_{0,90}O_{3\pm\delta}$	600°C (Aire) + 800°C (H_2)

Tabla 2.2.- Reactivos utilizados en la síntesis de perovskitas

Reactivo	Pureza	Marca comercial
LaCl₃.7H₂O	≥ 99%	Alfa Aesar
SrCl₂.6H₂O	≥ 99%	Alfa Aesar
PdCl₂	99,99%	Spex Industries
Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄	97%	Sigma-Aldrich
Ácido Cítrico	≥ 99%	Alfa Aesar
Etilenglicol	≥ 99%	Sigma-Aldrich

2.2 Síntesis de materiales tipo fluorita

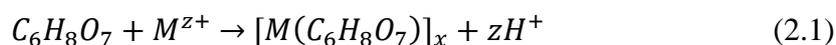
Un catalizador anódico ideal presenta la máxima cantidad de sitios activos expuestos y actividad intrínseca óptima por sitio, para facilitar reacciones heterogéneas que ocurren en la superficie sólida del mismo [101-104]. Se puede lograr un aumento en la cantidad de sitios

activos expuestos disminuyendo el tamaño y mejorando la dispersión de las especies activas [103, 105]. Inspirándose en los catalizadores moleculares homogéneos que exhiben una utilización atómica del 100% de los sitios metálicos, se ha logrado la fabricación de catalizadores heterogéneos con átomos metálicos atómicamente dispersos en varios sustratos. Desde que se estableció por primera vez el concepto de catalizadores de un solo átomo (SAC) en 2011 [106], la mayoría de los metales de transición y metales nobles se han explorado ampliamente como átomos metálicos simples en varios tipos de sustratos, incluidos carbonos [107, 108], óxidos metálicos [109-111], sulfuros metálicos [112], entre otros. La carga positiva de los átomos metálicos soportados se origina a partir de los enlaces formados entre el metal y el sustrato, lo que lleva a la transferencia de electrones desde los sitios metálicos centrales al sustrato [113]. Este tipo de interacciones metal-soporte se ha investigado ampliamente en SAC para regular la estructura electrónica de los catalizadores, lo que en consecuencia afecta la actividad intrínseca de los sitios activos hacia diversas reacciones electrocatalíticas [114-117]. En este contexto, se emplean diversas estrategias de síntesis con el propósito de lograr una interacción óptima entre el metal y el soporte [118-120]. En este trabajo de tesis, se optó por una ruta de síntesis ampliamente reportada para la obtención de óxidos nanoestructurados. El objetivo de esta elección es promover la incorporación de Pd en la estructura de CeO₂, buscando así obtener soluciones sólidas homogéneas en términos composicionales. La metodología seleccionada consistió en la complejación de cationes mediante el uso de ácido cítrico.

2.2.1 Método de complejación por citratos

Entre las rutas de química suave se puede destacar el método de complejación de cationes. Se trata de un método sencillo que permite obtener un sólido homogéneo en composición, poroso y con buena área específica [121]. Esto se logra mediante la disolución de las sales de los cationes metálicos y posterior complejación de los mismos en solución con un agente quelante. Este agente permite, mediante la formación de complejos en solución, mantener los cationes disueltos y evitar la precipitación de alguno de ellos durante el proceso de síntesis. En este caso se utilizó ácido cítrico como agente complejante, cuyos aniones citrato en solución forman complejos con los cationes metálicos. Esta mezcla a nivel molecular que se logra en el material precursor es la que permite promover la homogeneidad química del compuesto final [122].

La reacción general que describe la complejación de cationes metálicos por ácido cítrico se puede representar de la siguiente manera:



donde, $C_6H_8O_7$ es el ácido cítrico, M^{z+} es el catión metálico, $[M(C_6H_8O_7)]_x$ es el complejo formado entre el catión metálico y el ácido cítrico y zH^+ indica la liberación de protones durante la formación del complejo.

El ácido cítrico puede coordinarse con el catión metálico a través de sus grupos carboxilo (-COOH), hidroxilo (-OH), y carbonilo (>C=O) [123]. Estos grupos donantes de electrones forman enlaces coordinados con el catión metálico, estabilizando así el complejo.

De esta manera, el método consiste en disolver en agua los nitratos de los cationes metálicos junto con el ácido cítrico a temperatura ambiente. Luego se eleva la temperatura y se lleva a cabo una evaporación lenta del solvente que da lugar a la formación de un gel. Posteriormente con un aumento adicional de temperatura tiene lugar la descomposición térmica del precursor [124]. Este tratamiento térmico da lugar a la evolución de gases (NO_x , H_2O , CO_2) producto de la reacción del ácido cítrico con los nitratos. Esta evolución de gases permite la formación de una estructura porosa nanoestructurada. Algunas de las variables de la síntesis que determinan las características del compuesto final son: la temperatura de secado del gel, el tratamiento térmico final y la relación molar de cationes metálicos/ácido cítrico [125].

2.2.2 Obtención de fluoritas por el método de complejación por citratos

El procedimiento de síntesis se representa esquemáticamente en la Figura 2.3 y consistió en una primera etapa en disolver $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $PdCl_2$ en las cantidades necesarias para la obtención de óxidos con composición nominal $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0,05$), en 60 ml de agua tridestilada.

Se mantuvo la solución de los precursores en agitación a temperatura ambiente durante 1 h para garantizar la completa disolución. Al cabo de este periodo, se añadió ácido cítrico en una proporción molar de 2:1 en relación con los cationes metálicos presentes. La mezcla continuó agitándose durante 4 h antes de incrementar la temperatura a $80^\circ C$. Esta temperatura se sostuvo durante 12 h, periodo en el cual ocurrió la evaporación del agua y la consiguiente formación

de un gel. Posteriormente, el gel obtenido se sometió a un proceso de calcinación inicial a 250°C (a una tasa de subida de 2°C/min) durante 1 h. Este proceso tenía como finalidad iniciar la descomposición térmica del precursor y la formación de una estructura esponjosa mezclada con cenizas, resultado de la liberación de CO₂ y óxidos nitrosos. Finalmente, el polvo y las cenizas resultantes se calcinaron a 500°C durante 1 h, aplicando una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min, con el propósito de eliminar cualquier residuo carbonoso remanente producto de la ignición del gel [126, 127].

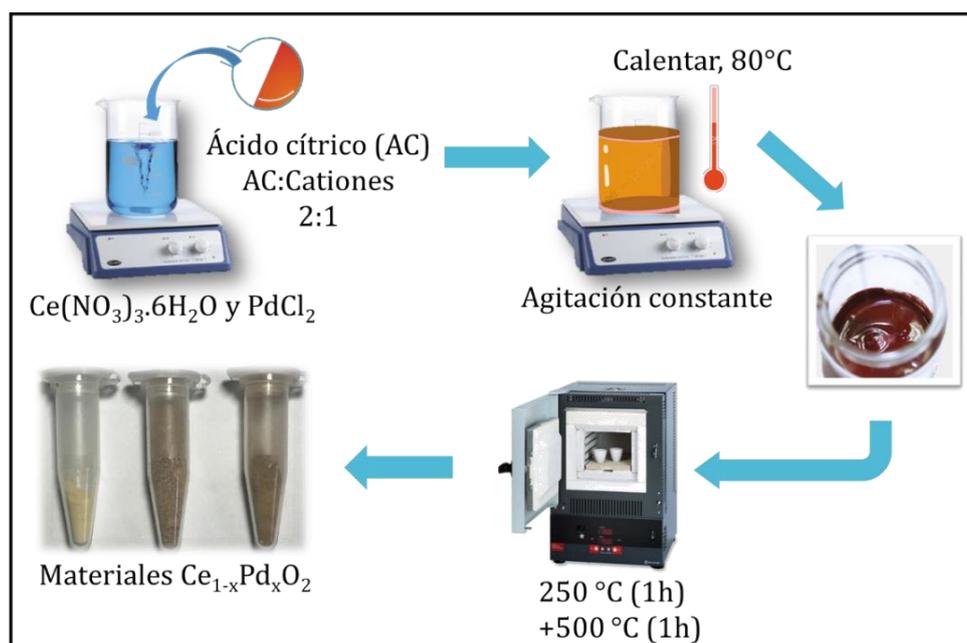


Figura 2.3.- Etapas del proceso en la síntesis de fluoritas.

En la Tabla 2.3 se listan las composiciones preparadas junto con el tratamiento térmico aplicado. Las fluoritas con Pd se nombraron como CePd(X), donde X indica la concentración atómica de Pd en CeO₂.

Tabla 2.3.- Nomenclatura de las fluoritas sintetizadas

Nomenclatura	Composición	Tratamiento térmico
CeO₂	CeO ₂	500°C (Aire)
CePd(1)	Ce _{0,99} Pd _{0,01} O ₂	500°C (Aire)
CePd(3)	Ce _{0,97} Pd _{0,03} O ₂	500°C (Aire)
CePd(5)	Ce _{0,95} Pd _{0,05} O ₂	500°C (Aire)

Tabla 2.4.- Reactivos utilizados en la síntesis de las fluoritas

Reactivo	Pureza	Marca comercial
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
PdCl_2	99,99%	Spex Industries
Ácido Cítrico	$\geq 99\%$	Alfa Aesar

2.3 Materiales compuestos

Como se mencionó previamente, los materiales compuestos combinan fases con estructuras diferentes, lo que resulta en propiedades mejoradas respecto a sus componentes individuales. En particular, la combinación de perovskitas basadas en titanatos de estroncio con otros conductores o catalizadores ha demostrado mejorar tanto la conductividad como el rendimiento electrocatalítico de los ánodos [128-131].

En este contexto, se han explorado diversas proporciones para la combinación de materiales a través de una mezcla mecánica, obteniendo resultados favorables con una proporción de 50:50 [131]. Basado en estas consideraciones, en el presente trabajo de tesis se han obtenido materiales anódicos compuestos del tipo $(\text{La},\text{Sr})\text{TiO}_3/(\text{Ce},\text{Pd})\text{O}_2$ mediante una mezcla mecánica con una proporción equitativa de 50:50.

2.3.1 Preparación de los materiales compuestos

Se prepararon mezclas conformadas por las perovskitas L(30)ST o L(40)ST_(-A), junto con el material CePd(3). El esquema de obtención se muestra en la Figura 2.4. En un primer paso, se pesan cantidades iguales de cada polvo (perovskita y fluorita) y se depositan en un mortero de ágata. Se muelen por un tiempo aproximado de 3 h hasta lograr una unificación lo más homogénea posible a nivel macroscópico. La mezcla finalmente es sometida a una calcinación en aire a 1000°C, con una tasa de calentamiento de 5°C/min durante 12 h, con el fin de evaluar



Figura 2.4.- Preparación de los materiales compuestos.

la reactividad entre ambas fases. Los materiales compuestos obtenidos y su nomenclatura asociada, se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5.- Nomenclatura de los materiales compuestos preparados

Nomenclatura	Composición
L(30)ST/CePd(3)	$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta} / \text{Ce}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_2$
L(40)ST_(-A)/CePd(3)	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 / \text{Ce}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_2$

Capítulo III

***Técnicas de
caracterización***

Este capítulo presenta las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar y evaluar los materiales anódicos desarrollados para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Las técnicas se clasifican en cuatro categorías: superficiales, estructurales, químicas y físicas, abarcando un amplio espectro de propiedades. Las técnicas superficiales incluyen la determinación del área específica (BET), la composición química superficial (XPS) y las interacciones moleculares en la superficie (FTIR). Las técnicas estructurales permiten analizar la estructura cristalina (DRX), los modos vibracionales (Raman), así como la morfología y la composición elemental (SEM/EDS). En cuanto a las propiedades químicas, se evalúan la reducibilidad de los materiales (TPR) y su actividad catalítica en reacciones como la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) y el reformado húmedo de metano (SRM). Finalmente, se emplean técnicas físicas para medir la conductividad eléctrica y la expansión térmica (dilatometría). Para cada una de estas técnicas, se detalla su fundamento teórico, la metodología experimental y su relevancia en la caracterización de los materiales anódicos estudiados en esta tesis

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de materiales.

El fundamento de la técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra radiación electromagnética con una longitud de onda determinada y luego registrar la intensidad de la onda que es difractada por el material en función del ángulo entre el haz incidente y el difractado (ángulo 2θ). La ecuación que describe este proceso de difracción es la Ley de Bragg [132]:

$$2d_{hkl} \text{ sen } \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

donde d_{hkl} es el espaciado entre los planos (hkl) (h, k, l son los índices de Miller que identifican los planos en una red cristalina), θ es el ángulo entre el haz incidente/difractado y los planos (hkl), n es un número entero y λ es la longitud de onda del haz incidente. La Figura 3.1 es una representación ilustrativa de esta ley.

Aplicando este principio, cuando se analiza una muestra de estructura cristalina conocida, el difractograma resultante proporciona información sobre las distancias entre planos atómicos y los parámetros de la celda unidad del cristal. Las posiciones de los picos de difracción, 2θ , son

la base para estos cálculos. Esta información permite caracterizar la estructura del material [132].

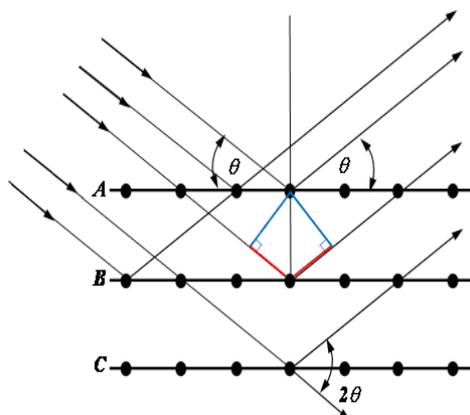


Figura 3.1.- Esquema representativo de la Ley de Bragg.

Los ensayos de difracción de este trabajo de tesis se realizaron sobre materiales en polvo. Los datos de difracción de rayos X se recopilaron utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean III con radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada con Ni ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y un detector PIXcel^{3D} en geometría Bragg-Brentano. Fue operado a un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA. Los datos se recogieron utilizando un modo de escaneo continuo con rendijas FDS 1/2 y FDS IBASS de 1° . Las condiciones de medición fueron: tamaño de paso: $0,013^\circ$; tiempo por paso: 160 s; velocidad de escaneo: $0,021^\circ \text{ s}^{-1}$ y tiempo de ejecución: 66 min para el rango $20 \leq 2\theta \leq 100$. Además, se realizaron mediciones de difracción a alta temperatura acoplando una cámara Anton Paar HTK 1200N al difractómetro, lo que permitió explorar las transformaciones estructurales en función de la temperatura.

El uso de la difracción de rayos X con cámara de alta temperatura fue fundamental para el análisis detallado de los cambios estructurales inducidos térmicamente. Esta configuración permitió realizar mediciones desde temperatura ambiente hasta 900°C , circulando gases como aire analítico para explorar oxidaciones. En este caso, el procedimiento experimental consistió en colocar una capa delgada de muestra en polvo sobre un portamuestras de Al_2O_3 , la cual se introdujo en la cámara. Posteriormente, se siguió un programa de temperatura controlado, con rampas de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, mientras que los difractogramas se adquirieron utilizando los mismos parámetros de medida que en las pruebas a temperatura ambiente.

Una vez obtenido los difractogramas, es posible identificar las diferentes fases presentes en un material, a través de la comparación con datos de difracción reportados anteriormente, ya que cada sólido cristalino, tiene un difractograma característico. En este trabajo, la identificación de fases se realizó utilizando el software HighScore con base de datos COD y PDF-2. Los parámetros estructurales fueron obtenidos mediante el método de Rietveld y Williamson-Hall usando el software Fullprof Suite [133] y en algunos casos, el software HighScore [134]. En lo que sigue se darán los lineamientos generales de ambos métodos utilizados en este trabajo.

3.1.1 Método Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados. Este método es una herramienta que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristalitas, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra, aunque haya superposición de picos de difracción, etc [135].

El método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristalitas, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, inserción del haz de rayos X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.2)$$

donde S_y es el residual que corresponde a la cantidad minimizada en el refinamiento por cuadrados mínimos, y_i es la intensidad observada en el paso i , y_{ci} es la intensidad calculada en el paso i , w_i es un factor de peso que se obtiene como $w_i = 1/\sigma_i^2$, donde σ_i es la varianza de la intensidad observada. A partir de este ajuste se obtienen los parámetros del modelo estructural [135]. Un aspecto no menor a tener en cuenta es que el método requiere de un modelo de la estructura cristalina muy próximo al real antes de comenzar con el refinamiento.

Una vez realizado el refinamiento, además de constatar visualmente la calidad del ajuste, existen varios parámetros que permiten evaluar la bondad del mismo:

- Factor de acuerdo de perfil ponderado: R_{WP} . Este criterio muestra el progreso del ajuste, y se calcula como:

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_{i=1}^n W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

- Factor de acuerdo esperado: R_{exp} . Este criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción, es decir, la calidad estadística. Se calcula a partir de:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_{i=1}^n W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

donde N es el número de datos observados y P el número de parámetros a refinar.

- Bondad del ajuste: GoF (Goodness of Fit). Este parámetro de ajuste es sensible a imprecisiones en el modelo teórico seleccionado. Se define como:

$$GoF = \left[\frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right] \quad (3.5)$$

Un buen refinamiento debe proveer un valor de GoF menor que 2.

- Chi cuadrado (χ^2)

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3.6)$$

Resta mencionar que, para obtener un buen ajuste del difractograma, es necesario modelar adecuadamente el perfil de los picos (su forma). Las funciones más comúnmente usadas son: Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voigt. En este trabajo, la función elegida fue una curva tipo Pseudo-Voigt que es una combinación lineal de las funciones Lorentziana y Gaussiana.

3.1.2 Método Williamson-Hall

El ensanchamiento de los picos en un difractograma de rayos X puede ser atribuido, en parte, al tamaño finito de las cristalitas. Este fenómeno está descrito por la ecuación de Scherrer [136]:

$$D_{DRX} = \frac{0,9 \lambda}{(\beta - \beta_i) \cos \theta} \quad (3.7)$$

donde D_{DRX} es el tamaño medio de la cristalita, β es el ancho integral del pico (calculado como el cociente entre el área del pico y su altura máxima), β_i es el ancho integral instrumental (obtenido en este trabajo a partir del difractograma de una muestra de silicio policristalino patrón), λ es la longitud de onda del haz incidente y θ es el ángulo que satisface la ley de Bragg.

No obstante, el tamaño de cristalita no es el único factor que contribuye al ensanchamiento de los picos; los defectos y las microdeformaciones también juegan un papel importante. Para resolver esto, G. K. Williamson y su alumno W. H. Hall propusieron en 1953 un método gráfico que permite separar las contribuciones del tamaño de cristalita y las microdeformaciones. Este enfoque, hoy conocido como el método Williamson-Hall (WH), asume que la contribución por microdeformación está dada por [137]:

$$\beta_\varepsilon = 4 \varepsilon \tan \theta \quad (3.8)$$

donde ε es el parámetro que caracteriza las tensiones de deformación en la muestra. El método combina esta ecuación con la ecuación de Scherrer, obteniendo la siguiente expresión:

$$(\beta - \beta_i) \cos \theta = \frac{\lambda}{D_{WH}} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (3.9)$$

Al graficar $(\beta - \beta_i) \cos \theta$ en función de $4 \sin \theta$, se obtiene una recta de cuya pendiente podrá extraerse el parámetro de deformación de la muestra (ε) y de la ordenada al origen el tamaño de cristalita promedio (D_{WH}). Esta combinación permite un análisis más completo de la microestructura del material.

3.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), inicialmente conocida como ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es una técnica de análisis superficial que examina la composición química y el estado electrónico de los primeros nanómetros de un

material. Esta técnica detecta los electrones expulsados al irradiar la muestra con rayos X, destacando por su alta sensibilidad superficial y su capacidad para identificar casi todos los elementos, con excepción del hidrógeno y el helio. Debido a estas características, XPS se presenta como un método idóneo para el estudio de interacciones superficiales y fenómenos catalíticos en diversos sistemas, incluyendo los analizados en el presente trabajo.

La técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, por el cual un electrón es expulsado de un material tras la absorción de un fotón de energía suficiente. En XPS, este proceso se inicia cuando un haz de rayos X blandos (de 1 a 3 keV) incide sobre la muestra, transfiriendo su energía a los electrones de las capas internas de los átomos (generalmente las capas K o L) generando una ionización. La energía cinética de los electrones fotoemitidos puede expresarse como [138]:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_S \quad (3.10)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón que incide sobre la muestra, E_B es la energía de ligadura del orbital atómico del que proviene el electrón y Φ_S es la función trabajo de la superficie, definida como la mínima energía requerida para llevar un electrón del nivel de Fermi al nivel vacío.

Dado que la energía de ligadura del electrón es característica para cada átomo, E_B será el parámetro de interés en la ecuación 3.10, la cual puede ser reexpresada y obtener la ecuación 3.11.

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi_S \quad (3.11)$$

Como puede observarse de la ecuación 3.11, cualquier electrón con energía de ligadura menor a la de la fuente de rayos x será emitido desde la muestra y, por consiguiente, observado por esta técnica. La energía de ligadura de un electrón es una propiedad única de cada átomo del material y por lo tanto independiente de la energía de la radiación utilizada.

La Figura 3.2 ilustra el principio físico detrás del proceso de fotoemisión. La energía incidente, denotada como $h\nu$ y representada por la línea de color naranja, induce la ionización de un átomo al ser absorbida por el electrón. Esta absorción resulta en la emisión de un fotoelectrón que, al ser expulsado al vacío, es dirigido hacia un analizador de electrones mediante lentes electrostáticas. Para asegurar que el fotoelectrón alcance el analizador sin perder energía significativa, el proceso se lleva a cabo en una cámara de ultra alto vacío, con una presión igual o inferior a 10^{-9} Torr. Una vez que los fotoelectrones son detectados, se generan picos en un espectro de energías, los cuales corresponden a las energías cinéticas de los electrones emitidos.

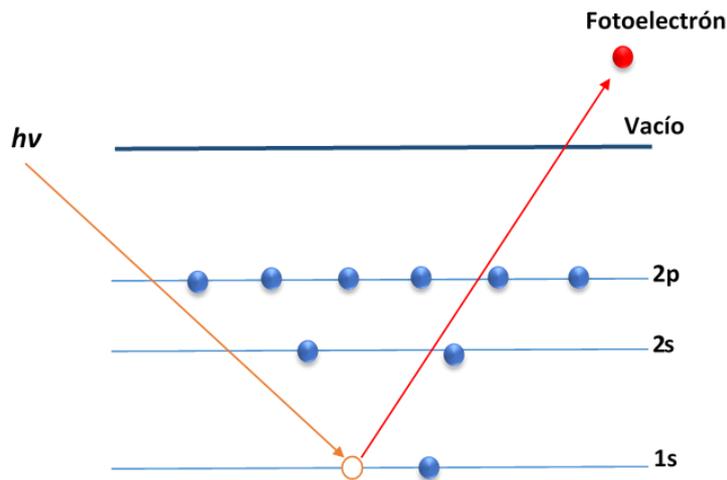


Figura 3.2.- Esquema del proceso de fotoemisión.

Cuando el átomo queda ionizado por fotoemisión, se genera un "hueco" en los niveles ligados del núcleo (ver figura 3.2), dejándolo en un estado excitado. Para recuperar su estado basal, el átomo puede seguir dos mecanismos competitivos: la fluorescencia de rayos X o la emisión Auger [139]. En el proceso Auger (Figura 3.3), un electrón de un nivel de energía superior decae para ocupar el hueco, dejando un electrón desapareado en el nivel superior que es, simultáneamente, emitido. Así, la fotoionización puede dar lugar tanto a fotoelectrones como a electrones Auger, siendo estos últimos detectables en el espectro XPS. Los electrones Auger se designan de acuerdo con la notación espectroscópica de capas atómicas $K L M N$, identificando los niveles y subniveles involucrados; por ejemplo, para el caso representado en la Figura 3.3, si el hueco inicial se produce en la capa K y los electrones involucrados en la transición provienen de los subniveles L_2 y L_3 , el electrón emitido se denominaría electrón Auger KL_2L_3 .

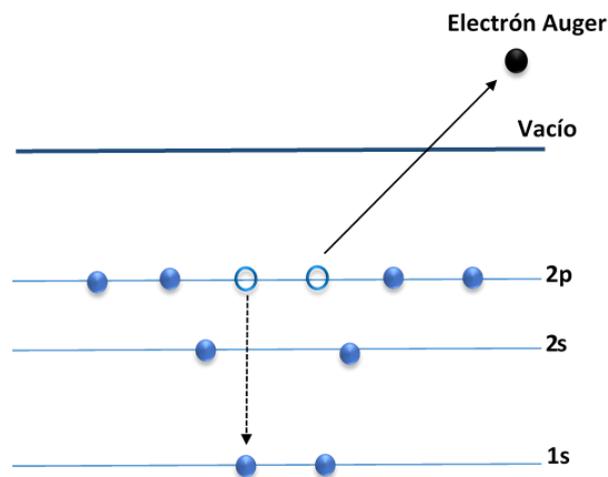


Figura 3.3.- Esquema del proceso de emisión de electrones Auger.

En XPS, los picos de los electrones con l mayor a cero usualmente se dividen en dos a causa del acoplamiento espín-orbita. Los valores de j para cada orbital junto con su relación de división o relación de intensidades están dados en la Tabla 3.1. La separación de los picos depende de la fuerza del acoplamiento espín-orbita y para un átomo dado disminuye tanto con el aumento n como con el aumento l [140].

Tabla 3.1.- Valores de j para los orbitales p , d y f , junto con su relación de división

Orbital	Valores de j	Relación de división
p	$1/2, 3/2$	1:2
d	$3/2, 5/2$	2:3
f	$5/2, 7/2$	3:4

Los rayos X usualmente usados en XPS son originados de las líneas K_{α} del magnesio (Mg K_{α}) con una energía de 1253,6 eV o del aluminio (Al K_{α}) con una energía de 1486,6 eV. En los espectros se grafica la energía de enlace (también llamada energía de ligadura) en unidades de eV contra la intensidad en cuentas por segundo (cps). Es interesante resaltar que, aunque los rayos X que se hacen incidir pueden alcanzar profundidades de varios nanómetros dentro de una muestra, sólo los fotoelectrones que se emiten en una profundidad relacionada solo a las primeras capas atómicas, logran dejar la superficie de la muestra sin pérdida en su energía cinética, produciendo los picos del espectro; mientras que los fotoelectrones más internos que sufren pérdida de energía (debido a choques inelásticos en el bulk), pero aun así logran llegar al detector, formarán la señal de fondo o background.

De esta manera, la técnica XPS tiene la capacidad de proporcionar información cuantitativa y cualitativa de todos los elementos químicos que se encuentran en la superficie de un sólido (con la excepción del hidrógeno y el helio). La información cuantitativa se obtiene a partir de la especificidad del elemento, de las energías de enlace y de la relación entre la intensidad de los picos de fotoelectrones y la concentración del elemento. La información cualitativa se obtiene a partir de la posición energética de un pico de fotoelectrones con respecto a la posición energética del mismo nivel en un compuesto de referencia (desplazamiento químico).

El modelo básico que explica los desplazamientos químicos en un espectro de XPS se basa en la influencia de las modificaciones en los electrones de valencia (capa externa del átomo) sobre la fuerza de atracción nuclear. Este fenómeno se debe a que los electrones de la capa de valencia ejercen una fuerza de repulsión sobre los electrones de la capa interna, generando un efecto de

apantallamiento que disminuye la fuerza de atracción nuclear. Al incorporar electrones de valencia y cambiar el estado de oxidación, se intensifica el efecto de apantallamiento, lo que a su vez reduce la energía de enlace. En contraste, al remover electrones de valencia, se aumenta la carga positiva efectiva del núcleo, lo que resulta en un incremento en la energía de enlace. Es importante destacar que los efectos de detección pueden variar incluso para los mismos iones en diferentes compuestos, ya que su entorno químico cambia. Además, los enlaces covalentes también pueden generar efectos similares, donde la electronegatividad de los átomos circundantes desempeña un papel considerable.

Para los análisis cualitativos de este trabajo de tesis, se hizo uso de un libro de referencias que contiene espectros estándar para la identificación e interpretación de los datos [138]. Los espectros presentados están acompañados por tablas que registran datos de la literatura y que han sido previamente evaluados con respecto a la calibración instrumental. Por lo tanto, son directamente comparables.

Por otro lado, las intensidades relativas de los picos fotoelectrónicos, están directamente relacionadas con la cantidad relativa del átomo correspondiente en la muestra. Esta relación directa permite una cuantificación sencilla de diferentes tipos de átomos tras la eliminación del fondo [138]. En el caso más simple de un sólido homogéneo, la concentración de cualquier átomo X en una muestra, puede hallarse utilizando la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_n(I_n/S_n)} \quad (3.12)$$

donde C_x es la concentración del átomo X en la muestra, I_x es la intensidad de la línea espectral atribuida al átomo X y S_x es el factor de sensibilidad del espectrómetro al átomo X, cuyos valores están tabulados [138]. Las notaciones I_n, S_n representan a todos los átomos encontrados en un espectro amplio de XPS pertenecientes a la muestra.

Las medidas de XPS fueron realizadas en un espectrómetro marca PHI modelo 548, el cual está equipado con una precámara que permite la realización de tratamientos térmicos *in situ* con conexión para el paso de diferentes gases. Se utilizó como radiación incidente un ánodo de magnesio (Mg K_α) con una energía de 1253,6 eV. Las condiciones de operación fueron las siguientes: 250 W de potencia, corriente de 20 mA, una energía de paso constante de 100 eV para los espectros amplios y de 50 eV para los espectros de resolución. La presión se mantuvo menor a 5×10^{-10} Torr en la cámara de análisis y alrededor de 1×10^{-7} Torr en las precámaras.

Para los tratamientos y medidas *in situ*, el análisis se realizó en dos etapas: en un primer paso la muestra fue introducida a la precámara en condiciones ambientales y sometida al contacto con gases en rampas de temperatura controlada. Usando aire cromatográfico para las oxidaciones e hidrógeno de alta pureza para las reducciones. Una vez enfriada la muestra hasta temperatura ambiente, la cámara fue evacuada hasta 1×10^{-7} Torr para luego transferir la muestra a la cámara de análisis.

Para contrarrestar los posibles efectos de carga eléctrica en las muestras, que podrían alterar los valores de energía de enlace obtenidos, se adoptaron referencias específicas para el análisis. En el caso de las perovskitas, se eligió la energía de enlace del C 1s, fijándola en 284,8 eV. Para las fluoritas de CeO₂, se estableció la energía de enlace del Ce 3d en 916,7 eV para todos los espectros.

El ajuste de los espectros fue realizado con el programa CasaXPS, usando substracción de fondo tipo Shirley y una suma asimétrica de funciones Gaussiana- Lorentziana para el fiteo de los picos. Las energías de enlace obtenidas, fueron determinadas con una precisión del $\pm 0,5$ eV. Los valores de las concentraciones atómicas fueron obtenidos a partir del área de los picos después de la substracción de fondo y corregidos por los correspondientes factores de sensibilidad atómica con un error relativo aproximado del 20 %.

3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica de caracterización que permite explorar la morfología y composición de materiales a escalas micrométricas y nanométricas. Su funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de la muestra con un haz concentrado de electrones, emitidos desde un cañón de electrones típicamente equipado con un filamento de tungsteno. Al interactuar con la muestra, este haz genera diversas señales [141], que incluyen principalmente electrones secundarios y retrodispersados, los cuales son detectados y procesados para formar una imagen de alta resolución.

Los electrones secundarios, de baja energía, son emitidos desde la superficie de la muestra cuando es excitada por el haz incidente. Estos proporcionan información detallada sobre las características físicas de la superficie, revelando la morfología del material, incluyendo formas,

tamaños y distribución de partículas. Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que penetran en la muestra y luego son retrodifundidos debido a colisiones elásticas con los átomos. Estos permiten obtener imágenes por contraste de número atómico, donde los elementos más pesados aparecen más brillantes, facilitando la distinción de diferentes fases presentes en el material. Adicionalmente, la técnica detecta rayos X característicos emitidos cuando los electrones de la muestra son excitados por el haz incidente y luego regresan a su estado fundamental. El análisis de estos rayos X, conocido como Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), proporciona información sobre la composición elemental de la muestra [141].

Los resultados de SEM de las muestras sintetizadas en este trabajo de tesis, fueron obtenidos mediante la utilización de un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) Carl Zeiss Gemini 360 con una resolución de 0,7 nm. Este equipo cuenta con:

- Dos detectores de electrones secundarios.
- Dos detectores de electrones retrodispersados.
- Accesorio para operar con presión variable (10-60 Pa) para muestras aislantes.
- Sistema de microanálisis por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) AZtecLive con detector tipo SDD de 100 mm² de área con un rango de detección desde Be (Berilio) hasta Californio (Cf).
- Sistema de detección de electrones retrodispersados y difractados (EBSD).

Las muestras fueron colocadas sobre una cinta conductora adhesiva de carbono, a fin de evitar problemas de carga al momento de obtener las imágenes y fueron recubiertas con una capa delgada de cromo para darle propiedades conductoras. Se analizó tanto la morfología como la distribución de fases y la composición química en varios puntos de los materiales anódicos estudiados.

El análisis del tamaño de partículas por SEM se realizó utilizando el software *ImageJ* a partir de las imágenes obtenidas. Inicialmente, se llevó a cabo una calibración del software empleando la barra de escala presente en cada imagen para establecer la relación correcta entre píxeles y distancia real. Posteriormente, se determinaron las áreas de entre 20 y 100 partículas por imagen, dependiendo de la densidad de partículas presentes. A partir de estas áreas, se calculó el diámetro equivalente de cada partícula utilizando la ecuación $D = 2\sqrt{(A/\pi)}$, donde A es el área medida y D el diámetro calculado. Finalmente, se obtuvo el tamaño promedio de partícula

para cada muestra, el cual se reporta como el resultado representativo de la distribución de tamaños observada.

3.4 Determinación de área superficial (BET)

La caracterización de la superficie en materiales anódicos para SOFC es relevante, ya que es donde ocurren las reacciones electrocatalíticas de interés. La técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) permite determinar el área superficial específica, proporcionando información sobre la extensión del sólido en contacto con una fase adsorbida, que puede ser gaseosa o líquida. Una mayor área superficial generalmente implica más sitios disponibles para las reacciones químicas, lo que puede influir en el rendimiento electrocatalítico.

Brunauer, Emmet y Teller estudiaron las isotermas de adsorción de varios gases. La isoterma a la que dieron origen es comúnmente denominada isoterma BET [142, 143]. Este modelo permite estimar el volumen de gas que es adsorbido cuando se cubre la superficie de un sólido con una monocapa de gas. De esta manera, conociendo la sección transversal de la molécula de dicho gas, es posible estimar la superficie del sólido. La isoterma propuesta es la siguiente:

$$\frac{p}{v(p^o-p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1)}{v_m C} \frac{p}{p^o} \quad (3.13)$$

donde p es presión parcial del gas, p^o es la presión de vapor del gas (1 atm), v es el volumen de gas adsorbido, v_m es el volumen de gas adsorbido correspondiente a una capa monomolecular completa y C es una constante que contempla la relación de constantes de equilibrio de adsorción-desorción de la primera capa con las subsiguientes.

Es evidente que, si se cuenta con valores de presión y volumen adsorbido para un intervalo de presiones diferentes y se grafica $p/(v(p^o - p))$ en función de p/p^o , se obtiene un conjunto de puntos que pueden ajustarse con una recta con la siguiente pendiente y ordenada al origen:

$$m = \frac{(C-1)}{v_m C} \quad (3.14)$$

$$b = \frac{1}{v_m C} \quad (3.15)$$

De éste sistema se puede obtener el valor de v_m y de C , y con ellos, el valor de la superficie específica del sólido de acuerdo con la siguiente expresión:

$$S = \frac{v_m N_A}{V} \alpha \quad (3.16)$$

donde N_A es el número de Avogadro, V es el volumen por mol de gas medido en CNPT, $2,24 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, y α es el área cubierta por una molécula de gas adsorbida.

El método más utilizado para la obtención de superficies específicas a partir de mediciones de adsorción física es el que utiliza como gas al nitrógeno en su punto de ebullición normal ($-195,8 \text{ }^\circ\text{C}$). El procedimiento consiste en medir el volumen adsorbido de nitrógeno sobre la superficie del material a diferentes presiones parciales del gas a la temperatura de ebullición del N_2 para, de esta manera, obtener la isoterma característica de adsorción o de desorción según corresponda.

El desarrollo de la experiencia se llevó a cabo en un equipo Autosorb IQ (Quantachrome Instruments), con nitrógeno en su punto de ebullición normal. Las muestras fueron previamente desgasadas en vacío (2×10^{-3} Torr) a una temperatura de 150°C durante 12 h. La masa del material se midió antes y después de realizar el desgasado para obtener con mayor precisión su valor. Para el cálculo de la superficie específica se utilizó el valor del área transversal de nitrógeno correspondiente al empaquetamiento hexagonal y monocapa a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$: $\alpha = 1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molécula}$ (valor establecido por la IUPAC) [144].

3.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva utilizada en el análisis de materiales. Se basa en la dispersión inelástica de la luz, permitiendo estudiar las vibraciones moleculares y los modos de excitación de los átomos en la muestra. En el estudio de materiales de ánodo, esta técnica proporciona información sobre las fases presentes, la simetría local, la pureza del material y la presencia de distorsiones y defectos. Estos datos complementan el estudio de las propiedades y el rendimiento de los materiales anódicos desarrollados en este trabajo.

El fundamento de la técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra y examinar la luz dispersada por esta [145]. Como se ilustra en la Figura 3.4, la mayor parte de la luz dispersada mantiene la misma frecuencia que la luz incidente, mientras que una pequeña fracción experimenta un cambio frecuencial debido a la interacción de la luz con la materia. La luz que conserva la frecuencia ν_0 se denomina dispersión Rayleigh y no proporciona información sobre la composición de la muestra. En contraste, la luz dispersada con frecuencias distintas a la radiación incidente es la que aporta información sobre la composición molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman.

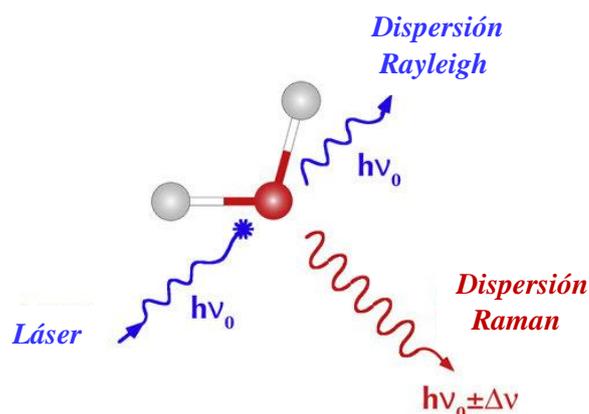


Figura 3.4.- Proceso de dispersión de luz por una molécula.

En el estudio de sólidos inorgánicos, como los analizados en este trabajo, la espectroscopía Raman permite determinar el espectro vibracional del material excitado. El análisis de las señales obtenidas facilita la identificación de los modos de vibración característicos de la red cristalina y sus defectos, entre ellos, las vacancias de oxígeno [146].

En este trabajo de tesis, los espectros Raman de las fluoritas $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ se adquirieron utilizando un espectrómetro LabRAM HR Evolution (Horiba). Como fuente de excitación se empleó un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm. Para minimizar el calentamiento y la alteración de las muestras, se realizaron múltiples mediciones ajustando la fluencia del láser. La resolución espectral alcanzada fue de $1,0 \text{ cm}^{-1}$.

3.6 Espectroscopía infrarroja de moléculas sonda (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica utilizada en la caracterización de superficies, especialmente en el estudio de la adsorción de gases sobre materiales catalíticos y en interfaces sólido-gas. Esta técnica permite observar los mecanismos de interacción y los procesos químicos que ocurren en la superficie de los compuestos. En nuestro estudio, se empleó para investigar los materiales fluorita de solución sólida $Ce_{1-x}Pd_xO_2$.

A través de la adsorción de CO y el análisis con FTIR, es posible no solo identificar las especies superficiales formadas durante la adsorción y reacción del CO, sino también obtener información detallada acerca de los sitios activos y las dinámicas de los procesos catalíticos que suceden en la superficie de las muestras sintetizadas.

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la absorción de radiación infrarroja por parte de las moléculas, lo que provoca cambios en su estado vibracional (Figura 3.5). Cada tipo de enlace químico y grupo funcional en una molécula, tiene frecuencias características de vibración que pueden ser excitadas por la radiación infrarroja. Al medir la intensidad de la luz infrarroja antes y después de pasar a través de una muestra, es posible determinar qué frecuencias fueron absorbidas y, por ende, inferir la presencia de ciertos grupos funcionales o enlaces químicos en la muestra [147].

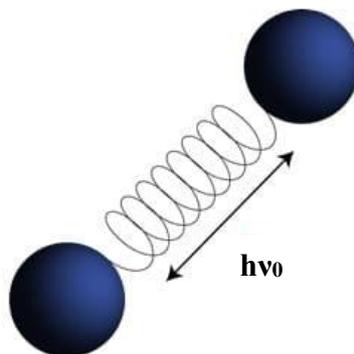


Figura 3.5.- Modelo utilizado para aproximar las vibraciones moleculares en FTIR.

Específicamente, la espectroscopía infrarroja de sondas moleculares se enfoca en la adsorción de moléculas en la superficie de sólidos, explorando los cambios en los espectros de absorción IR resultantes de la interacción adsorbato-adsorbente. Estos cambios pueden incluir: (i) variaciones en el número de modos vibracionales activos por cambios de simetría y (ii) alteraciones en la frecuencia, intensidad o anchura de las bandas de absorción IR características. La interacción con la sonda puede también afectar las vibraciones de la red del sólido y de los grupos hidroxilo superficiales (si están presentes), proporcionando información sobre la superficie del material.

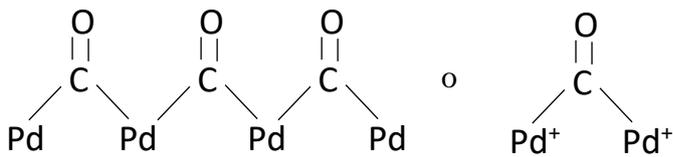
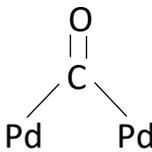
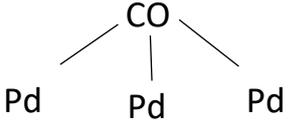
Las moléculas de sondas espectroscópicas más empleadas, como, CO, CO₂, N₂, H₂ y C₅H₅N, poseen estructuras simples y generan bandas infrarrojas claramente distinguibles de las del sólido bajo estudio. Se selecciona el monóxido de carbono por sus propiedades únicas que lo hacen idóneo para la caracterización de superficies catalíticas, incluyendo su pequeño tamaño, momento dipolar que varía con la vibración, y la sensibilidad de su modo de tensión C–O a la adsorción [148, 149].

La interacción CO-superficie se analiza a través del modelo de Blyholder [150], que describe la formación del enlace CO-metal mediante un mecanismo donador-aceptor. Este modelo resalta la importancia de la retrodonación en la modificación de la fuerza del enlace C-O. En este

sentido, la espectroscopía IR revela que el CO adsorbido sobre paladio puede exhibir múltiples bandas, reflejando distintas fuerzas de enlace Pd-CO y sugiriendo heterogeneidad en la superficie metálica [151].

Los estudios IR han identificado dos bandas características para el CO adsorbido sobre paladio, una de alta frecuencia ($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$) asociada a la adsorción lineal, es decir, vinculada a un único átomo de paladio superficial, y otra más ancha a baja frecuencia (entre 2000 y 1800 cm^{-1}) atribuida a CO múltiplemente coordinado, esto es, asociada a más de un átomo de paladio [152-154]. Estas observaciones proporcionan una perspectiva hacia la comprensión de la interacción metal-gas y la estructura de la superficie catalítica. En este contexto, en la Tabla 3.2 se ha compilado un resumen de las bandas IR asociadas a distintas especies de CO adsorbido sobre catalizadores de paladio, proporcionando un marco para entender la interacción entre el CO y las pequeñas partículas metálicas, donde se espera que la especie de CO lineal predomine en catalizadores de alta dispersión.

Tabla 3.2.- Bandas de adsorción FTIR de CO sobre Pd [155]

Banda (cm^{-1})	Asignación
2160-2145	Pd^{+2} - CO
2135-2110	Pd^{+} - CO
2100-2050	Pd° - CO
1995-1975	
1960-1925	
1890-1870	

Las mediciones en este estudio se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro FTIR Nicolet 6700, el cual obtiene espectros con una resolución de 4 cm^{-1} . Este equipo está conectado

externamente a una cámara de acero inoxidable equipada con ventanas de CaF_2 , lo que permite la realización de pretratamientos *in situ*. La cámara está integrada a un sistema de alto vacío, compuesto por una bomba turbo-molecular en serie con una bomba mecánica, lo que asegura una presión final de 10^{-6} Torr.

Para las moléculas de prueba, en este caso CO, se emplearon gases de calidad certificada (Matheson, 99,99% de pureza), introducidos en la cámara mediante una válvula de pérdida controlada. La presión del sistema fue monitoreada con un manómetro electrónico MKS Baratron, con un rango de operación de 0 a 10 Torr.

Se introdujeron aproximadamente 60 mg de muestra en la cámara del instrumento y se sometieron a desgasificación en vacío (1×10^{-4} Torr) a una temperatura de 150°C durante 4 h. Posteriormente, las muestras fueron tratadas en flujo de H_2 a 300°C durante 30 min y enfriadas en vacío hasta temperatura ambiente. Antes de la exposición al CO, se registró un espectro de la superficie reducida para su uso como referencia. Las muestras fueron expuestas al CO a temperatura ambiente y a una presión de 1 a 5 Torr para garantizar una cobertura completa de la superficie de paladio. Los espectros se adquirieron después de 2 min de exposición. Finalmente, las muestras fueron evacuadas y se obtuvieron nuevos espectros después de 2 min de vacío. Las bandas correspondientes al CO adsorbido se derivaron de la relación entre el espectro de la muestra y el espectro de referencia.

3.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) se emplea para profundizar en el entendimiento de las interacciones catalíticas y la reducibilidad de los materiales sintetizados. Esta metodología permite investigar las propiedades redox de los electrocatalizadores, caracterizando los procesos de reducción que ocurren en los materiales de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ bajo condiciones controladas de temperatura. Los análisis TPR complementan el estudio de los mecanismos que subyacen a la actividad catalítica y la estabilidad térmica de estos materiales.

Esta metodología implica el calentamiento controlado de un óxido bajo una atmósfera reductora, siguiendo un perfil de temperatura específico. A lo largo de este proceso, el óxido experimenta una serie de reducciones, evidenciadas por el consumo de un agente reductor, típicamente hidrógeno (H_2) diluido en un gas inerte. Este consumo de H_2 , junto con la temperatura específica a la cual ocurre cada reducción, brinda información sobre la naturaleza

química del óxido. Este fenómeno es crítico, especialmente para catalizadores de oxidación que siguen un mecanismo Mars van Krevelen [156], donde el óxido transfiere oxígeno a la molécula objetivo, sufriendo una reducción antes de ser reoxidado por el oxígeno presente en el ambiente. Comprender el perfil de reducción de un material es esencial para correlacionar su reducibilidad con sus propiedades catalíticas.

La Figura 3.6 ilustra el mecanismo de Mars van Krevelen mediante un ejemplo del proceso de oxidación del CO en la superficie del CeO₂ [157]. El proceso comienza con la adsorción de CO e implica la contribución de un átomo de oxígeno del CeO₂ que resulta en la formación de CO₂ desorbido y la creación de una vacancia de oxígeno. Durante este proceso de transferencia, el CeO₂ experimenta una reducción temporal. Posteriormente, el mismo se reoxida mediante la adsorción y reacción del oxígeno molecular (O₂) del entorno. Esta reoxidación restaura la integridad de la superficie del CeO₂, preparándola para otro ciclo redox.

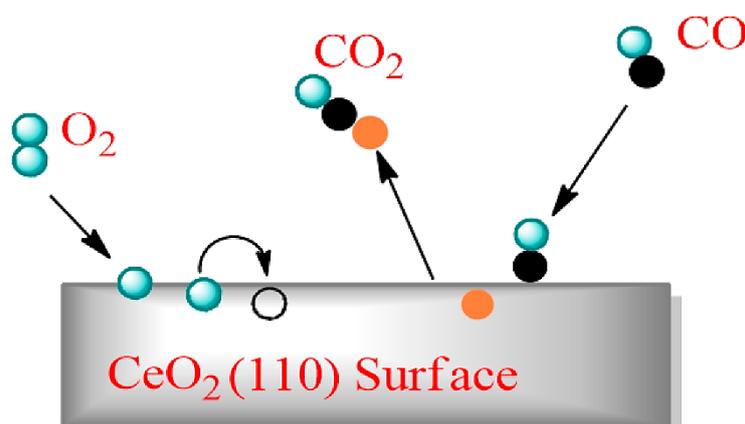


Figura 3.6.- Esquema ilustrativo de la oxidación de CO en la superficie de CeO₂ (110) a través del mecanismo de Mars van Krevelen [156].

En términos de aplicación práctica, la técnica TPR ha sido minuciosamente revisada por distintos investigadores [158-161], quienes han contribuido a definir las condiciones experimentales óptimas y la interpretación de los datos cinéticos. Los estudios iniciales sobre el óxido de cerio datan de la década de 1980 [162], con investigaciones subsiguientes sugiriendo que la reducción del CeO₂ podría ocurrir en dos fases distintas. La primera fase implica la reducción de la capa más externa de Ce⁺⁴ (reducción superficial), seguida por la reducción de las capas más internas a temperaturas más altas (reducción del bulk). Para modelar este comportamiento, generalmente se consideran varios mecanismos, que comprenden etapas secuenciales, como la disociación del H₂ quimisorbido con la formación de grupos OH⁻, la

formación de vacancias aniónicas con la desorción de agua por la recombinación de H^+ y OH^- y la difusión de las vacancias aniónicas superficiales hacia el interior del material [64].

La investigación sobre la reducibilidad del CeO_2 , ya sea en forma de óxidos mixtos o soportados sobre alúmina o sílice, así como su interacción con metales nobles o de transición, ha sido extensa [163-165]. Se reporta que el CeO_2 , cuando se reduce, muestra típicamente dos picos en el diagrama TPR alrededor de $500^\circ C$ y $830^\circ C$, indicando la transición de CeO_2 a Ce_2O_3 . Estos picos reflejan la reducción de cerio desde la superficie hasta el núcleo del material, manteniendo su estructura de fluorita incluso después de la pérdida significativa de oxígeno, gracias a su capacidad para reoxidarse fácilmente [64].

La modificación del CeO_2 mediante la adición de Pd altera significativamente su comportamiento redox, facilitando la movilidad del oxígeno y permitiendo la reducción a temperaturas más bajas [166]. Estas modificaciones estructurales potencian la capacidad del CeO_2 para actuar como un depósito de oxígeno, liberándolo bajo condiciones reductoras y capturándolo en presencia de oxígeno, una propiedad conocida como Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (OSC).

El equipo experimental usado en este estudio consta de un reactor de cuarzo, situado dentro de un horno vertical, que se conecta a un controlador de temperatura programable (μ Data-Trak, modelo 73211). Además, está equipado con un serpentín de enfriamiento para regular la temperatura. La reducción se llevó a cabo utilizando una mezcla gaseosa reductora, consistente en 5% H_2/Ar , cuya tasa de flujo se reguló mediante un controlador electrónico de flujo másico (Matheson, modelo 8240). Este montaje también admite tratamientos *in situ* utilizando aire y/o argón como gases de tratamiento. Se utilizó gases de alta pureza (99,99%, suministrados por AGA o Matheson) para todos los experimentos, y se eliminó la humedad de estos gases pasándolos a través de lechos de tamices moleculares 13X.

Para los ensayos se utilizó una masa aproximada de 100 mg de la muestra. Esta se introdujo en el horno, donde se le aplicó un calentamiento gradual desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los $300^\circ C$, a una tasa de $10^\circ C/min$, bajo flujo de aire cromatográfico. Este procedimiento asegura que la muestra se oxide completamente sin sufrir modificaciones. Posteriormente, se sometió a las muestras a un proceso de desgasificación, aumentando la temperatura hasta los $470^\circ C$ bajo flujo de Ar. Al llegar a esta temperatura final, se mantuvo constante durante 30 min, seguido de un enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Este enfriamiento se realizó circulando aire a través de un serpentín de Cu en atmósfera de Ar. Inmediatamente después, se procedió a enfriar las muestras hasta aproximadamente -40°C , utilizando un flujo constante de Ar y rociando el horno con nitrógeno líquido. Este paso previene la reducción prematura de la muestra antes de llevar a cabo el estudio de TPR, permitiendo así obtener una línea base más clara y mejorar la relación señal/ruido.

El ensayo de TPR se inició a través del paso de la mezcla H_2/Ar con un flujo de $20\text{ cm}^3/\text{min}$ elevando la temperatura hasta 650°C con una tasa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El agua generada durante las experiencias de TPR fue eliminada haciendo circular el gas efluente del reactor a través de un lecho de tamiz molecular 13X. El consumo del gas reductor se determinó monitoreando los cambios en la conductividad térmica de la mezcla de gases, utilizando para ello un detector de conductividad térmica (TCD, de la marca Gow-Mac, modelo 10-952).

En una primera fase, se realiza un análisis cualitativo del perfil de reducción para determinar los intervalos de temperatura en los que tiene lugar la reducción de la muestra. Este análisis proporciona una comprensión inicial de los procesos de reducción que ocurren durante el ensayo. Sin embargo, la variación en la conductividad térmica de la mezcla gaseosa efluente conlleva a una modificación en la señal de salida del detector. Esta modificación está directamente relacionada con la cantidad de moles de H_2 consumidos por la muestra. Por lo tanto, utilizando una sustancia patrón cuyo consumo de hidrógeno sea conocido, es posible establecer una relación entre el área bajo la curva del perfil de reducción y el volumen de hidrógeno consumido.

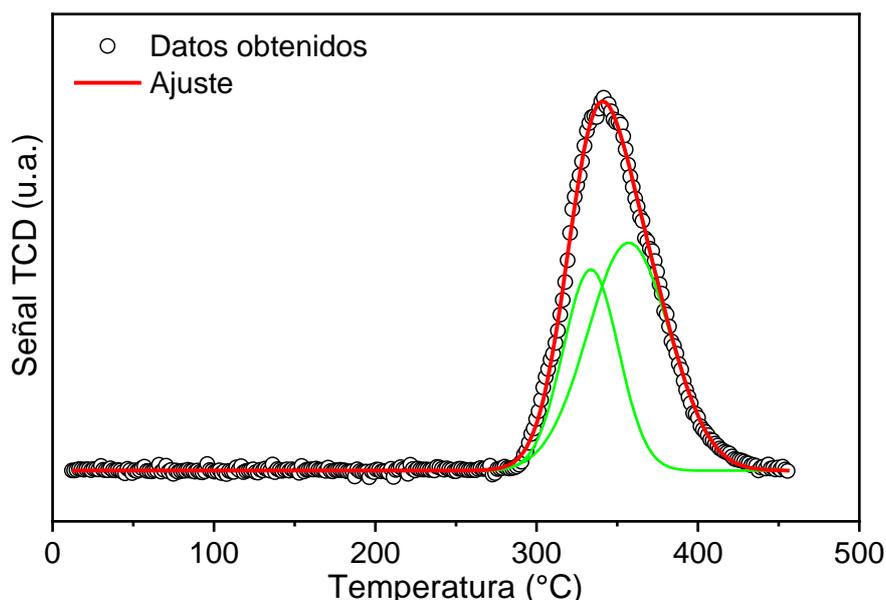


Figura 3.7.- Perfil TPR para la muestra patrón.

En este estudio, el equipo se calibró utilizando un patrón de óxido de cobre. La Figura 3.7 muestra el perfil TPR de dicho compuesto (CuO) con un consumo predominante de H₂ entre 280-450°C. De forma cuantitativa, se observó que el CuO analizado consumió 2,01x10⁻⁴ moles de H₂ equivalente a un área total de 9118,2. A partir de estos datos, es posible establecer una relación de áreas y consumo de H₂ de las muestras estudiadas.

3.8 Conductividad eléctrica

El papel que desempeñan los ánodos en el rendimiento de una SOFC, tiene que ver tanto por su conducción eléctrica como por su función en las reacciones de electro-oxidación del combustible. Por lo tanto, la caracterización precisa de las propiedades eléctricas de estos materiales anódicos es esencial. La técnica de medición de cuatro puntas es un método eficaz para obtener información sobre la conductividad eléctrica de estos materiales. Esta técnica permite medir la resistividad eléctrica minimizando los errores asociados con las resistencias de contacto y la geometría de la muestra, lo que proporciona una comprensión más precisa de las propiedades intrínsecas del material. Esta sección describe la metodología empleada en la técnica de cuatro puntas y su aplicación en la evaluación de los ánodos basados en SrTiO₃.

Originalmente desarrollado por Lord Kelvin [167] y perfeccionado en el siglo XX por Frank Wenner [168], el método de cuatro puntas, o método de Kelvin, mide la resistividad (ρ) de un material definida como:

$$\rho = \frac{R_{\Omega}A}{l} = \frac{1}{\sigma} \quad (3.17)$$

donde R_{Ω} representa la resistencia óhmica determinada por la ley de Ohm, A es la sección transversal de la muestra, l la distancia entre los puntos de medición de voltaje y σ la conductividad eléctrica del material.

El procedimiento experimental comienza con la preparación de las muestras. Se prepararon barras rectangulares mediante prensado hidráulico del polvo sintetizado, seguido de sinterización en aire a 1400°C durante 12 h. Esto resultó en pastillas con grados de densificación entre el 60% y el 85% de la densidad teórica. La densidad es un factor que influye en las propiedades eléctricas de los materiales; una mayor densificación generalmente se asocia con una menor porosidad, lo que mejora la continuidad de la red cristalina y facilita el transporte de carga. La densidad teórica, calculada a partir de la fórmula unitaria, se obtiene dividiendo la

masa de la celda unitaria (número de átomos por celda multiplicado por la masa atómica) entre el volumen de la celda unitaria y el número de Avogadro.

Los 4 contactos eléctricos necesarios, fueron pintados con una solución de platino, de la forma más simétrica posible, asignando los dos internos para las medidas de voltaje y los dos externos para el paso de corriente. Estas pastillas se colocan en un soporte de alúmina, sobre el cual se presiona la muestra con hilos de Pt en capilares de Al_2O_3 cargados con un resorte, y se introducen en un tubo de cuarzo. Este tubo, capaz de conducir gases, se aloja dentro de un horno tubular, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.8.

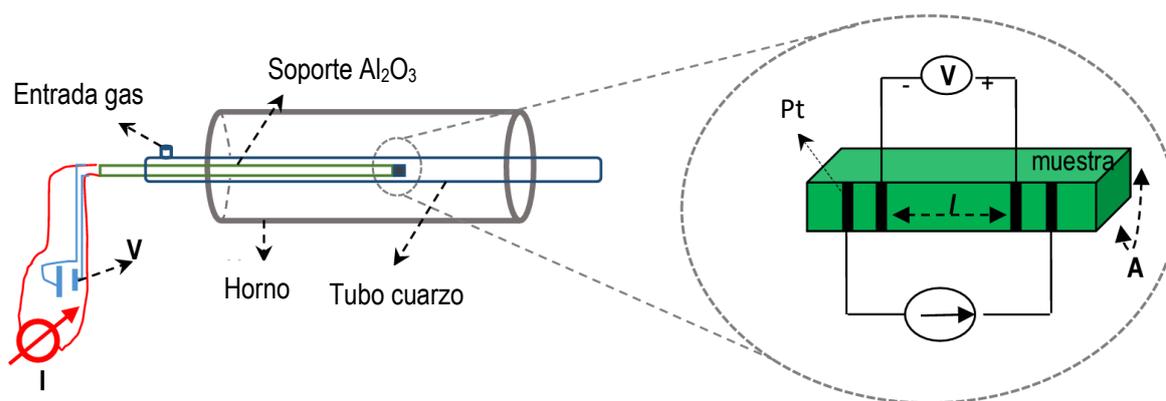


Figura 3.8.- Esquema del dispositivo para medir resistividad por el método de 4 puntas.

Antes del experimento, es esencial que la muestra esté completamente reducida, proceso que se realiza en H_2 diluido (5% H_2/Ar) hasta alcanzar los 900°C . Dada la relación directa entre la cinética de reducción y la naturaleza del material, se realizan mediciones periódicas de resistencia óhmica aplicando una corriente continua constante del orden de $10 \mu\text{A}$ entre los electrodos externos, y midiendo el potencial eléctrico entre los dos electrodos internos a través de un multímetro-escáner Agilent 39470A. Este proceso se repite hasta alcanzar valores estables de resistencia, garantizando el equilibrio inicial del sistema. Posteriormente, se inicia el programa de estudio de conductividad, sometiendo la muestra a un enfriamiento y calentamiento lento ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo flujo de 5% H_2/Ar , para graficar la conductividad (inversa de la resistividad) en función de la temperatura y analizar las propiedades eléctricas del material.

3.9 Dilatometría

La dilatometría es una técnica que permite medir la variación de volumen de una muestra bajo un programa de calentamiento controlado y en una atmósfera específica. La importancia de esta

técnica radica en su capacidad para cuantificar las dilataciones o contracciones que experimenta el material con el aumento de la temperatura, a través de los cambios observados en las pendientes de las curvas de dilatación. A medida que la temperatura se eleva, los materiales tienden a dilatarse, incrementando su volumen, lo cual es un aspecto crítico para la selección de materiales en SOFCs, donde todos los componentes deben exhibir coeficientes de expansión térmica compatibles para evitar roturas o daños debido a expansiones desiguales [169].

Este fenómeno de dilatación se debe principalmente a que, al incrementar la temperatura, se aumenta la amplitud de vibración de los átomos dentro del material, lo que resulta en una mayor separación media entre ellos y, por ende, en una dilatación macroscópica [170]. Es importante entender que, en ausencia de cambios de fase, los sólidos expanden su volumen al aumentar la temperatura y lo contraen al disminuir, debido a las variaciones en la energía y, por consiguiente, al movimiento de los átomos que componen el sólido.

La dilatometría proporciona datos precisos sobre estas variaciones mediante un sensor de longitud [170], permitiendo trazar gráficas que reflejan los cambios de longitud del material en función del incremento de temperatura. A partir de estas gráficas, es posible obtener el coeficiente de expansión térmica (α) del material, utilizando la siguiente ecuación:

$$\alpha = (L_f - L_0)/L_0(T_f - T_0) \quad (3.18)$$

donde $(L_f - L_0)$ representa el cambio de longitud de la muestra con un cambio de temperatura $(T_f - T_0)$, y L_0 la longitud de la muestra a la temperatura T_0 . El coeficiente α se obtiene determinando la pendiente de la recta en una gráfica de $\Delta L/L_0$ vs Temperatura.

Las mediciones de dilatometría en este estudio, se llevaron a cabo en muestras densificadas con el fin de minimizar el efecto de contracción que podría observarse en muestras no densificadas al aumentar la temperatura, lo que podría ocultar la dilatación-contracción intrínseca del material. Los polvos de partida fueron prensados uniaxialmente para formar cilindros de aproximadamente 4 mm de diámetro y 6 mm de longitud, utilizando una presión de 30 MPa. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a procesos de calcinación y densificación a temperaturas entre 1300°C y 1400°C durante un período de 6 h en atmósfera de aire.

El equipo empleado fue un dilatómetro LINSEIS L75PT de diseño vertical. Las mediciones se realizaron desde temperatura ambiente hasta 1000°C, en atmósferas de aire, Ar y 5% H₂/Ar.

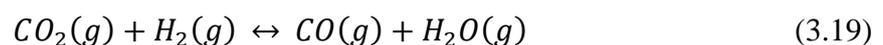
Los datos obtenidos incluyen tanto la expansión de la muestra como la del portamuestra. Con el fin de considerar únicamente la expansión de la muestra, se utilizó una muestra patrón de alúmina (Al_2O_3) con dimensiones similares y bajo las mismas condiciones experimentales, cuyo coeficiente de expansión térmica es conocido. Esto permitió determinar la contribución instrumental a la curva de expansión térmica obtenida, la cual fue luego corregida en los datos experimentales.

3.10 Ensayos catalíticos

Para evaluar el rendimiento y la aplicabilidad de los materiales sintetizados en este trabajo de tesis, se llevaron a cabo dos tipos de ensayos catalíticos: la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) y el reformado húmedo de metano (SRM). La reacción RWGS se empleó como estudio preliminar para analizar la interacción de los materiales fluorita de solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ con gases reactivos y evaluar su comportamiento catalítico. Esta reacción permite obtener información sobre la capacidad de los materiales para interactuar con gases como CO_2 y H_2 , lo cual es relevante para comprender su comportamiento en atmósferas similares a las presentes en celdas de óxido sólido (SOFC). Por otro lado, el reformado húmedo de metano se investigó como la reacción de mayor interés, dado que el objetivo final es emplear estos materiales en SOFC de alimentación directa de metano. Este proceso es clave para la conversión eficiente de metano en hidrógeno, apuntando al uso directo de gas natural en estos dispositivos electroquímicos.

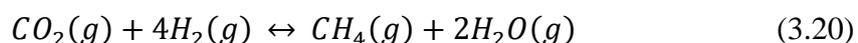
3.10.1 Reacción Inversa de Desplazamiento de Gas de Agua (RWGS)

La reacción RWGS consiste en la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono para producir monóxido de carbono y vapor de agua mediante la siguiente ecuación [171]:



Esta reacción es de particular interés en el contexto de los ánodos SOFC, ya que simula algunas de las condiciones y especies químicas presentes en estos dispositivos cuando operan con combustibles que contienen carbono. Un desafío en el rendimiento de esta reacción son las reacciones adyacentes que pueden ocurrir. Una de estas es la reacción de Sabatier, que consiste

en la metanación de CO₂ dando como resultado una disminución en el rendimiento de CO [172]:



La reacción RWGS es ligeramente endotérmica ($\Delta H^\circ_{298K} = 41,3 \text{ kJ/mol}$), mientras que la reacción de metanación es fuertemente exotérmica ($\Delta H^\circ_{298K} = -164,7 \text{ kJ/mol}$). Esto implica que a temperaturas de reacción bajas (<700°C), la metanación puede ser termodinámicamente más favorable. Por lo tanto, el desafío al probar estos materiales en esta reacción radica en lograr una alta selectividad hacia el CO y, por ende, una baja selectividad hacia el metano a bajas temperaturas de trabajo.

Para determinar la composición de equilibrio de reactivos y productos, se usó el método de minimización de Gibbs [173] a una presión de 1,3 bar. El análisis se realizó a 600°C para determinar la conversión de equilibrio esperada de CO₂ y la selectividad a CO, CH₄ y C. Se eligió esta temperatura basándose en estudios previos del grupo que indican un buen compromiso entre la conversión de CO₂ y la selectividad hacia CO, minimizando la formación de metano y carbono. La composición de la alimentación adoptada fue 33% de CO₂, 37% de H₂ y 30% de Ar. Los resultados se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3.- Resultados de la conversión de equilibrio de CO₂ y de la selectividad del producto a las siguientes condiciones: T=600°C, P = 1,3 bar; CO₂= 33 %; H₂= 37 %; Ar= 30 %.

X _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	S _{CH4} (%)	S _C (%)
37,1	85,3	13,9	0,0

De acuerdo con lo obtenido y también esperado, el producto principal es el CO, la selectividad al CH₄ es baja y no se espera la formación de carbono. En consecuencia, se ensayaron los distintos materiales para la hidrogenación de CO₂ a 600°C. La cantidad de catalizador y el caudal se eligieron para obtener valores de conversión elevados, pero alejados del equilibrio, permitiendo así evaluar el rendimiento catalítico intrínseco de los materiales.

Las muestras se ensayaron en un reactor tubular horizontal (ver Figura 3.9) con una mezcla $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ (33/37/30) utilizando un caudal total de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ y una presión absoluta de 1,3 bar. Se colocaron cargas de cada muestra de 0,050 g en la sección central de un tubo de cuarzo de un metro de longitud (4 mm de diámetro interior) colocado en un horno eléctrico. Se minimizó el volumen muerto en el reactor tubular utilizando varillas de cuarzo para evitar la reacción homogénea. El tiempo en corriente para todos los experimentos fue de 5 h. Los reactivos y productos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) en línea utilizando un detector TCD y una columna PorapakTM T (18 pies x 1/8 pulg.) mantenida a 40°C . Se utilizó un lecho de gel de sílice para eliminar el H_2O antes del análisis GC.

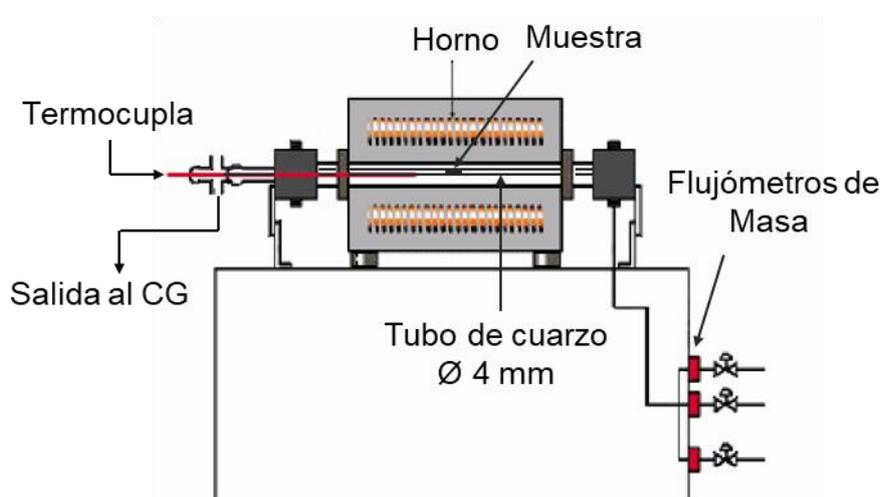
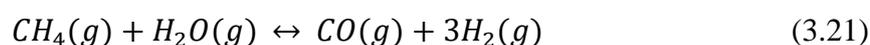


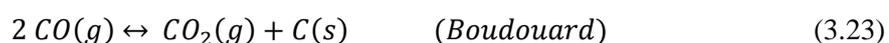
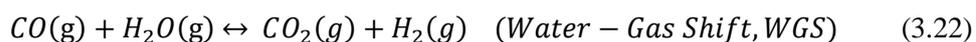
Figura 3.9.- Esquema del reactor utilizado en los ensayos catalíticos (ubicado en PLAPIQUI, Bahía Blanca).

3.10.2 Reacción de Reformado Húmedo de Metano (SRM)

La reacción SRM convierte el metano en hidrógeno y monóxido de carbono [174], gases que pueden ser utilizados directamente como combustibles en una SOFC. La reacción principal es:



Esta reacción endotérmica ($\Delta H^\circ_{298K} = 206 \text{ kJ/mol}$) es favorable a altas temperaturas, lo que la hace adecuada para su integración con las SOFC que operan en el rango de temperaturas intermedias ($500\text{-}700^\circ\text{C}$). Sin embargo, al igual que en la reacción RWGS, existen reacciones secundarias que pueden ocurrir simultáneamente y afectar el rendimiento del proceso. Algunas de las más relevantes son [174]:



El control de estas reacciones secundarias, especialmente la formación de carbono, es importante para el desarrollo de materiales anódicos eficientes y duraderos para SOFC. La deposición de carbono puede llevar a la desactivación del catalizador y al bloqueo de los sitios activos del ánodo, lo que afecta negativamente el rendimiento y la vida útil de la celda.

Para determinar la composición de equilibrio de reactivos y productos, así como la conversión de CH₄, se llevó a cabo un análisis termodinámico utilizando el método de minimización de Gibbs. El análisis se realizó a 700°C y 1,3 bar, condiciones que representan un punto de operación típico para SOFC de temperatura intermedia. La composición de la alimentación adoptada fue 25% de CH₄, 25% de H₂O y 50% de Ar, simulando una mezcla de gases representativa para esta reacción. Los resultados se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4.- Resultados de la conversión de equilibrio de CH₄ y de la selectividad del producto a las siguientes condiciones: T=700°C, P = 1,3 bar; CO₂= 25 %; H₂ = 25 %; Ar= 50 %.

X _{CH4} (%)	S _{H2} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _C (%)
82,1	75,6	21,8	2,2	0,0

Los resultados del análisis termodinámico muestran una alta selectividad hacia hidrógeno, mientras que las reacciones secundarias y la formación de carbono se ven desfavorecidas. Basándonos en estos datos, se establecieron los siguientes parámetros experimentales para evaluar el rendimiento de los materiales:

- Temperatura: 700°C
- Presión: 1,3 bar
- Relación molar de reactivos: CH₄/ H₂O/Ar = 25/25/50
- Caudal total: 100 cm³/min
- Masa del material catalítico: 70 mg

Se utilizó el mismo reactor tubular horizontal descrito en la Figura 3.9. El tiempo de reacción para todos los experimentos fue de 5 h. Previo a los experimentos, las muestras fueron sometidas a un proceso de reducción en H_2 a $300^\circ C$ por 30 min, seguido de una calcinación en atmósfera oxidante a la misma temperatura y por el mismo tiempo, con el fin de limpiar su superficie. Los reactivos y productos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC), utilizando un detector TCD y una columna PorapakTM T, similar al procedimiento descrito para la reacción RWGS. Para los cálculos de conversión y selectividades reportadas, se utilizaron las concentraciones molares iniciales de metano en el flujo de entrada y las concentraciones molares de los productos en el efluente del reactor.

Capítulo IV

***Formación de las fases y
microestructuras***

Este capítulo se centra en mostrar la obtención de las fases que conforman los materiales estudiados en esta tesis y en analizar su microestructura. Se presentan los resultados para diversas composiciones, confirmando la formación de la estructura cristalina esperada mediante difracción de rayos X (DRX). El análisis de la microestructura se realiza a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), revelando la morfología y distribución elemental en los compuestos sintetizados. Adicionalmente, se proporcionan datos sobre las propiedades superficiales obtenidos mediante la medición de área BET por fisorción de N₂. Este análisis integral proporciona una visión de las características fundamentales de los materiales, sentando las bases para los subsiguientes estudios que abordarán su comportamiento y potencial desempeño en celdas SOFC.

4.1 Fase perovskita L(X)ST

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción obtenidos para las diferentes composiciones de La_xSr_{1-x}TiO_{3±δ} (x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 y 0,7), calcinadas entre 600-800°C en aire, comparados con el patrón de referencia de SrTiO₃ (ICSD: 16686).

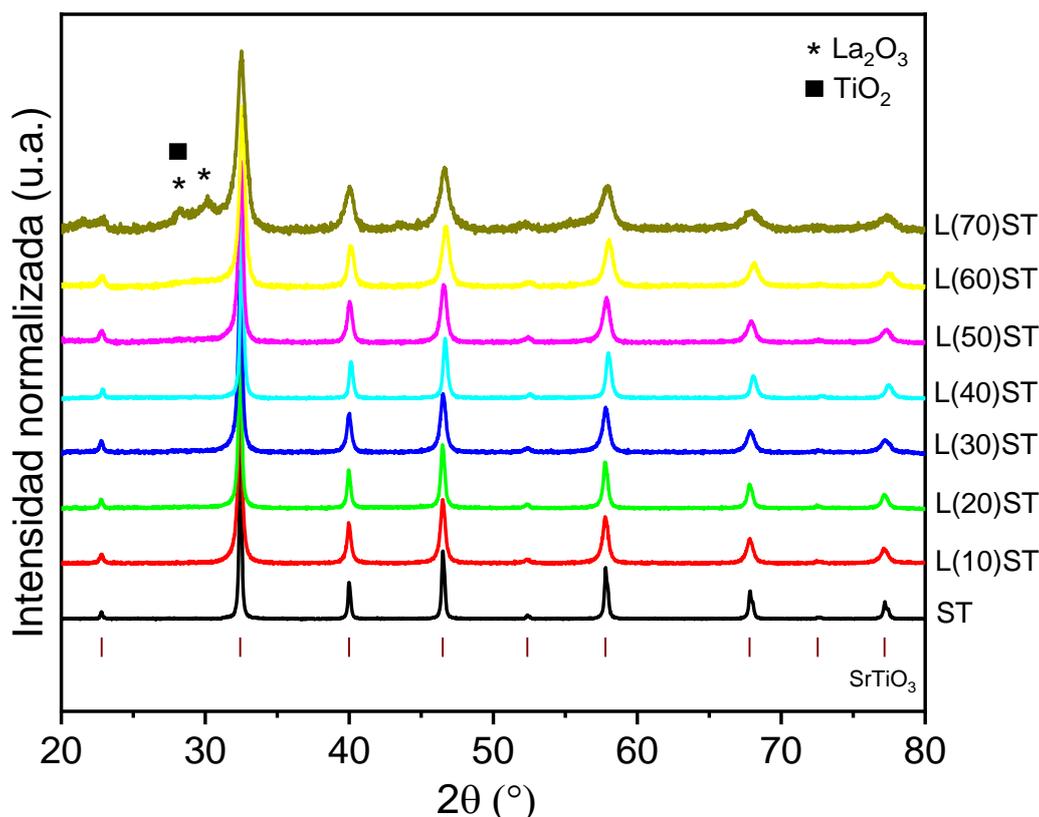


Figura 4.1.- Patrones de DRX para La_xSr_{1-x}TiO_{3±δ} con composiciones entre 0 ≤ x ≤ 0,7. Las marcas en la parte inferior corresponden a las reflexiones de SrTiO₃.

Como se puede observar en la Figura 4.1, los patrones de difracción revelan que la fase perovskita cúbica SrTiO_3 se mantiene como única fase hasta $x = 0,6$ (L(60)ST). En este rango de composiciones, todos los picos de difracción son simétricos y coinciden con el patrón de referencia, lo que confirma la incorporación exitosa del lantano en la red cristalina. Sin embargo, para $x = 0,7$ (L(70)ST), se observa la aparición de fases secundarias no solubilizadas de Ti y La [175, 176], señaladas con asteriscos y cuadro relleno en la figura. Esto indica que se ha alcanzado el límite de solubilidad del lantano en la estructura perovskita.

Es importante destacar que la obtención de esta fase, a distintas concentraciones de La, se logró a temperaturas entre 600°C y 800°C , significativamente más bajas que las reportadas previamente en la literatura (1000 - 1200°C) para materiales similares [177, 178]. Esta mejora puede atribuirse al método Pechini modificado empleado en este estudio.

En primer lugar, como se describió en detalle en el capítulo II, este método permite una homogeneidad de los precursores, a nivel molecular, que facilita la formación de la fase deseada a temperaturas más bajas que los métodos convencionales [95]. Además, la modificación introducida, que implica el uso de una atmósfera inerte de N_2 durante la disolución del precursor de titanio, previene la formación de fases secundarias no deseadas como $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [90, 100]. Esto resulta en una mezcla de precursores altamente pura y reactiva.

Por otro lado, el uso de cloruros como precursores, en lugar de nitratos comúnmente utilizados, contribuye a la formación de complejos metal-citrato más estables. Se ha reportado que el LaCl_3 presenta coeficientes de actividad más favorables en soluciones acuosas en comparación con el $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [179]. Específicamente, el estudio de Malatesta y col. [179] encontró que los valores de $\ln \gamma_{\pm}$ (donde γ es el coeficiente de actividad media) para LaCl_3 son menos negativos que para $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a concentraciones comparables. Este término, $\ln \gamma_{\pm}$, es una medida de cuán fuertemente interactúan los iones en solución; valores menos negativos indican interacciones más débiles entre los iones. En nuestro caso, esto significa que los iones de La^{3+} y Cl^- interactúan menos entre sí que los iones de La^{3+} y NO_3^- , lo que facilita la formación de complejos más estables con el citrato durante la síntesis Pechini.

La combinación de todos estos factores, resulta en una ruta de síntesis que requiere menor energía térmica para la formación de la fase perovskita SrTiO_3 , lo que explica las temperaturas de formación más bajas (600 - 800°C) observadas en este trabajo.

Para obtener información más detallada de la estructura, se realizó un refinamiento Rietveld de los patrones de DRX para todas las composiciones. A modo de ejemplo, la Figura 4.2 muestra el gráfico del refinamiento para la muestra L(30)ST. Este procedimiento se aplicó de manera similar para todas las composiciones sintetizadas.

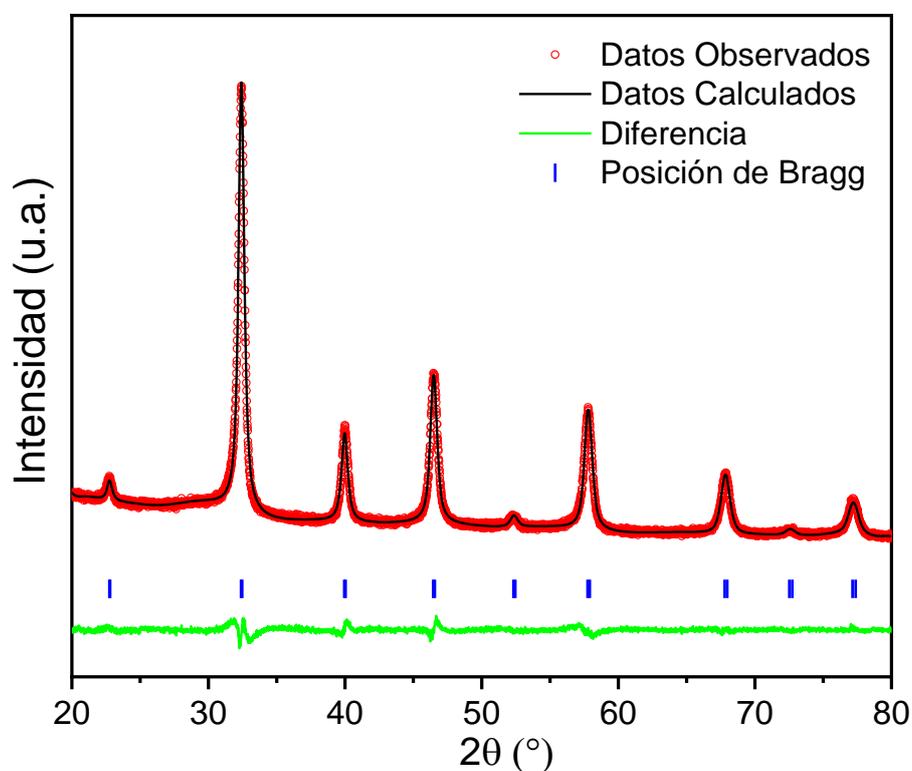


Figura 4.2.- Resultado del refinamiento para L(30)ST, mediante el método Rietveld.

Los resultados numéricos del refinamiento Rietveld para L(30)ST se resumen en la Tabla 4.1. El parámetro de red obtenido está en concordancia con lo reportado en la literatura [180], y los parámetros de ajuste (R_{WP} , R_{exp} , GoF, χ^2) indican que el refinamiento es confiable y de buena calidad. Para cada muestra, se obtuvieron parámetros de ajuste dentro del rango considerado aceptable en la literatura [135] para refinamientos de buena calidad.

Tabla 4.1.- Parámetros de ajuste del refinamiento realizado por el método Rietveld para L(30)ST

a (Å)	R_{WP}	R_{exp}	GoF	χ^2
3,908	10,5	6,6	1,6	2,5

Para complementar el análisis estructural, se empleó el método de Williamson-Hall (WH) para determinar tamaño de cristalita y el grado de microdeformación (ϵ) en todas las muestras. La Figura 4.3 muestra el gráfico obtenido para la muestra L(30)ST como ejemplo característico del análisis realizado para todas las composiciones. Recordando (del capítulo III) que de la ordenada al origen del ajuste se obtiene el tamaño de cristalita, y de la pendiente se obtiene ϵ .

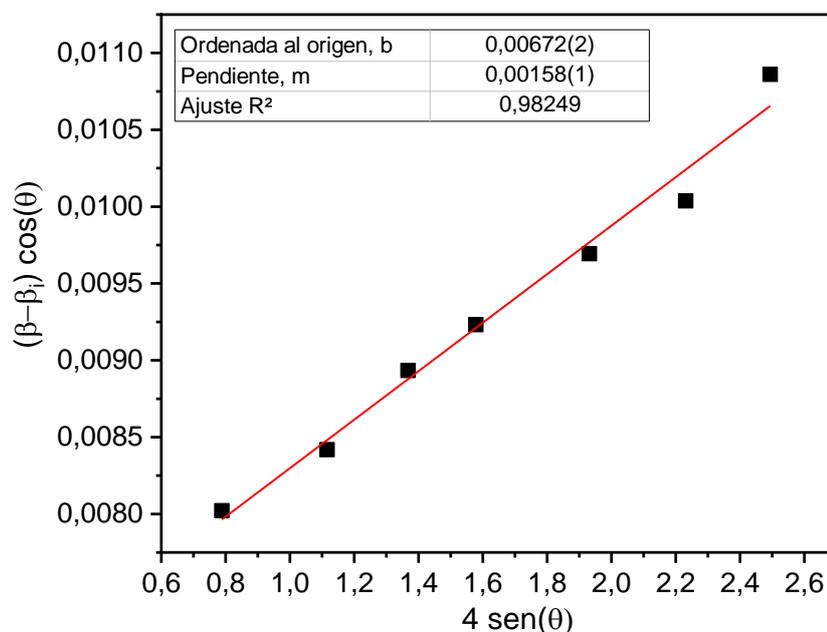


Figura 4.3.- Análisis de Williamson-Hall para la muestra L(30)ST.

De esta manera, a partir de los análisis de Rietveld y Williamson-Hall, se obtuvieron los datos cristalográficos para todas las composiciones de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ sintetizadas, los cuales se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2.- Datos cristalográficos de los materiales $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ sintetizados

Muestra	Tamaño de cristalita, D (nm)	Parámetro de red, a (Å)	Strain (%)
ST	60,4	3,906	0,05
L(10)ST	38,6	3,909	0,10
L(20)ST	28,4	3,909	0,10
L(30)ST	20,6	3,908	0,16
L(40)ST	20,1	3,908	0,17
L(50)ST	19,9	3,908	0,24
L(60)ST	17,3	3,907	0,31

Los resultados muestran una disminución progresiva del tamaño de cristalita con el aumento del contenido de La. Este fenómeno se atribuye a dos factores asociados con la incorporación del ión La^{3+} en la red cristalina. Primero, la diferencia en radios iónicos entre La^{3+} (1,36 Å) [181] y Sr^{2+} (1,44 Å) [182] introduce tensiones en la red, causando distorsiones que inhiben el crecimiento cristalino. Los valores de strain corroboran esto, aumentando significativamente con el contenido de La. Segundo, la incorporación de La^{3+} puede aumentar la concentración de vacancias y otros defectos estructurales, que actúan como barreras para el crecimiento de las cristalitas [183]. Estos factores incrementan la energía superficial de las partículas, favoreciendo la formación de cristalitas más pequeñas para minimizar la energía total del sistema [183, 184].

La reducción en el tamaño de cristalita observada con el aumento del contenido de lantano se refleja en los resultados de área superficial obtenidos mediante fisisorción de N_2 . Las mediciones realizadas muestran un valor de área superficial específica de 44,6 m^2/g tanto para ST como para L(30)ST. Este valor es considerablemente alto para materiales tipo perovskita, especialmente en comparación con una síntesis de prueba realizada mediante el método convencional de estado sólido, que resultó en un área superficial de solo 3 m^2/g para la composición L(30)ST. En este sentido, la notable mejora se atribuye a la combinación del método de síntesis Pechini modificado y las bajas temperaturas de calcinación empleadas. Aunque estas mediciones se limitaron a dos composiciones (ST y L(30)ST), el mantenimiento de un área superficial relativamente alta en L(30)ST, a pesar de la incorporación de lantano, sugiere que la reducción en el tamaño de cristalita podría estar compensando cualquier posible sinterización inducida por el dopaje.

Por otro lado, el parámetro de red muestra un comportamiento no lineal con el aumento del contenido de La. Inicialmente, se observa un ligero aumento (de 3,906 Å a 3,909 Å) para bajas concentraciones de La ($x \leq 0,2$), seguido de una disminución gradual a mayores contenidos ($x \geq 0,3$). Este comportamiento refleja la competencia entre los efectos de la sustitución iónica y la formación de defectos en la estructura cristalina.

A bajas concentraciones de La, el ligero aumento del parámetro de red se atribuye a distorsiones locales causadas por la introducción inicial de iones La^{3+} en la red. Estas distorsiones parecen generar una expansión local antes de que otros efectos se vuelvan dominantes.

Con el incremento en la concentración de La, la diferencia en radios iónicos entre La^{3+} y Sr^{2+} se convierte en un factor predominante. El La^{3+} , al ser más pequeño que el Sr^{2+} , promueve una reducción general en las dimensiones de la celda unitaria. Paralelamente, la formación de defectos y vacancias, como mecanismo de compensación de carga por la sustitución de Sr^{2+} por La^{3+} , genera distorsiones adicionales que afectan la longitud de los enlaces Ti-O [185].

Esta compleja interacción entre la sustitución iónica y la formación de defectos resulta en el comportamiento no lineal observado del parámetro de red en el sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$.

Es importante destacar que hay una considerable inconsistencia en la literatura respecto al efecto del dopaje con La en el parámetro de red de SrTiO_3 . Estudios realizados por Howard [32] y Hashimoto [178] reportan una tendencia creciente en el parámetro de red con el dopaje de La, mientras que Balachandran y Eror [186, 187] reportan una tendencia opuesta, pero con valores diferentes a los obtenidos en este estudio. Estas diferencias pueden surgir de las diferentes técnicas de síntesis e historial térmico utilizados en cada estudio, que afectan directamente la formación de fases secundarias, la distribución de los dopantes y la presencia de defectos [32, 178, 186-188].

Para complementar el análisis estructural y examinar la microestructura, se realizó un estudio morfológico mediante SEM. La Figura 4.4 presenta imágenes de la muestra L(30)ST a diferentes magnificaciones, proporcionando información tanto de la morfología general como los detalles de las partículas individuales.

La Figura 4.4a detalla inicialmente la morfología a gran escala de L(30)ST. Como se observa, los materiales están compuestos por grandes aglomeraciones de estructuras compactas en forma de placas. La Figura 4.4b proporciona una vista más detallada de la estructura interna de estas placas, revelando la aglomeración de partículas individuales primarias que conforman el material.

Un análisis más cercano de la Figura 4.4b permite observar que las partículas que conforman la estructura de L(30)ST poseen tamaños nanométricos. Para cuantificar esta observación, se realizó un análisis estadístico detallado en el capítulo III, obteniendo un tamaño promedio de 36 nm. Este resultado es particularmente interesante cuando se compara con el tamaño de cristalita de 20,6 nm, obtenido mediante el análisis de Williamson-Hall de los datos de DRX, para la misma muestra.

La diferencia entre el tamaño promedio observado por SEM y el tamaño de cristalita calculado por DRX puede atribuirse a varios factores. Primero, es importante considerar que el SEM proporciona información sobre el tamaño de las partículas, que pueden estar compuestas por una o más cristalitas. En contraste, el análisis de DRX determina el tamaño promedio de los dominios cristalinos, que pueden ser más pequeños que las partículas observadas por SEM. Además, la tendencia de las partículas nanométricas a aglomerarse, como se evidencia en las imágenes de SEM, puede dificultar la distinción precisa entre partículas individuales y pequeños aglomerados, lo que podría resultar en una ligera sobreestimación del tamaño de partícula por SEM.

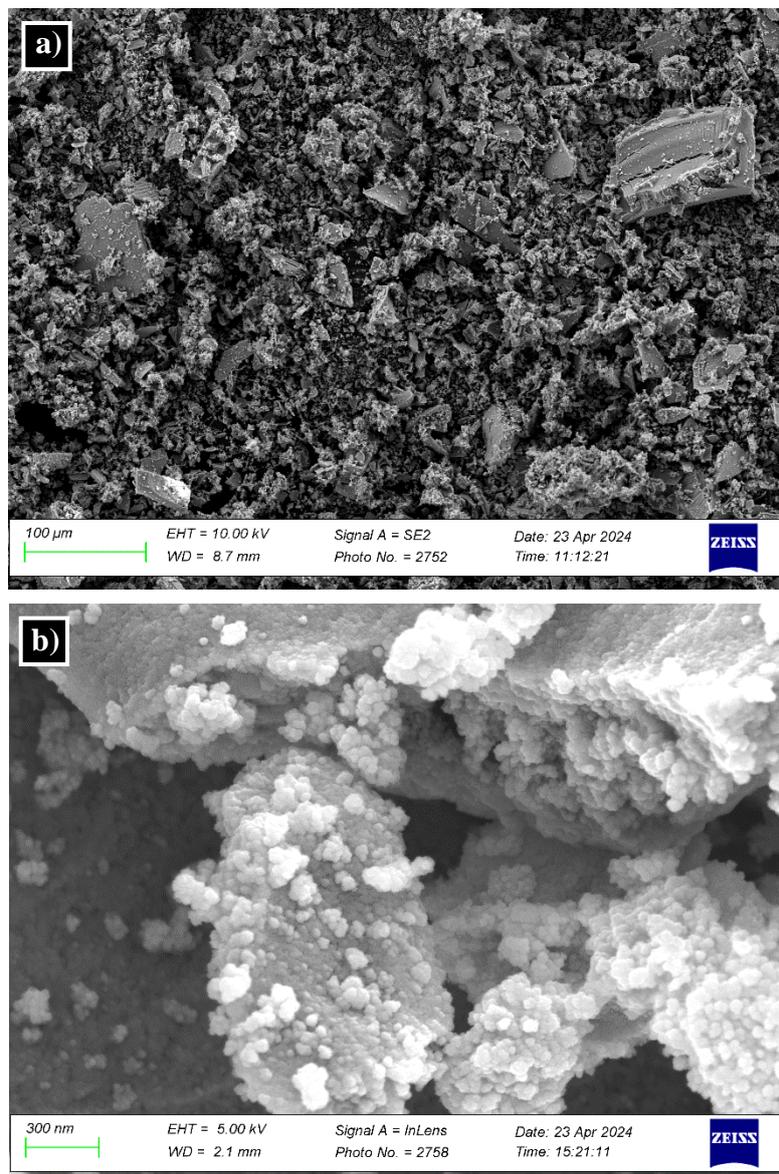


Figura 4.4.- Micrografías SEM de L(30)ST.

No obstante, ambas técnicas confirman la naturaleza nanométrica de las partículas de L(30)ST, lo cual es coherente con la relativa alta área superficial específica ($44,6 \text{ m}^2/\text{g}$) determinada por fisisorción de N_2 .

Cabe destacar que la morfología general observada para L(30)ST es representativa de todas las composiciones estudiadas en el sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$.

4.2 Fase perovskita $L(X)ST_{(-A)}$

En esta sección, se presenta el estudio de la composición no estequiométrica con vacancias catiónicas: $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ ($L(40)ST_{(-A)}$).

La Figura 4.5 muestra el patrón de DRX obtenido para $L(40)ST_{(-A)}$, calcinada a 600°C en aire y posteriormente a 800°C en H_2 , y su correspondiente análisis Rietveld. El difractograma confirma la formación de la fase perovskita cúbica SrTiO_3 , sin la presencia de fases secundarias detectables. Este resultado demuestra que la estructura perovskita puede acomodar vacancias catiónicas sin cambios significativos en su estructura cristalina básica, manteniendo la misma simetría observada en las composiciones estequiométricas discutidas en la sección anterior.

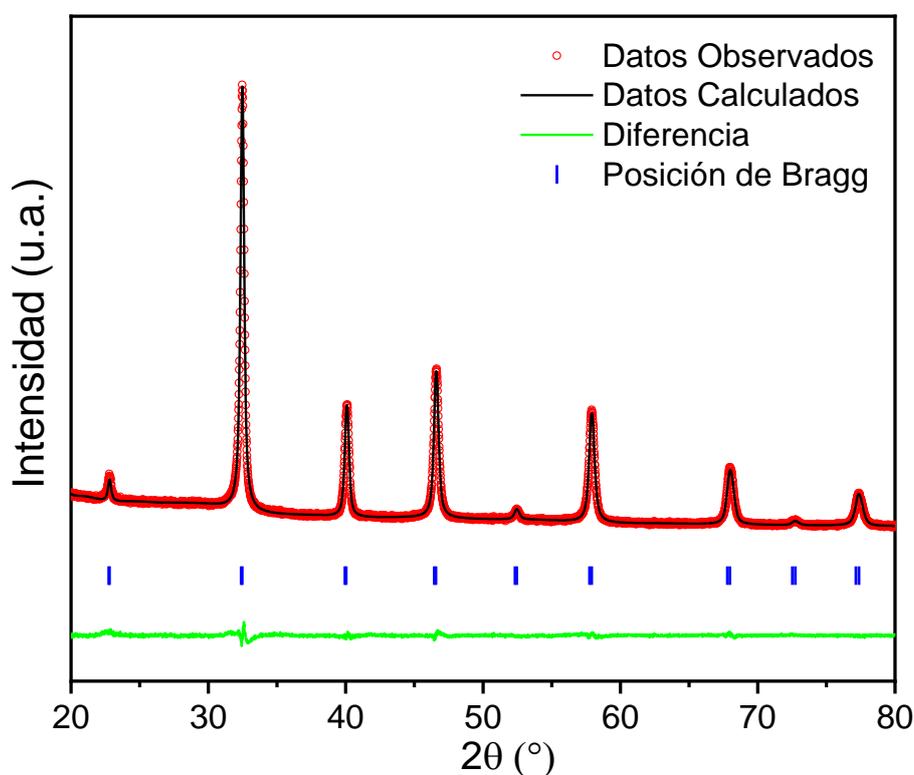


Figura 4.5.- Difractograma y resultado del refinamiento para $L(40)ST_{(-A)}$, mediante el método Rietveld.

Los resultados del análisis Rietveld se resumen en la Tabla 4.3. El parámetro de red obtenido es ligeramente menor que el observado para las muestras estequiométricas (ver Tabla 4.2). Esta contracción de la celda unitaria puede atribuirse directamente a la presencia de vacancias catiónicas, que reducen el volumen promedio ocupado por los cationes en la estructura. Los parámetros de ajuste indican un refinamiento de buena calidad, comparable al obtenido para las muestras estequiométricas.

Tabla 4.3.- Parámetros de ajuste del refinamiento realizado por el método Rietveld para L(40)ST_(-A)

a (Å)	R _{WP}	R _{exp}	GoF	χ ²
3,900	8,01	5,5	1,5	2,1

El análisis por Williamson-Hall, presentado en la Figura 4.6, arrojó un tamaño de cristalita de 42,3 nm y un strain de 0,11%. Comparando estos valores con los de la muestra ST pura (60,4 nm y 0,05% respectivamente), se observa una clara disminución en el tamaño de cristalita y un aumento en el strain. Esta tendencia es consistente con lo observado en las muestras estequiométricas al aumentar el contenido de lantano.

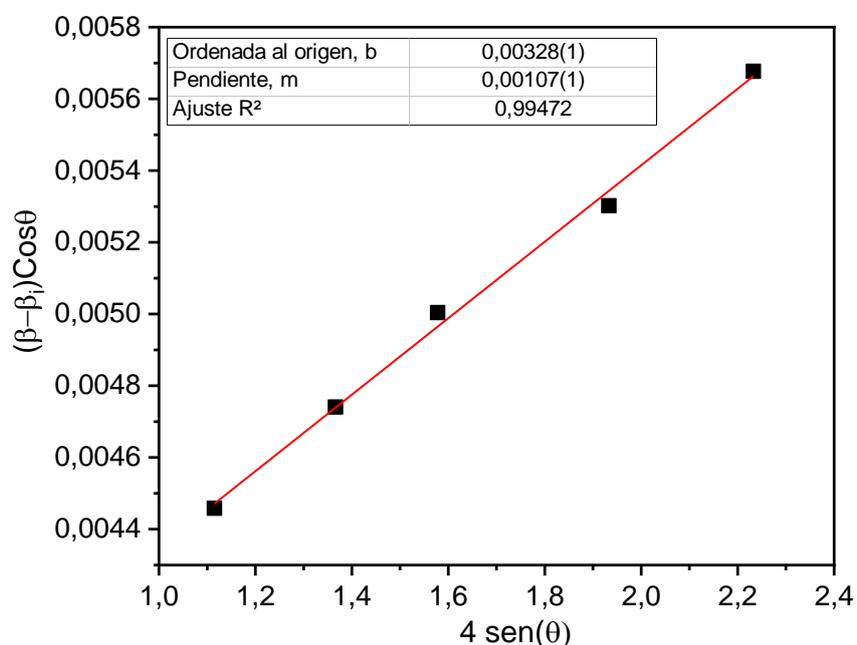


Figura 4.6.- Análisis de Williamson-Hall para la muestra L(40)ST_(-A).

Sin embargo, al comparar L(40)ST_(-A) con L(40)ST estequiométrico (20,1 nm, Tabla 4.2), notamos que el tamaño de cristalita es significativamente más grande en la muestra no

estequiométrica. Esta diferencia indica que la presencia de vacancias catiónicas modifica la dinámica de crecimiento cristalino, reduciendo las tensiones internas que normalmente limitan el crecimiento de las cristalitas en las muestras dopadas con lantano. Esta observación se ve respaldada por los valores de strain: L(40)ST_(-A) muestra un valor menor comparado con L(40)ST estequiométrico (0,17%), lo que demuestra que las vacancias catiónicas actúan como un mecanismo de relajación para las tensiones generadas por la sustitución de Sr²⁺ por La³⁺.

Respecto a la morfología de esta composición no estequiométrica, los estudios mediante SEM se reflejan en la Figura 4.7, la cual presenta imágenes de L(40)ST_(-A) a diferentes magnificaciones. Es notable que la morfología general no se ve afectada por la introducción de

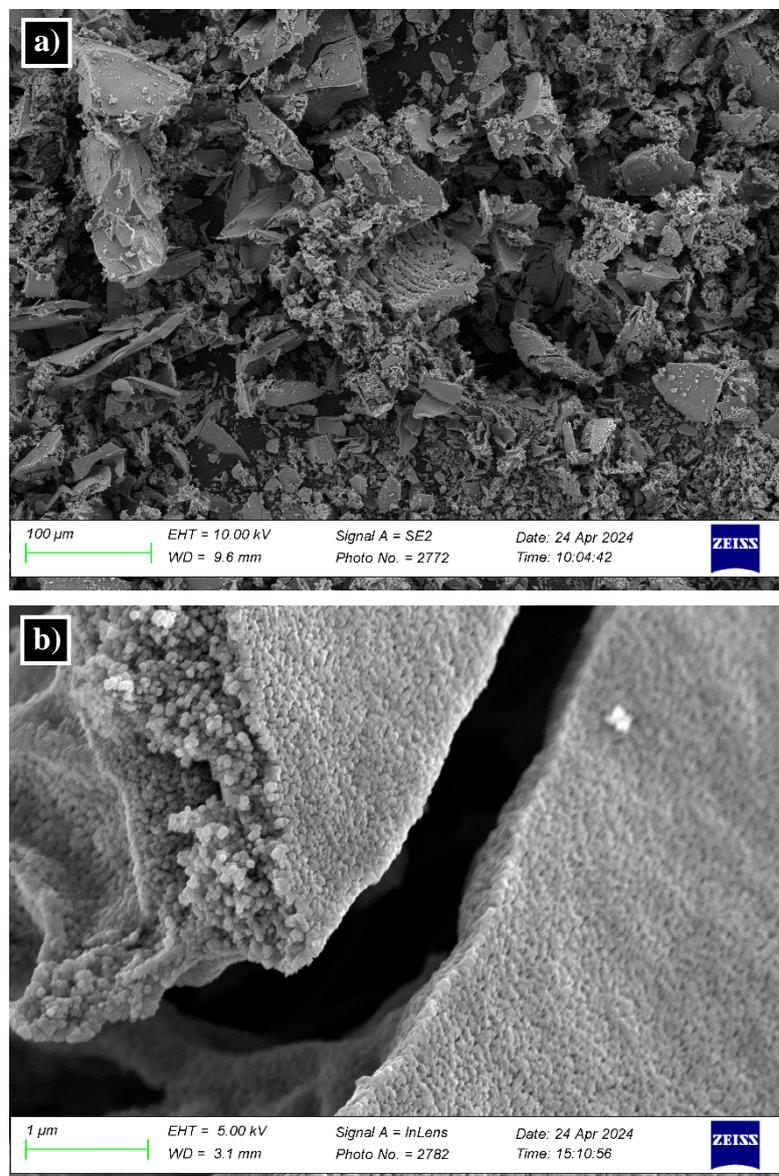


Figura 4.7.- Micrografías SEM de L(40)ST_(-A).

vacancias catiónicas en comparación con las muestras estequiométricas. Las imágenes muestran aglomeraciones de partículas que forman estructuras compactas en forma de placas, similar a lo observado en L(30)ST (Figura 4.4). Esto indica que la estructura perovskita acomoda estas variaciones composicionales sin cambios morfológicos apreciables, en línea con la estabilidad estructural observada por DRX.

El análisis detallado de la imagen 4.7b arrojó un tamaño promedio de partícula de 65 nm. La diferencia entre este valor y el tamaño de cristalita determinado por DRX (42,3 nm) sigue la tendencia observada en las muestras estequiométricas, aunque con una discrepancia menor.

La caracterización del área superficial mediante fisisorción de N₂ complementa estas observaciones morfológicas, revelando un valor de 38,8 m²/g para L(40)ST_(-A). Este resultado, junto con los tamaños de partícula y cristalita en el rango nanométrico, confirma la naturaleza nanoestructurada del material.

4.3 Fases perovskitas L(X)ST-Pd y L(X)ST_(-A)-Pd

A continuación, presentamos el estudio de una composición estequiométrica L(30)ST y no estequiométrica L(40)ST_(-A) con un 10 %at de Pd referente al sitio B en ambas. La presencia de Pd en estas estructuras perovskita, y en qué forma se encuentra en las mismas, es de particular interés debido a sus potenciales aplicaciones en electrocatálisis. El análisis morfológico mediante SEM reveló información clave al respecto.

La Figura 4.8 presenta imágenes de L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd a diferentes magnificaciones. A baja magnificación (imágenes 4.8a y 4.8c), se observa que la morfología general del material no cambia significativamente con la presencia del metal, manteniendo la estructura de aglomeraciones de placas observada en las muestras sin Pd. Sin embargo, al aumentar la magnificación (imágenes 4.8b y 4.8d), se identificaron zonas entre las placas de las perovskitas con una morfología distinta, compuestas por partículas de diferente forma y tamaño, más grandes y densas que las perovskitas. Estas partículas se asocian a la presencia de Pd, sugiriendo que el metal no se disuelve completamente en la estructura, sino que forma partículas segregadas, principalmente localizadas sobre las placas. Esto sucede tanto en la composición estequiométrica como en la no estequiométrica.

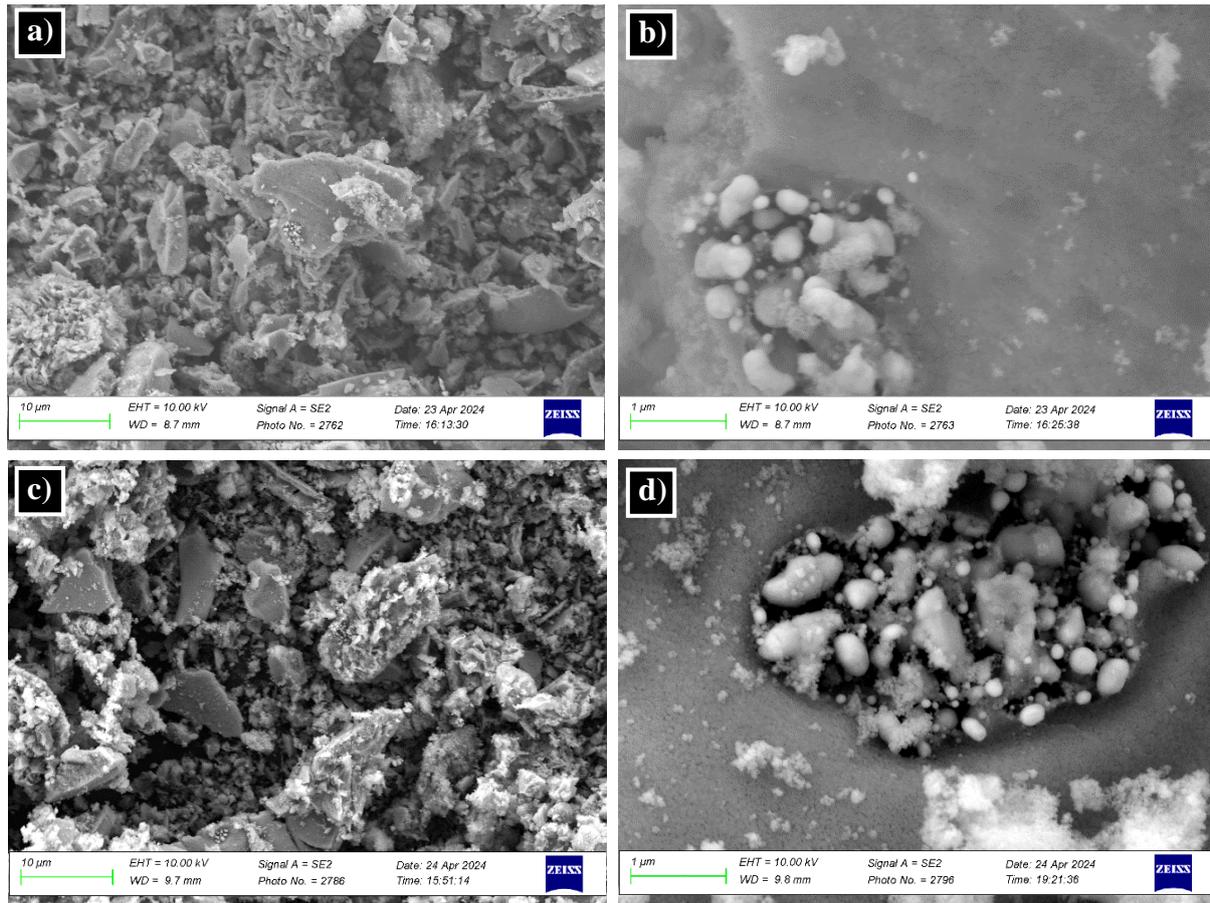


Figura 4.8.- Micrografías SEM de L(30)ST-Pd (a y b) y L(40)ST_(-A)-Pd (c y d).

En cuanto a los tamaños de partículas obtenidos en presencia de Pd, la Figura 4.9 muestra que ambas se mantienen en la escala nanométrica y revelan tamaños promedios de 22 nm y 54 nm para L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd respectivamente.

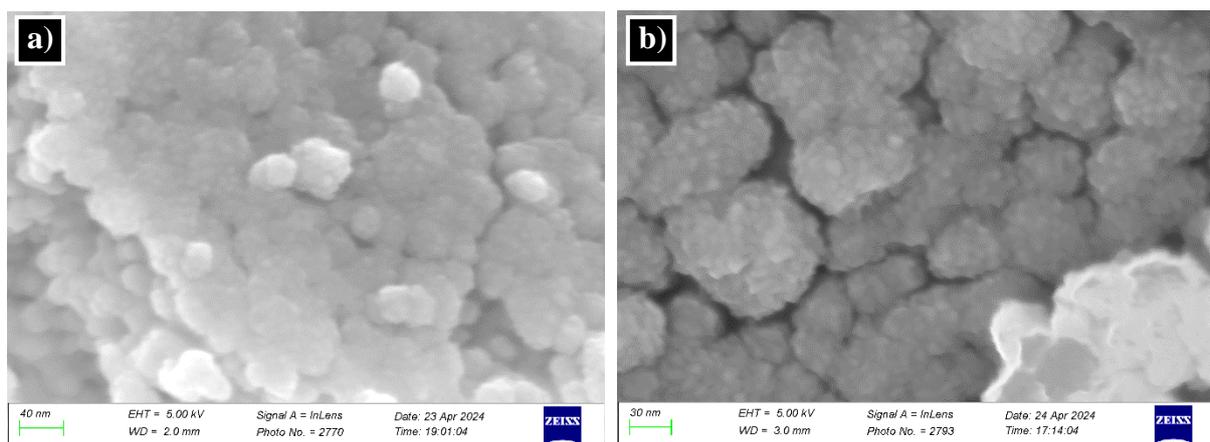


Figura 4.9.- Micrografías SEM de a) L(30)ST-Pd y b) L(40)ST_(-A)-Pd.

Para confirmar la presencia y distribución del Pd, se realizó un estudio por EDS. Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran los resultados de este análisis para L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd, respectivamente. En ambos casos, se observa una alta concentración de Pd en las zonas de aglomerados densos (Figuras 4.10b y 4.11b), mientras que en las zonas de placas de perovskita, la composición está dominada por La, Sr, Ti y O, con una señal mucho menor de Pd (Figuras 4.10c y 4.11c). Es interesante notar que incluso en las zonas pertenecientes a la perovskita, se detectan señales de Pd, aunque en cantidades muy bajas. Esto sugiere que una pequeña fracción del Pd podría estar presente como solución sólida en la estructura perovskita o estar altamente dispersa en esa zona del material.

Las señales de carbono y cromo observadas en los espectros EDS de ambos materiales, no están relacionadas con la composición intrínseca de las perovskitas estudiadas, sino que son un resultado de la metodología de preparación empleada para la medición SEM. Los detalles de esta metodología se describieron en el Capítulo III.

Las imágenes de mapeo químico (Figuras 4.10d-g y 4.11d-g) confirman la distribución homogénea de La, Sr, Ti y O para ambos sistemas. Los mapeos también resaltan claramente las aglomeraciones de Pd (Figuras 4.10h y 4.11h), corroborando la formación de aglomeraciones metálicas de tamaños superiores a los 100 nm.

Los análisis Rietveld realizados sobre los difractogramas obtenidos para las muestras L(30)ST-Pd (Figura 4.12a) y L(40)ST_(-A)-Pd (Figura 4.12b), confirmaron que en ambos casos se mantuvo la estructura tipo SrTiO₃, sin cambios significativos en su grupo espacial a pesar de las modificaciones en su composición o la presencia del metal. Debido a que el último tratamiento aplicado sobre las muestras fue una reducción en H₂, es de esperarse que el Pd segregado se encuentre como Pd⁰. En consecuencia, y debido al solapamiento de las señales de difracción (ver Figura 4.12), los patrones no dan cuenta de fases segregadas de Pd sólo observándose un cambio de intensidad en las difracciones solapadas respecto de las muestras L(30)ST y L(40)ST_(-A) (Figuras 4.2 y 4.5, respectivamente).

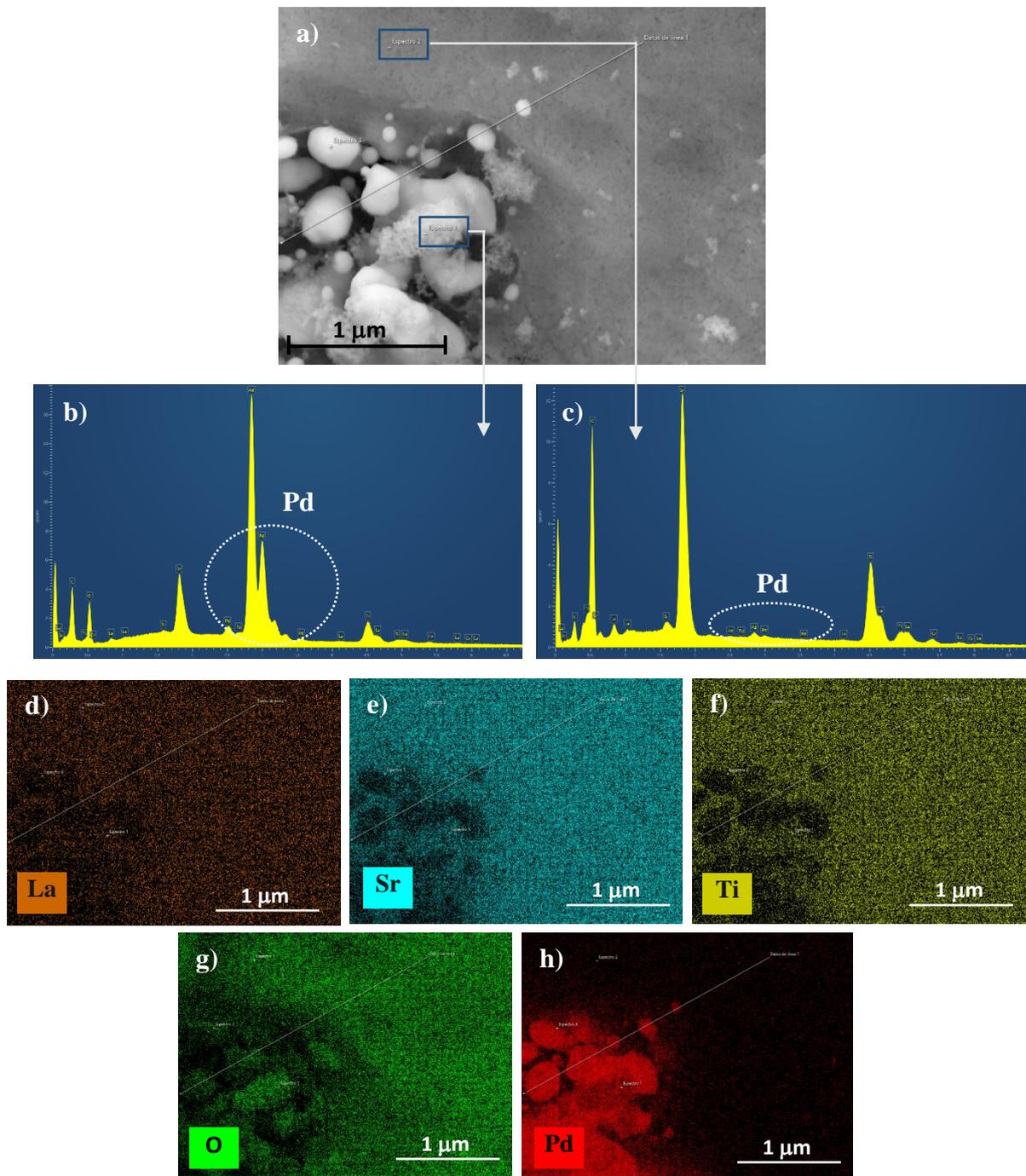


Figura 4.10.- Micrografía SEM (imagen a) de L(30)ST-Pd, espectros EDS (imágenes b y c) y mapeo químico de la zona (imágenes d-h).

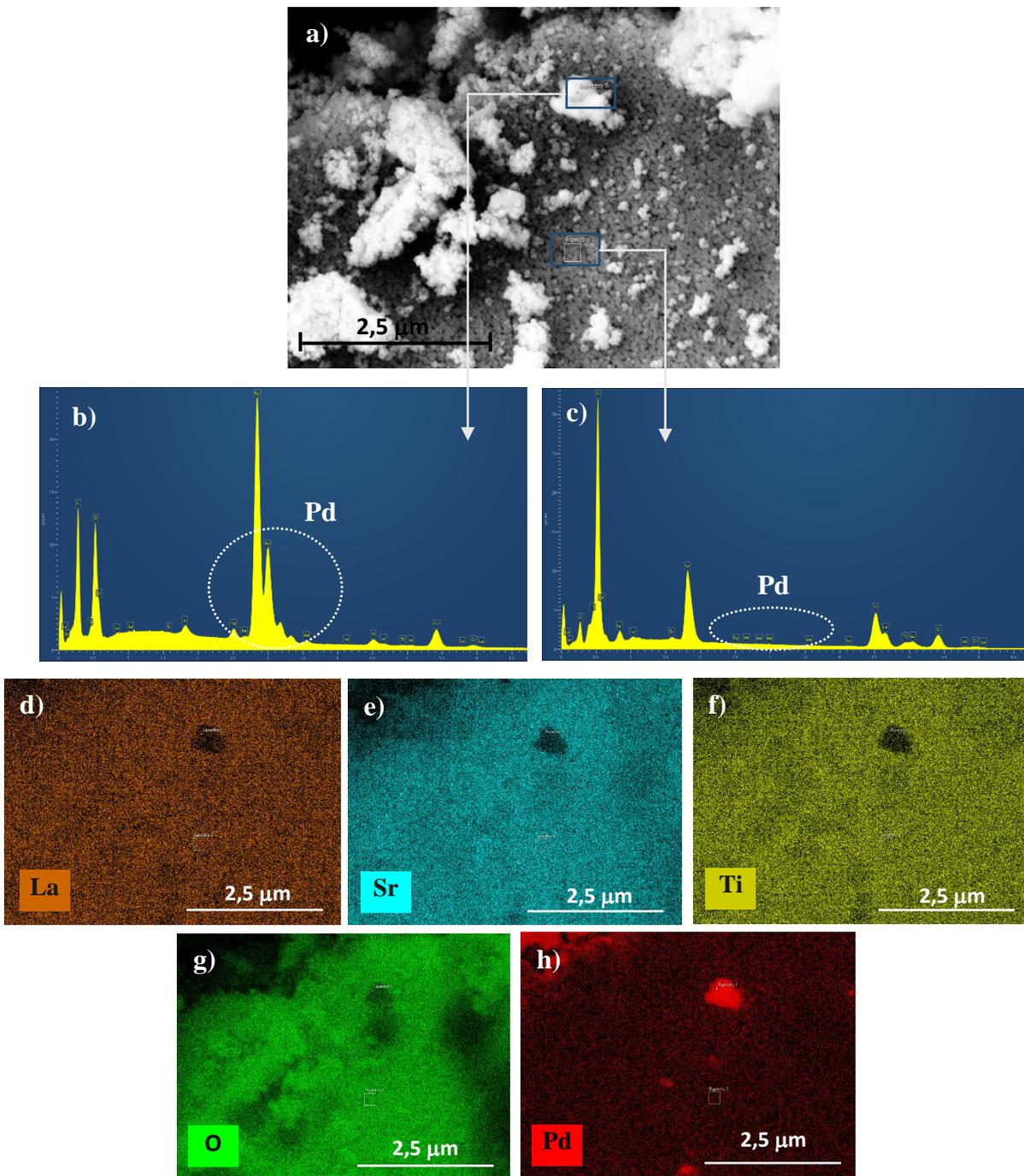


Figura 4.11.- Micrografía SEM (imagen a) de L(40)ST_(-A)-Pd, espectros EDS (imágenes b y c) y mapeo químico de la zona (imágenes d-h).

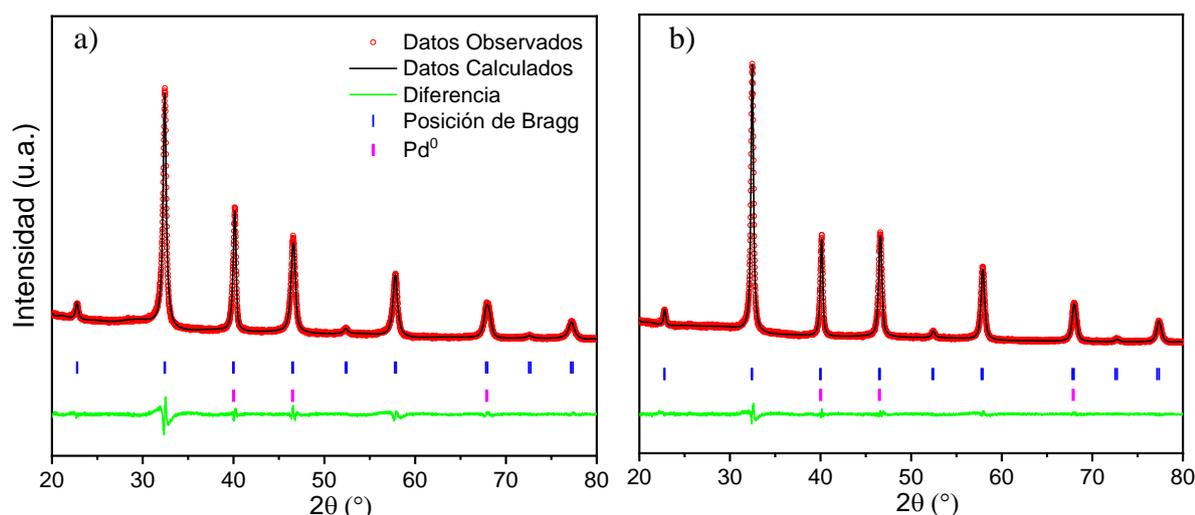


Figura 4.12.- Difractograma y refinamiento Rietveld para a) L(30)ST-Pd y b) L(40)ST(-A)-Pd.

La Tabla 4.4 muestra los resultados del análisis cristalográfico y microestructural, incluyendo datos de las muestras sin Pd como referencia. Se observa que la presencia de Pd reduce el tamaño de cristalita y de partícula en ambas composiciones. Este efecto se atribuye al menor estado de oxidación del Pd^{2+} en comparación con el Ti^{4+} , lo que altera la estequiometría del oxígeno. En el compuesto estequiométrico, el contenido de oxígeno disminuye de $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3,15}$ a $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Pd}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_{3,05}$, mientras que, en la composición con deficiencias catiónicas, pasa de $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ a $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Pd}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_{2,90}$. Esta reducción estequiométrica del oxígeno ocurre independientemente de la incorporación parcial, o no, del Pd, ya que la concentración total de cationes disminuye, en cualquier caso. Esta modificación en la estructura reduce la frecuencia de intercrecimientos, lo que resulta en la observada reducción del tamaño [188].

Tabla 4.4.- Datos cristalográficos y microestructurales de los materiales perovskita con y sin Pd

Muestra	Tamaño de cristalita por DRX, D (nm)	Tamaño de partícula por SEM (nm)	Parámetro de red, a (Å)	Strain (%)
L(30)ST	20,6	36	3,908	0,16
L(30)ST-Pd	15,3	22	3,907	0,24
L(40)ST(-A)	42,3	65	3,900	0,11
L(40)ST(-A)-Pd	35,8	54	3,899	0,18

Los valores de strain obtenidos son consistentes con los cambios observados en el tamaño de cristalita. La presencia de Pd induce un aumento del strain, atribuible a dos factores principales:

primero, a la posible incorporación (parcial) de Pd en la estructura, que generaría tensiones debido a la diferencia en estados de oxidación entre Pd²⁺ y Ti⁴⁺; y segundo, a la formación de vacancias catiónicas en el sitio B debido al Pd no incorporado, como evidencian las imágenes SEM. Estos factores introducen microdeformaciones adicionales en la estructura cristalina, limitando el crecimiento de las cristalitas. Aunque la sustitución de Pd en el sitio B no se ha comprobado directamente en este estudio, el aumento observado en el strain podría dar cuenta de su incorporación parcial.

En cuanto al parámetro de red, los valores obtenidos para las muestras con Pd se mantienen consistentes con la estructura perovskita cúbica SrTiO₃ [180]. En ambas composiciones, este parámetro disminuye ligeramente con la adición de Pd, indicando que la posible incorporación parcial del metal en la estructura, si ocurre, es muy limitada y no altera sustancialmente las dimensiones de la celda unitaria.

La caracterización del área superficial mediante fisisorción de N₂ proporciona información adicional sobre las propiedades de estos materiales. La Tabla 4.5 presenta los resultados de área BET para las muestras con y sin Pd. Notablemente, los valores obtenidos para las muestras con Pd se mantienen en un rango considerado relativamente alto para materiales tipo perovskita, lo que es indicativo de la naturaleza nanoestructurada de estos compuestos y concuerda con las observaciones morfológicas previas. Sin embargo, se observa una disminución en el área superficial en comparación con las muestras sin Pd. Esto podría estar relacionado con los cambios en la estequiometría del oxígeno discutidos anteriormente, que potencialmente modifican la química superficial del material.

Tabla 4.5.- Resultados de área BET obtenidos por fisisorción de N₂ de las perovskitas con y sin Pd

Muestra	A (m ² /g)
L(30)ST	44,6
L(30)ST-Pd	34,6
L(40)ST_(-A)	38,8
L(40)ST_(-A)-Pd	36,4

4.4 Fase fluorita CePd(X)

En esta sección analizaremos la segunda estructura que aborda este trabajo de tesis: la fase fluorita CeO₂. Se analiza la formación de la fase tanto en el CeO₂ puro como en los materiales dopados con Pd.

La Figura 4.13 presenta los patrones de DRX obtenidos para las muestras Ce_{1-x}Pd_xO₂ (con x = 0, 0,01, 0,03 y 0,05) calcinadas a 500°C en aire, donde las marcas en la parte inferior hacen referencia a las posiciones de los planos cristalográficos correspondientes a las fases PdO (ICSD: 28709) y CeO₂ (ICSD: 29281).

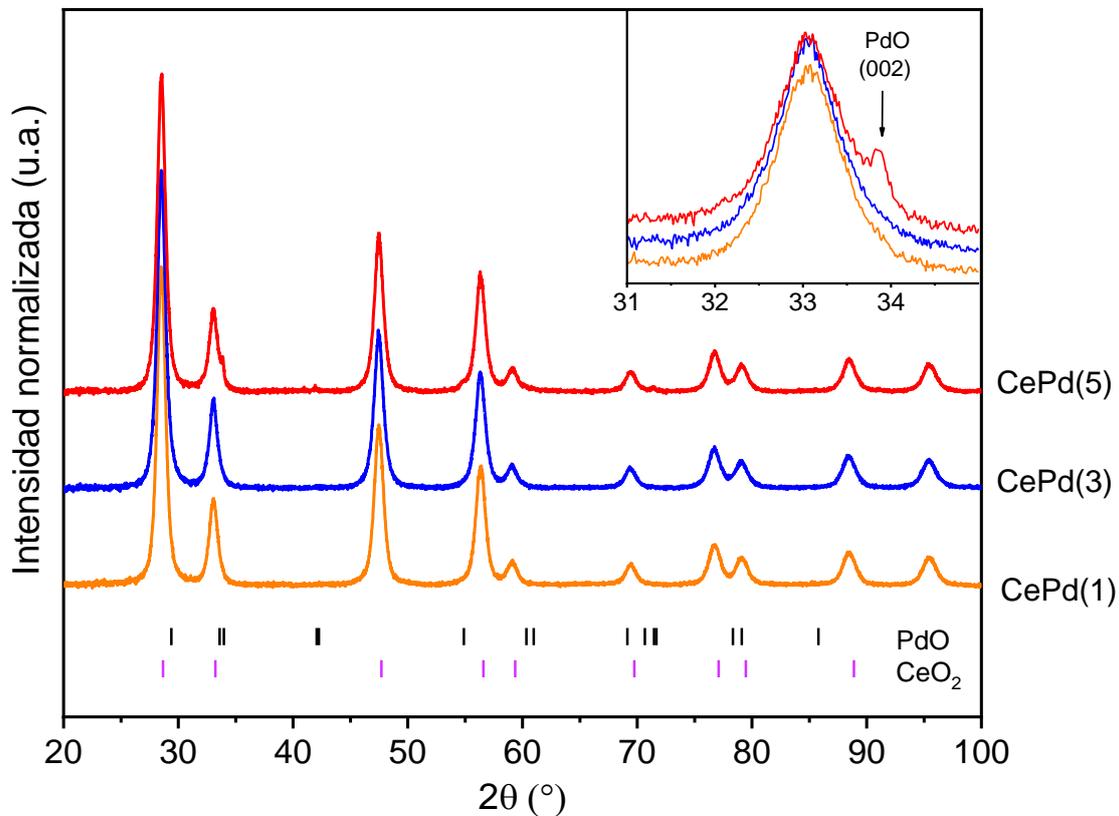


Figura 4.13.- Patrones de DRX para Ce_{1-x}Pd_xO₂ con composiciones entre 0 ≤ x ≤ 0,05. En el recuadro superior se muestra la existencia de la fase PdO presente en la muestra CePd(5).

Por simple comparación, se puede observar que en todos los casos se ha obtenido la fase fluorita del CeO₂. Para las muestras CePd(1) y CePd(3), no se evidenciaron reflexiones correspondientes a otras fases, lo que sugiere que el Pd se ha disuelto en la estructura del CeO₂. Sin embargo, en el caso de la muestra CePd(5), se encontró la presencia de la fase PdO probada por la reflexión del plano (002) de este óxido, señalada en el cuadro superior de la Figura 4.13. La segregación de esta fase infiere que la capacidad de la ceria para disolver paladio puede

tener un límite cercano al 3 % molar. De esta manera, el Pd adicional que no pudo incorporarse sustituyendo iones Ce en la red fluorita, precipitó en forma de óxido de paladio.

Los resultados del análisis Rietveld y WH para todas las muestras se resumen en la Tabla 4.6. Las Figuras 4.14 y 4.15 ilustran, respectivamente, el refinamiento Rietveld y el análisis WH para la muestra de CeO₂ puro, como ejemplos representativos. Los parámetros de ajuste Rietveld ($R_{wp} \sim 7$, $R_{exp} \sim 5$, $GoF \sim 1,5$ y $\chi^2 \sim 2$) resultaron ser confiables en todas las composiciones de Pd estudiadas.

Tabla 4.6.- Datos cristalográficos de los materiales fluorita

Muestra	Tamaño de cristalita, D (nm)	Parámetro de red, a (Å)	Strain (%)
CeO ₂	11,7	5,411	0,15
CePd(1)	10,1	5,412	0,10
CePd(3)	8,0	5,413	0,12
CePd(5)	7,3	5,413	0,10

Los resultados de la Tabla 4.6 revelan una disminución del tamaño de cristalita conforme aumenta el contenido de paladio. Esta reducción se atribuye principalmente a la incorporación de Pd en la red cristalina del CeO₂. La diferencia en los radios iónicos entre Pd²⁺ ($r_i = 0,86 \text{ \AA}$) y Ce⁴⁺ ($r_i = 0,97 \text{ \AA}$) [182] induce cambios en los enlaces químicos del compuesto [189] y genera tensiones en la estructura. Estos cambios estructurales actúan como barreras para el crecimiento cristalino, resultando en cristalitas más pequeñas.

Respecto al parámetro de red, se observa un aumento cuando la concentración metálica aumenta de 0 a 3 %at, el cual se estabiliza a un valor de 5,413 Å al aumentar la concentración a 5 %at. Estos resultados difieren de lo reportado por Priolkar y col. [190], quienes estudiaron la solubilidad del Pd en CeO₂ utilizando el método de combustión. Ellos observaron que el parámetro de red disminuye de 5,411 Å para CeO₂ puro hasta 5,410 Å para las concentraciones de 3 %at y 5 %at de Pd.

Esta diferencia puede atribuirse a la influencia del método de síntesis en las características estructurales del material [191, 192]. El método de complejación de cationes por citratos, empleado en este trabajo, favorece una distribución homogénea de los dopantes y la formación de defectos. En contraste, el método de combustión utilizado por Priolkar y col. resultó en una

contracción de la red atribuida a la sustitución directa de Ce^{4+} ($r_i = 0,97 \text{ \AA}$) por Pd^{2+} ($r_i = 0,86 \text{ \AA}$).

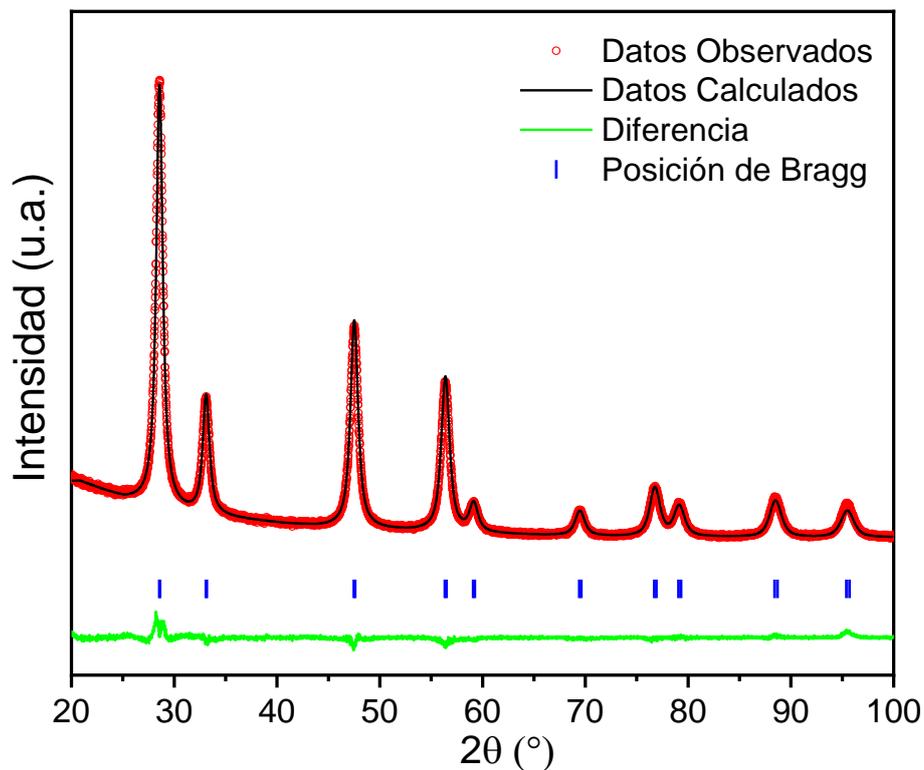


Figura 4.14.- Resultado del refinamiento de la muestra CeO_2 , mediante el método Rietveld.

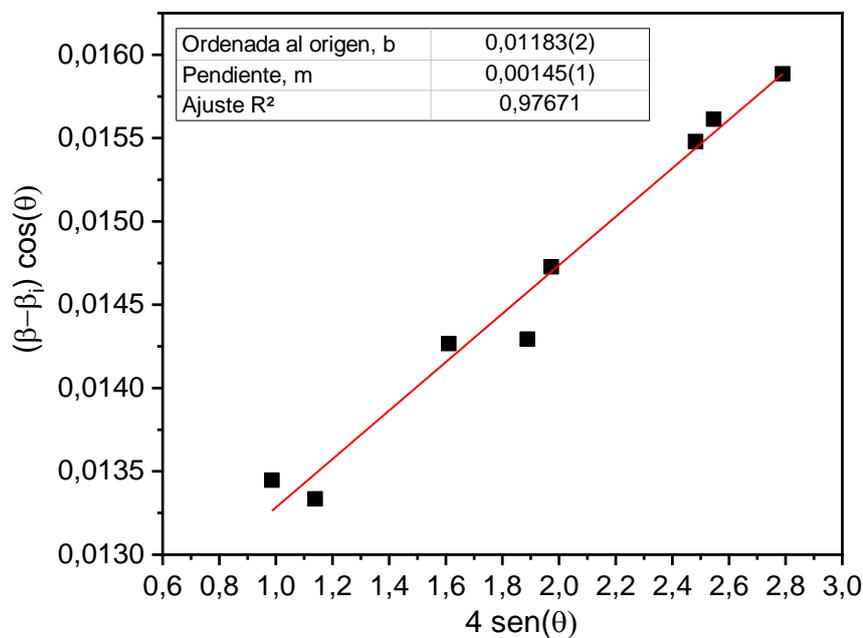


Figura 4.15.- Análisis de Williamson-Hall para la muestra CeO_2 .

Sin embargo, nuestros resultados encuentran respaldo en el trabajo de Singh y Hedge [193], quienes mediante síntesis sonoquímica también reportaron un aumento en el parámetro de red con el incremento del contenido metálico para las soluciones $Ce_{1-x}M_xO_2$, con $M=Pt, Pd$ y $x = 0, 0,02, 0,05, 0,10$. Particularmente para el caso del Pd, los valores de parámetros de red y tamaño de cristalita se encuentran en muy buen acuerdo con los encontrados en este trabajo. Estos autores proponen que este fenómeno se debe a la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} inducida por la incorporación del Pd.

En efecto, estudios de simulaciones DFT + U y DFT híbrida de cationes divalentes como Pd y Ni, dopados en las superficies de ceria (111) y (110) [194], muestran que la estructura atómica local se distorsiona para tener un entorno de coordinación favorable dado su menor estado de oxidación en relación con el Ce. Este rebalanceo de carga conduce a la formación espontánea de vacancias de oxígeno, para compensar el estado de oxidación del dopante, y la reducción de la ceria generando dos iones Ce^{3+} por cada catión dopante.

En consecuencia, dado que el radio iónico de este último (Ce^{3+} , $r_i = 1,23 \text{ \AA}$) [182] es mayor que el del Ce^{4+} , un aumento en la concentración de Ce^{3+} explica la expansión observada del parámetro de red. Este efecto superaría la contracción esperada por la mera sustitución de Ce^{4+} por Pd^{2+} ($\Delta r_i = 0,11 \text{ \AA}$), debido a la mayor diferencia de radios entre Ce^{3+} y Ce^{4+} ($\Delta r_i = 0,26 \text{ \AA}$).

Adicionalmente, la formación de vacancias de oxígeno, causan distorsiones en la red cristalina al modificar la disposición de los iones cercanos, afectando a la longitud de los enlaces Ce-O y, por ende, al parámetro de red [189, 195].

Curiosamente, a pesar de los cambios estructurales observados con la incorporación de Pd, los valores de strain obtenidos por el método de WH no muestran una correlación clara con el tamaño de cristalita o el parámetro de red. Esto sugiere que, si bien existen distorsiones locales en la red, estas no se reflejan en un aumento significativo del strain promedio medido por esta técnica, probablemente debido a las bajas concentraciones de Pd utilizadas.

Para profundizar en la comprensión de los cambios estructurales obtenidos y sus interrelaciones, la Figura 4.16 presenta la correlación entre el parámetro de red y el tamaño de cristalita en función del contenido de Pd. Se observa una relación lineal decreciente entre ambos parámetros para concentraciones de Pd de 0 a 3 %at. Esta tendencia se caracteriza por

un aumento del parámetro de red acompañado de una disminución en el tamaño de cristalita a medida que se incrementa el contenido de Pd.

Xu y col. [196] observaron una tendencia similar para nanopartículas de ceria pura obtenidas mediante síntesis controlada con diferentes tamaños de partículas, que van de 4 a 13 nm, atribuyendo este fenómeno al efecto de tensión debido a la mayor energía superficial en partículas más pequeñas. En nuestro caso, además de este efecto, la presencia de Pd sugiere que la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} es un mecanismo adicional que contribuye a esta correlación.

Sin embargo, en nuestro sistema, esta correlación lineal se interrumpe al alcanzar el 5 %at de Pd, lo cual coincide con el límite de solubilidad observado anteriormente en los patrones de DRX. Este límite de solubilidad es consistente con lo reportado por Priolkar y col. [190], quienes también encontraron un límite en 3 %at de Pd en CeO_2 utilizando el método de combustión. No obstante, es importante destacar que existe cierta variación en la literatura respecto a este límite. Por ejemplo, Kurnatowska y col. [197], utilizando el método de microemulsión, reportaron la formación de una solución sólida homogénea y estructuralmente estable de CeO_2 dopado con Pd, con un contenido de paladio de hasta 21 %molar ($x = 0,21$). Estas discrepancias subrayan la importancia del método de síntesis en la determinación de las características estructurales del material.

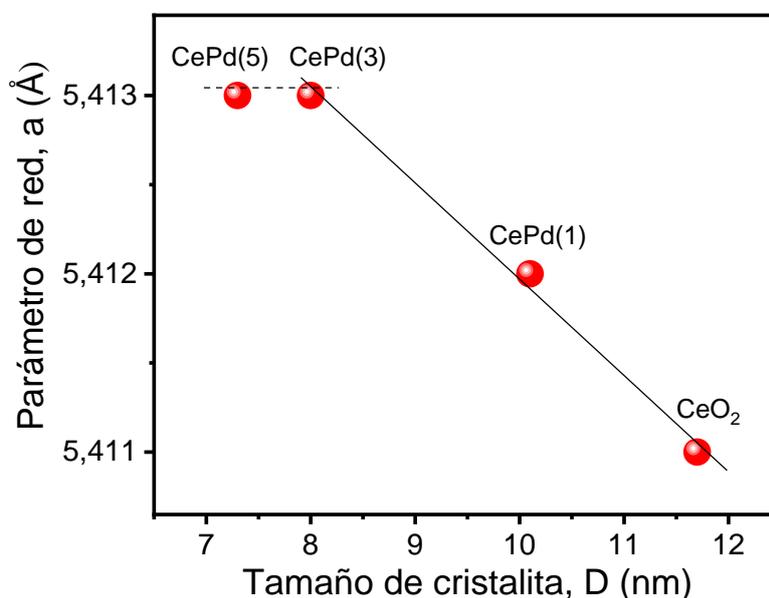


Figura 4.16.- Tamaños de cristalita y parámetros de red en función del contenido de Pd para $Ce_{1-x}Pd_xO_2$.

Por otro lado, y correlacionando con los tamaños de cristalitas obtenidos, la Tabla 4.7 muestra los resultados de área superficial específica de los materiales fluorita. Se observa un incremento

progresivo del área superficial con el aumento del contenido de Pd, que se correlaciona inversamente con la disminución del tamaño de cristalita reportada en la Tabla 4.6. Esta relación inversa es consistente con el comportamiento típico de materiales nanocristalinos, donde cristalitas más pequeñas generalmente resultan en una mayor área superficial debido a la mayor relación superficie-volumen, aunque pueden darse excepciones dependiendo del material.

Tabla 4.7.- Resultados de área BET obtenidas por fisisorción de N₂ de los materiales Ce_{1-x}Pd_xO₂ sintetizados

Muestra	A (m ² /g)
CeO ₂	33,1
CePd(1)	62,7
CePd(3)	70,9
CePd(5)	104,3

Estas modificaciones en la textura del material podrían tener implicaciones importantes para su rendimiento en aplicaciones catalíticas y electroquímicas, potencialmente mejorando la accesibilidad a sitios activos y la capacidad de almacenamiento de oxígeno [198]. Además, un área superficial alta favorece la formación de partículas metálicas estables y altamente dispersas, lo que influye de manera positiva en su actividad electrocatalítica [199].

La Figura 4.17 muestra las imágenes SEM obtenidas de Ce_{1-x}Pd_xO₂ con diferentes contenidos de Pd. En todas las composiciones, se observa una morfología consistente caracterizada por aglomeraciones de placas o láminas de diversos tamaños. Esta similitud morfológica sugiere que la incorporación de Pd, no altera significativamente la estructura general del material a esta escala.

Las imágenes a mayor magnificación (Figura 4.18) ofrecen detalles de la composición de estas láminas. En las superficies de las placas se observan aglomeraciones de partículas submicrométricas del óxido. Los cortes transversales (imágenes 4.18b y 4.18d), por su parte, revelan la composición interna, mostrando una aglomeración de partículas bien compactas, probablemente resultado del proceso de sinterización durante la síntesis.

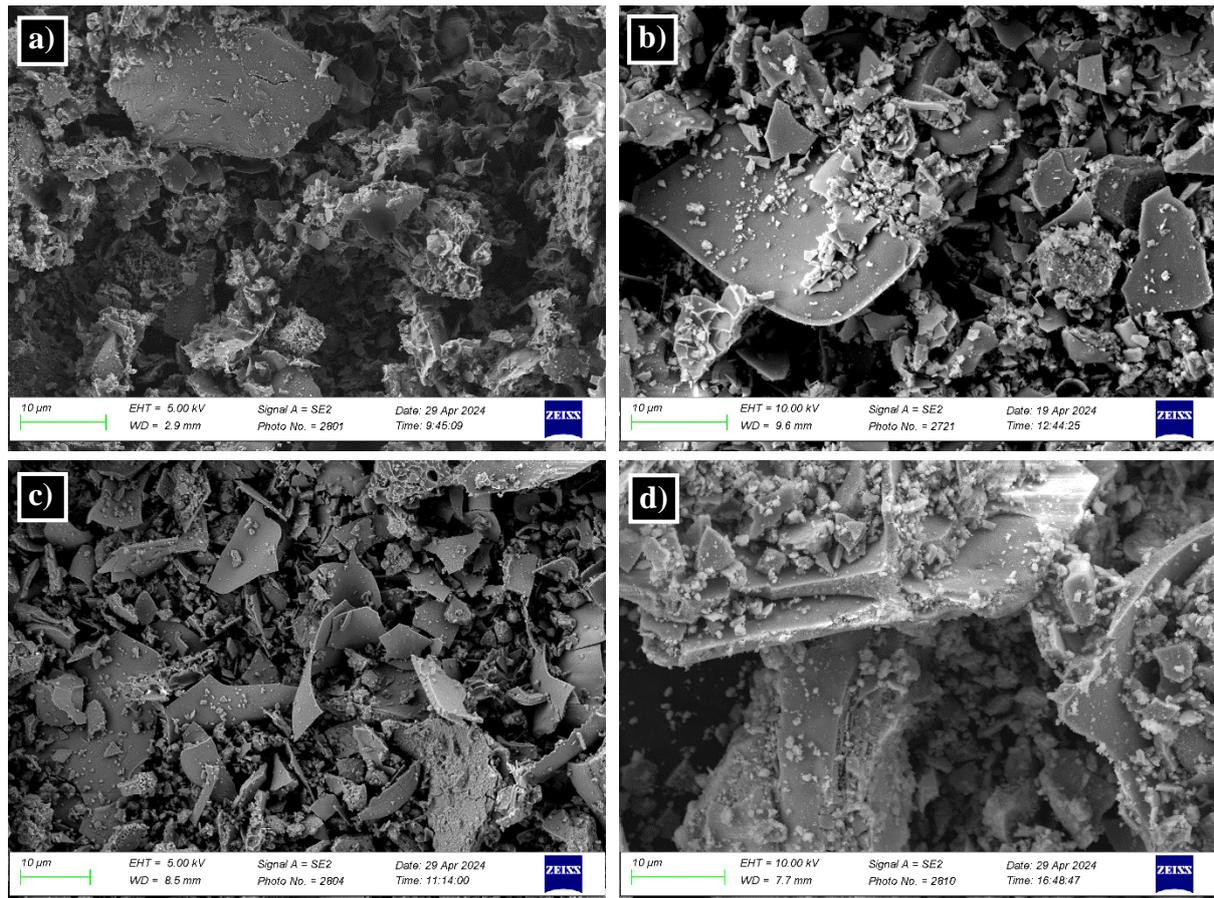


Figura 4.17.- Micrografías SEM de $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ con contenidos de Pd: a) $x=0,0$, b) $x=0,01$, c) $x=0,03$ y d) $x=0,05$.

Para obtener una visión aún más detallada de la microestructura, se realizó un análisis a escala nanométrica. La Figura 4.19 muestra imágenes SEM de alta resolución para las diferentes concentraciones de Pd. En estas micrografías, se aprecia claramente la aglomeración de partículas primarias individuales que conforman las placas, con tamaños en el orden de los nanómetros.

Los tamaños de partícula determinados por SEM se comparan con los tamaños de cristalita obtenidos por DRX en la Tabla 4.8. Es notable la variación en la relación entre estos valores para las diferentes composiciones. En el caso de CePd(3), el tamaño de cristalita se encuentra en excelente acuerdo con el tamaño de partícula observado por SEM, indicando que cada partícula corresponde a un solo dominio cristalino. Sin embargo, para las otras composiciones, los tamaños de partícula SEM son significativamente mayores que los tamaños de cristalita. Esta discrepancia es consistente con las diferencias inherentes entre las técnicas de SEM y DRX en la determinación de tamaños a escala nanométrica, como se discutió anteriormente.

Tabla 4.8.- Datos de cristalita y partícula de los materiales fluorita

Muestra	Tamaño de cristalita, D (nm)	Tamaño de partícula por SEM (nm)
CeO ₂	11,7	42
CePd(1)	10,1	31
CePd(3)	8,0	8
CePd(5)	7,3	16

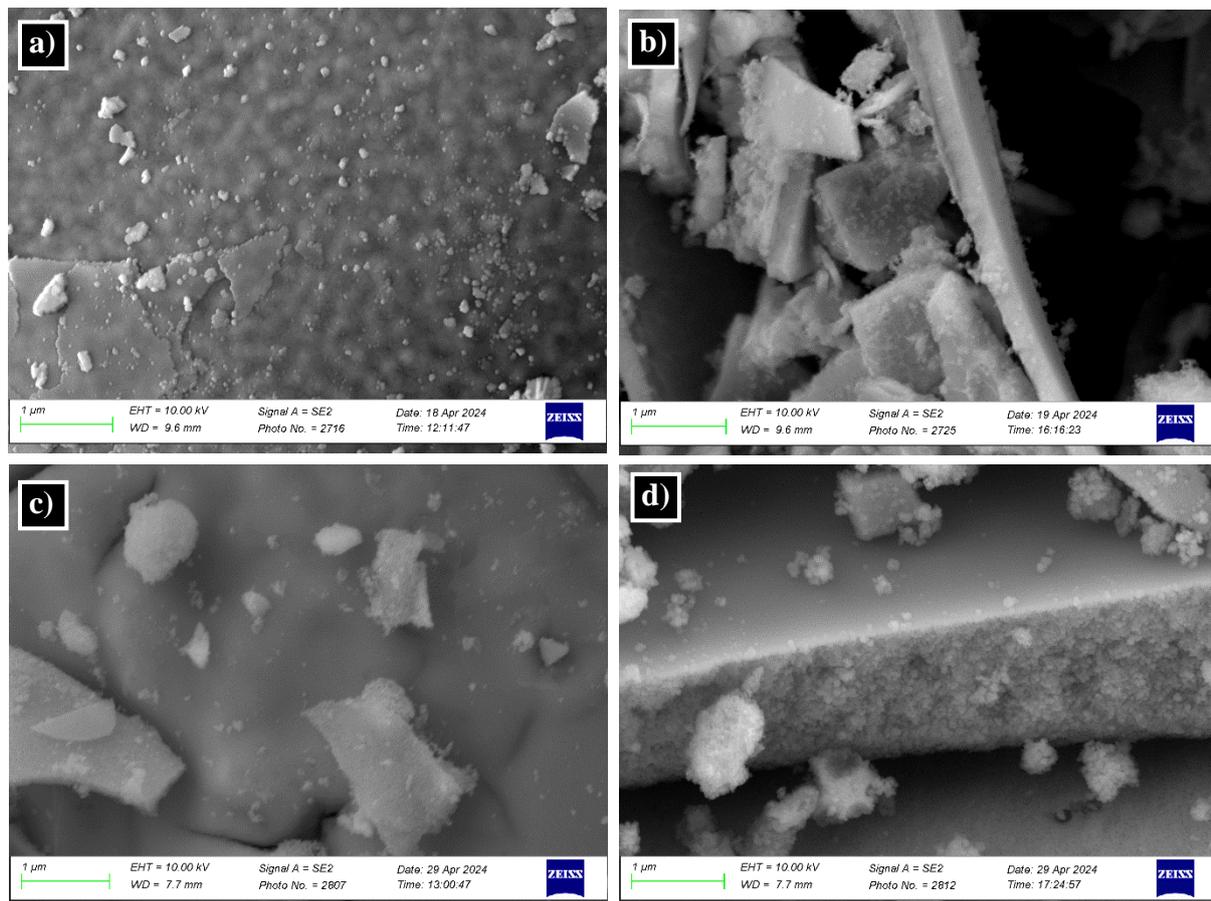


Figura 4.18.- Micrografías SEM de Ce_{1-x}Pd_xO₂ con contenidos de Pd: a) x=0,0, b) x=0,01, c) x=0,03 y d) x=0,05.

El análisis mediante EDS para observar la distribución elemental en las muestras se presenta en la Figura 4.20, mostrando el mapeo químico para Ce, Pd y O en las composiciones CePd(1), CePd(3) y CePd(5).

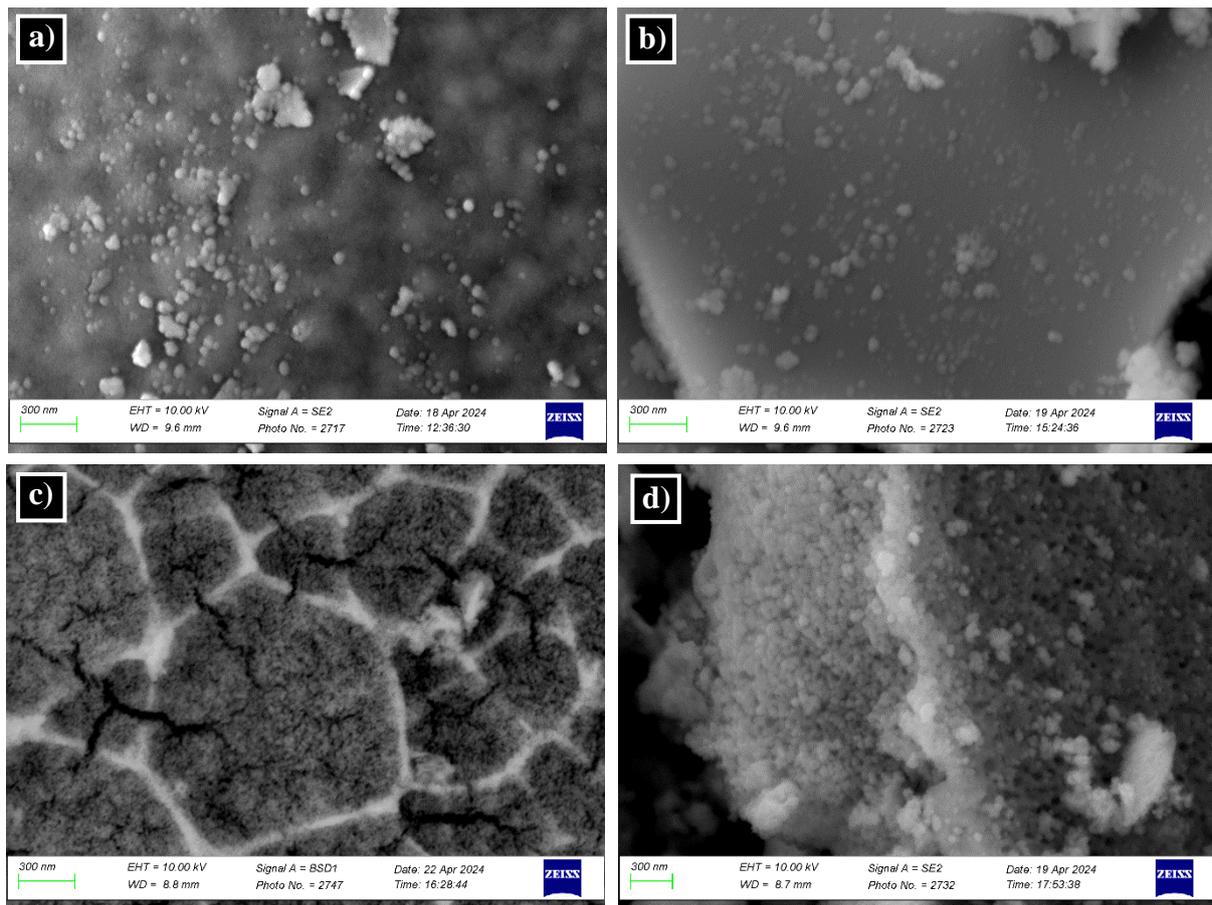


Figura 4.19.- Micrografías SEM de $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ con contenidos de Pd: a) $x=0,0$, b) $x=0,01$, c) $x=0,03$ y d) $x=0,05$.

En $CePd(1)$, se observa una dispersión homogénea de Ce, Pd y O en toda la zona analizada, lo que sugiere la formación de una solución sólida uniforme, consistente con los resultados de DRX. Para $CePd(3)$, aunque la mayoría de la superficie muestra una distribución uniforme de los elementos, se detectaron pequeñas aglomeraciones de ceria sin Pd incorporado como la que se observa en la Figura 4.20b (señalada con línea de trazos). Esto indica la presencia de fases intermedias que no reaccionaron completamente durante la síntesis.

En $CePd(5)$, las imágenes muestran los tres elementos químicos uniformemente distribuidos y no se observaron aglomeraciones de Pd que pudiesen indicar la formación de partículas de PdO , lo cual se esperaba obtener de acuerdo a los resultados de DRX.

Estas observaciones microscópicas, en general, complementan los análisis estructurales previos, proporcionando una visión detallada de las estructuras fluoritas de este trabajo y de cómo el Pd se incorpora y modifica la misma.

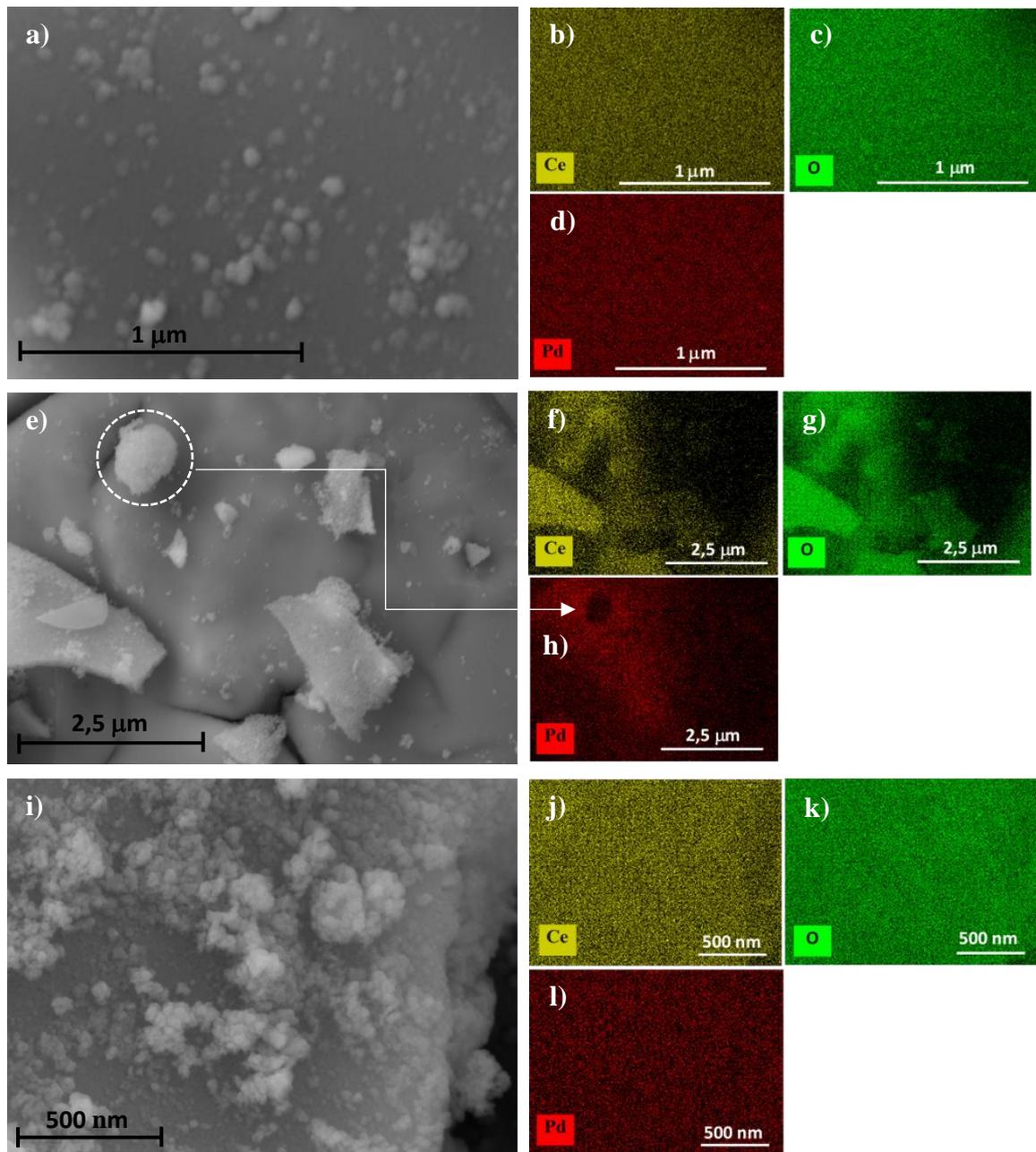


Figura 4.20.- Micrografías SEM y mapeo químico de la zona mediante EDS para: CePd(1) (imágenes a-d), CePd(3) (imágenes e-h) y CePd(5) (imágenes i-l).

4.5 Conclusiones

En este capítulo, se ha demostrado la síntesis efectiva de materiales perovskita basados en SrTiO_3 y materiales fluoritas de CeO_2 , empleando los métodos Pechini modificado y de citratos, respectivamente. El análisis estructural mediante DRX confirmó la formación de las fases deseadas, validando la eficacia de los métodos utilizados.

La fase perovskita dopada con La y con composición estequiométrica, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$, se obtuvo hasta su límite de solubilidad, alcanzando la formación de una única fase para composiciones con $x \leq 0,6$. Este logro se alcanzó a temperaturas considerablemente más bajas (600-800°C) que las reportadas en la literatura (~1000°C), destacando la eficiencia del método Pechini modificado. La fase no estequiométrica, $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, se formó manteniendo la simetría de la estructura, con una ligera contracción del parámetro de red debido a las vacancias catiónicas. En las composiciones L(30)ST y L(40)ST_(-A) con 10 % at de Pd referente al sitio B, la presencia del metal noble no modificó la estructura cristalina de las perovskitas, aunque se observaron cambios en la intensidad de los picos de difracción, asociado a la presencia de partículas segregadas de Pd⁰.

Los análisis mediante SEM revelaron que tanto las composiciones estequiométricas como la no estequiométrica, están compuestas por aglomeraciones de placas cuya estructura interna está conformada por partículas individuales nanométricas. Esta morfología se mantuvo con la presencia de Pd, que formó aglomerados de partículas segregadas acumuladas sobre las placas de perovskita. No obstante, los análisis EDS sugirieron la presencia de metal altamente disperso, evidenciado por la detección de señales de Pd de baja intensidad fuera de las zonas donde se observaron las partículas segregadas. Por su parte, el aumento del strain observado por el análisis de los difractogramas permite suponer que una cantidad parcial de Pd podría haberse incorporado a la perovskita.

En las fluoritas con Pd, $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$, el análisis de DRX confirmó la formación de la fase fluorita de CeO_2 en todas las concentraciones estudiadas. Se identificó el límite de solubilidad del Pd en la estructura fluorita cercano al 3 % molar, con la aparición de una fase secundaria de PdO en $x = 0,05$. Se observó un ligero aumento en el parámetro de red con la incorporación de Pd, atribuido a distorsiones en la red debido a la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} inducida por la presencia del metal.

Los estudios morfológicos y microestructurales realizados mediante SEM revelaron una morfología consistente en todas las composiciones de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ ($x = 0,0, 0,01, 0,03$ y $0,05$), caracterizada por la presencia de placas o láminas de diversos tamaños compuestas por aglomeraciones de partículas nanométricas. Los análisis por EDS mostraron una distribución homogénea de Ce, Pd y O en estas muestras, confirmando la formación efectiva de la solución sólida y la ausencia de segregaciones significativas de Pd, incluso en la muestra con mayor contenido metálico.

En términos de área superficial, la presencia de Pd en las perovskitas resultó en una disminución de la misma, mientras que en las fluoritas, la mayor concentración de Pd provocó un aumento, sugiriendo diferentes comportamientos del metal en cada estructura.

Estos resultados proporcionan una comprensión de las propiedades estructurales y microestructurales de los materiales sintetizados. La caracterización realizada en este capítulo establece las bases necesarias para entender el comportamiento de estos compuestos en los próximos estudios, donde se evaluará su desempeño en contextos relevantes para su potencial aplicación electrocatalítica en SOFC.

Capítulo V

***Caracterización de
 $L(X)ST$ y $L(X)ST_{(-A)}$***

En este capítulo se aborda la caracterización de las fases L(X)ST y L(X)ST_(-A), con énfasis en la influencia del agregado de Pd y la respuesta de estos materiales a diferentes tratamientos térmicos. Se estudiaron cuatro estados distintos:

1. "as is": estado post-síntesis, tras el último tratamiento térmico en H₂.
2. "Cal": calcinación en aire a 900°C durante 1 h.
3. "Cal+Red": calcinación seguida de reducción en H₂ a 800°C por 1 h.
4. "Cal+Red+Cal": ciclo completo de calcinación, reducción y nueva calcinación a 900°C.

La investigación combina análisis estructural mediante difracción de rayos X (DRX) in situ y análisis superficial por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) in situ, junto con evaluaciones de conductividad eléctrica, expansión térmica y actividad catalítica en el reformado húmedo de metano (SRM). Este enfoque integral permite establecer correlaciones entre la estructura, composición superficial y propiedades funcionales de los materiales, destacando la interacción entre el Pd y la perovskita, así como el papel de las deficiencias catiónicas en las propiedades finales del material.

5.1 Análisis DRX

La caracterización estructural in situ se realizó utilizando la cámara de alta temperatura perteneciente al equipo de DRX descrito previamente en el Capítulo III. Las calcinaciones se realizaron dentro de la cámara mientras que las reducciones se realizaron en un horno externo debido a la limitación del equipo para trabajar con H₂.

Es importante recordar que los análisis previos de SEM y EDS, mostrados en el capítulo IV, confirmaron la presencia predominante de Pd como partículas segregadas en ambos materiales, con una pequeña fracción posiblemente disuelta en la estructura perovskita o altamente dispersa. Esta observación es fundamental para interpretar los resultados de DRX que se presentan a continuación.

La Figura 5.1 muestra los difractogramas obtenidos para la muestra estequiométrica L(30)ST-Pd en sus distintos estados, mientras que la Figura 5.2 presenta los resultados correspondientes para la muestra no estequiométrica L(40)ST_(-A)-Pd.

Los difractogramas del estado inicial (as is) son los mismos que se mostraron y analizaron en detalle en el Capítulo IV. Como se estableció anteriormente, estos patrones de DRX no muestran fases segregadas de Pd detectables, a pesar de la presencia de partículas de Pd

observadas por SEM. Este resultado se atribuyó al solapamiento de las reflexiones de Pd⁰ con las de las perovskitas tras el tratamiento de reducción en H₂ perteneciente al proceso de síntesis.

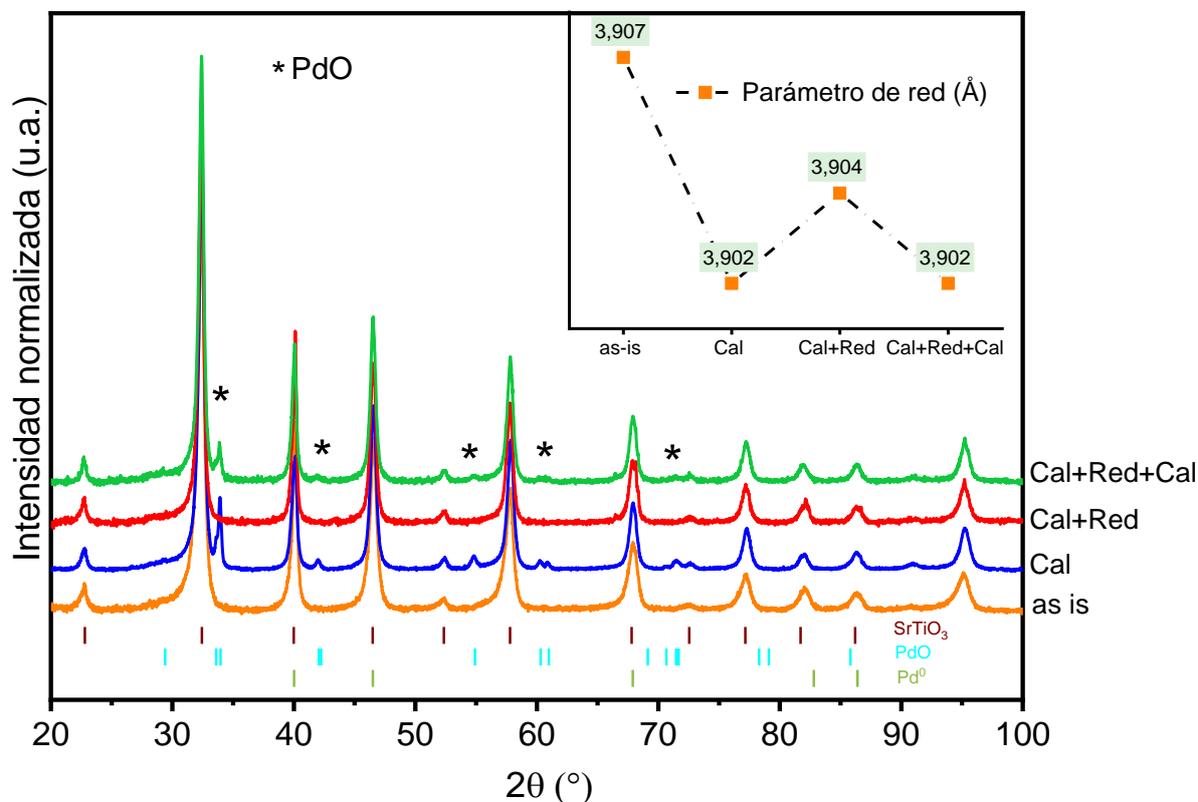


Figura 5.1.- Patrones de DRX para L(30)ST-Pd con y sin tratamientos térmicos, según se indica. El recuadro superior muestra la tendencia en sus parámetros de red con el tratamiento aplicado. En la parte inferior se indican las posiciones de las reflexiones de las fases SrTiO₃, PdO y Pd⁰.

En el primer tratamiento de calcinación en aire, tanto la composición estequiométrica como la no estequiométrica formaron una fase de PdO, la cual se observa en detalle en la Figura 5.3 (ver recuadro en línea de trazos). La reducción, por su parte, acentuó la asimetría del pico correspondiente al solapamiento de SrTiO₃ y Pd⁰ ($2\theta = 40^\circ$), especialmente en la muestra estequiométrica.

En la Figura 5.3 es notable la diferencia entre las muestras estequiométricas y no estequiométricas con Pd durante los tratamientos térmicos. A pesar de haber sido sintetizadas con la misma concentración molar de Pd, en la muestra no estequiométrica la intensidad de la fase PdO durante la calcinación es más baja, y el pico a $2\theta = 40^\circ$ muestra menos asimetría tras la reducción. Esto infiere que las vacancias catiónicas en la estructura no estequiométrica

podrían estar limitando la coalescencia de las partículas de Pd, favoreciendo una interacción más fuerte con la perovskita en comparación con la muestra estequiométrica.

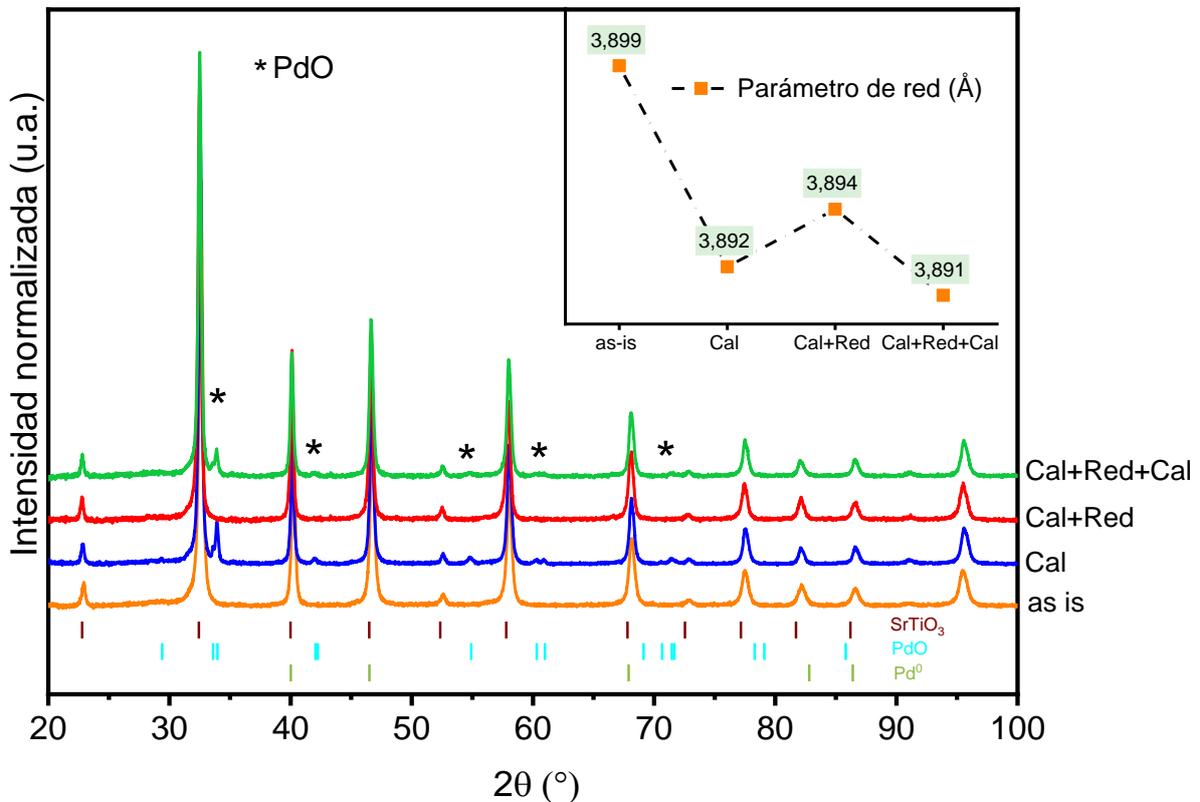


Figura 5.2.- Patrones de DRX para L(40)ST_(-A)-Pd con y sin tratamientos térmicos, según se indica. El recuadro superior muestra la tendencia en sus parámetros de red con el tratamiento aplicado. En la parte inferior se indican las posiciones de las reflexiones de las fases SrTiO₃, PdO y Pd⁰.

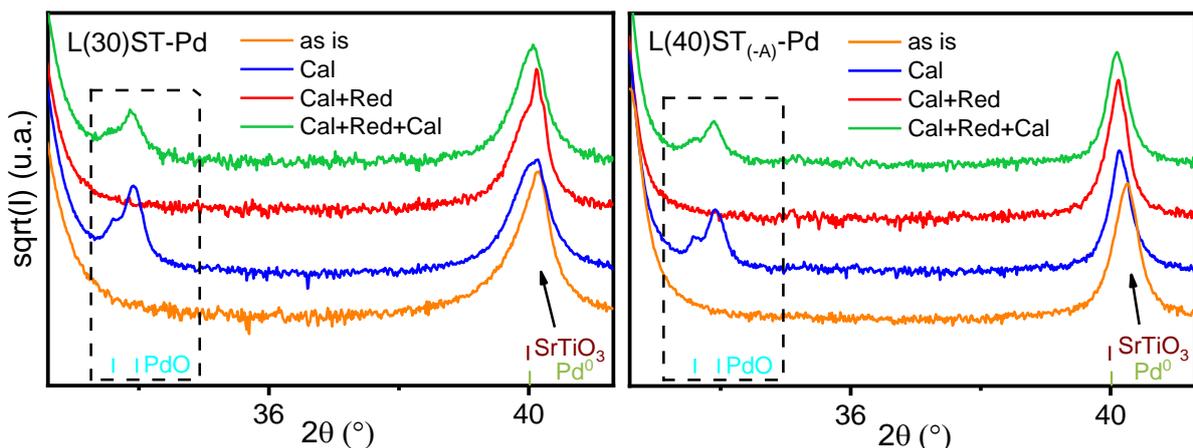


Figura 5.3.- Señales DRX amplificadas para L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd con y sin tratamientos térmicos, según se indica. Los recuadros en línea de trazos destacan la formación de las fases PdO a partir de la oxidación de las partículas de Pd⁰.

Sin embargo, es importante señalar que esta hipótesis, aunque consistente con nuestras observaciones de DRX, no puede ser comprobada definitivamente solo con esta técnica. Para

validar y profundizar en nuestra comprensión del comportamiento del Pd en la estructura de la perovskita, sería necesario emplear técnicas adicionales. Por ejemplo, la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), que incluye XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) y EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), podría proporcionar información detallada sobre el entorno local del Pd y su interacción con la estructura de la perovskita a nivel atómico. Específicamente, EXAFS podría revelar las distancias interatómicas y el número de coordinación del Pd, ofreciendo evidencia directa de cómo las vacancias catiónicas afectan su disposición en el material.

Los cambios en los parámetros de red observados (Figuras 5.1 y 5.2), de acuerdo al tratamiento térmico aplicado, se asocian principalmente a expansiones y contracciones térmicas de la red. Además, en la reducción, la generación de Ti³⁺ en el material se asocia a una expansión directa de la celda por cambios en los radios iónicos del titanio (Ti⁴⁺: 0,61 Å, Ti³⁺: 0,67 Å) [49, 182].

5.2 Análisis XPS

Para complementar los datos obtenidos mediante DRX, y explorar en mayor profundidad la influencia tanto del Pd como del La en la superficie de las muestras, es necesario integrar la información estructural con el análisis químico superficial. En este sentido, XPS ofrece la posibilidad de identificar la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos presentes en las capas más externas del material, proporcionando una perspectiva adicional sobre la influencia de ambos elementos en las fases perovskitas.

Iniciaremos el análisis XPS evaluando cómo las diferentes concentraciones de La afectan la composición superficial de las muestras. Para ello, la Figura 5.4 muestra los espectros de amplio rango adquiridos para todas las perovskitas con composición estequiométrica. En los mismos, se identifican los picos correspondientes a los elementos químicos presentes, de acuerdo a la comparación de sus energías de enlace con lo reportado en la literatura [183]. Asimismo, se destacan las transiciones Auger observadas.

De los espectros se deduce que las superficies de estos materiales están compuestas por los elementos La, Sr, Ti, O y C. Cabe destacar que la presencia de carbono se atribuye a la contaminación ambiental por hidrocarburos, C_xH_y, comúnmente referido como carbono adventicio. En el caso de la muestra no dopada, SrTiO₃, se constata la ausencia de picos de La, los cuales se hacen más intensos a medida que aumenta su proporción molar en el compuesto,

mientras que las señales correspondientes a Sr muestran una tendencia decreciente. Por otro lado, los picos de Ti mantienen sus intensidades sin variaciones significativas.

Todos los materiales basados en estas perovskitas, tanto estequiométricas como no estequiométrica, arrojaron espectros amplios de iguales características.

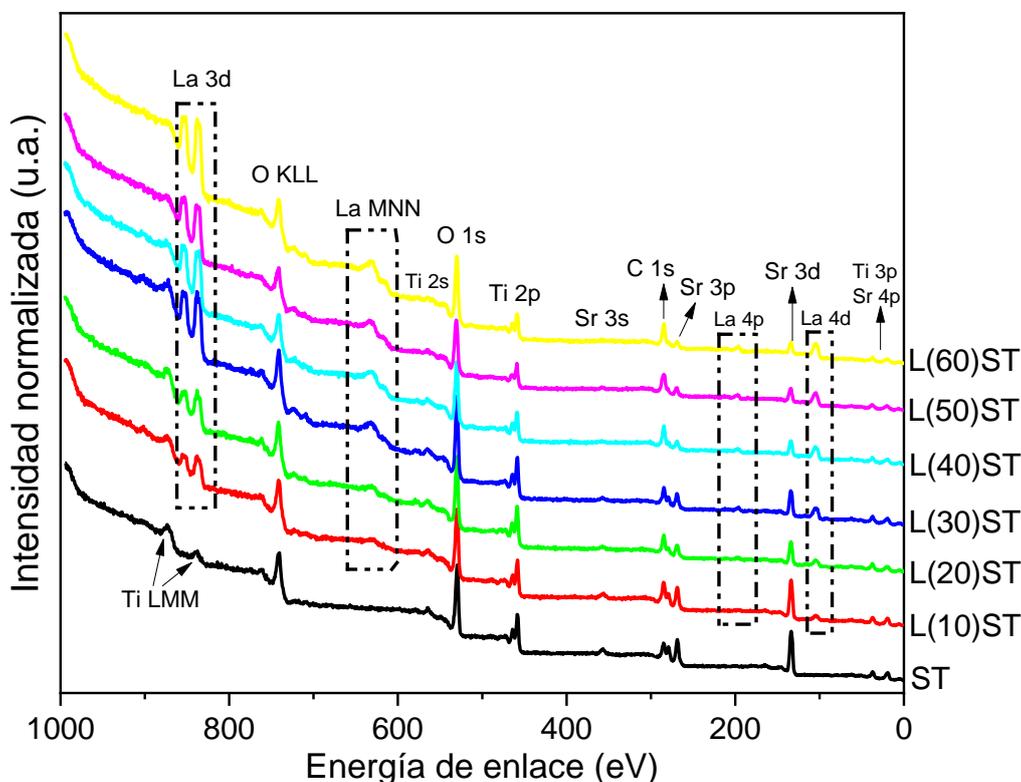


Figura 5.4.- Espectros XPS de las perovskitas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$.

Para obtener un análisis más detallado y cuantificar con precisión cada elemento, se seleccionaron las regiones espectrales de mayor intensidad. En este sentido, se obtuvieron los espectros de resolución de las regiones correspondientes a La 3d, Sr 3d, Ti 2p y O 1s para todas las muestras estudiadas. La Figura 5.5 muestra, como ejemplo representativo, los espectros de resolución y su análisis respectivo para la muestra L(30)ST. Los detalles de los modelos utilizados para cada región se brindan en el apéndice A.

El espectro de la región del La 3d (Figura 5.5a) presenta la estructura característica del efecto de desdoblamiento múltiple debido a la hibridación con los estados 2p del oxígeno (ver Apéndice A, sección A.1). Se ha reportado que el óxido de lantano puro (La_2O_3) presenta una energía de ligadura (para su pico principal, La 3d_{5/2}) de 835,2 eV [200], mientras que para estas perovskitas se obtuvo un valor de 834,5 eV. Este desplazamiento hacia menores energías indica la existencia de lantano en la forma Ti-O-La [201], reflejando que todo el La presente en la

superficie se encuentra sustituyendo al Sr en el sitio A. Un análisis análogo puede realizarse para la región del Sr 3d (Figura 5.5b). En este caso la energía de ligadura esperada para la señal de Sr 3d_{5/2} en SrO, se ha reportado con un valor de 135,1 eV [202] en contraste con el valor observado para nuestras muestras de 133,3 eV. En ambos casos, el desplazamiento hacia valores menores de energía se debe al efecto de apantallamiento electrónico producido por el enlace Ti-O-(La,Sr) en la estructura perovskita.

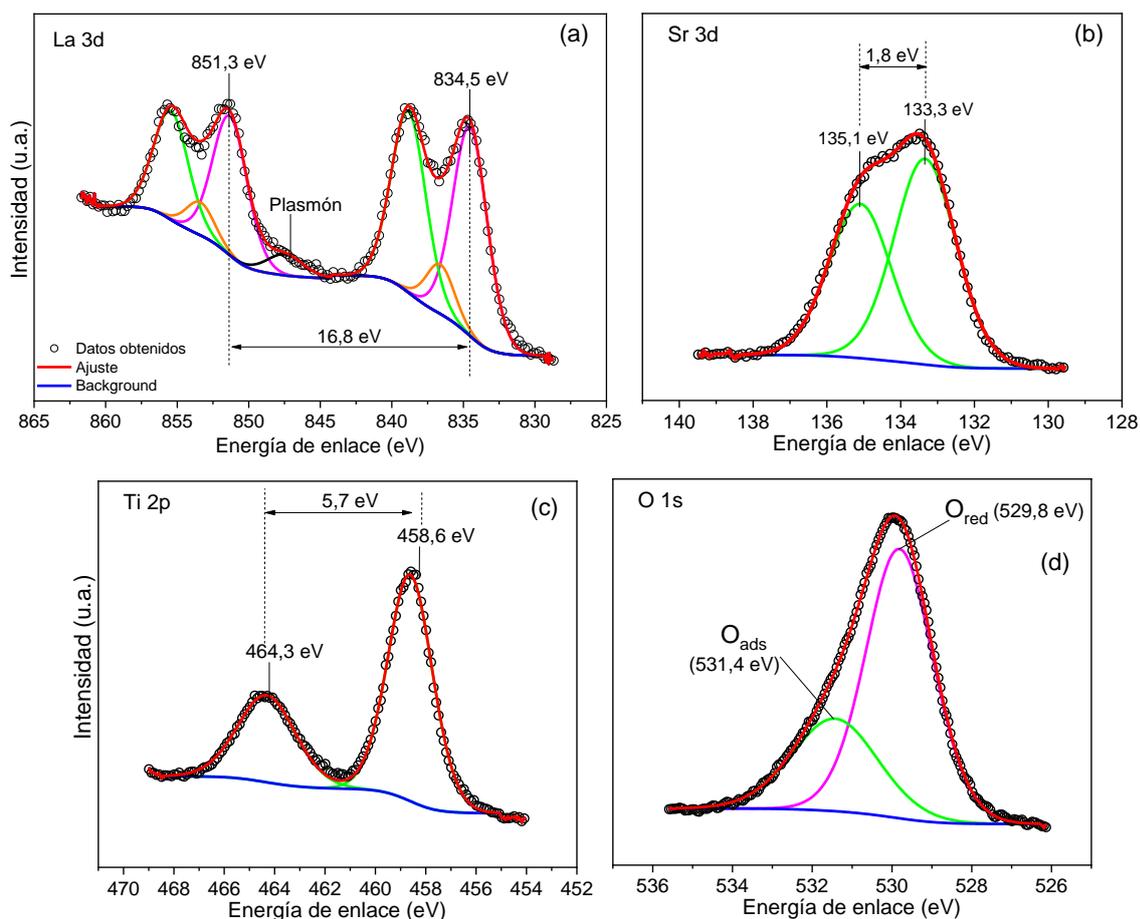


Figura 5.5.- Espectros XPS de las regiones a) La 3d, b) Sr 3d, c) Ti 2p y d) O 1s, para la muestra L(30)ST.

En cuanto al análisis del Ti, el espectro de resolución del Ti 2p mostrado en la Figura 5.5c aporta detalles significativos. A pesar de que se esperaba un cambio parcial en el estado de oxidación del Ti de +4 a +3 con la mayor incorporación de La, debido a la necesidad de mantener la electroneutralidad de las perovskitas, los ajustes no reflejaron ninguna variación respecto a lo obtenido para SrTiO₃ (no mostrado). Todas las composiciones mostraron una única componente correspondiente a Ti⁴⁺, con una energía de 458,6 eV y una separación entre picos de 5,7 eV, lo que concuerda con el Ti en el sitio B de la estructura perovskita [138]. Estos resultados confirman la ausencia en la superficie tanto de especies reducidas de Ti como la

posible formación de especies correspondientes a Ti⁴⁺, cuya energía de ligadura se espera a 459,5 eV para TiO₂ [203]. Así, el Ti en la superficie de todas las perovskitas estudiadas se encuentra en la estructura, sin formar fases secundarias, incluso con el aumento de la concentración de La.

En el análisis del espectro del O 1s (Figura 5.5d), se puede observar la contribución de dos especies de oxígeno bien definidas e identificadas como O_{red} y O_{ads}. La primera, centrada a 529,8 eV, se atribuye a los enlaces metálicos: Ti-O, Sr-O y La-O [204], mientras que la segunda, con una energía a 531,4 eV, se asocia a especies adsorbidas de oxígeno como OH⁻ y O₂⁻. Esta última no pertenece a la composición intrínseca de nuestras muestras y por tanto no se considera en el cálculo de la composición atómica superficial.

Todas las muestras pertenecientes a estas fases perovskitas, tanto las estequiométricas como la única composición no estequiométrica estudiada, L(40)ST_(-A), presentaron las mismas características descritas para los espectros de L(30)ST. A partir de los ajustes realizados de los espectros de alta resolución obtenidos se obtuvieron las composiciones atómicas superficiales que se resumen en la Tabla 5.1

Tabla 5.1.- Composiciones atómicas superficiales de las perovskitas estequiométricas y la no estequiométrica, obtenidas por análisis de XPS

Muestra	Composición atómica superficial*			
	La	Sr	Ti	O
ST	---	1,3 (1,0)	0,9 (1,0)	2,8
L(10)ST	0,2 (0,1)	1,2 (0,9)	0,8 (1,0)	2,8
L(20)ST	0,3 (0,2)	0,8 (0,8)	1,0 (1,0)	3,0
L(30)ST	0,5 (0,3)	0,8 (0,7)	0,9 (1,0)	3,0
L(40)ST	0,7 (0,4)	0,7 (0,6)	1,0 (1,0)	2,9
L(50)ST	0,7 (0,5)	0,8 (0,5)	1,0 (1,0)	2,7
L(60)ST	0,8 (0,6)	0,5 (0,4)	0,9 (1,0)	3,0
L(40)ST _(-A)	0,5 (0,4)	0,4 (0,4)	0,7 (1,0)	3,3

*Las cantidades entre paréntesis indican la composición atómica nominal

Los resultados revelaron una composición superficial que difiere, en algunos casos, de la estequiometría nominal. Se obtuvo un enriquecimiento superficial de La y Sr en la mayoría de las muestras, con concentraciones entre 1,2 y 2 veces mayores que sus valores nominales. En contraste, algunos materiales mostraron una deficiencia de Ti, con niveles entre un 10-30 % por debajo del valor nominal.

Esta redistribución de elementos en la superficie, se atribuye principalmente a la migración preferencial de los cationes del sitio A (La y Sr) hacia la superficie durante la calcinación, debido a su mayor movilidad en comparación con los cationes del sitio B (Ti) [205, 206]. Otro argumento esgrimido, considera que la terminación abrupta de la red cristalina en la superficie contribuye a que algunos átomos se desplacen, generando irregularidades [206, 207].

Los resultados XPS de las muestras L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd revelaron que estos materiales no presentan cambios químicos significativos en comparación con el material sin Pd. Los espectros obtenidos para L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd mantuvieron características similares a los observados en L(30)ST (Figura 5.5) y L(40)ST_(-A) (no mostrado), respectivamente.

Respecto a los espectros del Pd 3d, aunque presentaron una baja relación señal/ruido, permitieron identificar dos especies distintas del metal en ambas composiciones. Una especie con energías de ligadura en ~335 eV, atribuida al estado metálico Pd⁰, se observó en los estados reducidos de las muestras (as-is y Cal+Red). La otra especie, con energía de ligadura en ~336 eV asociada a PdO [138], se detectó en el estado Cal. La detección de Pd⁰ en el estado as-is corrobora la presencia de partículas metálicas de Pd segregadas, observadas previamente mediante SEM (Capítulo IV). Por su parte, la identificación de PdO en las muestras calcinadas concuerda con las fases de PdO detectadas por DRX para la muestra en esta condición. Esto confirma que el PdO observado proviene de la oxidación directa de las partículas metálicas preexistentes, y no de la segregación de especies de Pd provenientes de la estructura del material.

La Tabla 5.2 presenta las composiciones atómicas superficiales obtenidas a partir de los ajustes realizados sobre los espectros de alta resolución de La 3d, Sr 2p, Ti 2p, Pd 3d y O 1s para las muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos. La concentración de Pd detectada por XPS es significativamente más baja que la nominal en todos los estados analizados. Este resultado es consistente con la formación de grandes aglomerados de Pd observados por SEM. Dado que XPS es sensible solo a los átomos superficiales, la segregación del Pd en partículas o aglomerados de gran tamaño implica que gran parte de los átomos metálicos queda en el volumen de éstas, reduciendo así la intensidad de la señal.

Las composiciones atómicas obtenidas para el Ti están en buen acuerdo con los valores nominales para ambos sistemas estudiados. Esta concordancia se mantiene a través de los

diferentes estados (as is, Cal, Cal+Red), evidenciando que el Ti no sufre cambios significativos de concentración en la superficie, ni por los tratamientos térmicos ni por la presencia del Pd. Esto es consistente con la estabilidad estructural observada en los patrones de DRX.

Tabla 5.2.- Composiciones atómicas superficiales de las perovskitas L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd con y sin tratamiento, obtenidas por XPS

Composición atómica superficial según tratamiento térmico*						
	L(30)ST-Pd			L(40)ST _(-A) -Pd		
	as-is	Cal	Cal+Red	as-is	Cal	Cal+Red
La	0,6 (0,3)	0,7	0,8	0,7 (0,4)	0,7	0,9
Sr	1,0 (0,7)	0,9	1,0	0,5 (0,4)	0,4	0,5
Pd	0,01 (0,10)	0,01	0,01	0,02 (0,10)	0,01	0,01
Ti	0,9 (0,9)	0,8	0,9	0,9 (0,9)	0,8	0,9
O	2,5	2,6	2,4	2,8	3,0	2,5

*Las cantidades entre paréntesis indican la composición atómica nominal

Por su parte, la mayor concentración atómica de los elementos del sitio A en la superficie, en especial La, no solo es consistente con lo observado en las muestras sin Pd, sino que se ve acentuada por los tratamientos de calcinación y reducción. Para el sistema estequiométrico, la composición atómica de La aumenta de 0,6 en la muestra as-is a 0,8 después del tratamiento de calcinación y reducción, superando el valor nominal de 0,3. Esta tendencia también se observa en el sistema no estequiométrico, donde la composición de La incrementa de 0,7 a 0,9, excediendo el valor nominal de 0,4. Este enriquecimiento puede atribuirse al aumento de la movilidad iónica a altas temperaturas y a la generación de vacantes de oxígeno en condiciones reductoras, lo que favorece la difusión hacia la superficie.

Respecto a la evolución del contenido de oxígeno en las perovskitas con Pd en respuesta a los diferentes tratamientos aplicados, se observa una clara fluctuación en el contenido de oxígeno para ambas composiciones. En la perovskita estequiométrica, la composición atómica de oxígeno varía de 2,5 en la muestra as-is a 2,6 después de la calcinación, y luego disminuye a 2,4 tras la reducción. De manera similar, para L(40)ST_(-A)-Pd, la composición cambia de 2,8 (as-is) a 3,0 (calcinada) y finalmente a 2,5 (reducida). Estas fluctuaciones reflejan de manera efectiva los procesos de oxidación y reducción a los que fueron sometidas las muestras. El aumento de la composición tras la calcinación indica una mayor incorporación de oxígeno en la estructura, consistente con un proceso de oxidación. Por otro lado, la disminución posterior

a la reducción sugiere la formación de vacantes de oxígeno, lo cual es característico de un ambiente reductor.

Estas variaciones en el contenido de oxígeno no solo confirman la efectividad de los tratamientos aplicados, sino que también pueden tener implicaciones significativas en las propiedades de conducción iónica de estos materiales. Además, son consistentes con las variaciones en los parámetros de red observadas en DRX durante los diferentes tratamientos térmicos.

5.3 Conductividad eléctrica

Dada la estrecha relación entre la estructura cristalina, el contenido de oxígeno y las propiedades eléctricas en estos materiales, resulta interesante examinar cómo estos cambios estructurales y composicionales se traducen en el comportamiento de conducción eléctrica. La conductividad eléctrica, siendo una propiedad importante para la aplicación de estos materiales en ánodos de SOFC, nos proporciona información sobre la movilidad de los portadores de carga y la eficacia de los dopantes introducidos. Por lo tanto, a continuación, analizaremos en detalle los resultados de conductividad eléctrica obtenidos para nuestras muestras, lo que permitirá comprender mejor la relación entre la estructura, composición y funcionalidad de estos materiales en condiciones relevantes para su aplicación en celdas de combustible.

La mejora de la conductividad eléctrica es un factor clave para el desarrollo de materiales de ánodo que puedan operar de manera eficiente y estable en SOFCs a largo plazo. En particular, los ánodos de SOFC deben enfrentar condiciones exigentes de baja presión parcial de oxígeno y altas temperaturas, típicamente superiores a 500°C [208]. Estas condiciones requieren materiales que no solo faciliten las reacciones electroquímicas de oxidación del combustible, sino que también proporcionen un transporte eficiente de electrones hacia el circuito externo.

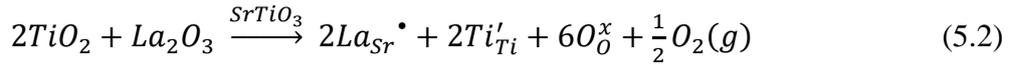
En este contexto, dadas las propiedades térmicas, eléctricas y electrocatalíticas de La_xSr_{1-x}TiO_{3±δ}, han sido propuesto para su aplicación como materiales de ánodo para SOFC [34]. El dopaje con La en el sitio A de la estructura perovskita puede inducir cambios significativos en la estructura electrónica del material, alterando específicamente sus propiedades de transporte.

La conductividad eléctrica total (σ_T) en estos sistemas es una suma de componentes iónicas (σ_{ion}) y electrónicas (σ_{el}) como se expresa en la siguiente ecuación [209]:

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_n + \sigma_h \quad (5.1)$$

donde σ_n y σ_h representan la conductividad electrónica debido al movimiento de electrones (tipo n) y huecos (tipo p), respectivamente. El dopaje con La en el sitio A del SrTiO₃ afecta tanto la conductividad electrónica como la iónica, aunque su impacto es más significativo en la componente electrónica. La incorporación de La introduce electrones en la banda de conducción, lo que convierte al material en un semiconductor tipo n [34]. La magnitud de este efecto y la naturaleza exacta del transporte electrónico dependen de la concentración de dopante y las condiciones de operación.

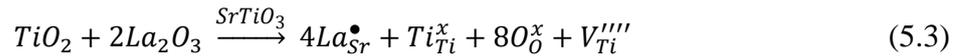
Para describir estos mecanismos a nivel atómico, la notación de Kröger-Vink [210] resulta útil para representar los defectos en la estructura cristalina. El proceso de sustitución de Sr²⁺ por La³⁺ y la consecuente reducción de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ para mantener la neutralidad de carga se expresa, en forma general, mediante la siguiente ecuación:



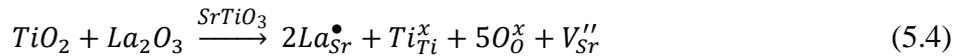
donde La_{Sr}^{\bullet} son los átomos de La en el sitio del Sr con una carga eléctrica efectiva positiva, Ti'_{Ti} son los átomos de Ti con una carga eléctrica efectiva negativa respecto de la red cristalina, O_O^x son los átomos de oxígeno en la estructura con carga efectiva nula y $O_2(g)$ es el oxígeno removido de la estructura cristalina.

Sin embargo, la compensación del desequilibrio de carga generado por la incorporación de La puede ocurrir a través de otros mecanismos [34, 211]. Estos incluyen la formación de vacancias de titanio (V_{Ti}''''), estroncio (V_{Sr}''), o la incorporación de oxígeno intersticial (O_i''). Cada uno de ellos, representados por las ecuaciones 5.3, 5.4 y 5.5 respectivamente, tiene implicaciones distintas para las propiedades electroquímicas del material.

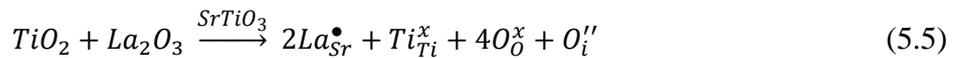
Modelo de vacancia de Ti:



Modelo de vacancia de Sr:



Modelo de oxígeno intersticial:



La presencia y concentración de estos defectos puntuales gobiernan en gran medida las propiedades electroquímicas del material, influenciando de manera no lineal la conductividad eléctrica en muchos casos [212, 213]. Por ello resulta importante optimizar cuidadosamente el nivel de dopaje para lograr las propiedades eléctricas deseadas en nuestros materiales.

Se determinó la conductividad eléctrica de las muestras estequiométricas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$) utilizando el método de cuatro puntas [208], cuyo fundamento y metodología se detalló en el capítulo III. Esta caracterización permite verificar, de acuerdo a lo reportado [34], los mecanismos de conducción en nuestro sistema y evaluar su potencial como materiales para ánodos de celdas SOFC.

Las densidades relativas estuvieron entre 60% y 85% de la teórica, calculada a partir de datos de DRX (detalles en el capítulo III). La densidad disminuyó con el aumento de la concentración de La, lo cual concuerda con la literatura [34, 214] e indica que el dopaje con La no favorece la densificación de materiales basados en SrTiO_3 . Tras el tratamiento térmico, todas las muestras mantuvieron una estructura perovskita cúbica sin fases secundarias detectables. Las mediciones se realizaron entre 30 y 900°C en una atmósfera de 5% H_2/Ar , simulando el ambiente reductor del ánodo. La Figura 5.6 muestra la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura y el contenido de La en las muestras estequiométricas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$.

Los resultados muestran un aumento de la conductividad eléctrica con la temperatura para el sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$. Este comportamiento se puede atribuir al mecanismo de conducción por pequeños polarones [209], característico de muchos óxidos de metales de transición. En este mecanismo, los electrones están localizados en sitios de Ti, y el proceso de conducción implica el "salto" térmicamente activado de estos electrones entre sitios vecinos de Ti^{3+} y Ti^{4+} [215].

La sustitución de Sr por La, como se describió en la ecuación 5.2, resulta en la formación de Ti^{3+} (Ti'_{Ti}) como mecanismo de compensación electrovalente. A medida que aumenta la temperatura, un mayor número de estos electrones localizados adquiere la energía necesaria para superar la barrera de activación, permitiéndoles moverse a través de la red cristalina y así contribuir significativamente a la conducción electrónica. Este proceso de activación térmica

genera un incremento en la conductividad total del material, un fenómeno característico de los semiconductores [209].

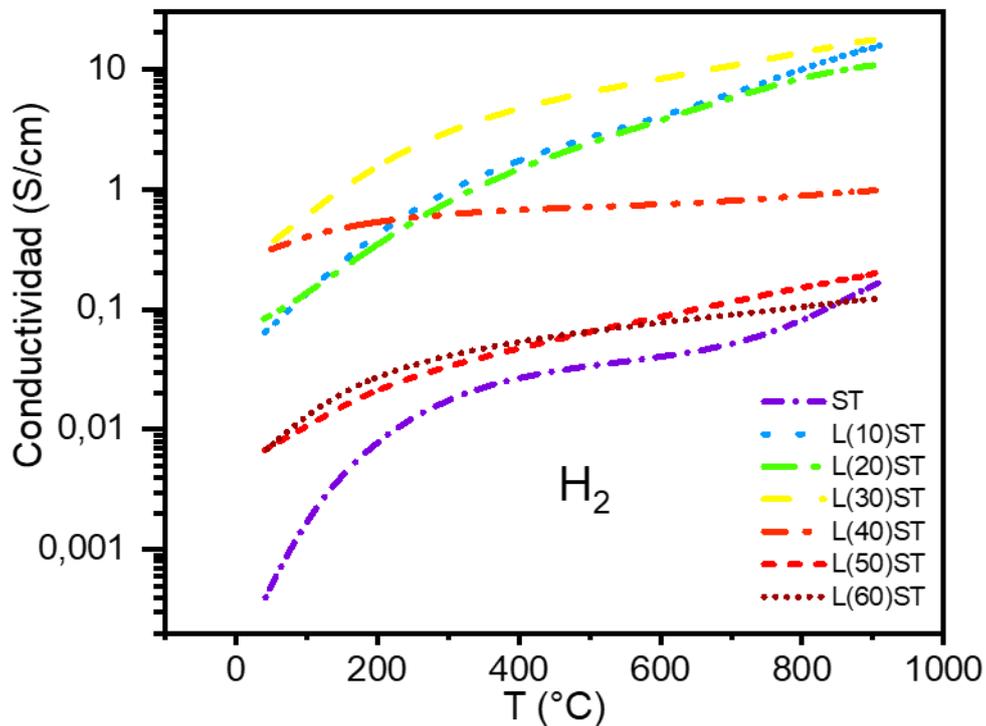
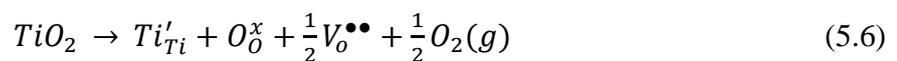


Figura 5.6.-Conductividad eléctrica de las perovskitas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ en función del contenido de La y la temperatura. Medidas obtenidas en ambiente reductor con 5% H_2/Ar .

Además, en las condiciones de alta temperatura y baja presión parcial de oxígeno características del ambiente anódico, puede ocurrir una pérdida adicional de oxígeno de la red [214]. Este proceso, descrito por la ecuación 5.6, genera simultáneamente vacancias de oxígeno ($V_o^{\bullet\bullet}$) e iones Ti^{3+} , aumentando aún más la concentración de portadores de carga.



En consecuencia, en condiciones anódicas, resulta interesante señalar que nuestros materiales exhiben un comportamiento mixto con características tanto electrónicas como iónicas. La conducción electrónica es facilitada por la presencia de electrones localizados en Ti'_{Ti} , mientras que las vacancias de oxígeno son responsables de la conducción iónica en $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$. Sin embargo, debido a la baja movilidad de las vacancias de oxígeno en comparación con los electrones, su contribución a la conductividad total del $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ es limitada. Así, la conductividad eléctrica está determinada principalmente por la concentración de Ti'_{Ti} [34, 214].

Por su parte, la dependencia de la conductividad eléctrica con la concentración de La en el sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ muestra un comportamiento no lineal interesante. Nuestros resultados indican que la conductividad aumenta con el contenido de La hasta alcanzar un valor máximo en la muestra L(30)ST, correspondiente a la composición $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$. Este aumento inicial se puede atribuir a la mayor formación de Ti^{3+} en condiciones reductoras, lo que incrementa el número de electrones en el orbital 3d del Ti y, por ende, la disponibilidad de portadores de carga.

Sin embargo, observamos que para concentraciones de lantano $x \geq 0,4$, la conductividad eléctrica disminuye considerablemente. Esta disminución puede explicarse considerando varios factores interrelacionados. Moos y col. [216] señalan que las muestras con alto contenido de lantano ($x \geq 0,3$) requieren condiciones de reducción severas para lograr una compensación electrónica completa. En nuestro estudio, las condiciones de pre-reducción consistieron en mantener la muestra a 900°C durante 6 h en un ambiente de 5% H_2/Ar antes de iniciar el experimento. Estas condiciones, aunque reductoras, podrían no haber sido suficientes para las muestras con $x \geq 0,4$, resultando en una concentración de Ti^{3+} menor a la esperada teóricamente según la ecuación 5.7 [214]:

$$[\text{Ti}'_{\text{Ti}}] = [\text{La}^{\bullet}_{\text{Sr}}] + 2[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}] \quad (5.7)$$

Además, a altas concentraciones de lantano, hemos visto a través de la ecuación 5.4 que existe la posibilidad de que se formen defectos adicionales (vacantes de estroncio) que de igual manera compensan la carga en lugar de la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} . Estos defectos, de acuerdo a la literatura [217], pueden actuar como centros de dispersión para los electrones, reduciendo la movilidad de los portadores de carga y, consecuentemente, la conductividad eléctrica [217]. Esta hipótesis es consistente con las observaciones del trabajo de Moos [216], quienes notaron que incluso en condiciones altamente reductoras (H_2 puro a temperaturas de hasta 1600°C), las muestras con $x \geq 0,5$ no lograban una compensación electrónica completa.

Por otra parte, los análisis de DRX posteriores a las mediciones de conductividad, Figura 5.7, revelan la presencia de fases secundarias en muestras con $x \geq 0,4$, principalmente asociadas a $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (JCPDS: 27-1182). Esta observación está en línea con lo reportado por Presto y col. [218] en sistemas similares bajo condiciones reductoras. De acuerdo con su investigación, la formación de esta fase secundaria tiene dos consecuencias significativas: reduce la concentración de La en la perovskita principal e introduce una fase resistiva ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) en el

material. Ambos factores contribuyen a la disminución de la conductividad eléctrica observada en nuestras muestras con alto contenido de La. La menor concentración de este dopante (La) en la perovskita disminuye la concentración de portadores de carga, mientras que la presencia de una fase resistiva adicional obstaculiza el movimiento de estos portadores a través del material, resultando en una disminución general de la conductividad.

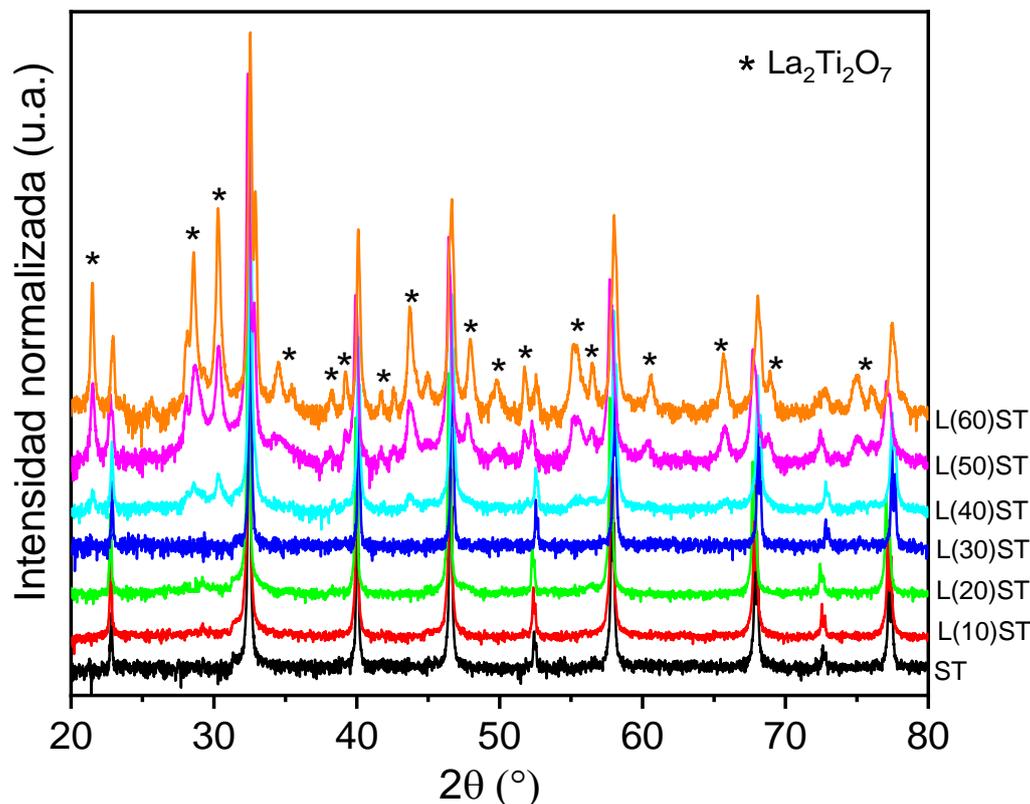


Figura 5.7.- Patrones de DRX para $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ con composiciones entre $0 \leq x \leq 0,6$ luego de haber sido sometidas a medidas de conductividad bajo atmósfera reductora.

Estos resultados subrayan la importancia de optimizar cuidadosamente el nivel de dopaje y las condiciones de procesamiento para lograr las propiedades eléctricas deseadas en estos materiales. La composición $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ resultó ser la más eficiente en nuestras condiciones experimentales, ofreciendo el mejor balance entre la concentración de portadores de carga y la estabilidad estructural del material.

Los valores de conductividad obtenidos para $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ en este estudio son del orden de 18 S/cm a 900°C. Este valor es comparable con los resultados de Marina y col. [34] (~16 S/cm) en condiciones experimentales similares. Sin embargo, estos autores muestran que es posible alcanzar conductividades significativamente mayores para estos sistemas utilizando

condiciones de procesamiento más reductoras, reportando conductividades de hasta 360 S/cm para muestras sinterizadas y medidas en atmósferas fuertemente reductoras. Asimismo, Li y col. [214] obtuvieron 247 S/cm a 700°C en condiciones reductoras tanto de síntesis como de sinterizado y medición.

Este aumento se atribuye principalmente a la generación de una mayor cantidad de Ti³⁺ en el material, incrementando la concentración de portadores de carga. Las condiciones de procesamiento en este trabajo estuvieron limitadas por las características específicas de nuestras muestras y del equipamiento disponible. Observamos que, a temperaturas superiores a 1450°C en aire, nuestras muestras excedían su punto de fusión, lo que impidió el uso de temperaturas de sinterización más altas. Además, las limitaciones técnicas de nuestro horno para atmósfera reductora no permitieron realizar pre-tratamientos a temperaturas superiores a 1000°C.

No obstante, es importante señalar que nuestras condiciones de procesamiento podrían ofrecer ventajas en términos de estabilidad estructural y facilidad de fabricación, aspectos claves para la aplicación práctica de estos materiales como ánodos de SOFC.

En resumen, aunque la conductividad eléctrica de La_{0,3}Sr_{0,7}TiO_{3±δ} resultó menor que algunos valores reportados para sistemas similares, sigue siendo adecuada para aplicaciones de ánodo en SOFCs, superando el mínimo requerido de 1 S/cm [219]. Las tendencias observadas en la conductividad respecto a la concentración de La y la temperatura son coherentes con los mecanismos de conducción reportados en la literatura. Este comportamiento, junto con la potencial estabilidad estructural ofrecida por nuestro método de síntesis, sugiere que el material desarrollado cumple con las condiciones para su uso como ánodo en SOFCs.

Por otro lado, el paladio fue inicialmente propuesto para mejorar las propiedades catalíticas del material, sin evidencia previa de que pudiera influir en la conductividad eléctrica. No obstante, la posible incorporación parcial del metal en la estructura, observada en estudios previos por SEM, hace pertinente evaluar su efecto en la conductividad. A continuación, se analiza el impacto del Pd en las perovskitas L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd, y cómo su presencia puede alterar las propiedades eléctricas en condiciones anódicas.

La Figura 5.8 muestra la conductividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras con y sin Pd. Las densidades relativas de las muestras con Pd y L(40)ST_(-A), estuvieron en el

rango de 65-85%. La adición de Pd redujo la densidad en aproximadamente un 15%, para ambas composiciones, respecto a la muestra sin Pd.

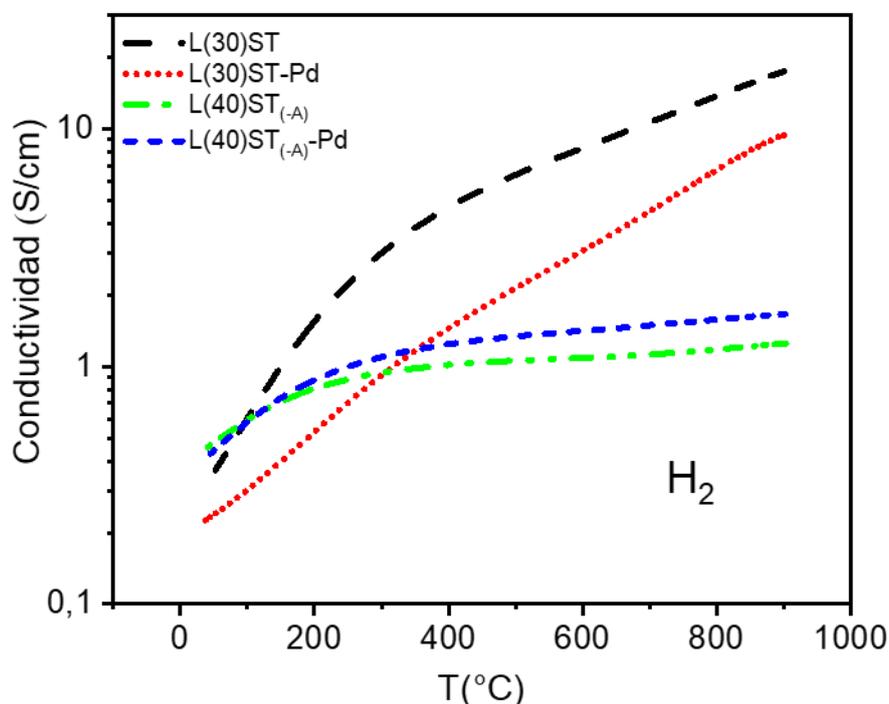


Figura 5.8.-Conductividad eléctrica en función de la temperatura para las perovskitas con y sin Pd (estequiométrica y no-estequiométrica). Medidas obtenidas en ambiente reductor con 5% H₂/Ar.

La comparación entre L(30)ST y L(40)ST_(-A), revela diferencias en su comportamiento eléctrico con la temperatura. Ambas muestras exhiben un comportamiento semiconductor, es decir, la conductividad aumenta al incrementarse la temperatura. Sin embargo, en el caso de L(40)ST_(-A), este aumento es considerablemente más lento, en comparación con el de la muestra estequiométrica L(30)ST, signando su conductividad a altas temperaturas.

En estos sistemas, el proceso de reducción ocurre en dos etapas distintas [49]. La primera implica una rápida reducción superficial de los granos, formando una capa delgada de material altamente conductivo que proporciona un camino inicial para la conducción electrónica. La segunda etapa, más lenta, involucra la reducción del interior de los granos.

Esta fase posterior está limitada por la difusión de las vacancias de oxígeno hacia el bulk del material [49], un proceso que en el caso de L(40)ST_(-A) se ve notablemente afectado por las vacancias catiónicas preexistentes en el sitio A. Estos defectos estructurales en L(40)ST_(-A) desempeñan un papel dual: por un lado, facilitan la formación de las vacancias de oxígeno,

promoviendo la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} y, por ende, aumentando la conductividad [34, 49, 214]. Sin embargo, por otro lado, actúan como centros de dispersión para los portadores de carga [217], lo que puede ralentizar el proceso general de aumento de la conductividad electrónica.

Esta dualidad en el efecto de las vacancias catiónicas explica la marcada diferencia en la cinética de reducción entre L(30)ST y L(40)ST_(-A). La muestra estequiométrica L(30)ST mostró una rápida evolución de su conductividad, requiriendo solo intervalos cortos de tiempo (aproximadamente 5 min) para lograr un aumento significativo en su conductividad después de la fase inicial de reducción. En contraste, L(40)ST_(-A), con su estructura deficiente en cationes, necesitó períodos considerablemente más largos (alrededor de 3 h) para lograr un incremento comparable en su conductividad tras la fase inicial de reducción superficial. Esta diferencia temporal refleja la interacción entre las vacancias catiónicas, la formación de vacancias de oxígeno y la movilidad de los portadores de carga en la estructura no estequiométrica de L(40)ST_(-A).

Al examinar el efecto del Pd en ambas muestras, L(30)ST y L(40)ST_(-A), observamos que la presencia de Pd no altera el comportamiento eléctrico general de cada composición, sugiriendo que los mecanismos de conducción intrínsecos de cada material se mantienen como el factor dominante de sus propiedades eléctricas. Sin embargo, en la muestra estequiométrica L(30)ST, la adición de Pd resulta en una disminución de la conductividad y, por el contrario, en la muestra no estequiométrica L(40)ST_(-A), se observa un ligero aumento en la conductividad con la presencia del metal.

Estas diferencias se asocian a que en ambos materiales, L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd, al no incorporarse la totalidad de Pd, resultó en la generación de una estructura inicial deficiente en cationes del sitio B. Esto, generalmente se asocia con una mejora en la conductividad debido a una mayor concentración de vacancias de oxígeno [216]. Sin embargo, en L(30)ST-Pd la disminución observada en la conductividad total sugiere que este efecto es contrarrestado por otros factores.

He y col. [220], en su estudio sobre $Ba(Zr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1})_{0,95}Pd_{0,05}O_{3-\delta}$, observaron que las partículas de Pd en la superficie tienen efectos complejos sobre la conductividad. Aunque en su caso estas partículas se formaron por exsolución, sus observaciones son relevantes para nuestro sistema. Encontraron que estas partículas superficiales afectan tanto la conductividad

del interior del grano como la del límite de grano. Específicamente, notaron un aumento en la resistencia del límite de grano, pero una disminución simultánea en la resistencia aparente del bulk. En nuestro caso, para L(30)ST-Pd, es posible que estemos en presencia de un fenómeno similar considerando lo observado por SEM, DRX y XPS.

Las partículas de Pd pueden estar creando discontinuidades en los caminos de conducción iónica en los límites de grano, aumentando su resistencia y, por ende, disminuyendo su conductividad total. De acuerdo a nuestras determinaciones, L(30)ST muestra una conductividad de 18 S/cm a 900°C, mientras que L(30)ST-Pd presenta una conductividad reducida de 9,4 S/cm a la misma temperatura, lo que representa una disminución significativa, de ~50%.

Por otra parte, aunque la posible incorporación de Pd ocurre tanto en L(30)ST como en L(40)ST_(-A), los resultados sugieren que la estructura no estequiométrica L(40)ST_(-A), con su deficiencia catiónica en el sitio A, proporciona un entorno más favorable para la incorporación de Pd y la creación de vacancias de oxígeno, en comparación con L(30)ST. Estas vacancias, junto con una interacción Pd-perovskita más fuerte, como lo inferimos de los resultados de DRX, parecen mejorar la movilidad de los portadores de carga, resultando en un ligero aumento de la conductividad en L(40)ST_(-A)-Pd (de 1,2 S/cm a 1,7 S/cm a 900°C).

Estos resultados y análisis de conductividad muestran que la presencia de Pd, dependiendo de la composición y estructura del material, influye en el transporte de carga evidenciando diferencias entre las muestras estequiométricas y no estequiométricas.

5.4 Expansión térmica

Las variaciones en el coeficiente de expansión térmica (TEC) pueden generar tensiones internas que afecten el rendimiento del material como ánodo. A continuación, se analizan los resultados de expansión térmica de las muestras con Pd, con especial énfasis en cómo las diferencias estructurales observadas previamente impactan en la respuesta del material bajo diferentes condiciones.

La expansión total en estos óxidos es el resultado de dos efectos principales [221]: a) la expansión térmica, asociada a las vibraciones de los átomos en la red cristalina con el aumento de temperatura, y b) la expansión química, relacionada con las variaciones en el contenido de oxígeno de la muestra. Esta última, cuando es significativa, se manifiesta en las curvas de

expansión a través de características distintivas como: no linealidad, especialmente a altas temperaturas; histéresis entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento; dependencia marcada de la atmósfera; y una expansión a altas temperaturas considerablemente mayor de lo esperado solo por efectos térmicos.

Las medidas se realizaron a través de la técnica de dilatometría, detallada en el Capítulo III, en el intervalo de temperaturas $150 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ en atmósferas oxidante (Aire), inerte (Ar) y reductora (5% H₂/Ar). Nuestro protocolo experimental consistió en ciclos térmicos que simulan condiciones operativas y de estrés térmico. Iniciamos con una atmósfera de aire, realizando un calentamiento rápido (5°C/min) seguido de un enfriamiento lento (2°C/min), un calentamiento lento (2°C/min) y finalmente un enfriamiento rápido (5°C/min). Este ciclo se repitió posteriormente en atmósferas de argón y 5% H₂/Ar. Este enfoque nos permitió evaluar no solo la expansión térmica en diferentes atmósferas, sino también la respuesta de los materiales a cambios rápidos y lentos de temperatura, simulando así diversas condiciones operativas y de ciclo térmico que podrían experimentarse en una SOFC real.

La Figura 5.9 ilustra la reversibilidad obtenida en las medidas de expansión lineal a través de los ciclos lentos (2°C/min) de enfriamiento y calentamiento para la muestra L(30)ST en diferentes atmósferas. Es importante destacar que las tres muestras restantes, L(40)ST_(-A), L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd, presentaron un comportamiento similar. En todos los casos, se observa un comportamiento lineal en todo el rango de temperaturas y atmósferas estudiadas, sin evidencia de histéresis significativa.

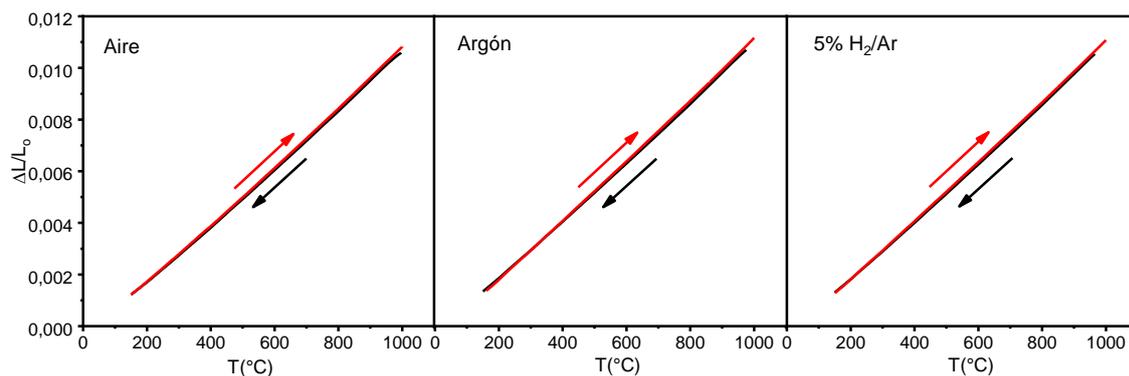


Figura 5.9.- Curvas de expansión térmica para L(30)ST medidas en flujos de aire, Ar y 5% H₂/Ar en el intervalo de $150 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ tanto de subida (roja) como de bajada (negra).

Esta linealidad y la ausencia de las características asociadas a la expansión química sugieren que este fenómeno es despreciable en estas muestras bajo las condiciones experimentales empleadas. De esta manera, la expansión observada se debe principalmente al efecto térmico.

Para un análisis más detallado, la Figura 5.10 presenta las medidas de expansión térmica durante los ciclos de enfriamiento lento (2°C/min) para todas las muestras en las tres atmósferas estudiadas. Los TECs calculados a partir de estos datos se resumen en la Tabla 5.3.

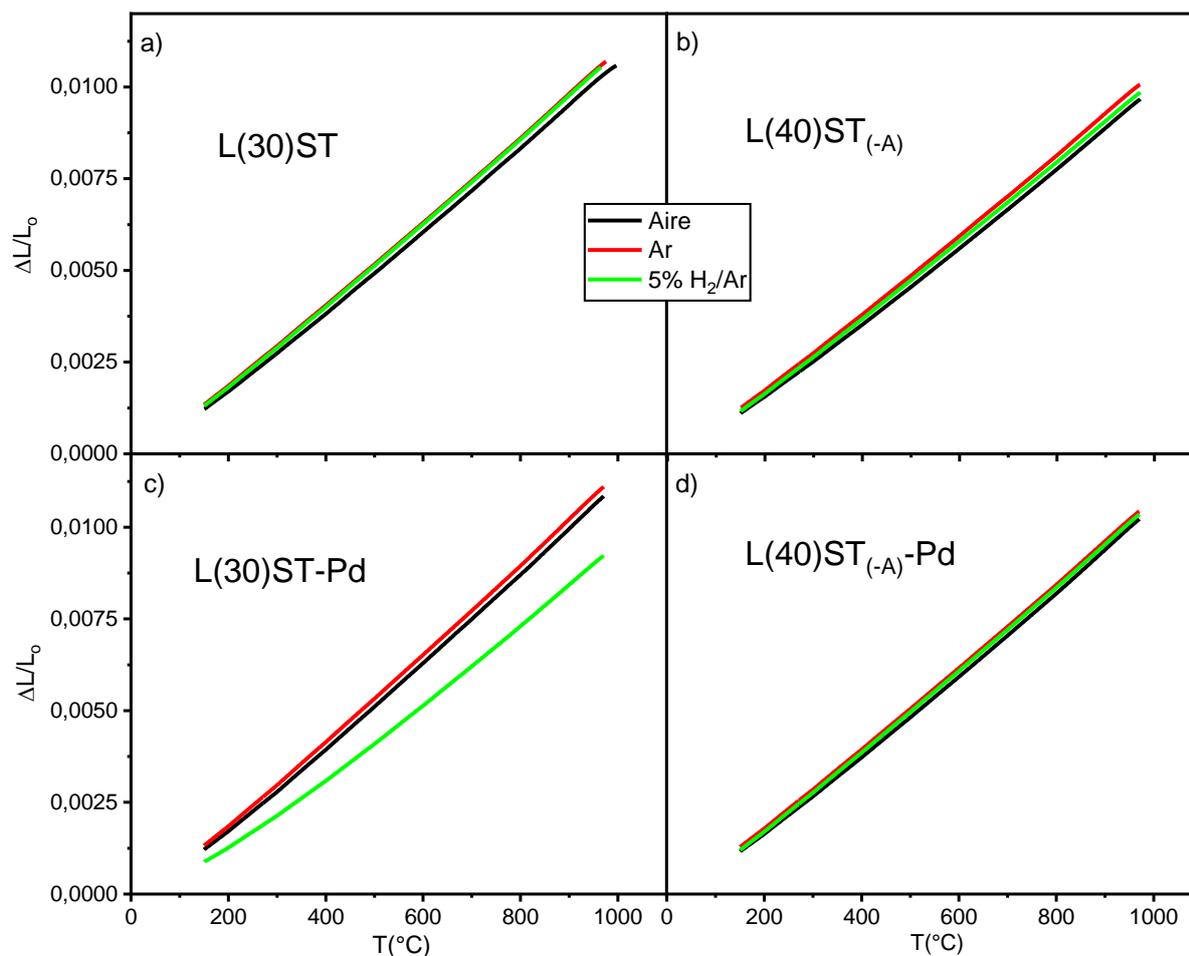


Figura 5.10.- Curvas de expansión térmica para a) L(30)ST, b) L(40)ST_(-A), c) L(30)ST-Pd y d) L(40)ST_(-A)-Pd medidas en flujos de aire, argón y una mezcla de 5% H₂/Ar.

Notablemente, la mayoría de los materiales exhibieron una consistencia en sus propiedades de expansión térmica a través de las tres atmósferas. Las muestras L(30)ST, L(40)ST_(-A) y L(40)ST_(-A)-Pd, mostraron variaciones mínimas en sus valores de TEC, con diferencias inferiores al 5% entre las distintas atmósferas. Esta estabilidad y valores obtenidos son comparables a los observados por Marina y col. en sus estudios de La_xSr_{1-x}TiO₃, donde

reportaron expansiones relativas ($\Delta L/L_0$) inferiores al 0,1% en un amplio rango de pO_2 y valores de TEC en el rango de $11-12 \times 10^{-6} K^{-1}$ [34].

Sin embargo, es importante destacar el comportamiento distintivo de la muestra L(30)ST-Pd. Esta composición mostró una reducción notable en su TEC en la atmósfera de 5% H₂/Ar ($10,4 \times 10^{-6} K^{-1}$) en comparación con aire ($11,8 \times 10^{-6} K^{-1}$) y argón ($12,1 \times 10^{-6} K^{-1}$). Esta diferencia, que representa una reducción de aproximadamente el 12% en el TEC, sugiere que la interacción Pd-perovskita es distinta en L(30)ST y L(40)ST_(-A) bajo una atmósfera reductora.

Tabla 5.3.- Valores de TEC para las muestras con/sin Pd en diferentes atmósferas

Muestra	α ($\times 10^{-6} K^{-1}$)		
	Aire	Ar	5% H ₂ /Ar
L(30)ST	11,3	11,7	11,5
L(40)ST_(-A)	10,5	11,0	10,8
L(30)ST-Pd	11,8	12,1	10,4
L(40)ST_(-A)-Pd	11,0	11,5	11,3

En el caso de la muestra estequiométrica L(30)ST-Pd, la ausencia de vacancias catiónicas en la estructura inicial parece limitar la interacción entre el Pd y la perovskita bajo reducción. Esto podría facilitar la formación localizada de vacancias de oxígeno en torno a las partículas segregadas de Pd, provocando una contracción de la red más pronunciada y una mayor disminución del TEC.

Por su parte, en la muestra no estequiométrica L(40)ST_(-A)-Pd, las vacancias catiónicas preexistentes proporcionan un entorno más favorable para la interacción Pd-perovskita. Esto podría permitir una formación más uniforme de vacancias de oxígeno, mitigando la contracción localizada de la red y manteniendo un TEC más estable.

Esta hipótesis concuerda con las diferencias en respuesta eléctrica observadas en ambos sistemas bajo reducción. Sin embargo, para confirmar o refinar esta interpretación, se requieren estudios adicionales utilizando, además de DRX, otras técnicas avanzadas de análisis estructural in situ en condiciones reductoras.

Los valores de TEC de los materiales estudiados, que oscilan entre $(10-12) \times 10^{-6} K^{-1}$ (Tabla 5.3), son característicos de las fases basadas en SrTiO₃ [34, 49, 222]. Estos valores son compatibles con los electrolitos de óxido sólido comúnmente utilizados en SOFCs. Por

ejemplo, el circonio estabilizado con itria (YSZ) tiene un TEC de aproximadamente $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [223], mientras que el cerio dopado con gadolinio (GDC) presenta un TEC cercano a $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [223]. Otros electrolitos como el LaGaO_3 dopado con estroncio y magnesio (LSGM) muestran valores de TEC en el rango de $10,5\text{-}12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [223]. La similitud en los valores de TEC entre nuestros materiales y los electrolitos comunes sugiere que estos compuestos pueden integrarse eficazmente en las estructuras de SOFC sin introducir tensiones térmicas significativas.

5.5 Propiedades catalíticas

Además de la estabilidad térmica, la capacidad catalítica de estos materiales bajo condiciones operativas es un factor determinante para su éxito como ánodos en SOFCs, particularmente en celdas de alimentación directa. En este tipo de celdas, es fundamental que el ánodo catalice de manera eficiente la oxidación directa del combustible, eliminando la necesidad de un reformador externo y simplificando el diseño y operación del sistema.

En este sentido, la interacción entre el Pd y la estructura de perovskita influye directamente en las propiedades catalíticas. El Pd, reconocido por su alta actividad catalítica, desempeña un papel clave en la activación de especies gaseosas, como el metano, durante el reformado húmedo. La distribución y el estado del Pd en la superficie de las perovskitas impactan significativamente su capacidad para promover reacciones químicas tal como se observa en los valores de conversión y selectividad de las muestras estudiadas.

Para evaluar estas propiedades, se realizaron experimentos de reformado húmedo de metano ($T_{\text{reacción}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$), relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar} = 25/25/50$). La Figura 5.11 muestra los resultados de conversión de CH_4 y selectividades hacia H_2 , CO y CO_2 para las muestras L(30)ST, L(30)ST-Pd, L(40)ST_(-A) y L(40)ST_(-A)-Pd en función del tiempo de reacción. Los valores finales promedio de conversión y selectividad para cada muestra se resumen en la Tabla 5.4.

Lo primero que se observa es una marcada diferencia en la conversión de CH_4 entre las muestras con y sin Pd. Las perovskitas sin Pd (L(30)ST y L(40)ST_(-A)) muestran una conversión de CH_4 prácticamente despreciable, del orden del 1%. En contraste, las muestras con Pd, L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd, exhiben una conversión mayor, alcanzando valores de aproximadamente 12% y 16%, respectivamente. Esta diferencia puede explicarse por el papel

que juega el Pd en la activación del metano, correspondiente a las etapas 1 y 2 del mecanismo de reacción presentado en el capítulo I. Donde las partículas de Pd en la superficie del material, proporcionan los sitios activos para la adsorción y activación del metano [224], mejorando significativamente la primera etapa del proceso de reformado respecto a la perovskita sin Pd.

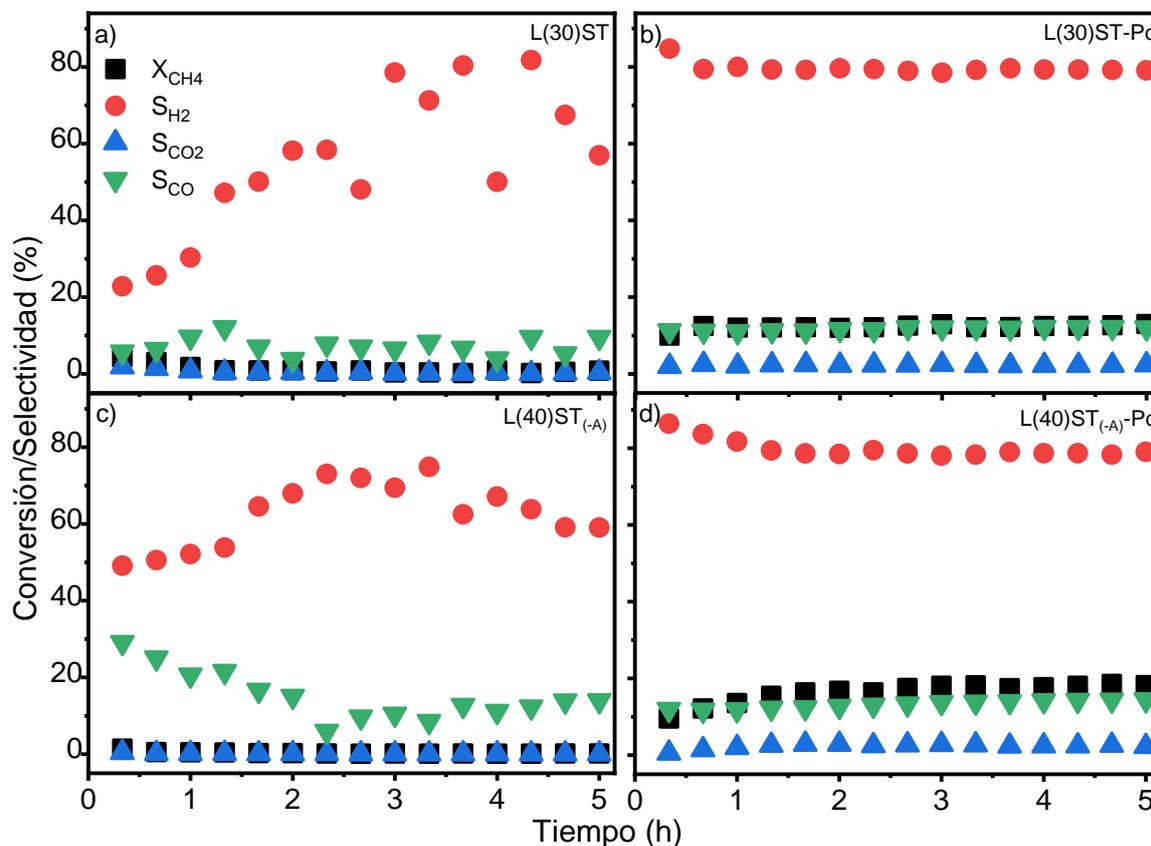


Figura 5.11.- Conversión de CH₄ y selectividades de H₂, CO₂ y CO en función del tiempo de reacción para a) L(30)ST, b) L(30)ST-Pd, c) L(40)ST_(-A) y d) L(40)ST_(-A)-Pd.

Tabla 5.4.- Valores finales de conversión (X_{CH₄}) y selectividades (S_i) obtenidos en la reacción de reformado húmedo de metano para las muestras con/sin Pd

Muestra	X _{CH₄} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)
L(30)ST	~1	---	---	---
L(30)ST-Pd	~12	~80	~12	~2
L(40)ST _(-A)	~1	---	---	---
L(40)ST _(-A) -Pd	~16	~80	~13	~2

Asimismo, se observa que la conversión se mantiene estable durante las 5 h de reacción. Esta estabilidad sugiere que la sinterización y la deposición de carbono son mínimas o inexistentes. Esto puede atribuirse a varios factores, destacando la eliminación eficiente del carbono formado mediante la reacción con el vapor: $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ [225]. Donde el CO producido puede reaccionar además con el vapor del medio para formar CO₂ y H₂ [225]. Estas reacciones son particularmente relevantes en el ánodo de una SOFC real [225, 226], debido a la presencia continua de vapor de agua, no solo del suministrado externamente, sino también del producido por la reacción electroquímica entre el hidrógeno y los iones oxígeno.

Respecto a las selectividades, se observa una alta dispersión en los valores para las muestras sin Pd, tanto para H₂ como para CO. Esta dispersión se atribuye a la muy baja conversión de CH₄ en estas muestras, lo que resulta en una mayor incertidumbre en la determinación de las selectividades. Por su parte, las muestras con Pd dieron selectividades más estables y definidas, con una alta selectividad hacia H₂, cercana al 80% y muy baja selectividad a CO₂ (casi despreciable). Estos resultados evidencian el efecto positivo del Pd en la promoción de la reacción de reformado sin favorecer significativamente las reacciones secundarias que producen CO₂. Además, las condiciones de operación usadas, con una relación $CH_4/H_2O = 1$, contribuye a estas altas selectividades [227].

Similar a lo observado por Zhao y col. [228] con los materiales La₂Ce₂O₇ (LDC), nuestras perovskitas están exhibiendo una capacidad superior de adsorción de agua debido a la presencia de vacantes de oxígeno generadas por el dopaje con La, el ambiente reductor y las deficiencias catiónicas que deja la no-incorporación total del Pd en la red. Estas vacantes de oxígeno no solo mejoran la adsorción de agua, sino que también facilitan el transporte de especies de oxígeno hacia la interfaz Pd-perovskita [225, 229], donde pueden oxidar rápidamente las especies carbonosas formadas en la superficie de las partículas de Pd.

La comparación entre las muestras estequiométricas y no estequiométricas revela diferencias en los valores de conversión, en línea con lo previamente discutido sobre la interacción entre el Pd y la fase perovskita en ambos sistemas. La muestra estequiométrica, L(30)ST-Pd, presentó una conversión menor (12%) en comparación con la no estequiométrica L(40)ST_(-A)-Pd (16%), lo cual se puede atribuir a las deficiencias catiónicas presentes en esta última. Estas vacancias crean un entorno más favorable para la interacción entre el Pd y la estructura perovskita, aumentando los sitios activos y mejorando la actividad catalítica [230, 231]. Este comportamiento coincide con los análisis estructurales y térmicos previos, donde la mayor

estabilidad y distribución de vacancias en L(40)ST_(-A)-Pd favorecen una mayor eficiencia catalítica en comparación con L(30)ST-Pd.

Nuestros resultados confirman que la interacción del Pd con las perovskitas mejora significativamente su actividad catalítica en el reformado húmedo de metano, convirtiéndolas en catalizadores bifuncionales eficientes. Aunque los valores de conversión (12-16%) están por debajo de los reportados para catalizadores a base de níquel (>90% en algunos casos) [232, 233], nuestros materiales destacan por su notable resistencia a la deposición de carbono y la sinterización. Estas características son esenciales para garantizar la estabilidad a largo plazo en aplicaciones de SOFC. En particular, la muestra no estequiométrica (L(40)ST_(-A)-Pd) mostró un rendimiento superior, lo que resalta el papel de las deficiencias catiónicas en la mejora de la interacción Pd-perovskita.

Estos datos sugieren que, para lograr una mejor eficiencia catalítica en estos materiales, es importante optimizar la interacción Pd-perovskita. Esto puede alcanzarse mediante la refinación de las estrategias de síntesis y la optimización de las composiciones, con el objetivo de lograr una incorporación más efectiva del metal en la estructura. Estas mejoras podrían conducir a una interacción más fuerte entre las partículas metálicas y el óxido, idealmente a través de una exsolución atómicamente dispersa [220]. Tal configuración no solo aumentaría el número de sitios activos disponibles, sino que también potenciaría la sinergia entre el Pd y la perovskita, lo que podría resultar en un aumento significativo de la actividad catalítica y la estabilidad del material.

5.6 Conclusiones

En este capítulo, se caracterizaron las perovskitas estequiométricas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ (L(X)ST), no-estequiométricas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3x/2}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ (L(X)ST_(-A)) y sus modificadas con Pd con el objetivo de evaluar su potencial como ánodos de SOFCs. El análisis incluyó estudios estructurales, superficiales, y la evaluación de propiedades eléctricas, térmicas y catalíticas, con un enfoque particular en el efecto del Pd en ambas composiciones (estequiométricas y no estequiométricas).

Los estudios de difracción de rayos X revelaron que los tratamientos térmicos de calcinación y reducción en las muestras L(30)ST-Pd y L(40)ST_(-A)-Pd afectaron únicamente el estado de oxidación del Pd. Esta observación se confirmó mediante los análisis de XPS, que evidenciaron la presencia de Pd⁰ en los estados reducidos y de PdO en las muestras calcinadas. Además, la

cantidad de Pd detectada en la superficie por XPS fue baja en comparación con el contenido nominal, lo que se atribuye a la formación de grandes aglomerados de Pd, también identificados por SEM.

En cuanto a las propiedades eléctricas, las muestras de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ mostraron un comportamiento semiconductor, con un aumento de la conductividad a medida que aumentaban la temperatura y la concentración de La, alcanzando un máximo para la composición $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$, con una conductividad de 18 S/cm a 900°C en atmósfera reductora (5% H_2/Ar). Por su parte, la adición de Pd produjo efectos opuestos: en L(30)ST-Pd, la conductividad disminuyó en comparación con la muestra sin Pd, mientras que en L(40)ST_(-A)-Pd, aumentó ligeramente. En este último caso, el resultado sugiere una interacción más favorable entre el Pd y la estructura no estequiométrica, facilitada por la presencia de vacancias catiónicas. Estas vacancias parecen favorecer la incorporación parcial del Pd en la red cristalina, lo que genera vacancias de oxígeno adicionales y mejora la conductividad iónica, incrementando así la conductividad total.

La estabilidad térmica, evaluada a través de los coeficientes de expansión térmica, mostró una consistencia en la mayoría de las muestras, con valores entre $10\text{-}12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en diferentes atmósferas (aire, argón y 5% H_2/Ar). Sin embargo, L(30)ST-Pd exhibió una reducción significativa en su TEC bajo atmósfera reductora, lo que corrobora las diferencias en la interacción Pd-perovskita entre sistemas estequiométricos y no estequiométricos. En L(30)ST-Pd, la formación localizada de vacancias de oxígeno alrededor de las partículas de Pd segregadas provoca una contracción de la red más pronunciada, reduciendo el TEC. En cambio, en L(40)ST_(-A)-Pd, las vacancias catiónicas preexistentes distribuyen de manera más uniforme las vacancias de oxígeno, resultando en una mayor estabilidad térmica. La compatibilidad de estos TECs con los electrolitos comunes en SOFCs sugiere una buena integración estructural, crucial para la durabilidad y el rendimiento a largo plazo.

Finalmente, los estudios catalíticos en la reacción SRM demostraron que las perovskitas con Pd exhibieron una conversión de CH_4 de 12 y 16%, respectivamente para la estequiométrica y no-estequiométrica, con una alta selectividad hacia H_2 (~80%) y baja producción de CO_2 . Esto indica una promoción efectiva de la reacción de reformado sin favorecer reacciones secundarias indeseadas. No obstante, esta actividad no puede asociarse a un efecto promotor del Pd como dopante dado la formación de grandes partículas observadas por SEM.

En conjunto, este estudio ha demostrado la estrecha interrelación entre la composición, la estructura y las propiedades funcionales de estos materiales. Sin embargo, también se identifican áreas de perfeccionamiento, particularmente en la optimización de la interacción Pd-perovskita para mejorar aún más la eficiencia catalítica y la conductividad eléctrica. Futuros estudios podrían enfocarse en refinar las estrategias de síntesis y composición para lograr una incorporación más efectiva del Pd en la estructura, potencialmente mejorando la distribución y dispersión atómica del Pd, lo que podría resultar en un aumento significativo de la actividad catalítica y la estabilidad del material.

Capítulo VI

***Caracterización de
CePd(X)***

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales fluorita de composición $Ce_{1-x}Pd_xO_2$. El estudio aborda diversas propiedades, incluidas la estructura cristalina, la composición superficial, las características redox, la formación de defectos y las propiedades de adsorción. La incorporación de Pd en la red de CeO_2 , como se demostró en el capítulo IV, genera modificaciones relevantes en la estructura, siendo esencial analizar cómo estas afectan las propiedades y el rendimiento catalítico de los materiales.

La investigación se centra en las tres composiciones sintetizadas: CePd(1), CePd(3) y CePd(5), correspondientes a concentraciones de paladio del 1%, 3% y 5 % molar, respectivamente. Como se demostró en el Capítulo IV, estas composiciones representan un rango crítico en la incorporación de Pd en la estructura fluorita del CeO_2 . Específicamente, se identificó un límite de solubilidad del Pd en la estructura fluorita cercano al 3 % molar, con la aparición de una fase secundaria de PdO para $x = 0,05$. Además, se observó un ligero aumento en el parámetro de red con la incorporación de Pd, atribuido a la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} inducida por la presencia del metal.

En el presente capítulo, estas muestras se examinan en diferentes estados, producto de tratamientos térmicos específicos:

1. "as is": estado post-síntesis, tras el último tratamiento térmico en aire a 500°C.
2. "Red": reducción en H_2 a 300°C durante 1 h.
3. "Red+Cal": reducción seguida de calcinación en aire a 300°C por 1 h.

Estos tratamientos térmicos desempeñan un papel fundamental en la caracterización y modificación de los materiales, tal como se evidenció previamente para las perovskitas, ya que pueden inducir cambios en su estructura y propiedades. En el contexto de la solución sólida formada $Ce_{1-x}Pd_xO_2$, proporcionan información sobre la estabilidad estructural, la movilidad del Pd y los procesos de reducción-oxidación que ocurren en el material.

Finalmente se evalúa, como ensayo adicional, el desempeño catalítico de estos materiales en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS), correlacionando la actividad y selectividad con las características fisicoquímicas previamente determinadas.

6.1 Análisis DRX

Se realizaron estudios de difracción de rayos X (DRX) para evaluar los cambios estructurales inducidos por los diferentes tratamientos térmicos aplicados a las muestras de $Ce_{1-x}Pd_xO_2$. Los difractogramas obtenidos se presentan en la Figura 6.1, y los parámetros cristalográficos se calcularon utilizando los métodos de Rietveld y Williamson-Hall, cuyos resultados se resumen en la Tabla 6.1.

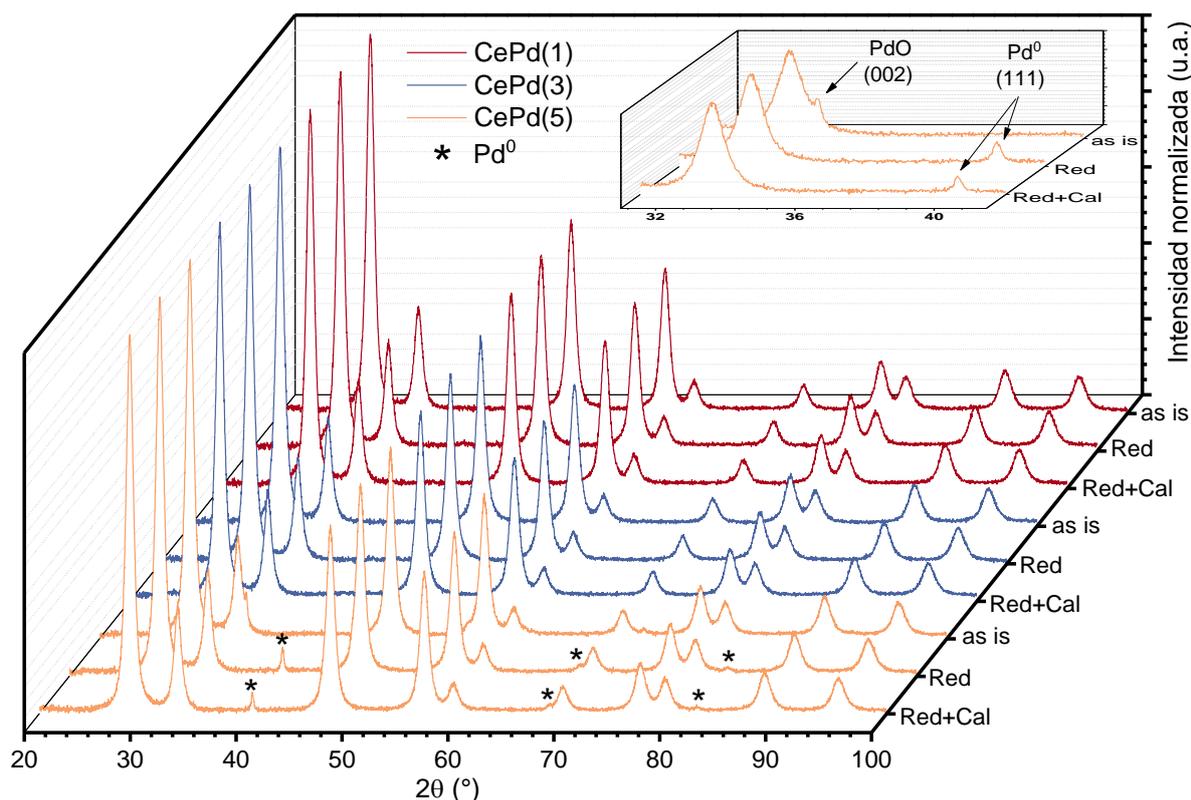


Figura 6.1.- Patrones de DRX para las muestras en sus distintos estados según se indican. En el recuadro superior se muestra la existencia de las fases segregadas de PdO y Pd⁰ presentes en la muestra CePd(5).

Para las muestras CePd(1) y CePd(3), se observó una notable estabilidad estructural en las temperaturas estudiadas. No se detectaron cambios apreciables en los difractogramas ni en los valores de tamaño de cristalita (Tabla 6.1), lo que sugiere que la incorporación de hasta un 3 %at de Pd, no compromete la integridad estructural de la red fluorita del CeO₂ bajo las condiciones de tratamiento térmico aplicadas.

Asimismo, el parámetro de red para estas muestras también se mantuvo relativamente constante durante los tratamientos térmicos, tal como se observa en la Tabla 6.1. Este resultado indica que la expansión de la red, observada inicialmente en el Capítulo IV debido a la incorporación

del Pd y la formación de Ce^{3+} , se mantiene estable. Sin embargo, para CePd(1), al realizar una posterior calcinación se observó una disminución del parámetro de red en comparación con el estado reducido y as is, lo que indica una reoxidación parcial de Ce^{3+} a Ce^{4+} .

La muestra CePd(5) exhibe un comportamiento distintivo en los difractogramas durante los tratamientos, coherente con su composición que excede el límite de solubilidad. Se observa cómo la reducción transforma las partículas segregadas de PdO en Pd metálico, que persisten incluso después de la calcinación. Esta persistencia del Pd^0 , junto con el aumento del tamaño de cristalita y la disminución del parámetro de red que se observa en la tabla 6.1 para esta muestra, demuestra una fuerte interacción entre estas partículas segregadas y el óxido de cerio. Dicha interacción no solo impide la reoxidación completa del Pd metálico, sino que también provoca cambios estructurales en el material.

Estos cambios están en línea con los reportados para sistemas Pr/CeO₂-ZrO₂ [234]. Aunque son sistemas composicionalmente diferentes, en ambos casos, las vacantes de oxígeno generadas durante los tratamientos térmicos juegan un papel dominante en el comportamiento del parámetro de red. Esta analogía sugiere que en nuestros materiales, la formación y el ordenamiento de dichas vacantes durante los ciclos de reducción y oxidación son factores que gobiernan las variaciones estructurales observadas, particularmente en la evolución del parámetro de red.

Tabla 6.1.- Datos cristalográficos de los materiales fluorita $Ce_{1-x}Pd_xO_2$, con y sin tratamiento

Muestra	Tratamiento	Tamaño de cristalita (nm)	Parámetro de red (Å)
CePd(1)	as is	10,1	5,412
	Red	9,9	5,412
	Red+Cal	10,2	5,410
CePd(3)	as is	8,0	5,413
	Red	8,2	5,413
	Red+Cal	8,2	5,413
CePd(5)	as is	7,3	5,413
	Red	8,4	5,411
	Red+Cal	8,4	5,411

Estos cambios observados en la estructura y el estado de oxidación del Pd y el Ce sugieren que los materiales $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ podrían presentar propiedades redox interesantes, especialmente en cuanto a su reducibilidad. Para investigar cómo la incorporación de Pd afecta la capacidad de reducción de estos compuestos, los estudios de reducción a temperatura programada (TPR) ofrecen información al respecto. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

6.2 Estudios de reducibilidad por TPR

Típicamente, el óxido de cerio muestra dos picos de reducción: el primero en el rango entre 300 y 550°C correspondiente a la reducción del óxido de cerio superficial, tal como se observa en la Figura 6.2; y el segundo entre 600 y 900°C relacionado con la reducción del volumen (bulk) (no mostrado) [235]. En este trabajo se presta más atención a la química superficial de la ceria, por eso se mide el primer pico de reducción hasta 650°C. Los picos mostrados debajo de la curva se ajustan mediante funciones gaussianas para determinar el área de la señal.

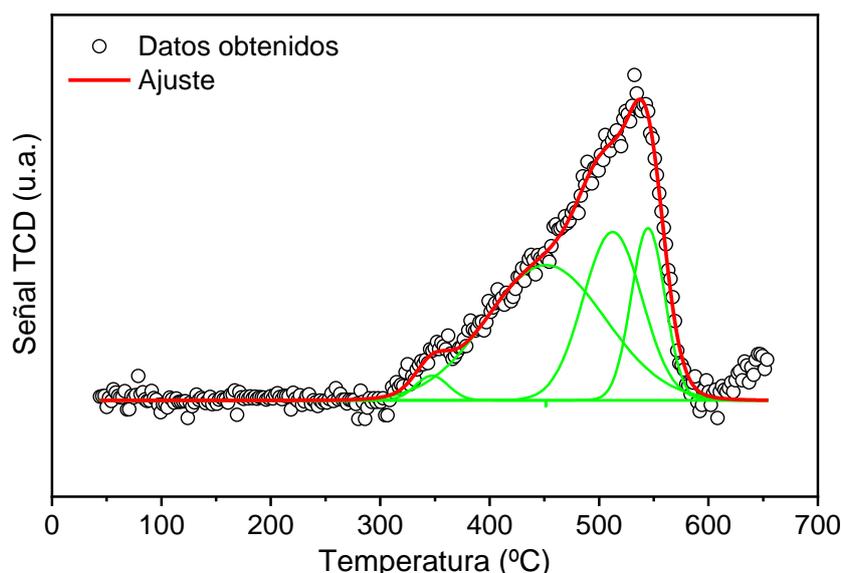


Figura 6.2.- Perfil TPR para la muestra CeO₂.

La Figura 6.3 presenta los perfiles de TPR para las muestras $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0,05$). En el caso de CePd(1), se observa una señal de consumo de H₂ amplio, que comienza a los 90°C y se extiende hasta los 230°C, con un máximo en 183°C y una contribución menor en torno a los 120°C. Esto contrasta significativamente con la temperatura de reducción de la muestra de CeO₂ sin dopar, la cual presenta su máximo consumo a 530°C, como se muestra en la Figura 6.2.

Este perfil amplio del CePd(1) indica que pueden estar ocurriendo más de un proceso de reducción de forma simultánea. Por un lado, la reducción del Pd superficial, que interactúa con la ceria. Por otro lado, una reducción anticipada del óxido de cerio superficial, inducida por la presencia del Pd en la estructura. La reducción alrededor de los 120°C indica la posible formación temprana de paladio metálico con un déficit electrónico. Asimismo, la interacción entre el óxido de cerio y el paladio parece ser lo suficientemente fuerte, como para influir significativamente en la temperatura de reducción del cerio, disminuyéndola por debajo de los 200°C [236].

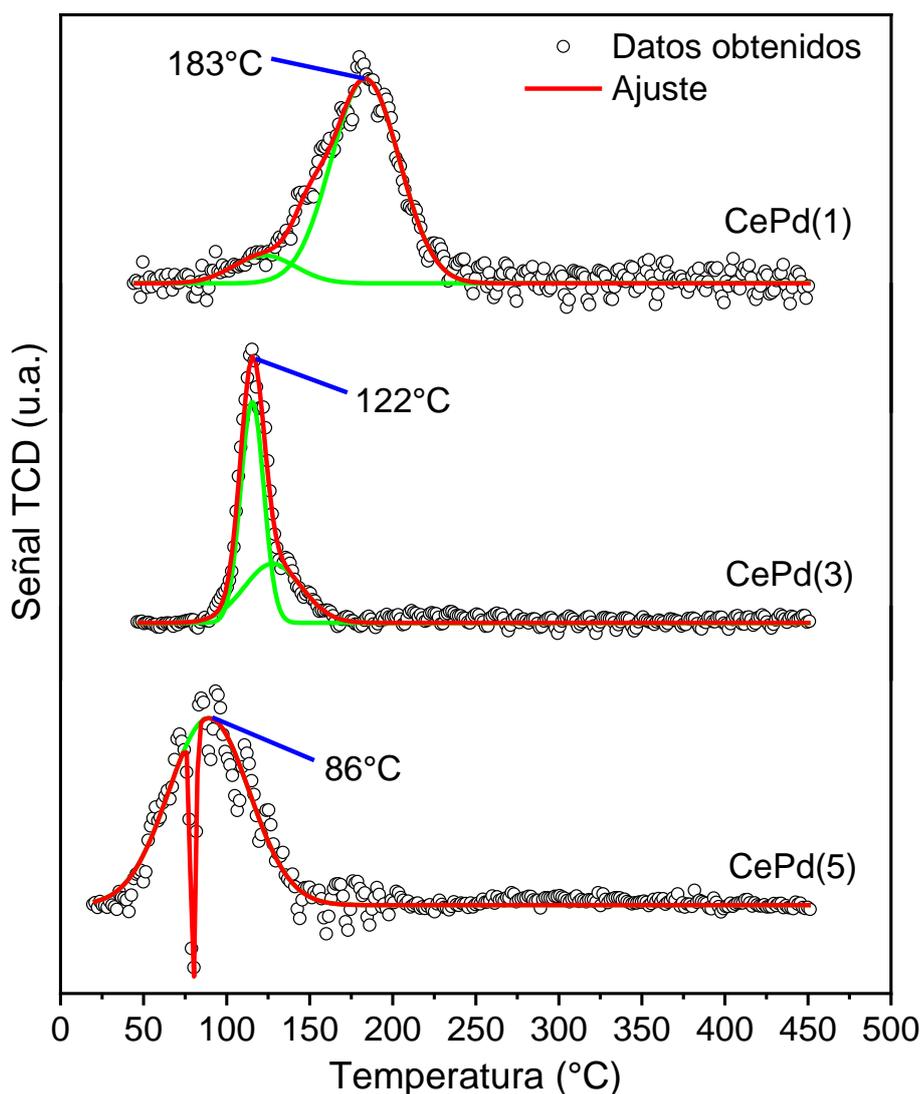


Figura 6.3.- Perfiles TPR para las muestras CePd(1), CePd(3) y CePd(5) indicando los picos máximos de reducción.

En el caso de la muestra CePd(3), el perfil de consumo de hidrógeno se desplaza hacia temperaturas aún más bajas en comparación con la muestra de 1%at de Pd (CePd(1)). Esto indica que el Pd exhibe un carácter más metálico y que las primeras capas de cerio se reducen

a menores temperaturas, influenciadas por la mayor cantidad de Pd presente en la solución sólida [237].

El pico de CePd(5) muestra una contribución negativa típica de la descomposición del hidruro de Pd, indicando la formación de grandes agrupaciones metálicas de Pd, lo suficientemente grandes como para dar lugar a la fase de hidruro [238, 239]. Esto se puede explicar considerando que el Pd excedente, aquel que excede el límite de solubilidad en la solución sólida y que se observó mediante DRX, migra hacia la superficie formando grandes clústeres (mayores a 2,6 nm [240]), lo que con el tiempo podría, reducir los sitios disponibles para la adsorción de gases.

Estos resultados son consistentes con los reportados por Walton y col. [241], quienes atribuyeron un incremento en la reducibilidad de los cationes Ce^{4+} al aumento en los defectos del material, resultante de la sustitución de más iones Ce^{4+} por iones Pd^{2+} en la estructura. Este incremento en los defectos, junto con la expansión de la red cristalina, facilita la migración de iones de óxido, favoreciendo así la eliminación más eficiente del oxígeno cuando se aumenta el contenido de Pd. Otros estudios han sugerido que esta mayor reducibilidad podría estar asociada a la interacción del Ce con el metal, donde éste último transfiere electrones a la ceria, facilitando la formación de vacantes de oxígeno [25]. Este efecto parece ser más pronunciado en muestras con una mayor superficie expuesta.

A este respecto, investigaciones realizadas por Mishra y Leitenburg [242, 243] sobre la reducción en sistemas de ceria con distintas áreas superficiales específicas indican que la temperatura de reducción disminuye con el incremento del área superficial. Esto se debe a la mayor probabilidad de encontrar iones de oxígeno en la superficie de cristalitas pequeñas de ceria, lo que proporciona más sitios para la formación de vacancias aniónicas y la reducción de iones Ce^{4+} adyacentes, con la consecuente generación de H_2O por la recombinación de hidrógeno con grupos hidroxilo.

Nuestros resultados están alineados con esta observación, ya que, a mayor cantidad de Pd, el área específica del material aumenta (ver Tabla 4.7 en el Capítulo IV). Esto sugiere que la mayor área superficial de las muestras con mayor contenido de paladio está relacionada con una mayor disponibilidad de sitios para la reducción de Ce^{4+} y la consecuente generación de defectos, lo cual se refleja en los picos de reducción a menores temperaturas, como se observa en la muestra CePd(5) donde el pico máximo ocurre a $86^{\circ}C$.

En líneas generales, podemos decir que la adición de Pd al óxido de cerio modifica significativamente las propiedades redox del material, disminuyendo la temperatura de reducción del cerio debido a la formación de defectos estructurales, la transferencia de carga del metal al Ce y el aumento del área superficial, efectos que se acentúan al incrementar el contenido de Pd. Sin embargo, un Pd no solubilizado puede conducir a cambios adicionales, como se observa en la muestra CePd(5).

Tabla 6.2.- Valores experimentales obtenidos en los ensayos TPR

Muestra	Área total del ajuste	Moles de H ₂ consumidos	Moles de Pd en la muestra	Relación molar H ₂ /Pd
CeO ₂	144,67	3,19x10 ⁻⁶	-----	-----
CePd(1)	99,10	2,18x10 ⁻⁶	0,49x10 ⁻⁵	0,44
CePd(3)	171,31	3,78x10 ⁻⁶	1,58x10 ⁻⁵	0,24
CePd(5)	94,42	2,27x10 ⁻⁶	2,86x10 ⁻⁵	0,08

El consumo de hidrógeno se determinó mediante la integración de las funciones gaussianas usadas en el ajuste de las señales de TPR. La Tabla 6.2 resume los resultados, incluyendo en la última columna la relación molar entre el hidrógeno consumido y el contenido nominal de Pd en el sólido. Los valores de H₂/Pd < 1 indican que no todo el Pd presente se reduce. Esto se debe a que, en estas soluciones sólidas, gran parte del Pd permanece solubilizado en el volumen del material, lo que limita su contribución a los procesos de reducción superficial.

Para profundizar en la comprensión del estado químico del Pd y confirmar su distribución superficial, se realizaron análisis mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la siguiente sección se discuten los resultados obtenidos.

6.3 Análisis XPS

La Figura 6.4 muestra los espectros amplios de todas las composiciones sintetizadas Ce_{1-x}Pd_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0,05). Se identifican los elementos químicos presentes, tales como cerio y su correspondiente señal Auger, oxígeno con su señal Auger característica, paladio y carbono adventicio. El recuadro destaca la señal correspondiente al nivel 3d del átomo de Pd, cuya intensidad aumenta con el porcentaje de dopaje en el material.

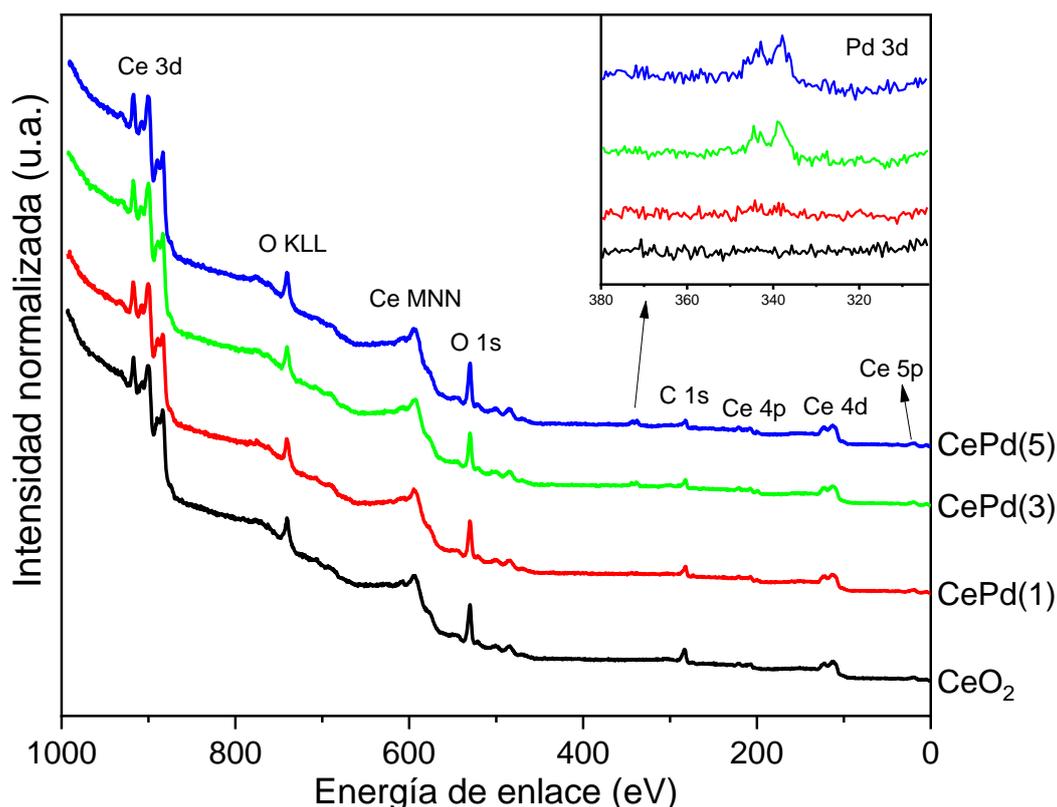


Figura 6.4.- Espectros XPS de las fluoritas $Ce_xPd_{1-x}O_2$.

Para un análisis más detallado, se realizaron mediciones de alta resolución de las transiciones principales de cada elemento de interés. La muestra CePd(3) se seleccionó como ejemplo representativo para analizar las regiones Ce 3d, Pd 3d y O 1s, cuyos espectros, con sus ajustes, se muestran en la Figura 6.5. Los modelos utilizados para realizar los ajustes se detallan en el Apéndice A.

De forma similar al caso del La 3d analizado en el Capítulo V, los espectros de resolución del Ce 3d (Figura 6.5a) presenta una estructura de desdoblamiento múltiple. De esta forma, para su ajuste fue necesaria la aplicación de cinco dobletes de acoplamiento espín-órbita $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$. De acuerdo con la notación de Burroughs [244], estos dobletes pueden identificarse como V^0-U^0 y V^I-U^I para la especie Ce(III) y $V^{II}-U^{II}$ y $V^{III}-U^{III}$ para la especie Ce(IV). Este análisis da cuenta de la coexistencia de ambos óxidos, Ce_2O_3 y CeO_2 , en la superficie de todas las muestras analizadas. La cuantificación atómica de cada especie se realizó tomando en cuenta la relación de áreas de sus respectivas componentes respecto al área total.

El espectro del Pd 3d (Figura 6.5b) se analizó considerando dos pares de dobletes de acoplamiento espín-órbita ($3d_{5/2} - 3d_{3/2}$), revelando la presencia de dos especies distintas de Pd: una, centrada a 338,1 eV de energía de ligadura y otra a 336,6 eV de energía de ligadura.

Mientras que la primera contribución se asocia a Pd^{2+} en sustitución en la estructura fluorita, designada Pd-Ce-O [245], la segunda se atribuye a PdO en fuerte interacción con el sustrato tal como lo indica su desplazamiento hacia energías de ligadura más altas respecto a los valores típicos esperados para esta especie [246]. Por su parte, el pico a 338,1 eV sugiere una especie de Pd con un carácter más iónico, distinto al del PdO, confirmando su sustitución en la estructura fluorita. Estudios previos [190, 245] sobre CeO_2 dopado con Pd, utilizando técnicas como XPS y XAFS (Estructura Fina de Absorción de Rayos X), confirman la incorporación de Pd^{2+} en la estructura de CeO_2 , con energías de ligadura en acuerdo con las obtenidas en este trabajo.

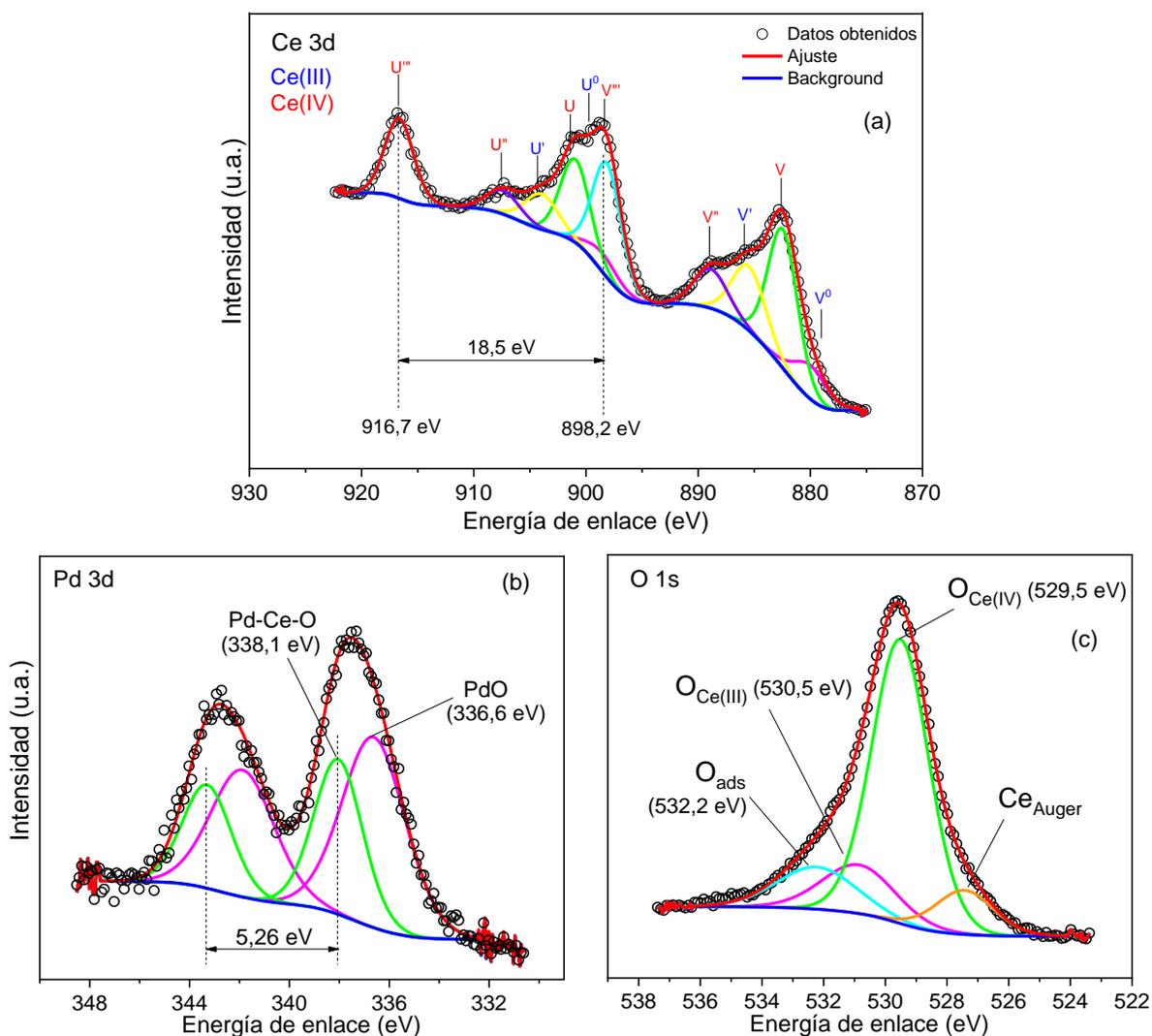


Figura 6.5.- Espectros XPS de las regiones a) Ce 3d, b) Pd 3d y c) O 1s, para la muestra CePd(3).

Cabe aclarar que, si bien en los análisis de DRX para las muestras CePd(1) y CePd(3) no se observó la presencia de fases correspondientes a PdO, este resultado no contradice lo observado

por XPS. Este compuesto puede estar formando pequeños clústeres superficiales en fuerte interacción con el sustrato, tal como lo sugieren los resultados de XPS.

La región correspondiente a O 1s observada en la Figura 6.5c, se ajustó mediante la utilización de tres picos asignados a: O de la red centrados a 530,5 eV y 529,5 eV de energía de ligadura e identificados como O_{Ce(III)} y O_{Ce(IV)} respectivamente [247-251] y a 532,2 eV asociado con especies adsorbidas tales como O₂ y OH [248]. El ajuste se completa con un pico en torno a los 527 eV atribuido al solapamiento de una componente menor de la transición Auger MNN del Ce.

Todas las muestras de las fases fluorita mostraron características similares en las tres regiones estudiadas, independientemente de su composición. Los ajustes realizados permitieron determinar las composiciones atómicas superficiales, que se presentan en la Tabla 6.3. En la composición atómica del Pd, sólo se tomó en cuenta la especie Pd-Ce-O para obtener la estequiometría del compuesto en la superficie.

Tabla 6.3.- Composiciones atómicas superficiales de las fluoritas Ce_{1-x}Pd_xO₂ (0,01 ≤ x ≤ 0,05), obtenidas por análisis de XPS

Muestra	Composición atómica superficial*		
	Ce	Pd	O
CePd(1)	0,72 (0,99)	0,01 (0,01)	2,25
CePd(3)	0,97 (0,97)	0,03 (0,03)	1,94
CePd(5)	0,94 (0,95)	0,03 (0,05)	1,94

*Las cantidades entre paréntesis indican la composición atómica nominal

Los resultados muestran una composición atómica superficial en buen acuerdo con la composición nominal para CePd(1) y CePd(3). Sin embargo, para CePd(5), el contenido atómico superficial de Pd (0,03) es menor que el valor nominal (0,05), en acuerdo con el límite de solubilidad del 3 %at observado por DRX.

6.3.1 Efecto de los tratamientos térmicos

En esta sección analizaremos en detalle la evolución de las concentraciones superficiales de Ce³⁺ y las distintas especies de Pd como función de los tratamientos térmicos.

A partir de los espectros de resolución del Ce 3d, se determinó la proporción de Ce^{3+} presente en la superficie de las muestras CePd(1), CePd(3) y CePd(5) para los distintos estados: as is, Red y Red+Cal. Los resultados de estas cuantificaciones se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4.- Proporción de Ce^{3+} determinado a partir de los espectros XPS del Ce 3d

Muestra	%Ce ³⁺		
	as is	Red	Red+Cal
CeO ₂	19	19	6
CePd(1)	22	27	20
CePd(3)	27	30	24
CePd(5)	26	30	19

Se puede observar que, para las muestras en su estado inicial “as is” la proporción de Ce^{3+} aumenta con el incremento del contenido de Pd, reafirmando el efecto promotor del Pd en la generación de vacancias de oxígeno que conducen a la reducción de la ceria. Este fenómeno ha sido discutido previamente y validado por diversos autores en sistemas y condiciones similares [252-254]. El aumento de concentración del metal de 3 a 5 % molar (muestras CePd(3) y CePd(5), respectivamente) no presenta variaciones del %Ce³⁺ como consecuencia de haber alcanzado el límite de solubilidad, en acuerdo con las observaciones previas (Tabla 6.3).

Asimismo, se evidencia el efecto promotor del Pd sobre la cupla redox de la ceria. Cuando se aplica un tratamiento de reducción a 300°C, la proporción superficial de Ce^{3+} aumenta consistentemente para las tres muestras dopadas. Mientras que, para la muestra pura no se observan cambios. Al aplicar una posterior calcinación a 300°C, este cerio se reoxida disminuyendo la proporción de Ce^{3+} que había en la condición “as is” para todas las muestras.

Estos resultados reflejan el aumento de la movilidad de los iones oxígeno a través de la ceria en temperaturas tan bajas como 300°C, donde el Pd favorece la conversión $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$, en acuerdo con lo observado por TPR (Figura 6.3).

Para lograr una mejor comprensión de los mecanismos de compensación de carga y movilidad del metal se obtuvieron las concentraciones atómicas relativas para cada especie presente en la superficie de los diferentes materiales. Estos datos se obtuvieron a partir de los espectros de alta resolución de las regiones O 1s, Ce 3d y Pd 3d. En la región del Pd, además de las especies Pd²⁺ (PdO y Pd-Ce-O) discutidas previamente, se identificó una señal adicional ubicada en

~335,0 eV, asociada al estado metálico Pd⁰. La Figura 6.6 muestra la evolución de las concentraciones atómicas de las distintas especies de Pd y de Ce³⁺ en función de los tratamientos térmicos aplicados.

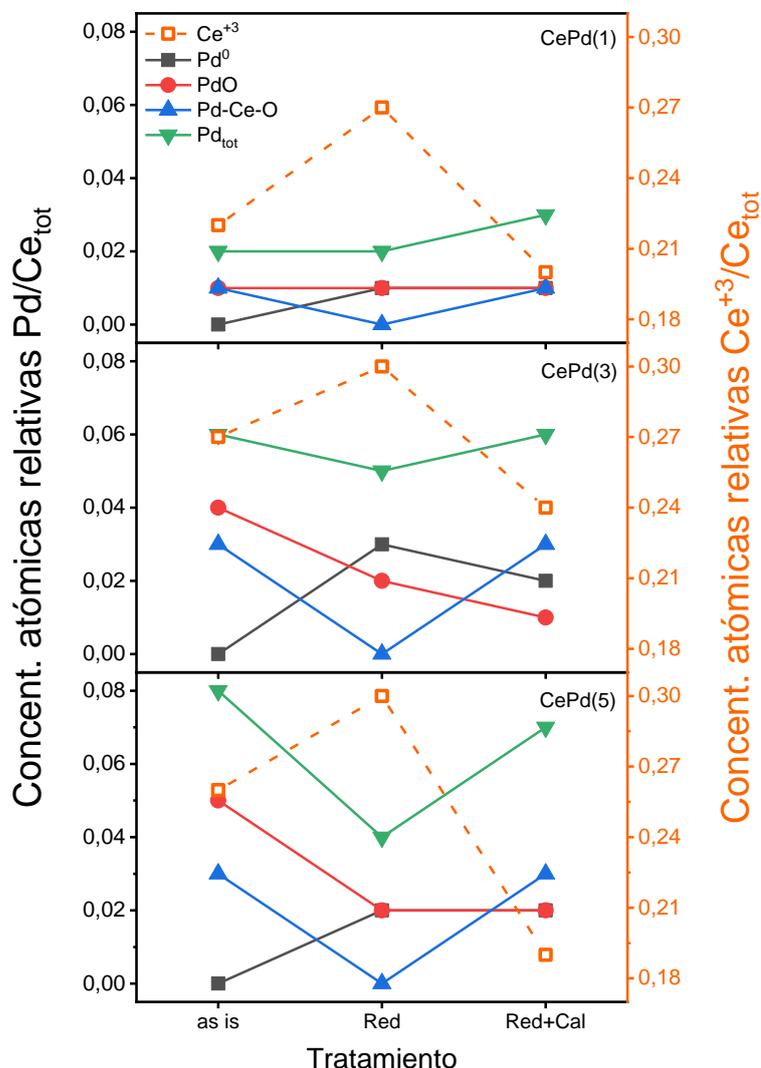


Figura 6.6.- Relaciones atómicas obtenidas a partir de los espectros de resolución XPS en función del estado de la muestra.

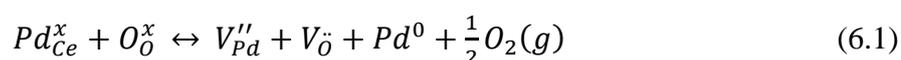
Algo interesante observado en estos resultados (Figura 6.6) es el comportamiento que presenta el paladio sustitucional (Pd-Ce-O) en la superficie del material. Se observa que, al aplicar una reducción, esta contribución prácticamente desaparece; luego, al aplicar una posterior oxidación, reaparece en la superficie. Este fenómeno se repite en todas las muestras, indicando que el Pd sustitucional migra de manera reversible entre la superficie y el bulk. Este comportamiento de redistribución sugiere una fuerte interacción Pd-Ce, que puede dar lugar a una estabilidad y capacidades excepcionales para limitar la aglomeración de nanopartículas en la superficie, contribuyendo así a mejorar la vida útil de estos materiales dopados. Este

resultado es innovador y proporciona una nueva perspectiva sobre cómo la interacción metal-óxido puede influir en las propiedades de los materiales a nanoescala, lo que abre la puerta a futuras investigaciones sobre el diseño de materiales con propiedades optimizadas.

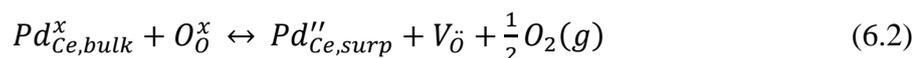
En adición al comportamiento del paladio sustitucional (Pd-Ce-O) observado en las muestras, se ha notado la persistencia de paladio metálico (Pd^0) incluso después de aplicar un tratamiento de oxidación (estado Red+Cal). Esta observación sugiere que, además de la migración reversible del Pd sustitucional entre la superficie y el bulk, existe un proceso de exsolución que contribuye a la formación y estabilización de nanopartículas metálicas en la superficie del material.

Termodinámicamente, la exsolución es un proceso heterogéneo impulsado por la tendencia del sistema a alcanzar un estado de menor energía en nuevas condiciones ambientales [255]. En un ambiente reductor, a medida que el oxígeno es removido de la red cristalina, los cationes metálicos (en este caso, Pd^{2+}) inicialmente incorporados en la estructura del óxido de cerio migran desde el interior del material hacia la superficie. Una vez en la superficie, estos cationes se reducen, formando nanopartículas metálicas. Este proceso puede ir acompañado de una parcial descomposición de la fase cristalina del CeO_2 y una reconstrucción de la superficie. Las nanopartículas resultantes de la exsolución tienden a formarse preferentemente en la superficie de la red matriz, donde los defectos cristalinos existentes reducen la barrera energética para la nucleación [230].

Los núcleos cristalinos se alimentarían continuamente mediante la difusión de iones metálicos desde la red hasta la superficie, acompañada de la difusión de vacancias de oxígeno. Estos procesos darían lugar a la presencia de un Pd^0 lo suficientemente estable como para permanecer en el material aún después de una calcinación (ver Figura 6.1 y 6.6). La ecuación de defectos asociada sería la siguiente:



Puede existir la posibilidad de una reducibilidad relativamente débil [256], donde el metal toma electrones del oxígeno de la red para alcanzar un estado de valencia reducido, formando una fase de subóxido termodinámicamente estable en lugar de una mayor reducción del metal (Ec. 6.2). Estos estados reducidos del Pd^0 y Pd suboxidado podrían solaparse en los espectros obtenidos debido a una posible falta de resolución para identificar ambos.



Este comportamiento del Pd⁰ formado, fue obtenido para todas las muestras.

Como puede observarse en la Figura 6.6, las concentraciones atómicas totales del metal, Pd_{tot}, en los materiales “as is” crece consecuentemente con el aumento del contenido de Pd. Esto implica que el metal se encuentra, en principio, atómicamente disperso en la superficie de los materiales y no formando partículas.

Al analizar la distribución de especies de Pd en las muestras "as is" (Figura 6.6), se observa que en todas se detecta la presencia de las especies oxidadas, PdO y Pd-CeO. Para el caso de la muestra CePd(5), se aprecia que el crecimiento de Pd_{tot} se logra a expensas del aumento de la componente PdO cuando se la compara con la muestra CePd(3). Este resultado es consistente con el límite de solubilidad del metal en la ceria.

Las muestras reducidas exhibieron un decrecimiento en la concentración de Pd_{tot} con el aumento de la carga de Pd. Este cambio se debe fundamentalmente a la disminución de la especie PdO, dado que la desaparición del Pd de sustitución (Pd-Ce-O) es compensada por el aumento de la especie Pd⁰. Esta situación es levemente distinta para la muestra CePd(5), en la cual el aumento de la especie Pd⁰ compensa parcialmente la disminución de Pd-Ce-O. Este comportamiento puede atribuirse a la formación de nanopartículas metálicas, lo cual es consistente con lo observado por DRX. Los difractogramas de la Figura 6.1 muestran que tras los tratamientos térmicos, las partículas segregadas de PdO en CePd(5) se transforman en Pd metálico y persisten incluso después de la calcinación.

Este comportamiento de las distintas especies de Pd está acompañado por una marcada reducción de la ceria, que aporta el oxígeno para mantener la oxidación de los átomos de Pd. Esto da cuenta de la fuerte interacción de la especie PdO con el sustrato de ceria, en acuerdo con la elevada energía de ligadura observada para esta especie (~336,6 eV) [245, 257].

Las muestras reducidas seguidas de calcinación mostraron un aumento de Pd_{tot} respecto de las tratadas solo en reducción, debido al incremento del Pd de sustitución. Otro aspecto a destacar es que el tratamiento de oxidación no altera la concentración atómica de Pd⁰. Este efecto puede deberse, por un lado, a que el oxígeno disponible es utilizado en la oxidación de la ceria, como lo marca la notable disminución de la concentración atómica de Ce³⁺, y, por otro lado, a la

fuerte interacción de los átomos metálicos con el sustrato, explicada previamente a través de la Ec. 6.1. Asimismo, la concentración atómica de la especie Pd-Ce-O se mantiene inalterada respecto a los catalizadores en su estado "as is".

Estos cambios en las concentraciones atómicas superficiales de las especies de Pd y Ce evidencian una dinámica compleja en la estructura. Las variaciones de Ce^{3+} , observadas en todas las muestras en sus distintos estados, sugieren una movilidad significativa de vacancias de oxígeno, inducida por la incorporación del Pd. Para complementar estos datos, se realizó un análisis espectroscópico por Raman. Esta técnica, sensible a cambios en la simetría local, permitió inferir la presencia de defectos estructurales a partir de las modificaciones en los modos de vibración atómica. De esta forma, se obtuvo información adicional sobre los cambios estructurales inducidos por la incorporación de Pd. Los resultados alcanzados en este estudio se analizan a continuación.

6.4 Análisis Raman

Los dióxidos metálicos con estructura tipo fluorita presentan un único modo Raman activo con simetría F_{2g} , atribuido al estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno entorno a cada catión metálico. Esta banda, prácticamente independiente de la masa del catión, se encuentra para el caso específico del CeO_2 a 465 cm^{-1} [258]. En la Figura 6.7 se muestran los espectros Raman obtenidos para los materiales de estructura fluorita en su estado inicial "as is", normalizados a la intensidad del pico F_{2g} para una mejor comparación.

Como puede observarse, además de la banda característica F_{2g} , los espectros presentan señales adicionales designadas como L-d₁, L-d₂, D y Pd-O. La presencia de la banda Pd-O confirma la existencia de la fase PdO [259] únicamente en la muestra CePd(5), en acuerdo con los resultados de DRX de la Figura 6.1.

La introducción de un dopante en la red cristalina del CeO_2 puede tener varios efectos en los perfiles de desplazamiento Raman. En primer lugar, se aprecia un desplazamiento del pico F_{2g} hacia frecuencias más bajas a medida que aumenta el contenido de Pd. Este desplazamiento se atribuye a las tensiones locales introducidas en la red cristalina debido a la presencia de los átomos de Pd, cuyo tamaño y carga difieren de las correspondientes a los iones Ce^{4+} [260-262].

En segundo lugar, el pico F_{2g} muestra un mayor grado de asimetría, hacia la zona de baja frecuencia, al incrementarse el contenido de Pd. Este fenómeno se atribuye a la creciente

deformación de la subred aniónica de oxígeno causada por la incorporación de los átomos de Pd. Esto conduce a un mayor desorden cristalino con la formación de vacancias de oxígeno, que generan una distribución más amplia de longitudes y ángulos de enlace Ce-O, resultando en una mayor dispersión de las frecuencias de vibración y, por consiguiente, en un ensanchamiento asimétrico del pico [260-262].

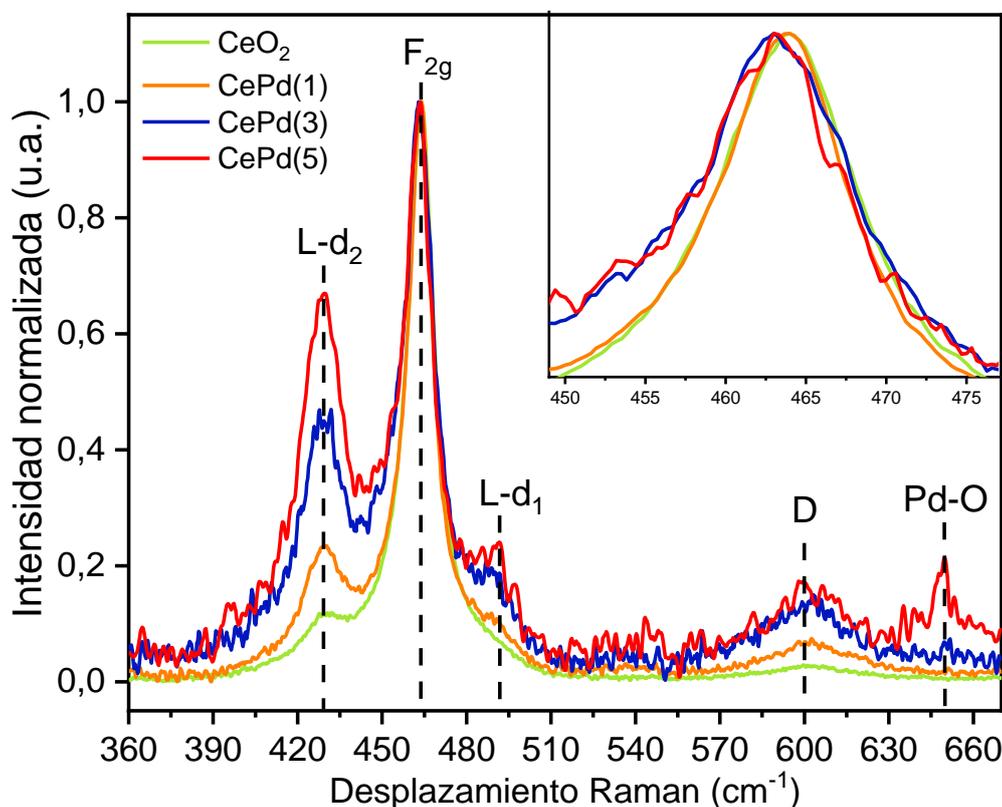


Figura 6.7.- Espectros Raman para las muestras “as is” según se indica. El recuadro superior señala un leve desplazamiento de la banda F_{2g} .

El tamaño de cristalita también desempeña un papel en la interpretación de las características del pico F_{2g} . Spanier y colaboradores reportaron que una disminución del tamaño de cristalita en nanopartículas de CeO_{2-y} provoca corrimientos hacia bajas energías y un ensanchamiento asimétrico del pico [263]. Esto se asocia al confinamiento cuántico de fonones, que ocurre cuando la partícula adquiere dimensiones nanométricas. En este estado, las vibraciones colectivas de los átomos en la red cristalina, conocidas como fonones, se ven restringidas, lo que reduce sus frecuencias de vibración y desplaza los picos en los espectros hacia energías más bajas.

Además, la dispersión en el tamaño de partículas puede introducir tensiones internas desiguales dentro del material, afectando aún más las vibraciones de la red cristalina y contribuyendo también al ensanchamiento y desplazamiento de los picos espectrales. Estos efectos son

validados por Spanier mediante modelos matemáticos [263]. En nuestro estudio, los resultados de DRX muestran que los tamaños de cristalita disminuyen de 11,7 a 7,3 nm al aumentar el contenido de Pd (ver Tabla 4.8, Capítulo IV).

Adicionalmente al modo F_{2g} y sus modificaciones con el dopaje, se observa la aparición del pico L-d₁ alrededor de 487 cm^{-1} , ausente en el CeO₂ puro. Este pico se asocia con distorsiones estructurales en la red cristalina inducidas por la incorporación del dopante [258]. Tales distorsiones son causadas principalmente por la formación de vacantes de oxígeno, lo que altera la coordinación de los átomos de oxígeno alrededor de los sitios dopados, introduciendo nuevas vibraciones en la red que se manifiestan como picos adicionales en el espectro Raman.

En un trabajo relacionado sobre la química de defectos en nanobarras de ceria [264], se ha reportado la presencia de este pico adicional (L-d₁). Los autores observaron que al exponer estas nanoestructuras a diferentes temperaturas, aumentaba la movilidad de los átomos de oxígeno en la red. Esto condujo a una reorganización de la estructura de la ceria, reflejada en un aumento en la intensidad de esta banda. Estos cambios estructurales también fueron validados por estos autores mediante difracción de rayos X.

De manera similar, en nuestras muestras Ce_{1-x}Pd_xO₂, el aumento observado en las intensidades del pico L-d₁ con el dopaje de Pd evidencia una reestructuración del material. Esta reestructuración, inducida por la incorporación de Pd, se condice con la expansión de la red cristalina y el aumento en la concentración de Ce³⁺ confirmada por los análisis de DRX y XPS, respectivamente.

Los espectros también revelan la presencia de un pico adicional, L-d₂, que se observa tanto en el CeO₂ puro como en las muestras dopadas. Es importante señalar que este pico no ha sido reportado previamente en la literatura. Su aparición sugiere cambios adicionales en la estructura cristalina amplificados por el dopaje. En general, la presencia de nuevos picos Raman en materiales dopados puede indicar modificaciones en las interacciones entre el oxígeno y los cationes, o cambios sutiles en la simetría local. Sin embargo, nuestros análisis de DRX no muestran alteraciones en el grupo espacial de la estructura fluorita. Por lo tanto, el pico L-d₂ podría reflejar distorsiones locales o cambios en la distribución de enlaces sin alterar la simetría global del cristal. La intensidad de este pico aumenta con el contenido de Pd, lo que sugiere una relación directa con la incorporación del dopante en la red de CeO₂. Para determinar

con precisión el origen y las implicaciones de este pico en la estructura del material, se requieren estudios adicionales que escapan a los objetivos de este trabajo.

Por otro lado, la banda D detectada a aproximadamente 600 cm^{-1} en los espectros Raman (Figura 6.7), es un modo de dispersión de segundo orden que se manifiesta cuando existe cierto grado de desorden estructural en la red cristalina y se atribuye a la presencia de defectos [265-269]. En la Figura 6.8 se muestra la región de esta banda, la cual se observó en todos los casos, incluso en la muestra sin dopar. Además, se aprecia un leve pico alrededor de 540 cm^{-1} (señalado en líneas punteadas) únicamente en las muestras dopadas, el cual ha sido asociado en la bibliografía a vacancias extrínsecas introducidas en la red para mantener la neutralidad de cargas cuando los cationes dopantes presentan un estado de oxidación más bajo [258, 270]. Esta señal aumenta con la carga de Pd, pero no es posible analizarla en detalle por su baja relación señal/ruido.

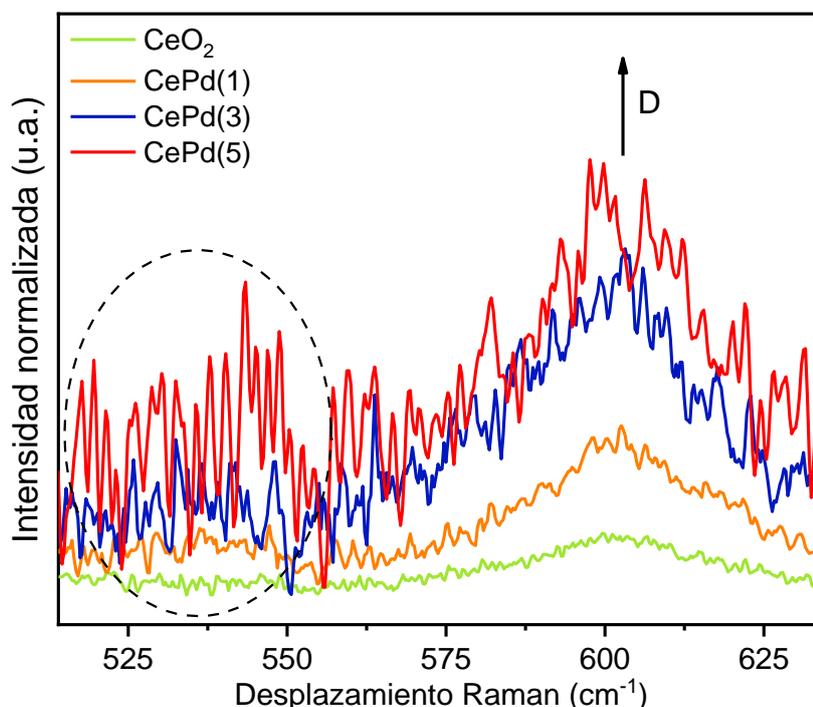


Figura 6.8.- Región ampliada en la zona de la banda D, en los espectros Raman para las muestras “as is” según se indica.

Respecto al modo ubicado a 600 cm^{-1} , éste ha sido interpretado de diversas formas. En una revisión bibliográfica realizada por Sartoretti [258], menciona que varios autores lo asocian a vacantes de oxígeno resultantes de un par aniónico de Frenkel, donde un átomo de oxígeno se desplaza a una posición intersticial octaédrica, creando una vacante [264-267]. Otros estudios relacionan esta banda con vacantes de oxígeno ligadas a la formación de cationes Ce^{3+} en

estado reducido [268, 269]. Ambas interpretaciones coinciden en que este pico a 600 cm^{-1} puede considerarse una característica intrínseca del CeO_2 puro.

Sartoretti también señala que la adición de dopantes al sistema provoca que esta banda a 600 cm^{-1} se vuelva más ancha e intensa, pudiendo resolverse en varios picos adicionales. La posición de estos nuevos picos depende del dopante, y por ello pueden considerarse como bandas de defectos extrínsecos generados por la incorporación de dopante [258]. En este contexto, se realizó un ajuste de estas bandas, cuyos resultados se muestran en la Figura 6.9, comparando CeO_2 con $\text{CePd}(1)$. Cabe destacar que no se realizó el ajuste para las muestras $\text{CePd}(3)$ y $\text{CePd}(5)$ debido a la baja relación señal/ruido que no permitía obtener un ajuste aceptable. Se observa que esta banda adicional, en nuestro caso, se ubica alrededor de 620 cm^{-1} (banda d_2). El aumento general de la banda D observado en la Figura 6.8, sugiere que tanto d_1 como d_2 crecen con el incremento de Pd, indicando que la adición de este metal aumenta la cantidad de defectos tanto intrínsecos (d_1) como extrínsecos (d_2) en el material.

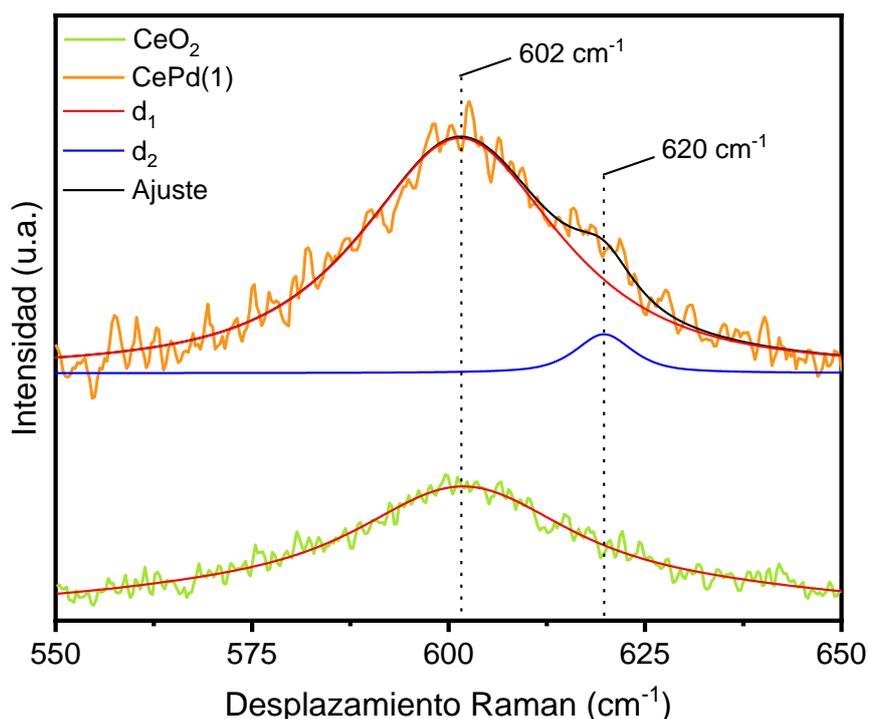


Figura 6.9.- Ajuste de picos en la banda D para las muestras CeO_2 y $\text{CePd}(1)$.

Para cuantificar estos efectos, numerosos autores han estudiado la relación de intensidades del modo D respecto al modo principal F_{2g} , y han reportado que las relaciones obtenidas son una buena aproximación de la densidad de defectos (tanto intrínsecos como extrínsecos) presentes en una muestra [258-269]. Asimismo, de acuerdo a nuestro criterio y lo previamente reportado

[264], la intensidad de L-d₁ respecto a F_{2g} se puede asociar al grado de distorsión que ocurre en la muestra debido a la incorporación de Pd.

En este sentido, se calcularon los parámetros $I_D/I_{F_{2g}}$ e $I_{L-d_1}/I_{F_{2g}}$ a partir de los espectros obtenidos en este estudio, y los resultados se muestran en la Figura 6.10. En la banda D se tomaron en cuenta todas las contribuciones, tanto intrínsecas como extrínsecas.

Se observa un incremento consecuente con el contenido de Pd, tanto para el modo D como para el modo L-d₁. Este resultado da evidencia del efecto promotor del paladio en la generación de defectos estructurales en la fluorita y, a su vez, concuerda con la expansión del parámetro de red observada en los resultados de DRX, confirmando que las vacancias y distorsiones introducidas por la sustitución efectiva del Pd en la estructura del óxido de cerio son la causa principal.

Adicionalmente, se evidencia que un aumento de Pd para la muestra CePd(5) no implica un aumento proporcional de la concentración de vacancias, lo cual está relacionado con el límite de solubilidad y concuerda con la poca variación de Ce³⁺ que se observó por XPS para CePd(5) respecto a CePd(3) (tabla 6.4).

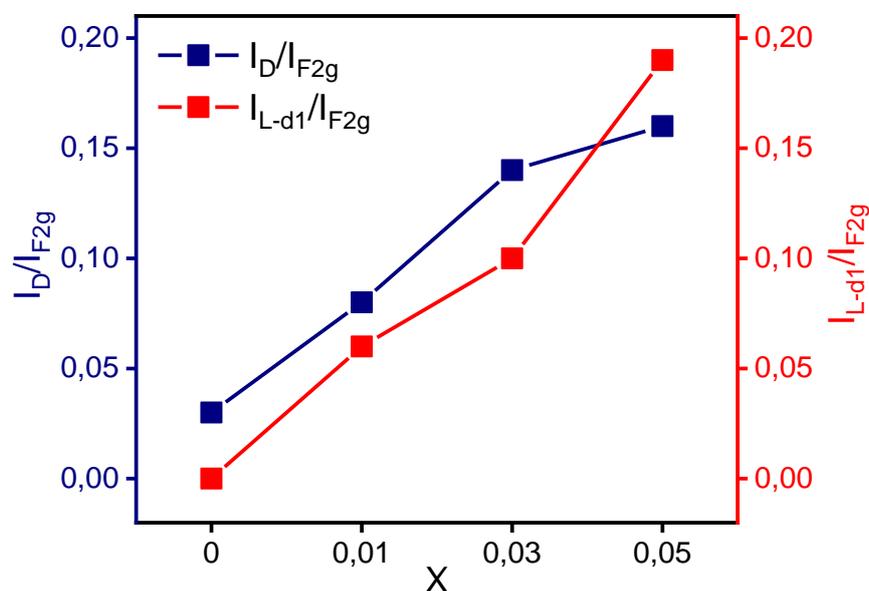


Figura 6.10.- Relación de intensidades entre las señales Raman correspondiente a los defectos (D) y distorsiones (L-d₁) respecto a la banda del CeO₂ puro (F_{2g}) para cada composición de Pd en Ce_{1-x}Pd_xO₂

6.4.1 Efecto de los tratamientos térmicos

Estudios Raman también fueron realizados para la muestra CePd(3) en sus diferentes estados: as-is, Red y Red+Cal. En este caso, se analizó solo la región de frecuencias relacionada con la distorsión de la red, con el fin de estimar cualitativamente, a través de la relación de intensidades I_{L-d1}/I_{F2g} , el mayor o menor grado de distorsión que ocurre. Los resultados de los espectros obtenidos con el comportamiento del parámetro I_{L-d1}/I_{F2g} se presentan en la Figura 6.11.

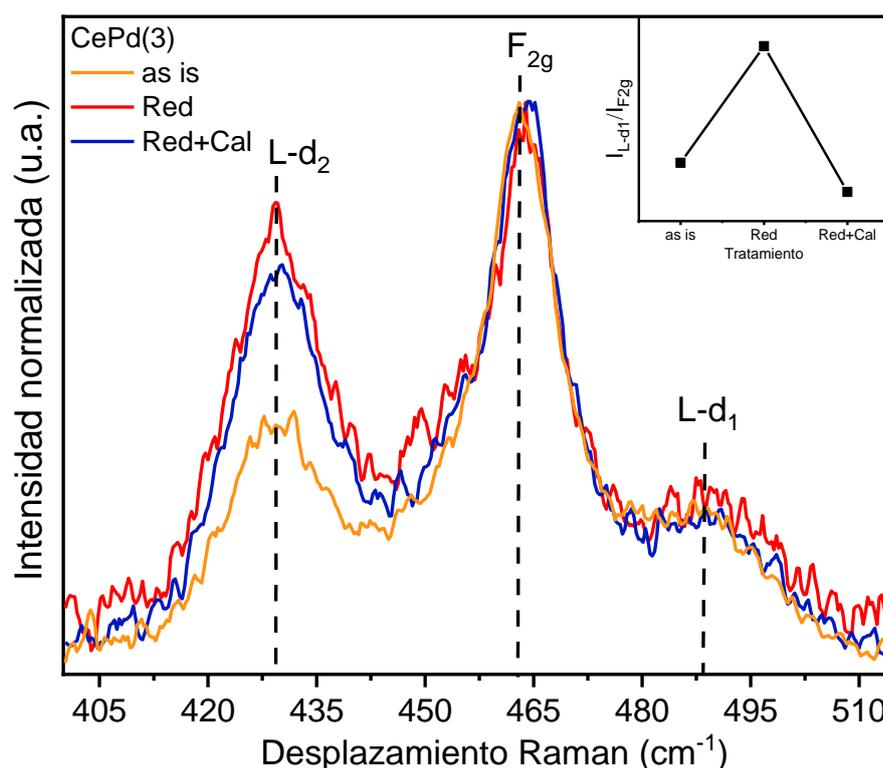


Figura 6.11.- Espectros Raman para la muestra CePd(3) en su estado as-is, Red y Red+Cal. El recuadro superior derecho indica relaciones de intensidades obtenidas.

De acuerdo a lo observado, el aumento en el pico $L-d_1$ de la muestra reducida en comparación con la muestra “as is” refleja que la reducción causa una mayor distorsión en la estructura. Este resultado concuerda con la mayor generación de Ce^{3+} promovida por la presencia de Pd, como se muestra en los resultados cuantitativos de XPS de la Tabla 6.4. Además, se prevé un cambio estructural significativo según las cuantificaciones de la especie Pd obtenidas por XPS para las muestras tratadas (ver Figura 6.6). En estas muestras, la especie asociada al Pd sustitucional en la red (Pd-Ce-O) desaparece de la superficie tras el tratamiento de reducción, lo que sugiere que el Pd migra al interior de la red, causando cambios en el bulk. Al realizar una posterior calcinación, esta especie de Pd reaparece en la superficie (ver Figura 6.6) buscando volver a su

estado inicial en la red, reordenando así la estructura de la fluorita, como se evidencia en la disminución de la relación de intensidades. Sin embargo, al quedar especies de Pd metálico en el material, según la cuantificación de Pd⁰ por XPS y la fase observada por DRX (Figura 6.1), esta distorsión no vuelve exactamente a su estado inicial ya que estas especies permanecen y no se oxidan completamente.

Los resultados del análisis Raman han permitido identificar modificaciones estructurales importantes en los materiales Ce_{1-x}Pd_xO₂, revelando el efecto del dopaje con Pd en la red cristalina y la generación de vacancias de oxígeno. Estas vacancias y defectos, que influyen significativamente en la reactividad superficial, motivaron la necesidad de profundizar en el estudio de las interacciones moleculares en la superficie del material. Para ello, la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) ofrece una herramienta para caracterizar la adsorción de moléculas sonda, como el monóxido de carbono (CO), sobre los sitios activos del Pd. A continuación, se presentan los resultados del análisis FT-IR, que permitieron esclarecer la naturaleza de los sitios activos en la superficie y su potencial relevancia en el comportamiento catalítico de los materiales fluorita.

6.5 Análisis FTIR

En la Figura 6.12 se presentan los espectros de adsorción de CO sobre las muestras de fase fluorita estudiadas. Los espectros exhiben rasgos característicos debidos a la adsorción lineal en el rango de 2100 – 2000 cm⁻¹, adsorción puente en el rango de 1925 – 1995 cm⁻¹, y para las muestras con mayor contenido de Pd, un aumento en señales en el rango de 1800-1880 cm⁻¹, correspondientes a la adsorción de CO en coordinación triple, es decir, CO enlazado en forma de puente a tres átomos de Pd [152-155]. Todas estas bandas están relacionadas con la adsorción sobre Pd metálico y cada una refleja una fuerza de unión Pd-CO diferente, indicando que la superficie del metal es heterogénea.

Adicionalmente, se identifica una banda en el rango 2150-2170 cm⁻¹, atribuida a la adsorción de CO sobre iones Pd²⁺ [271]. La presencia de esta banda, incluso después del pretratamiento de reducción con H₂ a 300°C, indica una fuerte interacción entre algunos átomos de Pd y Ce, validando la existencia de un Pd de sustitución fuertemente ligado.

La intensidad de la mayoría de estas bandas aumenta con el contenido de Pd. El aumento más significativo se observa en la banda de 2099 cm⁻¹, que se desplaza a 2093 cm⁻¹ en la muestra

con mayor carga metálica. Esto es coherente con una alta dispersión de Pd en la superficie, como se ha corroborado mediante XPS.

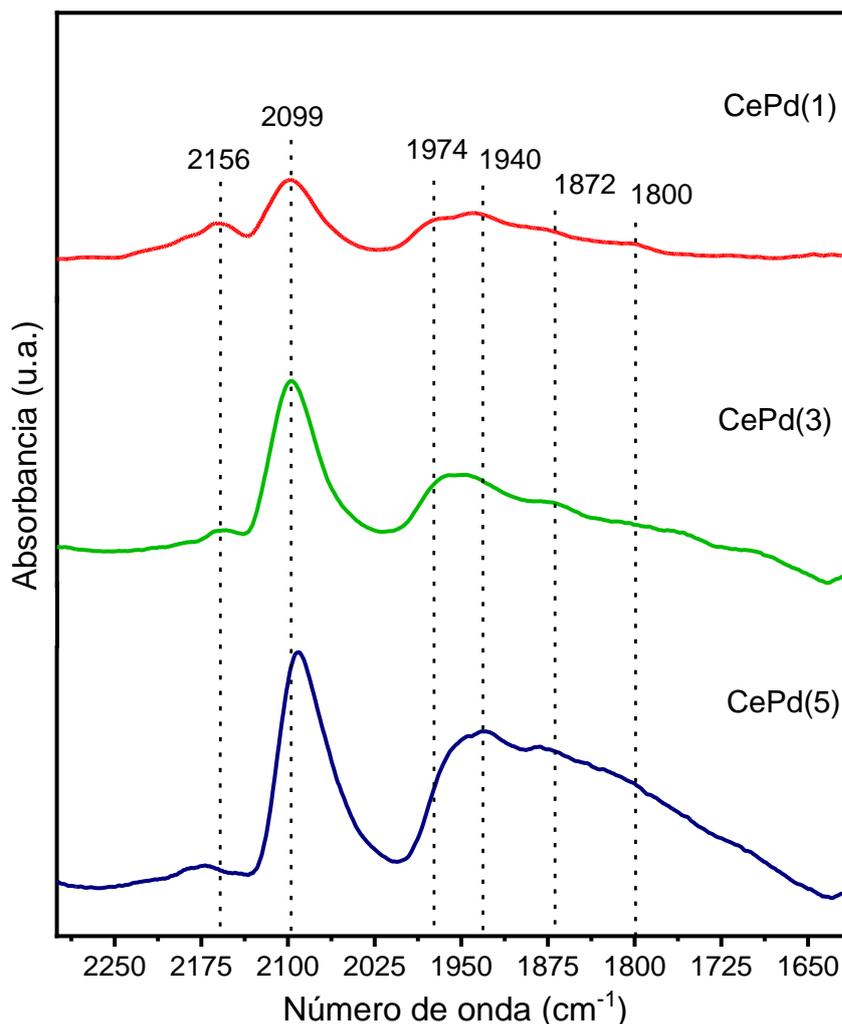


Figura 6.12.- Espectros FTIR de los materiales $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ con adsorción CO en fase gas a 30°C.

Estos resultados concuerdan con las investigaciones de Jiang y col. [272] sobre la adsorción de CO en sitios de Pd aislados (Single Atoms) en CeO_2 . Estos autores reportaron que dicha adsorción induce la formación de estructuras CO-Pd-O, incrementando la movilidad de los átomos de Pd y facilitando la formación de nanoclusters de PdOx bajo ciertas condiciones. Esto explica por qué la dispersión de Pd a nivel atómico no solo aumenta la intensidad de las bandas de adsorción de CO, sino que también mejora la estabilidad y reactividad catalítica de las muestras.

En un ensayo adicional, los materiales fueron sometidos a condiciones de vacío con el fin de evaluar la fuerza de adsorción que presentan estos sitios activos con la molécula CO. Los resultados de espectros FTIR de las muestras evacuadas a 30°C se muestran en la Figura 6.13.

Como es de esperarse, ocurre una caída de intensidad en las bandas debido a que, en condiciones de vacío, solo queda sobre las muestras el CO fuertemente adsorbido [273]. La muestra CePd(3) presenta una mayor estabilidad de las señales de adsorción de CO en comparación con CePd(1) y CePd(5), particularmente en las bandas asociadas a Pd^{2+} (2150 cm^{-1}) y la adsorción en coordinación doble y triple.

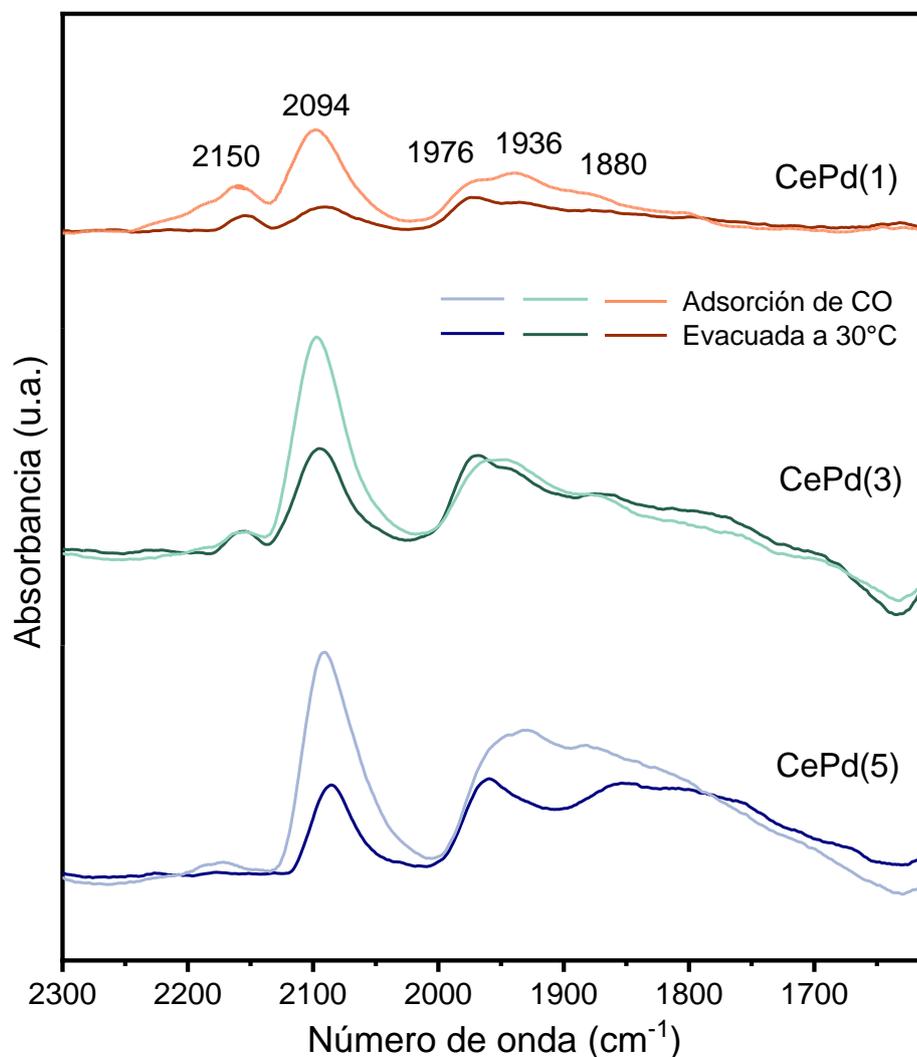


Figura 6.13.- Espectros FTIR de los materiales $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ con adsorción CO evacuadas a 30°C .

Este comportamiento sugiere que a una concentración del 3 % molar de Pd, el arreglo estructural alcanza una mayor estabilidad. Esto puede atribuirse a una dispersión más uniforme de átomos de Pd aislados en el óxido de cerio [274]. Cabe mencionar que de acuerdo a resultados de DRX (Figura 6.1) y Raman (Figura 6.7), la muestra CePd(5) presenta una fase segregada de PdO que resulta en sitios de adsorción menos estables para el CO.

Para investigar tanto la estabilidad química como la fuerza de adsorción de los sitios activos en la muestra CePd(3), se realizaron mediciones en vacío con un incremento gradual de temperatura. La Figura 6.14 ilustra la evolución de las bandas de adsorción de CO al incrementar la temperatura de 30 a 100°C.

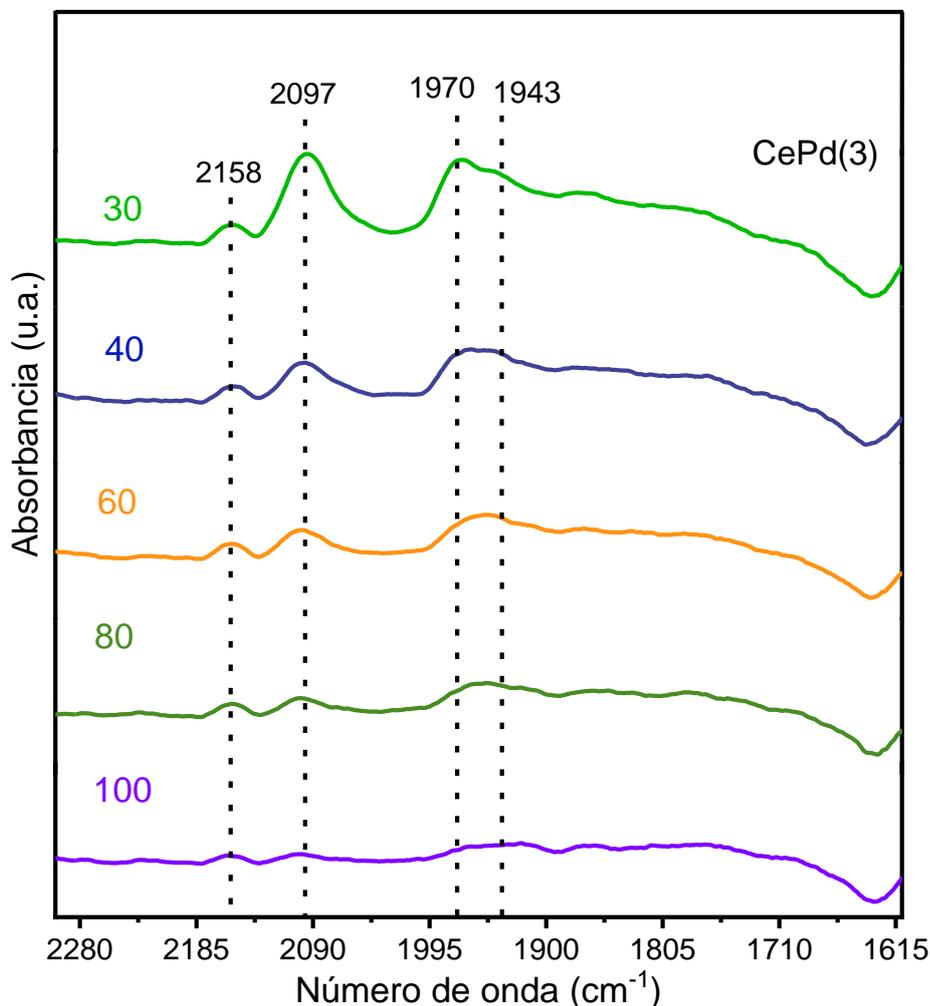


Figura 6.14.- Espectros FTIR de la muestra CePd(3) con adsorción CO evacuada en vacío a 30, 40, 60, 80 y 100°C.

En todos los espectros se observa una atenuación de las bandas de adsorción de CO con el aumento de temperatura, reflejando el debilitamiento progresivo de los enlaces debido a la energía térmica añadida. Sin embargo, la banda asociada a especies de Pd^{2+} (2158 cm^{-1}) se ve menos afectada, indicando una fuerte interacción entre CO y estos sitios de Pd sustitucional.

La mayor estabilidad de los enlaces CO-Pd^{2+} en comparación con otros sitios de Pd se atribuye a factores estructurales y electrónicos. En la superficie, el Pd^{2+} puede formar enlaces más covalentes con el CO, haciéndolos menos susceptibles a la desorción térmica que los enlaces más débiles en otros sitios. La configuración electrónica de los iones Pd^{2+} favorece un entorno

de campo ligante más estable, que efectivamente protege el enlace contra la desorción inducida por la temperatura. Este comportamiento es similar al observado en estudios de Pt en FeOx, donde la alta dispersión y la configuración electrónica única resultan en interacciones de adsorción más fuertes y específicas [275].

Es interesante destacar que el estado redox del Ce influye en la estabilidad y actividad de los átomos de Pd. La presencia de vacancias de oxígeno en el material, deriva en una fuerte interacción metal-oxígeno que estabiliza los átomos de metal en la superficie del soporte. Por ejemplo, se ha reportado que catalizadores de Pt sobre TiO₂ usados en la reacción de hidredesoxigenación (HDO) para la conversión de biomasa, mejoran la actividad de HDO mediante la formación de vacancias de oxígeno. Una carga de 0,04% en peso de Pt sobre TiO₂ aumenta la tasa de HDO 30 veces con respecto al TiO₂ puro [276]. De manera similar, estudios en Ir y Rh han mostrado que la alta dispersión de estos átomos en óxidos reducibles permite una activación más eficiente de enlaces C-O y H-H, mejorando su desempeño catalítico en diversas reacciones [277].

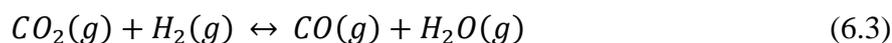
Nuestros resultados indican que la dispersión atómica de Pd en CeO₂ no solo mejora la estabilidad de los sitios activos, sino que también aumenta la fuerza de adsorción del CO. Esto se debe a la configuración electrónica única de los átomos de Pd dispersos, que no se observa en nanopartículas o clústers de mayor tamaño, resultando en una superficie más reactiva y estable. Estas características, reveladas por el análisis FTIR, ayudan a comprender el comportamiento catalítico de los materiales.

6.6 Propiedades catalíticas

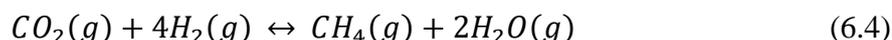
Si bien la reacción RWGS no es la reacción objetivo para celdas SOFC de alimentación directa de metano, la motivación para su estudio surge de investigaciones paralelas, desarrolladas en el grupo de trabajo, sobre sistemas similares obtenidos por el método de impregnación húmeda. En este sentido, los resultados presentados en esta sección son considerados complementarios quedando para el Capítulo VII el análisis de los ensayos de reacción de SRM.

Con el objeto de correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los materiales con su actividad catalítica, en este estudio, se examina la influencia del contenido de Pd y el tratamiento térmico pre-reacción (Red y Red+Cal) sobre la conversión de CO₂ y la selectividad hacia CO y CH₄.

Recordemos que en la reacción RWGS dada por:



Puede ocurrir la reacción secundaria de metanación de CO_2 , dando como resultado una disminución en el rendimiento de CO [172], según:



Los ensayos de reacción se iniciaron con el CeO_2 sin dopar y sus resultados son mostrados en la Figura 6.15. Se obtuvo una conversión estable del ~9% durante el período de reacción de 5 horas, con una selectividad a CO del 100%. Esta actividad moderada del CeO_2 se atribuye a la presencia de vacantes de oxígeno en su estructura, evidenciada por la detección de Ce^{3+} mediante XPS y de defectos intrínsecos por espectroscopia Raman. Se ha reportado que estas vacantes de oxígeno facilitan la adsorción y disociación del CO_2 , formando especies de carbonato bidentado como intermediarios clave en la reacción RWGS [278]. Simultáneamente, el oxígeno superficial del CeO_2 contribuye a la activación del H_2 , promoviendo así la hidrogenación del CO_2 adsorbido para producir CO. Esta sinergia entre la activación de CO_2 en las vacantes de oxígeno y la activación de H_2 en el oxígeno superficial conduce a la actividad catalítica observada en el CeO_2 sin dopar.

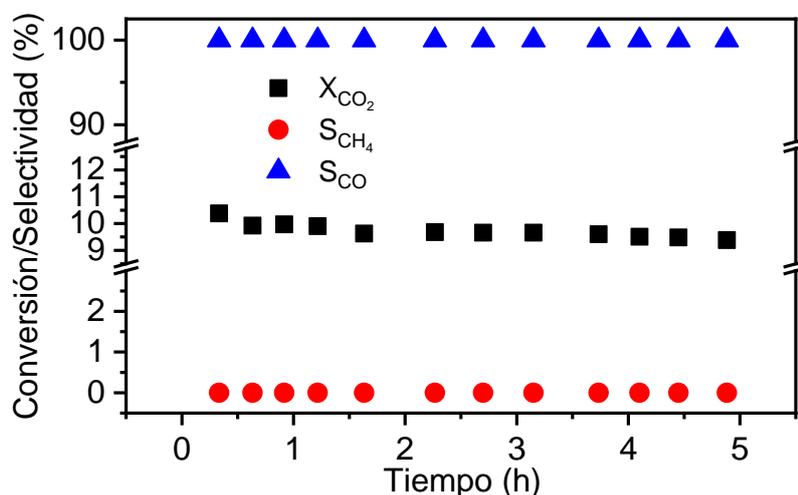


Figura 6.15.- Conversión de CO_2 y selectividades de CO y CH_4 en función del tiempo de reacción para CeO_2 en su estado Red+Cal ($T_{reacción} = 600^\circ C$).

Por su parte, el dopaje con Pd permitió alcanzar conversiones más altas, aunque con una selectividad a CO reducida, los resultados de las muestras dopadas se presentan en la Figura 6.16 y se resumen en la Tabla 6.5

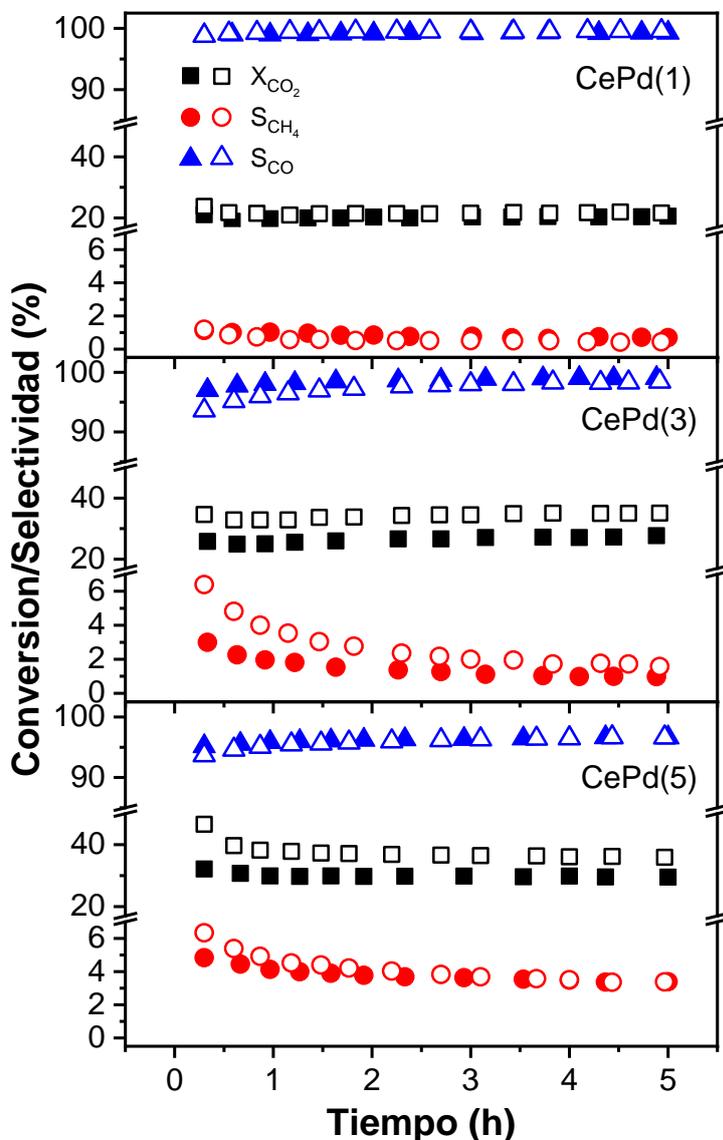


Figura 6.16.- Conversión de CO_2 y selectividades de CO y CH_4 en función del tiempo de reacción para $Ce_{1-x}Pd_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0,05$), según se indica. Símbolos llenos y vacíos corresponden, respectivamente, a las muestras reaccionadas post tratamiento de reducción (Red) y reducción seguido de calcinación (Red+Cal).

Como se observa (Figura 6.16), los materiales con Pd también exhiben una alta estabilidad de conversión luego de 5 horas en reacción. Este comportamiento sugiere una resistencia inherente a la formación de depósitos de carbono, un desafío frecuente en reacciones que involucran CO_2 y CH_4 . La muestra CePd(1), independientemente del pretratamiento, alcanza valores de conversión de ~20%. Por su parte, las muestras CePd(3) y CePd(5) muestran un incremento

significativo en la conversión, especialmente cuando se pretrataron con reducción seguida de calcinación (Red+Cal).

Esta mejora en general se correlaciona con la capacidad del Pd para inducir la formación de vacantes de oxígeno y defectos en la red cristalina del CeO₂. El incremento en los niveles de dopaje demostró una clara tendencia al aumento de la actividad catalítica. Incluso a bajas concentraciones de Pd (CePd(1)) se observó una mejora, aunque moderada, en la conversión respecto al CeO₂ puro. Concentraciones más altas (CePd(3) y CePd(5)) proporcionan más sitios activos, lo que resulta en una mayor disponibilidad de oxígeno y una mejor capacidad para llevar a cabo la oxidación de los reactivos. La correlación entre el contenido de Pd y la conversión catalítica destaca la importancia de la cantidad de Pd en la optimización del rendimiento catalítico.

Es importante notar que el material con más carga metálica, CePd(5), es el único que presenta una ligera desactivación inicial. Este fenómeno, que podría atribuirse a la sinterización de las partículas del metal, observadas en la caracterización del material fresco, queda descartado en nuestro caso a la luz de los resultados de XPS realizado sobre muestras reaccionadas como se verá en una posterior sección.

Tabla 6.5.- Valores finales de conversión (X_{CO_2}) y selectividades (S_i) obtenidos en la reacción RWGS

Muestra	Tratamiento	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)
CePd(1)	Red	~20	~1	~99
	Red+Cal	~20	~1	~99
CePd(3)	Red	~27	~1	~99
	Red+Cal	~35	~1	~99
CePd(5)	Red	~30	~3	~97
	Red+cal	~36	~3	~97

6.6.1 Efecto de los pretratamientos térmicos

Es importante analizar en detalle el efecto de los pretratamientos en la actividad catalítica y su relación con el estado del Pd en la superficie del CeO₂. Los resultados muestran que el pretratamiento de reducción seguida de calcinación (Red+Cal) mejora la conversión de CO₂, respecto al pretratamiento de sólo reducción (Red), especialmente en las muestras con mayor contenido de Pd. Este aumento en la actividad catalítica se explica a través de los cambios observados previamente en las especies de Pd y el estado de oxidación del Ce, inducidos por estos tratamientos.

El análisis por XPS (Figura 6.6) reveló que el tratamiento de reducción inicial promueve la formación de Pd⁰ y aumenta la concentración de Ce³⁺, lo que indica la creación de vacantes de oxígeno. La posterior calcinación permite una redistribución parcial del Pd en la red de CeO₂, evidenciada por la reaparición de la especie Pd-Ce-O, mientras se mantiene una cantidad significativa de Pd⁰. Esta combinación única de especies de Pd (Pd⁰, PdO, y Pd-Ce-O) tras el tratamiento Red+Cal crea una superficie catalítica con múltiples sitios activos que pueden actuar sinérgicamente en la reacción RWGS.

El Pd⁰ proporciona sitios activos para la disociación de H₂ [279], y además puede facilitar la formación de especies de oxígeno altamente reactivas en su superficie [280]. Por su parte, el PdO podría modificar las propiedades electrónicas de la superficie catalítica [280], potencialmente afectando la capacidad del material para activar tanto el CO₂ como el H₂, aunque este papel específico de la especie PdO requiere más investigación. Adicionalmente, la especie Pd-Ce-O mejora la interacción Pd-Ce y promueve la movilidad de oxígeno en el material de acuerdo a caracterizaciones previas. Esta distribución optimizada de especies de Pd, junto con un nivel adecuado de Ce³⁺, resulta en una mayor capacidad para realizar la oxidación de los reactivos y, por ende, en una mayor conversión de CO₂.

Es notable que la muestra CePd(1) muestre menos cambios con los tratamientos y, consecuentemente, una mejora casi insignificante en la actividad catalítica. Por otro lado, CePd(3) y CePd(5) experimentan cambios más significativos en la distribución de especies de Pd, lo que se correlaciona directamente con su mayor aumento en la conversión de CO₂. Esto sugiere que existe un umbral de contenido de Pd necesario para maximizar los beneficios del pretratamiento Red+Cal.

6.6.2 Selectividad (CO vs CH₄)

En cuanto las selectividades, puede observarse que el incremento del contenido de metal genera un consecuente aumento (disminución) de la selectividad de CH₄ (CO). No obstante, los materiales con mayor contenido metálico presentan una elevada selectividad inicial a CH₄ (entre 3 a 6% dependiendo del pretratamiento) que decrece con el tiempo de reacción. Para la muestra CePd(3) llega a valores ~1% (similares al obtenido con el material de menor contenido de Pd) y para CePd(5) llega cerca del ~3%.

Esta tendencia puede explicarse considerando los cambios observados en la superficie del material durante la reacción. Para ello, se realizaron análisis XPS post-reacción en las muestras sometidas a diferentes pretratamientos. Las muestras analizadas se denominaron de la siguiente manera: Reac(R) para aquellas que experimentaron solo reducción previa antes de la reacción, y Reac(R+C) para las que fueron reducidas, calcinadas y luego sometidas a reacción. Los resultados y su comparación con sus estados térmicos anteriores (as is, Red y Red+Cal) se muestran en la Figura 6.17.

Las muestras Reac(R) mostraron un aumento general del Pd total en la superficie, principalmente debido al incremento de las especies Pd-Ce-O y Pd⁰. Notablemente, la muestra CePd(3) mostró una disminución en la especie PdO a expensas del crecimiento de Pd⁰. Por otro lado, las muestras Reac(R+C) exhibieron un comportamiento diferente. A mayor carga metálica, se observó un aumento en la concentración de PdO a expensas de la especie Pd-Ce-O. Además, en el catalizador CePd(3) se evidenció una disminución en la concentración de Pd⁰, contrario a lo observado en el catalizador CePd(5).

En consecuencia, de acuerdo a lo anterior, el aumento inicial de la selectividad hacia CH₄ con el incremento del contenido de Pd se atribuye a la mayor disponibilidad de sitios activos para la hidrogenación. El Pd metálico (Pd⁰), cuya presencia se confirma en los análisis post-reacción, es conocido por su capacidad para disociar H₂ eficientemente, favoreciendo la formación de especies de hidrógeno activas en la superficie del catalizador [281].

A este respecto, la hidrogenación sobre nuestros materiales Ce_{1-x}Pd_xO₂ puede ocurrir mediante múltiples mecanismos. Según Mebrahtu y col. [281], existen dos esquemas principales: el esquema asociativo y el esquema disociativo. En el primero, el CO₂ se adsorbe de manera asociativa y reacciona con átomos de hidrógeno adsorbidos, formando intermediarios oxigenados que son hidrogenados posteriormente para producir metano, sin formar

intermediarios de CO. Por otro lado, en el esquema disociativo, el CO₂ se disocia primero en carbonilo (CO) y un átomo de oxígeno. El carbonilo es entonces hidrogenado paso a paso, siguiendo el mismo mecanismo que la metanación de CO, hasta formar finalmente metano. Ambos mecanismos destacan que los sitios de baja coordinación (sitios de Pd⁰) son muy importantes para romper el enlace del CO₂ y para agregar hidrógeno al carbono.

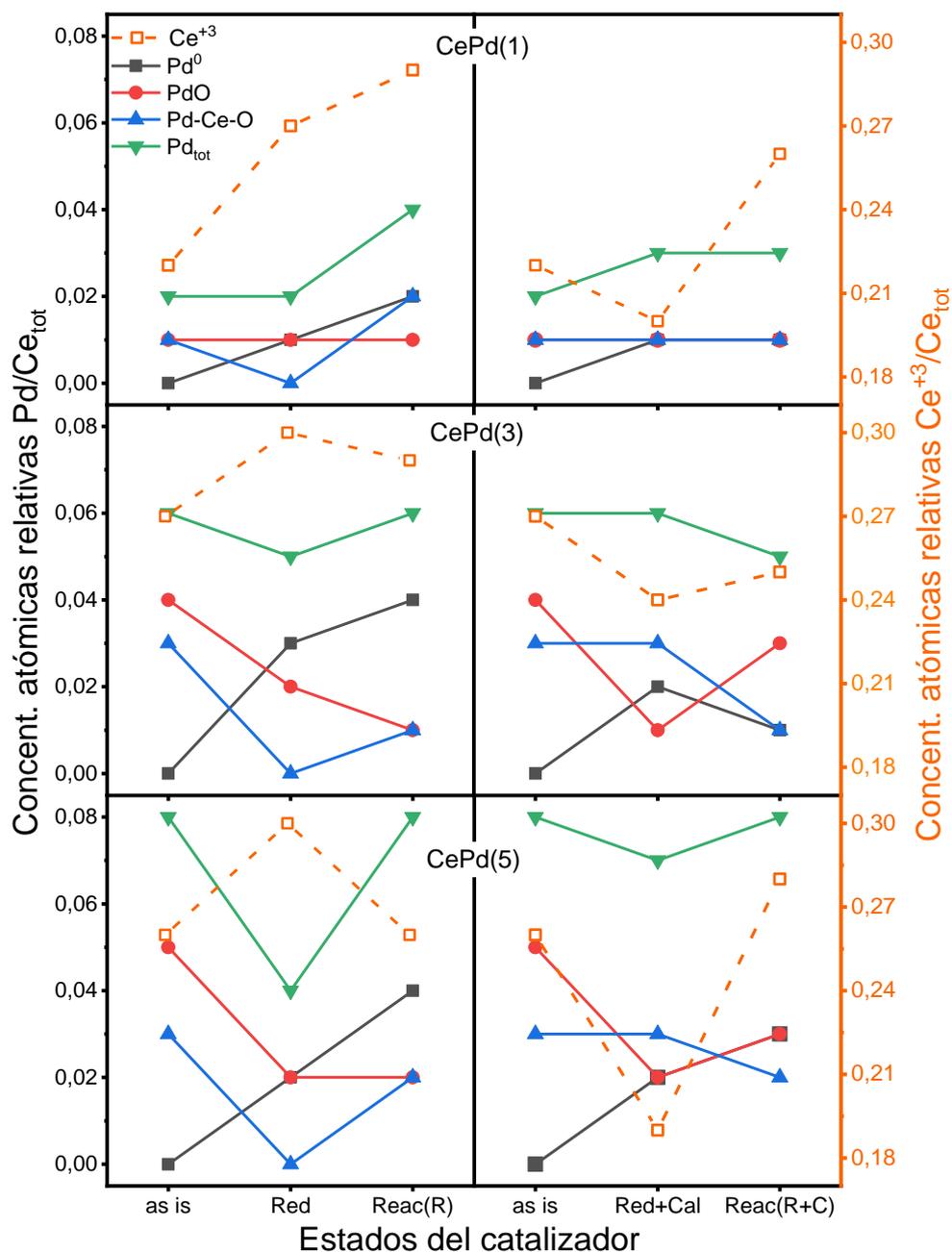


Figura 6.17.- Relaciones atómicas obtenidas a partir de los espectros de resolución XPS en función del estado de la muestra.

Sin embargo, la disminución de la selectividad hacia CH₄ con el tiempo de reacción, especialmente notable en las muestras CePd(3) y CePd(5), refleja la modificación de la

superficie catalítica durante la reacción. Los análisis XPS post-reacción muestran un aumento en la concentración de PdO, particularmente en las muestras con mayor carga de Pd que experimentaron el pretratamiento Red+Cal. El PdO es menos activo para la disociación de H₂, lo que explicaría la reducción en la formación de CH₄ a lo largo del tiempo.

La persistencia de una mayor selectividad hacia CH₄ en la muestra CePd(5) en comparación con CePd(3) se atribuye a su mayor contenido de Pd. Incluso después de los cambios superficiales durante la reacción, CePd(5) mantiene una mayor cantidad de sitios activos para la hidrogenación, lo que explica su selectividad hacia CH₄ del orden del 3% en estado estacionario, en comparación con el ~1% de CePd(3).

Es importante destacar que las ligeras diferencias en la selectividad inicial dependiendo del pretratamiento (Red vs. Red+Cal), se debe a los diferentes estados iniciales de las especies de Pd y Ce. El pretratamiento Red+Cal, al promover una distribución más equilibrada de especies de Pd (Pd⁰, PdO, Pd-Ce-O), como se observa en los análisis post-reacción, favorece una selectividad inicial ligeramente menor hacia CH₄ en comparación con el pretratamiento de solo reducción.

Asimismo, el rol del cerio sigue siendo crucial en la selectividad observada. La capacidad del CeO₂ para almacenar y liberar oxígeno, evidenciada por la presencia de Ce³⁺ en los análisis XPS, contribuye a la formación de vacantes de oxígeno que actúan como sitios de adsorción para el CO₂, favoreciendo su activación y la formación de CO, tal como se observó en los resultados del CeO₂ puro (Figura 6.15). Esto explica la alta selectividad hacia CO observada en todos los materiales fluorita de solución sólida después del período inicial de reacción. La persistencia de este comportamiento subraya la sinergia entre Ce-Pd, donde el cerio mantiene su rol en la activación del CO₂, mientras que el Pd aporta sitios adicionales para la disociación de H₂.

Complementariamente, estudios de DRX también fueron realizados para las muestras reaccionadas. El detalle de los patrones de DRX para las reflexiones de CeO₂ (002) y Pd⁰ (111) en los materiales post-reacción se muestra en la Figura 6.18. Como se observa, luego de la reacción e independientemente del pretratamiento realizado, no se encontró la formación de fases PdO, incluso para el caso de la muestra de mayor contenido metálico. Este resultado junto con los de XPS (Figura 6.17), indican que esta fase se encuentra altamente dispersa.

Con respecto a la fase metálica, se observa que la muestra de menor carga de Pd no presenta esta fase independientemente del pre tratamiento, al igual que la muestra CePd(3) en su estado Reac(R+C). Sin embargo, en ésta última muestra en su estado Reac(R), se evidencia la presencia de estructuras cristalinas metálicas. Únicamente para el caso de la muestra CePd(5) esta fase ya se encontraba presente en las muestras analizadas luego de los pretratamientos de reducción y reducción seguido de calcinación. Este resultado es consistente con la alta selectividad a metano observada para CePd(5) en comparación con las de menor contenido de Pd.

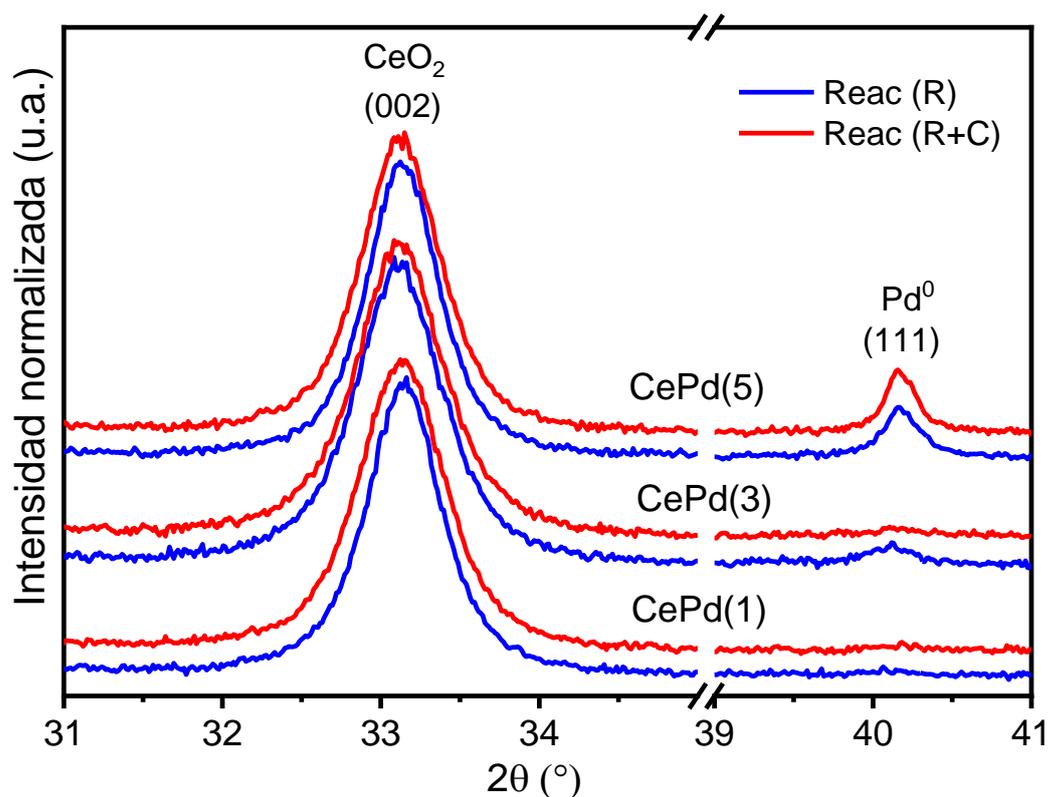


Figura 6.18.- Detalle de los patrones de DRX de las secciones correspondientes a las reflexiones (002) del CeO₂ y (111) del Pd⁰ correspondientes a las muestras reaccionadas. Línea azul para el estado Reac(R) y línea roja para el estado Reac(R+C).

6.7 Conclusiones

La caracterización de los materiales fluorita Ce_{1-x}Pd_xO₂ ha revelado aspectos fundamentales de la interacción Pd-Ce y sus efectos en las propiedades estructurales, superficiales y catalíticas. La formación efectiva de la solución sólida Ce_{1-x}Pd_xO₂ se confirmó para todas las concentraciones de Pd estudiadas, con un límite de solubilidad cercano al 3 % molar, evidenciado por la segregación de una fase PdO en la muestra con 5 % molar de Pd.

La incorporación de Pd en la red de CeO₂ demostró un efecto promotor redox significativo, evidenciado en la formación de vacantes de oxígeno y la reducción parcial de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, como lo confirmaron los análisis de XPS y la intensificación de los modos Raman asociados a defectos. Este efecto fue corroborado además por los estudios de TPR, que revelaron un desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas más bajas con el aumento del contenido de Pd, lo que indica una mejora en la reducibilidad de la ceria.

Los tratamientos térmicos aplicados a los materiales revelaron una fuerte interacción Pd-Ce y un comportamiento reversible del Pd de sustitución. La desaparición y reaparición de esta especie de Pd (Pd-Ce-O) en la superficie de los materiales tras ciclos de reducción y oxidación sugiere una movilidad controlada del Pd dentro de la estructura de la ceria, manteniendo una estrecha relación con la red fluorita durante los procesos redox. Particularmente en la muestra CePd(5), se detectó la presencia de Pd metálico que persistió incluso después de los tratamientos de oxidación, indicando la formación de nanopartículas o clústers con una fuerte interacción con la ceria.

Los análisis por espectroscopía Raman proporcionaron información sobre la estructura de defectos en estos materiales. Se observó un aumento en la concentración tanto de defectos intrínsecos como extrínsecos con el incremento del contenido de Pd. Este fenómeno corroboró el rol dual del Pd: potenciar la formación natural de defectos en la ceria y generar nuevas distorsiones estructurales. La presencia de estos defectos mejoró la movilidad del oxígeno en la red y la capacidad redox del material, factores que determinan el desempeño catalítico en la reacción RWGS.

La adsorción de CO estudiada por FTIR reveló una superficie de sitios activos heterogénea en todos los materiales, con la adsorción lineal mostrando la mayor estabilidad, incluso bajo condiciones de vacío y aumento de temperatura. La muestra CePd(3) exhibió la mayor estabilidad en la adsorción de CO, sugiriendo una buena dispersión de sitios activos en este material.

En cuanto a las propiedades catalíticas, los estudios en la reacción RWGS mostraron un notable incremento en la actividad con la incorporación de Pd en la estructura de la ceria. Este aumento se relacionó directamente con la mayor reducibilidad del Ce y la consecuente formación de defectos inducidos por el Pd. El pretratamiento de reducción seguido de calcinación (Red+Cal) resultó ser el más efectivo para optimizar el rendimiento catalítico, especialmente en las

muestras con mayor contenido de Pd. Este efecto se atribuyó a la generación de una superficie catalítica con múltiples sitios activos, incluyendo Pd⁰, PdO y especies Pd-Ce-O.

La selectividad hacia CO se mantuvo alta (>97%) en todas las muestras dopadas, con una ligera formación de CH₄ en CePd(5) debido a la presencia constante de Pd metálico. La alta selectividad y la estabilidad observada durante las 5 horas de reacción indicaron una resistencia inherente a la formación de depósitos de carbono.

En base a estos resultados, se identificó el material CePd(3) como el más prometedor para futuras aplicaciones en ánodos de celdas SOFC. Esta elección se fundamenta en su excelente balance entre actividad catalítica, estabilidad estructural y dispersión de sitios activos. Estas características hacen de CePd(3) un candidato ideal para ser combinado con las perovskitas analizadas previamente en el capítulo V, con el objetivo de desarrollar un ánodo compuesto que aproveche sinérgicamente las propiedades catalíticas de CePd(3) y las capacidades conductoras de las perovskitas basadas en (La,Sr)TiO₃.

Capítulo VII

Materiales compuestos

En este capítulo, se exploran las propiedades de materiales compuestos basados en la combinación de las fases perovskita y fluorita, estudiadas por separado a lo largo de este trabajo de tesis.

La fase perovskita se analiza en dos composiciones: $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ (L(30)ST) y $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (L(40)ST_(-A)). Como se discutió en el Capítulo V, estos materiales presentan una estructura cúbica estable y aceptable conductividad eléctrica; pero baja actividad catalítica en el reformado húmedo de metano (SRM), alcanzando solo ~1% de conversión de CH_4 , lo que limita su uso aplicación.

La fase fluorita seleccionada es CePd(3), cuya caracterización se desarrolló en el Capítulo VI, encontrándose alta actividad catalítica (evaluada en la reacción RWGS), estabilidad estructural y alta dispersión de sitios activos. No obstante, esta fase en general (CeO_2) presenta conductividades eléctricas muy bajas en las condiciones de operación de un ánodo, según se ha informado en la literatura [282].

Para superar las limitaciones de cada fase y aprovechar sus propiedades de forma complementaria, se estudiaron materiales compuestos formados por mezclas 50:50 en peso de perovskita (L(30)ST o L(40)ST_(-A)) con fluorita CePd(3). Esta combinación busca mejorar la actividad catalítica de la perovskita sin comprometer las propiedades eléctricas, con el objetivo de proponer un material de ánodo potencialmente eficiente para celdas IT-SOFC de alimentación directa con metano.

Se evaluaron aspectos fundamentales de estos compuestos, incluyendo la estabilidad estructural y la reactividad entre fases mediante difracción de rayos X (DRX), junto con la caracterización de la composición superficial mediante análisis XPS. Además, se midió la conductividad eléctrica en atmósfera reductora y se estudió el rendimiento catalítico en la reacción SRM a 700 °C. La estabilidad de los materiales se probó tanto en atmósferas reductoras (5% H_2/Ar) como oxidantes (aire).

Los distintos estados de las muestras se definieron como:

1. “as is”: muestra preparada mediante molienda mecánica a temperatura ambiente.
2. “Red”: reducción de la mezcla en 5% H_2/Ar a 700 °C durante 1 h.
3. “Red+Cal”: reducción seguida de calcinación en aire a 700 °C por 1 h.

7.1 Análisis DRX

Los sistemas compuestos fueron analizados mediante difracción de rayos X para evaluar su estabilidad estructural y la reactividad entre fases bajo diferentes condiciones térmicas. Los difractogramas obtenidos tras un tratamiento de oxidación a 1000 °C durante 12 h en aire, presentados en la Figura 7.1, no muestran la formación de fases secundarias, lo que sugiere una ausencia de reactividad química significativa entre las fases perovskita y fluorita. Este comportamiento indica que ambas fases permanecen estables incluso a temperaturas elevadas, manteniendo sus características cristalinas originales.

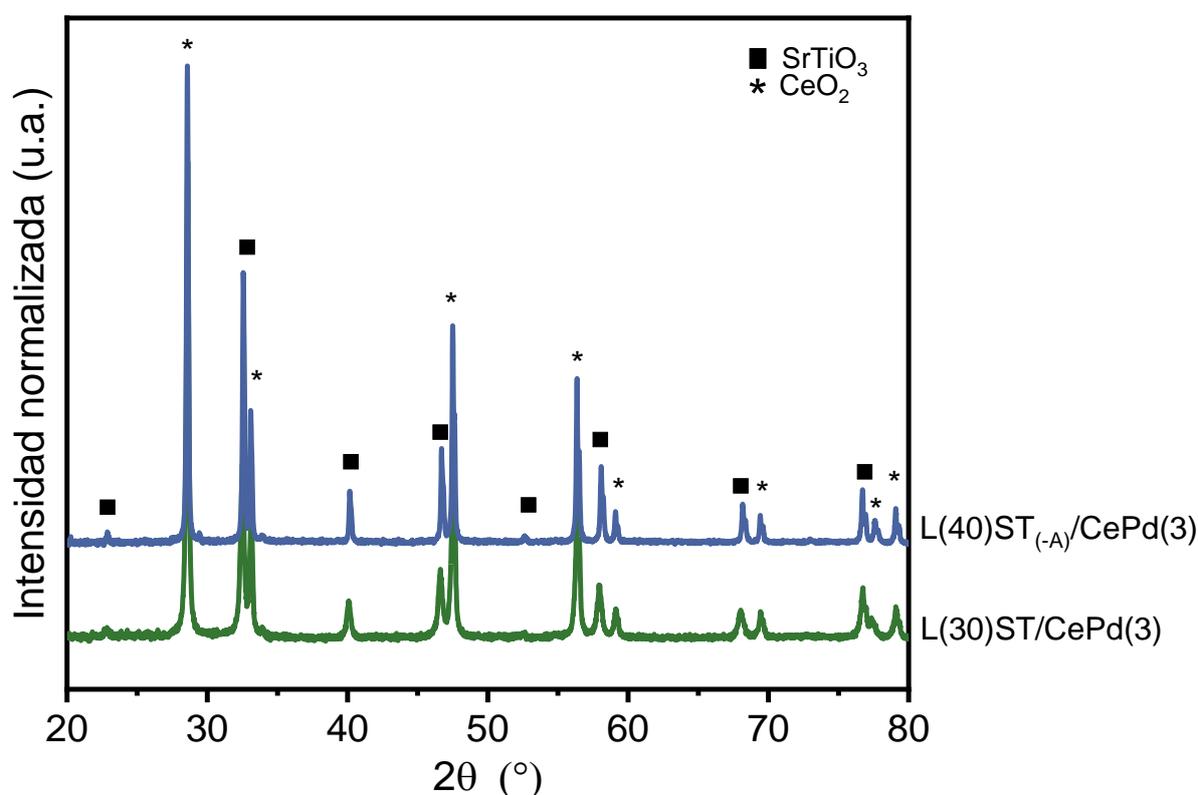


Figura 7.1.- Patrones de DRX de los materiales compuestos después de un tratamiento térmico en aire a 1000 °C durante 12 h.

Este resultado es de particular relevancia en el contexto de dispositivos como las celdas de combustible de óxido sólido, que requieren materiales con alta estabilidad estructural bajo condiciones de operación a altas temperaturas. La integridad de las fases perovskita y fluorita puede garantizar un rendimiento electroquímico estable en el tiempo, evitando la degradación del material o la aparición de fases no deseadas que podrían afectar negativamente la eficiencia del dispositivo.

Los resultados observados concuerdan con los reportados por Sun y col. [76], quienes también demostraron la estabilidad estructural de la mezcla $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ (LST) y CeO_2 puro a temperaturas de hasta $1400\text{ }^\circ\text{C}$. En su estudio, confirmaron que la interacción entre las fases SrTiO_3 y CeO_2 no afecta negativamente el rendimiento electroquímico del sistema.

Se evaluó también la estabilidad estructural de los materiales compuestos bajo un ciclo redox, exponiéndolos a atmósferas de H_2 y aire, tal como se describió anteriormente. Los difractogramas obtenidos para los sistemas $\text{L}(30)\text{ST}/\text{CePd}(3)$ y $\text{L}(40)\text{ST}_{(-\text{A})}/\text{CePd}(3)$ (Figuras 7.2 y 7.3, respectivamente) no mostraron indicios de formación de fases secundarias por reacciones entre las fases; y el análisis mediante refinamiento Rietveld (no mostrado) no evidenció la presencia de fases segregadas de PdO o Pd metálico.

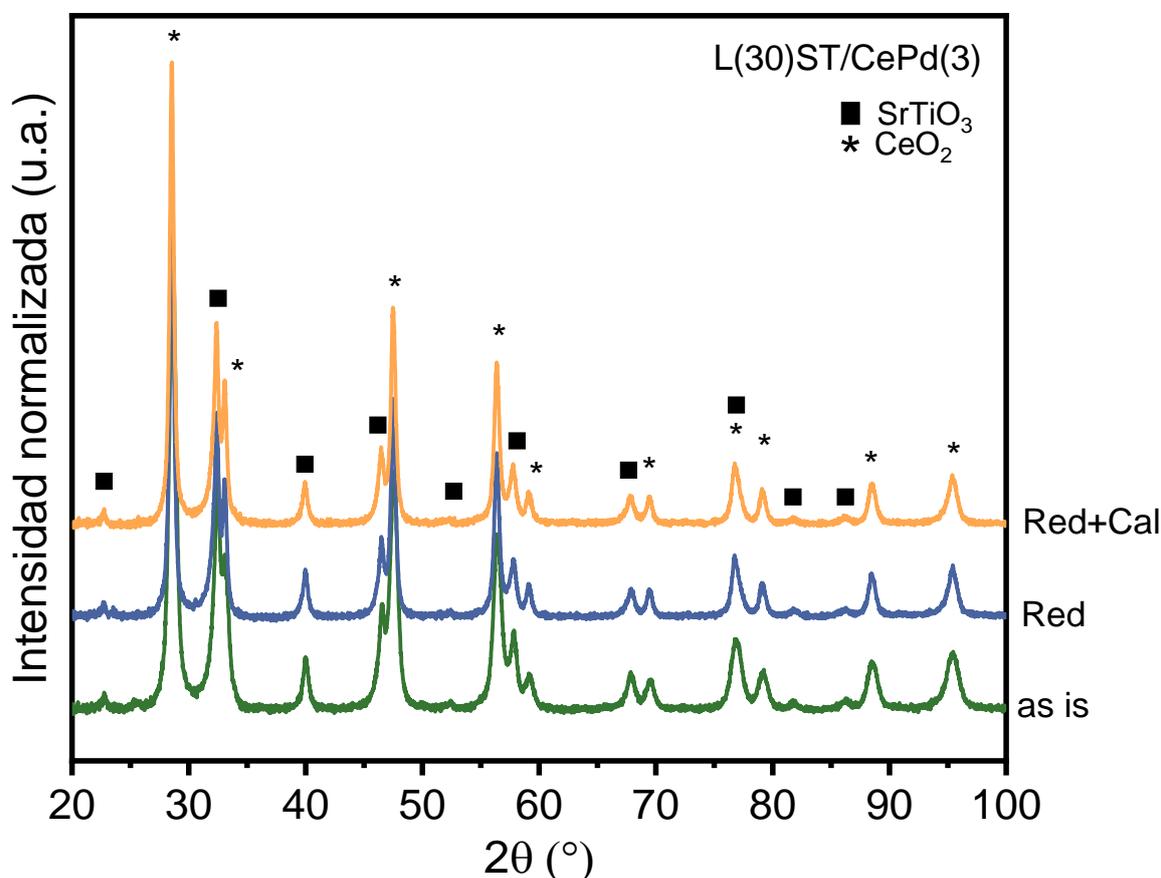


Figura 7.2.- Patrones de DRX para el material $\text{L}(30)\text{ST}/\text{CePd}(3)$ en sus distintos estados: as-is, Red y Red+Cal.

Este comportamiento, para la fluorita, resulta especialmente relevante ya que demuestra la estabilidad estructural de la fase incluso a temperaturas más elevadas que las evaluadas en estudios previos ($700\text{ }^\circ\text{C}$ frente a los $300\text{ }^\circ\text{C}$ analizados para $\text{CePd}(3)$ en el Capítulo VI).

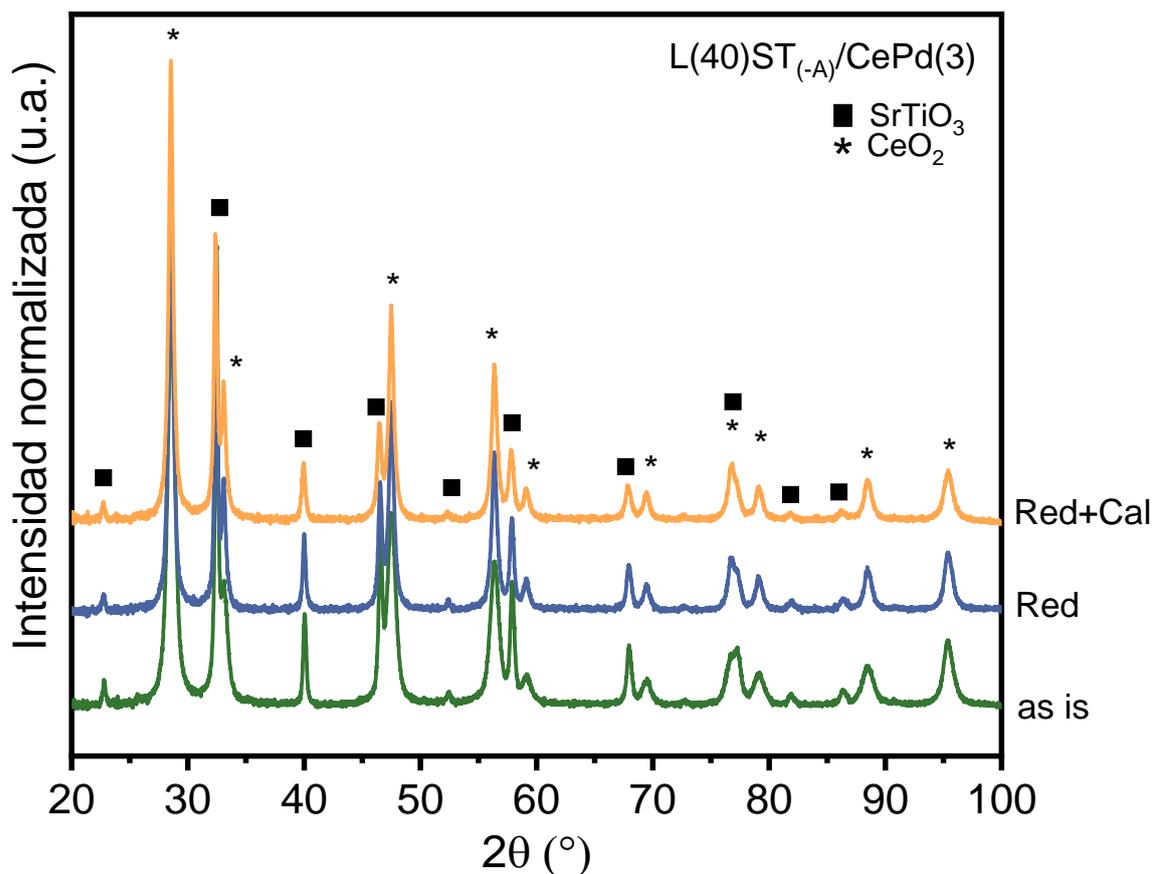


Figura 7.3.- Patrones de DRX para el material L(40)ST_(-A)/CePd(3) en sus distintos estados: as-is, Red y Red+Cal.

Un aspecto innovador de este trabajo es el uso de Pd como dopante en la red de CeO₂, un enfoque que no ha sido explorado en estudios de materiales compuestos. Por ejemplo, Sun y col. [76] se centraron en mezclas de LST con CeO₂ puro. Aunque dichos estudios demostraron la estabilidad estructural de estos compuestos a altas temperaturas, en nuestro trabajo la incorporación de Pd en CeO₂ no solo preserva la estabilidad estructural en diferentes atmósferas, sino que también mejora las propiedades catalíticas, atribuible a la formación de vacantes de oxígeno y a la fuerte interacción Pd-Ce observada en el Capítulo VI.

7.2 Análisis XPS

Se realizaron análisis XPS a los materiales compuestos en sus tres estados: as is, Red y Red+Cal. La Figura 7.4 presenta los espectros amplios de los materiales L(30)ST/CePd(3) y L(40)ST_(-A)/CePd(3) en sus estados as is, revelando su composición atómica superficial.

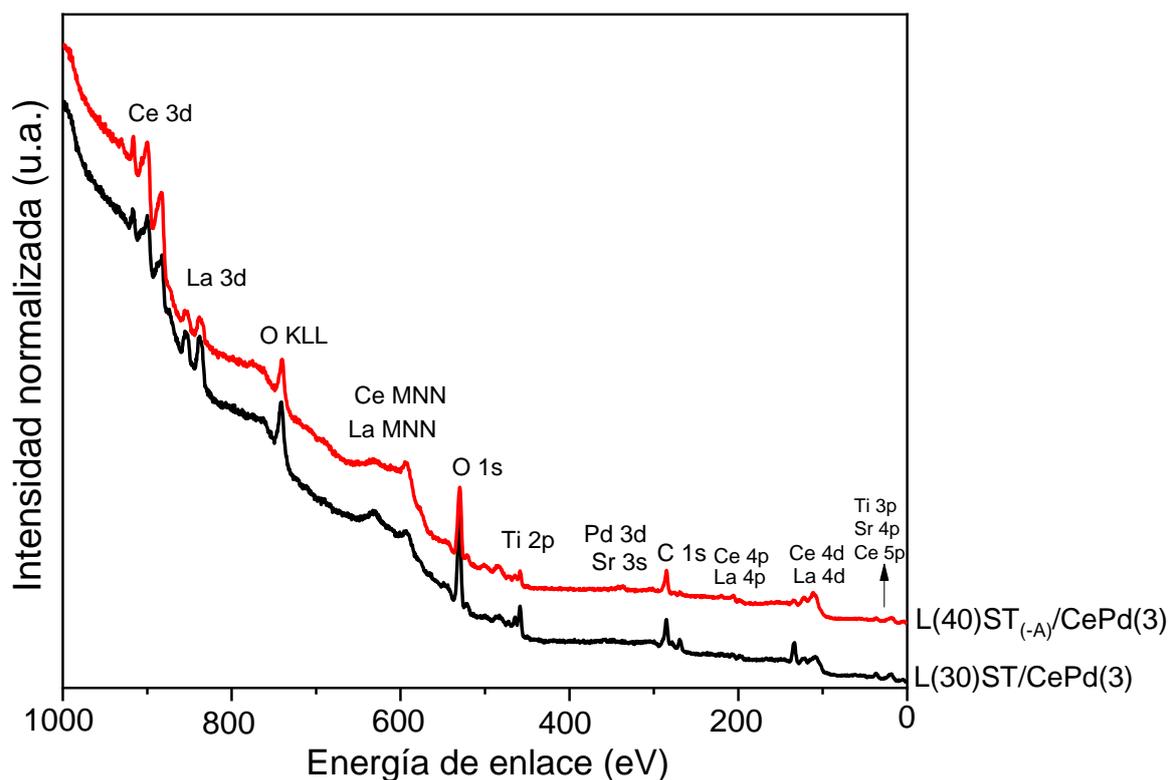


Figura 7.4.- Espectros XPS de los materiales compuestos en su estado as is.

En estos espectros, se identifican claramente los elementos químicos presentes en ambos materiales: Ce, La, Sr, Ti, Pd y O. Así mismo se distinguen las señales de C adventicio y las transiciones Auger generadas por Ce, La y O.

Para verificar la conservación del estado químico de la superficie de la fase fluorita, se analizaron los espectros de alta resolución de Ce 3d y Pd 3d en ambos materiales. En el espectro del Ce 3d, se identificaron las especies Ce^{3+} y Ce^{4+} , mientras que en la región del Pd se observaron las especies correspondientes a Pd^{2+} (PdO y Pd-Ce-O) y Pd^0 , todas con sus energías de ligadura características y discutidas previamente en el Capítulo VI (Sección 6.3). La Figura 7.5 ilustra la evolución de las distintas especies de Pd y Ce^{3+} en función de los estados de las muestras (as-is, Red, Red+Cal).

Los resultados obtenidos para los materiales compuestos verifican que la presencia de la fase perovskita no altera significativamente la interacción Pd-Ce observada previamente en el CePd(3) puro. En ambos casos, se mantiene la dinámica reversible del Pd (Pd-Ce-O) sustituido en la red de la fase fluorita. Tras un ciclo de reducción (estado Red), esta especie desaparece de la superficie, dando lugar a la formación de Pd^0 acompañado de una disminución en la especie PdO . Luego, al someter el material a un ciclo oxidante (estado Red+Cal), el Pd retorna

a la superficie como Pd-Ce-O, evidenciando la persistencia de la interacción Pd-Ce encontrada para el material CePd(3) de forma independiente.

Asimismo, se observa que en ambos materiales, el oxígeno disponible durante la reoxidación es utilizado para oxidar la ceria, como lo evidencia la disminución significativa en la concentración de Ce^{3+} (aumento de Ce^{4+}) respecto al estado inicial de la muestra, as-is.

Por otra parte, se observa una mayor concentración de Pd total en la superficie de L(40)ST_(-A)/CePd(3) comparado con L(30)ST/CePd(3), una diferencia que persiste a través de los tratamientos térmicos y que se hace más notable en el estado Red+Cal.

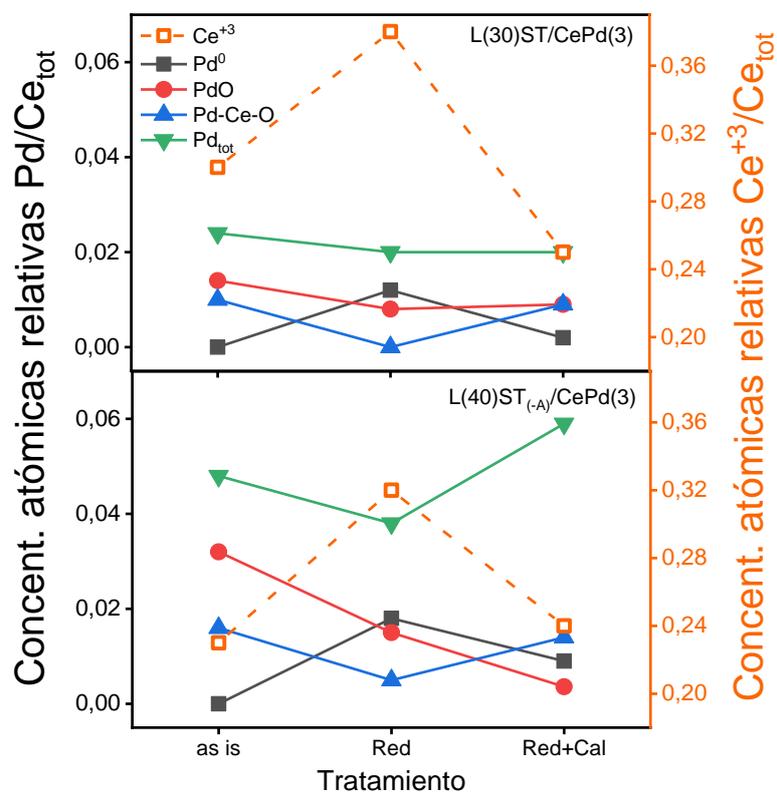


Figura 7.5.- Relaciones atómicas obtenidas a partir de los espectros de resolución XPS en función del estado de la muestra.

Los resultados obtenidos sugieren que, a pesar de la presencia de la fase perovskita, los mecanismos fundamentales de interacción Pd-Ce y la dinámica de las vacancias de oxígeno en la fluorita se conservan. Las variaciones en la concentración de Ce^{3+} a lo largo de los diferentes estados del material indican una movilidad significativa de las vacancias de oxígeno, similar a lo observado para CePd(3). Sin embargo, la magnitud de estos efectos parece estar modulada por la naturaleza específica de la fase perovskita presente, ya sea estequiométrica o no

estequiométrica. Aunque esto implicaría una interacción entre las fases (perovskita y fluorita) que requeriría la realización de estudios no disponibles durante el desarrollo de este trabajo.

7.3 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los materiales compuestos se midió utilizando el método de cuatro puntas, descrito en el Capítulo III, en un rango de temperatura de 30 °C a 900 °C bajo una atmósfera reductora de 5% H₂/Ar, simulando las condiciones del ánodo de una SOFC. Las muestras, con una densidad relativa de 77% para L(30)ST/CePd(3) y de 80% para L(40)ST_(-A)/CePd(3), exhibieron un comportamiento semiconductor típico, con una conductividad que aumenta a medida que incrementa la temperatura (ver Figura 7.6). Este fenómeno es característico de la conducción por pequeños polarones que se mueven a través de la red mediante un proceso de salto o “hopping” activado térmicamente [283], como se discutió previamente en el Capítulo V.

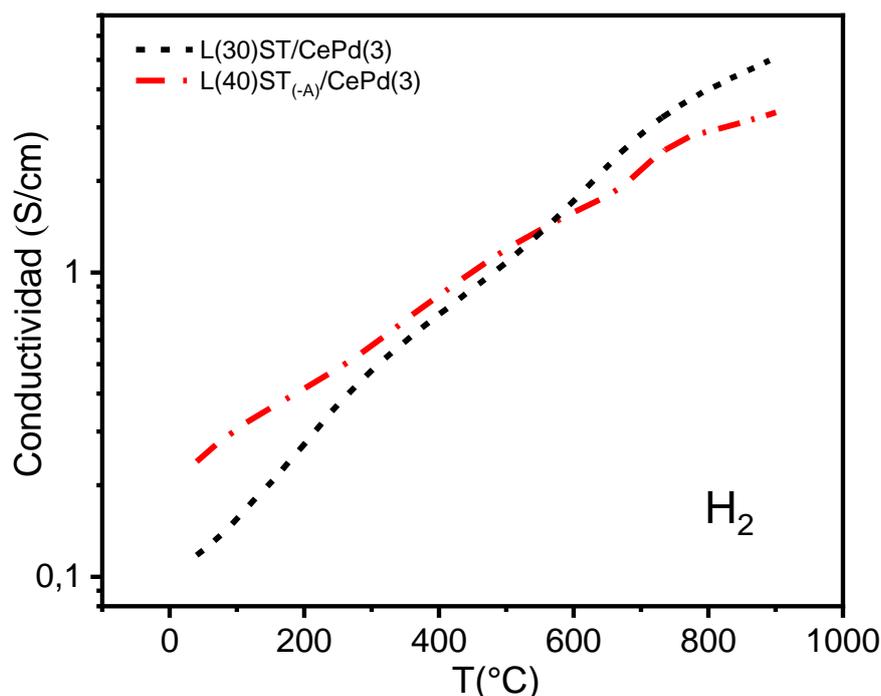


Figura 7.6.-Conductividad eléctrica de los materiales compuestos en función de la temperatura. Medidas obtenidas en ambiente reductor con 5% H₂/Ar.

A 900 °C, las conductividades medidas alcanzaron valores de 5,4 S/cm para L(30)ST/CePd(3) y 3,5 S/cm para L(40)ST_(-A)/CePd(3). Es importante señalar que estos valores representan la conductividad tanto de la fase perovskita como de la fase fluorita. Asimismo, se observa que

en el rango de 500 °C a 700 °C ambos materiales muestran un comportamiento similar con conductividades de entre 1 y 2 S/cm.

Como se discutió en el Capítulo V, la conductividad en las perovskitas estudiadas está caracterizada por el mecanismo de pequeños polarones, donde las condiciones reductoras favorecen la formación de Ti^{3+} , aumentando la concentración de portadores electrónicos.

Respecto a la conductividad que aportaría la fluorita, se ha demostrado que esta propiedad en la ceria pura (CeO_2) está estrechamente relacionada con su capacidad para acomodar deficiencias de oxígeno en condiciones reductoras. Bishop y col. [282] describen este proceso mediante la siguiente ecuación de defectos:



donde O_o^x es el átomo de oxígeno en la estructura cristalina con carga nula respecto de la red cristalina, $V_o^{\bullet\bullet}$ es la vacancia de oxígeno con carga efectiva +2 y e' los electrones en la banda de conducción formada por estados de energía 4f del CeO_2 . Esta reacción indica que bajo condiciones reductoras (baja presión parcial de oxígeno y altas temperaturas), la ceria pierde oxígeno de su estructura, generando vacantes de oxígeno y liberando electrones. Estos electrones se localizan principalmente en los iones de cerio, convirtiendo Ce^{4+} en Ce^{3+} .

Sin embargo, Bishop y col. [282] mencionan que este proceso se vuelve significativo en condiciones muy reductoras, típicamente a presiones parciales de oxígeno inferiores a $\sim 10^{-15}$ atm y a 800 °C. En estas condiciones, la ceria se convierte en un conductor mixto iónico-electrónico.

En nuestro caso, el dopaje con Pd en la ceria podría generar un aumento de la conductividad iónica a través de la introducción de vacancias de oxígeno, debido al menor estado de oxidación del Pd^{2+} comparado con el Ce^{4+} . Este proceso se puede representar mediante la ecuación:



donde Pd_{ce}'' es el ion Pd^{2+} en el sitio cristalográfico del Ce^{4+} . El aumento de la concentración de vacancias de oxígeno significa un aumento de portadores iónicos y, como consecuencia, un aumento de la conductividad iónica de O^{2-} . La concentración de vacancias $[V_o^{\bullet\bullet}]$, va a estar dada por la relación:

$$[Pd_{ce}''] = [V_o^{\bullet\bullet}] \quad (7.3)$$

No obstante, aunque el dopaje con Pd introduce mejoras en la conductividad iónica de la ceria, este efecto no es suficiente para que la fase fluorita contribuya de manera dominante a la conductividad total del material compuesto en las condiciones de operación típicas de un ánodo de SOFC [282].

A pesar de ello, la presencia de la fluorita parece tener un mayor impacto en la perovskita no estequiométrica. Esto se refleja en los valores de conductividad a 900°C, donde $L(40)ST_{(-A)}/CePd(3)$ presenta una conductividad de 3,5 S/cm, superior a los 1,2 S/cm de la perovskita pura $L(40)ST_{(-A)}$. En contraste, para la muestra estequiométrica, el compuesto $L(30)ST/CePd(3)$ muestra una disminución de la conductividad (5,4 S/cm) en comparación con la perovskita pura $L(30)ST$ (18 S/cm).

El aumento en la conductividad de la perovskita no estequiométrica resulta atípico y merece estudios adicionales para elucidar sus causas. Una hipótesis podría estar relacionada con la mayor densidad de vacantes de oxígeno en el material, lo que potencialmente induciría cambios en la estructura electrónica y de defectos del material compuesto, afectando así su conductividad total. No obstante, esta teoría requiere investigaciones complementarias para su validación.

Por otro lado, el fenómeno observado en la mezcla con composición estequiométrica puede explicarse por un efecto de dilución: dado que la mezcla es 50:50 en peso entre la fase perovskita y la fase fluorita, solo la mitad del material corresponde al conductor principal (perovskita), lo cual reduce la conductividad total.

Este resultado es consistente con lo observado por Sun y col. [76], quienes reportaron conductividades eléctricas para sus compuestos $LST-xCeO_2$ en el rango de 3,9 S/cm a 4,6 S/cm a 900 °C en atmósfera de H_2 , dependiendo del contenido de CeO_2 . En particular, para la mayor concentración de ceria ($x = 50$), similar a nuestra mezcla, la conductividad eléctrica fue de 3,9 S/cm.

Tanto en nuestro estudio como en el de Sun [76], se observa que la adición de ceria a una perovskita estequiométrica ($La_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ en el estudio de Sun y $La_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$ en nuestro estudio) resulta en una disminución de la conductividad eléctrica total del compuesto. Esto confirma que la fase perovskita es el principal conductor electrónico bajo las condiciones estudiadas. Sin embargo, Sun y col. también informaron una mejora notable en el rendimiento de la celda de combustible con un mayor contenido de CeO_2 , atribuyéndolo a una reducción en

la polarización del ánodo. Aunque no hemos realizado pruebas de celda completa, nuestros resultados sugieren que el CePd(3) podría tener un efecto similar.

Ambos estudios resaltan la importancia de la interacción entre las fases perovskita y fluorita. Mientras que Sun y col. [76] atribuyen la mejora del rendimiento al aumento en la conductividad iónica y la actividad catalítica del CeO₂, nuestro enfoque, basado en el dopaje de Pd en la ceria, podría potenciar aún más estos efectos. La fase fluorita CePd(3) puede ofrecer ventajas adicionales en términos de actividad catalítica y estabilidad química, debido a la fuerte interacción Pd-Ce observada en el material.

Adicionalmente, Sun y col. [76] destacaron otro efecto relevante de la adición de CeO₂: la prevención de la aglomeración de partículas de LST en el ánodo. Este fenómeno, que puede ocurrir tanto durante la fabricación como en la operación de la celda, tiene implicaciones significativas en el rendimiento del ánodo. Durante la fabricación, particularmente en la sinterización a altas temperaturas (1300-1500 °C), las partículas tienden a unirse y crecer. Posteriormente, durante la operación, especialmente en ciclos térmicos, la aglomeración puede continuar, reduciendo la porosidad y el área superficial efectiva del ánodo, lo que afecta negativamente el rendimiento de la celda. Sun y col. observaron que la presencia de CeO₂ ayudaba a mitigar este proceso, manteniendo una estructura porosa y aumentando la cantidad de puntos triples (TPB) [76].

En este contexto, es razonable suponer que la adición de CePd(3) a nuestras muestras podría promover un comportamiento similar. La dispersión homogénea de Pd en la ceria, observada previamente mediante SEM (capítulo IV), podría facilitar la creación de más puntos triples, incrementando así los sitios activos para las reacciones electroquímicas y catalíticas.

7.4 Propiedades catalíticas

Tanto los materiales compuestos como el CePd(3), fueron evaluados en la reacción de reformado húmedo de metano. Los experimentos se llevaron a cabo a 700°C durante 5 h. La descripción detallada del equipo empleado y su metodología de medición se detalló en el Capítulo III. Todos los materiales fueron medidos tras un pretratamiento de reducción seguido de calcinación, es decir, en el estado Red+Cal.

Inicialmente, se presentan los resultados del CePd(3), el material más activo catalíticamente. La Figura 7.7 muestra la conversión de CH₄ y las selectividades hacia H₂, CO y CO₂ en función del tiempo de reacción.

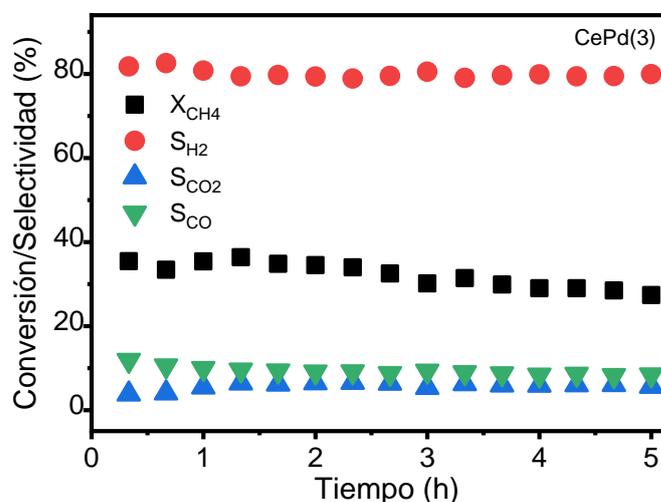


Figura 7.7.- Conversión de CH₄ y selectividades de H₂, CO₂ y CO en función del tiempo para la reacción de SRM a 700 °C para la muestra CePd(3).

El CePd(3) demostró un rendimiento notable en SRM a 700 °C, manteniendo una conversión de metano estable (~32%) durante las 5 h de reacción. Este comportamiento indica una alta resistencia a la desactivación por sinterización o deposición de carbono. La selectividad hacia H₂ fue del 80%, mientras que la selectividad hacia CO₂ se mantuvo en torno al 6%, lo que sugiere que el material no favorece las reacciones secundarias como Water-Gas Shift y Boudouard [284-286].

La actividad catalítica observada se atribuye directamente a la interacción Pd-Ce en el material. Las especies de Pd identificadas en la superficie (Pd⁰, PdO y Pd-Ce-O), caracterizadas previamente mediante XPS en el estado Red+Cal (capítulo VI, sección 6.3), son responsables de la activación del metano. El mecanismo propuesto, basado en un proceso de doble función similar al de las perovskitas (Capítulo V, Sección 5.5), explica tanto la actividad como la estabilidad del material.

En este mecanismo bifuncional, el CeO₂ transfiere oxígeno al Pd, mientras que el agua reoxida la ceria, manteniendo la capacidad redox del sistema. El proceso se desarrolla en varias etapas: primero, las especies de Pd en la superficie activan el metano, rompiendo el enlace C-H. Luego, el CeO₂ transfiere oxígeno al Pd, formando especies de oxígeno adsorbidas (O_{ad}) en la superficie del metal. Las especies CH_{x,ad} y O_{ad} coadsorbidas reaccionan para formar los

productos CO y H₂. Finalmente, el agua presente en la mezcla reoxida la ceria, completando el ciclo redox y manteniendo la actividad del material [284, 287].

La estabilidad durante las 5 h de reacción se atribuye a varios factores. La presencia de especies de oxígeno activas en el entorno local del Pd incorporado en la estructura de la ceria ayuda a gasificar cualquier depósito de carbono que pueda formarse, previniendo la desactivación [287]. Además, la fuerte interacción entre el Pd y la red cristalina de la ceria ayuda a estabilizar las especies de PdO contra la descomposición y la reducción, lo cual es significativo ya que se ha sugerido que el PdO es la fase más activa para la reacción de reformado [288, 289]. Asimismo, la incorporación del Pd en la red de la ceria mejora la dispersión del metal, aumentando el área superficial activa y facilitando la transferencia de oxígeno entre el Pd y la estructura del óxido [289].

En resumen, las múltiples especies de Pd generadas en el estado Red+Cal (Pd⁰, PdO y Pd-Ce-O) proporcionan sitios activos específicos para la activación del metano, mientras que la capacidad de la ceria para almacenar y liberar oxígeno asegura un suministro constante de oxígeno activo para la reacción. La estabilidad de la fase y su alta selectividad hacia H₂ demuestran el potencial de CePd(3) para aplicaciones en SOFCs de alimentación directa con metano, donde la producción eficiente de hidrógeno es esencial.

Habiendo establecido el rendimiento catalítico del CePd(3) en SRM, es fundamental evaluar cómo esta actividad se traslada a los materiales compuestos que incorporan tanto la fase fluorita (CePd(3)) como la fase perovskita (L(30)ST o L(40)ST_(-A)).

La Figura 7.8 muestra la conversión de CH₄ y selectividades hacia H₂, CO₂ y CO en función del tiempo de reacción para los materiales compuestos L(30)ST/CePd(3) y L(40)ST_(-A)/CePd(3). Adicionalmente, la Tabla 7.1 presenta una comparación de los valores finales de conversión y selectividades para todos los materiales estudiados, incluyendo los compuestos, las perovskitas y la fluorita CePd(3).

Los dos materiales compuestos exhiben actividad catalítica significativa, con L(40)ST_(-A)/CePd(3) alcanzando una conversión de metano del 30%, comparable al 32% del CePd(3) puro, mientras que L(30)ST/CePd(3) muestra una conversión menor, del 22%.

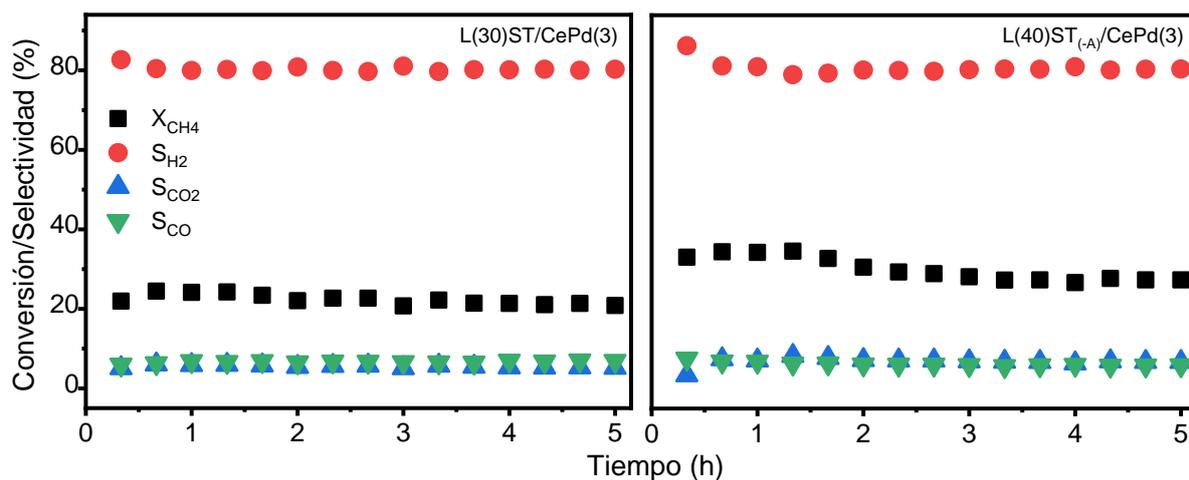


Figura 7.8.- Conversión de CH₄ y selectividades de H₂, CO₂ y CO en función del tiempo de reacción para L(30)ST/CePd(3) y L(40)ST_(-A)/CePd(3), según se indica.

En cuanto a la selectividad, ambos compuestos mantienen una elevada producción de H₂ (~80%), equivalente a la del CePd(3), evidenciando que la incorporación de la perovskita no compromete la eficiencia en la producción de hidrógeno. Las selectividades hacia CO y CO₂ también se mantienen similares en los tres materiales.

Durante las 5 horas de reacción, los compuestos perovskita-fluorita mantuvieron una conversión de metano estable, demostrando su resistencia a la sinterización y a la deposición de carbono. Esta estabilidad sugiere que la interacción Pd-Ce en la fase fluorita permanece activa, previniendo la pérdida de actividad catalítica.

Tabla 7.1.- Valores finales de conversión (X_{CH_4}) y selectividades (S_i) obtenidos en la reacción de reformado húmedo de metano para los materiales compuestos, perovskitas y la fluorita CePd(3)

Muestra	X_{CH_4} (%)	S_{H_2} (%)	S_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)
CePd(3)	~32	~80	~8	~6
L(30)ST	~1	---	---	---
L(30)ST/CePd(3)	~22	~80	~7	~5
L(40)ST _(-A)	~1	---	---	---
L(40)ST _(-A) /CePd(3)	~30	~80	~6	~7

7.5 Conclusiones

En este capítulo se estudiaron las propiedades estructurales, superficiales, eléctricas y catalíticas de compuestos formados por mezclas 50:50 en peso de perovskitas basadas en SrTiO₃ dopadas con lantano (L(30)ST o L(40)ST_(-A)) con la fluorita CeO₂ dopada con Pd (CePd(3)). Es importante destacar que estos materiales compuestos no han sido reportados previamente en la literatura, representando una contribución original al campo.

Los análisis DRX revelaron una notable estabilidad estructural de estos compuestos. Mantuvieron su integridad estructural tras tratamientos prolongados a 1000°C en aire y ciclos redox a 700°C, sin formación de fases secundarias. Este resultado reveló que la perovskita cúbica SrTiO₃ es químicamente compatible con la fluorita CeO₂ dopada a temperaturas ≤ 1000°C bajo diversas atmósferas. Esta característica es clave para su consideración como material en SOFCs, ya que garantiza la integridad y el rendimiento del ánodo durante los ciclos térmicos y las condiciones variables de operación a las que están sometidas estas celdas de combustible.

Los estudios XPS demostraron la preservación de la interacción Pd-Ce en la fluorita, incluso en presencia de la fase perovskita. Esta interacción, caracterizada por la reversibilidad de la especie Pd-Ce-O en superficie bajo condiciones redox, junto con la cupla redox Ce³⁺↔Ce⁴⁺, son características únicas de estos materiales y fundamentales para sus propiedades catalíticas mejoradas.

El compuesto L(40)ST_(-A)/CePd(3) exhibió una mayor concentración atómica superficial de Pd, que se tradujo en un rendimiento catalítico mayor al de L(30)ST/CePd(3) en la reacción de reformado húmedo de metano. L(40)ST_(-A)/CePd(3) alcanzó una conversión de metano cercana al 30%, comparable a la del CePd(3) puro (~32%), mientras que L(30)ST/CePd(3) logró un 22%.

Ambos materiales presentaron una alta selectividad hacia H₂ (~80%) y mantuvieron una actividad estable durante las 5 h de reacción, demostrando una resistencia efectiva a la desactivación por sinterización o deposición de carbono.

Las mediciones de conductividad eléctrica mostraron un comportamiento semiconductor típico en ambos compuestos, con valores a 900 °C de 5,4 S/cm para L(30)ST/CePd(3) y 3,5 S/cm para L(40)ST_(-A)/CePd(3). Estos valores de conductividad se encuentran dentro

del rango aceptable para su uso como materiales de ánodo en SOFCs, que típicamente requieren conductividades por encima de 1 S/cm en condiciones de operación.

En este sentido, los materiales compuestos estudiados en este trabajo representan un avance significativo en el desarrollo de ánodos para IT-SOFC de alimentación directa con metano. Combinan de manera efectiva la conductividad eléctrica de las perovskitas con la actividad catalítica mejorada de la fluorita dopada con Pd. La estabilidad estructural, la conductividad eléctrica adecuada y el rendimiento catalítico obtenido, especialmente en el caso del compuesto con perovskita de composición no estequiométrica, hacen de estos materiales candidatos prometedores para su aplicación en celdas IT-SOFC de alimentación directa de metano.

Capítulo VIII

*Conclusiones y
perspectivas*

8.1 Conclusiones Generales

Este trabajo de tesis se enmarca en el desarrollo de ánodos para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) alimentadas con metano. La investigación responde a la creciente necesidad de sistemas energéticos sostenibles, eficientes y flexibles frente a diferentes combustibles, alineándose con los objetivos globales de transición hacia una matriz energética más limpia y segura. Se exploraron materiales basados en perovskitas y fluoritas, enfocándose tanto en su síntesis como en sus propiedades estructurales, superficiales, químicas y físicas, con el objetivo de identificar formulaciones que optimicen el desempeño del ánodo.

En este marco general, se sintetizaron perovskitas basadas en $(\text{La,Sr})\text{TiO}_3$, explorando composiciones estequiométricas (L(X)ST) y no estequiométricas $(\text{L(X)ST}_{(-A)})$. La síntesis de estos materiales se realizó mediante un método Pechini modificado, permitiendo obtener una única fase a temperaturas relativamente bajas ($600\text{ }^\circ\text{C}$) respecto a los valores típicos reportados en la literatura ($1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$).

El análisis estructural mostró que el La se disuelve en la perovskita SrTiO_3 hasta un límite del 60 %at, manteniendo una estructura cristalina estable y sin fases secundarias. En el caso de las formulaciones no estequiométricas, se estudió la composición $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, identificada en la literatura como adecuada para favorecer la incorporación de metales dopantes en el sitio B de la estructura.

Las mediciones de conductividad eléctrica revelaron un comportamiento semiconductor en todas las composiciones estudiadas. La perovskita $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ mostró la mayor conductividad, alcanzando 18 S/cm a $900\text{ }^\circ\text{C}$, superando el umbral mínimo de 1 S/cm requerido para su aplicación en SOFC. Por su parte, la perovskita no estequiométrica mostró una conductividad de $1,2\text{ S/cm}$, también aceptable para su uso como ánodo. Estos resultados demuestran el potencial de ambas formulaciones para su implementación en IT-SOFC, garantizando estabilidad estructural y un transporte de carga eficiente en condiciones reductoras.

Además de las propiedades eléctricas, se evaluó el coeficiente de expansión térmica (TEC) de las perovskitas para asegurar su compatibilidad con los electrolitos típicos de SOFC, como YSZ y GDC. Los valores obtenidos, en el rango de $10\text{-}12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, son comparables con los de dichos electrolitos, minimizando así el riesgo de tensiones térmicas durante la operación.

Un aspecto central de este estudio fue la investigación de la incorporación de Pd en estas estructuras perovskitas, dado su potencial para mejorar la actividad catalítica. Sin embargo, los resultados experimentales mostraron que el Pd no logró incorporarse completamente en la estructura perovskita, formando en su lugar grandes partículas segregadas. No obstante, los análisis EDS y DRX, permiten suponer que una fracción del metal pudo haberse disuelto en la red cristalina, tanto en la perovskita estequiométrica como en la no estequiométrica.

En cuanto a la actividad catalítica en la reacción de reformado húmedo de metano (SRM), se encontraron conversiones del 12% para L(30)ST-Pd y del 16% para L(40)ST_(-A)-Pd, con alta selectividad a H₂ (80%) y baja selectividad a CO₂ (~ 2%). No obstante, esta actividad no puede ser atribuida a la incorporación parcial del Pd en la estructura dada la formación de grandes partículas metálicas.

En conclusión, los estudios sobre perovskitas revelaron la importancia de la estructura y composición del material en su rendimiento electroquímico y catalítico. El dopaje con La, la generación controlada de vacancias y la modificación con Pd demostraron ser estrategias efectivas para mejorar la actividad catalítica y la estabilidad. Sin embargo, la segregación de partículas de Pd durante el proceso de síntesis resultó en una actividad catalítica prometedora pero insuficiente para aplicaciones en celdas de combustible alimentadas directamente con hidrocarburos. Esta limitación nos llevó a considerar la combinación con un material catalíticamente más activo, dirigiendo nuestra investigación hacia el estudio de las fluoritas basadas en CeO₂ dopado con Pd.

El estudio de estos materiales se centró en la síntesis y caracterización de Ce_{1-x}Pd_xO₂ ($0 \leq x \leq 0,05$). Los resultados demostraron que el Pd se incorpora eficazmente en la red de CeO₂ hasta un límite de solubilidad cercano al 3 % molar, observándose la formación de una fase segregada de PdO para la concentración de 5 % molar. Esta incorporación genera cambios estructurales, evidenciados por la disminución del tamaño de cristalita y el aumento del parámetro de red conforme se incrementa el contenido de Pd. Estos efectos se atribuyen a la reducción parcial de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, validada mediante análisis XPS y espectroscopía Raman.

Un resultado particularmente relevante y original de este estudio, fue la observación de un comportamiento de migración reversible superficie-volumen del Pd sustituido en la red de ceria bajo condiciones cíclicas de reducción-oxidación. Los análisis XPS revelaron que la especie Pd-Ce-O, correspondiente al Pd en la red, desaparece de la superficie tras un tratamiento de

reducción y reaparece con una posterior oxidación. Este fenómeno, no reportado previamente en la literatura, demuestra una estabilidad superior del material y de sus sitios catalíticamente activos.

Los estudios de reducibilidad mediante TPR evidenciaron un desplazamiento de los picos de reducción hacia temperaturas más bajas al incrementar el contenido de Pd, lo que demuestra una mejora en la reducibilidad de la ceria. Este comportamiento se asocia con la generación de defectos y vacancias de oxígeno inducidos por el dopaje con Pd, como lo confirmó la espectroscopía Raman.

La caracterización por FTIR con adsorción de CO reveló la presencia de múltiples especies de Pd en la superficie (asociadas a Pd⁰ y Pd²⁺), cuya distribución y estabilidad variaron con el contenido de Pd y los tratamientos térmicos aplicados. La muestra CePd(3) mostró la mayor estabilidad en la adsorción de CO, evidenciando que este material posee una buena dispersión de sitios activos.

En la reacción de reformado húmedo de metano, CePd(3) logró una conversión de CH₄ del 32% con una selectividad hacia H₂ del 80% a 700 °C, manteniendo una actividad estable durante 5 horas de reacción. Esta notable actividad y estabilidad se atribuyeron a la sinergia entre las diferentes especies de Pd y la capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno de la ceria. Adicionalmente, los materiales fluorita mostraron un rendimiento sobresaliente en la reacción RWGS, con la muestra CePd(3) alcanzando una conversión de CO₂ del 35% y una selectividad hacia CO del 99% a 600 °C.

En conjunto, estos resultados demuestran que la incorporación de Pd en la estructura fluorita de CeO₂ no solo mejora significativamente sus propiedades catalíticas, sino que también confiere al material una estabilidad estructural y química excepcional bajo condiciones relevantes para aplicaciones en IT-SOFC. La reversibilidad observada para el Pd en sustitucional y la estabilidad de conversión sugieren que estos materiales podrían mantener un rendimiento elevado durante períodos prolongados de operación, un aspecto fundamental para su aplicación práctica en ánodos de IT-SOFC de alimentación directa con metano.

Se concluyó que CePd(3) es el material más prometedor entre las fluoritas estudiadas, gracias a su excelente equilibrio entre actividad catalítica, estabilidad estructural y dispersión de sitios activos.

La combinación de perovskitas de SrTiO_3 dopadas con La y fluoritas de CeO_2 dopadas con Pd no reportada previamente en la literatura, representa otra contribución original de este trabajo. Se estudiaron dos composiciones: L(30)ST/CePd(3) y L(40)ST_(-A)/CePd(3), ambas en una proporción 50:50 en peso. Los análisis de difracción de rayos X confirmaron una notable estabilidad estructural de estos compuestos, conservando su integridad incluso tras tratamientos prolongados a 1000 °C en aire y ciclos redox a 700 °C, sin evidencia de formación de fases secundarias. Esta compatibilidad química entre ambas fases es esencial para su aplicación en condiciones operativas de SOFC.

Los estudios XPS demostraron que la interacción Pd-Ce en la fase fluorita se preserva en los materiales compuestos, manteniendo la migración reversible de la especie Pd-Ce-O desde la superficie al volumen bajo condiciones redox. Notablemente, el compuesto L(40)ST_(-A)/CePd(3) exhibió una mayor concentración atómica superficial de Pd en comparación con L(30)ST/CePd(3), lo cual podría sugerir una sinergia favorable entre la perovskita no estequiométrica y la fluorita dopada con Pd.

Las mediciones de conductividad eléctrica revelaron un comportamiento semiconductor en ambos compuestos, con valores a 900 °C de 5,4 S/cm para L(30)ST/CePd(3) y 3,5 S/cm para L(40)ST_(-A)/CePd(3), ambos adecuados para su uso como ánodos. Resultó particularmente interesante que el compuesto con la perovskita no estequiométrica presentara una mayor conductividad respecto a la perovskita pura, sugiriendo una interacción entre ambas fases que merece ser explorada en mayor profundidad.

En cuanto al rendimiento catalítico en la SRM, los materiales compuestos mantuvieron los parámetros de conversión y selectividad en comparación con las ceria dopada con Pd. L(40)ST_(-A)/CePd(3) alcanzó una conversión de metano del 30%, mientras que L(30)ST/CePd(3) logró un 22%, ambos con alta selectividad hacia H_2 (~80%) y baja selectividad a CO_2 . La noble estabilidad mostrada durante 5 h de reacción, dan cuenta del potencial de estos materiales para su aplicación en celdas de alimentación directa de CH_4 .

En conclusión, esta investigación ha realizado contribuciones significativas al desarrollo de materiales para ánodos de IT-SOFC de alimentación directa con metano. A través del estudio sistemático de perovskitas, fluoritas y sus compuestos, se han logrado avances importantes en la comprensión y optimización de las propiedades críticas para el rendimiento de los ánodos. La síntesis exitosa de perovskitas dopadas con lantano a bajas temperaturas, la observación del

comportamiento de migración reversible del Pd en la estructura fluoritas de la ceria, y el desarrollo de materiales compuestos con propiedades complementarias representan logros destacables. Estos materiales no solo exhiben una combinación mejorada de conductividad eléctrica y actividad catalítica, sino que también demuestran una notable estabilidad estructural y catalítica. El compuesto $L(40)ST_{(-A)}/CePd(3)$, en particular, emerge como un candidato prometedor para aplicaciones en IT-SOFC, ofreciendo un rendimiento catalítico comparable al de la fluorita dopada junto con las ventajas de conductividad y estabilidad de la perovskita. Estos avances abren nuevas posibilidades para el diseño de ánodos más eficientes y duraderos, potencialmente permitiendo la operación de SOFCs a temperaturas intermedias con alimentación directa de hidrocarburos. El impacto de esta investigación pretende ofrecer perspectivas concretas para el desarrollo de tecnologías de conversión de energía más limpias y eficientes, alineadas con las necesidades energéticas actuales y futuras.

8.2 Perspectivas

Basándonos en los resultados y conclusiones de la investigación, se proponen las siguientes perspectivas futuras para continuar y expandir este trabajo:

- Optimización de la incorporación de Pd en perovskitas: Investigar métodos alternativos de síntesis o condiciones de procesamiento que puedan mejorar la incorporación de Pd en la estructura perovskita. Esto podría incluir otras técnicas de dopaje o métodos de síntesis no convencionales.
- Estudio detallado de la interacción Pd-perovskita: Utilizar técnicas avanzadas como EXAFS o XANES para determinar con precisión la ubicación y el entorno local del Pd en la estructura perovskita, tanto en las composiciones estequiométricas como no estequiométricas.
- Investigación de la reversibilidad del Pd en fluoritas: Profundizar en el comportamiento reversible del Pd en la estructura fluorita mediante estudios in situ utilizando XPS a presiones cercanas a la ambiental. Esto permitirá comprender mejor la dinámica de este proceso.
- Optimización de la composición de materiales compuestos: Explorar diferentes proporciones de perovskita y fluorita en los materiales compuestos, con el objetivo de encontrar una combinación que maximice tanto la conductividad eléctrica como la actividad catalítica.

- Evaluación en celdas completas: Fabricar y probar celdas SOFC completas utilizando los materiales compuestos desarrollados como ánodos, evaluando su rendimiento y estabilidad en condiciones reales de operación.
- Exploración de otros combustibles: Investigar el comportamiento de estos materiales frente a otros hidrocarburos y en presencia de contaminantes como el azufre, para evaluar su versatilidad en diferentes condiciones de operación.
- Aplicaciones alternativas: Explorar el potencial de estos materiales en otras aplicaciones catalíticas relevantes, como la producción de hidrógeno o la reducción de CO₂, aprovechando sus propiedades únicas e individuales.

Apéndice A

***Modelos de ajuste para
los espectros XPS de alta
resolución***

En este apéndice se describen en detalle los modelos utilizados para el ajuste de los espectros XPS de alta resolución, que fundamentan las cuantificaciones presentadas en los capítulos de resultados. Los modelos se ilustran utilizando espectros representativos: para las regiones La 3d, Sr 3d y Ti 2p se emplearon los espectros obtenidos de la muestra L(30)ST, mientras que las regiones Ce 3d y Pd 3d se ejemplifican con los espectros de la muestra CePd(3).

A.1 La 3d

En el estudio de la región 3d del lantano, Figura A.1, se aplicó la metodología propuesta por Mullica y col. [290]. Este enfoque considera que el espectro está dominado por el efecto de desdoblamiento múltiple (multiplet splitting en inglés), producto de la hibridación entre los niveles 4f del La y 2p del O. Durante la fotoionización del orbital 3d, se generan dos estados finales principales: (i) un hueco en el núcleo sin transferencia de carga y (ii) un estado final con transferencia de carga desde los átomos del ligando hacia los orbitales 4f del La [291], lo que da lugar a picos secundarios a mayor energía de ligadura que el pico principal.

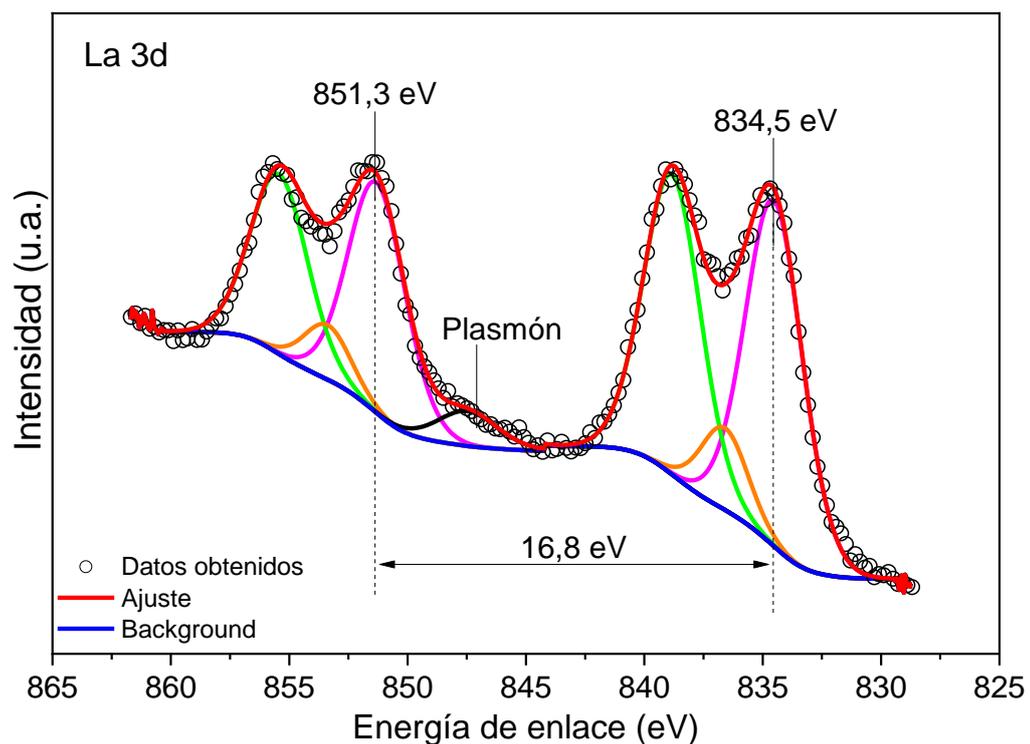


Figura A.1.- Espectro XPS de la región La 3d en la muestra L(30)ST.

En este sentido, el espectro se descompone en seis componentes principales: tres picos para el nivel $3d_{5/2}$ (un pico principal y dos picos resultantes del estado final con transferencia de carga) y tres picos análogos para el nivel $3d_{3/2}$, separados por el acoplamiento espín-órbita. Además,

se observa un pico asociado a un plasmón, que surge de la interacción de los fotoelectrones con los electrones libres del material. Estas oscilaciones colectivas provocan una pérdida de energía del fotoelectrón, manifestándose como un pico de menor intensidad a mayor energía de ligadura que el pico principal [292].

La separación entre los niveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ debido al acoplamiento espín-órbita es de 16,8 eV, y la ubicación en energía de los picos es consistente con la información reportada en la literatura para el estado de oxidación +3 del La [138].

A.2 Sr 3d

En el análisis de la región del Sr, espectro de la Figura A.2, se puede observar que se ajusta mediante el empleo de dos picos ubicados a 133,3 eV y 135,1 eV para el Sr $3d_{5/2}$ y Sr $3d_{3/2}$, respectivamente. Con una separación entre ambos de 1,8 eV. Dichos datos están en buen acuerdo con la literatura para el estado de oxidación Sr^{2+} [138].

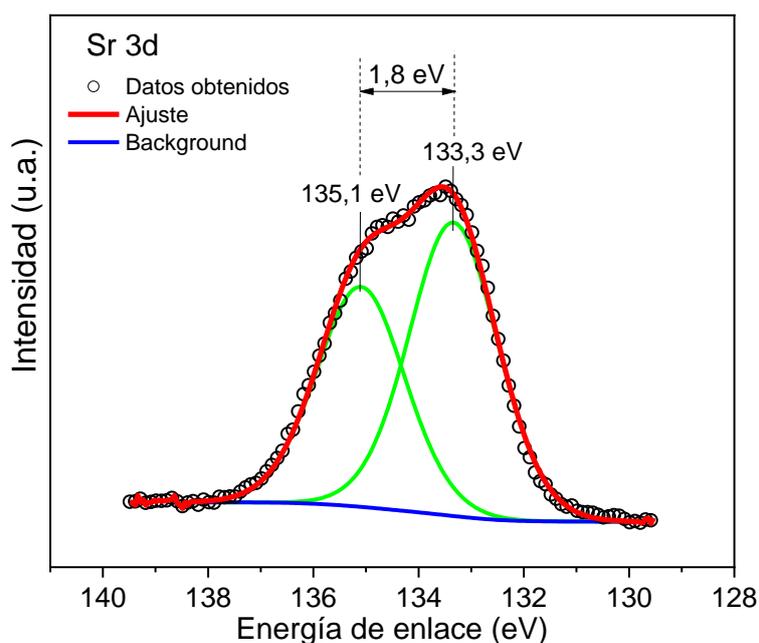


Figura A.2.- Espectro XPS de la región Sr 3d en la muestra L(30)ST.

A.3 Ti 2p

En la región del Ti, Figura A.3, se identifica la componente correspondiente al Ti^{+4} , con una energía de 458,6 eV y una separación entre picos de 5,7 eV, conforme al modelo reportado en la bibliografía [138].

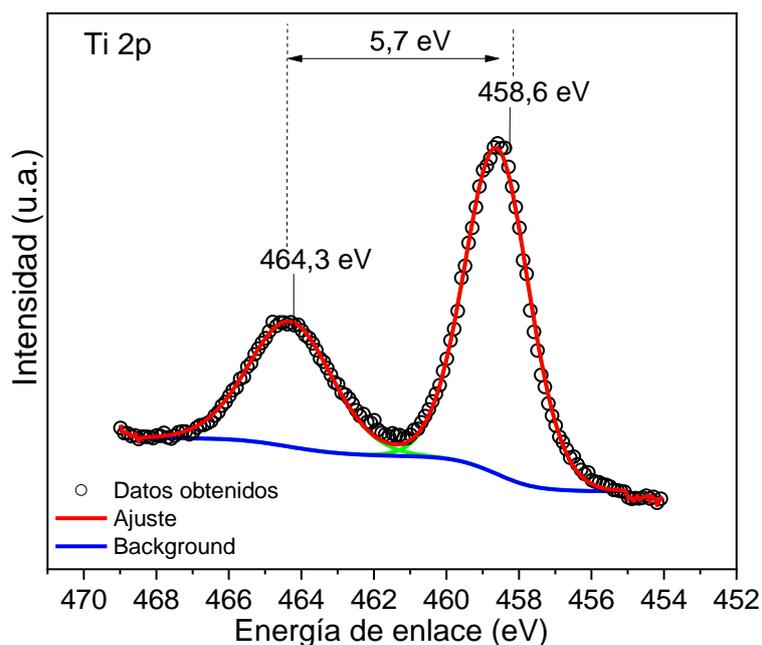


Figura A.3.- Espectro XPS de la región Ti 2p en la muestra L(30)ST.

La región correspondiente al oxígeno (O 1s) para el óxido tipo perovskita y el óxido tipo fluorita, fue descrita en detalle en los Capítulos V y VI, respectivamente, donde se aborda la composición elemental en la superficie.

A.4 Ce 3d

La región 3d del Ce (Figura A.4) presenta un espectro particularmente complejo debido a la coexistencia de estados de oxidación +3 y +4, característica de los compuestos de este elemento. El análisis de esta región se realizó siguiendo el modelo propuesto por Burroughs y col. [244], quienes establecieron que el espectro está dominado por el efecto de desdoblamiento múltiple, producto de la hibridación entre los niveles 4f del Ce y 2p del O. Este efecto da lugar a diferentes estados finales durante el proceso de fotoemisión, una característica común en el análisis de elementos de tierras raras [293-295], como se observó en el caso del La.

El espectro se desglosa en diez componentes principales: para el Ce(III) se observan dos dobletes de acoplamiento espín-órbita (V^0-U^0 y $V'-U'$), mientras que para el Ce(IV) se identifican tres dobletes ($V-U$, $V''-U''$ y $V'''-U'''$). La separación entre los niveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ es de 18,5 eV, y la relación de áreas se fijó en 2:3, típica de los orbitales d (ver Tabla 3.1, Capítulo III) [244, 293-297].

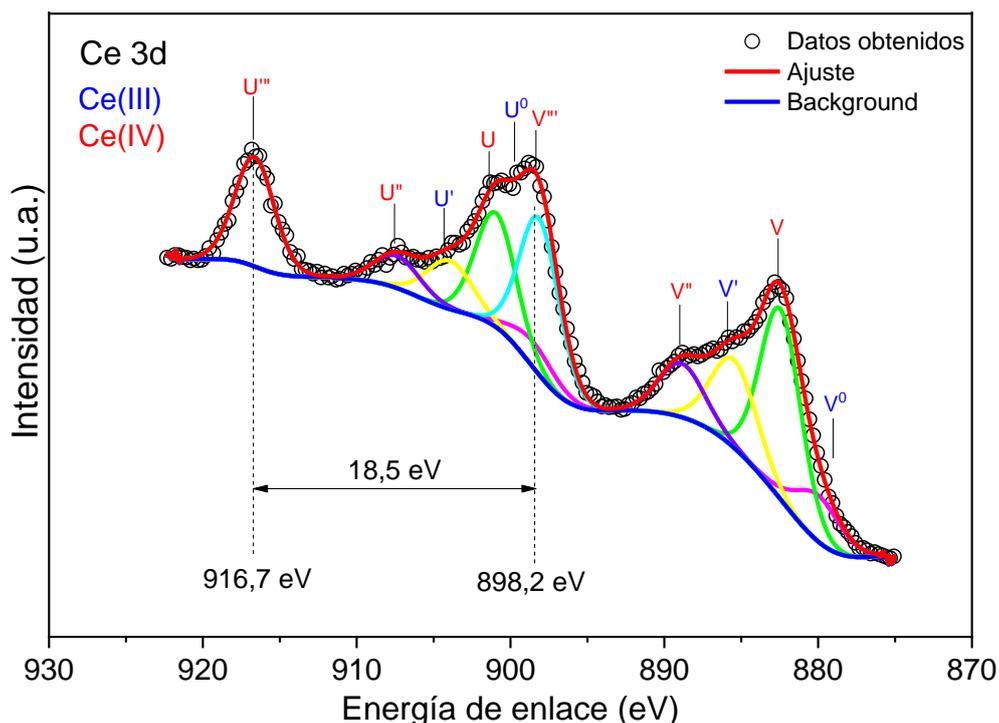


Figura A.4.- Espectro XPS de la región Ce 3d en la muestra CePd(3).

Una característica notable de este sistema es que la componente U''' , asociada al Ce $3d_{3/2}$ del Ce(IV), no presenta solapamiento con otras señales debido al efecto combinado del corrimiento químico, el desdoblamiento múltiple y la amplitud del acoplamiento espín-órbita. Esta particularidad la convierte en una huella digital para la identificación de Ce(IV) en estos compuestos [244, 293-297].

A.5 Pd 3d

La Figura A.5 exhibe el espectro característico del Pd en las muestras fluoritas dopadas. Este espectro se analizó utilizando dos pares de dobletes de acoplamiento espín-órbita, siguiendo una proporción de área de 2:3, y evidenciando una separación entre picos de 5,26 eV, concordando con datos previos reportados en la literatura [138]. Dentro de este espectro, se distinguen dos especies diferentes del metal: una a 336,6 eV, correspondiente a Pd^{2+} en óxido de paladio (PdO), y otra a 338,1 eV, asociada a Pd^{2+} reemplazando al Ce en la estructura fluorita del óxido de cerio (CeO_2), denominada Pd-Ce-O [245].

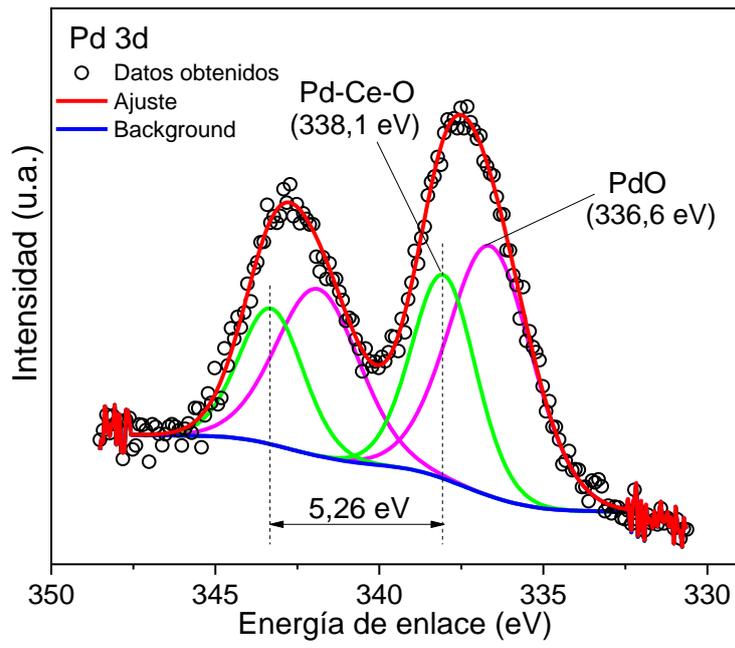


Figura A.5.- Espectro XPS de la región Pd 3d en la muestra CePd(3).

Trabajos presentados en congresos

1. Caracterización de los materiales anódicos $\text{Ce}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{O}_2\text{-La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ y $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ para celdas SOFC de alimentación directa de metano
Torres Y M, Aristizabal M E, Zimicz G, Prado F D y Sánchez M D
XVIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía
Mar del Plata. Noviembre de 2023
2. Estudio de las propiedades de alta temperatura de los sistemas $(\text{La,Sr})(\text{Pd,Ti})\text{O}_3$ y $(\text{Pd,Ce})\text{O}_2/(\text{La,Sr})\text{TiO}_3$ con y sin deficiencias en el sitio A de la perovskita.
Torres Y M, Aristizabal M E, Villarreal N, Zimicz G, Prado F D y Sánchez M D
108a Reunión de la Asociación Física Argentina
Bahía Blanca. Septiembre de 2023
3. Caracterización y estudio de las vacancias de oxígeno superficiales en materiales $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.01 < x < 0.05$)
Torres Y M, Prado A, Zimicz G, Prado F D y Sánchez M D
107a Reunión de la Asociación Física Argentina
San Carlos de Bariloche. Septiembre de 2022
4. Efectos de la promoción de vacancias de oxígeno en catalizadores Pd/CeO₂ con baja carga metálica: influencia del área superficial
Costilla I O, Torres Y M, Piqueras C M y Sánchez M D
107a Reunión de la Asociación Física Argentina
San Carlos de Bariloche. Septiembre de 2022
5. Caracterización de catalizadores de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$ usados en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua
Torres Y M, Costilla I O, Piqueras M, Gigola C E y Sánchez M D
XXII Congreso Argentino de Catálisis
La Plata-Buenos Aires. Marzo de 2022
6. Catalizadores de Pd/CeO₂ y $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$ para la reacción reversa de gas de agua. Estudio de la incorporación del paladio en la matriz de ceria
Torres Y M, Costilla I O, Vega Castillo J E, Prado F, Sánchez M D
106a Reunión de la Asociación Física Argentina
Modalidad Virtual, Octubre de 2021
7. Catalizadores anódicos basados en $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-\delta}$ para celdas SOFC: síntesis y caracterización
Torres Y M, Vega Castillo J E, Zimicz M G, Prado F, Sánchez M D
106a Reunión de la Asociación Física Argentina
Modalidad Virtual, Octubre de 2021

Bibliografía

- [1] Viox, A. R. American Deathscapes: The Ritual of the Sacred Ordinary Reimagining Approaches to Death Architecture in 21st Century America. M.Sc. thesis, University of Cincinnati, 2023.
- [2] Arora, P. Environmental Sustainability 2024, 7, 107–113.
- [3] Ministerio de Economía, Argentina Balances Energéticos Nacionales (BEN) de la República Argentina. 2022; <https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/planeamiento-energetico/balances-energeticos>, Último año reportado: 2022.
- [4] Ramasamy, P.; Muruganatham, B.; Rajasekaran, S.; Babu, B. D.; Ramkumar, R.; Marthanda, A. V. A.; Mohan, S. Bulletin of Electrical Engineering and Informatics 2024, 13, 774–780.
- [5] Tarique, A. H.; Khan, S. A.; Khalid, F.; Azami, M. H. B. International Journal of Hydrogen Energy 2024, 51, 1382–1389.
- [6] Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. ChemPhysChem 2000, 1, 162–193.
- [7] EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Handbook, 7th ed.; U.S. Department of Energy: Morgantown, West Virginia, 2004.
- [8] Ramadhani, F.; Hussain, M. A.; Mokhlis, H. Processes 2019, 7, 950.
- [9] Minh, N. Q.; Takahashi, T. Science and technology of ceramic fuel cells; Elsevier, 1995.
- [10] Matelli, J. A.; Bazzo, E. Journal of Power Sources 2005, 142, 160–168.
- [11] Jung, G.-B.; Chang, C.-T.; Yeh, C.-C.; Nguyen, X.-V.; Chan, S.-H.; Lin, C.-Y.; Yu, J.-W.; Lee, W.-T.; Chang, S.-W.; Kao, I.-C. International Journal of Hydrogen Energy 2016, 41, 21802–21811.
- [12] Jiang, S. P.; Chan, S. H. Journal of Materials Science 2004, 39, 4405–4439.
- [13] Singhal, S. C.; Kendall, K. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications; Elsevier, 2003.
- [14] Mogensen, M.; Kammer, K. Annual Review of Materials Research 2003, 33, 321–331.

- [15] Prakash, B. S.; Kumar, S. S.; Aruna, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 36, 149–179.
- [16] Yoon, K. J.; Zink, P.; Gopalan, S.; Pal, U. B. *Journal of Power Sources* 2007, 172, 39–49.
- [17] Sun, C.; Stimming, U. *Journal of Power Sources* 2007, 171, 247–260.
- [18] Fan, L.; Li, C.; Aravind, P. V.; Cai, W.; Han, M.; Brandon, N. *Journal of Power Sources* 2022, 538, 231573.
- [19] Song, C. *Catalysis Today* 2002, 77, 17–49.
- [20] Zha, S.; Cheng, Z.; Liu, M. *Journal of the Electrochemical Society* 2006, 154, B201.
- [21] Hagen, A.; Rasmussen, J. F.; Thydén, K. *Journal of Power Sources* 2011, 196, 7271–7276.
- [22] Kuhn, J. N.; Lakshminarayanan, N.; Ozkan, U. S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008, 282, 9–21.
- [23] Gorte, R. J.; Kim, H.; Vohs, J. M. *Journal of Power Sources* 2002, 106, 10–15.
- [24] Tabish, A.; Patel, H.; Chundru, P.; Stam, J.; Aravind, P. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020, 45, 27563–27574.
- [25] Lee, J.-H.; Heo, J.-W.; Lee, D.-S.; Kim, J.; Kim, G.-H.; Lee, H.-W.; Song, H.; Moon, J.-H. *Solid State Ionics* 2003, 158, 225–232.
- [26] Liu, Q.; Qin, H.; Raza, R.; Fan, L.; Li, Y.; Zhu, B. *RSC Advances* 2012, 2, 8036–8040.
- [27] Zhu, B.; Raza, R.; Fan, L.; Sun, C. *Solid oxide fuel cells: from electrolyte-based to electrolyte-free devices*; John Wiley & Sons, 2020.
- [28] Vinchhi, P.; Khandla, M.; Chaudhary, K.; Pati, R. *Inorganic Chemistry Communications* 2023, 152, 110724.
- [29] Shabri, H. A.; Othman, M. H. D.; Mohamed, M. A.; Kurniawan, T. A.; Jamil, S. M. *Fuel Processing Technology* 2021, 212, 106626.
- [30] Gorte, R. J.; Vohs, J. M. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2009, 14, 236–244.

- [31] Rafique, M.; Nawaz, H.; Shahid Rafique, M.; Bilal Tahir, M.; Nabi, G.; Khalid, N. *International Journal of Energy Research* 2019, 43, 2423–2446.
- [32] Howard, S.; Yau, J.; Anderson, H. *Journal of Applied Physics* 1989, 65, 1492–1498.
- [33] Slater, P. R.; Fagg, D. P.; Irvine, J. T. *Journal of Materials Chemistry* 1997, 7, 2495–2498.
- [34] Marina, O. A.; Canfield, N. L.; Stevenson, J. W. *Solid State Ionics* 2002, 149, 21–28.
- [35] Verbraeken, M. C.; Ramos, T.; Agersted, K.; Ma, Q.; Savaniu, C. D.; Sudireddy, B. R.; Irvine, J. T. S.; Holtappels, P.; Tietz, F. *RSC Advances* 2015, 5, 1168–1180.
- [36] Canales-Vazquez, J.; Tao, S.; Irvine, J. T. *Solid State Ionics* 2003, 159, 159–165.
- [37] Savaniu, C.; Irvine, J. *Solid State Ionics* 2011, 192, 491–493.
- [38] Lepe, F.; Fernandez-Urban, J.; Mestres, L.; Martinez-Sarrion, M. *Journal of Power Sources* 2005, 151, 74–78.
- [39] Sugimoto, J.; Futamura, S.; Kawabata, T.; Lyth, S.; Shiratori, Y.; Taniguchi, S.; Sasaki, K. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42, 6950–6964.
- [40] Fuerte, A.; Valenzuela, R. X.; Escudero, M. J. *Universal Journal of Electrical and Electronic Engineering* 2017, 5, 45.
- [41] Wiyaratn, W.; Appamana, W.; Charojrochkul, S.; Kaewkuekool, S.; Assabumrungrat, S. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2012, 18, 1819–1823.
- [42] Ahmed, S.; Aitani, A.; Rahman, F.; Al-Dawood, A.; Al-Muhaish, F. *Applied Catalysis A: General* 2009, 359, 1–24.
- [43] Babaei, A.; Zhang, L.; Liu, E. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012, 37, 15301–15310.
- [44] Kaur, G.; Basu, S. *International Journal of Energy Research* 2015, 39, 1345–1354.
- [45] Kim, G.; Corre, G.; Irvine, J.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2007, 11, B16.
- [46] Gross, M. D.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2007, 10, B65.

- [47] Gigola, C. E.; Moreno, M. S.; Costilla, I.; Sanchez, M. D. *Applied Surface Science* 2007, 254, 325–329.
- [48] Yamaguchi, A.; Iglesia, E. *Journal of Catalysis* 2010, 274, 52–63.
- [49] Neagu, D.; Irvine, J. T. *Chemistry of Materials* 2010, 22, 5042–5053.
- [50] Savaniu, C.-D.; Irvine, J. T. *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19, 8119–8128.
- [51] Neagu, D.; Tsekouras, G.; Miller, D. N.; Menard, H.; Irvine, J. T. *Nature Chemistry* 2013, 5, 916–923.
- [52] Tanaka, H.; Uenishi, M.; Taniguchi, M.; Tan, I.; Narita, K.; Kimura, M.; Kaneko, K.; Nishihata, Y.; others *Catalysis Today* 2006, 117, 321–328.
- [53] Kobsiriphat, W.; Madsen, B.; Wang, Y.; Marks, L.; Barnett, S. *Solid State Ionics* 2009, 180, 257–264.
- [54] Neagu, D.; Oh, T.-S.; Miller, D. N.; Menard, H.; Bukhari, S. M.; Gamble, S. R.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M.; Irvine, J. T. *Nature Communications* 2015, 6, 8120.
- [55] Oh, T.-S.; Rahani, E. K.; Neagu, D.; Irvine, J. T.; Shenoy, V. B.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2015, 6, 5106–5110.
- [56] Vecino-Mantilla, S.; Quintero, E.; Fonseca, C.; Gauthier, G. H.; Gauthier-Maradei, P. *ChemCatChem* 2020, 12, 1453–1466.
- [57] Qiu, P.; Sun, S.; Yang, X.; Chen, F.; Xiong, C.; Jia, L.; Li, J. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46, 25208–25224.
- [58] Rostrup-Nielsen, J. R. *Catalysis: Science and Technology* Volume 5; Springer, 1984; pp 1–117.
- [59] Pan, Y.-X.; Liu, C.-J.; Shi, P. *Journal of Power Sources* 2008, 176, 46–53.
- [60] Helveg, S.; Sehested, J.; Rostrup-Nielsen, J. *Catalysis today* 2011, 178, 42–46.
- [61] Takenaka, S.; Kobayashi, S.; Ogihara, H.; Otsuka, K. *Journal of Catalysis* 2003, 217, 79–87.
- [62] Brauer, G.; Gradinger, H. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 1954, 277, 89–95.

- [63] Sarruf, B. J. M.; Hong, J.-E.; Steinberger-Wilckens, R.; de Miranda, P. E. V. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020, 45, 5297–5308.
- [64] Trovarelli, A. *Catalysis Reviews* 1996, 38, 439–520.
- [65] Hibino, T.; Hashimoto, A.; Yano, M.; Suzuki, M.; Yoshida, S.-i.; Sano, M. *Journal of the Electrochemical Society* 2001, 149, A133.
- [66] Zheng, L. L.; Wang, X.; Zhang, L.; Wang, J.-Y. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012, 37, 10299–10310.
- [67] Sanchez, M.; Moreno, M.; Costilla, I.; Gigola, C. *Catalysis Today* 2008, 133, 842–845.
- [68] Moreno, M.; Wang, F.; Malac, M.; Kasama, T.; Gigola, C. E.; Costilla, I.; Sanchez, M. *Journal of Applied Physics* 2009, 105.
- [69] Costilla, I. O.; Sanchez, M. D.; Volpe, M. A.; Gigola, C. E. *Catalysis Today* 2011, 172, 84–89.
- [70] Costilla, I. O.; Sanchez, M. D.; Gigola, C. E. *Applied Catalysis A: General* 2014, 478, 38–44.
- [71] Zhang, J.; Gao, M.-R.; Luo, J.-L. *Chemistry of Materials* 2020, 32, 5424–5441.
- [72] Mahato, N.; Banerjee, A.; Gupta, A.; Omar, S.; Balani, K. *Progress in Materials Science* 2015, 72, 141–337.
- [73] Baharuddin, N. A.; Rahman, H. A.; Muchtar, A.; Sulong, A. B.; Abdullah, H. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 2013, 14, 11–24.
- [74] Shaikh, S. P.; Muchtar, A.; Somalu, M. R. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 51, 1–8.
- [75] Ahn, K.; Jung, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. *Ceramics International* 2007, 33, 1065–1070.
- [76] Sun, X.; Wang, S.; Wang, Z.; Ye, X.; Wen, T.; Huang, F. *Journal of Power Sources* 2008, 183, 114–117.
- [77] Abid, N.; Khan, A. M.; Shujait, S.; Chaudhary, K.; Ikram, M.; Imran, M.; Haider, J.; Khan, M.; Khan, Q.; Maqbool, M. *Advances in Colloid and Interface Science* 2022, 300, 102597.

- [78] Batool, M.; Sattar, M.; Barki, U. K.; Khan, Z. S. *International Journal of Materials Research* 2018, 109, 1153–1159.
- [79] Plekhanov, Lesnichyova, Stroeva, Y.; Ananyev, Farlenkov, Bogdanovich, N.; Belyakov, S.; Kuzmin, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2019, 23, 1389–1398.
- [80] Silva, E. R.; Curi, M.; Furtado, J.; Ferraz, H.; Secchi, A. *Ceramics International* 2019, 45, 9761–9770.
- [81] Hussain, F.; Abbas, G.; Ahmad, M. A.; Raza, R.; Rehman, Z. U.; Mumtaz, S.; Akbar, M.; Riaz, R. A.; Dilshad, S. *Ceramics International* 2019, 45, 1077–1083.
- [82] MS, S. *Journal of Solid State Science and Technology* 2017, 25, 135–141.
- [83] Batool, R.; Gill, R.; Altaf, F.; Ahmad, M. A.; Raza, R.; Khan, M. A.; Hussain, F.; ur Rehman, Z.; Abbas, G. *Journal of Alloys and Compounds* 2019, 780, 653–659.
- [84] Ahsan, M.; Irshad, M.; Fu, P. F.; Siraj, K.; Raza, R.; Javed, F. *Ceramics International* 2020, 46, 2780–2785.
- [85] Rajaeiyan, A.; Bagheri-Mohagheghi, M. *Advances in Manufacturing* 2013, 1, 176–182.
- [86] Park, M.; Lee, J. G.; Jeon, O. S.; Shin, T. H.; Myung, J.-h.; Shul, Y. G. *Journal of Electroceramics* 2018, 40, 323–331.
- [87] Gan, T.; Ding, G.; Chen, B.; Zhi, X.; Li, P.; Yao, X.; Hou, N.; Fan, L.; Zhao, Y.; Li, Y. *Catalysis Today* 2019, 330, 222–227.
- [88] Yao, X.; Li, P.; Yu, B.; Yang, F.; Li, J.; Zhao, Y.; Li, Y. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42, 22192–22200.
- [89] Fu, Q.; Tietz, F.; Stover, D. *Journal of the Electrochemical Society* 2006, 153, D74.
- [90] Hernandez, W.; Tsampas, M.; Zhao, C.; Boreave, A.; Bosselet, F.; Vernoux, P. *Catalysis Today* 2015, 258, 525–534.
- [91] Fernandes, J. D.; Melo, D. M. d. A.; Zinner, L. B.; Salustiano, C. d. M.; Silva, Z.; Martinelli, A. E.; Cerqueira, M.; Junior, C. A.; Longo, E.; Bernardi, M. I. B. *Materials Letters* 2002, 53, 122–125.
- [92] Pudmich, G.; Boukamp, B. A.; Gonzalez-Cuenca, M.; Jungen, W.; Zipprich, W.; Tietz, F. *Solid State Ionics* 2000, 135, 433–438.

- [93] Garcia, R. M.; Cervera, R. B. *Applied Sciences* 2019, 9, 264.
- [94] Ideris, A.; Croiset, E.; Pritzker, M. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42, 9180–9187.
- [95] Zhu, C.; Nobuta, A.; Ju, Y.-W.; Ishihara, T.; Akiyama, T. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 13419–13426.
- [96] M.P., P. U.S. Patent 3 330 697, Jul. 1967.
- [97] Lessing, P. A. *American Ceramic Society Bulletin* 1989, 68, 1002–1007.
- [98] Kakihana, M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1996, 6, 7–55.
- [99] Kakihana, M.; Yoshimura, M.; Mazaki, H.; Yasuoka, H.; Esson, L. B. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 1992, 271.
- [100] Chen, J.; Gao, L.; Huang, J.; Yan, D. *Journal of Materials Science* 1996, 31, 3497–3500.
- [101] Nørskov, J. K.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T. *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*; John Wiley & Sons, 2014.
- [102] Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Heterogeneous Catalysis* 1997, 2, 67.
- [103] Wang, A.; Li, J.; Zhang, T. *Nature Reviews Chemistry* 2018, 2, 65–81.
- [104] Seh, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. *F. Science* 2017, 355, eaad4998.
- [105] Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. *Accounts of Chemical Research* 2013, 46, 1740–1748.
- [106] Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, T. *Nature Chemistry* 2011, 3, 634–641.
- [107] Geng, Z.; Liu, Y.; Kong, X.; Li, P.; Li, K.; Liu, Z.; Du, J.; Shu, M.; Si, R.; Zeng, J. *Advanced Materials* 2018, 30, 1803498.
- [108] Ji, D.; Fan, L.; Li, L.; Peng, S.; Yu, D.; Song, J.; Ramakrishna, S.; Guo, S. *Advanced Materials* 2019, 31, 1808267.
- [109] Jeong, H.; Shin, D.; Kim, B.-S.; Bae, J.; Shin, S.; Choe, C.; Han, J. W.; Lee, H. *Angewandte Chemie* 2020, 132, 20872–20877.

- [110] Yin, J.; Jin, J.; Lu, M.; Huang, B.; Zhang, H.; Peng, Y.; Xi, P.; Yan, C.-H. *Journal of the American Chemical Society* 2020, 142, 18378–18386.
- [111] Zhang, H.; Zuo, S.; Qiu, M.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Lou, X. W. *Science advances* 2020, 6, eabb9823.
- [112] Shen, R.; Chen, W.; Peng, Q.; Lu, S.; Zheng, L.; Cao, X.; Wang, Y.; Zhu, W.; Zhang, J.; Zhuang, Z. *Chem* 2019, 5, 2099–2110.
- [113] Gao, C.; Chen, S.; Wang, Y.; Wang, J.; Zheng, X.; Zhu, J.; Song, L.; Zhang, W.; Xiong, Y. *Advanced Materials* 2018, 30, 1704624.
- [114] Li, J.; Sun, S. *Accounts of Chemical Research* 2019, 52, 2015–2025.
- [115] Spivey, T. D.; Holewinski, A. *Journal of the American Chemical Society* 2021, 143, 11897–11902.
- [116] Yang, J.; Li, W.; Wang, D.; Li, Y. *Advanced Materials* 2020, 32, 2003300.
- [117] Campbell, C. T. *Nature Chemistry* 2012, 4, 597–598.
- [118] Ji, S.; Chen, Y.; Wang, X.; Zhang, Z.; Wang, D.; Li, Y. *Chemical Reviews* 2020, 120, 11900–11955.
- [119] Liu, J.; Bunes, B. R.; Zang, L.; Wang, C. *Environmental Chemistry Letters* 2018, 16, 477–505.
- [120] Xi, J.; Jung, H. S.; Xu, Y.; Xiao, F.; Bae, J. W.; Wang, S. *Advanced Functional Materials* 2021, 31, 2008318.
- [121] Peng, C.; Zhang, Z. *Ceramics International* 2007, 33, 1133–1136.
- [122] Fernando, M. *Correlación entre las propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas de soluciones solidas nanoestructuradas de $Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$* . Ph.D. Thesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2014.
- [123] Zabiszak, M.; Nowak, M.; Taras-Goslinska, K.; Kaczmarek, M. T.; Hnatejko, Z.; Jastrzab, R. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2018, 182, 37–47.
- [124] Li, X.; Feng, Z.; Lu, J.; Wang, F.; Xue, M.; Shao, G. *Ceramics International* 2012, 38, 3203–3207.

- [125] Mali, A.; Ataie, A. *Ceramics International* 2004, 30, 1979–1983.
- [126] Mazan, M. O.; Craievich, A. F.; Halac, E. B.; Fantini, M. C.; Lamas, D. G.; Larrondo, S. A. *Ceramics International* 2015, 41, 13721–13730.
- [127] Toscani, L. M.; Craievich, A. F.; Fantini, M. C.; Lamas, D. G.; Larrondo, S. A. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120, 24165–24175.
- [128] Nijssen, R. *Composite materials: an introduction*; Inholland University of Applied Sciences Netherlands, 2015.
- [129] Ahn, K.; Jung, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. *Ceramics International* 2007, 33, 1065–1070.
- [130] Burnat, D.; Heel, A.; Holzer, L.; Otal, E.; Kata, D.; Graule, T. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012, 37, 18326–18341.
- [131] Sun, X.; Wang, S.; Wang, Z.; Ye, X.; Wen, T.; Huang, F. *Journal of Power Sources* 2008, 183, 114–117.
- [132] Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [133] Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr. 1990.
- [134] Speakman, S. A. *Center for Materials Science and Engineering at MIT* 2013.
- [135] Young, R. *The Rietveld Method* 1993, 1-38.
- [136] Scherrer, P. *The Journal of Mathematical Physics* 1918, 2, 98–100.
- [137] Williamson, G.; Hall, W. *Acta Metallurgica* 1953, 1, 22–31.
- [138] Moulder, J.; Stickle, W.; Sobol, P.; Bomben, K. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* 1992.
- [139] Gunawardane, R. P.; Arumainayagam, C. R. *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy* 2006, 451–483
- [140] Browne, A. J.; Krajewska, A.; Gibbs A. S. *Journal of Materials Chemistry C* 2021, 9, 35, 11640-11654.

- [141] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig, A.; Lyman, C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E.; Goldstein, J. I.; Newbury, D. E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*.
- [142] Condon, J. B. *Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurement, classical theories and quantum theory*; Elsevier, 2019.
- [143] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60, 309–319.
- [144] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. *Pure and Applied Chemistry* 2015, 87, 1051–1069.
- [145] Vuurman, M. A.; Wachs, I. E.; Hardcastle, F. D. *Journal of Molecular Catalysis* 1993, 84, 2, 193-205.
- [146] Taniguchi, T.; Watanabe, T.; Sugiyama, N.; Subramani, A.; Wagata, H.; Matsushita, N.; Yoshimura, M. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 19789–19793.
- [147] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de análisis instrumental*; McGraw-Hill Madrid, 2001; Vol. 5.
- [148] Knozinger, H.; Huber, S. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1998, 94, 2047–2059.
- [149] Gruver, V.; Fripiat, J. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98, 8549–8554.
- [150] Blyholder, G.; Allen, M. C. *Journal of the American Chemical Society* 1969, 91, 3158–3162.
- [151] Smoluchowski, R. *Physical Review* 1941, 60, 661.
- [152] Eischens, R.; Pliskin, W. *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1958; Vol. 10; pp 1–56.
- [153] Eischens, R.; Francis, S.; Pliskin, W. *The Journal of Physical Chemistry* 1956, 60, 194–201.
- [154] Bradshaw, A.; Hoffmann, F. *Surface Science* 1978, 72, 513–535.
- [155] Tessier, D.; Rakai, A.; Bozon-Verduraz, F. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1992, 88, 741–749.

- [156] Aneggi, E.; Boaro, M.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. *Journal of Alloys and Compounds* 2006, 408, 1096–1102.
- [157] Miran, H. A.; Jaf, Z. N.; Altarawneh, M.; Jiang, Z.-T. *Molecules* 2021, 26, 6485.
- [158] Heidebrecht, P.; Galvita, V.; Sundmacher, K. *Chemical Engineering Science* 2008, 63, 4776–4788.
- [159] Boaro, M.; Vicario, M.; De Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. *Catalysis Today* 2003, 77, 407–417.
- [160] Monti, D. A.; Baiker, A. *Journal of Catalysis* 1983, 83, 323–335.
- [161] Malet, P.; Caballero, A. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 1988, 84, 2369–2375.
- [162] Roozeboom, F.; Mittelmeijer-Hazeleger, M.; Moulijn, J.; Medema, J.; De Beer, V.; Gellings, P. *The Journal of Physical Chemistry* 1980, 84, 2783–2791.
- [163] Holgado, J.; Munuera, G. *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 1995; Vol. 96; pp 109–122.
- [164] Zhou, Z.-l.; Ji, S.-f.; Yin, F.-x.; Lu, Z.-x.; Li, C.-y. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2007, 35, 583–588.
- [165] Yue, B.; Zhou, R.; Zheng, X.; Lu, W. *Fuel Processing Technology* 2008, 89, 728–735.
- [166] Zhu, H.; Qin, Z.; Shan, W.; Shen, W.; Wang, J. *Journal of Catalysis* 2004, 225, 267–277.
- [167] Tunbridge, P. *Lord Kelvin: his influence on electrical measurements and units*; Let. 1992.
- [168] Wenner, F. *A method of measuring earth resistivity*; US Department of Commerce, Bureau of Standards, 1916.
- [169] Flores, J. J. A.; Cabrera, I. E.; Valencia, J. E.; Rojas, A. R. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 2015, 54, 198–208.
- [170] *On Thermal Measurements, A. I. C. E. Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials with a Push-rod Dilatometer*¹; ASTM International, 2017.
- [171] Santos, M. F.; Bresciani, A. E.; Ferreira, N. L.; Bassani, G. S.; Alves, R. M. *Journal of Environmental Management* 2023, 345, 118822.

- [172] Kaiser, P.; Unde, R. B.; Kern, C.; Jess, A. *Chemie Ingenieur Technik* 2013, 85, 489–499.
- [173] Teh, Y.; Rangaiah, G. *Chemical Engineering Research and Design* 2002, 80, 745–759.
- [174] Rostrup-Nielsen, J. R. *Catalysis: Science and Technology Volume 5*; Springer, 1984; pp 1–117.
- [175] de Oliveira, P. L.; Lima, N. S.; de Melo Costa, A. C. F.; Cavalcanti, E. B.; de Sousa Conrado, L. *Ceramics International* 2020, 46, 9421–9435.
- [176] Pathan, A. A.; Desai, K. R.; Bhasin, C. *International Journal of Nanomaterials and Chemistry* 2017, 3, 21–25.
- [177] Park, B. K.; Lee, J. W.; Lee, S. B.; Lim, T. H.; Park, S. J.; Song, R. H.; Im, W. B.; Shin, D. R. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012, 37, 4319–4327.
- [178] Hashimoto, S.; Kindermann, L.; Poulsen, F.; Mogensen, M. *Journal of alloys and compounds* 2005, 397, 245–249.
- [179] Malatesta, F.; Bruni, F.; Fanelli, N. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002, 4, 121–126.
- [180] Tilley, R. J. *Perovskites: structure-property relationships*; John Wiley & Sons, 2016.
- [181] Jia, Y. *Journal of Solid State Chemistry* 1991, 95, 184–187.
- [182] Shannon, R. D. *Foundations of Crystallography* 1976, 32, 751–767.
- [183] Kumar, D.; Singh, A.; Kaur, N.; Thakur, A.; Kaur, R. *SN Applied Sciences* 2020, 2, 1–8.
- [184] Khalaf Salman, M.; Asgary, S.; Tehrani-Nasab, S. *Journal of Materials Science* 2023, 58, 12143–12157.
- [185] Sunstrom IV, J. E.; Kauzlarich, S. M.; Klavins, P. *Chemistry of Materials* 1992, 4, 346–353.
- [186] Eror, N.; Balachandran, U. *Journal of Solid State Chemistry* 1981, 40, 85–91.
- [187] Balachandran, U.; Eror, N. *Journal of the American Ceramic Society* 1981, 64, c–75.
- [188] Neagu, D.; Tsekouras, G.; Miller, D. N.; M'énard, H.; Irvine, J. T. *Nature Chemistry* 2013, 5, 916–923.

- [189] Deshpande, S.; Patil, S.; Kuchibhatla, S. V.; Seal, S. *Applied Physics Letters* 2005, 87.
- [190] Priolkar, K.; Bera, P.; Sarode, P.; Hegde, M.; Emura, S.; Kumashiro, R.; Lalla, N. *Chemistry of Materials* 2002, 14, 2120–2128.
- [191] Trovarelli, A.; Llorca, J. *ACS Catalysis* 2017, 7, 4716–4735.
- [192] Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P. *Chemical Reviews* 2016, 116, 5987–6041.
- [193] Singh, P.; Hegde, M. *Crystal Growth & Design* 2010, 10, 2995–3004.
- [194] Nolan, M. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21, 9160–9168.
- [195] Zhang, F.; Chan, S.-W.; Spanier, J. E.; Apak, E.; Jin, Q.; Robinson, R. D.; Herman, I. P. *Applied Physics Letters* 2002, 80, 127–129.
- [196] Xu, J.; Harmer, J.; Li, G.; Chapman, T.; Collier, P.; Longworth, S.; Tsang, S. C. *Chemical communications* 2010, 46, 1887–1889.
- [197] Kurnatowska, M.; Kepinski, L.; Mista, W. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 117, 135–147.
- [198] Fornasiero, P.; Balducci, G.; Di Monte, R.; Kaspar, J.; Sergio, V.; Gubitosa, G.; Ferrero, A.; Graziani, M. *Journal of Catalysis* 1996, 164, 173–183.
- [199] Kapoor, M.; Raj, A.; Matsumura, Y. *Microporous and Mesoporous Materials* 2001, 44, 565–572.
- [200] Fleisch, T. H.; Hicks, R. F.; Bell, A. T. *Journal of Catalysis* 1984, 87, 398–413.
- [201] Ren, M.; Yin, H.; Wang, A.; Ge, C.; Liu, C.; Yu, L.; Jiang, T.; Liu, Y.; Hang, Y. *Applied Surface Science* 2008, 254, 7314–7320.
- [202] Young, V.; Otagawa, T. *Applications of Surface Science* 1985, 20, 228–248.
- [203] Yang, W.-D. *Journal of Materials Science* 1999, 34, 3533–3544.
- [204] Sharma, U.; Pawar, V.; Singh, P. *International Journal of Hydrogen Energy* 2024, 52, 1278–1289.
- [205] Henrich, V.; Cox, P. Cambridge University Press 1994.

- [206] Van Der Heide, P. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 2002, 33, 414–425.
- [207] Van der Heide, P.; Jiang, Q.; Kim, Y.; Rabalais, J. *Surface Science* 2001, 473, 59–70.
- [208] Li, Q.; Thangadurai, V. *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20, 7970–7983.
- [209] Gellings, P.; Bouwmeester, H.; others *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*; 1997.
- [210] Kroger, F.; Vink, H. *Solid State Physics*; Elsevier, 1956; Vol. 3; pp 307–435.
- [211] Moos, R.; Bischoff, T.; Menesklou, W.; Hardtl, K. *Journal of Materials Science* 1997, 32, 4247–4252.
- [212] Kilner, J.; Steele, B. *Journal of The Electrochemical Society* 1982, 129, C143–C148.
- [213] Irvine, J. T.; Feighery, A. J.; Fagg, D. P.; Garcia-Martin, S. *Solid State Ionics* 2000, 136, 879–885.
- [214] Li, X.; Zhao, H.; Xu, N.; Zhou, X.; Zhang, C.; Chen, N. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009, 34, 6407–6414.
- [215] Burnat, D.; Heel, A.; Holzer, L.; Kata, D.; Lis, J.; Graule, T. *Journal of Power Sources* 2012, 201, 26–36.
- [216] Moos, R.; Schollhammer, S.; Hardtl, K. H. *Applied Physics A* 1997, 65, 291–294.
- [217] Tuller, H. L.; Bishop, S. R. *Annual Review of Materials Research* 2011, 41, 369–398.
- [218] Presto, S.; Barbucci, A.; Carpanese, M. P.; Han, F.; Costa, R.; Viviani, M. *Crystals* 2018, 8, 134.
- [219] Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R. J.; Irvine, J. T.; McEvoy, A. J.; Mogensen, M.; Singhal, S. C.; Vohs, J. *Nature Materials* 2004, 3, 17–27.
- [220] He, F.; Gao, Q.; Liu, Z.; Yang, M.; Ran, R.; Yang, G.; Wang, W.; Zhou, W.; Shao, Z. *Advanced Energy Materials* 2021, 11, 2003916.
- [221] Adler, S. B. *Journal of the American Ceramic Society* 2001, 84, 2117–2119.
- [222] Hui, S.; Petric, A. *Journal of the European Ceramic Society* 2002, 22, 1673–1681.

- [223] Kharton, V.; Marques, F.; Atkinson, A. *Solid State Ionics* 2004, 174, 135–149.
- [224] Ferreira-Aparicio, P.; Rodriguez-Ramos, I.; Anderson, J.; Guerrero-Ruiz, A. *Applied Catalysis A: General* 2000, 202, 183–196.
- [225] Tao; Irvine, J. T. *Chemistry of Materials* 2004, 16, 4116–4121.
- [226] Wei, T.; Liu, B.; Jia, L.; Li, R. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46, 24441–24460.
- [227] Vecino-Mantilla, S.; Quintero, E.; Fonseca, C.; Gauthier, G. H.; Gauthier-Maradei, P. *ChemCatChem* 2020, 12, 1453–1466.
- [228] Zhao, J.; Xu, X.; Zhou, W.; Blakey, I.; Liu, S.; Zhu, Z. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9, 33758–33765.
- [229] Singh, U. G.; Li, J.; Bennett, J. W.; Rappe, A. M.; Seshadri, R.; Scott, S. L. *Journal of Catalysis* 2007, 249, 349–358.
- [230] Neagu, D.; Oh, T.-S.; Miller, D. N.; Menard, H.; Bukhari, S. M.; Gamble, S. R.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M.; Irvine, J. T. *Nature Communications* 2015, 6, 8120.
- [231] Thommy, L.; Joubert, O.; Hamon, J.; Caldes, M.T. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, 41, 14207–14216.
- [232] Bassil, S.; Caillot, T.; Aires, F. C. S.; Meunier, F.; Kaddouri, A. *Reaction Chemistry & Engineering* 2024, 9, 1251–1260.
- [233] Ganguli, A.; Bhatt, V. *Frontiers in Thermal Engineering* 2023, 3, 1143987.
- [234] Wu, X.; Wu, X.; Liang, Q.; Fan, J.; Weng, D.; Xie, Z.; Wei, S. *Solid State Sciences* 2007, 9, 636–643.
- [235] Perrichon, V.; Laachir, A.; Bergeret, G.; Fréty, R.; Tournayan, L.; Touret, O. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1994, 90, 773–781.
- [236] Zimmer, P.; Tschöpe, A.; Birringer, R. *Journal of Catalysis* 2002, 205, 339–345.
- [237] Ma, J.; Lou, Y.; Cai, Y.; Zhao, Z.; Wang, L.; Zhan, W.; Guo, Y.; Guo, Y. *Catalysis Science & Technology* 2018, 8, 2567–2577.

- [238] Agostini, G.; Groppo, E.; Piovano, A.; Pellegrini, R.; Leofanti, G.; Lamberti, C. *Langmuir* 2010, 26, 11204–11211.
- [239] Pinna, F.; Menegazzo, F.; Signoretto, M.; Canton, P.; Fagherazzi, G.; Pernicone, N. *Applied Catalysis A: General* 2001, 219, 195–200.
- [240] Tew, M. W.; Miller, J. T.; van Bokhoven, J. A. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 15140–15147.
- [241] Hiley, C. I.; Fisher, J. M.; Thompsett, D.; Kashtiban, R. J.; Sloan, J.; Walton, R. I. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3, 13072–13079.
- [242] Braja Gopal, M. *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2003, 2, 122–134.
- [243] de Leitenburg, C.; Trovarelli, A.; Llorca, J.; Cavani, F.; Bini, G. *Applied Catalysis A: General* 1996, 139, 161–173.
- [244] Burroughs, P.; Hamnett, A.; Orchard, A. F.; Thornton, G. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1976, 1686–1698.
- [245] Slavinskaya, E.; Gulyaev, R.; Zadesenets, A.; Stonkus, O.; Zaikovskii, V.; Shubin, Y. V.; Korenev, S.; Boronin, A. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015, 166, 91–103.
- [246] Brun, M.; Berthet, A.; Bertolini, J. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 1999, 104, 55–60.
- [247] Islam, M. J.; Reddy, D. A.; Choi, J.; Kim, T. K. *RSC advances* 2016, 6, 19341–19350.
- [248] Wei, X.; Li, K.; Zhang, X.; Tong, Q.; Ji, J.; Cai, Y.; Gao, B.; Zou, W.; Dong, L. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022, 317, 121694.
- [249] Ansari, S. A.; Khan, M. M.; Ansari, M. O.; Kalathil, S.; Lee, J.; Cho, M. H. *RSC Advances* 2014, 4, 16782–16791.
- [250] Stetsovych, V.; Pagliuca, F.; Dvorak, F.; Duchon, T.; Vorokhta, M.; Aulicka, M.; Lachnitt, J.; Schernich, S.; Matol'nova, I.; Veltruska, K. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, 4, 866–871.
- [251] Wang, L.; Meng, F. *Materials Research Bulletin* 2013, 48, 3492–3498.
- [252] Liu, Y.; Hu, C.; Bian, L. *Catalysts* 2021, 11, 772.

- [253] Polster, C. S.; Zhang, R.; Cyb, M. T.; Miller, J. T.; Baertsch, C. D. *Journal of Catalysis* 2010, 273, 50–58.
- [254] Tan, H.; Wang, J.; Yu, S.; Zhou, K. *Environmental Science & Technology* 2015, 49, 8675–8682.
- [255] Hua, B.; Li, M.; Sun, Y.-F.; Li, J.-H.; Luo, J.-L. *ChemSusChem* 2017, 10, 3333–3341.
- [256] Guo, H.; Mead, C.; Balingit, M.; Shah, S.; Wang, X.; Xu, M.; Tran, I.; Aoki, T.; Samaniego, J. D.; Gilliard-AbdulAziz, K. L. *Matter* 2024.
- [257] Muravev, V.; Spezzati, G.; Su, Y.-Q.; Parastaev, A.; Chiang, F.-K.; Longo, A.; Escudero, C.; Kosinov, N.; Hensen, E. J. *Nature Catalysis* 2021, 4, 469–478.
- [258] Sartoretti, E.; Novara, C.; Giorgis, F.; Piumetti, M.; Bensaid, S.; Russo, N.; Fino, D. *Scientific Reports* 2019, 9, 3875.
- [259] Jiang, F.; Wang, S.; Liu, B.; Liu, J.; Wang, L.; Xiao, Y.; Xu, Y.; Liu, X. *ACS Catalysis* 2020, 10, 11493–11509.
- [260] Iglesias, I.; Baronetti, G.; Mariño, F. *Solid State Ionics* 2017, 309, 123–129.
- [261] Maher, R. C. *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques*, The Royal Society of Chemistry, 2012.
- [262] Zimicz, M. G.; Castillo, J. E. V.; Prado, A.; Sánchez, M. D.; Caneiro, A.; Prado, F. D. *ChemistrySelect* 2024, 9, e202303440.
- [263] Spanier, J. E.; Robinson, R. D.; Zhang, F.; Chan, S.-W.; Herman, I. P. *Physical Review B* 2001, 64, 245407.
- [264] Agarwal, S.; Zhu, X.; Hensen, E.; Lefferts, L.; Mojet, B. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, 4131–4142.
- [265] Li, L.; Chen, F.; Lu, J.-Q.; Luo, M.-F. *The Journal of Physical Chemistry A* 2011, 115, 7972–7977.
- [266] Lee, Y.; He, G.; Akey, A. J.; Si, R.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Herman, I. P. *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, 12952–12955.
- [267] Wu, Z.; Li, M.; Howe, J.; Meyer III, H. M.; Overbury, S. H. *Langmuir* 2010, 26, 16595–16606.

- [268] Chrysanthi, A.; Antonios, T.; Anna, S.; Soghomon, B. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121, 14, 7931-7943.
- [269] Filtschew, A.; Hofmann, K.; Hess, C. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120, 6694–6703.
- [270] Paunovic, N.; Dohcevic-Mitrovic, Z.; Scurtu, R.; Askrabic, S.; Prekajski, M.; Matovic, B.; Popovic, Z. V. *Nanoscale* 2012, 4, 5469–5476.
- [271] Wang, B.; Weng, D.; Wu, X.; Ran, R. *Applied Surface Science* 2011, 257, 3878–3883.
- [272] Jiang, D.; Wan, G.; Halldin Stenlid, J.; Garc'ia-Vargas, C. E.; Zhang, J.; Sun, C.; Li, J.; Abild-Pedersen, F.; Tassone, C. J.; Wang, Y. *Nature Catalysis* 2023, 6, 618–627.
- [273] Yee, A.; Morrison, S.; Idriss, H. *Journal of Catalysis* 1999, 186, 279–295.
- [274] Wang, Y.; Lee, S.; Zhou, J.; Fu, J.; Foucher, A.; Stach, E.; Ma, L.; Marinkovic, N.; Ehrlich, S.; Zheng, W.; others *Catalysis Science & Technology* 2022, 12, 2920–2928.
- [275] Qiao, B.; Liu, J.; Allard, L.; Wang, A.; Cui, Y.; Zhang, T.; Yang, X.; Li, J.; Jiang, Z. *Microscopy and Microanalysis* 2012, 18, 350–351.
- [276] Fu, J.; Lym, J.; Zheng, W.; Alexopoulos, K.; Mironenko, A. V.; Li, N.; Boscoboinik, J. A.; Su, D.; Weber, R. T.; Vlachos, D. G. *Nature Catalysis* 2020, 3, 446–453.
- [277] Feng, S.; Song, X.; Liu, Y.; Lin, X.; Yan, L.; Liu, S.; Dong, W.; Yang, X.; Jiang, Z.; Ding, Y. *Nature Communications* 2019, 10, 5281.
- [278] Cao, F.; Xiao, Y.; Zhang, Z.; Li, J.; Xia, Z.; Hu, X.; Ma, Y.; Qu, Y. *Journal of Catalysis* 2022, 414, 25–32.
- [279] Wang, X.; Shi, H.; Kwak, J. H.; Szanyi, J. *ACS Catalysis* 2015, 5, 6337–6349.
- [280] Long, R.; Huang, H.; Li, Y.; Song, L.; Xiong, Y. *Advanced Materials* 2015, 27, 7025–7042.
- [281] Mebrahtu, C.; Krebs, F.; Abate, S.; Perathoner, S.; Centi, G.; Palkovits, R. *Studies in surface science and catalysis*; Elsevier, 2019; Vol. 178; pp 85–103.
- [282] Bishop, S. R.; Tuller, H. L.; Kuru, Y.; Yildiz, B. *Journal of the European Ceramic Society* 2011, 31, 2351–2356.

- [283] Tuller, H.; Nowick, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1977, 38, 859–867.
- [284] Wang, X.; Gorte, R. *Catalysis Letters* 2001, 73, 15–19.
- [285] Muller, C. A.; Maciejewski, M.; Koeppel, R. A.; Baiker, A. *Journal of Catalysis* 1997, 166, 36–43.
- [286] Manan, W. N.; Wan Isahak, W. N. R.; Yaakob, Z. *Catalysts* 2022, 12, 452.
- [287] Craciun, R.; Shereck, B.; Gorte, R. *Catalysis Letters* 1998, 51, 149–153.
- [288] Torimoto, M.; Ogo, S.; Hisai, Y.; Nakano, N.; Takahashi, A.; Ma, Q.; Seo, J. G.; Tsuneki, H.; Norby, T.; Sekine, Y. *RSC Advances* 2020, 10, 26418–26424.
- [289] Müller, C. A.; Koeppel, R.; Maciejewski, M.; Heveling, J.; Baiker, A. *Applied Catalysis A: General* 1996, 145, 335–349.
- [290] Mullica, D.; Lok, C.; Perkins, H.; Young, V. *Physical Review B* 1985, 31, 4039.
- [291] Jørgensen, C.; Berthou, H. *Chemical Physics Letters* 1972, 13, 186–189.
- [292] Matthew, J. *Surface and Interface Analysis* 2004, 36, 1647–1647.
- [293] Gunnarsson, O.; Schonhammer, K. *Physical Review B* 1983, 28, 4315.
- [294] Fujimori, A. *Physical Review B* 1983, 28, 4489.
- [295] Kotani, A.; Jo, T.; Parlebas, J. *Advances in Physics* 1988, 37, 37–85.
- [296] Qiu, L.; Liu, F.; Zhao, L.; Ma, Y.; Yao, J. *Applied Surface Science* 2006, 252, 4931–4935.
- [297] Morgan, D. J. *Surface and Interface Analysis* 2023, 55, 845–850.