
**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS TIPO
PEROVSKITA (La, Sr) (Mn, Fe, Cr, Co) O_{3-δ} COMO CANDIDATOS
PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO TERMOSOLAR”**

TESIS

Que para obtener el grado de
**MAESTRA EN CIENCIAS
(ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)**
PRESENTA:

Ing. Ana Karina Elizalde Galicia
Matrícula: 2223803587
Correo electrónico: anakarinaelizaldeg@gmail.com
Director:

Dr. Hernando Romero Paredes Rubio

Codirector

Dr. Armando Reyes Montero

Jurado

Presidente:

Dr. Federico González García

Secretario:

Dr. Víctor Alejandro Suarez Toriello

Vocal:

Dr. Heidi Isabel Villafan Vidales

Iztapalapa, Ciudad de México a 07 de febrero de 2025

ÍNDICE

Contenido

ÍNDICE	2
LISTA DE FIGURAS.....	4
LISTA DE TABLAS.....	5
AGRADECIMIENTOS	6
RESUMEN	7
INTRODUCCIÓN	8
ESTADO DEL ARTE	13
HIPÓTESIS	24
OBJETIVO GENERAL.....	24
OBJETIVOS PARTICULARES	24
JUSTIFICACIÓN	25
METODOLOGIA.....	26
CÁLCULOS MATEMÁTICOS PREVIOS.....	26
SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PECHINI.....	30
METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN.....	31
RESULTADOS	33
DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	33
REFINAMIENTO RIETVELD.....	35
DISTANCIA INTERPLANAR.....	39
SEM-EDS.....	43
ANÁLISIS ESTRUCTURAL-SEM.....	47
ANÁLISIS ESTRUCTURAL-TEM	52

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO).....	57
DISCUSIÓN	64
CONCLUSIONES.....	65
REFERENCIAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Método de Pechini.....	30
Figura 2. Difracción de rayos x.....	34
Figura 3 Refinamiento Rietveld.....	38
Figura 4. Resultados SEM-EDS A) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ B) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ C) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	44
Figura 5. Selección de la zona a estudiar para los tres materiales de A) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, B) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ C) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	48
Figura 6. Medición de tamaño de grano para los materiales de B) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ A) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ C) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	49
Figura 7 Histogramas realizados a los tres materiales.....	50
Figura 8 Campana de Gauss Para cada material.....	51
Figura 9 Resultados de TEM para el material de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	53
Figura 10. Picos de intensidad del material de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	54
Figura 11 Imágenes de TEM del material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	54
Figura 12. Picos de intensidad del material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	55
Figura 13. Imágenes de TEM del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	55
Figura 14. Picos de intensidad del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	56
Figura 15. Proceso de reducción y oxidación.....	57
Figura 16. Perfiles de TPR y TPO del óxido $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	60
Figura 17. Perfiles de TPR y TPO del óxido $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	61
Figura 18. Perfiles de TPR y TPO del óxido $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	62

LISTA DE TABLAS.

<i>Tabla 1. Comparativo de temperaturas de oxidación y reducción</i>	22
<i>Tabla 2. Datos iniciales</i>	26
<i>Tabla 3. Calculo de la masa relativa de cada átomo en la perovskita</i>	27
<i>Tabla 4. Método de cálculo</i>	29
<i>Tabla 5 Masa de cada reactivo y precursores</i>	29
<i>Tabla 6. Posiciones iniciales de la celda cristalina</i>	36
<i>Tabla 7. Resultados del refinamiento para los tres perovskitas</i>	39
<i>Tabla 8. Distancia interplanar y parámetros de red para el material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$</i>	40
<i>Tabla 9. Distancia interplanar y parámetros de red para el material de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$</i>	41
<i>Tabla 10. Distancia interplanar y parámetros de red para el material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$</i>	42
<i>.Tabla 11. Análisis cuantitativo de los elementos presentes en los óxidos de acuerdo a los resultados obtenidos con el análisis SEM-EDS</i>	45
<i>Tabla 12 Porcentaje de peso de la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$</i>	46
<i>Tabla 13 Porcentaje de peso de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$</i>	46
<i>Tabla 14 Porcentaje en peso de la perovskita $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$</i>	46
<i>Tabla 15. Resultados de tamaño de partícula comparado con los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld</i>	52
<i>Tabla 16. Resultados de la distancia interplanar obtenida con las imágenes de TEM y el refinamiento Rietveld</i>	56
<i>Tabla 17. Áreas obtenidas a partir de las gráficas de TPO y TPR para los tres materiales</i>	62
<i>Tabla 18 Resultados de tamaño de partícula comparado con los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld</i>	65

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis asesores en UAM-Iztapalapa, los doctores Hernando Romero Paredes Rubio y Federico González García, por apoyarme para realizar los análisis de difracción de rayos x y refinamiento Rietveld, además de enseñarme todo lo necesario para la interpretación de estos resultados. También agradezco el apoyo del doctor Alejandro Suarez Toriello para la realización de los análisis de TPR y TPO.

Agradezco que me hayan abierto las puertas en el Instituto en Investigaciones en Materiales en el laboratorio LB-002 con el Doctor Armando Reyes Montero que me enseñó y me apoyó con todo lo necesario para la realización de este proyecto. Además de recibir apoyo para las imágenes de SEM y TEM donde me apoyaron los doctores Omar Novelo Peralta, Lourdes Soledad Bazán Díaz y Josué Esaú Romero Ibarra.

Al Conahcyt por la beca otorgada para mi manutención durante el desarrollo de esta investigación con el CVU 1255582 y a la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa por darme una extensión de beca que me ayudó a poder terminar esta tesis.

Por último, agradezco a mi familia que siempre me ha apoyado en todo lo que he emprendido en mi desarrollo académico.

RESUMEN

Actualmente la investigación en materiales se dirige hacia el desarrollo de propiedades puedan ser adecuadas de manera precisa, por medio de la sustitución de iones o especies en la estructura cristalina, y se investiga su posible uso para energías renovables. Los óxidos de tipo perovskita han ganado protagonismo debido a los resultados exitosos que se han obtenido en aplicaciones fotónicas y de transporte de oxígeno. Los perovskitas son compuestos no estequiométricos monofásicos con altos puntos de fusión, alta movilidad de iones de oxígeno, y buena estabilidad a altas temperaturas.

En este trabajo de investigación se reporta la síntesis y caracterización de los óxidos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Se presenta, además la caracterización estructural, morfológica y de cinética redox donde se usaron técnicas de difracción de rayos x (XRD), espectroscopía de energía dispersiva- microscopía de escaneo electrónico (EDS-SEM) además de la temperatura de reducción y oxidación programada (TPO-TPR), respectivamente. Los resultados obtenidos muestran la caracterización y el potencial que tienen los óxidos base para ser aplicados en diversas áreas que incluyen generación de H_2 , captura de CO_2 , celdas de combustible y como el catalizador en catálisis.

INTRODUCCIÓN

Existen infinidad de centrales termoeléctricas que actualmente son la fuente de energía más común en México, pero se puede dejar de lado el hecho de que estas centrales termoeléctricas son sumamente contaminantes por los gases de escape que en la mayoría de los casos se van al ambiente.

Una alternativa para producción de energía muy prometedora es la producción de hidrógeno, esta alternativa ha tenido mayor auge a últimas fechas sobre todo porque para su obtención se puede usar el elemento más abundante en la Tierra que es el hidrógeno.

Para la producción de hidrógeno verde se propone el uso de ciclos termoquímicos solares, estos procesos usan energía solar para impulsar reacciones químicas que permiten la producción de combustibles o almacenamiento de energía. Estos ciclos aprovechan el calor generado por la radiación solar concentrada para llevar a cabo reacciones endotérmicas que descomponen ciertos compuestos químicos en sus elementos o en otros compuestos más simples.

Para la realización de este proyecto se propone el uso de materiales cerámicos del tipo perovskita que en últimos años han ganado protagonismo y podrían ser buenos candidatos para producción de hidrógeno verde.

Los óxidos tipo perovskitas han ganado protagonismo debido a los resultados exitosos que se han obtenido en diversas aplicaciones que incluyen fotónica, de transporte de oxígeno, refrigeración magnética, entre otras.

Las perovskitas son compuestos no estequiométricos monofásicos con altos puntos de fusión, alta movilidad de iones de oxígeno, y una excepcional estabilidad a alta temperatura (Prieto et al. 2016) . Los óxidos tipo perovskita son térmicamente atractivos como materiales redox debido a que su temperatura de operación que es relativamente baja (1200°C) y sus capacidades de transporte de oxígeno superiores en la estructura cristalina a altas temperaturas. La característica

especial que distingue a estos materiales es su estructura ya que los cationes se reemplazan fácilmente por elementos similares de manera que el trabajar con óxidos presenta una amplia variedad de comportamientos físicos y químicos posibles manteniendo una estructura similar (Prieto et al. 2016). Esta tolerancia a la sustitución catiónica hace que sus propiedades de transporte sean en general mejores en comparación con otras familias, como las espinelas, los pirocloros o los granates (Kolotygin 2015). La inmunidad a los cambios estructurales, la porosidad para el transporte de oxígeno y la facilidad con la que libera y ocupa sitios convierten a estos óxidos en un catalizador viable para la producción de gas hidrógeno.

Los perovskitas presentan una estructura ABO_3 , donde el catión A puede ser alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y mientras que el catión B normalmente es un metal de transición. En ciclos redox a diferencia de los pares tradicionales, los óxidos de la perovskita no experimentan cambios de fase estructural discreto durante el proceso redox (Chen et al. 2021). Esta ventaja permite simplificar los depósitos donde ocurren las reacciones termoquímicas. Además, y en teoría, no se requiere tanque para el almacenamiento de productos gaseosos ya que el oxígeno puede ser extraído o liberado de la atmósfera. Los óxidos tipo perovskita basados en lantano y estroncio $(La,Sr)CrO_{3-\delta}$ y $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$ son capaces de disociar el dióxido de carbono y el agua de manera eficiente. En este sentido, se han reportado rendimientos prometedores en la disociación como por ejemplo las perovskitas de $(La,Sr)(Cr,Co,Fe,Mn)O_{3-\delta}$.

Para desarrollar un óxido de tipo perovskita para la conversión de energía solar en combustibles (H_2 y gas de síntesis) se utilizan dos criterios. El primero es que el óxido debe presentar una alta liberación de oxígeno a la temperatura más baja posible, mientras que el segundo criterio se refiere al proceso termoquímico favorable para la disociación de H_2O y CO_2 . En la literatura se ha reportado las propiedades catalíticas de las cromitas sustituidas de lantano ($LaCrO_3$) para su aplicación en la oxidación directa de CH_4 en materiales anódicos de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) (Silva Jr. et al. 2022). Comprender las

peculiaridades de los efectos dopantes es importante para encontrar y describir las posibles aplicaciones de los compuestos de óxidos LaCrO_3 . La sustitución de alcalinotérreos (Ca, Sr y Mg) y metales de transición (Mn, Fe, Co y Ni) en la red de LaCrO_3 da origen a comportamientos catalíticos diferentes de acuerdo con el elemento de sustitución. Por ejemplo, en la sustitución de los sitios A y B. (Sfeir et al. 2001) se ha reportado que el Sr y Ni son los sustituyentes más activos y adecuados para el propósito de ánodos de LaCrO_3 en SOFC. Además, la sustitución de Ni muestra interesantes actividades de reforma de H_2O y CO_2 . En el dopaje de cromitas de lantano con elementos magnéticos se ha reportado una magnetización inversa espontánea y un efecto magnetocalórico (Hussain et al. 2017) negativo cuando se dopa con Fe (Shi, Wei, and Xia 2017), mientras que la introducción de átomos de Mn en la estructura cristalina del óxido induce una transición estructural de ortorrómbico a romboédrico, asociándolo con el cambio en el comportamiento magnético de orden anti-ferromagnético a ferromagnético (FM), así como un cambio en el mecanismo de conducción eléctrica de un compuesto semiconductor simple al modelo de salto de rango variable (Variable Range Hopping, VRH) (Barrozo and Albino Aguiar 2013). En el mismo sentido, Tezuka et al. (Tezuka et al. 1998) investigaron las propiedades estructurales y magnéticas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. Los autores reportan que el dopaje con Sr induce una transición de fase estructural de ortorrómbica a romboédrica en el material, lo que cual se asocia con un aumento en el factor de tolerancia debido al incremento en el tamaño promedio del radio iónico en el sitio A ($\text{La}^{3+} = 1.16 \text{ \AA}$, $\text{Sr}^{2+} = 1.26 \text{ \AA}$) con dopaje de Sr. Asimismo, el dopaje con Sr en LaCrO_3 favorece el aumento de la conductividad eléctrica (σ) y la disminución de la energía de activación (E_a), lo que lo hace ideal para su aplicación como óxido conductor transparente (TCO) (Zhang et al. 2015).

La perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (LSCC) es capaz de disociar el agua de manera efectiva, además que se ha demostrado que es estable en atmósfera de CO_2 . (Bork et al. 2015). La temperatura de operación en la reacción redox de esta cerámica es a 800°C en la oxidación y 1200°C en la reducción. Estos niveles de temperatura

son fácilmente alcanzables con sistemas de concentración solar. Los óxidos a base de manganeso (manganitas) se han estudiado ampliamente como materiales catódicos debido a su alta conductividad eléctrica, moderada expansión térmica, aceptable actividad catalítica y supresión de la interacción con los componentes en SOFC (Silva Jr. et al. 2022). Los óxidos de manganeso son capaces de liberar oxígeno molecular y regenerarse en el aire en determinadas condiciones. Esta propiedad hace que estos materiales sean interesantes para aplicaciones en diferentes áreas, como procesos de almacenamiento de energía termoquímica, producción de oxígeno por separación de aire en bucle químico, etc. (Abad et al. 2021).

Por otro lado, las manganitas dopadas con *La* se han investigado intensamente debido a que la temperatura de transición de fase (Temperatura de Curie, T_c), en estos materiales puede ser sintonizada con métodos magnéticos (Akça, Kılıç Çetin, and Ekicibil 2017). Además, los costos de producción son bajos y la histéresis magnética y térmica son casi nulas. Estas propiedades hacen a estos óxidos ideales en aplicaciones de refrigeración magnética (MR).

La tecnología MR utiliza un material magnético como sustancia de trabajo (Brück 2005). Los sistemas de refrigeración magnética tienen un futuro muy prometedor para reemplazar los sistemas convencionales de refrigeración basados en la compresión/expansión de vapor. La perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ es eficiente y estable en ambientes redox, además tiene bajo costo de fabricación y es óptimo para aplicaciones en SOFC (Alvarado Flores 2017). Sus propiedades superan a compuestos basados en zirconio estabilizada con itrio (30% Ni- YSZ) (Dees et al. 1987) cuando utilizan hidrógeno como combustible, y cuando se utiliza metano, se requiere de solo el 3% de humedad para prevenir la formación de carbón, que es mucho menor en comparación a cuando se utiliza en Ni/YSZ (50% de humedad). El óxido LSCM permite que la celda SOFC funcione a temperaturas cercanas 700 °C.

Los óxidos complejos de cobalto tienen un creciente interés debido a que se espera inducir propiedades similares a las de las manganitas (magnetorresistencia colosal, CMR) y los cupratos (superconductividad a alta temperatura) (Deac and Vladescu 2014). Además de los grados de libertad de carga, giro, orbital y red que interactúan en las manganitas para producir efectos de CMR, las cobaltitas poseen un grado de libertad adicional, esto es, el estado del espín de Co^{3+} y Co^{4+} el cual puede ocurrir en tres configuraciones de espín diferentes; esta es una característica única de este tipo de perovskita. El acomodamiento de los estados de oxidación Co^{3+} y Co^{4+} depende de la estructura cristalina, la temperatura y la concentración del dopaje (Deac and Vladescu 2014). Además, la sustitución parcial del Cr por Fe en el óxido le da propiedades de conducción iónica-electrónica ya que el Fe favorece la conducción a baja temperatura. Los materiales que componen este perovskita destacan por su capacidad de conducción térmica y de formar vacantes de oxígeno a temperaturas de entre 1000 a 1400°C.

En este trabajo de investigación se reportan los resultados obtenidos durante la síntesis y caracterización de los óxidos tipo perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Para el desarrollo de estos materiales fue empleado el método Pechini (Dimesso 2016), mientras que la caracterización estructural y morfológica de los óxidos se aplicaron las técnicas de difracción de rayos x (XRD), y espectroscopía de energía dispersiva-microscopía de escaneo electrónico (EDS-SEM).

ESTADO DEL ARTE

La búsqueda de ciclos termoquímicos solares eficientes, sea para la producción de un combustible limpio o para el almacenamiento térmico, inició en la década de 1960 y desde ese momento se han publicado infinidad de investigaciones, con distintos materiales para poder generar estos ciclos. Sin embargo, no se ha llevado a cabo una extensiva revisión rigurosa en cuanto a la ingeniería química, termodinámica, fenómenos de transporte, pruebas de laboratorio, simulaciones y los fenómenos físicos presentes asociado con las reacciones de interés. (V. K. Budama 2023).

La producción de hidrógeno puede ser clasificada en tres categorías: verde, es la producción mediante energías renovables, púrpura es la producción mediante energía nuclear y azul es la producción basada en gas natural y almacenamiento de carbono. (H. Ishaq et. al 2022). Los ciclos termoquímicos solares entran dentro de la categoría de producción de hidrógeno verde.

Para realizar la mejor selección de materiales para producción de hidrógeno termoquímico solar se deben de tener en cuenta los siguientes criterios: conversión efectiva de las reacciones químicas, reacciones secundarias, disponibilidad y costo, separación de materiales, temperatura máxima de proceso. ([J. E. Funk 2001). Cabe destacar que el peso de cada criterio se reflejará en el costo de producción, el cual es el criterio que decide que tan viable es el proceso.

En base a la revisión bibliográfica realizada se han podido identificar los distintos problemas que presenta cada compuesto químico con los cuales se han llevado a cabo diversos estudios y experiencias, ya sea en un laboratorio o en simulaciones. Tomando en cuenta la problemática que presenta cada material se podrá decidir si es viable, o cual podría ser la posible solución al problema presentado en la literatura.

En cuanto a la propiedades químicas y térmicas de los óxidos metálicos, éstas afectan de manera considerable el desempeño de los ciclos termoquímicos, disminuyendo la eficiencia del proceso. En los últimos 60 años se ha sometido a estudio una amplia variedad de óxidos y esto ha llevado a que en la actualidad se pueda tener mayor conocimiento en cuanto al comportamiento de estos materiales, todo esto para poder mejorar la eficiencia de conversión durante la reacción; si hay mayor producción de hidrógeno mayor será la eficiencia del proceso (V.K. Budama. 2023).

En las primeras investigaciones que se realizaron a materiales para producción termoquímica de hidrógeno con materiales redox en especial a óxidos y sulfatos metálicos, Bilgen en 1982 (BILGEN, E., and C. BILGEN. 1982) elaboró una lista con los principales problemas que observó al realizar la experimentación, los cuales se enumeran a continuación:

1. La reacción a baja temperatura es espontánea, pero con posible formación de subproductos.
2. La existencia de H_2 y SO_2 puede llevar a la formación de H_2S que puede requerir de un paso adicional para descomponerlo a una temperatura más alta ($2038^{\circ}C$) o dividir la reacción en dos reacciones para oxidar SO_2 y liberar H_2 . En este caso se requiere de un donante de oxígeno para producir CO. Es decir, al haber subproductos se requiere de un paso adicional para producir hidrógeno.
3. Los metales como Mg, Zn, Al, y Cr están entre los materiales más adecuados, mientras que los metales de transición como Fe, Mn y V no son adecuados, debido a que tienen una tasa de conversión baja e inducen a problemas de separación.
4. Es necesario estudiar los óxidos que se producen a temperaturas de más de $2000^{\circ}C$ y pueden reaccionar rápidamente con SO_2 a $1360^{\circ}C$. El trabajo experimental y teórico con $MgO/MgSO_4$ ha demostrado que para

una deshidratación de 100% y 70% de recuperación de calor, la eficiencia térmica general puede ser del 22%, que puede compararse con la energía solar y electrólisis con una eficiencia global del 18%. Otro de los problemas clave de este tipo de ciclos es que para el paso de la deshidratación se requiere de demasiada energía solar, la temperatura de operación oscila entre 1360 y 2038 °C. ([E. Bilgen y C. Bilgen. 1982)

Se han realizado diversos estudios para ver cuáles son los materiales con mejor desempeño térmico, ya que si la reacción no ocurre por debajo de 1500°C el proceso puede llegar a ser mucho más costoso. En una recopilación realizada por Abanades (S. Abanades, P. Charvin. 2006) solo se tomaron en cuenta reacciones que estuvieran por debajo de los 900°C, pero el mismo autor menciona que los ciclos más prometedores se encuentran en un rango de temperatura de superior a los 900°C. Cabe mencionar que esta revisión se realizó en el año 2006 y se ha demostrado de los ciclos con temperaturas menores no suelen ser muy efectivos como se menciona en el trabajo de Bilgen ([E. Bilgen y C. Bilgen. 1982). Finalmente, Abanades concluye mencionando que se deben desarrollar nuevos procesos para producción de hidrógeno a gran escala. Hay algunos óxidos que han sido propuestos y que son un tema de estudio profundo para discernir las condiciones para mejorar su desempeño.

CeO / Zn

En el caso del cerio n-modificado con Zn y fracción molar nominal $x_{Zn}=0.1$ y 0.2 , el cuál ha sido identificado como un material redox que puede ser usado para reacciones termoquímicas solares y empleado para la oxidación con H_2O y con CO_2 . Las ventajas que se presentan en este tipo de materiales es que en los primeros ciclos se puede observar aumento en la producción de hidrógeno y CO y no se presenta sinterización. La problemática observada en este material se observó al realizar un estudio de espectroscopía de absorción de rayos X, se dilucidó que no es estable en la fase de reducción a 1400°C, ya que requiere de una mayor temperatura. En este caso de estudio, en la fase secundaria de ZnO ,

el material se cristalizó en el primer ciclo y la mayor parte de esta fase se pierde por sublimación,

Estos resultados se pudieron observar mediante fluorescencia de rayos x, espectroscopía de rayos x y análisis termogravimétrico. Debido a esta situación se puede concluir que solo el primer ciclo no tiene pérdidas y los demás ciclos hay una pérdida significativa y gradual del material. (F. Lin, V. A. Samson. 2016)

Fe₃O₄/FeO

En cuanto al ciclo del óxido de hierro, Nakamura (T. Nakamura 1977) estimó por primera vez la eficiencia del proceso donde pudo observar que la reducción en el primer ciclo se produjo a 2500 °C y la fase de oxidación se produjo a 450 °C. Con estos intervalos de temperatura se puede deducir que lo mencionado por Bilgen et al., ([E. Bilgen y C. Bilgen. 1982) respecto a este ciclo, no resulta ser muy factible desde el punto de vista térmico, ya que se requiere una gran cantidad de energía para calentarlo y llevarlo a fase líquida. Otra consideración que se menciona en el trabajo de Nakamura es que se debe operar por lo menos a 1 atmósfera de presión y 2500°C por lo tanto la eficiencia del proceso resulta ser muy baja.

Otro problema que presenta el ciclo termoquímico con Fe₃O₄/FeO, es que la fusión de FeO puede ocurrir a altas temperaturas, por ejemplo, si la temperatura es mayor a 1400°C y la presión parcial es baja 10⁻⁸ atmósferas, el óxido de hierro pasa a fase líquida. El FeO en estado líquido se solidifica a una temperatura más baja, entonces sucedería que el material estuviera en constante solidificación y fusión lo que podría ocasionar sinterización. En consecuencia, hay una disminución del área superficial. (J. E. Funk. 2001)

Otra situación que se presenta al estar trabajando con temperaturas que rebasan los 1500°C son los materiales de los que está hecho el horno con el que se va a llevar a cabo el proceso de reducción y oxidación. Lo que representa materiales resistentes a altas temperaturas lo cual hace menos redituable el proceso.

ZnO/Zn

En cuanto al ciclo con ZnO/Zn se define como un ciclo de degradación, ya que ZnO se degrada en Zn(g) debido a que la oxidación se realiza en ausencia de oxígeno, pues se emplea vapor de agua, y en la fase de reducción en ausencia de O₂. Los productos de vapor de zinc y oxígeno deben separarse para evitar la recombinación. El rendimiento de Zn en gran medida depende de la cinética de disociación y la viabilidad de eliminar productos gaseosos con rapidez para evitar la recombinación. ([J. E. Funk. 2001), lo que se ha podido lograr parcialmente mediante un sistema de enfriamiento rápido (quenching).

Perovskitas

Otro material prometedor en ciclos termoquímicos son los óxidos metálicos tipo perovskita, los cuales se deben de seguir estudiando para poder encontrar el mejor perovskita. Los principales desafíos que se presentan al trabajar con estos materiales son el análisis termodinámico, el desarrollo de simuladores termodinámicos para poder realizar un comparativo entre diferentes materiales. Estos se deben de comparar en las mejores condiciones operativas, ya que se han realizado estudios con cerio en las mismas condiciones experimentales, pero en diferentes condiciones de operación y cada uno puede reaccionar de diferente manera. En la literatura se han estudiado algunos de estos óxidos, que se discuten brevemente en los siguientes párrafos.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

En el caso de estudio experimental de $\text{La}_{0.x}\text{Sr}_{0.x}\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ Bork (A. H. Bork. Et al. 2015) menciona que la síntesis se desarrolló mediante el método de Pechini sintetizando polvos cerámicos (con $x=0, 0.5, 0.10, 0.20$ y 0.50). Para realizar la síntesis, el autor empleó los precursores en forma de nitratos metálicos, se mezclaron en cantidades estequiométricas en una proporción molar de 60/40 con ácido cítrico bajo agitación continua a temperatura ambiente. El etilenglicol se agregó al ácido cítrico en una proporción en peso de 2/3. La solución se calentó

hasta que se formó un gel y luego se calcinó a 400°C durante un tiempo de 2 horas, con objeto de evaporar los residuos orgánicos. El polvo resultante se trituro y se trató térmicamente a 1200°C durante un lapso de 24 horas, a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Finalmente se obtuvo un polvo estable químicamente para posteriormente evaluarlo mediante análisis termogravimétrico.

Este análisis lo realizó en un TGA NETZSCH 449C. En cada medición empleó 200 mg de alúmina (AL₂O₃). El intervalo de temperatura en el que hicieron las experiencias fue entre 800 y 1200°C, con una tasa de calentamiento de 50°C/min con un flujo total de 100 cm³/min. Los experimentos de disociación del agua se llevaron a cabo con bajas presiones de vapor de agua, al hacer burbujear Ar en agua antes de ingresar al TGA; la temperatura de agua se mantuvo a 21°C con una presión para el vapor de agua de 2.5 atm y una concentración de Ar del 2.5%.

No se reporta la cantidad de hidrógeno producido pero se reporta con el análisis termogravimétrico se logró aumentar la cantidad de CO₂ 25 veces a comparación los resultados obtenidos con CeO, además de minimizar las perdidas de calor al lograr disminuir la temperatura de reducción y oxidación (1200-800 °C) debido a la capacidad de almacenamiento de oxígeno se propone evaluar su comportamiento a temperaturas más altas y poder tener mejores resultados de eficiencia.



Cooper y coautores (T. Cooper et al. 2015), menciona en un trabajo experimental que fue realizado para seleccionar nuevos materiales para producción de combustible termoquímico solar, que el análisis se realizó con el siguiente óxido $\text{La}_{1-x}(\text{A}')_x\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$, donde A'=Ca, Sr, con x=0.2, 0.3 y 0.4 y con y=0; y x=0.4 con y=0.4. La evaluación se realizó con una evaluación inicial de capacidad de liberación y absorción de oxígeno a presiones parciales de oxígeno bajas y altas

a temperaturas variables. Las propiedades termodinámicas se determinaron midiendo la no estequiometría de equilibrio bajo presiones parciales variables de presión y temperatura. La capacidad de reducción es dependiente de la composición debido a la entalpía y entropía de formación. Los autores concluyen que las composiciones prometedoras son $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, pues estos compuestos se pueden usar a menor temperatura en la fase de reducción usando energía solar. Las muestras se sintetizaron mediante el método de sol-gel de Pechini modificado con una pureza del 98%. El análisis se realizó en un analizador termogravimétrico TGA, Netzsch STA 409 SD, con muestras en polvo de entre 50 y 250 mg. Las tasas de calentamiento y enfriamiento se establecieron entre 10 y 20 K/min.

Para evaluar la capacidad de reducción se realizó en un ambiente a baja presión parcial de oxígeno durante una hora con temperaturas entre 1240 a 1380°C; la presión parcial de O_2 se estima de 3×10^{-5} bar. Una vez reducidos los óxidos, éstos se re-oxidaron en aire con Ar al 50% durante una hora a una temperatura de 1000°C para devolverlos a su estado estequiométrico. La temperatura de oxidación más alta fue de 1240°C. Este trabajo concluye mencionando que en futuras investigaciones podrían centrarse en la determinación de las características termodinámicas en una amplia gama de temperaturas no estequiométricas además de la estabilidad física y química de los materiales

V-Cl, Cu-Cl, Mg-Cl

Safari (F. Safari y I. Dincer. 2020) mencionan que la familia de los ciclos termoquímicos que involucran cloro y azufre son materiales prometedores. Este análisis se realizó a partir del punto de vista económico, energético, exergético y ambiental. Las observaciones que realizaron a este análisis fueron los siguientes:

- V-Cl presenta problemas en su integración con la fuente de energía, pero presenta una alta eficiencia de entre 43% y 46%, se concluye en que requiere de mayor investigación para poder usarlo como material termoquímico solar.

- Cu-Cl y Mg-Cl es prometedor en cuanto a costo de producción de hidrógeno, su temperatura de operación máxima es de más de 550°C, por lo tanto, se puede usar con calor residual industrial, otro material que se podría estudiar en futuras investigaciones es el Fe-Cl.
- Los ciclos termoquímicos de la familia del azufre S-I y H y S son buenos candidatos ya que su eficiencia ha sido reportada del 36%, su temperatura de operación es de 900°C; sin embargo, la corrosión es el principal problema de estos materiales.

SnO₂/SnO

En cuanto a los ciclos de SnO₂/SnO Abanades et al, (S. Abanades. 2012) realizó un análisis por termogravimetría, la reacción se produce mediante disociación solar térmica de SnO₂ usando como fuente de energía radiación solar concentrada de alta temperatura. El objetivo del estudio fue analizar la cinética de reacción en fase de reducción usando nano polvos de SnO en un reactor solar de alta temperatura. La conversión llegó hasta el 88% en un intervalo de temperatura de 524.85-649.85 °C. La conversión y cinética de la reacción mejoraron (cerca del 90%) al aumentar la temperatura o al aumentar la fracción molar de gas que reacciona. El uso de los nano polvos activos de SnO permitió una cinética de producción de hidrógeno más eficiente y rápida en la fase de oxidación.

Este trabajo concluye en que se necesita mayor estudio para poder mejorar la cinética de las reacciones y evitar productos secundarios. Se propone una posible solución realizando un estudio experimental con velocidades de calentamiento rápidas aumentando la temperatura para poder minimizar la cantidad de material de SnO que se usa para poder realizar la reacción. Los datos de la cinética de la reacción no se encuentran disponibles para nanopartículas de SnO sintetizadas por SnO₂ ya que es un proceso novedoso para producción termoquímica hasta el momento de la publicación.

GeO₂/GeO

Kang ([K.-S. Kang, C.-H. Kim. et al. 2009) propone un ciclo que hasta ese momento de la publicación era novedoso en el cual interviene GeO₂/GeO. En el ciclo la fase de reducción se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de entre 1400- 1800°C y la fase de oxidación por debajo de 700°C. Se menciona que para realizar el estudio se realizó un análisis de 2ª ley de la termodinámica en el ciclo con lo cual se estima una eficiencia de conversión del 34.6%. El análisis se realizó con equipo de termogravimetría con espectroscopía de masas, microscopía electrónica de barrido para analizar la formación de partículas de tamaño nanométrico y difracción de rayos x para analizar las partículas condensadas o filtradas. Se reporta en los resultados una producción de 224 ml de hidrógeno gaseoso por cada gramo de GeO reducido.

La temperatura a la que ocurre la reacción es viable ya que se buscan materiales que reaccionen por debajo de los 1500°C. En las conclusiones menciona que en la reacción se formó una desproporción e inestabilidad termodinámica de GeO cuando se encontraba por debajo de los 800 °C. Cabe mencionar que no en todas las publicaciones se menciona la cantidad de hidrógeno obtenido, lo cual, en este caso, hace que la publicación sea más confiable, el GeO podría ser un buen candidato para analizar.

CdSO₄/CdO

Bhosale (R. R. Bhosale. 2020) realizó el análisis del ciclo CdSO₄/CdO óxido metálico- sulfato metálico, en este caso el estudio no se realizó de manera experimental, optó por un análisis de simulación usando el software HSC Chemistry. Se analizó el equilibrio termodinámico para poder hacer la identificación de las temperaturas necesarias para la reducción y oxidación, además de las composiciones molares que se asocian a ambos pasos de la reacción. Las condiciones en las que se llevó a cabo fueron caudal molar de Ar de 1 a 50 mol/s, la temperatura de operación estuvo en un intervalo de entre 1489 a 1286 °C. La máxima eficiencia alcanzada fue de 46.5% lo cual ocurrió cuando

la temperatura de reducción llegó a 1489 °C y la oxidación a 550 °C. Al realizar una variación en la recuperación de calor de 10%, 30%, y 50%, se pudo observar una variación en la eficiencia de 48.8%, 54.4% y 61.3% respectivamente.

En conclusión, las reacciones se llevaron a cabo por debajo 1370 °C y por arriba de 570 °C, estas temperaturas fueron variando, dependiendo del flujo molar de Ar, pero para lograr la máxima eficiencia de 46.5% la temperatura de reducción debe ser de 1489 °C y para la oxidación de 550 °C con un flujo molar de Ar de 1 mol/s. En esta publicación no se reporta la cantidad de hidrógeno producido.

Con la investigación realizada hasta ahora se puede hacer un comparativo y saber que materiales son los idóneos para desarrollar ciclos termoquímicos redox para la producción de hidrógeno.

Tabla 1. Comparativo de temperaturas de oxidación y reducción

Material	Temp. Reducción (°C)	Temp. Oxidación (°C)
CeO	1400	1000
Fe ₃ O ₄ /FeO	2500	450
La _{0.6} Sr _{0.4} Cr _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ}	1200	800
La _{1-x} (A') _x Mn _{1-y} Al _y O ₃	1380-1240	1240
SnO ₂ /SnO	649.85	524.85
GeO ₂ /GeO	1400-1800	700
CdSO ₄ /CdO	1489-1286	550

En la tabla 1 se puede observar una tabla comparativa de todos los materiales anteriormente investigados, lo cual es la base para realizar esta investigación y poder decidir que material cumple con las temperaturas de reducción y oxidación.

HIPÓTESIS

Los perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ son candidatos óptimos para ser implementados en ciclos termoquímicos redox para producción de hidrógeno en reactores solares.

OBJETIVO GENERAL

Analizar las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, para su posible uso en ciclos termoquímicos redox para la producción de hidrógeno.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la síntesis de los perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, por el método de Pechini.
- Caracterizar mediante diferentes técnicas SEM, EDS, TEM, DRX y Refinamiento Rietveld a las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Para corroborar su composición química y definir sus características estructurales y morfológicas.
- Evaluar pruebas que corroboren su posible uso para ciclos termoquímicos redox para producción de hidrógeno mediante técnicas oxido – reducción con temperatura programada (TPR y TPO).

JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda de energías limpias y sostenibles a nivel mundial ha posicionado al hidrógeno como una alternativa prometedora para reemplazar a los combustibles fósiles. Sin embargo, la eficiencia y costos de los procesos de producción de hidrógeno dependen en gran medida de los materiales utilizados para estos procesos.

El hidrógeno es una fuente de energía cuya producción y uso pueden contribuir significativamente a reducir las emisiones de efecto invernadero que podría satisfacer las necesidades de actualmente cumplen los combustibles fósiles. Representa, además, un vector energético prometedor, ya que su combustión solo produce oxígeno como subproducto, el cual también puede ser captado y almacenado para su uso comercial.

La producción eficiente, económica y a gran escala del hidrógeno sigue siendo un desafío significativo. En este contexto, las perovskitas, una clase de materiales con estructura cristalina específica, han emergido como potenciales candidatos debido a sus propiedades y capacidad para reducirse y oxidarse eficientemente y producir hidrógeno bajo condiciones de luz solar (Chen et al., 2018).

Este trabajo de investigación justifica la necesidad de desarrollar materiales avanzados de tipo perovskita más eficientes y de bajo costo para la producción de hidrógeno contribuyendo así a la transición energética que enfrenta nuestro país. Se pretende que este trabajo indique nuevas alternativas para distintas aplicaciones que permita extender hacia nuevas vías las tecnologías existentes y fomentar la innovación y contribución en el campo de la energía renovable.

Los resultados de esta investigación se centran en la síntesis, caracterización y el análisis de materiales de óxidos tipo perovskita con propiedades potenciales para la producción de hidrógeno mediante termoquímica solar.

METODOLOGIA

En este estudio se realiza la síntesis de tres perovskitas por el método de Pechini. Este proceso es versátil ya que es de bajo costo y la metodología no resulta complicada, lo cual permite obtener materiales homogéneos y el control de los componentes. Este método resulta idóneo para sintetizar perovskitas ya que al realizarse en un ambiente acuoso los precursores se disuelven de mejor manera. Para este trabajo el proceso de calcinación se realiza entre 1200°C – 1250 °C, lo cual concuerda con la temperatura en la fase de reducción en la reacción redox, además de que al lograr la fase de perovskita a esta temperatura los materiales serán más estables al momento de usarse en el reactor solar.

CÁLCULOS MATEMÁTICOS PREVIOS

Previo al método de síntesis de los materiales cerámicos se realizan los cálculos matemáticos para establecer la relación estequiométrica de las especies que participan en la reacción. Al tener las cantidades en base molar, se hacen los cálculos necesarios para obtener cada cantidad en gramo. Se parte de la información de cada elemento que se puede obtener de la tabla periódica, como son: número de valencia y peso molecular, que se completa con la información que ya se tiene del número de moles. En la tabla 2 se muestran los datos para los tres materiales a analizar estableciendo como base de cálculo 3 gramos de material.

Tabla 2. Datos iniciales de las perovskitas

Perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.7}$			
Elemento	Valencia	Masa	
		atómica	Moles
La	3	138.90	0.6
Sr	2	87.61	0.4
Cr	2	51.99	0.8
Co	2	58.93	0.2
O	-2	15.99	2.7
Perovskita $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{2.1}$			

Perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.7}$			
Elemento	Valencia	Masa atómica	Moles
La	3	138.90	0.2
Sr	2	87.61	0.8
Fe	2	55.84	0.8
Co	2	51.99	0.1
Cr	2	58.93	0.1
O	-2	15.99	2.1

Perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{2.35}$			
Elemento	Valencia	Masa atómica	Moles
La	3	138.9054	0.7
Sr	2	87.6166	0.3
Mn	2	54.93804	0.9
Cr	2	51.996	0.1
O	-2	15.9994	2.35

El siguiente paso es obtener el valor total de peso en gramos del compuesto, esto se obtiene multiplicando el peso molecular por el número o de moles y finalmente se suma. El inverso de esta cantidad total es el número de moles del compuesto, dato que se emplea para calcular los gramos necesarios de cada nitrato. En la tabla 3 se muestran los resultados de estos cálculos para las tres perovskitas.

Tabla 3. Cálculo de la masa relativa de cada átomo en la perovskita

Perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.7}$					
Elemento	Masa atómica (g/mol)		No. de moles (mol)		Masa (g)
La	138.9054	x	0.6	=	83.3432
Sr	87.6166	x	0.4	=	35.0466
Cr	51.9961	x	0.8	=	41.5969
Co	58.9331	x	0.2	=	11.7866
O	15.9994	x	2.7	=	43.1984
Total					214.9718
				mol (1/g)	0.0047

Perovskita $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{2.1}$					
Elemento	Masa atómica. (g/mol)		No. de moles. (mol)		Masa (g)
<i>La</i>	138.9054	x	0.2	=	27.7811
<i>Sr</i>	87.6166	x	0.8	=	70.0933
<i>Fe</i>	55.8451	x	0.8	=	44.6761
<i>Co</i>	51.9961	x	0.1	=	5.1996
<i>Cr</i>	58.9331	x	0.1	=	5.8933
<i>O</i>	15.9994	x	2.1	=	33.5987
Total					187.2421
					mol (1/g)
					0.0053

Perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{2.35}$					
Elemento	Masa atómica (g/mol)		No. de moles (mol)		Masa (g)
<i>La</i>	138.9054	x	0.7	=	97.2338
<i>Sr</i>	87.6166	x	0.3	=	26.2850
<i>Mn</i>	54.9380	x	0.9	=	49.4442
<i>Cr</i>	51.9960	x	0.1	=	5.1996
<i>O</i>	15.9994	x	2.35	=	37.5986
Total					215.7612
					mol (1/g)
					0.0046

Para la síntesis es importante conocer el dato del peso molécula y la pureza asociada a cada reactivo que se va a emplear para la reacción. En la tabla 4 se muestra el procedimiento que se usó para calcular la masa en gramos de cada nitrato y ácido cítrico y el volumen en el caso del etilenglicol. Se siguió una relación molar de 1/3/9 que corresponde a nitrato/Ácido cítrico/Etilenglicol.

Tabla 4. Método de cálculo

mol (1/g)	x mol a, Sr, Cr, Co	MM (frasco)	g (La, Sr, Cr, Co)
	1mol LaSrCrCo	1mol La, Sr, Cr, Co	Pureza (frasco)

En la tabla 5 se muestran los resultados para la obtención del peso en gramos para cada nitrato, ácido cítrico y etilenglicol presente para realizar el proceso de síntesis de cada perovskita.

Tabla 5 Masa de cada reactivo y precursores

Perovskita		La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{2.7}		
Precursor	No. de moles (mol)	MM (g/mol)	Pureza (%)	Masa (g)
C ₆ H ₈ O ₇ •H ₂ O	3	210.14	99	2.9622
C ₂ H ₆ O ₂	9	62.07	99	2.6249
La(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	0.6	433.01	99	1.2087
Sr(NO ₃) ₂	0.4	211.63	99	0.3978
Cr(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	0.8	400.15	99	1.5042
Co(NO ₃) ₂ •H ₂ O	0.2	291.03	98	0.2763

Perovskites		La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Co_{0.1}Cr_{0.1}O_{2.1}		
Precursor	No. de moles (mol)	MM (g/mol)	Pureza (%)	Masa (g)
C ₆ H ₈ O ₇ •H ₂ O	3	210.14	99	3.4009
C ₂ H ₆ O ₂	9	62.07	99.8	2.9894
La(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	0.2	433.01	99	0.4672
Sr(NO ₃) ₂	0.8	211.63	99	0.9133
Co(NO ₃) ₂ •H ₂ O	0.1	291.03	98	0.1586
Fe(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	0.8	404	98	1.7613
Cr(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	0.1	400.15	99	0.2159

Perovskita		La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O_{2.35}		
Precursor	No. de moles (mol)	MM (g/mol)	Pureza (%)	Masa (g)
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	3	210.14	99	2.9514
$C_2H_6O_2$	9	62.07	998	2.5943
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.7	433.01	99	1.4050
$Sr(NO_3)_2$	0.3	211.63	99	0.2972
$Mn(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.9	197.91	99	0.8339
$Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.1	400.15	99	0.1873

SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PECHINI

El método de Pechini es un método de síntesis adecuado para la preparación de óxidos multicomponente homogéneos. Es un método utilizado para distintas aplicaciones debido a la versatilidad, bajo costo y fácil de realizar. El método de Pechini se utiliza para sintetizar óxidos metálicos, se usa una combinación con precursores de nitratos metálicos con etilenglicol y ácido cítrico. El tratamiento térmico se realiza mediante un horno, la síntesis se realiza en un vaso de precipitados y una placa caliente, no se necesita un equipo de laboratorio sofisticado para llevar a cabo este procedimiento.

Para realizar este procedimiento se usaron nitratos hidratados como precursores, ácido cítrico y etilenglicol como agentes quelante y polimerizante. El ácido cítrico tiene la función de captar los iones metálicos, evitando que la solución se precipite o se formen reacciones no deseadas, mientras que el etilenglicol ayuda al proceso de unión de pequeñas moléculas o monómeros y contribuye a la formación de moléculas más grandes o polímeros. Por último, los nitratos son metales solubles en agua que compondrán al perovskita deseado.



Figura 1. Método de Pechini

En la [figura 1](#) se muestra el procedimiento para la realización de la síntesis por el método de Pechini. Se puede observar que el primer paso en este procedimiento es la adición de nitratos. Se realizó una primera prueba para saber en qué solución se disolvía mejor cada nitrato. En el vaso de precipitados número 1 se colocaron 50 ml de etanol el cual se disolvió el nitrato de lantano, cobalto, hierro y cromo. En el vaso número 2 se colocaron 30 ml de agua desionizada, para disolver los nitratos de estroncio y el de manganeso. Previo a este paso Ambos vasos se deben encontrar en agitación sin calentamiento. Las cantidades en gramos de los nitratos se especifican en los cálculos previos, así como cada nitrato que se utilizó para la realización de cada perovskita.

Ya que todos los nitratos se encuentran disueltos, se agrega la cantidad correspondiente de ácido cítrico en el vaso 1 y se deja disolver. Posterior a este paso se agrega el vaso 2 al vaso 1 y por último se agrega la cantidad correspondiente de etilenglicol. Se retira la agitación y se pone a calentar la parrilla a 120°C hasta que se forme un gel y la mayoría de los líquidos se haya evaporado. Durante la primera calcinación a 300°C se busca que se evaporen todos los compuestos orgánicos presentes, posterior a esta calcinación se lleva a cabo una segunda calcinación donde se busca que se forme la fase de perovskita a 1000°C, 1100°C, 1200°C Para la muestra $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ se llevó a una temperatura de calcinación de 1300°C. Estas temperaturas se eligieron tomando en cuenta publicaciones anteriores y se decidió empezar a calcinar desde 1000°C para poder observar si la fase de perovskita se formaba a menor temperatura.

METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN

Como primer paso para la caracterización de los materiales se realizó difracción de rayos x para poder corroborar la fase de perovskita. Posterior a este paso se realizó el Refinamiento Rietveld que es parte crucial de la caracterización ya que la técnica de SEM y TEM podrá corroborar estos resultados. Estas técnicas son imágenes que se toman directamente a los materiales y se pueden comparar con los resultados del refinamiento Rietveld. Con las imágenes de SEM se realizaron

mediciones grano por grano para realizar un análisis estadístico que se podrá comparar con los resultados del refinamiento Rietveld. Con la técnica de TEM se determina la distancia interplanar, esta distancia se compara con la distancia interplanar obtenida de los datos PDF que se usan para realizar el refinamiento Rietveld. En el caso del análisis de SEM-EDS se usó para verificar que las especies químicas utilizadas en la síntesis se encuentran presentes en el material. Finalmente se realizó un análisis de TPR y TPO a cada una de las muestras para analizar su posible uso para producción de hidrógeno donde se realizaron cuatro ciclos de oxidación y reducción y poder observar su comportamiento en cada ciclo.

RESULTADOS

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para corroborar que la fase de tipo perovskita estuviera formada en cada compuesto, se realizó una caracterización de los materiales utilizando la difracción de rayos X. Este estudio permite establecer las fases cristalinas presentes e investigar sus características estructurales; además de que a través del ajuste completo del patrón de DRX es posible cuantificar los parámetros de red; el tamaño de los cristales; la concentración relativa de las fases presentes, etc. El gráfico obtenido en el estudio proporciona información crucial dependiendo la posición, intensidad y ancho de los picos. La posición del pico en el gráfico se relaciona con el espaciamiento interplanar (d) de los átomos en el cristal según la ley de Bragg. La intensidad o altura del pico refleja la cantidad de rayos X que se difractan en ese ángulo específico, lo cual está relacionado con la capacidad de dispersión de los átomos en esos planos cristalinos. El ancho del pico proporciona información sobre el tamaño de los cristales y las deformaciones internas del material.

Los polvos calcinados se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X en un difractómetro Bruker model D8 Advance equipado con un tubo que produce radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los datos fueron medidos en el rango angular en 2θ comprendido entre 15° y 108° con un tamaño de paso de 0.020415° y un tiempo de integración de 115.2 s por punto.

Las muestras se analizaron en forma de polvo el cual se obtuvo a partir del proceso de síntesis. El estudio se llevó a cabo para las diferentes temperaturas de calcinación, esto con el objetivo de verificar cual era la temperatura de calcinación idónea para cada material y poder observar la fase de perovskita, ya que si la fase no se logra, el proceso de síntesis se debe repetir.

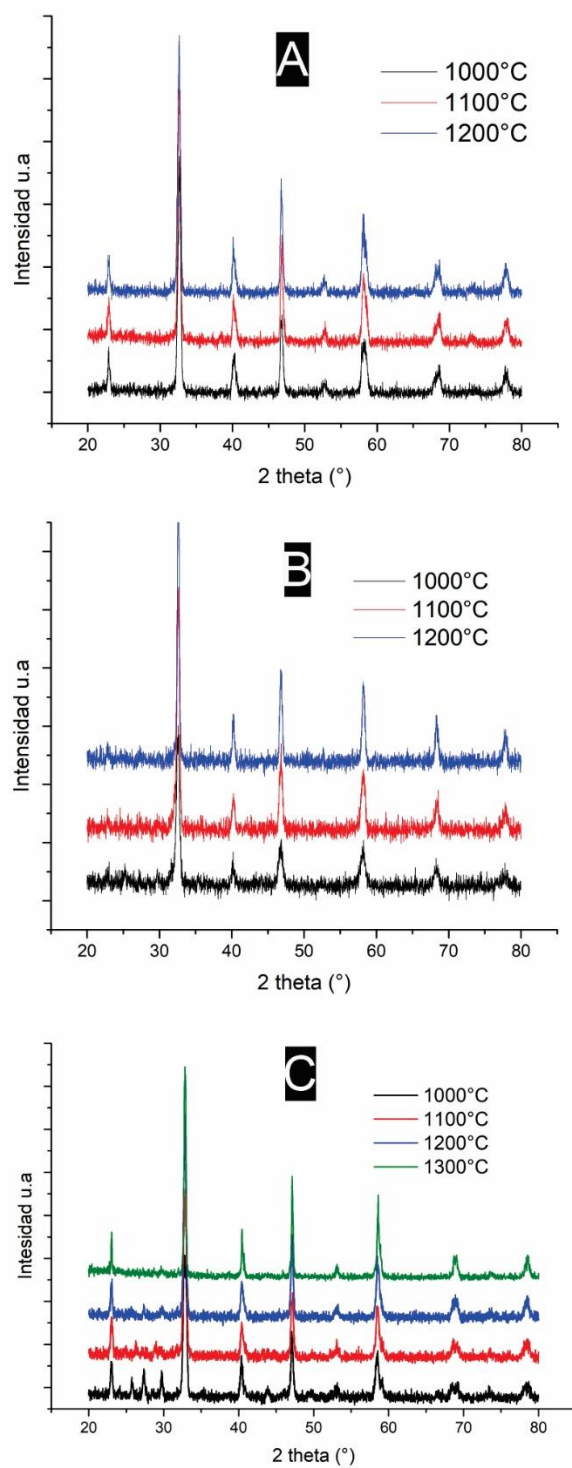


Figura 2. Difracción de rayos x de los materiales de: A) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; B) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; y C) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

En la figura 2 se muestra el patrón de difracción de rayos x medido para cada material sintetizado, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. En el caso de este último, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, se calcinó a las temperaturas de 1000°C , 1100°C , 1200°C y 1300°C para eliminar cualquier fase secundaria que pudiera llegar a aparecer; en el caso de los materiales $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ se calcinaron a 1000°C , 1100°C y 1200°C . En los difractogramas se puede observar que la temperatura óptima de calcinación es a 1200°C dado que no aparecen fases secundarias.

Se observó que los resultados de los materiales que fueron calcinados a 1000°C tienen ruido debido a que se requiere calcinar a mayor temperatura, por lo tanto, no se ha llegado a la fase de perovskita. Este ruido se fue disminuyendo hasta llegar a la temperatura de 1200°C para los materiales de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Finalmente se concluye que este análisis corrobora la fase de perovskita para los tres materiales y se pueden realizar las siguientes pruebas de caracterización que corroborarán la síntesis correcta de los materiales.

REFINAMIENTO RIETVELD

Para determinar la estructura cristalina del material se realizó el análisis por refinamiento Rietveld. Una de las diferencias entre estos dos análisis es el tiempo de procesamiento de la muestra ya que en el caso del refinamiento Rietveld las muestras se procesaron en un tiempo aproximado de 40 minutos cada una. Este análisis brinda una resolución más minuciosa y detallada sobre la estructura del material.

En el refinamiento Rietveld se pueden observar tres curvas que representan las intensidades observadas, intensidades calculadas y la curva de diferencia. La intensidad observada representa los datos experimentales que se obtiene del difractograma de rayos X de la muestra. La intensidad calculada son las intensidades teóricas generadas a partir de un modelo propuesto durante el

refinamiento. Finalmente, la curva de la diferencia muestra la diferencia entre las intensidades observadas y las intensidades calculadas.

Este método de refinamiento tiene la capacidad de que a partir de un modelo teórico que se ajusta a un patrón de difracción experimental se puede determinar diversos parámetros cristalinos: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc.

Para realizar este análisis se tomaron en cuenta los datos experimentales de PDF 04-013-6900, 04-022-1612 y 00-055-0598 que corresponden a $\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{Sr}_{0.197}\text{La}_{0.803}\text{Cr}_{0.966}\text{Co}_{0.034}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ respectivamente.

Los parámetros de la celda unitaria y el tamaño de los cristales de los polvos se determinaron ajustando todo el patrón XRD y se implementa en el código Topas Academic (v.6) utilizando el enfoque de parámetros fundamentales. Se utilizó material de referencia estándar NIST 660b (LaB_6) para determinar la contribución instrumental al perfil de pico de difracción de rayos X.

Tabla 6. Posiciones iniciales de la celda cristalina

	Sr_{0.3}La_{0.7}Cr_{0.1}Mn_{0.9}O₃			Sr_{0.197}La_{0.803}Cr_{0.966}Co_{0.034}O₃				La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Co_{0.1}Cr_{0.1}O_{3-x}			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z
La	0	0	0.25	Cr	0.454	0	0.25	La	0.5	0.5	0.5
Sr	0	0	0.25	Co	0	0	0	Sr	0.5	0.5	0.5
Mn	0	0	0	La	0	0	0.25	Fe	0	0	0
Cr	0	0	0	Sr	0	0	0.25	Co	0	0	0
O	0.461	0	0.25	O	0.454	0	0.25	Cr	0	0	0
								O	0.5	0	0

Para realizar este análisis a la estructura cristalina, se parametrizó suponiendo una simetría cúbica para $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y una simetría hexagonal para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Las posiciones iniciales de la celda cristalina se muestran en la tabla 6.

En la figura 3 y en la tabla 7 se pueden observar los resultados del refinamiento Rietveld de los 3 materiales. En el caso de los cerámicos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ comparado con publicaciones anteriores se puede observar que la fase está bien lograda y no hay subproductos o fases secundarias. En el caso del material de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ se puede observar una ligera impureza que corresponde a un óxido de estroncio-cromo del PDF 00-035-0743, esta fase se puede atribuir a la segunda calcinación que se hace a temperaturas por arriba de 1000°C , se puede observar en la intensidad observada en los ángulos 25.86° , 27.24° y 29.74° . Este resultado se trató de corregir empleando una rampa de calentamiento más lenta sin lograrlo con éxito. De manera general se puede comentar que, las temperaturas de calcinación para estos materiales son elevadas y eso afecta en el tamaño de grano que crece cuando las calcinaciones son arriba de 1000°C .

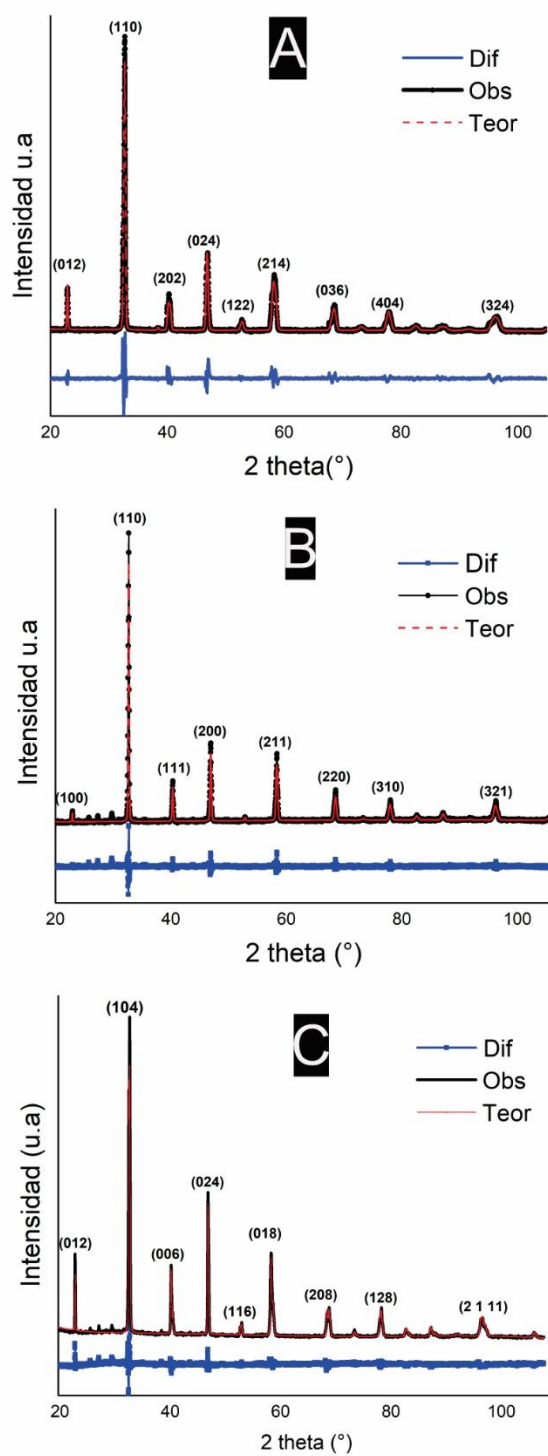


Figura 3 Refinamiento Rietveld de los materiales. Dif se refiere a la curva de la diferencia, Obs se refiere a la intensidad observada y Teor se refiere a la intensidad observada A) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; B) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; y C) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Con estos resultados de este refinamiento se puede ahora conocer los parámetros de red, planos, ángulos, distancia interplanar, etc. Estos resultados son importantes ya que más adelante se analizarán las imágenes de SEM y TEM cuyos resultados se puede corroborar con los parámetros obtenidos de la estructura cristalina.

En la tabla 7 se pueden observar los resultados de los tres perovskitas como es el parámetro rwp, grupo espacial, parámetros cristalográficos (a y c), tamaño de nanopartícula y por último la densidad.

Tabla 7. Resultados del refinamiento para las tres perovskitas

Material	rwp	GS	a	c	TN (nm)	Densidad (g/m ³)
La _{0.6} Sr _{0.4} Cr _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ}	6.59	R-3C	5.4628	13.2784	210.09	6.38
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.9} Cr _{0.1} O _{3-δ}	9.97	R-3C(167)	5.5035	13.3550	493.5	6.33
La _{0.2} Sr _{0.8} Fe _{0.8} Co _{0.1} Cr _{0.1} O _{3-δ}	4.75	Pm3m(221)	3.8735	3.8735	370.86	5.6

DISTANCIA INTERPLANAR

Para determinar este parámetro se tomó en cuenta las ecuaciones para determinar la distancia interplanar que varían dependiendo de la estructura cristalina del material, en este caso se tiene que el material de La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Co_{0.1}Cr_{0.1}O_{3-δ} tiene estructura cristalina cubica, mientras que los materiales de La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O_{3-δ} y La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} tienen estructura cristalina hexagonal.

Los modelos matemáticos empleados son los siguientes:

Para una estructura cristalina cúbica:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}; a = b = c; \alpha = \delta = \beta = 90^\circ \quad (1)$$

Para una estructura cristalina hexagonal:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + K^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

De las ecuaciones anteriores se requiere la distancia interplanar, entonces únicamente hay que despejar el parámetro d como se muestra a continuación.

Para una estructura cúbica:

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Para una estructura hexagonal:

$$d = \sqrt{\frac{3a^2c^2}{c^2(4h^2 + 4hk + 4k^2) + 3a^2l^2}} \quad (4)$$

Tabla 8. Distancia interplanar y parámetros de red para el material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3.5}$

$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{2.1}$								
Picos	2 theta	d(Å)	h	k	l	a(Å)	b(Å)	c(Å)
1	22.94	3.8735	1	0	0	3.8735	3.8735	3.8735
2	32.71	2.7390	1	1	0	Alfa (°)	Beta (°)	Gama (°)
3	40.38	2.2364	1	1	1	90	90	90
4	46.92	1.9368	2	0	0			
5	52.85	1.7323	2	1	0			

6	58.33	1.5814	2	1	1
7	68.51	1.3695	2	2	0
8	73.34	1.2912	3	0	0
9	78.02	1.2249	3	1	0
10	82.66	1.1679	3	1	1
11	87.21	1.1182	2	2	2
12	96.28	1.0352	3	2	1
13	105.53	0.9684	4	0	0

Tabla 9. Distancia interplanar y parámetros de red para el material de $La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{3-5}$

$La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{2.7}$								
Picos	2 theta	d (Å)	h	k	l	a(Å)	b(Å)	c(Å)
1	23.1	3.8529	0	1	2	5.4628	5.4628	13.2784
2	32.91	2.7174	1	0	4	Alfa (°)	Beta (°)	Gama (°)
3	40.62	2.2131	0	0	6	90	90	120
4	47.22	1.9264	0	2	4			
5	53.14	1.7195	1	1	6			
6	58.73	1.5662	0	1	8			
7	69.01	1.3587	2	0	8			

8	73.71	1.2784	1	0	10
9	78.57	1.2165	1	2	8
10	83.05	1.1579	0	2	10
11	87.56	1.0661	2	1	10
12	96.83	1.0005	2	1	11
13	106.27	0.9300	0	1	14

Tabla 10. Distancia interplanar y parámetros de red para el material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{2.35}$								
Picos	2 theta	d(Å)	h	k	l	a(Å)	b(Å)	c(Å)
1	22.96	3.8793	0	1	2	5.5035	5.5035	13.3550
2	32.75	2.7345	1	0	4	Alfa (°)	Beta (°)	Gama (°)
3	40.53	2.2258	0	0	6	90	90	120
4	46.87	1.9397	0	2	4			
5	52.81	1.7306	1	1	6			
6	58.29	1.5755	0	1	8			
7	68.53	1.3673	2	0	8			
8	73.41	1.2860	0	1	10			
9	77.98	1.2245	1	2	8			

10	82.48	1.1650	0	2	10
11	87.05	1.1129	0	0	12
12	96.24	1.0317	1	1	12

En las tablas 5, 6 y 7 se muestran los resultados de la distancia interplanar con los índices de Miller correspondientes, los parámetros de red fueron obtenidos del refinamiento Rietveld. Estos resultados serán comparables con los resultados que se obtengan de las imágenes de SEM y TEM, de SEM se podrá obtener el tamaño de grano y de TEM la distancia interplanar de los índices de Miller correspondientes.

SEM-EDS

El propósito de realizar este análisis es conocer cuál es la composición del material mediante la identificación de las especies químicas que contiene. Este análisis puede ser cualitativo o cuantitativo, se pueden medir proporciones y los isotopos de los elementos.

En la mayoría de las técnicas de microanálisis se enfoca in micro haz y se mide un haz de salida resultado de la interacción del haz de entrada con los átomos y moléculas presentes en la muestra. En la entrada el haz puede tener luz, rayos x, y otras ondas electromagnéticas. En la salida también incluye luz, rayos x, electrones e iones.

En la figura 4 se presentan las secciones de la muestra en donde se realizó el análisis de SEM-EDS, los picos representan cada elemento que fue encontrado en la muestra. Para cada muestra se puede observar que los elementos corresponden a la composición de cada material. En la tabla 11 se presenta el análisis cuantitativo de los elementos presentes en los óxidos, este reporte forma parte de los resultados del análisis de SEM-EDS, con estos porcentajes se puede cuantificar la cantidad de cada elemento presente.

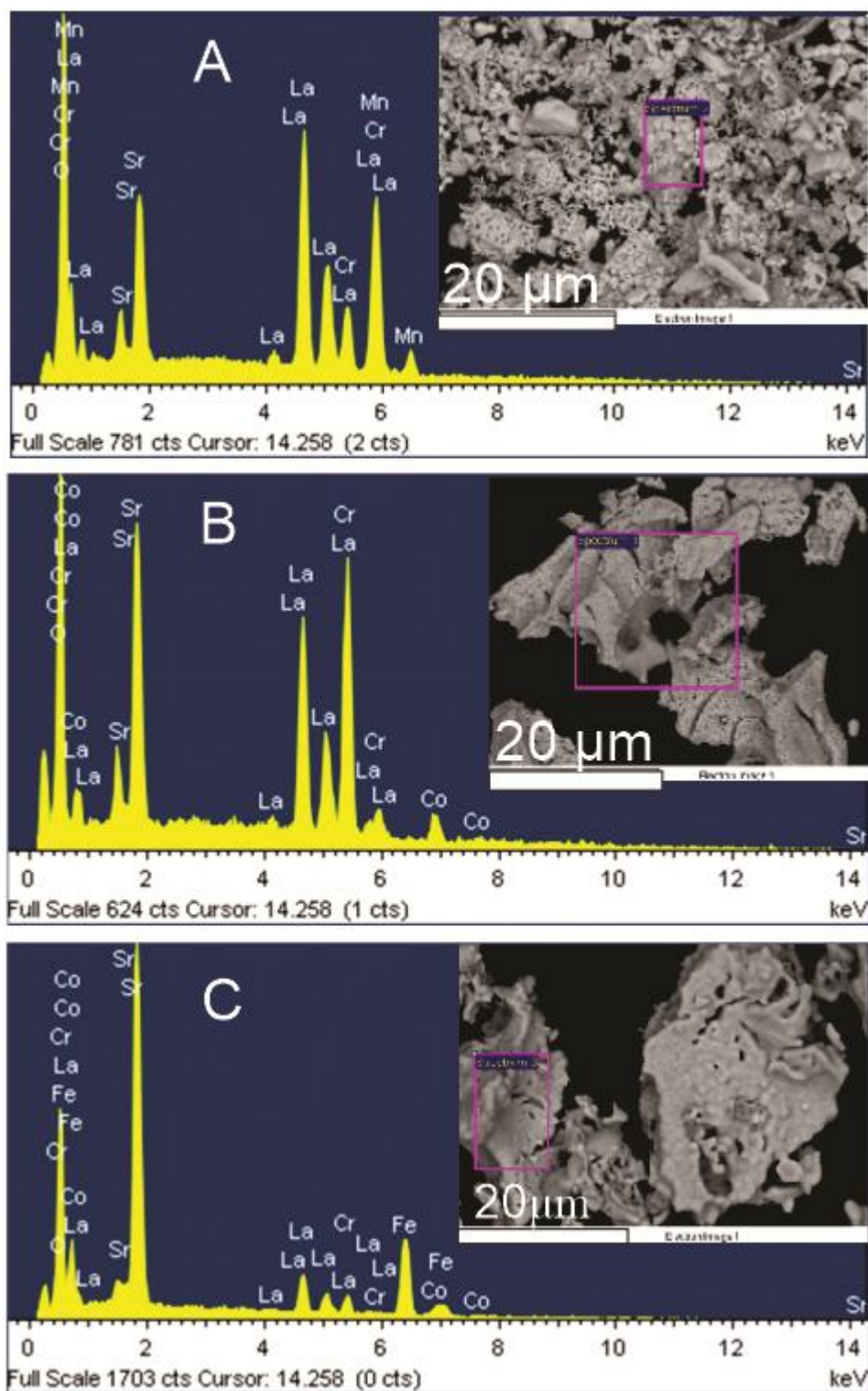


Figura 4. Resultados SEM-EDS A) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ B) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ C) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3.5}$

Este análisis es de suma importancia para la caracterización del material ya que demuestra que la síntesis fue realizada de manera correcta al estar presentes todos los elementos químicos usados. El porcentaje de átomos y el porcentaje en peso son datos que se obtienen directamente de un reporte que brinda el equipo al realizar el análisis de SEM-EDS.

.Tabla 11. Análisis cuantitativo de los elementos presentes en los óxidos de acuerdo a los resultados obtenidos con el análisis SEM-EDS

La _{0.6} Sr _{0.4} Cr _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ}			La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.9} Cr _{0.1} O _{3-δ}			La _{0.2} Sr _{0.8} Fe _{0.8} Co _{0.1} Cr _{0.1} O _{3-δ}		
Elemento	Peso (%)	Átomos (%)	Elemento	Peso (%)	Átomos (%)	Elemento	Peso (%)	Átomos (%)
La L	38.70	13.01	La L	46.40	16.19	La L	14.35	4.26
O K	19.11	55.81	O K	18.68	56.61	O K	22.53	58.07
Cr K	20.53	18.44	Cr K	1.95	1.82	Cr K	2.25	1.78
Co K	4.57	3.62	Mn K	21.69	19.14	Co K	3.13	2.19
Sr L	17.09	9.11	Sr L	11.28	6.24	Fe K	24.38	18.00
						Sr L	33.36	15.70

Para corroborar este dato basta con multiplicar la masa atómica de cada elemento químico por el número de moles presentes en cada perovskita para obtener su peso en masa. Se suma la masa total de los compuestos, este número se divide entre la masa de cada compuesto y se obtiene el porcentaje de peso de cada elemento químico presente en la perovskita como se muestra en las tablas 12, 13 y 14.

Tabla 12 Porcentaje de peso de la perovskita $La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$

Perovskita	$La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$				
Elemento	MA (g/mol)		Moles	Masa (g)	Peso (%)
La	138.91	x	0.6	83.34	38.77
Sr	87.61	x	0.4	35.046	16.31
Cr	51.99	x	0.8	41.59	19.35
Co	58.93	x	0.2	11.78	5.48
O	15.99	x	2.7	43.18	20.09
			Total	214.95	

Tabla 13 Porcentaje de peso de la perovskita $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O_{3-\delta}$

Perovskita	$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O_{3-\delta}$				
Elemento	MA (g/mol)		Moles	Masa (g)	Peso (%)
La	138.91	x	0.7	97.23	45.06
Sr	87.61	x	0.3	26.28	12.18
Mn	54.93	x	0.9	49.44	22.91
Cr	51.99	x	0.1	5.19	2.41
O	15.99	x	2.35	37.58	17.42
			Total	215.74	

Tabla 14 Porcentaje en peso de la perovskita $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Co_{0.1}Cr_{0.1}O_{3-\delta}$

Perovskita	$La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Co_{0.1}Cr_{0.1}O_{3-\delta}$				
Elemento	MA (g/mol)		Moles	Masa (g)	Peso (%)
La	138.90	x	0.2	27.78	14.83
Sr	87.61	x	0.8	70.09	37.43
Fe	55.84	x	0.8	44.67	23.86
Cr	51.99	x	0.1	5.19	2.77
Co	58.93	x	0.1	5.89	3.14
O	15.99	x	2.1	33.58	17.93
			Total	187.2308	

ANÁLISIS ESTRUCTURAL-SEM

Distribución de tamaño de partículas

Para poder sustentar los resultados del refinamiento Rietveld se analizaron las imágenes de SEM que se obtuvieron de los tres materiales para obtener tamaño de grano. Este análisis se realizó con el software ImageJ 1.54g de Wayne Rasband and Contributors National Institutes of Health, USA. Con este software se pueden realizar mediciones a los diferentes tamaños de grano que se tienen y así hacer un análisis estadístico.

En la figura 5 se puede observar el primer paso para realizar el análisis de tamaño de grano en el software ImageJ para los tres materiales. Se selecciona la zona en la que se van a realizar las mediciones y se duplica la imagen. La imagen que se duplica es la zona que se va a analizar para realizar las mediciones de tamaño de grano.

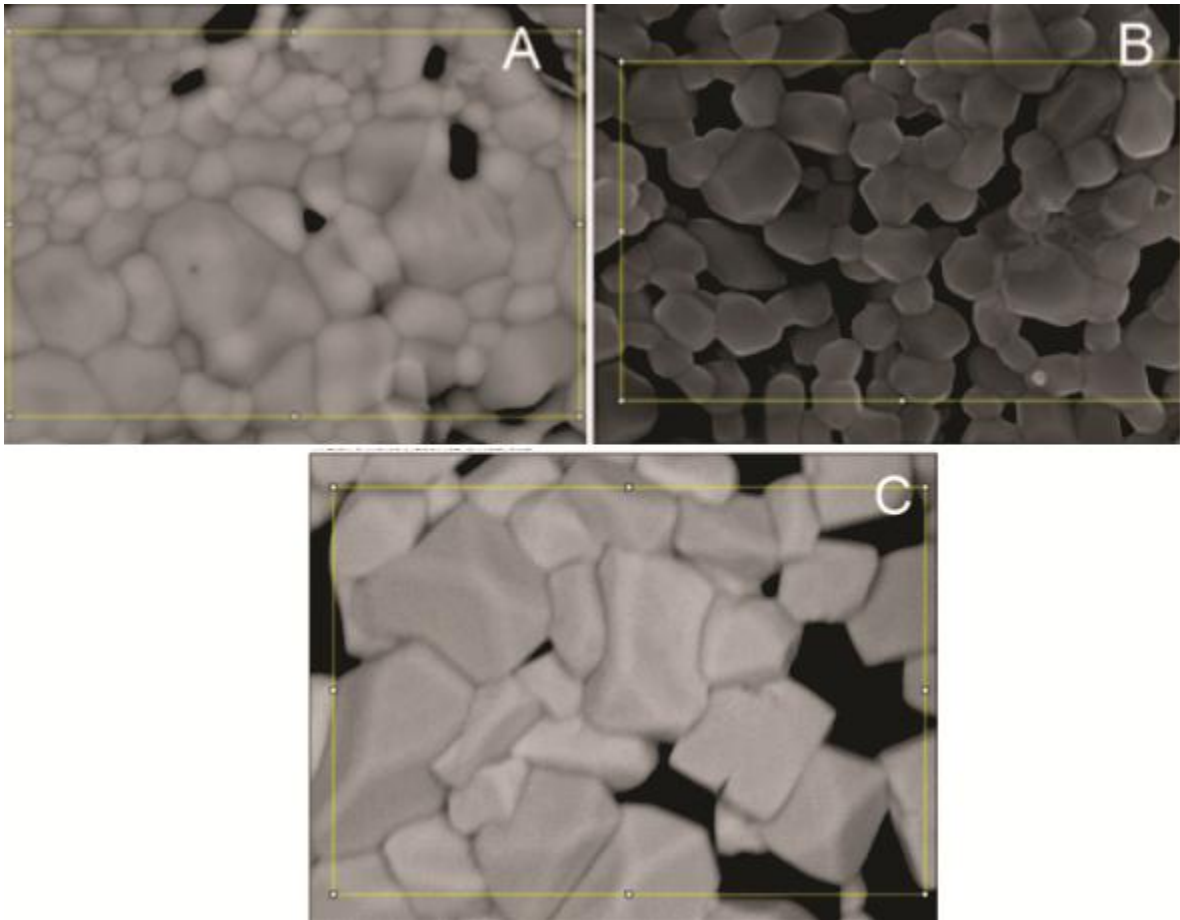


Figura 5. Selección de la zona a estudiar para los tres materiales de A) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, B) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ C) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

En la figura 6 se puede ver el duplicado de la selección de la imagen anterior y se realizó una primera medición. Estas mediciones se van almacenando en una base de datos que realiza el software, en este caso se realizaron 40 mediciones para el $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; 55 mediciones para el $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y 21 mediciones para el $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Posteriormente se realizó la gráfica para la obtención de distribución Gaussiana con la que se verificará la diversidad de tamaño de las partículas que debe estar dentro de la desviación estándar.

Los granos son de tamaño irregular y están muy unidos uno al otro, entonces se hace la medición grano por grano como se muestra en la figura 6

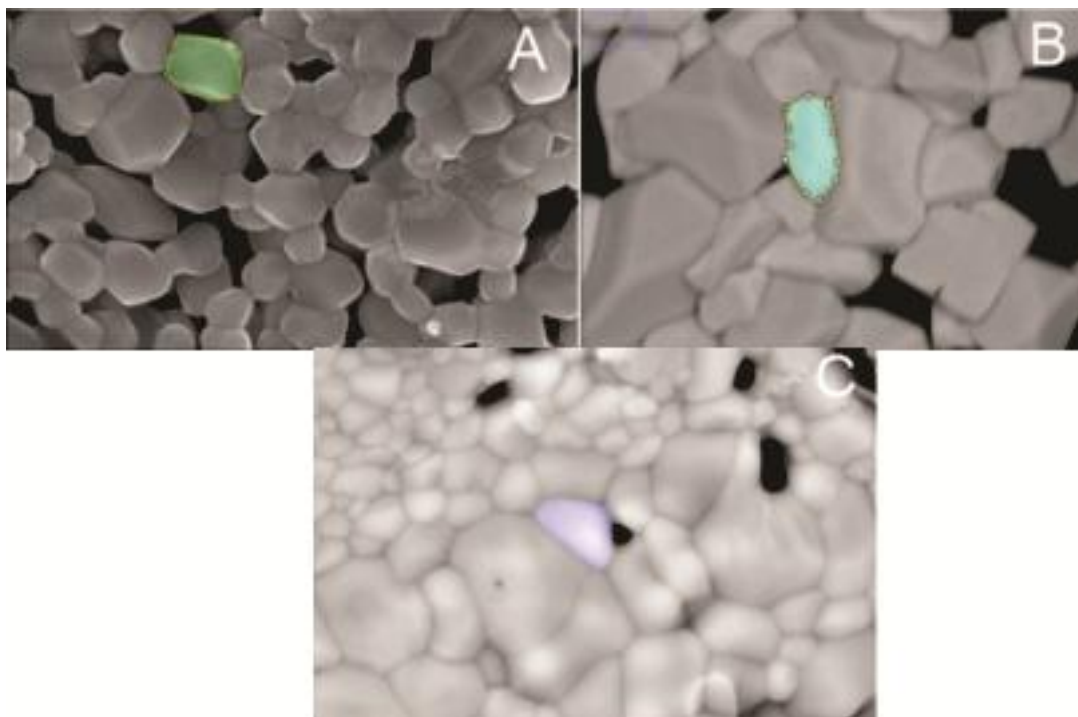


Figura 6. Medición de tamaño de grano para los materiales de B) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ A) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ C) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3.5}$

En la figura 7 se observa el histograma obtenido a partir de los datos obtenidos en la medición grano por grano, los datos que se obtienen del software son las áreas del grano, estas áreas se toman en cuenta como circunferencias. Obteniendo el área de la circunferencia se puede obtener el radio, y posteriormente el diámetro de cada grano.

Estos diámetros se usaron para realizar el grafico de la figura 8 que corresponde a los diámetros de los granos medidos y la frecuencia de estas mediciones, para realizar estos gráficos se usó el software OriginPro 2016.

Con la obtención de estos histogramas se tomaron los datos del gráfico y se generó una campana de Gauss, estos cálculos son estadísticos, por lo tanto, esta herramienta es de suma importancia para obtener el tamaño de grano promedio de la muestra de material

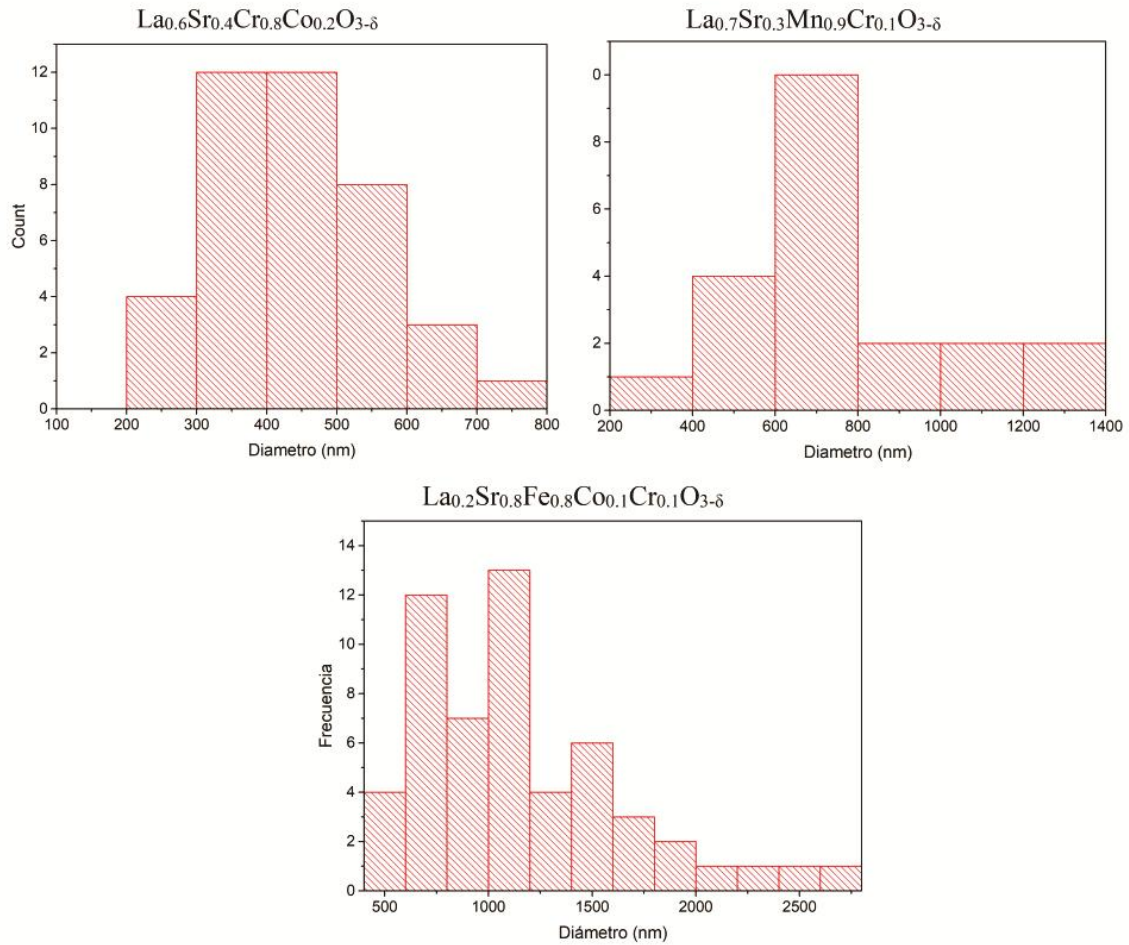


Figura 7 Histogramas realizados a los tres materiales

En la figura 8 se puede observar la campana de Gauss generada a través del histograma de la figura 7, se muestran los resultados, donde:

- w . Es el ancho de la campana
- X_c . Es el tamaño medio de partícula

Con estos resultados se puede obtener la desviación estándar de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{w}{2}$$

Tamaño de nanopartícula con error:

$$TP = xc \pm \sigma$$

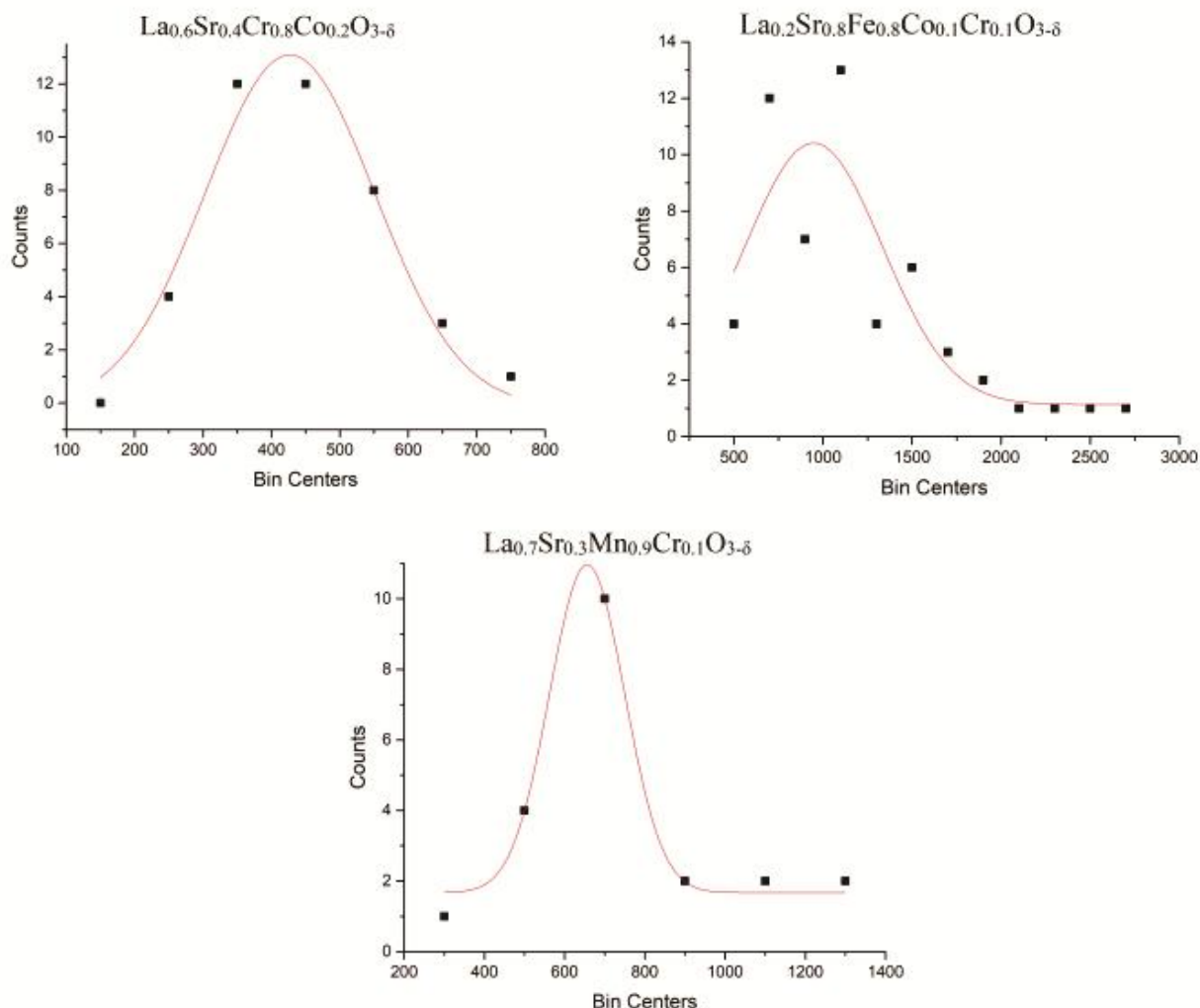


Figura 8. Distribución de tamaño de partícula

En la tabla 15 se presentan los resultados del análisis del tamaño de partículas para cada uno de los perovskitas. Se observa que el tamaño medio de la partícula varía entre uno y otro de los óxidos estudiados. Para el caso del perovskita basado en Cr-Co, presenta un tamaño menor a los otros dos. Es seguido por el óxido Mn-Cr y posteriormente, el de mayor tamaño es el que contiene Fe-Cr-Co. Esta diferencia era de esperarse por el tamaño de los radios atómicos del conjunto de los componentes de cada óxido.

Tabla 15. Resultados de tamaño de partícula comparado con los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld

Material	w (nm)	xc (nm)	σ (nm)	TP (nm) (medido)	TP (nm) (Calculado)	Error (calculado)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	248.15	426.94	124.07	302.86	210	5.77
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	187.49	656.11	93.74	562.36	493	23.04
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	770.17	947.69	385.08	562.60	370	61.14

El tamaño de grano influirá en los resultados de TPR y TPO ya que los granos de menor tamaño con mejores ya que hay mayor superficie de contacto, Esto se podrá corroborar con los resultados que se obtenga en las pruebas de TPR y TPO.

ANÁLISIS ESTRUCTURAL-TEM

La microscopia electrónica de transmisión produce imágenes a partir de una muestra iluminándola con un haz de electrones en un alto vacío. Los electrones que se transmiten a través de la muestra se detectan para formar una imagen. Mediante el uso del TEM podemos ver columnas de átomos presentes en las muestras cristalinas y la parte molecular dentro de las células. El TEM revela niveles de detalle y complejidad inaccesibles por la microscopia óptica ya que utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía. También es capaz de proporcionar información sobre las orientaciones de las fases cristalinas y las composiciones elementales de las muestras que contienen todos los elementos, excepto los más ligeros.

En la figura 9 se puede observar la imagen seleccionada para realizar el análisis de TEM al material de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Para realizar este análisis se debe de seleccionar una parte de la imagen como se muestra en la figura 9, de ahí se

obtendrá otra imagen en la cual se podrán observar los arreglos atómicos del material y se podrá obtener la distancia interplanar directo de una imagen obtenida del material. Esta distancia se comparará con los resultados obtenidos en las tablas 8 – 10, respectivamente para cada compuesto; puede que no sea un resultado exacto, pero si debe de ser muy cercano a los resultados previamente calculados.

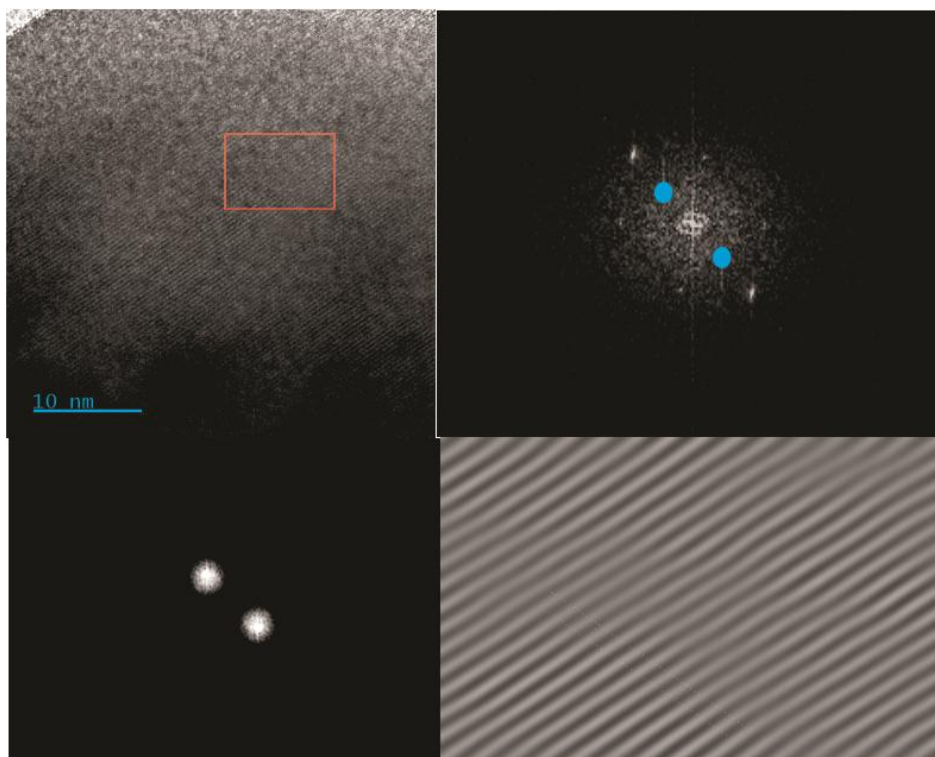


Figura 9 Resultados de TEM para el material de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Para obtener la distancia interplanar de este material se toman en cuenta los picos de las figuras 9 y 10, estos picos seleccionados son los de mayor intensidad.

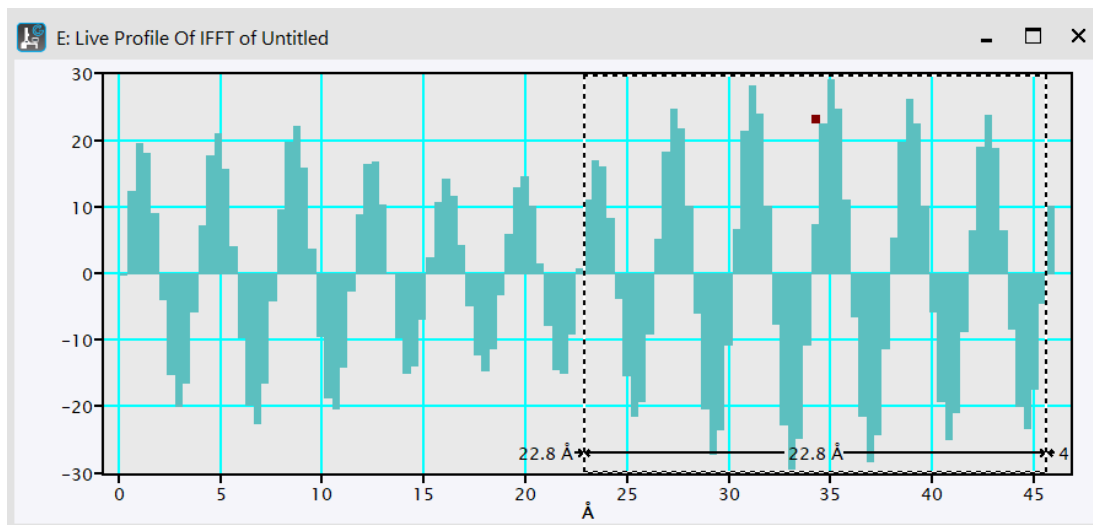


Figura 10. Picos de intensidad del material de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

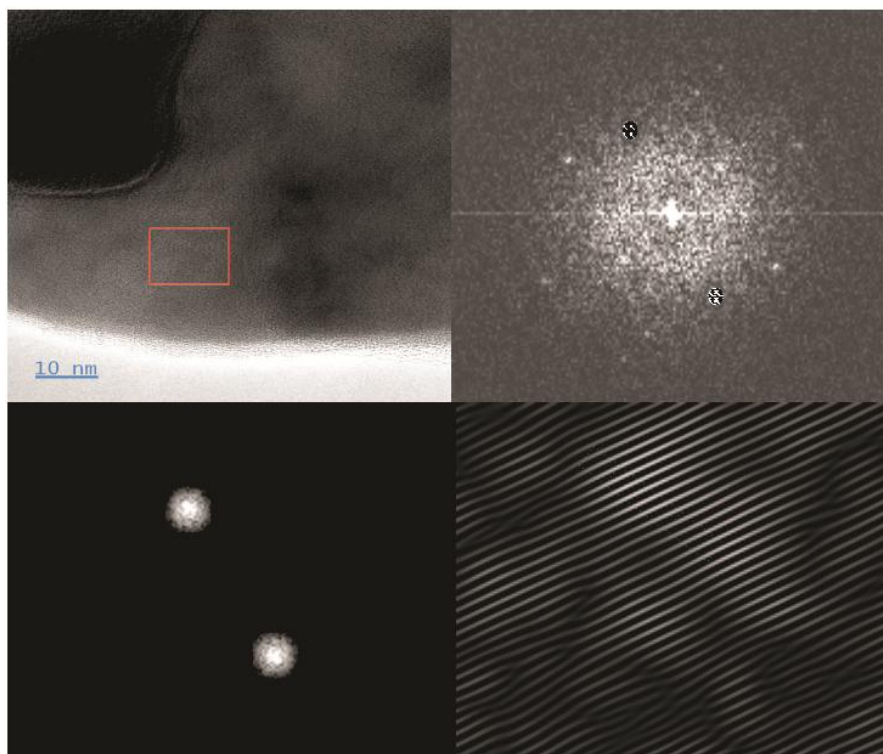


Figura 11 Imágenes de TEM del material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

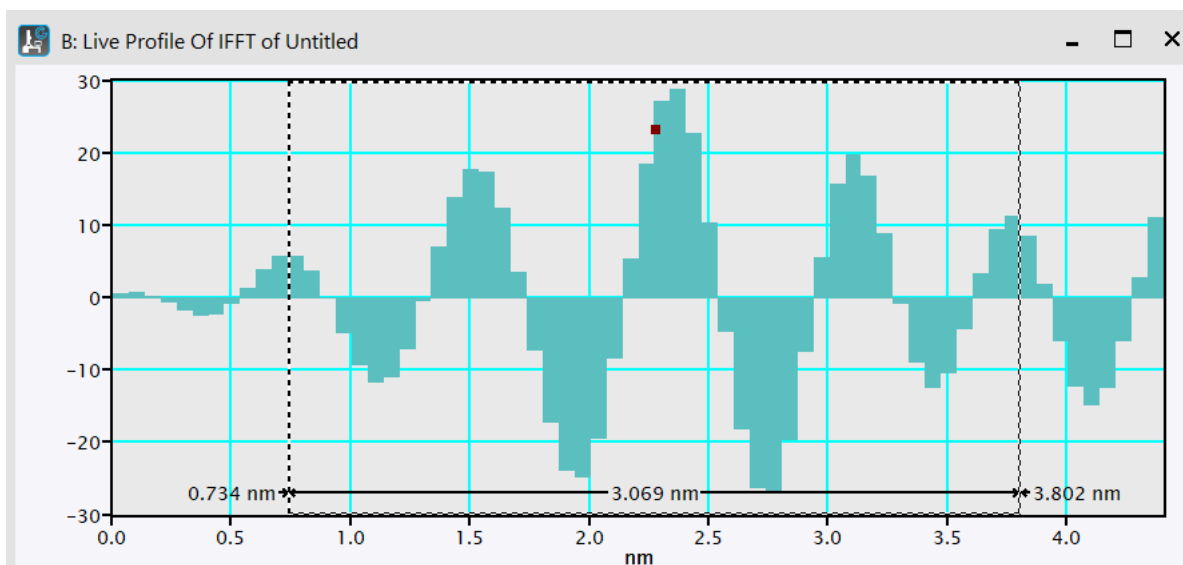


Figura 12. Picos de intensidad del material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

En las figuras 11 y 12 se muestra el resultado del análisis de TEM del material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. El mismo procedimiento se repite para este material.

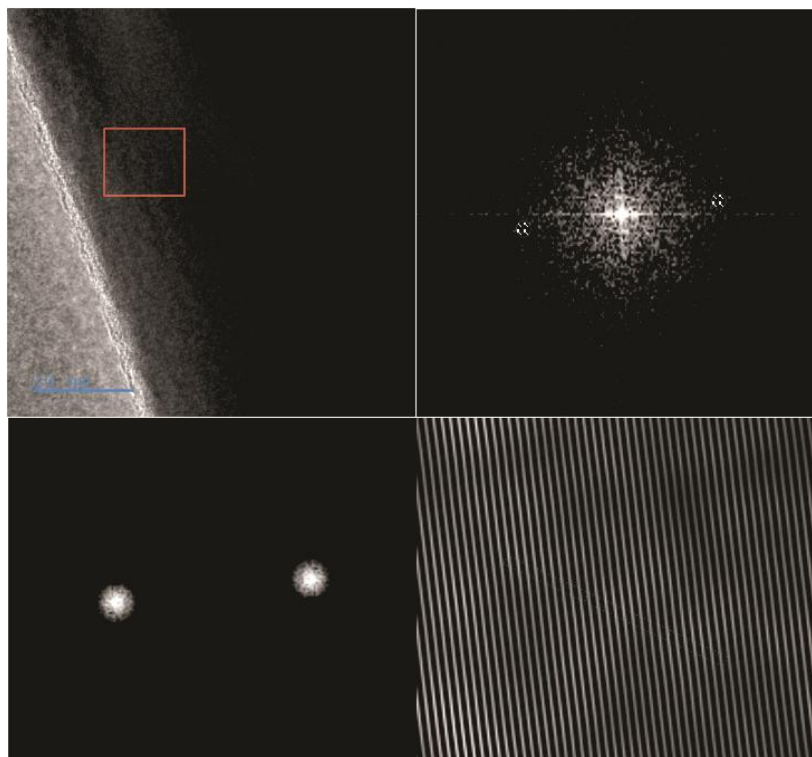


Figura 13. Imágenes de TEM del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

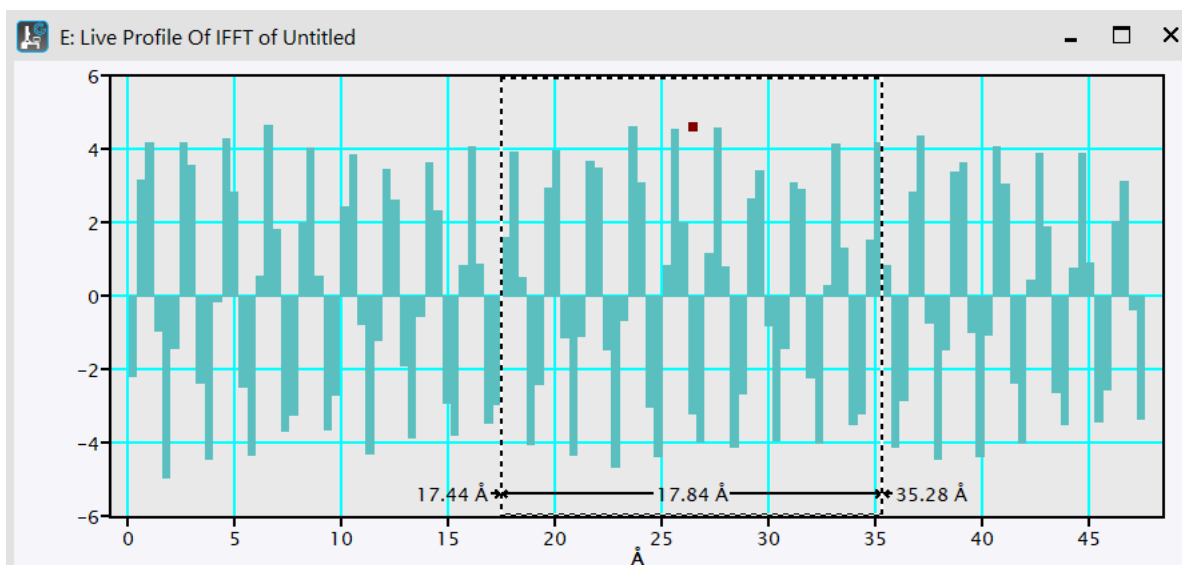


Figura 14. Picos de intensidad del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

En las figuras 13 y 14 se muestra el análisis de TEM del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. El mismo procedimiento se repite para este material. En la tabla 13

Tabla 16. Resultados de la distancia interplanar obtenida con las imágenes de TEM y el refinamiento Rietveld

Material	No Picos	Área seleccionada (nm)	Distancia interplanar (TEM) (Å)	h k l	Distancia interplanar Refinamiento Rietveld (Å)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	6	22.8	3.8	0 1 2	3.8735
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	10	17.84	1.78	1 1 6	1.7195
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	7	22.05	3.15	1 0 0	2.7390

Las distancias interplanares obtenidas son comparables con las distancias interplanares obtenidas del PDF que se tomó como referencia para realizar el refinamiento Rietveld (Tabla 16). Estas distancias corresponden y se puede saber a qué plano corresponde.

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

La reducción y oxidación programadas por temperatura (TPR y TPO) son técnicas termo-analíticas utilizadas para generar información física y química sobre los sólidos.

Los perfiles TPR/TPO son herramientas fundamentales en química y catálisis para estudiar las propiedades redox de los materiales, ya que los perfiles de sólidos pueden revelar una gran cantidad de detalles relacionados con procesos complejos de reducción/oxidación.

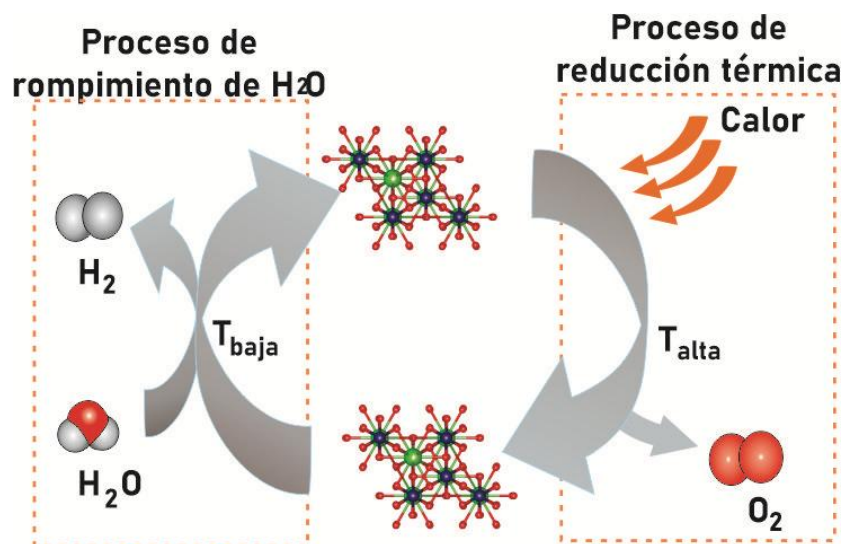
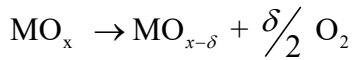


Figura 15. Proceso de reducción y oxidación

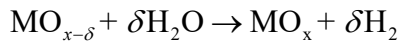
En TPR, el material se reduce calentándolo en una atmósfera reductora (como H_2), mientras que en TPO, el material se oxida calentándolo en una atmósfera oxidante (como O_2) como se puede observar en la figura 15.

A continuación, se muestra el balance de la reacción química que se lleva a cabo durante una reacción de reducción y oxidación

Reducción



Oxidación



A medida que aumenta la temperatura, se producen reacciones de reducción u oxidación en diferentes rangos de temperatura, que se observan como picos en el gráfico.

Cada pico representa un proceso distinto que involucra un componente particular del sólido. Diferentes fases de un material pueden reducirse u oxidarse a diferentes temperaturas, lo que se refleja en picos separados en el gráfico. Un pico a una temperatura determinada indica que una fase del material se reduce a esa temperatura; un segundo pico observado sugiere la presencia de otra fase que se reduce a una temperatura diferente.

Los picos a altas temperaturas indican la estabilidad térmica de las fases. Un material que muestra picos a bajas temperaturas es más reactivo y menos estable térmicamente.

La altura del pico indica la cantidad de material que ha reaccionado. Un pico más alto sugiere una mayor cantidad de material oxidado o reducido.

La posición de un pico en el perfil TPR/TPO está determinada por la naturaleza química y el entorno del componente químico; la posición del pico indica la temperatura donde ocurre la reducción u oxidación, ya que cada material puede tener diferentes temperaturas características para estas reacciones.

El ancho del pico proporciona información sobre la distribución del tamaño de las partículas o la homogeneidad del material.

El área debajo de cada pico se puede cuantificar para determinar la cantidad de material que se ha reducido u oxidado. También refleja la concentración de un componente específico presente en el sólido.

En el caso particular de las perovskitas los cationes del sitio B como son los metales de transición son los que suelen participar en las reacciones de reducción. Los picos en la gráfica de TPR corresponden a la reducción de estos cationes a estados de oxidación más bajos.

Si hay varios picos, esto puede indicar la reducción secuencial de diferentes cationes en el sitio B o la reducción del mismo catión a diferentes estados de oxidación. Aunque los cationes del sitio A generalmente no se reducen, pueden influir en la reducción de los cationes en el sitio B al modificar el entorno químico y la estabilidad de la estructura.

En el caso de los picos de oxidación corresponden a los cationes del sitio B a estados de oxidación más altos, varios picos pueden indicar la oxidación del mismo catión a diferentes estados de oxidación. Los cationes en el sitio A pueden influir en la oxidación de los cationes en el sitio B afectando la temperatura a la que ocurren los procesos de oxidación.

Los perfiles de TPR y TPO se obtuvieron utilizando mezclas de gases de 10% H₂/Ar como atmósfera reductora para TPR y 10% O₂/He como atmósfera oxidante para TPO. En ambos casos, el caudal fue de 30 cc/min y la tasa de calentamiento fue de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de 50 °C a 900 °C.

La figura 16 muestra los perfiles de TPR y TPO correspondientes a La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}.

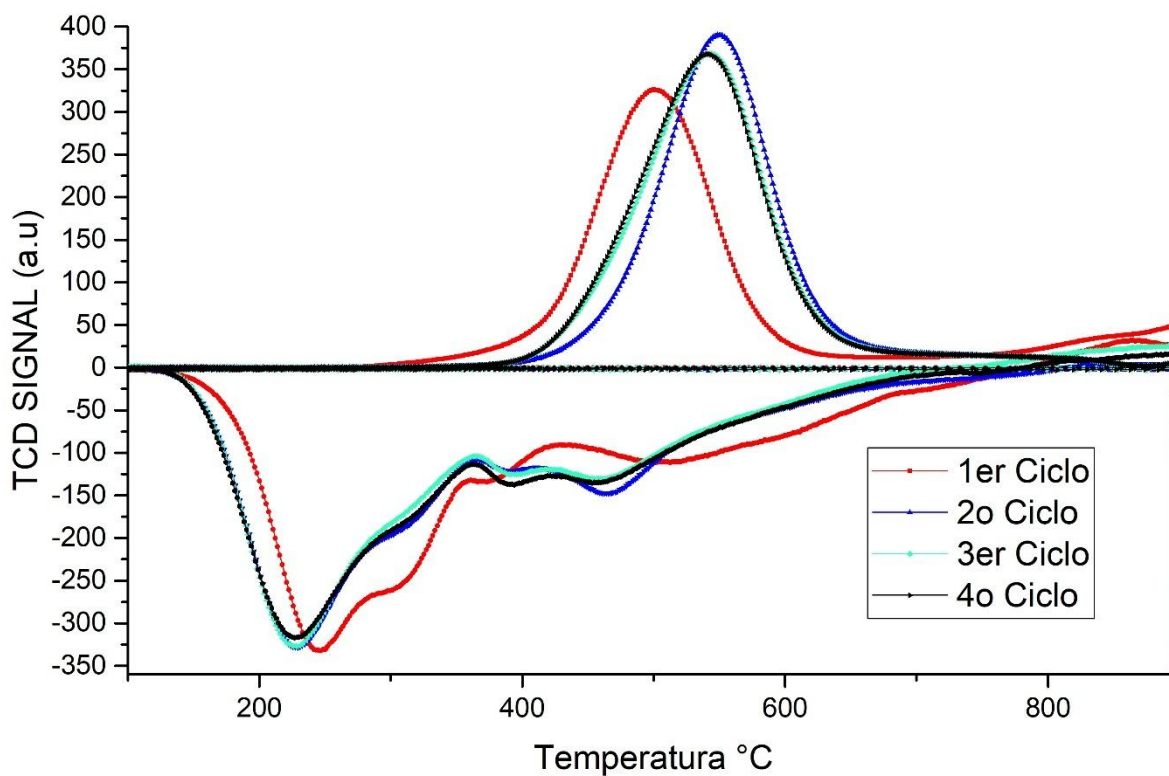


Figura 16. Perfiles de TPR y TPO del óxido $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

La figura 17 muestra el perfil de TPR y TPO obtenido para el óxido $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

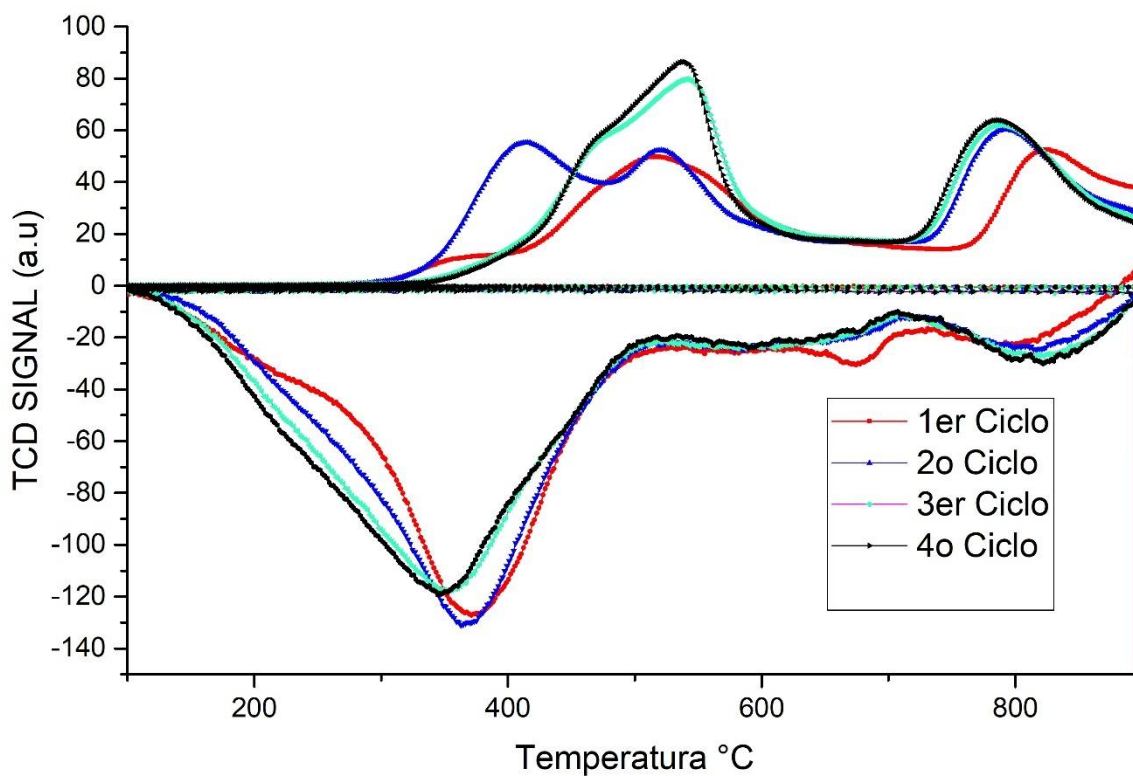


Figura 17. Perfiles de TPR y TPO del óxido $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

La figura 18 muestra los perfiles de TPR y TPO obtenidos durante cuatro ciclos, la muestra evaluada corresponde al material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

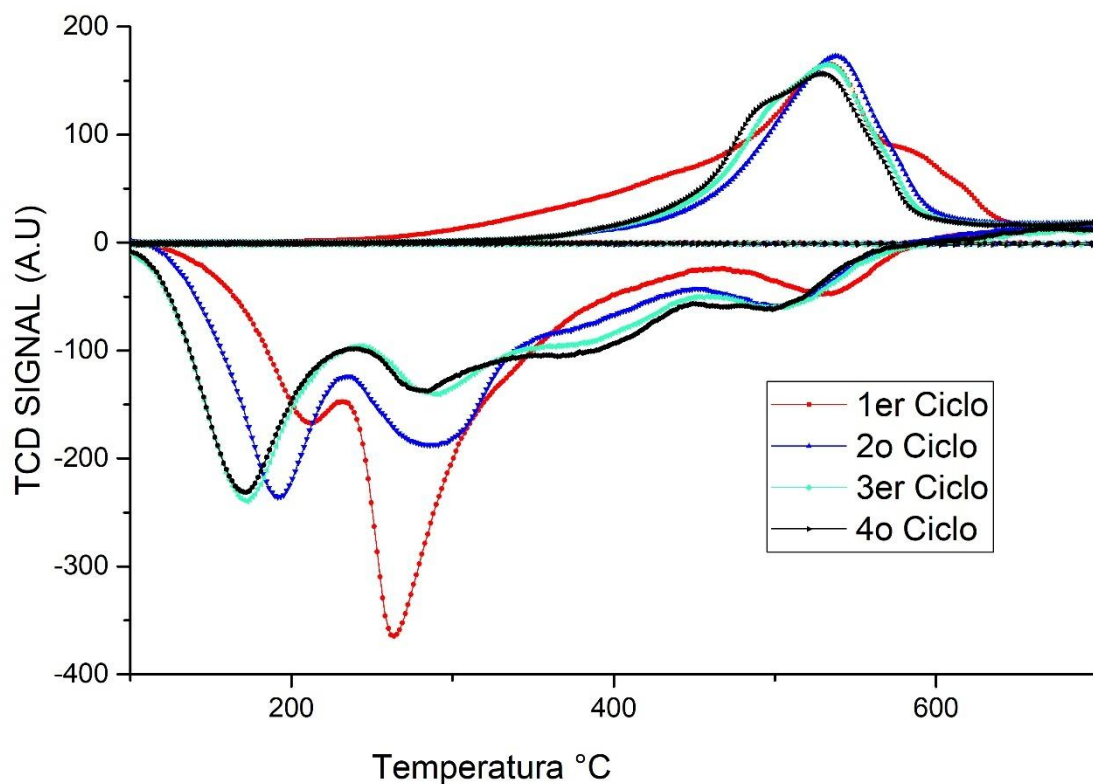


Figura 18. Perfiles de TPR y TPO del óxido $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Tabla 17. Áreas obtenidas a partir de las gráficas de TPO y TPR para los tres materiales

Material	Temperatura del Pico (°C)					Área (u^2)	
	1 ^a Ox	2 ^a Ox	1 ^a Re	2 ^a Re	3 ^a Ox	A_R	A_O
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	227	425	542			45887	70172
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	345		540	786	816	20220	32499
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	170	280	528		815	24052	43836

En todos los casos, se observa que los materiales presentan varias etapas de oxidación que ocurren a diferentes temperaturas. En general, la oxidación más fuerte ocurre a bajas temperaturas (170°C para $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, 227°C

para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ y 345°C para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$). También se puede observar una etapa de oxidación de menor intensidad a altas temperaturas (816°C para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 815°C para $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ y 459°C para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$). En cuanto a la etapa de reducción, en todos los casos ocurre a temperaturas superiores a 500°C (528°C para $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 540°C para $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ y 542°C para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$).

La presencia de diferentes etapas de reducción y oxidación en los óxidos está relacionada con dos fenómenos diferentes.

El primero es que durante la síntesis de óxidos se crean especies distintas a los óxidos, y estas especies tienen su propia dinámica de oxidación y reducción. Por ejemplo, en la síntesis $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, durante el enfriamiento a temperatura ambiente, una pequeña cantidad de Cobalto o estroncio se oxida lentamente en el aire para formar $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$.

Por otro lado, durante la etapa inicial de oxidación y reducción, la mayor parte del material se oxida o reduce y el material restante se oxida o reduce a una temperatura más alta. También se puede interpretar como un proceso escalonado en los estados de oxidación de los elementos (Zimmer et al., 2002).

El óxido $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ presenta una segunda etapa de reducción a 786°C , esto se debe a que el fuerte enlace Mn-O requiere una temperatura más alta para liberar el oxígeno reticular. La primera etapa de oxidación observada a 170°C en el óxido $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ corresponde a la transición $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ (Nakamura, 1977).

DISCUSIÓN

Realizar la síntesis por método de Pechini y posteriormente la caracterización del material ayudó a corroborar que los materiales son correctos estructuralmente. Esto se puede corroborar con los resultados obtenidos tomando como base la difracción de rayos X y el refinamiento Rietveld al material ya sintetizado, posterior a este paso se realizaron otros análisis como el SEM, SEM-EDS y TEM.

Se observó que el material no presentó impurezas o fases secundarias posterior a esta calcinación para formar la fase perovskita, lo cual indica que el material tiene estabilidad ante temperaturas superiores a 1000°C y menores a 1300°C . Los resultados obtenidos en la Difracción de rayos X concuerdan con lo reportando en la literatura en los tres casos. Se realizó SEM-EDS para corroborar la composición química lo cual indicó que la síntesis es correcta al tener las cantidades exactas de cada elemento presente.

Con el refinamiento Rietveld se pudo observar una simulación de la estructura cristalina y con esto se pudo obtener la orientación de los átomos y cuál es su ordenamiento. Con estos resultados se realizaron los cálculos pertinentes para obtener las distancias interplanares para cada plano y parámetros de red.

Estos resultados se compararon con los resultados obtenidos en el estudio de TEM, ya que las imágenes arrojaron resultados de distancia interplanar que coinciden con lo obtenido en el refinamiento Rietveld (Tabla 13).

En el caso del tamaño de grano también se obtuvo un resultado por parte del Refinamiento Rietveld que se logró comparar con los resultados obtenidos mediante las mediciones realizadas a las imágenes de SEM. Si bien las mediciones no son exactamente las mismas ya que existe un margen de error al ser un análisis estadístico, si entran dentro de los parámetros permitidos en la tolerancia de error como se muestra en la tabla 18.

Tabla 18 Resultados de tamaño de partícula comparado con los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld

Material	w (nm)	xc (nm)	σ (nm)	TP (nm) (medido)	TP (nm) (Calculado)	Error (calculado)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	248.15	426.94	124.07	302.86	210	5.77
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	187.49	656.11	93.74	562.36	493	23.04
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	770.17	947.69	385.08	562.60	370	61.14

Por Ultimo se realizó el estudio de TPR y TPO para analizar su posible comportamiento frente a situaciones de oxidación y reducción ya que los materiales tienen el fin de usarse para producción de hidrógeno mediante termoquímica solar. Se realizaron 4 ciclos para cada material en los tres casos se estabiliza a partir del segundo ciclo y se mantienen con un comportamiento estable. Su comportamiento posiblemente pueda estar relacionado al método de síntesis, quizá otro método de síntesis logre una mejor eficiencia al en este proceso.

CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis y caracterización para las tres perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ además de las pruebas para comprobar su posible aplicación en ciclos termoquímicos redox para producción de hidrógeno. Esta es una primera parte de este trabajo ya que por cuestiones de tiempo en la maestría no se logró llevar a un escenario en el cual el material pudiera demostrar su capacidad real de reducción y oxidación, esta última con vapor de agua.

Los resultados en la fase de síntesis y caracterización fueron satisfactorios ya que se obtuvieron los resultados esperados estructuralmente tomando en cuenta los

resultados del Refinamiento Rietveld al tener una estructura cubica para la perovskita de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y una estructura hexagonal para las perovskitas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Empezando por el método de síntesis se corroboró que es un excelente método para la realización de este tipo de materiales ya que permite que los nitratos se disuelvan fácilmente y se obtenga una solución homogénea.

Posterior al método de síntesis, se realizaron métodos de caracterización para comprobar que la estructura del material estuviera dentro de lo reportado. Los resultados nuevamente fueron satisfactorios al comprobar que la estructura es la esperada y que contenía los elementos esperados, sin presentar aglomeración, sinterización o fases secundarias. Cabe resaltar que estos materiales deben de cubrir ciertos requisitos para producir hidrógeno, esto se analizará posteriormente en un reactor solar, pero se puede destacar que los resultados de TPR y TPO fueron buenos y que la ciclicidad es constante y estable a partir del segundo ciclo.

Debido a falta de tiempo no se logró realizar el estudio de TGA que hubiera sido de gran ayuda para corroborar su comportamiento en cuanto a pérdida de masa con respecto a la temperatura, se espera que posteriormente se pueda realizar este estudio y completar las pruebas que corroboran su uso para ciclos termoquímicos.

Con los resultados de TPR y TPO se concluye que el material que tiene el mejor comportamiento para reducción y oxidación es $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ya que tiene el comportamiento cíclico más estable, seguido del material de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ en tercer lugar está el material de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ el que tiene el rendimiento más bajo además de que su comportamiento en los 4 ciclos de reducción y oxidación es el más inestable. Se requieren más pruebas y realizar más ciclos de TPR y TPO para cada material para poder analizar más a fondo su comportamiento. En próximos trabajos se le podrían realizar más pruebas para verificar su uso en otras posibles aplicaciones.

REFERENCIAS

- Abad, Alberto, Teresa Mendiara, María T. Izquierdo, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Pilar Gayán, and Juan Adánez. 2021. 'Evaluation of the Redox Capability of Manganese-titanium Mixed Oxides for Thermochemical Energy Storage and Chemical Looping Processes'. *Fuel Processing Technology* 211(October 2020):106579. doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106579.
- Abanades, Stéphane. 2012. 'CO₂ and H₂O Reduction by Solar Thermochemical Looping Using SnO₂/SnO Redox Reactions: Thermogravimetric Analysis'. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(10):8223–31. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.158.
- Abanades, Stéphane, Patrice Charvin, Gilles Flamant, and Pierre Neveu. 2006. 'Screening of Water-Splitting Thermochemical Cycles Potentially Attractive for Hydrogen Production by Concentrated Solar Energy'. *Energy* 31(14):2469–86. doi: 10.1016/j.energy.2005.11.002.
- Abdalla, Abdalla M., Shahzad Hossain, Ozzan B. Nisfindy, Atia T. Azad, Mohamed Dawood, and Abul K. Azad. 2018. 'Hydrogen Production, Storage, Transportation and Key Challenges with Applications: A Review'. *Energy Conversion and Management* 165(March):602–27. doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.088.
- Akça, Gönül, Selda Kılıç Çetin, and Ahmet Ekicibil. 2017. 'Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties of (La_{1-x}Sm_x)_{0.85}K_{0.15}MnO₃ (x = 0.0, 0.1, 0.2 and 0.3) Perovskite Manganites'. *Ceramics International* 43(17):15811–20. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.150.
- Alvarado Flores, José Juan. 2017. 'Análisis de La Estructura Perovskita La_xSr_{1-x}CryMn_{1-y}O_{3-δ} Con Potencial Aplicación Como Ánodo Para Celdas de Combustible de Óxido Sólido'. *Boletín de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio* 56(2):73–82. doi: 10.1016/j.bsecv.2016.09.003.
- Babiniec, Sean M., Eric N. Coker, James E. Miller, and Andrea Ambrosini. 2015. 'Investigation of La_xSr_{1-x}CoyM_{1-y}O_{3-δ} (M=Mn, Fe) Perovskite Materials as

- Thermochemical Energy Storage Media'. *Solar Energy* 118:451–59. doi: 10.1016/j.solener.2015.05.040.
- Babiniec, Sean M., Eric N. Coker, James E. Miller, and Andrea Ambrosini. 2016. 'Doped Calcium Manganites for Advanced High-Temperature Thermochemical Energy Storage'. *International Journal of Energy Research* 40(2):280–84. doi: 10.1002/er.3467.
- Bagherisereshki, Elham, Justin Tran, Fuqiong Lei, and Nick AuYeung. 2018. 'Investigation into SrO/SrCO₃ for High Temperature Thermochemical Energy Storage'. *Solar Energy* 160(November 2017):85–93. doi: 10.1016/j.solener.2017.11.073.
- Barrozo, Petrucio, and J. Albino Aguiar. 2013. 'Ferromagnetism in Mn Half-Doped LaCrO₃ Perovskite'. *Journal of Applied Physics* 113(17). doi: 10.1063/1.4801507.
- Bhosale, Rahul R. 2020. 'Solar Driven CdSO₄/CdO Thermochemical Water Splitting Cycle for Hydrogen Generation'. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(10):5829–39. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.146.
- BILGEN, E., and C. BILGEN. 1982. 'Solar Hydrogen Production Using Two-Step Thermochemical Cycles'. *International Journal of Hydrogen Energy* 7(8):637–44. doi: 10.1016/0360-3199(82)90188-4.
- Bork, A. H., M. Kubicek, M. Struzik, and J. L. M. Rupp. 2015. 'Perovskite La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{1-X}CoxO_{3-δ} Solid Solutions for Solar-Thermochemical Fuel Production: Strategies to Lower the Operation Temperature'. *Journal of Materials Chemistry A* 3(30):15546–57. doi: 10.1039/c5ta02519b.
- Brück, Ekkes. 2005. 'Developments in Magnetocaloric Refrigeration'. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38(23):R381–91. doi: 10.1088/0022-3727/38/23/R01.
- Budama, Vishnu Kumar, Juan Pablo Rincon Duarte, Martin Roeb, and Christian Sattler. 2023. 'Potential of Solar Thermochemical Water-Splitting Cycles: A Review'. *Solar Energy* 249:353–66. doi: 10.1016/j.solener.2022.11.001.

- Carrillo, Richard J., and Jonathan R. Scheffe. 2017. 'Advances and Trends in Redox Materials for Solar Thermochemical Fuel Production'. *Solar Energy* 156:3–20. doi: 10.1016/j.solener.2017.05.032.
- Chen, Xiaoyu, Mitsuhiro Kubota, Seiji Yamashita, and Hideki Kita. 2021. 'Investigation of Sr-Based Perovskites for Redox-Type Thermochemical Energy Storage Media at Medium-High Temperature'. *Journal of Energy Storage* 38(April):102501. doi: 10.1016/j.est.2021.102501.
- Cooper, Thomas, Jonathan R. Scheffe, Maria E. Galvez, Roger Jacot, Greta Patzke, and Aldo Steinfeld. 2015. 'Lanthanum Manganite Perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site Doping as Effective Oxygen Exchange Materials for Solar Thermochemical Fuel Production'. *Energy Technology* 3(11):1130–42. doi: 10.1002/ente.201500226.
- Deac, I. G., and A. Vladescu. 2014. 'Magnetic and Magnetocaloric Properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Cobaltites'. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 365:1–7. doi: 10.1016/j.jmmm.2014.04.040.
- Dees, D. W., T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee, and F. C. Mrazek. 1987. 'Conductivity of Porous Ni / ZrO_2 - Y_2O_3 Cermets'. *Journal of The Electrochemical Society* 134(9):2141–46. doi: 10.1149/1.2100839.
- Dimesso, Lucangelo. 2016. 'Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications'. Pp. 1–22 in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Cham: Springer International Publishing.
- Van Doorn, J., J. L. Bosch, R. J. Bakkum, and J. A. Moulijn. 1987. *Temperature Programmed Oxidation as an Analysis Technique for Deactivated Hydrotreating Catalysts*. Vol. 34. Elsevier Science Publishers B.V.
- Du, Yifei, Nanlin Xu, Shanjun Chen, Yan Chen, Ruijie Song, Wei Luo, and Weibing Zhang. 2024. 'First-Principles Study of the Hydrogen Storage Properties of Hydride Perovskites XCuH_3 ($X = \text{K}, \text{Rb}$) for Hydrogen Storage Applications'. *International Journal of Hydrogen Energy* 78(May):713–20. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.06.352.

- E. Funk, J. 2001. 'Thermochemical Hydrogen Production: Past and Present'. *International Journal of Hydrogen Energy* 26(3):185–90. doi: 10.1016/S0360-3199(00)00062-8.
- Enneti, Ravi K., and Thomas A. Wolfe. 2012. 'Agglomeration during Reduction of MoO₃'. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31:47–50. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.09.004.
- Haeussler, Anita, Stéphane Abanades, Julien Jouannaux, and Anne Julbe. 2018. 'Non-Stoichiometric Redox Active Perovskite Materials for Solar Thermochemical Fuel Production: A Review'. *Catalysts* 8(12). doi: 10.3390/catal8120611.
- Hussain, Imad, M. S. Anwar, S. N. Khan, Aga Shahee, Zeeshan Ur Rehman, and Bon Heun Koo. 2017. 'Magnetocaloric Effect and Magnetic Properties of the Isovalent Sr²⁺ Substituted Ba₂FeMoO₆ Double Perovskite'. *Ceramics International* 43(13):10080–88. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.027.
- Kang, Kyoung-Soo, Chang-Hee Kim, Won-Chul Cho, Ki-Kwang Bae, Sung-Hyun Kim, and Chu-Sik Park. 2009. 'Novel Two-Step Thermochemical Cycle for Hydrogen Production from Water Using Germanium Oxide: KIER 4 Thermochemical Cycle'. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(10):4283–90. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.017.
- Kaur, Manmeet, and Kaushik Pal. 2019. 'Review on Hydrogen Storage Materials and Methods from an Electrochemical Viewpoint'. *Journal of Energy Storage* 23(April):234–49. doi: 10.1016/j.est.2019.03.020.
- Kolotygin, Vladislav. 2015. 'Materiais à Base de Óxidos Com Estrutura Do Tipo Perovskite e Compósitos Como Ânodos de PCES Propriedades Funcionais e Comportamento Eletroquímico Em Células Com Eletrólitos Sólidos à Base de Galatos e Silicatos'. Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro.

- Kullmann, Felix, Jochen Linßen, and Detlef Stolten. 2023. 'The Role of Hydrogen for the Defossilization of the German Chemical Industry'. *International Journal of Hydrogen Energy* 48(99):38936–52. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.191.
- De la Huerta Hernandez, Elena, Ivan Castro Cinseros, Tatiana Rodriguez Flores, Isaias Hernandez Perez, and Jose Alvaro Chavez Carvayar. 2019. 'Síntesis y Caracterización de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ Por El Método de Pechini Para Su Evaluación Como Cátodo En Una CCOS'. *Revista Tendencias En Docencia e Investigacion En Quimica* 5(5):339–43.
- Lei, Fuqiong, Alexander Dyll, and Nick AuYeung. 2021. 'An In-Depth Investigation of BaO_2/BaO Redox Oxides for Reversible Solar Thermochemical Energy Storage'. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 223(July 2020):110957. doi: 10.1016/j.solmat.2021.110957.
- Lin, Fangjian, Vallerie A. Samson, Andrea O. Wismer, Daniel Grolimund, Ivo Alxneit, and Alexander Wokaun. 2016. 'Zn-Modified Ceria as a Redox Material for Thermochemical H_2O and CO_2 Splitting: Effect of a Secondary ZnO Phase on Its Thermochemical Activity'. *CrystEngComm* 18(14):1559–2569. doi: 10.1039/c6ce00430j.
- Loutzenhiser, Peter G., Anton Meier, and Aldo Steinfeld. 2010. 'Review of the Two-Step $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Splitting Solar Thermochemical Cycle Based on Zn/ZnO Redox Reactions'. *Materials* 3(11):4922–38. doi: 10.3390/ma3114922.
- Luo, Ming, Yang Yi, Shuzhong Wang, Zhuliang Wang, Min Du, Jianfeng Pan, and Qian Wang. 2018. 'Review of Hydrogen Production Using Chemical-Looping Technology'. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81(April 2017):3186–3214. doi: 10.1016/j.rser.2017.07.007.
- Masood, M. Kashif, Wahidullah Khan, and Mohammad Mahtab Alam. 2024. 'Computational Study of Hydrostatic Pressure Effect on MgSiO_3 Perovskite Oxide for Photocatalytic Water Splitting Application'. *International Journal of Hydrogen Energy* 93(September):134–46. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.10.427.

- Mastronardo, Emanuela, Xin Qian, Juan M. Coronado, and Sossina M. Haile. 2020. 'The Favourable Thermodynamic Properties of Fe-Doped CaMnO_3 for Thermochemical Heat Storage'. *Journal of Materials Chemistry A* 8(17):8503–17. doi: 10.1039/d0ta02031a.
- Müller, Reto, and A. Steinfeld. 2007. 'Band-Approximated Radiative Heat Transfer Analysis of a Solar Chemical Reactor for the Thermal Dissociation of Zinc Oxide'. *Solar Energy* 81(10):1285–94. doi: 10.1016/j.solener.2006.12.006.
- Nakamura, T. 1977. 'Hydrogen Production from Water Utilizing Solar Heat at High Temperatures'. *Solar Energy* 19(5):467–75. doi: 10.1016/0038-092X(77)90102-5.
- Prieto, Cristina, Patrick Cooper, A. Inés Fernández, and Luisa F. Cabeza. 2016. 'Review of Technology: Thermochemical Energy Storage for Concentrated Solar Power Plants'. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60:909–29. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.364.
- Rahmatian, N., A. Bo, K. Randhir, J. F. Klausner, and J. Petrasch. 2022. 'Bench-Scale Demonstration of Thermochemical Energy Storage Using the Magnesium-Manganese-Oxide Redox System'. *Journal of Energy Storage* 45. doi: 10.1016/j.est.2021.103682.
- Romero, Manuel, and Aldo Steinfeld. 2012. 'Concentrating Solar Thermal Power and Thermochemical Fuels'. *Energy & Environmental Science* 5(11):9234. doi: 10.1039/c2ee21275g.
- Safari, Farid, and Ibrahim Dincer. 2020. 'A Review and Comparative Evaluation of Thermochemical Water Splitting Cycles for Hydrogen Production'. *Energy Conversion and Management* 205:112182. doi: 10.1016/j.enconman.2019.112182.
- Sfeir, Joseph, Philippe A. Buffat, Pedro Möckli, Nicolas Xanthopoulos, Ruben Vasquez, Hans Joerg Mathieu, Jan Van herle, and K. Ravindranathan Thampi. 2001. 'Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes'. *Journal of Catalysis* 202(2):229–44. doi: 10.1006/jcat.2001.3286.

- Shi, L. R., C. X. Wei, and Z. C. Xia. 2017. 'Magnetization Reversal and Dielectric Response in $\text{Y}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ '. *Journal of Alloys and Compounds* 698(3):626–32. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.280.
- Silva Jr., R. S., N. S. Ferreira, J. F. D. Fontes, M. E. H. Maia da Costa, and P. Barrozo. 2022. 'Toward the Stabilization of Perovskite Phase at Low Temperature and Decrease of the Magnetic Ordering by Sr^{2+} -Doping in LaCrO_3 '. *Chemical Physics Letters* 787(October 2021):139278. doi: 10.1016/j.cplett.2021.139278.
- Tang, Dan, Guang Lei Tan, Guo Wei Li, Jin Guang Liang, Shah Masood Ahmad, Ayesha Bahadur, Muhammad Humayun, Habib Ullah, Abbas Khan, and M. Bououdina. 2023. 'State-of-the-Art Hydrogen Generation Techniques and Storage Methods: A Critical Review'. *Journal of Energy Storage* 64(March):107196. doi: 10.1016/j.est.2023.107196.
- Tao, Qiuling, Pengcheng Xu, Minjie Li, and Wencong Lu. 2021. 'Machine Learning for Perovskite Materials Design and Discovery'. *Npj Computational Materials* 7(1):1–18. doi: 10.1038/s41524-021-00495-8.
- Tezuka, Keitaro, Yukio Hinatsu, Akio Nakamura, Toshiya Inami, Yutaka Shimojo, and Yukio Morii. 1998. 'Magnetic and Neutron Diffraction Study on Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ '. *Journal of Solid State Chemistry* 141(2):404–10. doi: 10.1006/jssc.1998.7961.
- Wang, Boyan, Zhiyuan Wang, Binlin Dou, Yan Ma, and Yijing Liang. 2022. 'The Investigation of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ Perovskite Doping Cobalt Oxide Thermochemical Energy Storage System'. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 136(April):104406. doi: 10.1016/j.jtice.2022.104406.
- Yadav, Deepak, and Rangan Banerjee. 2016. 'A Review of Solar Thermochemical Processes'. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54:497–532. doi: 10.1016/j.rser.2015.10.026.

Zhang, Kelvin H. L., Yingge Du, Alexandra Papadogianni, Oliver Bierwagen, Shawn Sallis, Louis F. J. Piper, Mark E. Bowden, Vaithiyalingam Shutthanandan, Peter V. Sushko, and Scott A. Chambers. 2015. 'Perovskite Sr-Doped LaCrO_3 as a New P-Type Transparent Conducting Oxide'. *Advanced Materials* 27(35):5191–95. doi: 10.1002/adma.201501959.

Zhang, Zekai, Laurie Andre, and Stéphane Abanades. 2016. 'Experimental Assessment of Oxygen Exchange Capacity and Thermochemical Redox Cycle Behavior of Ba and Sr Series Perovskites for Solar Energy Storage'. *Solar Energy* 134:494–502. doi: 10.1016/j.solener.2016.05.031.

Zimmer, P., A. Tschöpe, and R. Birringer. 2002. 'Temperature-Programmed Reaction Spectroscopy of Ceria- and Cu/Ceria-Supported Oxide Catalyst'. *Journal of Catalysis* 205(2):339–45. doi: 10.1006/jcat.2001.3461.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00121

Matrícula: 2223803587

Síntesis y caracterización de los óxidos tipo perovskita (La, Sr)(Mn, Fe, Cr, Co)O_{3-δ} como candidatos para producción del hidrógeno termosolar.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 7 del mes de febrero del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA
DRA. HEIDI ISABEL VILLAFAN VIDALES
DR. VICTOR ALEJANDRO SUAREZ TORIELLO



ANA KARINA ELIZALDE GALICIA
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: ANA KARINA ELIZALDE GALICIA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA

VOCAL

DRA. HEIDI ISABEL VILLAFAN VIDALES

SECRETARIO

DR. VICTOR ALEJANDRO SUAREZ TORIELLO