



Tesis Doctoral

*Diseño y caracterización de perovskitas para
la producción eficiente de combustibles
solares mediante ciclos termoquímicos redox*

Daniel Sastre Quemada

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química,
Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los
Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

Madrid 2020

D. Juan Manuel Coronado Carneiro, Científico Titular del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y **Dña. Patricia Pizarro de Oro**, Profesora Titular del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos, e Investigadora Sénior Asociada de la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía.

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación titulado: “**Diseño y caracterización de perovskitas para la producción eficiente de combustibles solares mediante ciclos termoquímicos redox**” constituye la memoria que presenta **D. Daniel Sastre Quemada** para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química y que ha sido realizado en los laboratorios de la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía, bajo su dirección.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Móstoles a 20 de enero de 2020

Fdo: Juan M. Coronado Carneiro

Fdo.: Patricia Pizarro de Oro

AGRADECIMIENTOS

Tras mucho esfuerzo y sacrificio, llego al fin de esta etapa. Casi cinco años han pasado desde que esta aventura comenzó y no puedo sentirme más satisfecho y agradecido por el trabajo realizado. Este periplo no habría sido posible sin la compañía, guía y apoyo de las personas a quienes quiero expresar mi eterna gratitud.

En primer lugar, quiero agradecer especialmente a mis directores de tesis, Dr. D. Juan M. Coronado y Dra. Patricia Pizarro, por darme la oportunidad de formar parte de un proyecto realmente interesante y prometedor en un lugar de trabajo donde me he sentido más que cómodo. Me habéis enseñado lo importante que es la investigación, sobre todo lo difícil y satisfactoria que puede llegar a ser, y me habéis orientado y apoyado excepcionalmente durante todo este tiempo de una manera profesional y ejemplar. No tengo palabras para agradecer suficiente la confianza que depositasteis en mí.

Mención especial a Alfonso, quien ha sido mi mentor desde el primer momento y un ejemplo a seguir. Quien me enseñó que “no todo viene en los *papers*” y lo esencial que es el tetraedro del saber. Eres un grande y una persona extraordinaria.

A mis compañeros y amigos de la Unidad de Termoquímicos de IMDEA: Antuan, Sergio, Santi (plup), Eva, Héctor y Javi, con quienes he convivido día tras días y han conseguido que me sienta como en una familia, en la que apoyarme, encontrar auxilio y reírme hasta no poder más. Por supuesto, a los demás miembros del grupo de amigos de otras unidades: Patri, Alba, Carmen, padre Santi, Albertos, Pablos, Mario, etc. Fuimos muchos y realmente formamos casi una generación en IMDEA. No quiero dejarme a mis técnicos de laboratorio preferidos: Laura, Fernando y Álvaro, quienes me han aguantado las muchas preguntas y los quebraderos de cabeza que les daba. A todos vosotros, gracias de verdad.

A mis amigos más cercanos Navas, Alicia, Emilio, Juan y Javi. Han representado uno de mis pilares más importantes al estar ahí cuando lo necesitaba. Sois los mejores.

A Cris, la persona que de verdad me ha seguido y acompañado cada día de estos años. Nadie mejor para animarme y darme el empujón que necesitaba en los momentos más duros. Sin ella, no lo habría conseguido.

Por último, a quien más quiero agradecer y a quienes dedico esta tesis es a mis padres y mis hermanas. La familia lo es todo y no hay palabras en el mundo con las que

pueda expresar lo mucho, muchísimo que les quiero por todo el apoyo, preocupación y cariño que me han brindado durante toda mi vida. Sin ellos no sería quien soy y no habría llegado hasta aquí.

GRACIAS A TODOS!!

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
Caracterización de las perovskitas	4
Capacidad redox de las perovskitas	4
Ciclos termoquímicos redox con oxidación parcial de metano	6
<i>Modificaciones en la perovskita $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3$</i>	8
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Panorama energético mundial	13
1.2. Aprovechamiento de la energía solar	15
1.3. Tecnologías de producción de combustibles solares.....	19
1.3.1. Procesos fotoquímicos y electroquímicos.....	20
1.3.2. Procesos termoquímicos	21
1.4. Ciclos Termoquímicos	23
1.4.1. Ciclos termoquímicos multietapa.....	24
1.4.2. Ciclos termoquímicos de dos etapas	27
1.4.3. Ciclos termoquímicos con perovskitas	36
1.4.4. Ciclos termoquímicos redox híbridos	46
2. OBJETIVOS	51
3. MATERIALES, PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	55
3.1. Síntesis de materiales	56
3.1.1. Perovskitas	56
3.1.2. Materiales basados en la perovskita $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3$	57
3.2. Técnicas de caracterización.....	59
3.2.1. ICP-OES.....	59
3.2.2. Isotermas de adsorción.....	59

3.2.3.	Difracción de Rayos X.....	60
3.2.4.	Microscopía electrónica.....	61
3.2.5.	Espectroscopia Raman.....	62
3.2.6.	Termogravimetría (TGA).....	62
3.3.	Monitorización de los ciclos termoquímicos redox	64
4.	CARACTERIZACIÓN DE LAS PEROVSKITAS SINTETIZADAS	71
4.1.	Análisis elemental	71
4.2.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	73
4.3.	Difracción de rayos X.....	75
4.3.1.	Perovskitas LSM	75
4.3.2.	Perovskitas LSMA	78
4.3.3.	Perovskitas LSC.....	80
4.3.4.	Perovskitas LSF	82
4.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	83
5.	EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD REDOX DE LAS PEROVSKITAS	93
5.1.	Perovskitas La _{1-x} Sr _x MnO ₃	94
5.1.1.	Ensayos termogravimétricos	94
5.1.2.	Ciclos termoquímicos redox de disociación de CO ₂	100
5.2.	Perovskitas LSMA	105
5.2.1.	Ensayos termogravimétricos	106
5.2.2.	Ciclos termoquímicos redox	112
5.3.	Perovskitas LSC	116
5.3.1.	Ensayos termogravimétricos	117
5.3.2.	Ciclos termoquímicos redox	124
5.4.	Perovskitas LSF.....	132
5.4.1.	Ensayos termogravimétricos	132
5.4.2.	Ciclos termoquímicos redox	135

5.5. Conclusiones	138
6. CICLOS TERMOQUÍMICOS REDOX CON OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO.....	143
6.1. Perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ (LSMA).....	146
6.1.1. Reacción a Temperatura Programada (TPR)	146
6.1.2. Desarrollo de los sucesivos ciclos termoquímicos.....	153
6.1.3. Caracterización de las perovskitas usadas en los ciclos.....	157
6.2. Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF)	161
6.2.1. Reacción a Temperatura Programada (TPR)	161
6.2.2. Desarrollo de los sucesivos ciclos termoquímicos.....	164
6.2.3. Caracterización de las perovskitas usadas en los ciclos.....	170
6.3. Evaluación de la perovskita L9S1F en su estado reducido	174
6.4. Conclusiones	178
7. MODIFICACIONES EN LA PEROVSKITAS L9S1F	183
7.1. L9S1F soportada sobre YSZ	183
7.1.1. Soporte YSZ.....	184
7.1.2. Mezcla física de la perovskita y el soporte YSZ.....	190
7.1.3. Síntesis de la perovskita sobre el soporte YSZ.....	197
7.1.4. Comparación entre los sistemas con YSZ.....	202
7.2. Ni impregnado sobre L9S1F	204
7.2.1. Caracterización.....	205
7.2.2. Actividad en ciclos termoquímicos redox.....	209
7.3. Conclusiones	218
8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	221
8.1. CONCLUSIONES	221
8.2. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS ESTUDIOS.....	224
REFERENCIAS.....	225

ÍNDICE DE FIGURAS.....	251
ÍNDICE DE TABLAS	261
CONGRESOS Y PUBLICACIONES	263

RESUMEN

RESUMEN

La continua y creciente demanda energética mundial sigue dependiendo principalmente del consumo de los combustibles fósiles. Además, su explotación deriva en graves problemas medioambientales, como las elevadas emisiones de CO₂, así como en un panorama económico inestable e insostenible a largo plazo. Por estas razones, es necesaria una transición energética en la que se busquen alternativas basadas en el aprovechamiento de las energías renovables y el consumo de materias primas naturales y abundantes, o residuales.

Uno de los campos donde se aúnan estos factores y que está teniendo un gran impacto es el de la energía solar. Esta fuente es virtualmente inagotable y tiene un potencial de aprovechamiento extraordinario, ya que hasta $4,3 \cdot 10^{20}$ J h⁻¹ son irradiados continuamente a la Tierra, lo que equivale aproximadamente a la energía consumida globalmente en un año. No obstante, también presenta inconvenientes en referencia a su disponibilidad a lo largo del día y en los períodos estacionales del año, así como por su dependencia de la climatología. El almacenamiento energético térmico, químico o electroquímico (baterías) contrarresta este obstáculo y permite un modelo de generación continua y eficiente.

Por este motivo, la captación de la luz solar mediante las tecnologías fotovoltaicas y los sistemas de concentración representan las principales vías de investigación, orientadas esencialmente a la producción de electricidad. Aunque los paneles fotovoltaicos están mucho más desarrollados e implementados a escala comercial, la concentración solar permite alcanzar temperaturas muy elevadas y ofrece la posibilidad de aprovecharla para llevar a cabo reacciones químicas endotérmicas y obtener productos químicos con alta demanda comercial. Algunos de los ejemplos de estos sistemas son los discos parabólicos o las plantas termosolares.

Reacciones como el reformado o la gasificación para producir hidrógeno, que convencionalmente emplean los combustibles fósiles como materia prima y como fuente de calor, pueden llevarse a cabo con energía solar y recursos como H₂O o biomasa. La electrólisis del agua es otra de las rutas más comunes de obtención de H₂, pero el elevado coste energético la convierte en una alternativa que todavía no es económicamente competitiva con la producción convencional por reformado de metano. Por otra parte, la disociación térmica directa de H₂O es la ruta conceptualmente más simple. Sin embargo, requiere temperaturas superiores a 2.000

°C, así como una etapa de separación posterior. Estos factores son retos tecnológicos que actualmente no pueden ser superados y se precisan otras vías más adecuadas.

De entre los muchos procesos termoquímicos propuestos, que se pueden acoplar a los sistemas de concentración solar, los ciclos termoquímicos basados en la reducción y oxidación de óxidos metálicos son una ruta de producción de H_2 (y CO si se emplea CO_2) muy prometedora, como el mostrado en la Figura R1. A través de un material redox con elevada capacidad de intercambio de oxígeno y buena estabilidad térmica, estos ciclos pueden operar de forma continua a elevadas temperaturas y empleando recursos abundantes como el H_2O o revalorizando otros residuales como el CO_2 . En la primera etapa, el óxido metálico (MO_x) se reduce liberando parte del oxígeno de su estructura gracias al aporte calorífico de la luz solar y formando vacantes de oxígeno. En la segunda etapa de oxidación, se introduce H_2O o CO_2 que se disocian para producir H_2 y CO respectivamente y reoxidar el material reducido ($MO_{x-\delta}$) a su estado inicial. Entre los sistemas estudiados, el que actualmente ha mostrado los mejores resultados es el óxido de ceria, CeO_2 .

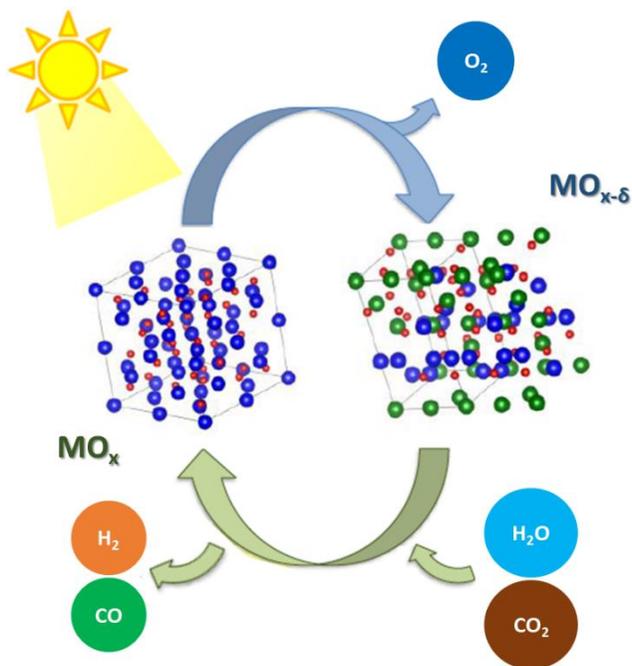


Figura R1. Ciclo termoquímico de reducción-oxidación con óxidos metálicos y disociación de H_2O y CO_2 . Formación de vacantes de oxígeno en color verde.

Por otra parte, estos ciclos pueden ser mejorados a través de la alimentación de un agente reductor en la etapa de liberación de oxígeno, como el CH_4 . De esta manera,

se disminuye considerablemente la temperatura requerida para dicha etapa (hasta 400 °C menos en algunos casos). Además, ese oxígeno liberado por el material reaccionaría con el metano para producir H₂ y CO adicionales a través de la reacción de oxidación parcial, aumentando así la productividad y eficiencia del sistema. No obstante, la sostenibilidad global del proceso dependerá del origen del metano que idealmente debería provenir del biogás para reducir la huella de carbono.

En esta tesis se planteó el objetivo de desarrollar ciclos termoquímicos redox eficientes para la producción de gas de síntesis (H₂ + CO) empleando perovskitas, cuya estructura química es ABO₃, como material intercambiador de oxígeno. Estos óxidos poseen unas propiedades redox muy adecuadas para esta aplicación siendo posible modular sus características a través de una gran cantidad de combinaciones de elementos metálicos en su composición. Se han propuesto diferentes familias de perovskita, para las que se ha estudiado el efecto de la adición de los metales Sr²⁺ en el catión A y Al³⁺, en el catión B, con el fin de mejorar los resultados conseguidos por el material de referencia, CeO₂, en los ciclos termoquímicos redox con disociación de CO₂:

- LSM → La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8, 1)
- LSMA → La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{1-y}Al_yO₃ (y = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8, 1)
- LSC → La_{1-x}Sr_xCoO₃ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8, 1)
- LSF → La_{1-x}Sr_xFeO₃ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9, 1).

Estas composiciones se seleccionaron debido a los primeros resultados ya publicados en otros trabajos en los que se mejoraban las producciones de H₂ respecto de la ceria y empleaban temperaturas de reducción por debajo de 1.400 °C en atmósfera inerte. No obstante, aún presentan un elevado margen de mejora, tanto en las condiciones de operación como en el entendimiento de los mecanismos de reacción.

En este trabajo, la preparación de las perovskitas se realizó mediante un método de Pechini modificado y la caracterización de las diferentes composiciones se llevó a cabo a través de análisis elemental ICP-OES, isoterms de adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia Raman. La capacidad redox se evaluó en primer lugar mediante ensayos termogravimétricos en ciclos redox con Argón y aire. Posteriormente, su actividad en los ciclos termoquímicos con disociación de CO₂ se examinó en un reactor de lecho fijo con un espectrómetro de masas acoplado.

Caracterización de las perovskitas

Los resultados de la caracterización inicial de las perovskitas indicaron que el método de síntesis escogido fue adecuado para la obtención de óxidos de alta pureza y cristalinidad, con una distribución homogénea de los metales en las estructuras. La única composición que no pudo ser sintetizada correctamente fue $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{AlO}_3$ y fue descartada. Estos materiales, que formaron estructuras hexagonales y ortorrómbicas principalmente, carecen de porosidad y presentan tamaños de partícula en el rango 10-100 μm . Se pudo observar cómo la introducción del catión Sr^{2+} , sustituyendo parcialmente a La^{3+} en la posición A de la perovskita, generó un desajuste de cargas que fue compensado por la formación de vacantes de oxígeno y el equilibrio de especies $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ en el catión B. De forma análoga, la sustitución de Al^{3+} por Mn^{3+} en las perovskitas LSMA provocó un aumento de la presencia de Mn^{4+} para mantener el equilibrio de cargas.

Capacidad redox de las perovskitas

Una vez sintetizadas las perovskitas, los primeros ciclos redox se realizaron por ensayos termogravimétricos con programas de temperatura de 1.300 °C durante la reducción en Ar y 1.000 °C en la oxidación con aire. Las perovskitas con hierro, LSF, no requirieron temperaturas tan elevadas, de manera que la reducción tuvo lugar a 1.000 °C y la oxidación a 600 °C.

A través de las pérdidas y ganancias de masa se demostró que todas las composiciones consiguieron reducirse, siendo las de Co las que mayores grados de reducción presentaron. Más concretamente, la composición SrCoO_3 liberó hasta 1.800 $\mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$, lo que supuso hasta 6 veces más producción de oxígeno que las perovskitas LSM y LSMA y el doble que las de tipo LSF.

La introducción de Sr^{2+} en sustitución de La^{3+} provocó un aumento de la capacidad de reducción de las perovskitas, gracias a la creación de vacantes de oxígeno, que mejoraron la movilidad de los oxígenos dentro de la red cristalina. Por otro lado, la sustitución de Mn^{3+} por Al^{3+} en las perovskitas LSMA también mejoró la reducibilidad hasta alcanzar un máximo de capacidad redox para la composición $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$. Además, pudo diferenciarse un comportamiento distinto entre los oxígenos más cercanos a la superficie de la muestra (denominados *oxígenos lábiles* y que fueron liberados con mayor facilidad) y los oxígenos procedentes de la difusión desde el interior de la muestra. En la etapa de oxidación, la recuperación del oxígeno por las perovskitas fue prácticamente instantánea para todos los casos,

consiguiendo elevados grados de reoxidación. Sin embargo, las muestras LSC con alto contenido en Sr^{2+} , no alcanzaron recuperaciones superiores al 50 % debido a que sufrieron efectos de segregación de fases. Posteriormente, las perovskitas que mejores resultados exhibieron de cada familia fueron tratadas en ensayos de larga duración con 10 ciclos, mostrando una constante capacidad redox a partir del segundo ciclo.

En términos de estabilidad, las manganitas fueron capaces de reoxidarse prácticamente en su totalidad, aunque mostraron una ligera segregación de fases del óxido simple La_2O_3 . Las perovskitas con aluminio presentaron gran estabilidad, a excepción de la composición con mayor contenido en Al^{3+} en la que la cantidad de Mn^{4+} , responsables de la movilidad de los oxígenos en la red, fue mucho menor, a pesar de que no se detectó ninguna variación estructural. Las perovskitas con Co, sin embargo, sí que sufrieron segregación de fases hacia estructuras de tipo espinela y óxidos simples. Este efecto fue más notable a medida que se aumentó el contenido en Sr^{2+} . Por último, la familia de óxidos LSF presentaron grados de reoxidación totales y sin cambios estructurales.

En los ensayos en el reactor de lecho fijo se introdujo CO_2 (5 % en He) en la etapa de oxidación con el fin de producir CO. A diferencia de los ensayos termogravimétricos, en este caso se analizó la composición gaseosa de la corriente de salida a través de un espectrómetro de masas. En estos ciclos se pudo apreciar durante la fase de calentamiento la liberación de humedad y CO_2 adsorbidos por las muestras tras su síntesis. El comportamiento de las perovskitas durante la etapa de reducción fue similar al de los ensayos en termobalanza cuando se aumentó el dopado de Sr^{2+} y Al^{3+} . Sin embargo, en la etapa de oxidación no se alcanzaron los resultados esperados al no conseguir producir CO, a excepción de cuatro composiciones de perovskita, aunque de manera muy limitada. De la familia LSM, únicamente la muestra $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_3$ fue capaz de producir CO, con $243 \mu\text{mol g}^{-1}$. Sin embargo, este valor fue 4 veces inferior al teórico respecto a los $531 \mu\text{mol O}_2 \text{g}^{-1}$ liberados en la etapa de reducción. Este resultado fue debido a una importante segregación de fases, tal como se comprobó en el análisis estructural posterior. En las perovskitas LSMA, las composiciones con $0,4 \leq x \leq 0,6$ produjeron CO, pero en cantidades mínimas por debajo de $13 \mu\text{mol g}^{-1}$, aunque sí que mantuvieron su estructura tras el ensayo. Las perovskitas LSC y LSF no fueron capaces de producir CO y, además, las cobaltitas, al igual que tras los ensayos termogravimétricos, sufrieron segregación de fases formando estructuras de espinela y óxidos simples.

A la vista de estos resultados, las perovskitas LSMA y LSF fueron las que mejores prestaciones mostraron en cuanto a capacidad redox y estabilidad termocíclica y, por ello, fueron seleccionadas para su estudio en los ciclos termoquímicos redox con oxidación parcial de metano y disociación de CO_2 .

Ciclos termoquímicos redox con oxidación parcial de metano

En este tipo de ciclos se alimentó CH_4 (5 % en Ar) como agente reductor, lo que permitió disminuir la temperatura de reacción requerida hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$, tanto para la etapa de reducción como para la de oxidación. Los ensayos consistieron en 5 ciclos consecutivos alternando la alimentación entre CH_4 y CO_2 , con etapas isotermas de 30 minutos.

La primera reducción, en presencia de metano, fue equivalente a un ensayo de Reducción a Temperatura Programada (TPR) y en la Figura R2 se muestra el caso de la perovskita LSM8A2 a modo de ejemplo.

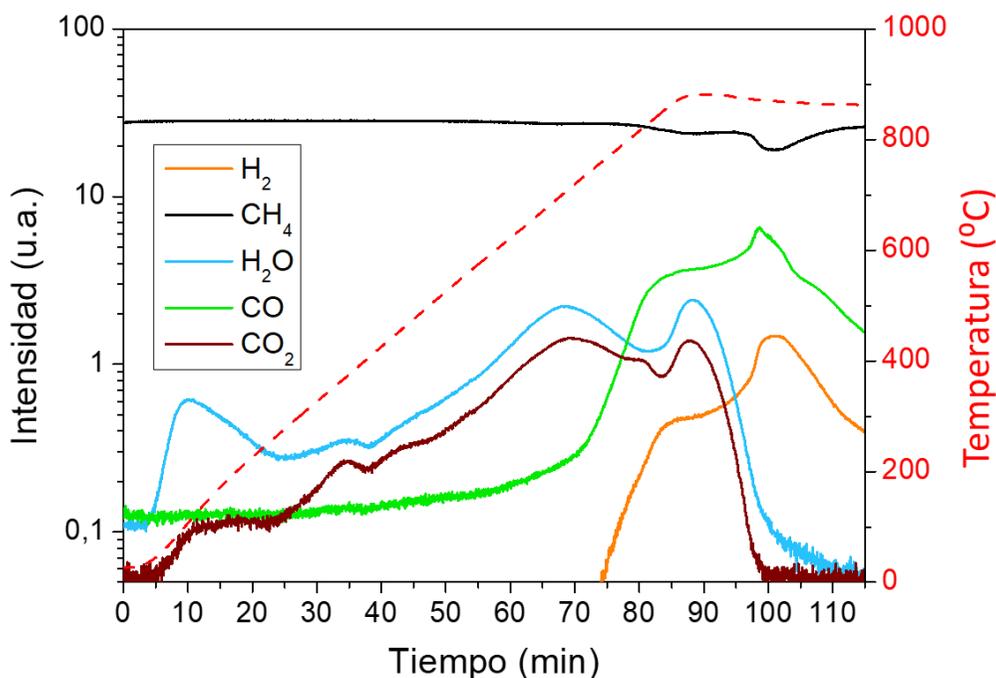


Figura R2. Primera etapa de reducción en los ciclos termoquímicos redox con oxidación de metano de la perovskita LSM8A2.

A partir de los $600\text{ }^\circ\text{C}$, comenzó la reducción propia de las perovskitas liberando los oxígenos lábiles. En ese momento, la concentración de oxígeno en la fase gaseosa

alcanzó su máximo valor y la reacción que predominó fue la oxidación total de metano, produciendo H_2O y CO_2 . Cuando la cantidad de estos oxígenos decayó, la reacción predominante cambió a la oxidación parcial de metano, en la que se produjo H_2 y CO en relación molar 2:1. No obstante, tras los 10-15 primeros minutos de la isoterma a $850\text{ }^\circ\text{C}$ dicha proporción molar aumentó de manera significativa alcanzando valores de hasta 4,5 en algunas muestras. Este comportamiento, que se detectó en todas las composiciones de las perovskitas LSMA y LSF, correspondió a la reacción de descomposición de metano para generar H_2 y C. Este carbono se deposita en la superficie de las muestras y es capaz de catalizar la propia reacción de descomposición, aunque también se desactiva con el tiempo. Por otro lado, en las etapas de oxidación con disociación de CO_2 , se consiguió producir cantidades de CO superiores a la que correspondería de la reoxidación de la perovskita. Esto se atribuyó a la reacción de Boudouard, en la que el CO_2 reacciona con el C depositado para producir CO .

En las perovskitas **LSMA** ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$) se estudió el efecto del dopaje con Al^{3+} sobre la producción de gas de síntesis en estos ciclos con oxidación de metano. A medida que se aumentó la cantidad de este metal, la producción de H_2 y CO disminuyó hasta la composición con $y = 0,4$. A partir de esta muestra, volvió a incrementarse con la proporción de Al^{3+} hasta alcanzar la máxima producción de $350\text{ }\mu\text{mol H}_2\text{ g}^{-1}$ y $95\text{ }\mu\text{mol CO g}^{-1}$ con la perovskita LSM2A8. La relación H_2/CO fue superior a 2, la correspondiente a la estequiometría de la reacción de oxidación parcial, lo que implica una notable contribución de la descomposición de metano. Se estudió el perfil de esta relación a lo largo de cada etapa de reducción y se comprobó que existe una diferenciación en el predominio de cada mecanismo de reacción. Mientras que la oxidación parcial tiene lugar en los primeros 7-8 minutos de la reducción de la perovskita, a partir de ese momento se incrementa la participación de la reacción de descomposición. Este efecto tuvo como consecuencia la misma tendencia en las etapas de oxidación, donde las perovskitas con mayor y menor contenido en Al^{3+} produjeron una cantidad superior de CO debido a la mayor cantidad de carbono depositado.

Por otra parte, en la consecución de los ciclos, tras un descenso en la capacidad de generación de H_2 y CO del primer al segundo ciclo redox (el calentamiento hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$ solo tuvo lugar en el primer ciclo), la actividad se mantuvo prácticamente constante. A pesar de estos resultados, todas estas perovskitas mostraron segregación de fases tras el tratamiento termocíclico formando estructuras de espinela y óxidos

simples. Únicamente la muestra LSM2A8 mantuvo su estructura, que además fue que mayor producción de gas de síntesis global mostró.

Las perovskitas **LSF** ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$) presentaron una productividad muy superior, alcanzando valores de hasta $12 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$ y 5 mmol CO g^{-1} en las etapas de reducción, y hasta $11,5 \text{ mmol CO g}^{-1}$ en las oxidaciones. Estos valores suponen 34 veces más de productividad a H_2 y 19 veces más a CO respecto a las perovskitas LSMA. Como ya se observó en los ensayos termogravimétricos, estos óxidos no requerían temperaturas de reducción tan elevadas como las manganitas y, de acuerdo a ello, presentaron una mayor capacidad redox operando en las mismas condiciones. De nuevo, en las etapas de reducción tuvieron lugar las reacciones de oxidación parcial y descomposición de metano de forma secuencial, tal y como se comprobó al evaluar la relación H_2/CO frente al tiempo.

Por otro lado, en las etapas de oxidación también contribuyeron las reacciones de reoxidación de la perovskita y la reacción de Boudouard. A diferencia de lo esperado, tras los primeros ensayos por termogravimetría, la sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} provocó una disminución en la productividad, donde sorprendentemente L9S1F fue la que mejores resultados obtuvo. En estos ciclos también se evaluaron las conversiones de CH_4 y CO_2 , alcanzando valores puntuales de hasta 90 % y 100 %, respectivamente. En la caracterización por DRX de las muestras tratadas no se detectó ningún tipo de segregación de fase para las perovskitas con $x < 0,9$, aunque sí un ligero incremento de los parámetros de celda. Por el contrario, las composiciones L1S9F y SF se transformaron en la fase ortorrómbica de Brownmillerita $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Por último, se evaluó el estado reducido de la perovskita L9S1F con el fin de entender el mecanismo de este proceso. Un ensayo de larga duración en el que únicamente se expuso la perovskita a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de metano, permitió conseguir la muestra reducida. La caracterización tras reacción demostró que la perovskita se descompuso totalmente en los óxidos simples de La_2O_3 y SrO y en Fe metálico. Tras este análisis, la muestra se volvió a reoxidar y, sorprendentemente, recuperó la estructura inicial de perovskita, que además presentó una productividad a gas de síntesis elevada.

Modificaciones en la perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$

Tras confirmar que la perovskita L9S1F presentó los mejores resultados de productividad y estabilidad en los ciclos termoquímicos redox con oxidación de

metano y disociación de CO₂, se propusieron dos posibles rutas para incrementar su actividad:

- Emplear el material YSZ (*Yttria-Stabilized Zirconia*) como soporte de la perovskita con el fin de mejorar la estabilización a largo plazo y aumentar la productividad, gracias a la movilidad de oxígenos adicional que proporciona el ZrO₂.
- Impregnación de la perovskita con Ni metálico en su superficie, actuando como catalizador y aumentar así la productividad.

El sistema perovskita/YSZ fue sintetizado con una relación 30/70 en peso, de dos maneras diferentes: a) por mezcla física (L9S1F/YSZ-MF) y b) sintetizando la perovskita sobre el soporte previamente preparado (L9S1F/YSZ).

Tras la caracterización inicial, en la que se corroboró la correcta síntesis obteniendo fases puras y cristalinas y con una distribución homogénea de los metales, se llevaron a cabo 5 ciclos redox consecutivos alternando CH₄ y CO₂ en el reactor de lecho fijo. En ambos casos la productividad a gas de síntesis se incrementó hasta dos veces respecto a la perovskita sin soportar, entre las que el sistema de mezcla física L9S1F/YSZ-MF alcanzó valores medios de 28 mmol H₂ g_{per}⁻¹ y 6,5 mmol CO g_{per}⁻¹ en las etapas de reducción y de 20 mmol CO g_{per}⁻¹ en las de oxidación. No obstante, la relación H₂/CO también aumentó del mismo modo, indicando que durante las etapas de reducción hubo una mayor contribución de la reacción de descomposición de metano. L9S1F/YSZ presentó una velocidad de reacción más rápida que la mezcla física, atribuida a la mayor interacción entre la perovskita y el soporte. En las etapas de oxidación, se observó el mismo comportamiento con un aumento significativo de la producción de CO, procedente tanto de la reoxidación de la perovskita como de la reacción de Boudouard. La productividad de ambas etapas se mantuvo constante a partir del segundo ciclo. Tras estos ensayos, la caracterización estructural de las muestras tratadas demostró una alta estabilidad de las muestras sin variaciones destacables, excepto una ligera segregación del óxido La₂O₃.

La adición de Ni sobre la perovskita L9S1F se realizó mediante impregnación húmeda y se prepararon tres muestras con contenido de 0,2, 0,4 y 0,8 % en mol. En los tres casos se consiguió incrementar la producción de gas de síntesis entre 50 y 70 % respecto a la perovskita sin impregnar. La muestra Ni/L9S1F-0,4 fue la más eficiente con producciones de 22 mmol H₂ g⁻¹ y 7 mmol CO g⁻¹ en la reducción y 19 mmol CO g⁻¹ en la oxidación. Por el contrario, la muestra con 0,8 % de Ni exhibió un comportamiento similar al de la perovskita sin dopar, debido posiblemente a que

en el desarrollo de los ciclos las partículas de Ni formaron partículas de gran tamaño por sinterización, disminuyendo la interacción Ni-perovskita y limitando su actividad. De nuevo, la relación H_2/CO en las reducciones fue superior al estequiométrico para la reacción de oxidación parcial de CH_4 , lo que implica una elevada contribución de la descomposición de metano. Este hecho fue verificado al evaluar el perfil de la relación H_2/CO frente al tiempo en los sucesivos ciclos. Por último, la caracterización estructural tras reacción confirmó la estabilidad de los tres sistemas tras el desarrollo de los ciclos redox.

Los resultados conseguidos con la perovskita L9S1F soportada con YSZ son realmente prometedores, ya que se consiguieron elevadas producciones de gas de síntesis y manteniendo la estructura tras el desarrollo de los ciclos. El margen de mejora aún es amplio y se requieren más estudios en la optimización de las condiciones de operación, como las temperaturas de reducción-oxidación o la cantidad de oxidante alimentado entre otros, y el desarrollo de reacciones con un mayor número de ciclos.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Panorama energético mundial

El aumento de la población mundial y el desarrollo de tecnologías avanzadas para un continuo crecimiento económico han provocado en los últimos años un incremento acelerado del consumo energético mundial, insostenible a largo plazo. Además, este hecho va ligado al deterioro del medioambiente como consecuencia de las masivas emisiones de gases de efecto invernadero, que alteran el clima y generan inestabilidad en los ecosistemas naturales y en la agricultura. Con el objetivo de hacer frente a estos retos, se están promoviendo numerosos proyectos políticos y acciones sociales a escala internacional para revertir esta situación, como por ejemplo, los programas del Fondo para el Medioambiente Mundial¹, el PNUMA², el protocolo Kioto y el acuerdo de París de las Naciones Unidas, entre muchas otras. Los objetivos principales de estos acuerdos están orientados esencialmente a la implementación de políticas tanto a nivel nacional como internacional, cuyos compromisos sean la reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero y de esta manera evitar que el aumento de la temperatura media global supere los 2 °C. A modo de ejemplo, el proyecto alemán de infraestructura *Energiewende*³ consiste en la cobertura de la demanda energética a través del uso principal de energías renovables. Esta estrategia supone una transición energética que se irá implantando progresivamente hasta 2050 y cuyos objetivos a largo plazo se podrán visualizar entre este período y más adelante.

A pesar de la creciente concienciación en este aspecto, aun actualmente la mayor parte de la energía consumida proviene de los combustibles fósiles, que representan el 68,3 % del total global⁴⁻⁶, como se muestra en la Figura 1.1. Uno de los puntos más destacables dentro del consumo energético es que en torno al 60 % se concentra en los sectores industrial y transporte⁴, y que la previsión de ese consumo a corto-medio plazo sigue la misma tendencia, a pesar de los avances conseguidos en la generación de electricidad renovable y la introducción de los biocombustibles⁵. Como consecuencia, las emisiones de gases contaminantes de efecto invernadero, siendo el CO₂ uno de los principales, siguen aumentando de forma insostenible con un incremento de 1,7 % en 2018⁶.

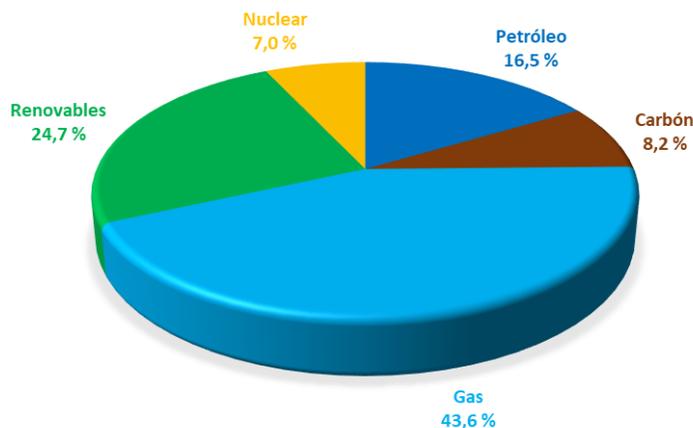


Figura 1.1. Suministro total global de energía primaria por combustible en 2018 (fuente: IEA World Energy Balances 2018⁶).

Con este panorama general, los esfuerzos en I+D deben orientarse a la búsqueda de un sistema energético global sostenible que alivie la carga medioambiental que se genera en la actualidad, al mismo tiempo que se mejora la calidad y la eficiencia de las tecnologías suministradoras de energía. Para ello, el aprovechamiento de las energías renovables y el uso de otras materias primas abundantes y efectivas, o la valorización de compuestos residuales como el CO₂, representan un papel esencial, ya que permitirían un suministro al alcance de todos y promoverían una economía energética circular⁷. Además, las energías renovables como la eólica o la solar presentan un atractivo adicional en un país como España, dada su situación geográfica y climatología. En 2017, ambas fuentes representaron el 23,6 % de la generación energética por renovables y el 11,4 % de la generación eléctrica total en España⁸ (Figura 1.2).

No obstante, estas fuentes de energía también presentan inconvenientes como la intermitencia, la distribución heterogénea de la radiación que llega a la Tierra (en el caso de la energía solar) o el desfase temporal entre la producción y la demanda a lo largo del día y en los períodos estacionales. En el campo de la energía solar, estos factores se pueden contrarrestar con el almacenamiento energético^{9,10}, bien en forma de almacenamiento térmico¹¹⁻¹³, químico¹⁴⁻¹⁷ o baterías¹⁸⁻²⁰, siendo este último en el que se registran mayores avances a través del desarrollo de novedosas tecnologías.

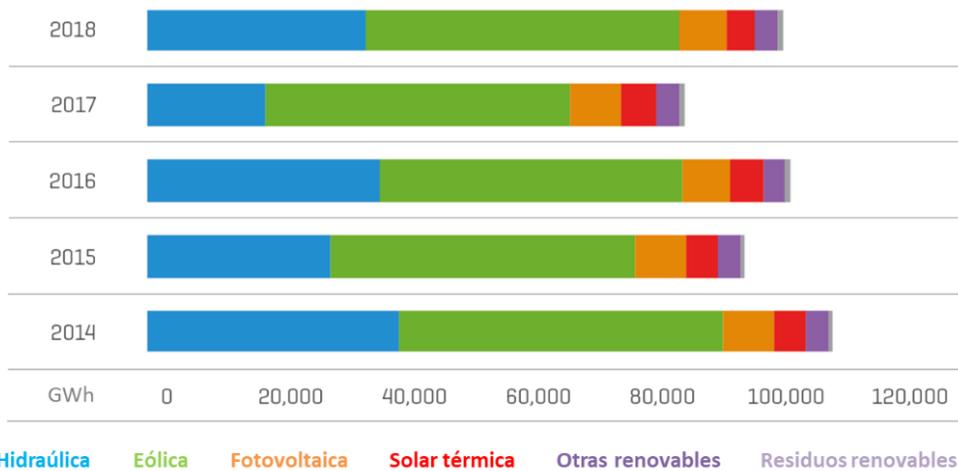


Figura 1.2. Evolución de la generación eléctrica por fuentes renovables en España desde 2014⁸.

1.2. Aprovechamiento de la energía solar

Para el propósito de generación continua de energía, la solar es una de las fuentes con mayor potencial debido a la posibilidad de aprovechar la radiación procedente del Sol (más de $4 \cdot 10^{20}$ J h⁻¹ llegan a la Tierra²¹) mediante rutas diversas. Por esta razón, se han desarrollado en las últimas décadas nuevas tecnologías de gran impacto científico/tecnológico, que abarcan desde su transformación directa a energía eléctrica hasta el aporte de energía térmica en procesos químicos para la obtención de productos de gran interés.

La captación, el uso y la distribución de la energía solar conllevan superar retos económicos y tecnológicos muy restrictivos. Desde la antigüedad, el principal aprovechamiento de la radiación solar ha sido como fuente de calor para uso doméstico. Tras años de crecimiento tecnológico, la captación de esta radiación y su transformación en electricidad se ha incrementado en base a dos vías: la tecnología fotovoltaica (PV) y la concentración solar (CSP). Actualmente, la energía solar representa un 2 % del total global de electricidad producida por energías renovables, del que la PV constituye el 1,9 % y la CSP el 0,1 %²². Por otro lado, este campo se mantiene a la cabeza de las inversiones en renovables, dirigidas principalmente a la mejora de la eficiencia y la estabilidad de los sistemas existentes, así como a la reducción de costes^{10,23,24}. Un importante y prometedor dato reside en el aumento de la capacidad instalada en las plantas de concentración solar de todo el mundo, especialmente en España y EEUU, que se ha incrementado en 0,5 GWh desde 2016

al 2017, tal como puede apreciarse en la Figura 1.3. A día de hoy, estas tecnologías comienzan a ser competitivas respecto al uso de los combustibles fósiles en términos de producción de electricidad, aunque aún existen limitaciones de diseño de los procesos, dispositivos y materiales empleados.

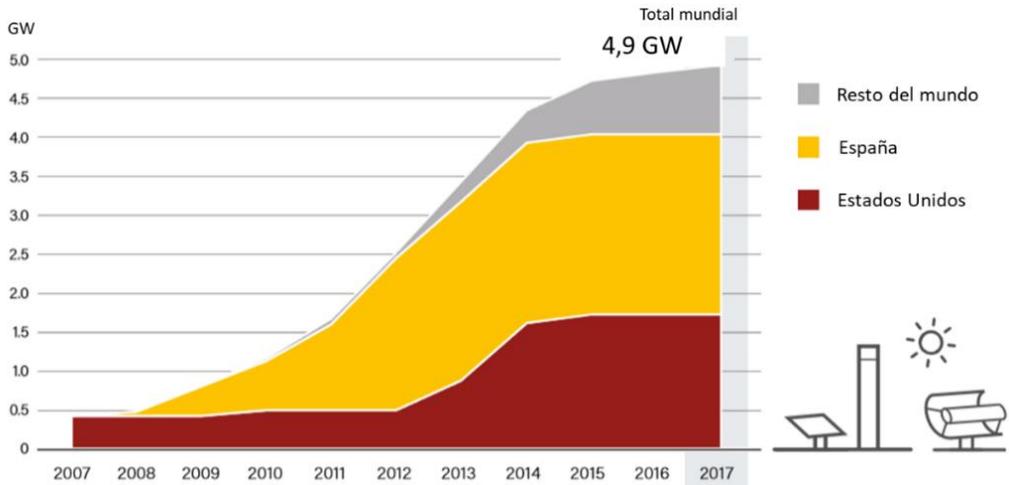


Figura 1.3. Capacidad global instalada de concentración de energía solar térmica²².

De estas dos modalidades, la concentración solar presenta una ventaja muy significativa respecto a los sistemas fotovoltaicos puesto que es capaz de abarcar todo el rango de radiación de la luz solar, desde ultravioleta hasta infrarrojo. Además, la mayoría de los materiales empleados pueden ser reciclados y reutilizados fácilmente²⁵.

Los sistemas CSP operan bajo el esquema general representado en la Figura 1.4. Poseen dos partes fundamentales: un colector, que refleja la radiación solar, y un receptor que la absorbe para su posterior transformación, ya sea en electricidad o para su almacenamiento. Dado que las pérdidas de radiación en la etapa de concentración y las pérdidas de calor por conducción y convección en la etapa de transformación son inevitables, hay novedosos estudios focalizados en minimizar estos efectos mediante la optimización de la configuración del sistema óptico y de los reactores o motores térmicos.

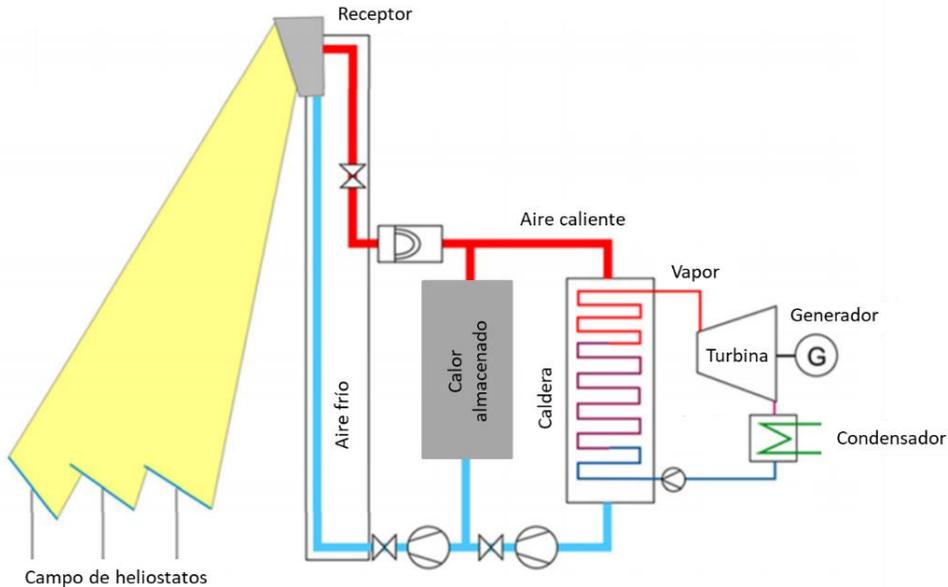


Figura 1.4. Diagrama esquemático de una planta térmica solar²⁶.

Existen diversas configuraciones de colectores y en la Figura 1.5 se muestran las más comunes²⁷⁻²⁹. Cada configuración posee unas características determinadas que permiten alcanzar rangos de temperaturas distintos. Los cilindros parabólicos y los colectores Fresnel son concentradores en 2D que reflejan la radiación hacia un receptor cilíndrico que recorre todos los espejos en línea y por el que circula un fluido que absorbe la radiación para calentarse. Pueden alcanzarse valores de concentración de 30-100 kW m² y temperaturas de hasta 500 °C^{30,31}. Los colectores de disco parabólico, poseen superficies mucho mayores que los espejos de los otros dos sistemas y concentran la radiación solar entre 1.000 y 10.000 veces en el punto central de la parábola donde está colocado el receptor. En esta configuración se pueden alcanzar más de 2.000 °C³². Por último, la planta termosolar de torre o receptor central, consiste en un campo de heliostatos que reflejan la luz solar hasta el receptor colocado en lo alto de una torre, en la que se puede conseguir factores de concentración de 500-5.000 y alcanzar temperaturas de más de 1.500 °C³³. En España existe un número considerable de instalaciones termosolares situadas esencialmente en el sur de la península, como por ejemplo las plataformas solares de Almería en Tabernas (centro de investigación perteneciente al CIEMAT) y las plantas comerciales, *Gemasolar* en Sevilla, *Andasol* en Granada o *Solargate* en Ciudad Real.

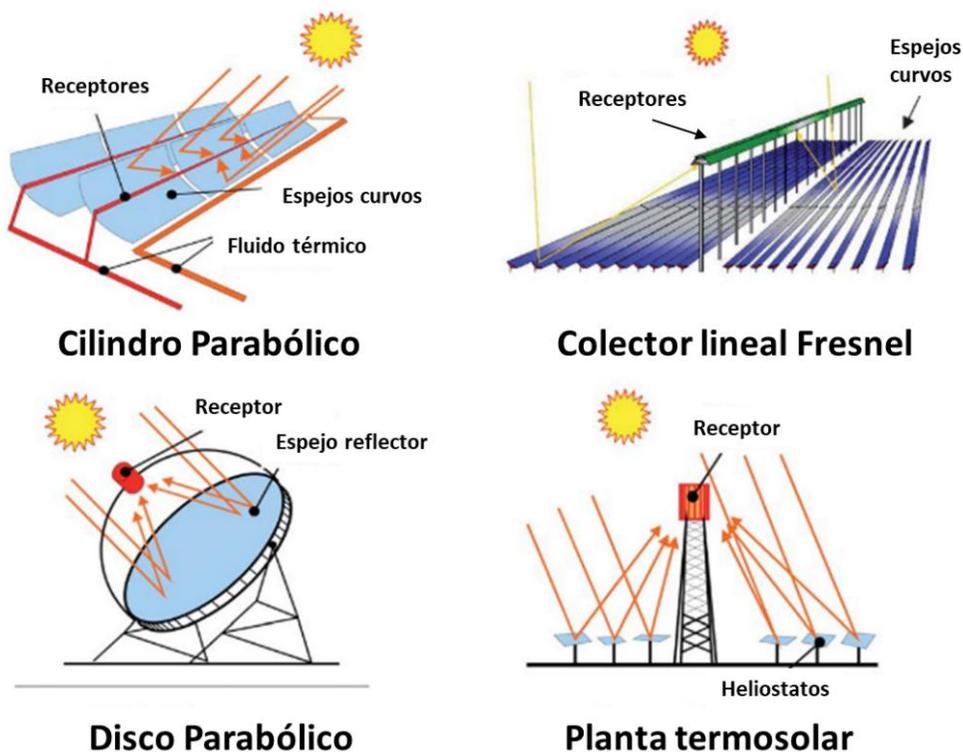


Figura 1.5. Diagramas esquemáticos de los distintos sistemas de concentración solar¹⁰.

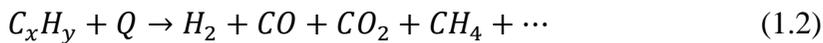
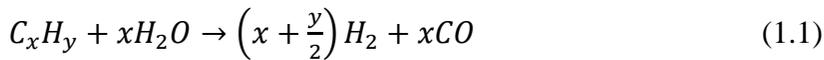
Gracias a estos sistemas de concentración solar la energía producida o almacenada es aprovechable no sólo para la producción directa de electricidad, sino también para el desarrollo de reacciones químicas con alta demanda de energía calorífica. Por ello, el almacenamiento químico de energía resulta muy atractivo, aunque no tiene presencia a escala comercial por el momento. La producción de compuestos químicos con elevado contenido energético³⁴, como hidrocarburos (metano, metanol...) o hidrógeno, podría permitir el posterior aprovechamiento de esa energía almacenada en los períodos nocturnos mediante el proceso inverso o en su uso como combustibles para el sector transporte¹⁴.

Otro producto de gran contenido energético, cuyo proceso de obtención puede ser acoplado a centrales solares de concentración, es el gas de síntesis, constituido mayoritariamente por H_2 y CO . Esta mezcla es fundamental en los procesos de obtención de otros compuestos en la industria química^{35,36} o de combustibles sintéticos³⁷. En este último caso, el gas de síntesis puede ser transformado en

gasolinas y diésel, de composición similar a las utilizadas en la actualidad, a través del proceso Fischer-Tropsch^{38,39}.

1.3. Tecnologías de producción de combustibles solares

Desde hace décadas, la producción de hidrógeno es bien conocida y las tecnologías empleadas están perfectamente establecidas, aunque presentan diferente grado de madurez e implantación comercial⁴⁰. Por una parte, la producción industrial de esta molécula, junto con otros de importancia como el CO, se basa principalmente en el empleo de materias primas fósiles, fundamentalmente metano⁴¹⁻⁴³, que son transformados mediante procesos de reformado con vapor (1.1) y gasificación (1.2). No obstante, estas tecnologías presentan el inconveniente de producir elevadas cantidades de CO₂, y otros subproductos, que requieren etapas de purificación adicionales.



Por otra parte, la electrólisis del agua empleando electricidad⁴⁴ es otra de las vías de producción de hidrógeno bien conocida e implementada a nivel comercial. Sin embargo, también presenta inconvenientes importantes como el gasto elevado de energía requerida para la disociación del agua, siendo aún mayoritariamente suministrada a partir de combustibles fósiles, con su consecuente impacto ambiental.

El empleo de energía solar permite solventar estas limitaciones mencionadas. Las múltiples tecnologías que se están desarrollando tanto a escala de laboratorio, como en planta piloto, e incluso en plantas solares de alta potencia instalada, están basadas en tres tipos de procesos: fotoquímicos, electroquímicos y termoquímicos¹⁴. En la Figura 1.6 pueden contemplarse las diferentes alternativas propuestas en función de cómo se transformen la energía solar y las materias primas de partida en estos compuestos de interés.

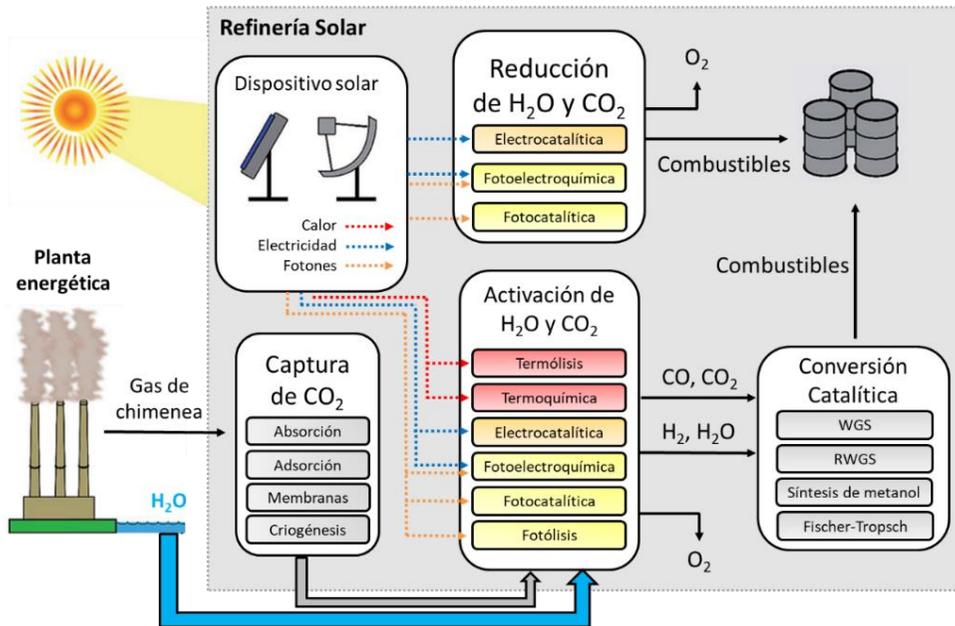


Figura 1.6. Tecnologías solares en la producción de combustibles sintéticos⁴⁵⁻⁴⁷.

1.3.1. Procesos fotoquímicos y electroquímicos

Este tipo de procesos presenta un paralelismo con la fotosíntesis natural. La energía procedente de los fotones de la luz permite llevar a cabo reacciones químicas que producen hidrógeno, como la disociación de H_2O , o la producción de otros combustibles sintéticos. Aunque el planteamiento de estos procesos es sencillo, implican que la radiación solar incida directamente sobre el material o reactor, por lo que la eficiencia es baja y los costes económicos muy elevados⁴⁸⁻⁵⁰. Con la utilización de fotocatalizadores como el TiO_2 en las reacciones químicas involucradas, se han conseguido avances, aunque la eficiencia en la transformación de energía solar-combustible está aún lejos de ser competitiva, con valores por debajo del 3 % (eficacia cuántica de 2,5 % en el intervalo 420-440 nm)⁵¹. Las limitaciones principales residen en no poder aprovechar la totalidad del espectro solar por los materiales que lo absorben y la difusión electrónica dentro de la estructura conductora. Hasta la fecha, la mayoría de los materiales que ofrecen buenos resultados se basan en óxidos metálicos semiconductores^{52,53}.

Otras alternativas investigadas consisten en el empleo de agentes naturales, como microalgas u otros organismos biológicos, que producen los compuestos deseados a partir de los nutrientes necesarios bajo iluminación solar, aunque las eficiencias de conversión energía-producto también son relativamente bajas (<5 %)⁵⁴.

Por otro lado, como se comentó previamente, los procesos electroquímicos están basados en la electrólisis del agua mediante el uso de electricidad como fuente energética y el empleo de semiconductores y electrolitos como agentes intercambiadores iónicos. La integración de la captación solar sobre estos sistema permite diferenciar dos configuraciones para llevar a cabo esta reacción, tal y como se muestra en la Figura 1.7.

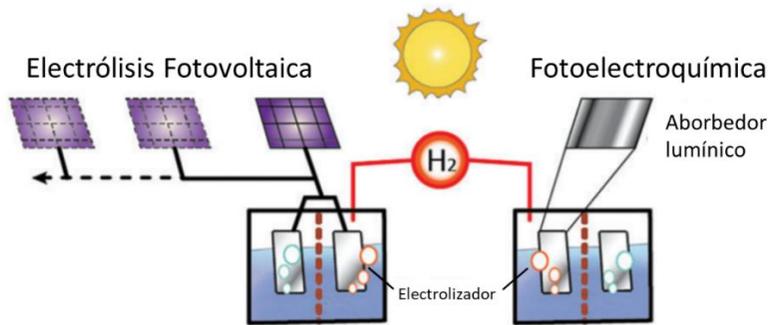


Figura 1.7. Producción de hidrógeno mediante electrólisis fotovoltaica y fotoelectroquímica⁵⁵.

En el primer caso, electrólisis fotovoltaica, los paneles fotovoltaicos recogen la luz solar transformando su energía en electricidad y suministrándola al dispositivo electroquímico, en el que se lleva a cabo la electrólisis del agua. En el segundo caso, proceso fotoelectroquímico, tanto la absorción lumínica como la disociación del agua tienen lugar en el mismo dispositivo, dependiendo de esta manera del electrolizador empleado y simplificando el proceso global. Numerosos estudios han reportado altas producciones de hidrógeno empleando la electrólisis con los sistemas PV, con conversiones electricidad-hidrógeno en el rango 50-80 %⁵⁶. Sin embargo, la eficiencia “energía solar – combustible” aún está ligeramente por debajo del 15 %^{50,57}, lo que constituye un factor limitante para su implementación comercial.

1.3.2. Procesos termoquímicos

Los procesos termoquímicos están basados en el aprovechamiento de la energía solar para alcanzar altas temperaturas y poder llevar a cabo reacciones químicas endotérmicas con alta demanda calorífica, siendo los sistemas CSP ideales para este objetivo. En la Figura 1.8 se representa un esquema general de este concepto.

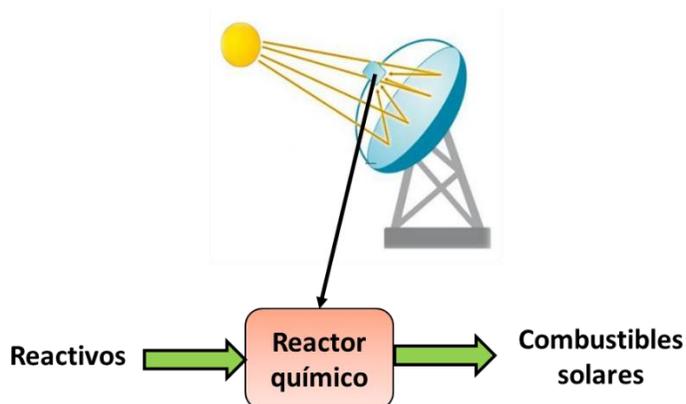


Figura 1.8. Esquema de un proceso termoquímico con concentrador solar parabólico para la producción de combustibles solares.

El desarrollo de estas tecnologías estuvo inicialmente orientado a la obtención de hidrógeno a partir de la disociación de agua. La termólisis de esta molécula es una de las reacciones químicas conceptualmente más simples.

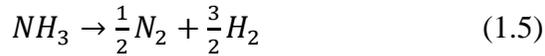


Sin embargo, esta reacción precisa temperaturas superiores a 2.000 °C, lo que supone un coste muy elevado de energía para llevarse a cabo con conversiones significativas⁵⁸⁻⁶¹. A pesar de que con el sistema de concentración de disco parabólico es posible alcanzar dichas temperaturas, los productos gaseosos deben ser enfriados y separados rápidamente para evitar su recombinación y, como consecuencia, existe riesgo de explosión^{62,63}. Estas etapas tan exigentes no permiten llevar a cabo este proceso de una forma viable.

Una vía de producción de hidrógeno que también puede aprovechar la energía solar como fuente de calor es la descomposición de H_2S (1.4)⁶⁴⁻⁶⁸, con un importante papel en la industria debido a la gran cantidad de dicha molécula que se genera en múltiples procesos de purificación de combustibles fósiles y gas natural. Para llevar a cabo esta reacción las condiciones de operación requieren 1.500 °C y presiones inferiores a 0,5 bar, necesitando también una etapa posterior de enfriamiento y separación para evitar la recombinación.



Otra ruta de especial importancia es la disociación de amoníaco (1.5). En este caso, la reacción también es endotérmica (70 kJ mol⁻¹) y requiere temperaturas de 500 °C y presiones de operación superiores a 50 bar^{69,70}.



A pesar de que estas vías de producción de hidrógeno están bien estudiadas e implementadas a escala industrial, existen aún aspectos técnicos, como la etapa posterior de enfriamiento, la agresividad de las condiciones de operación y la regeneración del NH_3 , que requieren mejoras.

En este contexto, surgen como alternativa los ciclos termoquímicos para la disociación de H_2O (más extensamente explicados en el apartado 1.4). En estos ciclos un material participa como intercambiador de oxígenos en dos o más etapas, de manera que pueda reducirse y reoxidarse durante el proceso y permitiendo la generación de O_2 y H_2 por separado. Así se evita la necesidad de una etapa posterior de separación, aunque las temperaturas requeridas siguen siendo elevadas (hasta $1.700\text{ }^\circ\text{C}$). Los primeros ciclos investigados precisaban más de dos etapas para obtener eficiencias aceptables y presentaban grandes pérdidas energéticas por transferencia de calor y separación de productos^{71,72}. También existía la posibilidad de formar compuestos secundarios de forma irreversible que reducían el rendimiento global de proceso. No obstante, gracias a los avances en los sistemas de concentración solar con disco parabólico y torres solares, se han podido desarrollar sistemas de dos etapas en los que aumenta la eficiencia de la transformación energía solar-combustible.

1.4. Ciclos Termoquímicos

Una de las alternativas que más interés ha suscitado en los últimos años para la producción de combustibles solares (hidrógeno, gas de síntesis, metanol...) son los ciclos termoquímicos. Consisten en reacciones endotérmicas y exotérmicas, en dos o más etapas, formando un ciclo cuyo resultado global es la disociación de moléculas como H_2O , CO_2 y CH_4 ^{9,64,73}. En estos procesos la energía solar se emplea como fuente calorífica en las etapas de reacción endotérmicas, consiguiendo un proceso eficiente y sostenible. La ventaja de estos ciclos es que permiten la obtención del oxígeno y el hidrógeno en etapas diferentes, evitando riesgos por atmósfera explosiva y consiguiendo altas purzas del producto deseado. A pesar de que las conversiones no son completas y se requiere una etapa adicional, la separación del H_2 del agua es relativamente sencilla. Además, la mayor parte de los sistemas cíclicos estudiados y publicados operan en el rango de temperaturas de $1.000\text{-}1.700\text{ }^\circ\text{C}$, condiciones mucho más moderadas que los procesos termolíticos equivalentes.

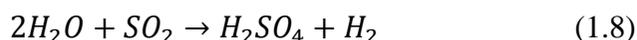
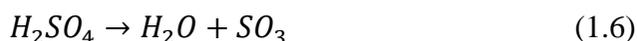
Hasta la fecha, se han propuesto más de 260 sistemas para estos ciclos⁷⁴, aunque no todos son viables por razones principalmente termodinámicas, económicas, o por su reducido rendimiento energético. Los factores más importantes que se tienen en cuenta a la hora de evaluar la viabilidad técnica y económica son los siguientes: a) temperaturas de operación; b) número de etapas; c) cinéticas de las reacciones químicas involucradas; d) ciclabilidad o estabilidad a largo plazo; e) disponibilidad y coste de los materiales empleados, y f) simplicidad del proceso global^{46,75-77}.

Desde el punto de vista económico, son interesantes los óxidos metálicos que poseen elementos abundantes en la Tierra. No obstante, muchos de los estudios basados en dichos materiales, acoplados a sistemas de concentración solar, han reportado eficiencias teóricas energía-combustible inferiores a 20 %. En este sentido, y teniendo en cuenta el bajo nivel de madurez de esta tecnología, es razonable pensar que existe un importante margen de mejora que puede llegar a hacer que los ciclos termoquímicos sean alternativas competitivas frente a los procesos convencionales de reformado y gasificación.

1.4.1. Ciclos termoquímicos multietapa

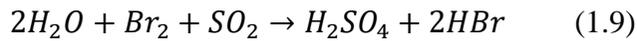
Si bien se han estudiado gran cantidad de procesos en múltiples etapas^{47,73,78}, por razones económicas y de diseño, los consistentes en dos etapas son más interesantes. No obstante, estos ciclos multietapa merecen ser mencionados ya que han supuesto un importante avance en el desarrollo e identificación de materiales aptos y en la determinación de factores críticos que definen los ciclos redox⁷⁹.

En los primeros sistemas propuestos, las temperaturas de reacción alcanzaban 800 °C, siendo concebidos para emplear la energía nuclear como fuente de calor. La energía solar se convirtió en el sustituto como fuente de energía, ya que los dispositivos de concentración solar podían alcanzar los mismos niveles de temperatura. De entre la gran cantidad de sistemas existentes, aquellos basados en haluros y sulfuros han destacado por su productividad y ciclabilidad. Entre ellos, debe mencionarse el sistema que combina una etapa de descomposición de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , con una de electrólisis para producir hidrógeno, descrito en las reacciones endotérmicas siguientes⁷²:



La descomposición del ácido sulfúrico se lleva a cabo en dos etapas para obtener un producto gaseoso compuesto de SO_2 , O_2 y H_2O . La primera etapa (1.6) tiene lugar a temperaturas cercanas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que la segunda (1.7) se lleva a cabo a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de un catalizador (generalmente basado en Cr y Fe) o por encima de los $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ sin catalizador. En la última etapa de oxidación (1.8) se inyecta una mayor cantidad de agua a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para producir de nuevo H_2SO_4 y el producto deseado H_2 ⁷¹.

Una variante de este proceso con ácido sulfúrico consiste en una modificación de la reacción (1.8) en la que, además de agua, también se puede introducir I_2 (1.9) o Br_2 (1.10) gaseosos para producir haluros de hidrógeno^{72,80}. Estos hidruros son posteriormente descompuestos produciendo los gases iniciales e H_2 , de acuerdo a las reacciones 1.11 y 1.12.



Mientras que la descomposición del bromuro de hidrógeno se lleva a cabo de forma electrolítica y consigue conversiones globales de aproximadamente 35 %, la disociación del hidruro de yodo correspondería a un ciclo termoquímico puro (no participa ninguna reacción electroquímica) y tendría conversiones inferiores a 35 %. Los inconvenientes de estos ciclos, no obstante, residen en la separación del ácido sulfúrico de los haluros de hidrógeno generados y en la corrosión que generan las condiciones ácidas de los haluros^{81,82}.

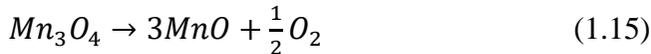
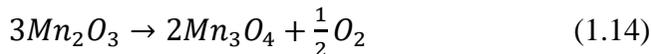
Otros ciclos también destacables son los basados en $FeCl_2$ o Cu ⁸³⁻⁸⁵. El cloruro de hierro en presencia de agua y a temperaturas de $650-700\text{ }^\circ\text{C}$ genera óxido ferroso, ácido clorhídrico e H_2 (1.13). A pesar de que en esta reacción se obtienen altas conversiones, las etapas posteriores de regeneración del $FeCl_2$ demandan mucha energía y tienen un grado de regeneración inferior al 20 %, de manera que el balance energético global no compensa. Asimismo, el medio ácido que se genera corroe las paredes del reactor derivando en elevados costes de mantenimiento.



Estos ciclos multietapa poseen destacables eficiencias globales, pero presentan inconvenientes críticos que hacen impracticable su escalado para producciones

industriales. Estas limitaciones provocaron el desarrollo de nuevas líneas de investigación empleando otros sistemas menos eficientes, pero más estables y seguros^{86,87}. Más concretamente, los óxidos metálicos presentan unas características muy adecuadas para los ciclos termoquímicos, a pesar de requerir temperaturas de operación mayores de 1.000 °C.

Los ciclos multietapa con óxidos metálicos están centrados principalmente en la producción de hidrógeno, puesto que los reactivos empleados en las etapas de oxidación, por lo general, son hidróxidos^{88,89}. Se pueden diferenciar tres etapas: a) reducción del óxido inicial, MO_x , b) producción de hidrógeno a partir de hidróxido de sodio y transformación del material en un óxido mixto intermedio $MM'O_x$, c) regeneración del óxido metálico y el hidróxido. Uno de los ejemplos más significativos es el sistema Mn_2O_3/MnO ⁹⁰⁻⁹². La etapa de reducción del Mn_2O_3 presenta dos partes: una primera reducción a Mn_3O_4 a 800 °C (1.14) y una segunda reducción a MnO a 1.500 °C (1.15). La reoxidación se lleva a cabo a través de un agente básico, como el $NaOH$, y tiene lugar a temperaturas de 600 °C, produciendo H_2 ^{92,93} (1.16).



Finalmente, en la última etapa el intermediario $NaMnO_2$ es hidrolizado y se recuperan los reactivos iniciales (1.17), cerrando así el ciclo termoquímico.



A pesar de que este sistema puede operar a temperaturas que los dispositivos de concentración solar pueden alcanzar, la diferencia de temperaturas a las que transcurre cada etapa (hasta 900 °C) hace que se deban tener en cuenta factores limitantes como las velocidades de enfriamiento, la necesidad de sistemas de aprovechamiento de calor disipado o el diseño de distintos componentes que no sufran estrés o dilataciones térmicas. Esto provoca que la eficiencia energética del proceso no sea óptima⁹⁴.

Otros ciclos similares operan con diferentes agentes oxidantes como carbonatos^{95,96}. En estos sistemas, las conversiones son realmente altas (superiores a 90 %), pero el número de etapas aumenta debido a la compleja recuperación de los reactivos

iniciales y, además, las cinéticas de reacción de las algunas reacciones son notablemente lentas.

1.4.2. Ciclos termoquímicos de dos etapas

Las ventajas de los ciclos termoquímicos de dos etapas respecto a los previamente descritos residen en su mayor simplicidad y menor coste de diseño del proceso global así como en las mayores eficiencias energéticas teóricas¹⁵, a pesar de que estos sistemas requieren temperaturas de operación más elevadas. Cabe destacar que, aunque la mayor parte de las investigaciones han estado focalizadas en la disociación de H₂O, el CO₂ tiene un comportamiento similar en estos procesos y, por tanto, los mismos sistemas pueden ser empleados para ambos casos.

En la Figura 1.9 se representa un esquema general del fundamento bajo el que opera un ciclo termoquímico de dos etapas con un óxido metálico.

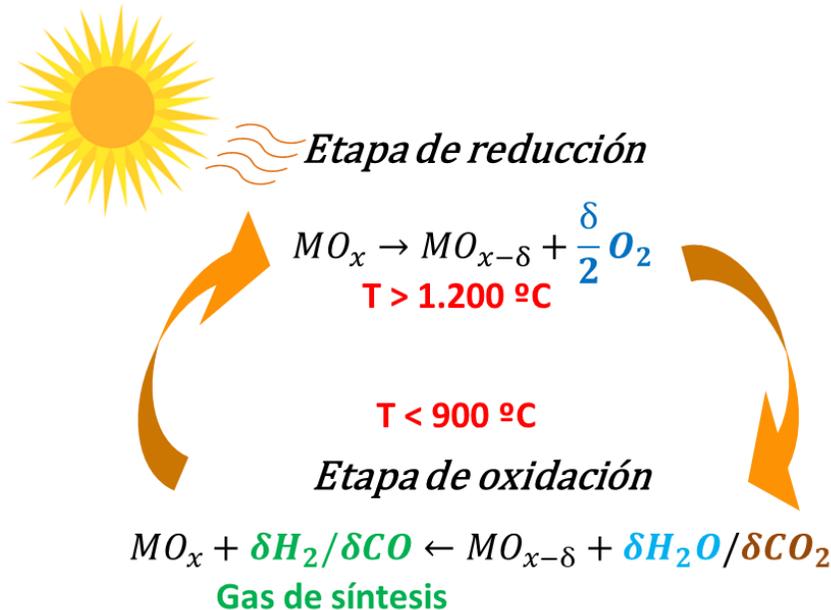
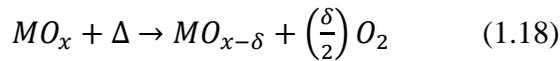


Figura 1.9. Esquema de un ciclo redox termoquímico de dos etapas con un óxido metálico como portador de oxígeno⁹⁷.

La reacción (1.18) representa la etapa de reducción, de carácter endotérmico, en la que el óxido metálico es reducido a altas temperaturas mediante la pérdida total o parcial de los oxígenos de su estructura. A continuación, en la segunda etapa de oxidación, el agente oxidante (H_2O o CO_2) actúa como portador de oxígeno y, gracias a su disociación, reoxida al material reducido. Así se producen paralela o conjuntamente H_2 (1.19) y CO (1.20), pudiéndose obtener hidrógeno de alta pureza o gas de síntesis de una composición determinada^{88,98}. Se trata, por tanto, de ciclos redox en los que la productividad depende principalmente de la naturaleza del material que se utilice, como se describirá en la sección 1.4.4. Los factores clave, intrínsecos del material empleado, para la viabilidad de estos ciclos residen en la termodinámica, las cinéticas de reacción y la estabilidad mecánica y química. Por otro lado, las variables más relacionadas con la operación y ejecución (las temperaturas, las presiones de operación y la composición gaseosa durante todo el proceso) son otros puntos esenciales para el control adecuado de su rendimiento y el diseño de los componentes del sistema⁹⁹.

1.4.2.1. Reactores solares para procesos termoquímicos de dos etapas

A raíz de que estos procesos operan gracias al calor procedente de la radiación solar, para el diseño de los reactores específicos es necesario acudir al estudio de factores como el modo de operación, la configuración de la cámara de reacción, el tamaño de reactor, los gradientes de temperatura entre etapas, los materiales de construcción o las especies químicas presentes, entre muchos otros.

Las configuraciones propuestas en diferentes estudios para los ciclos termoquímicos se basan principalmente en reactores de intercambio térmico y reactores volumétricos, mostrados en la Figura 1.10. En el primer caso, uno de los reactores recibe la radiación directa del Sol de manera que el fluido en su interior se calienta para, posteriormente, ser enviado al siguiente reactor donde se lleva a cabo la reacción química. Los principales fluidos empleados como intercambiadores térmicos son aire^{100,101} y sales fundidas^{102,103}. En los volumétricos, la radiación solar es absorbida por un material, en forma de disco o de monolito colocado dentro de un tubo cerámico, que también promueve la reacción química de los gases reactivos^{104,105}. Un gran número de proyectos centrados en el reformado de metano han empleado esta configuración aprovechando las características de materiales cerámicos. Entre ellos se encuentran los proyectos CAESAR^{47,106}, SOLASYS^{107,108} o SOLREF^{109,110}.

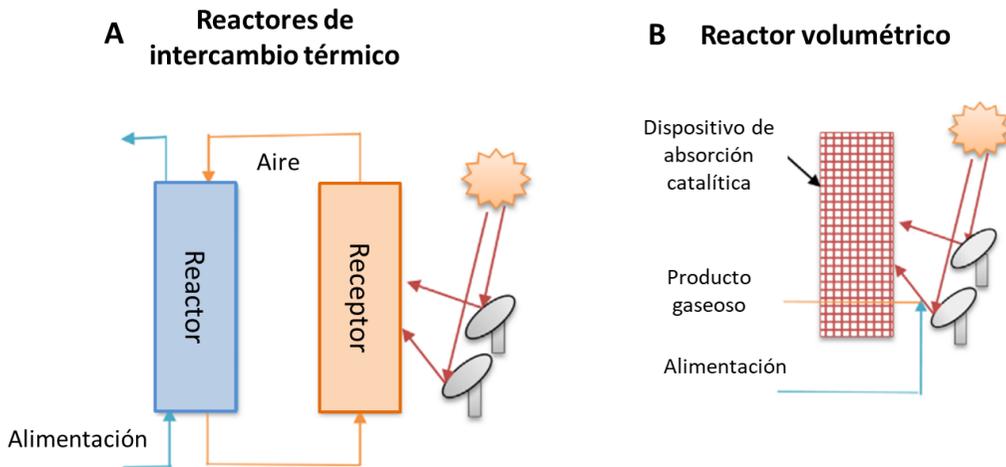
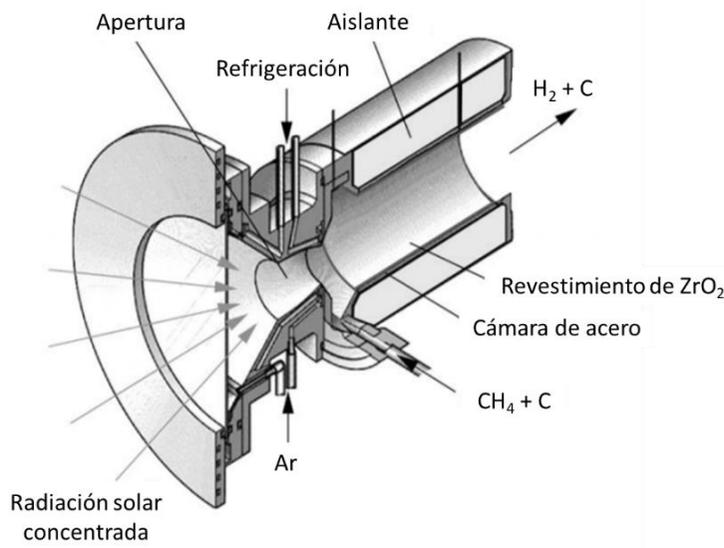


Figura 1.10. Configuraciones de reactores para los ciclos termoquímicos. A) reactores de intercambio térmico y B) reactores volumétricos¹⁵.

Por otro lado, los últimos estudios para el desarrollo de los ciclos termoquímicos están focalizados en reactores de tipo cavidad^{91,111,112}, como el mostrado en la Figura 1.11. Conceptualmente, la radiación solar concentrada accede por una apertura hasta la cámara de reacción donde se encuentra la muestra y la entrada de los gases reactivos. En estos dispositivos, las temperaturas que se pueden alcanzar dentro de la cámara de reacción superan los 1.700 °C, gracias a sistema de concentración óptica a gran escala. Por otra parte, los materiales empleados para soportar estas condiciones deben poseer altas resistencias térmicas, tanto para calentamientos como enfriamientos rápidos. De entre los más destacados se encuentran: ZrO_2 , SiC, SiO_2 o Al_2O_3 ¹⁵. Además, su distribución dentro del reactor también determina la eficiencia energética y las pérdidas de calor y de presión. La introducción de la muestra pulverizada podría generar pérdidas de carga elevadas, volatilización de partículas u obstrucciones. El formato en *pellets* evita este último factor y ofrece resistencia mecánica adicional¹¹³. Más recientemente se han propuesto estructuras en forma de espuma que mejoran la absorción de radiación y minimizan las limitaciones difusionales indeseados¹¹⁴. El grupo de investigación de Furler ha desarrollado esta configuración para el desarrollo de ciclos termoquímicos redox con disociación de H_2O y CO_2 introduciendo una espuma de CeO_2 en su interior cubierta por paredes de sílice y alúmina en el que se alcanzaron temperaturas de hasta 1.800 °C^{111,115,116}. El proyecto SUN-to-LIQUID, en el que participa IMDEA Energía, formado por diferentes grupos de investigación y empresas del sector solar, también emplea este

tipo de reactor en una planta pre-comercial de 50 kW empleando el mismo material a una escala mayor¹¹⁷.



*Figura 1.11. Configuración de reactor solar con receptor de cavidad*¹¹⁸.

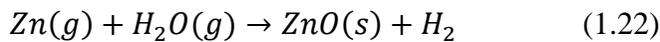
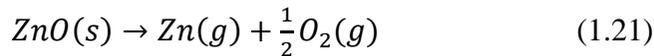
1.4.2.2. Materiales redox para ciclos termoquímicos de dos etapas

El primer par redox para la disociación de H₂O en ciclos termoquímicos fue propuesto por Nakamura en 1977 utilizando el sistema Fe₃O₄/FeO¹¹⁹. Demostró la viabilidad del proceso mediante un exhaustivo análisis termodinámico y la identificación de los diferentes cambios de fase que este óxido sufre durante el proceso térmico. No obstante, comprobó que eran necesarias temperaturas de reducción excesivamente elevadas, en torno a los 1.600 °C, factor limitante para el diseño de reactores. Por otro lado, la oxidación con H₂O, de carácter exotérmico se llevó a cabo a temperaturas más moderadas, 600 °C aproximadamente. Problemas relacionados con la estabilidad del material, los cambios de fases y la consecuente desactivación por sinterización a lo largo de los ciclos motivaron que este sistema fuera descartado y que surgieran estrategias de mejora basadas en el dopaje de la ferrita con otros metales o la búsqueda de otros óxidos metálicos^{74,120-123}. Gracias a este primer estudio, más de 250 materiales se han propuesto para este propósito. Una clasificación, ampliamente aceptada, divide los sistemas redox en dos grandes grupos: óxidos volátiles y no volátiles.

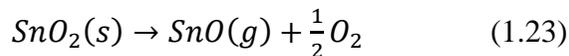
Óxidos volátiles

Los óxidos volátiles presentan un cambio de estado durante el proceso de reducción. Mientras que el óxido metálico inicial es sólido, tras la reducción se obtiene el metal gaseoso. Esta transición está termodinámicamente favorecida por el aumento de entropía asociado. Sin embargo, este hecho supone aplicar un enfriamiento instantáneo tras la reacción, para poder separar y recuperar el metal evitando su recombinación con el oxígeno liberado, lo que implicaría una etapa adicional y un gasto económico importante¹²⁴.

Uno de los casos más conocidos es el sistema ZnO/Zn¹²⁵⁻¹²⁷. El zinc es un metal abundante y relativamente barato y tiene una densidad energética muy atractiva. Sin embargo, la descomposición del óxido (reacción 1.21) se produce a 2.000 °C y el punto de evaporación del gas metálico es 900 °C, lo que implica una diferencia térmica entre etapas demasiado elevada. El grupo de investigación del ETH/PSI estudió este par redox con un sistema de concentración solar y determinaron eficiencias energía-combustible de hasta 39 %¹²⁸.



El otro sistema más destacable es el SnO₂/SnO. La reacción de reducción de este óxido (reacción 1.23) se lleva a cabo a temperaturas de 1.600 °C¹²⁹ mientras que la reoxidación tiene lugar a 600 °C. De nuevo es necesaria una etapa de enfriamiento tras la reducción para evitar la recombinación del metal con el oxígeno liberado¹³⁰. No obstante, y a diferencia del caso anterior, la disociación del SnO₂ se produce con mayor facilidad mientras que la recombinación del SnO con el oxígeno no está tan favorecida¹³¹, consiguiéndose conversiones de H₂ de hasta el 90 % y cinéticas de reacción más rápidas¹³². En otro estudio con disociación de CO₂ se obtuvieron conversiones de SnO del 90%, pero precisando temperaturas de oxidación mayores¹³³.



Óxidos no volátiles

Los óxidos no volátiles mantienen el estado sólido tras la primera etapa de reducción por lo que no requieren de un enfriamiento para la separación de los gases generados. Por otro lado, entran en juego otras propiedades importantes del óxido como el área

superficial, la porosidad, el tamaño de partícula, etc. Debido a ello, la etapa de síntesis de los óxidos adquiere un papel esencial^{134,135}, aunque hasta la fecha no ha sido el principal foco de las investigaciones en este campo de aplicación.

Dentro de esta categoría, los óxidos no volátiles pueden clasificarse a su vez en sistemas estequiométricos y no estequiométricos, según la diferencia de fases entre los estados inicial y final de la etapa de reducción.

a) Sistemas estequiométricos

Los sistemas estequiométricos forman, tras la reducción del óxido, soluciones sólidas en las que existen distintas fases con relaciones atómicas definidas^{136,137}. La capacidad de liberar oxígeno es mayor que en los sistemas no-estequiométricos, pero las cinéticas de reacción (tanto en la superficie como en la difusión desde el interior) son más lentas. Desde los primeros estudios del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, se han propuesto diversas variaciones basadas en este óxido. Una de ellas consiste en la mezcla del óxido con un soporte de YSZ ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$), que ofrece una mejora en la estabilidad, evitando los problemas de sinterización que tienen lugar por las altas temperaturas¹³⁸⁻¹⁴⁰.

Las ferritas son una variación de la magnetita con la característica de estar dopadas con otros metales (Ni, Mn, Al, Cu...) que mejoran el grado de reducción y/o moderan las temperaturas de reacción^{30,134,141-146}. En el caso de la ferrita con Co, la capacidad de reducción se ve mejorada respecto a la magnetita pura, pero la re-oxidación empeora^{147,148} o es nula en el caso de que se forme el compuesto CoO ⁷³. No obstante, las ferritas $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ y $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ presentan el mejor comportamiento redox de entre los metales propuestos para el dopaje de la magnetita. Al igual que en el caso del óxido de hierro, las magnetitas también pueden ser soportadas en otros compuestos inertes como YSZ o ZrO_2 ^{134,142,149}. En otro trabajo se comprobó que modificar el método de síntesis para formar nanoestructuras también puede mejorar los rendimientos de reacción¹⁵⁰. Otra variación de óxidos estequiométricos son las ferritas mezcladas con Al_2O_3 , que dan lugar a las hercinitas, FeAl_2O_4 . Esta modificación fue aplicada en la ferrita con Co y se demostró una mejora de hasta 4 veces en la producción de hidrógeno^{151,152}.

En la Tabla 1.1 se muestra un resumen de producciones de hidrógeno y condiciones de operación reportadas en diferentes estudios con los sistemas descritos en reducción térmica y reoxidación con H_2O .

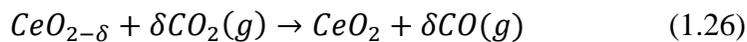
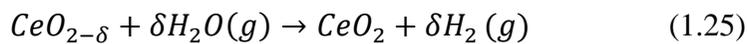
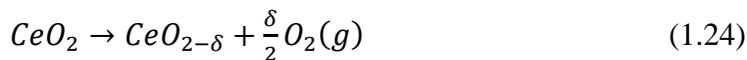
Tabla 1.1. Producción de hidrógeno de diferentes óxidos no volátiles en ciclos termoquímicos redox.

Material	T_{red} /T_{oxid} (°C)	O₂ (μmol g⁻¹)	H₂ (μmol g⁻¹)	Observaciones
Magnetita				
Fe ₃ O ₄ /ZrO ₂	1.400/1.000 4 ciclos	180	370	Reactor tubular de cuarzo. Análisis MS y GC. Caudal 1 dm ³ min ⁻¹ , 47% H ₂ O ¹³⁸
Fe ₃ O ₄ /YSZ	1.400/1.000	-	250	Reactor tubular de cuarzo. Análisis GC. Caudal 10 ³ mL min ⁻¹ , 47% H ₂ O ¹³⁹
Ferritas				
CoFe ₂ O ₄	1.450/1.100	500	1.000	Reactor SFR. Análisis MS. Caudal 500 mL min ⁻¹ , 30% H ₂ O ¹³⁴
ZnFe ₂ O ₄	1.300/1.000	100	60	Reactor tubular de alúmina. Análisis μGC. Caudal 100 mL min ⁻¹ , 47% H ₂ O ¹⁴⁵
NiFe ₂ O ₄	1.450/1.000	550	630	Reactor tubular de alúmina. Análisis μGC. Q _{total} 100 mL min ⁻¹ , 47% H ₂ O ¹⁴⁵
(Ni,Zn)Fe ₂ O ₄	1.450/1.000	290	180	Reactor tubular de alúmina. Análisis μGC. Q _{total} 100 mL min ⁻¹ , 47% H ₂ O ¹⁴⁵
Hercinitas				
CoFe ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	1.460/1.000	100	120 (CO)	Reactor SFR. Análisis MS. Q _{total} 500 mL min ⁻¹ , 50% CO ₂ ¹⁵¹
	1.500/1.000	445	800	Reactor tubular de alúmina. Análisis MS. Q _{total} 200 mL min ⁻¹ ¹⁵²

b) Sistemas no-estequiométricos

Los sistemas no-estequiométricos se caracterizan por mantener la misma fase cristalina entre las etapas del ciclo. Esto es, los óxidos se reducen de manera infinitesimal liberando parcialmente oxígenos de la estructura, produciendo vacantes iónicas en la red cristalina¹⁵³. Además, dicha estructura cristalina permite, al igual que en los sistemas estequiométricos, la posibilidad de dopaje con otros cationes, con el fin de modificar sus propiedades. A pesar de reducir la capacidad de intercambio de oxígeno respecto a los otros sistemas, las cinéticas redox son más rápidas y poseen mayor estabilidad química y térmica¹²⁴. Este tipo de óxidos han sido sometidos a estudios exhaustivos para evaluar su capacidad redox y el comportamiento de la liberación de oxígeno, que está relacionados con la denominada química de defecto^{154,155}.

Actualmente el sistema no-estequiométrico de referencia es $CeO_2/CeO_{2-\delta}$ (estructura de fluorita CaF_2), donde δ representa el grado de reducción¹⁵⁶. Este óxido ha mostrado resultados muy prometedores a temperaturas de reducción entre 1.400-1.500 °C¹⁵⁷ y temperaturas de oxidación de 1.000 °C con disociación conjunta de H_2O y CO_2 en múltiples ciclos⁸².



A pesar de obtener una capacidad de intercambio de oxígeno menor que las ferritas, se han registrado mejoras tanto de las cinéticas de difusión¹⁵⁸ como de la estabilidad^{159,115}. Gracias al gran esfuerzo invertido en el desarrollo de este sistema, en un estudio más reciente se consiguió alcanzar una eficiencia del 5,25 %¹¹⁶, tres veces más del valor inicial obtenido con estos óxidos¹¹¹, donde las limitaciones más importantes hasta el momento proceden de la minimización de las pérdidas de calor. Esto demuestra el gran potencial que tienen los materiales no-estequiométricos.

Tabla 1.2. Producciones de hidrógeno y condiciones de operación de diferentes sistemas redox basados en CeO₂.

Material	T _{red} /T _{oxid} (°C)	O ₂ (μmol g ⁻¹)	CO (μmol g ⁻¹)	H ₂ (μmol g ⁻¹)	Observaciones
CeO ₂	1.400/ 1.000	55	105	144	Ensayos en TGA. Q _{total} 20 mL min ⁻¹ , 50% CO ₂ y 40% H ₂ O ¹⁶⁰
Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	1.400/ 1.000	154	241	354	Ensayos en TGA. Q _{total} 20 mL min ⁻¹ , 50% CO ₂ y 40% H ₂ O ¹⁶⁰
Ce _{0,9} Hf _{0,1} O ₂	1.500/ 500	121	-	201	Reactor tubular de cuarzo. Análisis DGMS. Q _{total} 100 mL min ⁻¹ . 1% H ₂ O ¹⁶¹
Ce _{0,9} Sc _{0,1} O ₂	1.500/ 500	81	-	203	Reactor tubular de cuarzo. Análisis DGMS. Q _{total} 100 mL min ⁻¹ . 40% H ₂ O ¹⁶²
Ce _{0,9} Mg _{0,1} O ₂	1.500/ 500	90	-	195	Reactor tubular de cuarzo. Análisis DGMS. Q _{total} 100 mL min ⁻¹ . 40% H ₂ O ¹⁶²
Ce _{0,9} Mn _{0,1} O ₂	1.400/ 1.000	61	-	168	Reactor tubular de cuarzo. Análisis MS. Q _{total} 100 mL min ⁻¹ ¹⁶³
Ce _{0,9} Ni _{0,1} O ₂	1.400/ 1.000	41	-	122	Reactor tubular de cuarzo. Análisis MS. Q _{total} 100 mL min ⁻¹ ¹⁶³

También se han evaluado sistemas de CeO_2 dopada con otros metales con valencias +2, +3 y +4, como Sr, La, Gd, Zr, Hf, etc.^{162,164-171}. Con los elementos divalentes y trivalentes el dopaje aumentó el número de vacantes de oxígeno, que permitió una mayor movilidad de los iones en la estructura y, por tanto, una mayor productividad de H_2 ^{172,173}. Esto permite mejorar la capacidad de oxidación al reducir las limitaciones difusionales que son uno de los puntos más críticos. No obstante, la adición de los elementos divalentes y trivalentes no mejora la reducibilidad^{162,170}, aunque sí los tetravalentes¹⁶⁷. En la Tabla 1.2 se muestran las producciones de hidrógeno conseguidas en algunos de los ejemplos más destacados de estos sistemas basados en ceria, con reducción térmica y reoxidación con H_2O y/o CO_2 . En algunos casos, las temperaturas de oxidación que se estudiaron fueron muy bajas con el propósito de asegurar la producción de H_2 y favorecer las termodinámica de reoxidación, aunque igualmente la diferencia de temperaturas entre etapas fue excesivamente elevada y supondría un coste energético muy elevado.

Por último, el tipo de óxidos que actualmente está generando más interés para estos ciclos redox termoquímicos son las perovskitas, estructuras cristalinas con composición química ABO_3 que, al igual que la ceria, se comportan como óxidos no-estequiométricos, $\text{ABO}_3/\text{ABO}_{3-\delta}$. En el siguiente apartado, se estudian estos sistemas con mayor detalle.

1.4.3. Ciclos termoquímicos con perovskitas

Las perovskitas son uno de los materiales con mayor interés científico actual para la producción de hidrógeno debido a su versatilidad y utilidad en múltiples tecnologías, destacando las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)¹⁷⁴ y procesos catalíticos heterogéneos¹⁷⁵ para obtener H_2 . En los últimos años estos óxidos se han propuesto para los ciclos termoquímicos redox como alternativa al óxido CeO_2 , que sigue siendo el material de referencia⁹⁹. La principal ventaja, como se comentó previamente, reside en la capacidad de modificar su composición, permitiendo controlar sus características y propiedades termodinámicas.

1.4.3.1. Las perovskitas

Las perovskitas fueron descubiertas como un mineral de composición CaTiO_3 ¹⁷⁶. Poseen una estequiometría ABO_3 , donde generalmente el catión A es un metal alcalino-térreo (Ca, Ba...) o un lantánido (La, Sr...) mientras que el catión B corresponde a metales de transición como el Mn, Fe, Co, Cr, etc. Debido la posibilidad de emplear elementos abundantes en la corteza terrestre, el coste de la

preparación de estos materiales es muy asequible. Esta estructura es idealmente cúbica y de grupo espacial $Pm3m$, donde el catión de mayor tamaño tiene un poliedro de coordinación 12 y el del catión B es un octaedro (coordinación 6)^{99,177}, Figura 1.12.

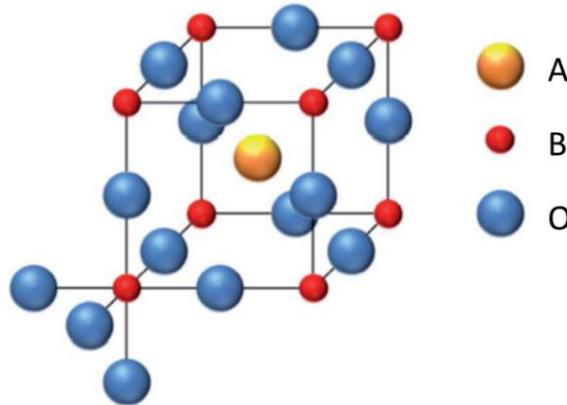


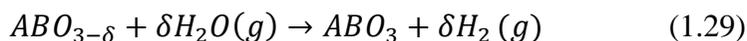
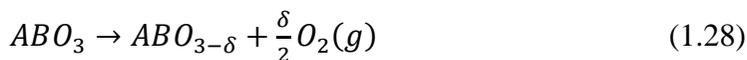
Figura 1.12. Estructura ideal de perovskita cúbica $Pm3m$ ⁹⁹.

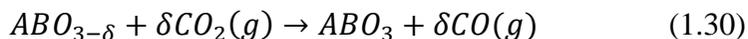
La sustitución parcial de cualquiera de los dos cationes, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, provoca modificaciones estructurales y variar así la simetría entre diferentes geometrías como ortorrómbica, romboédrica o tetragonal. Este tipo de cambios desde la estructura ideal cúbica se pueden determinar a través del denominado factor de tolerancia de Goldschmidt¹⁷⁸, ecuación 1.27.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.27)$$

Donde r representa el radio atómico de cada ion. Mediante esta fórmula es posible determinar qué composiciones son viables para su formación como perovskita. Para la estructura cúbica ideal, este factor de tolerancia tiene valor 1. No obstante, diferentes composiciones pueden tener lugar en el rango 0,8-1. Para que esto se cumpla, tienen que cumplirse los dos siguientes requisitos: $r_A > 0,090 \text{ \AA}$ y $r_B > 0,051 \text{ \AA}$ ^{176,179,180}. A pesar de estas restricciones, existe una gran variedad de composiciones que satisfacen todos los requisitos¹⁸¹⁻¹⁸⁴.

De forma similar al ciclo de la ceria, las reacciones de un ciclo termoquímico redox con perovskitas son las siguientes:





Donde δ es el grado de reducción. En la primera etapa, la perovskita es reducida liberando parte de los oxígenos de la estructura cristalina y formando vacantes de oxígeno ($V_O^{\bullet\bullet}$). En la segunda etapa, el oxidante (H_2O o CO_2) es disociado formándose los componentes deseados, H_2 y CO , respectivamente, y reoxidando la perovskita a su estado inicial.

Las limitaciones termodinámicas para este tipo de materiales determinan esencialmente el grado de reducción δ y que las reacciones de disociación de H_2O y CO_2 tengan lugar de manera favorable. Otro punto a favor de las perovskitas es que al operar en condiciones más moderadas, las pérdidas de calor por radiación y convección son menores que en el caso de la ceria. Si además se integra un sistema de recuperación de calor, la eficiencia del proceso aumenta. No obstante, esta reducción de las temperaturas implica una disminución en las entalpías y las cinéticas, lo que puede afectar negativamente a la eficiencia de la transformación de energía solar en combustible^{181,185,186}.

En la Figura 1.13A se representa una comparativa muy ilustrativa de la capacidad y perfil de liberación de oxígenos de perovskitas basadas en manganeso frente al material de referencia, la ceria¹⁸⁷⁻¹⁸⁹. Esta mejora en el comportamiento de reducción también se exhibe en la etapa de reoxidación, en la que la producción de CO se incrementa en las perovskitas frente a la ceria, Figura 1.13B¹⁸⁹.

A pesar de esta evidente mejora, los parámetros termodinámicos de entalpía y entropía en la etapa de reoxidación para la disociación de H_2O y CO_2 siguen siendo inferiores para las perovskitas¹⁸⁹ a altas temperaturas. Esto supone que la concentración del oxidante en esta etapa debe ser muy elevada para poder alcanzar producciones destacables, lo que conlleva a su vez un mayor gasto energético¹⁸⁸. Por otra parte, la disminución en los parámetros termodinámicos también afecta a las cinéticas de reacción, puesto que la disociación de H_2O y CO_2 se ve favorecida con altas entalpías¹⁹⁰. Debe resaltarse que las limitaciones mencionadas están referidas principalmente a las perovskitas basadas en Mn , puesto que han sido los sistemas más estudiados desde que se propusieran este tipo de óxidos para los ciclos termoquímicos redox^{124,141,153,181,190-196}. Estos aspectos termodinámicos se comentan con mayor detalle en la sección 1.4.3.2.

Entre los estudios más destacados, están los focalizados en la termodinámica mediante el uso de datos experimentales de sistemas con perovskitas^{181,190}, de ensayos termogravimétricos^{188,189,197} y de bases de datos CALPHAD¹⁹⁸. La

computación por cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) también ofrece la simulación de múltiples posibles sistemas redox para la evaluación de su viabilidad de manera más aproximada y efectiva¹⁹⁹. Estos estudios teóricos, además de identificar los sistemas con potencial, tanto por su estabilidad como por su capacidad redox, permiten conocer y comparar el efecto de dopar cada uno de los cationes sobre aspectos como la formación de vacantes dentro de la estructura cristalina o la formación de fases adicionales^{197,200,201}.

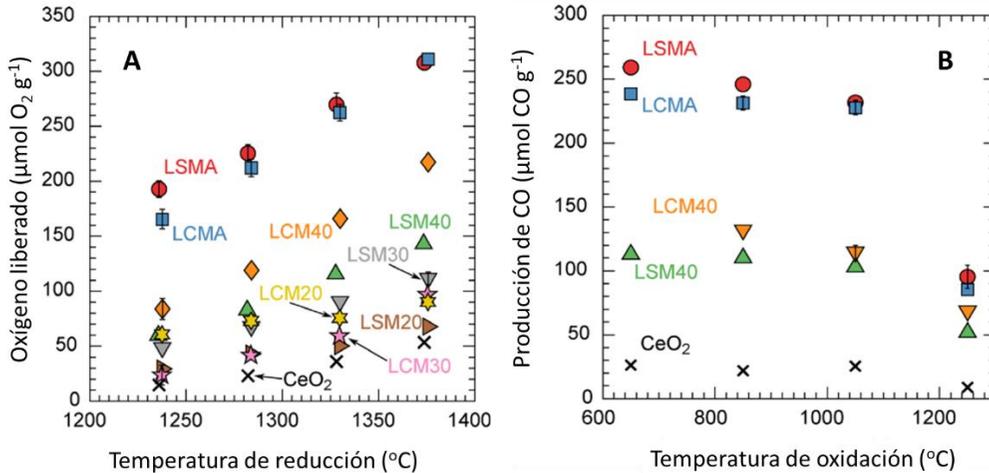


Figura 1.13. A) Capacidad de reducción expresada como O₂ liberado y b) producción de CO de diferentes composiciones de perovskita frente al sistema CeO₂ [adaptado de Cooper y col. (2015)¹⁸⁹].

En otras líneas de investigación con disociación de CO₂^{202,203}, se ha constatado la aparición de fases carbonatadas con perovskitas basadas en cationes divalentes, como Ca²⁺, Sr²⁺ o Ba²⁺. Este hecho perjudica la producción de CO en la etapa de oxidación, aunque puede ser contrarrestado con la adición de otros cationes que aportan estabilidad a la perovskita, como en Al³⁺ en el catión B²⁰³. Las perovskitas La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Al_yO₃ fueron evaluadas en ensayos de larga duración, en 80 ciclos de reducción térmica y reoxidación con CO₂ a 1.350-1.000 °C, respectivamente, sin contemplar degradación y mostrando una producción constante de 125-150 μmol CO g⁻¹²⁰⁴. En esta clase de perovskitas, el oxígeno liberado aumenta con el contenido en Sr, mientras que la introducción de Al³⁺ proporciona mayor estabilidad^{197,202}. Además, otros estudios con otros cationes diferentes mostraron mayor capacidad de liberación de oxígeno en perovskitas con Ca en lugar de Sr²⁰⁵, como se observa en la Figura 1.14.

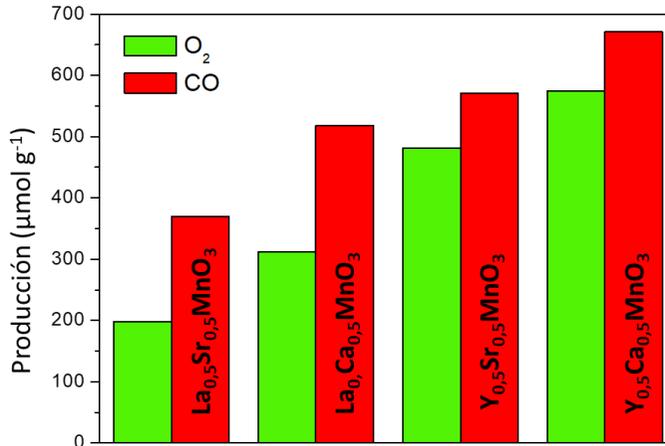


Figura 1.14. Comparativa de producciones de O₂ y CO de perovskitas en función de la composición del catión A con los elementos La, Y, Sr y Ca²⁰⁶. Temperaturas de reducción de 1.400 °C en Ar y oxidación de 1.000 °C en aire.

Por otra parte, la sustitución de La³⁺ por otros cationes trivalentes, como Sm³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ o Nd³⁺, también ha sido estudiada, siendo la composición Y_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃ la que mostró mayor liberación de oxígeno y producción de CO²⁰⁶, tal y como se muestra en la Figura 1.15. La adición de estos elementos disminuye el tamaño de celda incrementando así la fuerza de enlace entre átomos y mejorando así la estabilidad del material.

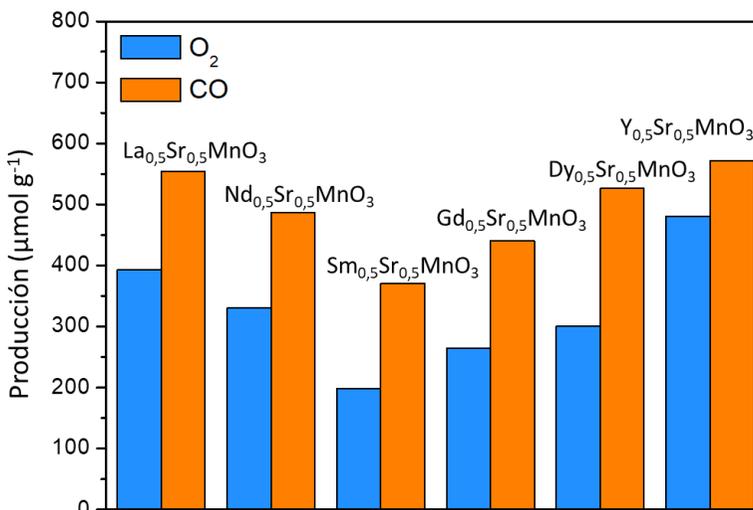
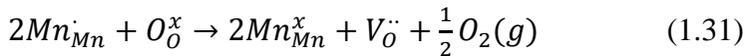


Figura 1.15. Comparativa de producciones de O₂ y CO en función de la sustitución del catión A de la perovskita SrMnO₃²⁰⁶. Temperaturas de reducción de 1.400 °C y oxidación de 1.000 °C.

En el catión B se han evaluado otros elementos aparte del Al^{3+} , como Sc^{3+} y Ga^{3+} , que mostraron mejores resultados que las perovskitas de manganeso^{207,208}. Otras opciones que se están estudiando incluyen metales de transición en el catión B (Co, Fe, Ni o Cr)¹⁹², entre los que uno de los ejemplos más destacables es el trabajo de Bork y col. (2015), en el que la perovskita cuaternaria $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cr}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ alcanzó producciones similares a las obtenidas por la ceria, a temperaturas 300 °C inferiores y mostrando estabilidad cíclica²⁰⁹.

Como resumen, el catión A es básicamente inactivo en la reacción, aunque la sustitución parcial del elemento principal por otro de distinto tamaño promueve la generación de vacantes de oxígeno. Estas vacantes son la causa del desajuste de cargas en la estructura cristalina, que permite la movilización y difusión de iones, mejorando la capacidad redox de los óxidos, tal y como describe el modelo de defecto convencional^{175,176,179}. Por el otro lado, el catión B es el que realmente proporciona las propiedades redox a la perovskita, gracias a la transición de estados de oxidación de parte de sus átomos. Como ejemplo, en la ecuación (1.31)¹⁸⁸ se describe el mecanismo con la perovskita $(\text{La}^{3+})_{1-x}(\text{Sr}^{2+})_x(\text{Mn}^{3+})_{1-y}(\text{Mn}^{4+})_y\text{O}_3$, en la que se ha empleado la notación de Kröger–Vink⁹⁸: por cada Sr^{2+} introducido en sustitución de un La^{3+} , se genera un Mn^{4+} procedente de los cationes Mn^{3+} . De esta manera, se consigue un equilibrio compensado con la generación de vacantes en las posiciones del oxígeno liberado.



Donde $Mn_{Mn}^{\cdot\cdot}$ son los átomos manganesos tetravalente en la posición del manganeso, O_O^x son los átomos de oxígeno en la posición del oxígeno, Mn_{Mn}^x son los átomos de manganeso trivalente en la posición del manganeso y $V_O^{\cdot\cdot}$ son las vacantes de oxígeno.

1.4.3.2. Consideraciones termodinámicas para las perovskitas

La termodinámica representa un papel fundamental en estos ciclos con perovskitas, ya que establece el grado teórico de reducción del óxido en determinadas condiciones de operación y su capacidad de disociar H_2O y CO_2 . Los parámetros que determinan la viabilidad de un sistema o no son las entalpías y entropías de reducción y oxidación²¹⁰. Existen multitud de trabajos centrados en este análisis termodinámico de diferentes sistemas redox^{89,121,124,141,211,212}.

Para llevar a cabo esta evaluación, los modelos convencionales estaban orientados a la comprensión de la química de defecto de los óxidos no estequiométricos^{183,213–215}. Sin embargo, podían llegar a ocurrir discrepancias al comparar los datos procedentes de las simulaciones realizadas en la extrapolación a altas temperaturas y los datos obtenidos experimentalmente. En una nueva interpretación^{154,181,189,190}, se definen las entalpías y entropías como dependientes del grado de reducción a unas condiciones de operación dadas. La representación de todos estos valores permite una extrapolación fiable.

Las etapas de un ciclo redox vienen definidas por las reacciones (1.28-1.30), previamente descritas. Para que estas reacciones tengan lugar de forma espontánea, deben ser exergónicas, es decir, la energía libre de Gibbs debe ser negativa. Por tanto, para asegurar la viabilidad de un sistema, las energías libres de Gibbs asociadas a cada etapa deben cumplir los siguientes requisitos¹²³:

$$\Delta G_{reducción} < 0 \quad (1.32)$$

$$\Delta G_{oxidación} = -\Delta G_{reducción} + \Delta G_{H_2O \rightarrow H_2} < 0 \quad (1.33)$$

$$\Delta G_{oxidación} = -\Delta G_{reducción} + \Delta G_{CO_2 \rightarrow CO} < 0 \quad (1.34)$$

La reacción de oxidación de la perovskita reducida debe ser termodinámicamente favorable para poder llevar a cabo la disociación del H₂O o CO₂ en H₂ y CO, respectivamente, en las condiciones de operación seleccionadas. Por otra parte, se asume en este tipo de reacciones que la actividad de los sólidos es equivalente a uno y que el oxígeno se comporta como un gas ideal. Una vez establecidas estas premisas, se continúa con la obtención de los parámetros termodinámicos. La energía libre de Gibbs es una propiedad termodinámica extensiva calculada a partir de la entalpía, la entropía y la temperatura de reacción.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.35)$$

Tanto la entalpía como la entropía, asumiendo la independencia del modelo de defecto convencional, son función del grado de reducción del óxido δ para unas condiciones de operación dadas, concretamente la temperatura (T) y la presión parcial de oxígeno (pO_2). Por tanto, la energía libre de Gibbs también se puede obtener a partir de dichas variables. Las ecuaciones que representan el equilibrio termodinámico son de tipo Arrhenius^{181,190}, tal como se muestran a continuación:

$$\Delta G_{red}(\delta, T) = -\frac{1}{2}RT \ln(pO_2) \Big|_{\delta} \quad (1.36)$$

$$\frac{1}{2} \ln(pO_2) \Big|_{\delta} = -\frac{\Delta H_{O_2}(\delta)}{RT} + \frac{\Delta S_{O_2}(\delta)}{R} \quad (1.37)$$

En este sentido, la etapa de reducción del óxido va a estar favorecida a altas temperaturas y bajas presiones parciales de oxígeno^{99,201}. Del mismo modo, la energía correspondiente a la etapa de oxidación con disociación de CO₂ o H₂O se calcula, respectivamente, como:

$$\Delta G_{oxid}(\delta, T) = \Delta G_{CO_2} + 2RT \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right) \quad (1.38a)$$

$$\Delta G_{oxid}(\delta, T) = \Delta G_{H_2O} + 2RT \ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) \quad (1.38b)$$

Donde ΔG_{CO_2} es la energía libre correspondiente a la disociación de CO₂ y p_{CO_2} y p_{CO} son las presiones parciales de CO₂ y CO, respectivamente¹⁹⁷. Para que esta etapa sea viable, la reducción de la perovskita debe poseer una energía de Gibbs superior a la de la reacción de disociación del agente oxidante. Así la oxidación de la perovskita se ve favorecida a menores temperaturas y altas presiones parciales de CO₂ o H₂O.

Dada la importancia en los últimos años de las perovskitas en las tecnologías de pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), existen en bibliografía numerosos estudios sobre el contenido en oxígeno de estas estructuras en condiciones de elevadas temperaturas (hasta 800-1.000 °C)^{68,183,187,188,216-220}. Estos datos, de forma genérica, son obtenidos a través de ensayos termogravimétricos en los que las variables T y pO₂ son controlados y se evalúa el grado de reducción, δ . De este modo, es posible calcular los parámetros termodinámicos a partir de la extrapolación de estos resultados experimentales.

La realización de ensayos termogravimétricos, como el mostrado en la Figura 1.16, representa una manera efectiva de comprobar la viabilidad de un sistema, aunque a la hora de comparar las publicaciones disponibles es necesario tener en cuenta que han podido emplearse diferentes procedimientos de reacción, en cuanto a equipos y concentraciones de reactivos empleados, que introducen cierta incertidumbre en su fiabilidad o reproducibilidad. Una alternativa para solventar esta posible disparidad de procedimientos es la realización de cálculos computacionales en los que se tienen en cuenta múltiples factores relacionados con la estimación de las propiedades de los materiales. Herramientas novedosas como el *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* (CALPHAD) o cálculos cuánticos como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ofrecen esta ventaja tomando información

disponible en amplias bases de datos para realizar ajustes óptimos de los parámetros a estudiar. Algunas composiciones de perovskitas, como las manganitas, ya han sido evaluadas por estos métodos y comparadas con datos experimentales^{186,198,199}.

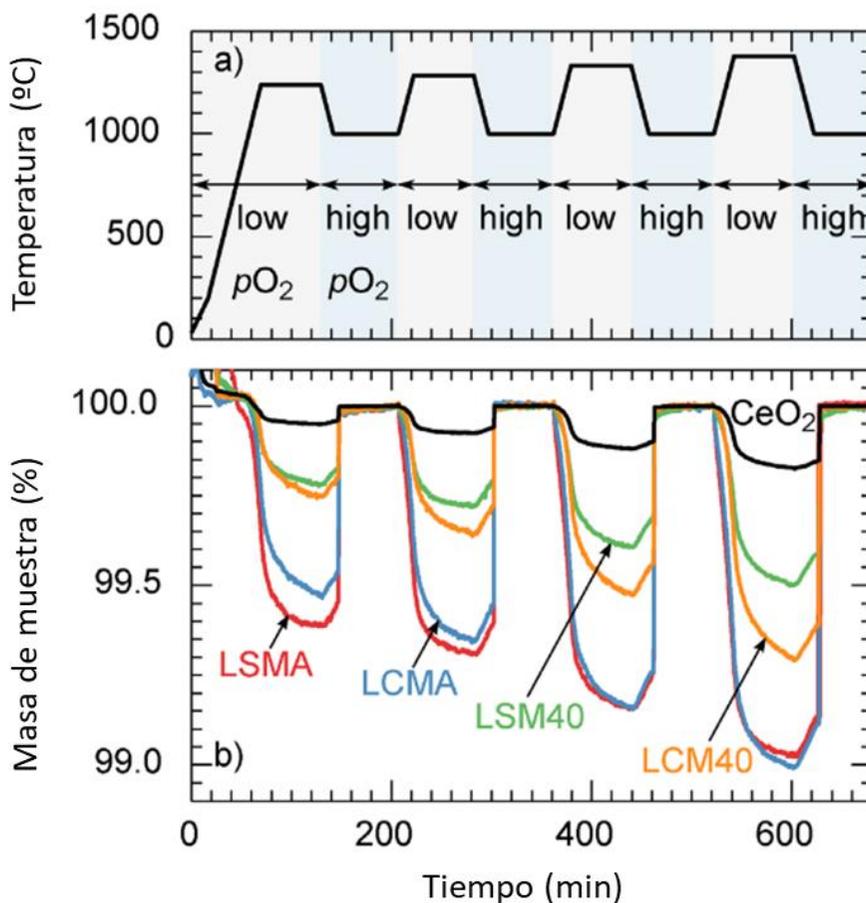


Figura 1.16. Ejemplo de estudio termogravimétrico para la evaluación de la capacidad redox de diferentes composiciones de perovskita¹⁸⁹.

Las perovskitas de manganita ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$) fueron probadas por Tagawa y col.²²¹ (1997) en rangos de temperatura de 600-1.000 °C y presiones parciales de oxígeno entre 1 y 10^{-5} atm. Con estos datos se pudieron estimar entalpías y entropías de reducción y, por tanto, las energías libres de Gibbs para esas condiciones. Extrapolando a temperaturas de hasta 1.600 °C, Scheffe y col.¹⁸¹ y Yang y col.¹⁹⁰ reinterpretaron estos datos para extenderlos a los ciclos termoquímicos redox. Tal y como se muestra en la Figura 1.17. para las perovskitas $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, considerando una presión fija, el aumento de temperatura de

reducción disminuye la cantidad de oxígeno presente en la muestra ($3-\delta$), es decir, mayor es el grado de reducción. De forma análoga, se estudió el contenido en las perovskitas con Co y Fe^{184,222} en ensayos termogravimétricos en condiciones de operación entre 400 y 1.200 °C. Más tarde, Bork y col.¹⁹⁸ y Deml y col.²⁰⁰ realizaron estudios exhaustivos incluyendo Al³⁺ en el catión B y empleando la herramienta CALPHAD y los cálculos DFT, respectivamente, con los que fueron capaces de encontrar un óptimo de producción de H₂ para la familia de perovskitas La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Al_yO₃.

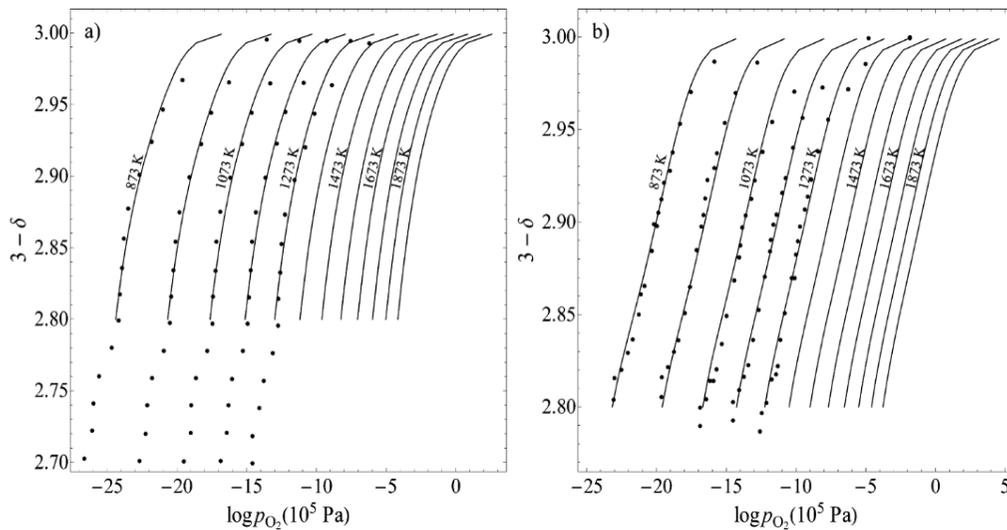


Figura 1.17. Datos bibliográficos del contenido en oxígeno de las perovskitas a) $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ y b) $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ en función de la presión parcial de oxígeno p_{O_2} y la temperatura²²¹.

Para estos trabajos en particular se evaluó el efecto de la sustitución parcial de ambos cationes A y B sobre los parámetros termodinámicos. Algunas de las principales conclusiones que se consiguieron fueron que el aumento del contenido en Sr²⁺ en la perovskita disminuye la entalpía de reducción favoreciendo la reducción de las perovskitas y que el Al³⁺, además de proveer una estabilidad adicional a la estructura, también mejora la capacidad redox. Asimismo, se puede destacar que disminuir el tamaño (radio iónico) de cualquiera de los cationes mejoró la capacidad de reducción de la perovskita (Mn>Fe>Co y La>Sr²²³).

En resumen, la disponibilidad de los datos termodinámicos es un aspecto muy importante para predecir el comportamiento de las perovskitas en los ensayos de ciclos termoquímicos y permite seleccionar las composiciones más adecuadas.

1.4.4. Ciclos termoquímicos redox híbridos

La exploración de nuevas composiciones de perovskitas en los ciclos termoquímicos es una de las principales vías de investigación, entre otros motivos, porque las condiciones de operación siguen siendo considerablemente agresivas: las temperaturas de reducción superan los 1.300 °C, las de oxidación alcanzan los 1.000 °C y la diferencia de temperaturas entre etapas sigue siendo demasiado elevada. Esto afecta al diseño de los reactores de manera que se necesitan materiales, no sólo resistentes a los ciclos térmicos, sino también inertes en las reacciones llevadas a cabo. Por otra parte, las pérdidas del calor por radiación y transmisión siguen siendo un obstáculo a superar.

Una alternativa para disminuir las temperaturas de reducción de las perovskitas consiste en la utilización de un agente químico de reducción, como el metano, tal y como se muestra en la Figura 1.18.

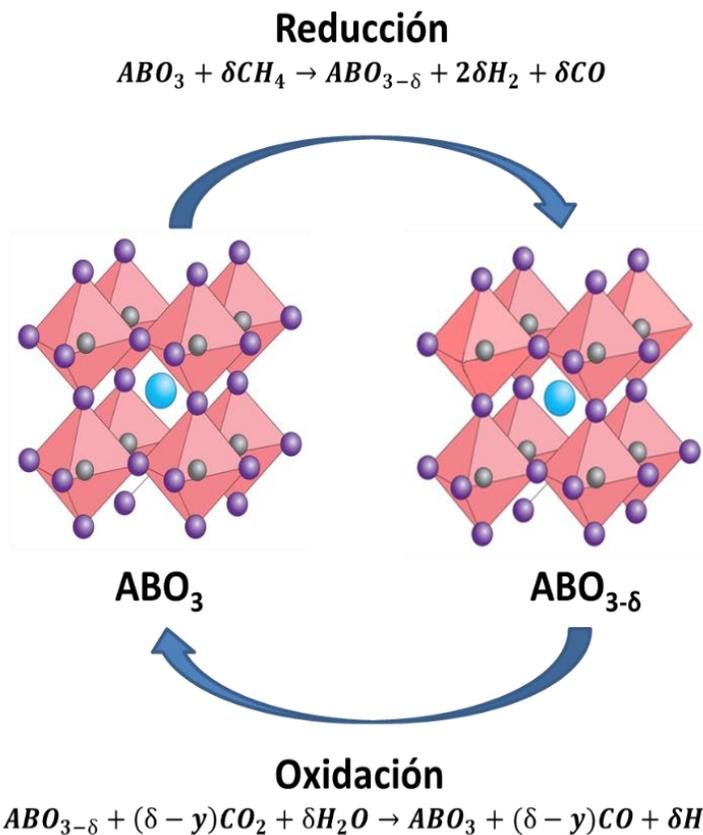
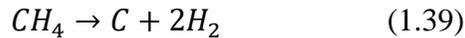


Figura 1.18. Ciclo termoquímico redox con oxidación parcial de metano empleando perovskitas.

Así, la etapa de reducción con una perovskita queda representada por la reacción oxidación parcial de CH_4 . De esta manera se produce gas de síntesis en condiciones de operación mucho más moderadas y, además, con mayores grados de reducción de las perovskitas. En consecuencia, la posterior reoxidación y producción de H_2 y/o CO también se incrementa. Sin embargo, a las temperaturas de operación de estos ciclos, puede aparecer la reacción secundaria de descomposición de metano (ver reacción 1.39), que genera deposición de carbono, disminuyendo así la producción de CO en la etapa de reducción.



Esta ruta, por otro lado, afecta a la sostenibilidad del proceso, ya que el origen de ese agente reductor procede, generalmente, de los combustibles fósiles. En este sentido, la integración de este ciclo termoquímico con metano y CO_2 procedentes de biogás podría ser una interesante estrategia para conseguir ciclos plenamente renovables. Un ejemplo muy significativo del potencial de esta estrategia es un estudio reciente en el que se integraron estos ciclos termoquímicos con la producción de ácido acético y se redujeron las emisiones de CO_2 más del 80 %²²⁴. En este interesante trabajo, los ciclos termoquímicos redox se llevaron a cabo empleando óxidos mixtos de Sr y Fe (incluyendo la perovskita SrFeO_3 y las fases Brownmillerita $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$) en condiciones isoterma a 900 °C variando la alimentación entre CH_4 y CO_2 cada 30 minutos. Los resultados mostraron producciones de 2,17 mmol g H_2^{-1} , aunque sufriendo una ligera desactivación tras 13 ciclos. Estos valores de producción superan hasta en 10 veces los resultados conseguidos en los ciclos redox sin metano.

El sistema redox de referencia en los ciclos termoquímicos, CeO_2 , ha sido evaluado también en ciclos con oxidación parcial de metano y disociación de CO_2 consiguiendo eficiencias energía-combustible de hasta 39 % y una mejora energética de más del 20 %^{225,226}. Incluso con modificaciones de este óxido se incrementó la producción de CO ²²⁷. Paralelamente, algunas composiciones de perovskita fueron evaluadas con éxito en la oxidación parcial de metano, como por ejemplo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ²²⁸.

Como conclusión, el nuevo modelo energético mundial impone la sustitución de los combustibles de origen fósil a través de fuentes de energía renovables, abundantes y económicas. Las energías renovables son la base para esta transición y las tecnologías derivadas de su aprovechamiento serán fundamentales. Entre ellas, los ciclos termoquímicos redox representan una alternativa muy prometedora y con gran potencial en la producción de combustibles solares. En este sentido, las perovskitas han demostrado en diversos estudios preliminares ser materiales muy versátiles con enormes posibilidades para su aplicación en ciclos termoquímicos. El reto principal que se debe superar con estos materiales es la optimización de sus propiedades termodinámica, mediante la variación de la composición química con diferentes elementos, así como mejorar la comprensión de los mecanismos de reducción y oxidación, entre otros aspectos.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Como se ha presentado en el capítulo de introducción, los ciclos termoquímicos son una alternativa para la producción de combustibles sintéticos de gran interés científico, económico y medioambiental. Empleando la energía solar, materias primas renovables y abundantes, así como materiales intercambiadores de oxígeno, eficientes y duraderos, esta estrategia puede llegar a tener un gran impacto en los campos de la energía y el transporte.

La presente tesis doctoral está enmarcada en el proyecto de investigación “Producción eficiente de combustibles solares mediante el desarrollo de nuevas perovskitas con capacidad redox para la disociación termoquímica de CO_2 y H_2O (SOLARKITE)”, financiado por la Fundación Ramón Areces (XVII Concurso Nacional para la adjudicación de ayudas a la Investigación en Ciencias de la Vida y de la Materia 2014), y cuya ejecución se llevó a cabo en el Instituto IMDEA Energía desde Abril de 2015 hasta Abril de 2019.

El principal objetivo del proyecto fue contribuir a la producción de combustibles sintéticos de una manera sostenible desde un punto de vista medioambiental y económico. Para lograr esta meta, se propuso el desarrollo de ciclos termoquímicos redox empleando perovskitas como intercambiadores de oxígeno. Estos materiales se caracterizan por poseer buenas propiedades redox, a temperaturas que están en el rango de las alcanzadas por los sistemas de concentración solar actuales, así como una elevada estabilidad térmica. Además, sus propiedades redox pueden ser moduladas gracias a la facilidad para modificar de manera controlada su composición, pudiéndose así mejorar las prestaciones del material de referencia CeO_2 . Los objetivos específicos marcados para esta tesis fueron los siguientes:

1. Preparación de los sistemas redox basados en perovskitas empleando un método de síntesis adecuado para garantizar su homogeneidad química y estructural, así como la caracterización de los mismos mediante diversas técnicas analíticas con el fin de controlar la composición química, la morfología y la distribución de fases. Las composiciones de perovskitas que se sintetizaron fueron las siguientes:
 - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1$)
 - $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ ($y = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1$)
 - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1$)
 - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$)

Gracias a los trabajos publicados por otros grupos de investigación, se ha establecido que estas composiciones poseen buena capacidad redox y ofrecen un potencial de mejora considerable en la optimización de su desarrollo en los ciclos termoquímicos redox.

2. Evaluación de la capacidad redox de los distintos óxidos y el efecto de la sustitución parcial de los cationes La^{3+} y Mn^{3+} con los elementos metálicos Sr^{2+} y Al^{3+} mediante análisis termogravimétrico. Con las perovskitas que ofrecieron mejores resultados, se realizaron también ensayos de durabilidad sometiendo a varios ciclos para confirmar su estabilidad.
3. Desarrollo de los ciclos termoquímicos en una instalación experimental basada en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, para el estudio de los mecanismos implicados en las reacciones gas-sólido y del comportamiento de las perovskitas en la disociación de CO_2 para la producción de CO .
4. Evaluación del efecto de la alimentación de un agente reductor, como es el metano (CH_4) en las etapas de reducción, para moderar las condiciones de operación en los ciclos y aumentar la producción a gas de síntesis.
5. Estudio de la mejora del rendimiento de los ciclos termoquímicos con reformado de metano y disociación de CO_2 modificando la perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$. En este sentido, se propusieron dos estrategias diferenciadas: el empleo del soporte YSZ para evitar la aglomeración del componente redox y mejorar así la estabilidad del sistema a largo plazo y la adición de Ni metálico para aumentar la productividad de gas síntesis.

**MATERIALES,
PROCEDIMIENTOS Y
TÉCNICAS
EXPERIMENTALES**

3. MATERIALES, PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los métodos de síntesis de las perovskitas y sus modificaciones (perovskitas soportadas e impregnadas), las técnicas de caracterización empleadas, así como las instalaciones y procedimientos aplicados para la evaluación de su comportamiento en ciclos termoquímicos redox. Uno de los objetivos de esta tesis es determinar el efecto del dopaje de ciertos elementos metálicos en los cationes de la estructura de perovskita ($A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$). Los elementos seleccionados para la preparación de las perovskitas fueron La y Sr, para el catión A, y Mn, Al, Co y Fe, para el catión B. La nomenclatura empleada para denominar a las familias de perovskitas seleccionadas en esta tesis se esquematiza en la Tabla 3.1. A modo de ejemplo, la perovskita con composición $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ se nombra L6S4M, mientras que la perovskita $La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,5}Al_{0,5}O_3$, cuya composición en el catión A es fija, se identifica como LSM5A5.

Tabla 3.1. Nomenclatura utilizada para las familias de perovskitas.

Familia de perovskitas	Variables	Nomenclatura
$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	$x = 0$	LM
	$x = 1$	SM
	$x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$	L(10-X)S(X)M Ej. $La_{0,4}Sr_{0,6}MnO_3 = L4S6M$
$La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{1-y}Al_yO_3$	$y = 0$	LSM
	$y = 1$	LSA
	$y = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$	LSM(10-Y)A(Y) Ej. $La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,4}Al_{0,6}O_3 = LSM4A6$
$La_{1-x}Sr_xCoO_3$	$x = 0$	LC
	$x = 1$	SC
	$x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$	L(10-X)S(X)C Ej. $La_{0,4}Sr_{0,6}CoO_3 = L4S6C$
$La_{1-x}Sr_xFeO_3$	$x = 0$	LF
	$x = 1$	SF
	$x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$	L(10-X)S(X)F Ej. $La_{0,4}Sr_{0,6}FeO_3 = L4S6Fe$

3.1. Síntesis de materiales

3.1.1. Perovskitas

La síntesis de perovskitas se llevó a cabo mediante un método de Pechini modificado siguiendo los pasos establecidos en el trabajo de Jana y col.^{229,230}. Este procedimiento consiste en dos etapas: a) formación de un complejo metálico entre el metal catiónico (M^{+n}) y ácido cítrico y b) la poliesterificación de este compuesto con etilenglicol. Una vez obtenida la estructura, la parte orgánica es eliminada para dar lugar a la formación de la perovskita. El esquema de las transformaciones químicas en las que se basa este método se representa en la Figura 3.1.

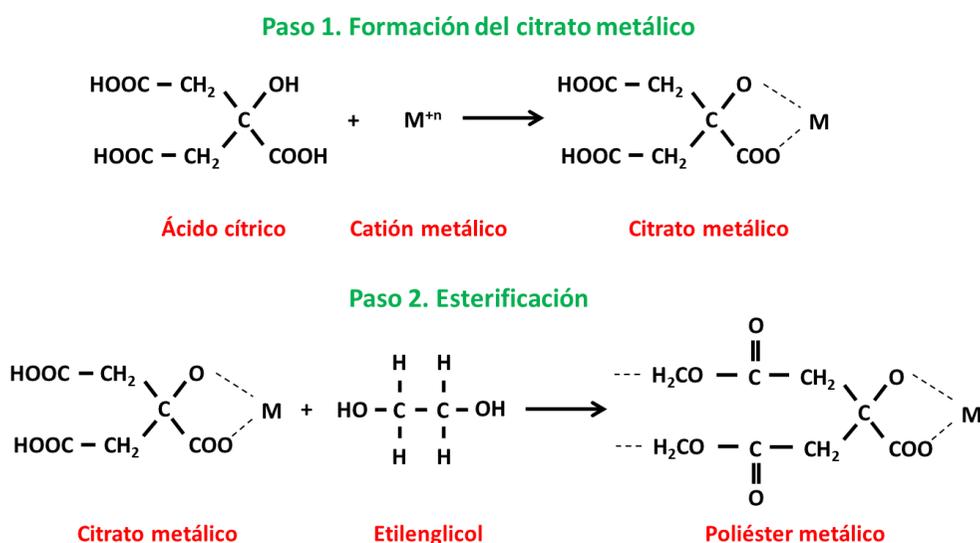


Figura 3.1. Transformaciones químicas en el método de Pechini modificado.

De acuerdo con dicho procedimiento, en primer lugar se disolvió una cantidad determinada de ácido cítrico (CA) en 50 mL de agua destilada (mili-Q) con una relación molar CA:Metal de 2:1, a 70 °C y con agitación continua. Los nitratos de los diferentes metales se añadieron entonces en las cantidades estequiométricas deseadas, manteniendo la agitación a la misma temperatura durante 3 horas, lo que dio lugar a la formación del citrato metálico. A continuación, se aumentó la temperatura a 90 °C, y se añadió etilenglicol (EG) con una relación molar EG:CA de 3:2 bajo agitación continua que se mantuvo durante 2 horas. Una vez obtenido el poliéster metálico, que adquiere la consistencia de una resina, se secó en mufla a 200 °C (empleando una rampa de 2 °C min⁻¹) por 3 horas y, tras la molienda en mortero de ágata, se calcinó en un crisol de alúmina a 1.100 °C (5 °C min⁻¹) en aire durante

10 horas. Los reactivos precursores empleados, sin aplicar ningún tratamiento o acondicionamiento previo, fueron los siguientes:

- Ácido cítrico (Sigma Aldrich 99,5 %)
- Etilenglicol (Sigma Aldrich 99,5 %)
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 99 %)
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich 99 %)
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 98 %)
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 98 %)
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 98 %)
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich 98 %)
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich 97 %)

3.1.2. Materiales basados en la perovskita L9S1F

En el caso de la perovskita L9S1F se prepararon materiales compuestos, por medio de los procedimientos se describen a continuación.

3.1.2.1. L9S1F/YSZ

La estructura YSZ (acrónimo de *Ytria-Stabilized-Zirconia*, con composición 8% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) es un material cerámico que posee alta estabilidad térmica y conductividad iónica. Este compuesto se sintetizó modificando el método de Pechini del apartado 1.1 tal como se representa en la Figura 3.2.

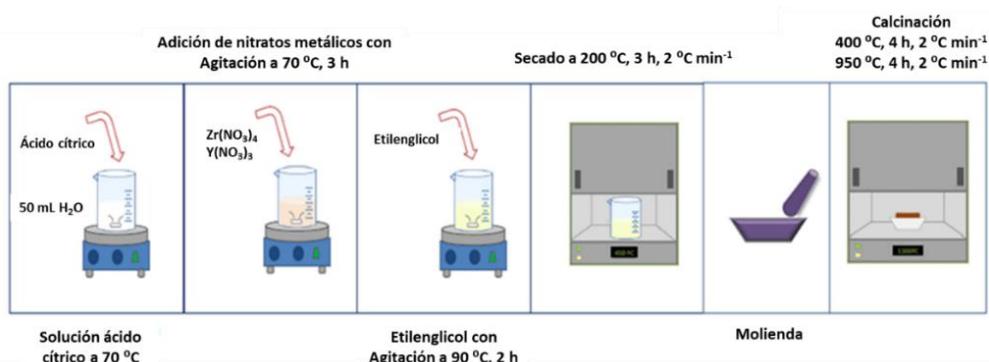


Figura 3.2. Procedimiento de síntesis de la muestra $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (YSZ).

Se preparó una disolución de ácido cítrico (CA) en agua mili-Q (H_2O -MQ) a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Se adicionaron los nitratos de Zr y Y en una relación molar 8:92 ($Y_2O_3:ZrO_2$) y 10:1 respecto al ácido (CA:Me). La mezcla se mantuvo con agitación durante 3 horas y después se aumentó la temperatura a $90\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, se añadió etilenglicol (EG) en relación molar 4:1 (CA:EG) y se mantuvo con agitación 2 horas. El gel resultante se secó en estufa a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas y se calcinó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas en mufla con aire estático. El sólido obtenido fue molido en un mortero de ágata y, posteriormente, se calcinó de nuevo en mufla con aire estático a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Las rampas de calentamiento fueron de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Una vez obtenido el material YSZ, el sistema L9S1F/YSZ se preparó en una proporción 30/70 en peso empleando dos procedimientos diferentes:

- Mezcla física a temperatura ambiente de la perovskita, sintetizada acorde al protocolo descrito en el apartado 1.1, y el soporte YSZ. Para ello se utilizó un molino de bolas de acero inoxidable (PM 100, Retsch®) donde se mantuvieron en agitación las cantidades requeridas de cada sólido durante 1 hora a 400 rpm. Este sistema se identificó con la nomenclatura L9S1F/YSZ-MF.
- Síntesis de la perovskita sobre el soporte YSZ previamente obtenido, aplicando una variante del método de Pechini. Para ello se preparó una disolución de ácido cítrico en H_2O miliQ con relación molar 2:1 (CA:Metal) y se calentó a $45\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se adicionaron los nitratos de los diferentes metales y el soporte YSZ en la relación en peso perovskita/soporte establecida. La disolución se introdujo en un rotavapor con vacío (110 mbar) a 130 rpm y $45\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. La muestra resultante se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche entera y, tras molienda, se calcinó en aire estático primeramente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) durante 10 horas y posteriormente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ ($2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), manteniendo condiciones isoterma durante 5 horas. Este sistema se le asignó la nomenclatura L9S1F/YSZ.

3.1.2.2. Ni/L9S1F

Se prepararon tres muestras con distintas proporciones de Ni dispersas sobre la superficie de la perovskita L9S1F: 0,2 %, 0,4 % y 0,8 % molar. La dispersión de la fase metálica se llevó a cabo con un método de impregnación húmeda en rotavapor. El nitrato de Ni se disolvió en H_2O miliQ con agitación continua a $45\text{ }^\circ\text{C}$ en rotavapor. A continuación, se añadió la perovskita y se mantuvo en agitación a dicha

temperatura durante 4 horas. La muestra resultante se secó a 120 °C durante una noche y, tras molienda, se calcinó en aire estático a 750 °C (5 °C min⁻¹) durante 5 horas.

3.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen brevemente las técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de las perovskitas antes y después de ser sometidas a los diferentes ensayos de ciclos termoquímicos.

3.2.1. ICP-OES

La espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica que permite identificar y cuantificar la proporción de elementos de una muestra y, en el caso de esta tesis, comprobar la correcta composición química de las perovskitas. Su fundamento se basa en la formación de un aerosol con la muestra líquida alimentada, el cual es ionizado gracias al plasma inducido. Tras esta excitación, en el proceso inverso los átomos e iones emiten radiación electromagnética, característica de cada elemento, con una longitud de onda e intensidad determinadas. Esta radiación es dispersada y su medición se realiza mediante un detector, generalmente un fotomultiplicador que amplía la intensidad de señal.

Para ello, se empleó un equipo Perkin Elmer Optima 3.300 DV. Las muestras fueron previamente digeridas en un reactor cerrado en condiciones ácidas (mezclas HCl:HNO₃ con relación 3:1) con calefacción asistida por microondas (Anton Paar Multi-wave 3.000). Los resultados se obtuvieron en forma de porcentajes máxicos de los metales en cada muestra y su transformación a relaciones molares se realizó mediante la ecuación 3.1.

$$\%mol = \frac{\frac{masa_A(g)}{M_A(g\ mol^{-1})}}{\sum \frac{masa_i(g)}{M_i(g\ mol^{-1})}} \quad (3.1)$$

Donde M_A es la masa molar del elemento seleccionado y M_i es la masa molar de cada elemento componente de la muestra.

3.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se emplearon para determinar la superficie específica (S_{BET}) de las perovskitas y el soporte YSZ. Esta técnica se basa

en la cantidad de gas que es capaz de adsorber y desorber una muestra sólida en su superficie.

El equipo empleado fue un Quantachrome QuadraSorb-S a 77 K (-196 °C) y N₂ como adsorbato, con desgasificación previa mediante vacío a 250 °C durante 12 horas. Para la realización de los cálculos se empleó el programa ASiQwin®. El método de ajuste utilizado fue el *multi-point BET* (Brunauer, Emmett y Teller)²³¹ aplicado al rango de presiones relativas $(p/p_0) = 0,05-0,20$. La distribución de poros se obtuvo mediante el método *BJH* (Barrett, Joyner y Halenda)²³², válido para diámetros de poro superiores a 2 nm.

3.2.3. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (DRX) es una técnica de caracterización estructural basada en los fenómenos de reflexión de los haces de rayos X emitidos a ciertos ángulos por los distintos planos atómicos de los cristales de un sólido, como se representa en la Figura 3.3. Un difractómetro convencional consiste en una fuente de rayos X, un tubo catódico, que los irradia hasta la muestra (ya sea en polvo o monocristal) y un detector donde se captan los rayos difractados. La dispersión de estos rayos X, generan patrones de difracción característicos del ordenamiento atómico en la fase cristalina y del ordenamiento mesoscópico.

El equipo empleado fue un difractómetro de polvo PW 3.040/00 X'Pert MPD/MRD Philips® usando radiación Cu K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) con velocidad de rotación de 20 rpm y velocidad de escaneo de 0.2° s^{-1} . El intervalo de ángulos en el que se realizaron las medidas fue 20-80°. La contribución procedente de la fluorescencia de los rayos X se eliminó mediante el uso de monocromador secundario.

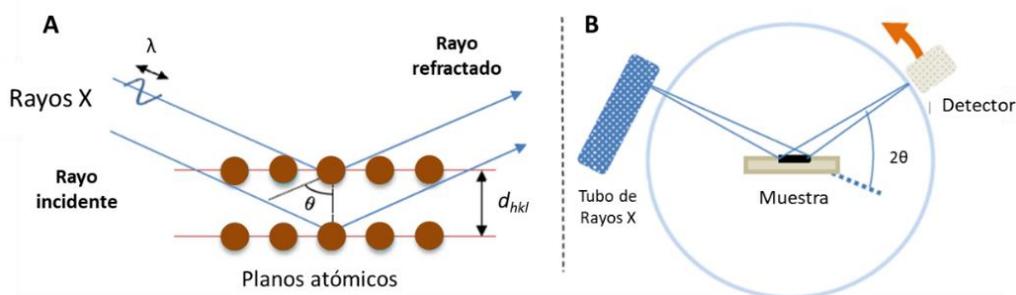


Figura 3.3. A) *Interacción entre los rayos X y los planos atómicos de la muestra.*
B) *Esquema de configuración del difractómetro.*

La identificación de las fases cristalinas de las perovskitas se realizó mediante el programa X'Pert HighScore Plus® y las bases de datos ICSD y ICDD. Los patrones se ajustaron con el método Pawley y la función Pseudo-Voigt. El tamaño de cristal se calculó mediante la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

Donde d es el tamaño medio de cristal (nm), K es una constante dependiente de la forma cristalina (cuyo valor en general es 0,9 correspondiente a la forma esférica), λ es la longitud de onda (nm), β es la amplitud (rad) y θ el ángulo de pico (rad). La amplitud β es la anchura de pico a media altura corregida (FTWH) y se calcula con la ecuación siguiente:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (3.3)$$

Siendo B la FWHM medida de la muestra (rad) y b es la FWHM procedente del equipo (rad). La corrección respecto a la contribución del equipo fue medida usando LaB₆ (Sigma Aldrich) como material de referencia.

3.2.4. Microscopía electrónica

El análisis morfológico de las perovskitas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Estas técnicas se basan en las interacciones electrónicas producidas por la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre la superficie de una muestra. Cuando este haz incide en la muestra genera electrones secundarios procedentes de los átomos presentes, cuya intensidad es medida y permite obtener imágenes ampliadas de la superficie. En TEM las imágenes poseen mayor resolución debido a que los haces de electrones pueden atravesar la muestra y dependen del voltaje de la fuente. Adicionalmente, esta técnica puede acoplar espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) para la cuantificación aproximada de los elementos no ligeros (más pesados que el carbono) presentes en las muestras.

Los equipos empleados para la obtención de imágenes SEM fueron un microscopio TM-100 Hitachi® (IMDEA Energía) y un microscopio XL 30 ESEM Philips® (Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos) con filamento de W para imágenes de mayor resolución. Además, este último permitió utilizar la herramienta de mapeo químico mediante análisis EDX, con la que se comprobó la distribución de los elementos en las diferentes muestras. Para la microscopía de

transmisión el equipo utilizado fue EM/STEM (2100F JEOL®) operando a 200 kV con un cañón de emisión de campo (FEG), obteniendo una resolución de punto de 0,19 nm. El equipo contaba además con un detector EDX (INCA X-sight de Oxford Instruments®), lo que permitió la realización de análisis químico semicuantitativo.

3.2.5. Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica utilizada para obtener información química y estructural de las muestras líquidas y sólidas. Esta técnica se basa en la interacción entre los fotones incidentes de un láser y la nube electrónica de los enlaces moleculares de una muestra. Cuando un haz de luz incide sobre una molécula, ésta se excita a un estado vibracional superior. Tras ello, la molécula se relaja y parte de la energía se dispersa (dispersión de Raman). Si la relajación alcanza el estado inicial, se denomina *dispersión de Rayleigh*; si se queda en un estado vibracional intermedio, se denomina *dispersión de Stokes*; mientras que si la molécula ya se encontraba en un estado excitado y se relaja al estado fundamental, se denomina *dispersión anti-Stokes*. De esta manera, es posible identificar el tipo de moléculas y enlaces presentes en la muestra analizada²³³.

En esta tesis, la espectroscopía Raman se utilizó para la identificación de los compuestos carbonosos depositados en las estructuras de perovskita tras su desarrollo en ciclos termoquímicos con reformado de metano. El equipo empleado fue un Renishaw micro-Raman System 1000, con un microscopio LEICA DMILM con lentes objetivo 20x, ubicado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Se utilizó un láser de argón (514 nm) para la excitación y 10 acumulaciones de 30 s cada una.

3.2.6. Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica analítica que permite evaluar la variación del peso de una muestra al someterla a un programa específico de temperaturas y atmósferas controladas. Los ciclos termoquímicos pueden monitorizarse en este tipo de ensayos puesto que existen pérdidas y ganancias de masa en las etapas de reducción y oxidación, respectivamente²³³.

El equipo empleado para el desarrollo de estos análisis fue un SDT-Q600 de TA Instruments, Figura 3.4, que permite además realizar análisis térmico diferencial (DTA) y, con ello, identificar los eventos endotérmicos y exotérmicos. Se trata de una termobalanza de tipo horizontal con dos brazos de alúmina paralelos, para la

colocación de un crisol de referencia (vacío) y otro con la muestra, respectivamente. Los termopares, situados en la base de sujeción de los crisoles, eran de platino/rodio, adecuados para las altas temperaturas empleadas en los ensayos.

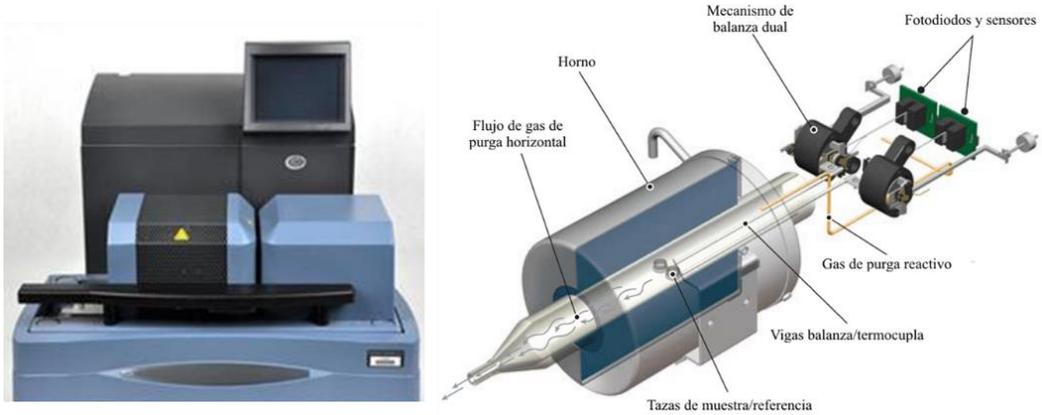


Figura 3.4. Termobalanza SDT-Q600 y configuración interna.

En un ciclo redox tipo, se colocaron 20 mg de muestra en un crisol de alúmina de 90 μL . Las etapas de reducción en atmósfera de Ar (99,9 %, Praxair) tuvieron lugar a 1.000-1.300 $^{\circ}\text{C}$ en función de la composición de las perovskitas, mientras que las de reoxidación en aire (aire sintético 99,99 %, Praxair) se produjeron a 600-1.000 $^{\circ}\text{C}$, con caudales constantes de 100 mL min^{-1} . Las rampas de calentamiento fueron de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y los tiempos de isoterma de 30 min por etapa. En la Figura 3.5 se muestra, a modo de ejemplo, uno de estos programas de temperaturas para un ciclo. Para el estudio de ciclabilidad, se llevaron a cabo los mismos ensayos en 10 ciclos consecutivos. Por último, para corregir errores de deriva en la señal, se realizaron los correspondientes blancos de reacción con crisoles vacíos.

La capacidad o grado de reducción y oxidación, $\Delta\delta$, de las muestras se calculó con la siguiente ecuación:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta m}{m_0} * \frac{M_{ABO_3}}{M_O} \quad (3.4)$$

Donde Δm es la diferencia de masa entre los estados oxidados y reducidos, m_0 es la masa inicial de la muestra y M_{ABO_3} y M_O son los pesos moleculares de la perovskita y el oxígeno atómico, respectivamente.

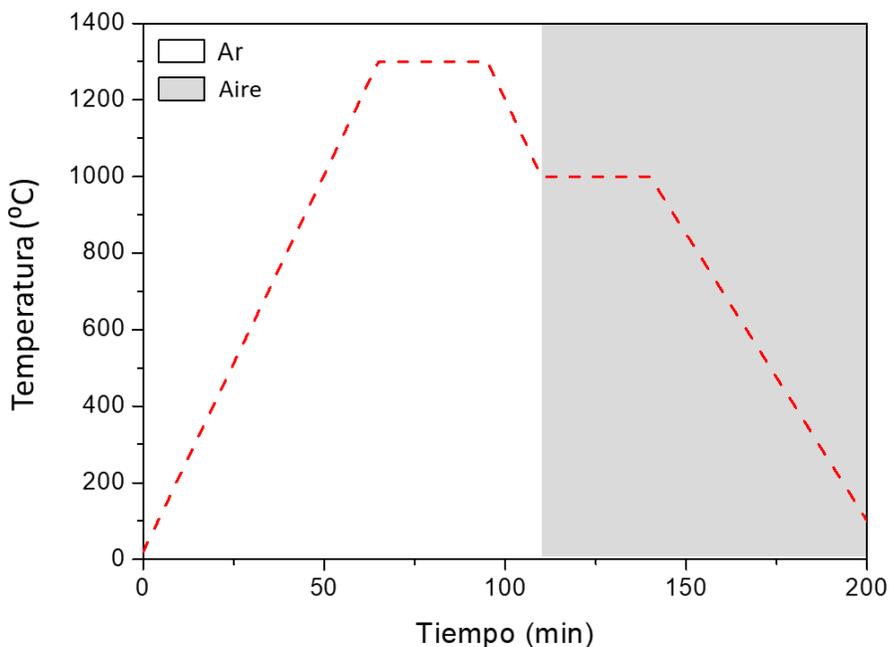


Figura 3.5. Programa de temperaturas de un ciclo con reducción a 1.300 °C y oxidación a 1.000 °C.

3.3. Monitorización de los ciclos termoquímicos redox

Para el desarrollo de los ciclos termoquímicos redox se diseñó, construyó y se puso a punto una instalación de lecho fijo a escala laboratorio con flujo descendente, tal como se esquematiza en la Figura 3.6.

En un ensayo típico, se colocaron 250 mg de muestra sobre un lecho fijo de fibra de alúmina en la zona central de un reactor tubular de alúmina sinterizada con diámetro interno de 1 pulgada (2,54 cm). El sistema de reacción se calentó mediante un horno eléctrico HOBERSAL, provisto de tres resistencias que calefactoras. La temperatura se midió con un termopar tipo S, con vaina de platino y 10 % rodio (TC Direct), para los ciclos operando a temperaturas superiores a los 1.000 °C, mientras que para aquellos que no alcanzaban dicha temperatura límite se empleó un termopar tipo K, con vaina de acero inoxidable (TC Direct), colocado en la parte superior del lecho fijo. Los gases de alimentación circulaban en flujo descendente con un caudal fijo de 50 mL min⁻¹ y su composición se analizó a la salida del sistema de reacción mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar Cirrus 2 MKS Instruments®. Para llevar a cabo la cuantificación de los resultados se realizaron calibrados semanales con mezclas estándar de los compuestos estudiados. Adicionalmente, la composición de

los gases fue también analizada periódicamente mediante un cromatógrafo Agilent® CP-4900 μ GC, utilizando bolsas de recogida de muestra para comprobar la precisión de los análisis.

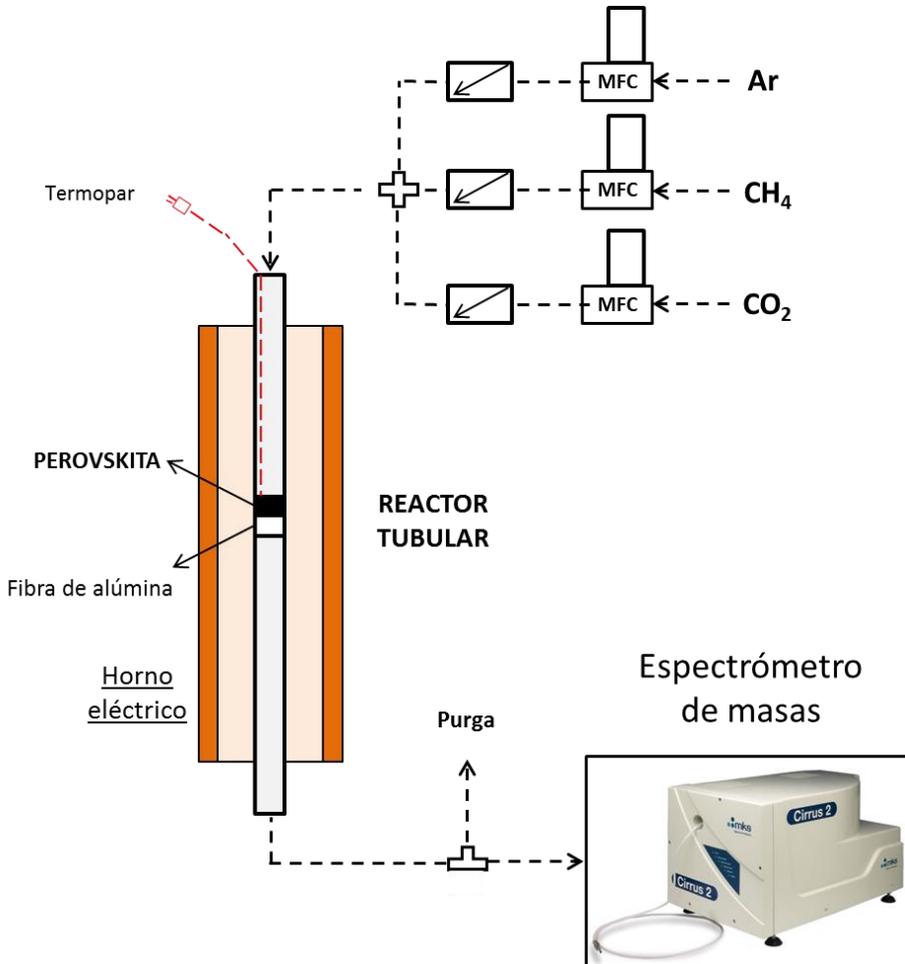


Figura 3.6. Esquema de la instalación experimental para el desarrollo de los ciclos termoquímicos redox.

La espectrometría de masas es una técnica analítica que permite la identificación y determinación de moléculas en una sustancia o corriente gaseosa. Las moléculas del analito se someten a un bombardeo en una cámara de ionización y los iones generados se aceleran hasta un analizador. Las diferentes moléculas se separan mediante campos electromagnéticos en función de su relación carga/masa (m/z) y llegan a un detector produciendo una señal eléctrica que se procesa digitalmente.

Una característica de la espectrometría de masas, que ocurre principalmente en los compuestos de alta relación m/z , es la aparición de señales secundarias que interfieren en la detección de otros compuestos de menor m/z . Este es el caso del CO_2 , que presenta señales secundarias en las relaciones $m/z = 12, 16$ y 28 . En particular, para $m/z = 28$ se produce una interferencia directa con la molécula CO . Para solventar este obstáculo, la señal del CO se calculó con la siguiente ecuación, en la que se tiene en cuenta la contribución de la señal secundaria procedente del CO_2 .

$$S_{\text{CO}} = S_{m/z=28} - S_{m/z=44} * f \quad (3.5)$$

Donde f es la relación de intensidades entre las señales $m/z = 28$ y $m/z = 44$ cuando sólo fluye CO_2 . Para calcular este parámetro, se midió un caudal constante de 5 % de CO_2 en Ar durante el calibrado del equipo. De forma análoga se calculó la señal de CH_4 ($m/z = 16$). Se han realizado correcciones similares para espectrometría de masas en otros trabajos²³⁴. Por otra parte, la conversión de metano y dióxido de carbono se calculó con la variación de la concentración según la siguiente ecuación:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{inicial}} - [\text{CH}_4]_{\text{final}}}{[\text{CH}_4]_{\text{inicial}}} * 100 \quad (3.6)$$

Los ciclos termoquímicos redox desarrollados variaron en función de la muestra estudiada y del tipo de ensayo. En este sentido, los ciclos termoquímicos redox $\text{Ar}-\text{CO}_2$ consistieron en reducciones a $1.000-1.250$ °C en flujo inerte y oxidaciones a $600-900$ °C en 5 % CO_2 en argón, con un caudal constante de 50 mL min^{-1} . Las rampas de calentamiento fueron de 20 °C min^{-1} y los tiempos de cada etapa, de 30 minutos.

Los ciclos con reformado de metano y disociación de CO_2 se llevaron a cabo a 850 °C en condiciones isoterma, con rampas de calentamiento de 10 °C min^{-1} y 30 min por etapa. Con un caudal constante de 50 mL min^{-1} , en la reducción se introdujo CH_4 al 5 % en Ar (Praxair 99,9 %), mientras que en la oxidación se inyectó CO_2 al 5 % en He (Praxair 99,9 %), tal y como se muestra en la Figura 3.7.

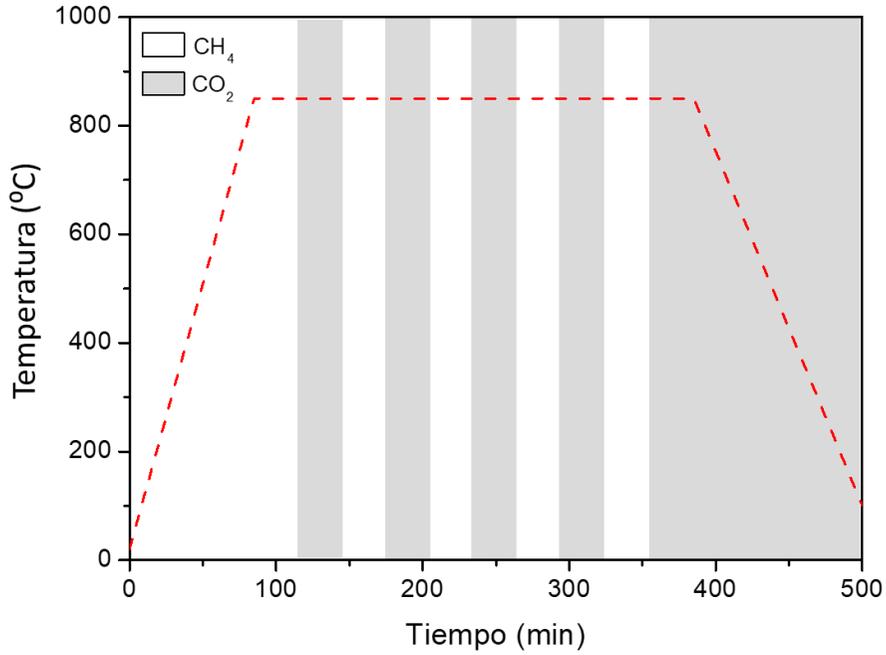


Figura 3.7. Programa de temperaturas y variaciones de composición de los gases los experimentos de ciclos de oxidación parcial de CH₄ y disociación de CO₂.

**CARACTERIZACIÓN DE
LAS PEROVSKITAS
SINTETIZADAS**

4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PEROVSKITAS SINTETIZADAS

Como se ha comentado en la introducción, la gran ventaja que poseen los óxidos con estructura de tipo perovskita, ABO_3 , es la versatilidad para modificar su composición química, y con ello modular sus propiedades mediante la incorporación de un gran número de elementos diferentes en las posiciones de ambos cationes, A y B. En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las muestras sintetizadas y la evaluación del efecto de la composición en ambas posiciones catiónicas sobre la formación y las propiedades de las estructuras de perovskita.

4.1. Análisis elemental

La síntesis de las perovskitas seleccionadas se llevó a cabo por el método de Pechini modificado, detallado en el Capítulo 3. El análisis elemental por ICP-OES fue imprescindible para comprobar si la proporción de los metales empleados se correspondía con los valores deseados. En las Tablas 4.1-4.4 se presentan los resultados de los cálculos en % mol.

Tabla 4.1. Porcentajes molares de los componentes metálicos de las perovskitas LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$).

Nomenclatura	La (mol%)	Sr (mol%)	Mn (mol%)	La/(La+Sr)
LM	52,2	0,00	47,8	1,0
L8S2M	40,1	10,3	49,6	0,8
L6S4M	30,7	19,8	49,5	0,6
L5S5M	26,5	22,6	50,9	0,5
L4S6M	20,7	30,1	49,2	0,4
L2S8M	10,6	36,6	52,8	0,2
SM	0,00	47,6	52,5	0,0

Tabla 4.2. Porcentajes molares de los componentes metálicos de las perovskitas LSMA ($La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{1-y}Al_yO_3$).

Nomenclatura	La (mol%)	Sr (mol%)	La/(La+Sr)	Mn (mol%)	Al (mol%)	Mn/(Mn+Al)
LSM	30,9	19,8	0,6	49,4	0,0	1,0
LSM8A2	31,2	20,1	0,6	39,7	9,1	0,8
LSM6A4	31,5	20,3	0,6	30,1	18,1	0,6
LSM5A5	31,6	20,0	0,6	25,6	22,8	0,5
LSM4A6	31,6	20,2	0,6	20,6	27,6	0,4
LSM2A8	32,1	20,7	0,6	10,1	37,1	0,2
LSA	31,4	20,4	0,6	0,00	48,3	0,0

Tabla 4.3. Porcentajes molares de los componentes metálicos de las perovskitas LSC ($La_{1-x}Sr_xCoO_3$).

Nomenclatura	La (mol%)	Sr (mol%)	Co (mol%)	La/(La+Sr)
LC	49,5	50,5	0,00	1,0
L8S2C	41,5	9,10	49,4	0,8
L6S4C	30,8	17,9	51,3	0,6
L5S5C	27,3	23,1	49,6	0,5
L4S6C	19,1	30,2	50,7	0,4
L2S8C	9,30	38,7	52,0	0,2
SC	0,00	48,0	52,0	0,0

Tabla 4.4. Porcentajes molares de los componentes metálicos de las perovskitas LSF ($La_{1-x}Sr_xFeO_3$).

Nomenclatura	La (mol%)	Sr (mol%)	Fe (mol%)	La/(La+Sr)
LF	49,1	0,00	51,5	1,0
L9S1F	48,0	4,70	47,9	0,9
L7S3F	33,4	15,2	51,0	0,7
L5S5F	23,7	25,3	50,7	0,5
L3S7F	14,1	35,3	50,2	0,3
L1S9F	5,50	43,5	51,6	0,1
SF	0,00	48,4	52,2	0,0

De acuerdo a lo esperado, se corrobora que las proporciones coinciden con los valores nominales de las distintas perovskitas seleccionadas dentro del error experimental, que en función de la cantidad de cada uno de los elementos en las perovskitas puede oscilar entre 1-6 %.

4.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Uno de los puntos a tener en cuenta en la preparación de este tipo de óxidos es que, debido a las altas temperaturas de calcinación requeridas, sufren una importante sinterización durante el proceso de síntesis mediante el método de Pechini, obteniéndose estructuras no porosas y con tamaños de cristal elevados. Por tanto, es de esperar que estos óxidos posean superficies específicas mínimas e isotermas de tipo II o III, según la clasificación IUPAC.

En la Figura 4.1 se muestra, a modo de ejemplo, la isoterma de adsorción-desorción de la perovskita LSM5A5, cuyo perfil obtenido fue muy similar para todas las perovskitas sintetizadas. Dicho perfil es de tipo III, indicativo de que el nitrógeno presenta una interacción muy débil con el óxido, típico de materiales no porosos. Por otro lado, el pronunciado incremento del volumen adsorbido en el rango de $P \cdot P_0^{-1} = 0,9-1$, indica la existencia de espacios interparticulares, lo que denota a su vez que la muestra, aunque haya sinterizado, no ha densificado permitiendo el paso de gas a través de huecos macroporosos.

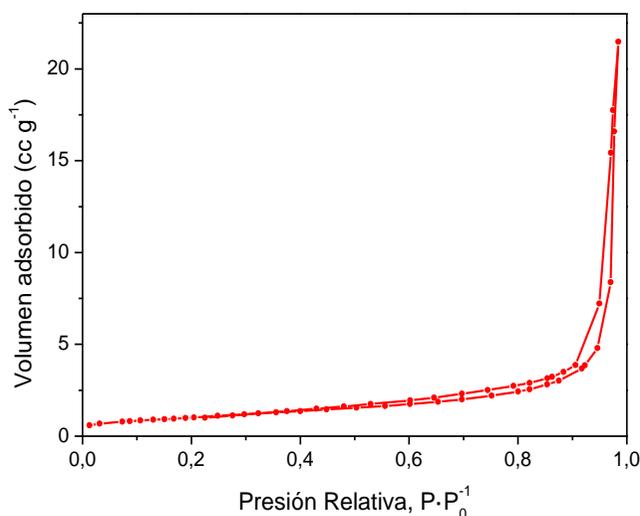


Figura 4.1. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de la perovskita LSM5A5.
 $S_{BET} = 3,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Mediante el tratamiento de los datos con el programa *ASiQwin*, se realizó la estimación de la superficie específica mediante el método BET. Como se esperaba con este método de síntesis, las perovskitas mostraron valores de áreas muy bajos, siendo inferiores a $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en todos los casos, como se muestra en la Tabla 4.5. La distribución de tamaños de los espacios entre partículas fue irregular en el rango 30-100 nm sin máximos definidos ya que, como se ha comentado anteriormente, se asocia a la distribución no de porosidad intrínseca, sino de espacios interparticulares. Como consecuencia, no se ha observado ninguna correlación aparente entre la composición y los valores de superficie específica.

Tabla 4.5. Superficie específica de las perovskitas sintetizadas calculada a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)						
LM	0,68	LSM	2,17	LC	0,38	LF	0,60
L8S2M	0,74	LSM8A2	6,93	L8S2C	0,57	L9S1F	1,07
L6S4M	2,24	LSM6A4	4,00	L6S4C	0,13	L7S3F	0,48
L5S5M	4,78	LSM5A5	3,68	L5S5C	0,84	L5S5F	0,06
L4S6M	0,73	LSM4A6	5,42	L4S6C	0,50	L3S7F	0,12
L2S8M	7,32	LSM2A8	3,48	L2S8C	1,53	L1S9F	0,29
SM	1,73	LSA	3,24	SC	0,06	SF	0,39

4.3. Difracción de rayos X

Debido a las altas temperaturas que deben emplearse en la síntesis de perovskitas, no todos los métodos de preparación son adecuados para diferentes composiciones, puesto que existe la posibilidad de aparición de segregación de fases como óxidos simples, carbonatos, etc. Es por esto que la caracterización principal para este tipo de materiales proviene del análisis por difracción de rayos X (DRX), del que se obtiene información imprescindible, como la cristalinidad y las fases cristalinas sintetizadas. Para facilitar la descripción de las perovskitas, se ha analizado cada familia de óxidos por separado.

La estructura cristalina teórica de la perovskita es la cúbica. Sin embargo, la distribución de los metales y la sustitución parcial por otros con diferentes estados de oxidación provocan distorsiones en la red cristalina que modifican esta estructura. De esta manera, es posible identificar en este tipo de óxidos estructuras geométricas como las mostradas en la Figura 4.2. La obtención de una u otra es dependiente de la naturaleza de los elementos metálicos.

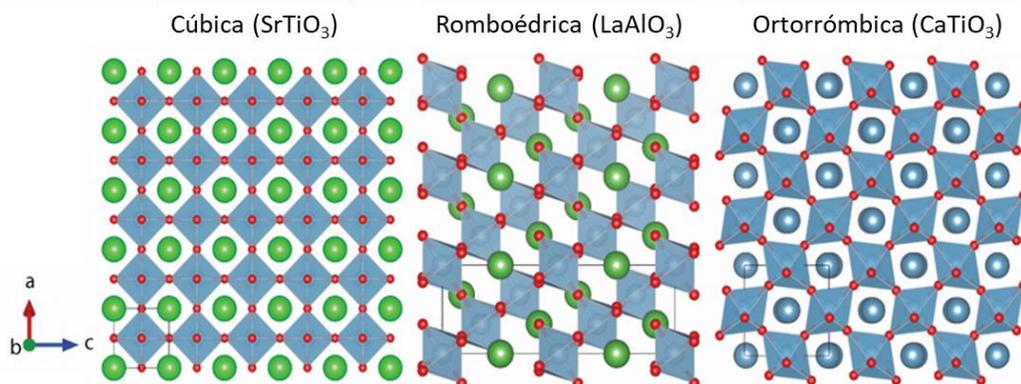


Figura 4.2. Posibles estructuras geométricas de las fases cristalinas de las perovskitas²³⁵.

4.3.1. Perovskitas LSM

Los difractogramas correspondientes a la familia de perovskitas LSM se muestran en la Figura 4.3, en la que se representan: A) el patrón de difracción completo y B) ampliación del rango $2\theta = 32-34^\circ$. En la Tabla 4.6 se resumen los parámetros de red de cada perovskita obtenidos tras refinamiento por Rietveld.

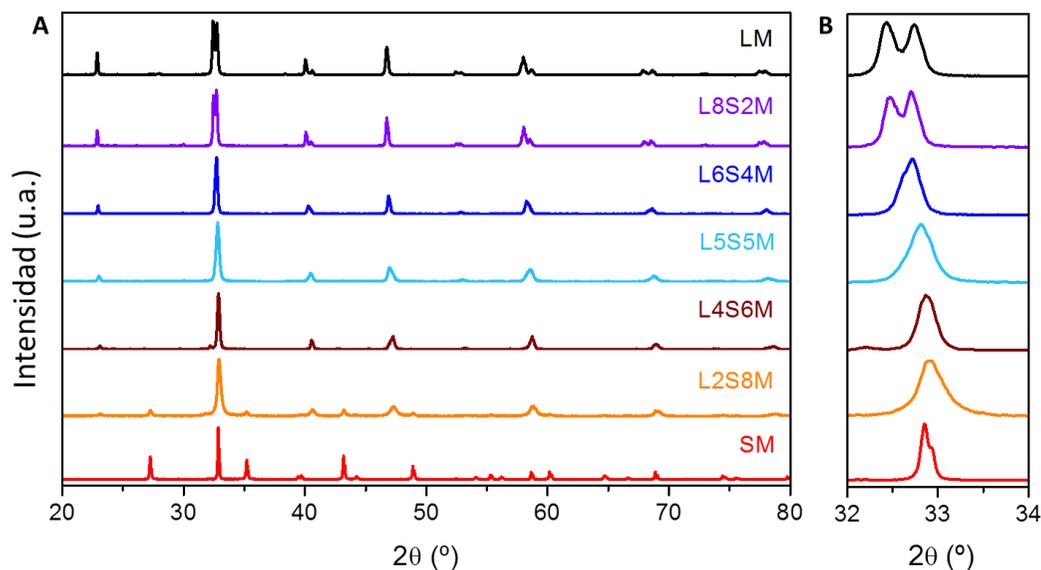


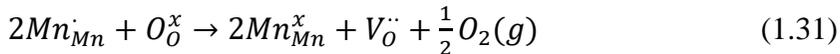
Figura 4.3. Difractogramas de la familia de perovskitas LSM.

Tabla 4.6. Parámetros cristalinos de las perovskitas LSM.

Perovskita	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de celda (Å)			Volumen de celda (Å ³)
			a	b	c	
LM	Hexagonal	R-3c	5,52	5,52	13,34	406,2
L8S2M	Hexagonal	R-3c	5,51	5,51	13,36	406,1
L6S4M	Hexagonal	R-3c	5,49	5,49	13,36	402,2
L5S5M	Tetragonal	I4/mcm	5,45	5,45	7,75	230,5
L4S6M	Tetragonal	I4/mcm	5,44	5,44	7,73	228,5
L2S8M	Hexagonal	P63/mmc	5,44	5,44	13,33	394,3
SM	Hexagonal	P63/mmc	5,45	5,45	9,08	269,6

Como se puede observar, los difractogramas de cada una de las composiciones exhibieron unos perfiles comparables, con fondo plano (poco ruido) y con picos bien definidos, lo que significa que se formaron estructuras altamente cristalinas con fases similares. En la Figura 4.3B se detecta un desplazamiento de los picos hacia ángulos superiores con el aumento en la cantidad de Sr²⁺, que es acorde a la disminución del volumen de celda de las muestras. Los cambios en las estructuras se deben a las

distorsiones producidas en la red cuando los cationes trivalentes La^{3+} son sustituidos por cationes divalentes Sr^{2+} , cuyos radios iónicos son distintos (1,36 Å y 1,44 Å, respectivamente)^{153,223}. De esta manera, el factor de tolerancia de Goldschmidt (t), factor indicativo de la estabilidad y las distorsiones sufridas en una estructura¹⁷⁸ se modifica hacia valores menores. Como ya describió mediante la reacción 1.31, el desajuste de cargas que se produce con este dopaje es compensado por el aumento de vacantes de oxígeno y la aparición de la especie Mn^{4+} que entra en equilibrio con el estado inicial Mn^{3+} , cuyos radios iónicos también son distintos (Mn^{3+} 0,645 Å y Mn^{4+} 0,53 Å), como ya fue descrito por Takacs y col.¹⁸⁸. La aparición de las vacantes de oxígeno y las distorsiones en la red favorecen la difusión de los iones y, por ello, el dopaje con estroncio incrementa la capacidad redox de las perovskitas. Estas variaciones concuerdan con la reducción del volumen de celda mostrado en la Tabla 4.6, observándose discontinuidades en los valores debidos a los cambios de simetría.



Los patrones de referencia de las perovskitas LM (ICDD: 01-073-8342) y L8S2M (ICDD: 01-073-6750) presentaron estructuras hexagonales y, en ambos óxidos, se encontró una pequeña contribución, 4 y 5 %, respectivamente, de fase secundaria La_2O_3 . Las perovskitas L6S4M (ICDD: 01-074-4365) y L5S5M (ICDD: 01-073-8363) presentaron una única fase, pero las estructuras cristalinas fueron hexagonal y tetragonal, respectivamente. Al aumentar el contenido en Sr^{2+} , la distorsión generada en la red atómica puede formar una estructura diferente, variando completamente sus parámetros de celda. La perovskita L4S6M (ICDD: 01-073-8343) presentó estructura tetragonal también, pero apareció una fase secundaria de espinela, de composición química $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, con una contribución del 8,2%. De nuevo, se apreció una disminución del volumen de celda entre las dos muestras tetragonales, acorde al aumento del dopaje con estroncio.

Por otra parte, la perovskita L2S8M mostró picos de dos fases diferentes, concretamente la de perovskita con la misma composición $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_3$ (ICDD 01-070-6124) y la de perovskita sin lantano SrMnO_3 (ICDD 01-072-0197). Esto se debió a la gran cantidad de Sr^{2+} introducido y a la consecuente formación de las dos fases en paralelo durante el proceso de síntesis. No obstante, fue la estructura de SrMnO_3 la que predominó y, por ello, los parámetros de celda se calcularon con el patrón de esta fase. Por último, la muestra SM mostró una única estructura cuyo patrón de referencia es el correspondiente a dicha composición. Ambas muestras se

identificaron con estructura hexagonal, aunque con un grupo espacial distinto a las perovskitas con mayor contenido en La^{3+} .

4.3.2. Perovskitas LSMA

En la Figura 4.4 se representan los difractogramas completos de las perovskitas LSMA sintetizadas y la ampliación del rango $2\theta = 32\text{-}34^\circ$ para observar con mayor claridad el efecto del dopaje.

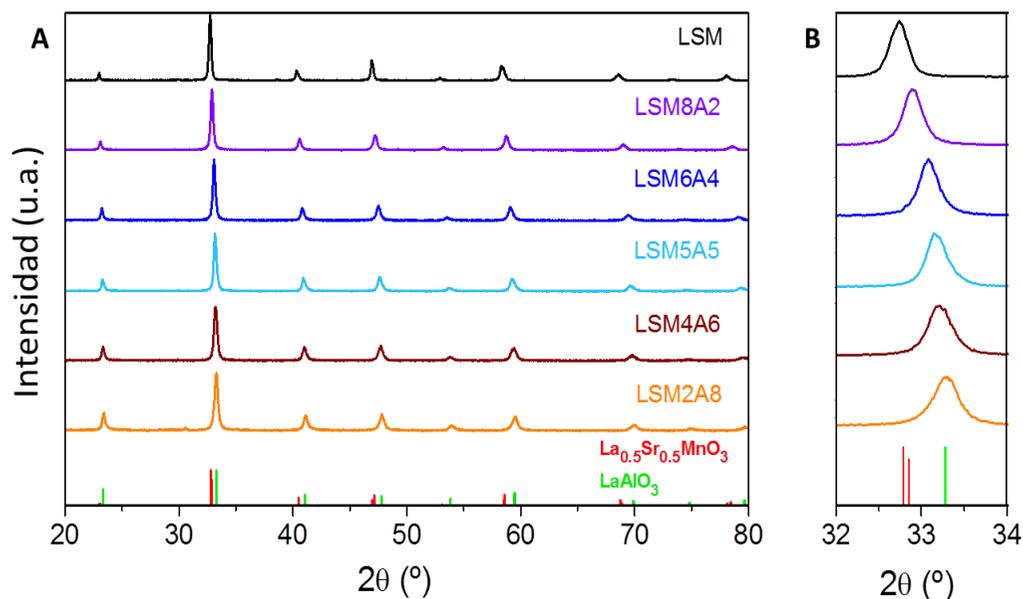


Figura 4.4 Difractogramas de la familia de perovskitas LSMA.

Todas las muestras presentaron fases cristalinas puras, caracterizadas por dos patrones de referencia con simetrías distintas: i) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (estructura tetragonal y grupo espacial $I4/mcm$, ICDD 01-073-8343) y ii) LaAlO_3 (estructura hexagonal y grupo espacial $R\text{-}3c$, ICDD 01-070-4120), en concordancia con otros trabajos publicados^{204,236}. En estos óxidos, no se detectó ninguna contribución de fases secundarias de óxidos simples, lo que indica una mayor estabilidad con la adición del aluminio. Además, todos los patrones experimentales fueron tratados con refinamiento por el método de Rietveld y los resultados de los parámetros de celda se resumen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Parámetros cristalinos de las perovskitas LSMA.

Perovskita	Parámetros de celda (Å)			Volumen de celda (Å ³)
	a	b	c	
LSM	5,49	5,49	13,36	402,2
LSM8A2	5,45	5,45	13,27	393,9
LSM6A4	5,41	5,41	13,17	384,9
LSM5A5	5,38	5,38	13,10	378,5
LSM4A6	5,37	5,37	13,08	377,2
LSM2A8	5,37	5,37	13,01	374,9

Como ocurrió en el caso anterior, la sustitución parcial de Mn^{3+} por Al^{3+} , cuyos radios iónicos son distintos (0,580 Å y 0,535 Å, respectivamente)²²³ resultó en la disminución del volumen de celda y, como consecuencia, un claro desplazamiento de los picos del difractograma hacia ángulos mayores. Esta reducción del volumen de celda, representada en la Figura 4.5, fue más significativo en las muestras con menor contenido en aluminio, mientras que a partir de LSM5A5 la disminución fue más ligera debido al menor contenido en manganeso, que sufría la variación de especies Mn^{3+} a Mn^{4+} .

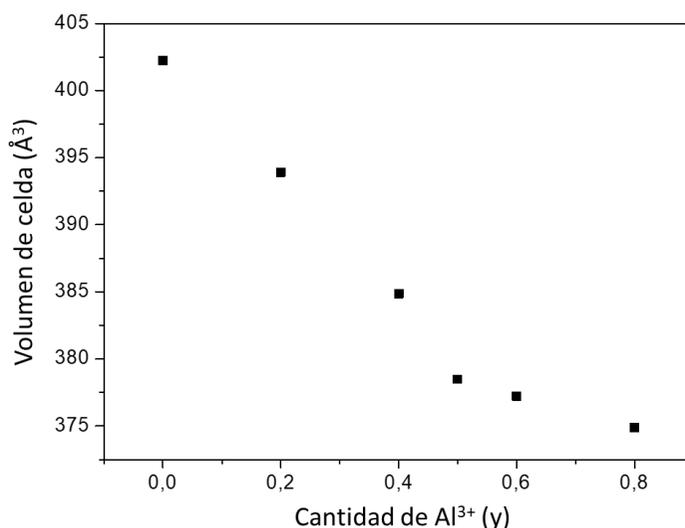


Figura 4.5. Volumen de celda de las perovskitas LSMA en función del contenido en Al^{3+} .

La síntesis de la perovskita LSA por el método de Pechini no fue adecuada puesto que se generó una mezcla de distintas fases: LaAlO_3 , $\text{LaSrAl}_3\text{O}_7$ y LaSrAlO_4 , como se muestra en la Figura 4.6. Por este motivo, esta muestra fue descartada para los siguientes ensayos en este trabajo.

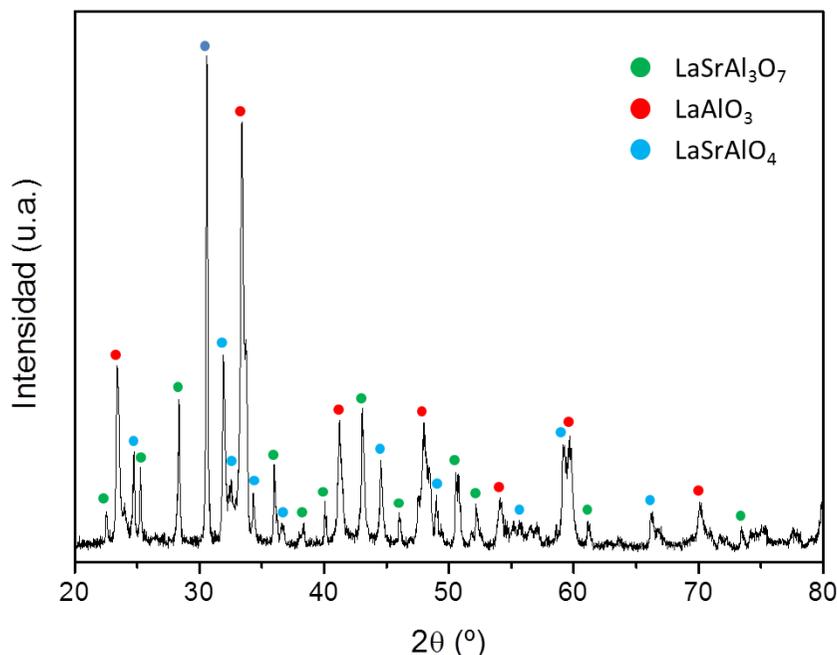


Figura 4.6. Diffractograma de la muestra LSA.

4.3.3. Perovskitas LSC

En la Figura 4.7 se muestran los difractogramas de las distintas composiciones de la familia de perovskitas LSC. En la ampliación del rango de la Figura 4.7B se observa el efecto del dopaje con Sr^{2+} . Tras el refinamiento mediante el método de Rietveld, los resultados de los parámetros cristalinos se detallan en la Tabla 4.8.

Al igual que con las perovskitas LSM, al aumentar la sustitución del catión trivalente La^{3+} por el catión divalente Sr^{2+} , cuyo radio iónico es menor, provocó un desajuste de cargas compensado por el equilibrio de especies $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ en la posición del catión B^{222} . Mientras que el cobalto (III) tiene radio iónico $0,61 \text{ \AA}$, el cobalto (IV) es de $0,53 \text{ \AA}$ ²²³. Este dopaje produjo un aumento del volumen de celda, y esto se tradujo en el desplazamiento de los picos de los difractogramas hacia ángulos menores.

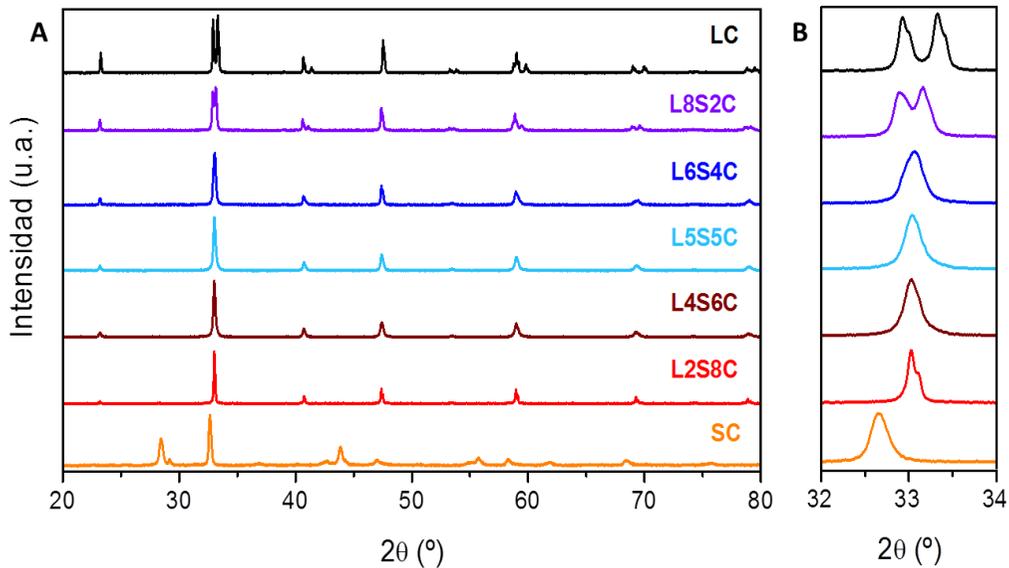


Figura 4.7. Difractogramas y patrones de referencia de las perovskitas LSC.

Tabla 4.8. Parámetros cristalinos de las perovskitas LSC.

Perovskita	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de celda (Å)			Volumen de celda (Å ³)
			a	b	c	
LC	Romboédrica	R-3c	5,44	5,44	13,10	388,0
L8S2C	Romboédrica	R-3c	5,45	5,45	13,18	391,1
L6S4C	Romboédrica	R-3c	5,44	5,44	13,23	391,8
L5S5C	Romboédrica	R-3c	5,44	5,44	13,26	392,1
L4S6C	Romboédrica	R-3c	5,44	5,44	13,27	393,0
L2S8C	Cúbica	Pm-3m	3,84	3,84	3,84	56,4
SC	Romboédrica	P63/mmc	5,49	5,49	4,19	126,4

El patrón de referencia de la perovskita LC (ICDD: 01-073-5972) coincidió en todo el rango $\theta = 20-80^\circ$ con el difractograma de la muestra sintetizada. Del mismo modo que se observó en las perovskitas LSM con bajo contenido en Sr^{2+} , tanto LC como L8S2C mostraron dos picos en el rango $\theta = 32-34^\circ$, mientras que cuando el dopaje fue mayor ($x > 0,2$) cambió a un único pico. Todas las muestras presentaron estructura romboédrica, a excepción de la perovskita L2S8C, cuyo difractograma se

identificó con la fase cúbica. Por último, la perovskita SC mostró también una distribución romboédrica, pero correspondiente a la estructura de Brownmillerita¹⁸², cuya fórmula química es $\text{SrCoO}_{2.5}$. Al no introducir lantano en la síntesis de esta muestra, se genera una estructura estable y con un ordenamiento cristalino que se distingue del de la perovskita por presentar además de posiciones octaédricas capas con centros con coordinación tetraédrica¹⁸². Ninguna otra fase relacionada con óxidos metálicos simples fue detectada. Estas perovskitas LSC sintetizadas presentaron las mismas características reportadas por Chen y col. (2015), quienes sintetizaron sus muestras mediante el método sol-gel y emplearon temperaturas de calcinación de $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ²³⁷.

4.3.4. Perovskitas LSF

Los difractogramas de las perovskitas LSF se representan en la Figura 4.8. En todos los casos se han formado fases cristalinas puras, sin segregación de fases de óxidos metálicos simples. La sustitución parcial de las especies La^{3+} por Sr^{2+} induce el desajuste de cargas, al igual que en las perovskitas LSM y LSC, que es compensado mediante la formación de vacantes de oxígeno y el equilibrio de las especies Fe^{3+} y Fe^{4+} , cuyos radios iónicos son distintos, $0,645\text{ \AA}$ y $0,585\text{ \AA}$, respectivamente²²³. Esto supone distorsiones en la red cristalina, modificando la simetría de la red cristalina y los parámetros de celda, tal y como se muestra en la Tabla 4.9, y causando un desplazamiento de los picos de los difractogramas hacia ángulos mayores, como se aprecia en detalle en la Figura 4.8B^{238,239}.

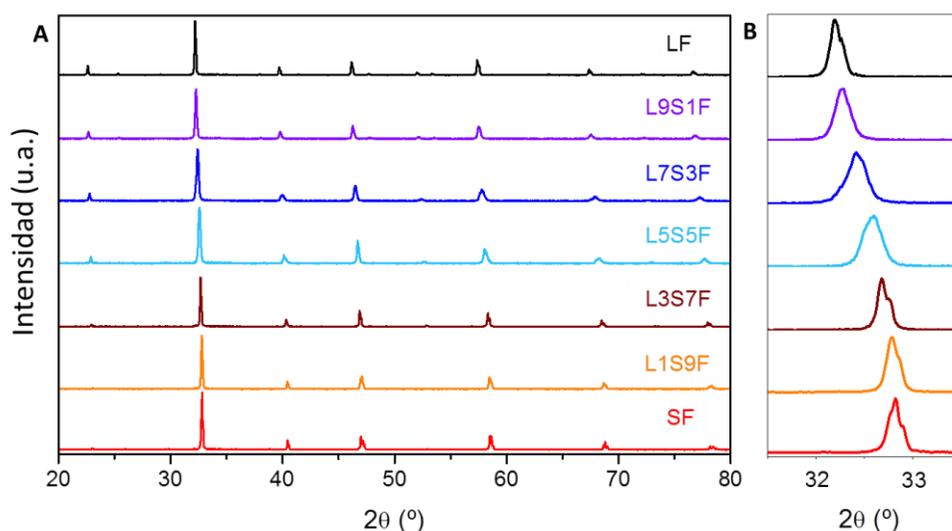


Figura 4.8. Difractogramas correspondientes a las perovskitas LSF.

Tabla 4.9. Parámetros cristalinos de las perovskitas LSF.

Perovskita	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de celda (Å)			Volumen de celda (Å ³)
			a	b	c	
LF	Ortorrónica	Pnma	5,56	7,85	5,56	242,8
L9S1F	Ortorrónica	Pnma	5,55	7,84	5,55	241,5
L7S3F	Ortorrónica	Pnma	5,55	7,80	5,51	238,4
L5S5F	Romboédrica	R-3c	5,51	5,51	13,43	407,5
L3S7F	Romboédrica	R-3c	5,48	5,48	13,41	402,3
L1S9F	Romboédrica	R-3c	5,47	5,47	13,39	400,8
SF	Cúbica	Pm-3m	3,86	3,86	3,86	57,6

4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido proporciona información sobre la morfología y estructura de las muestras y el tamaño de partículas. Para un análisis más completo se han utilizado las técnicas auxiliares de microanálisis elemental por dispersión de rayos X (EDX) y de mapeo de elementos a través de los cuales se han evaluado la presencia y la homogeneidad de la distribución de los distintos componentes, y se han cuantificado de manera aproximada.

Perovskitas LSM

En la Figura 4.9 se muestran imágenes SEM de las perovskitas de la familia LSM, exhibiendo partículas de gran tamaño (10-100 μm), características de la sinterización de las muestras debido a la elevada temperatura de síntesis empleada. A medida que se incrementó el dopaje con Sr^{2+} , las partículas disminuyeron su tamaño y formaron agregados con más cavidades y formas irregulares, siendo este efecto más acentuado en el caso de la muestra SM.

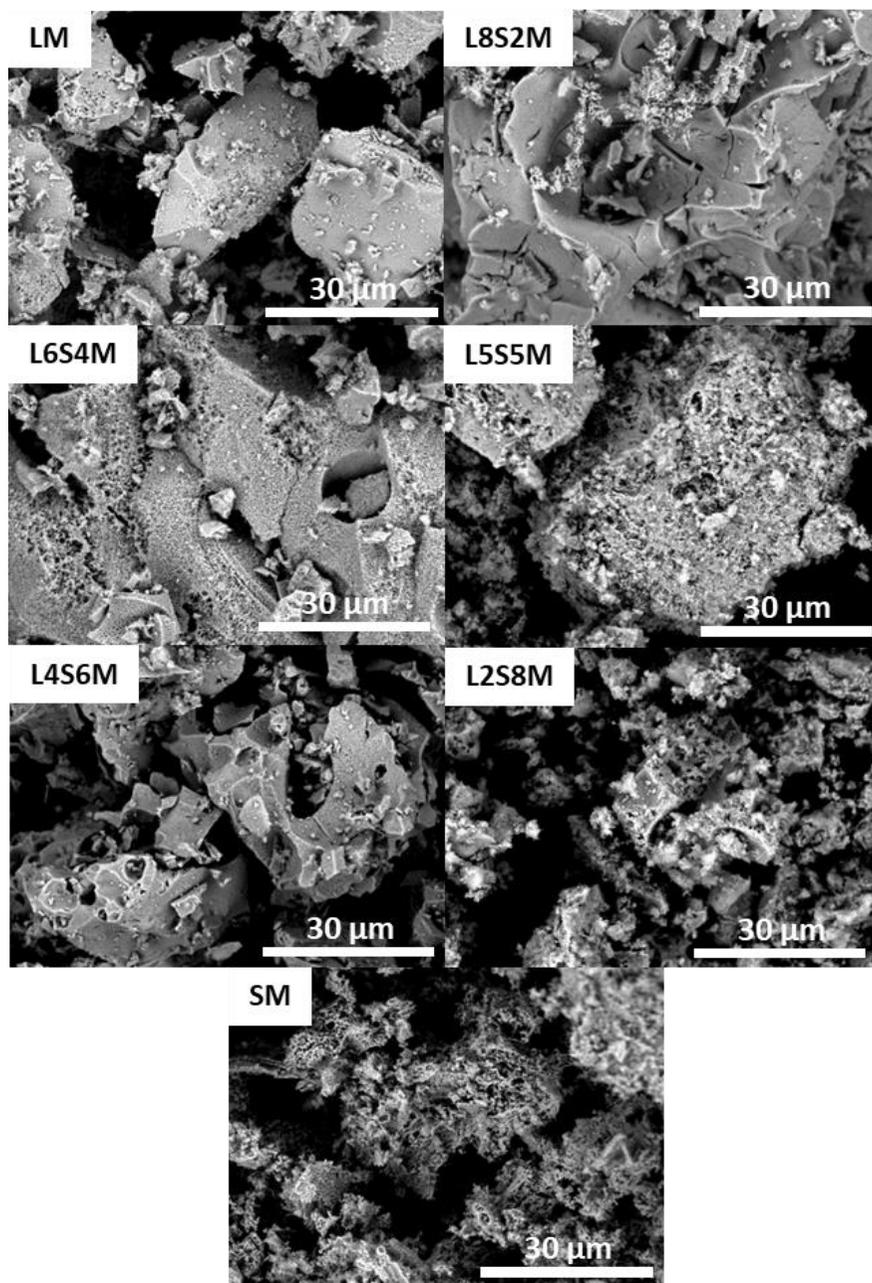


Figura 4.9. Imágenes SEM de la familia de perovskitas LSM

Con el sistema de análisis bidimensional fue posible realizar un mapeo de las muestras, fue posible comprobar la homogeneidad en la distribución de los distintos metales. A modo de ejemplo, en la Figura 4.10 se muestra la disposición espacial de los elementos La, Sr y Mn, para un área de la perovskita L6S4M.

Estas imágenes confirman la homogeneidad de la distribución de los metales en la perovskita a escala micro. En este caso en particular, el Sr emite menos señal debido a su menor concentración en la muestra y a que la señal del nivel K obtenida de este elemento (~14 kV) está más próxima de la potencia máxima empleada durante la toma de imágenes (25 kV) que de las señales de los otros dos elementos.

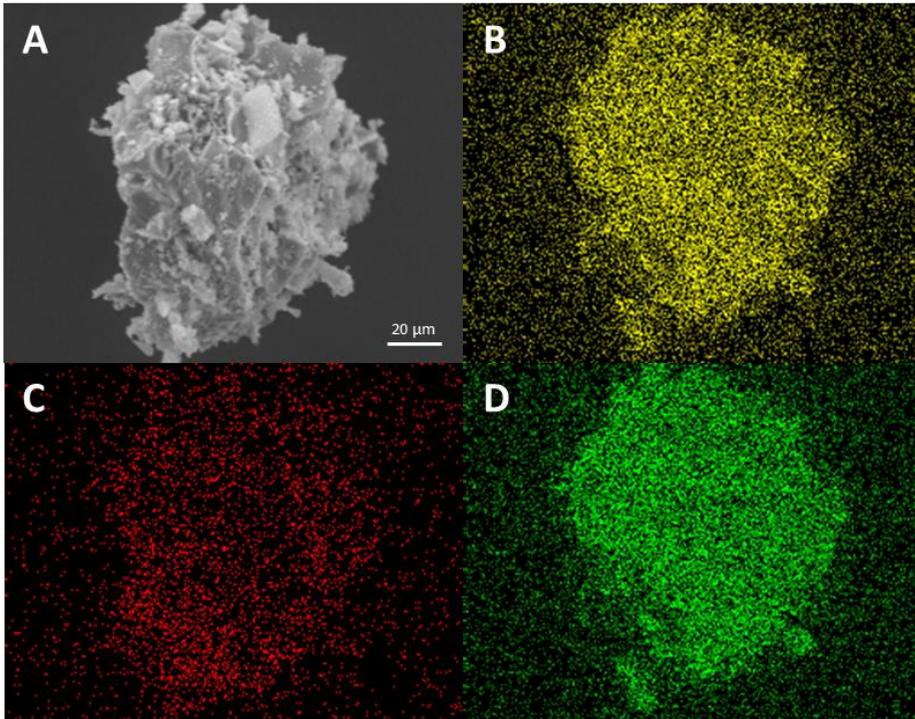


Figura 4.10. *Imágenes del mapeo elemental de la perovskita L6S4M. Imagen de la muestra (A) y distribución de los metales La (B), Sr (C) y Mn (D).*

Perovskitas LSMA

Las perovskitas LSMA también mostraron partículas de gran tamaño, 10-100 μm , y con texturas similares a la muestra L6S4M. Un mapeo de las muestras revela de nuevo la homogeneidad en la distribución de los metales en las partículas.

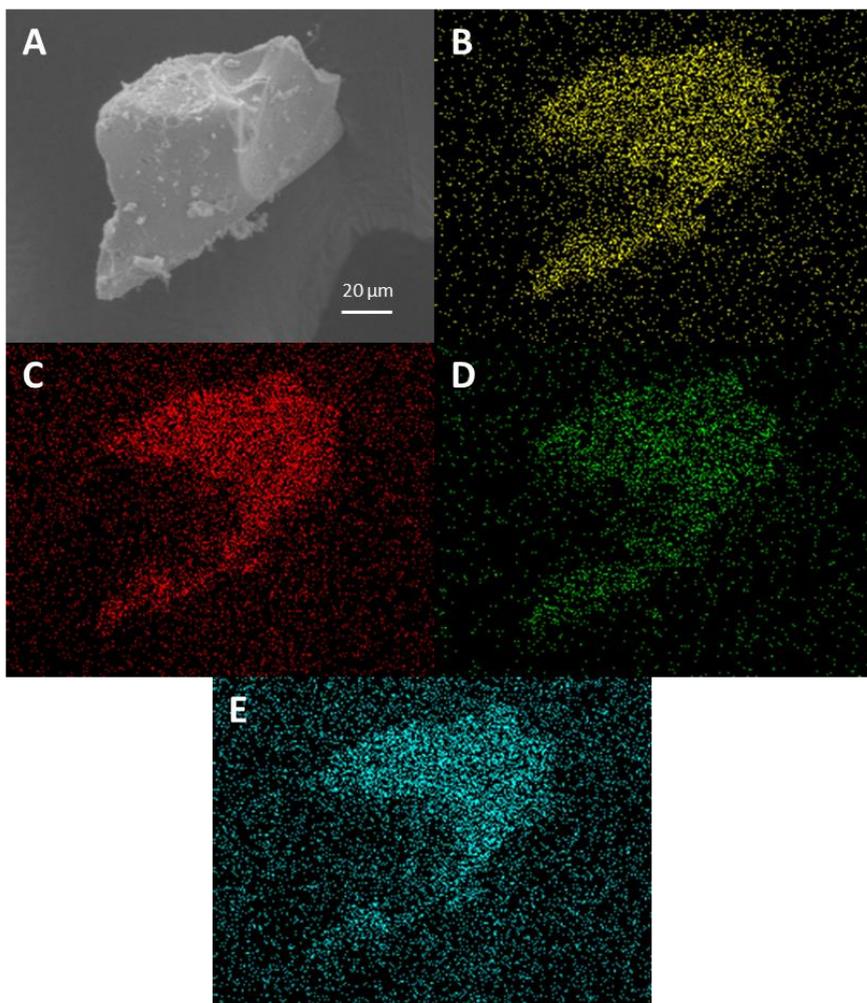


Figura 4.11. Imágenes del mapeo elemental de la perovskita LSM5A5. Imagen de la muestra (A) y distribución de los metales La (B), Sr (C), Mn (D) y Al (E).

Perovskitas LSC

En el caso de las perovskitas LSC, mostradas en la Figura 4.12, se puede observar que, a medida que se aumenta la cantidad de Sr^{2+} , la superficie de las partículas comenzó a presentar una textura más rugosa y con partículas de menor tamaño. La muestra SC presentó una morfología muy diferente a las demás composiciones al percibirse un grado elevado de sinterización. También se obtuvo una buena homogeneidad en la distribución de los cationes metálicos, como se observa en el mapeo de la perovskita L8S2C de la Figura 4.13.

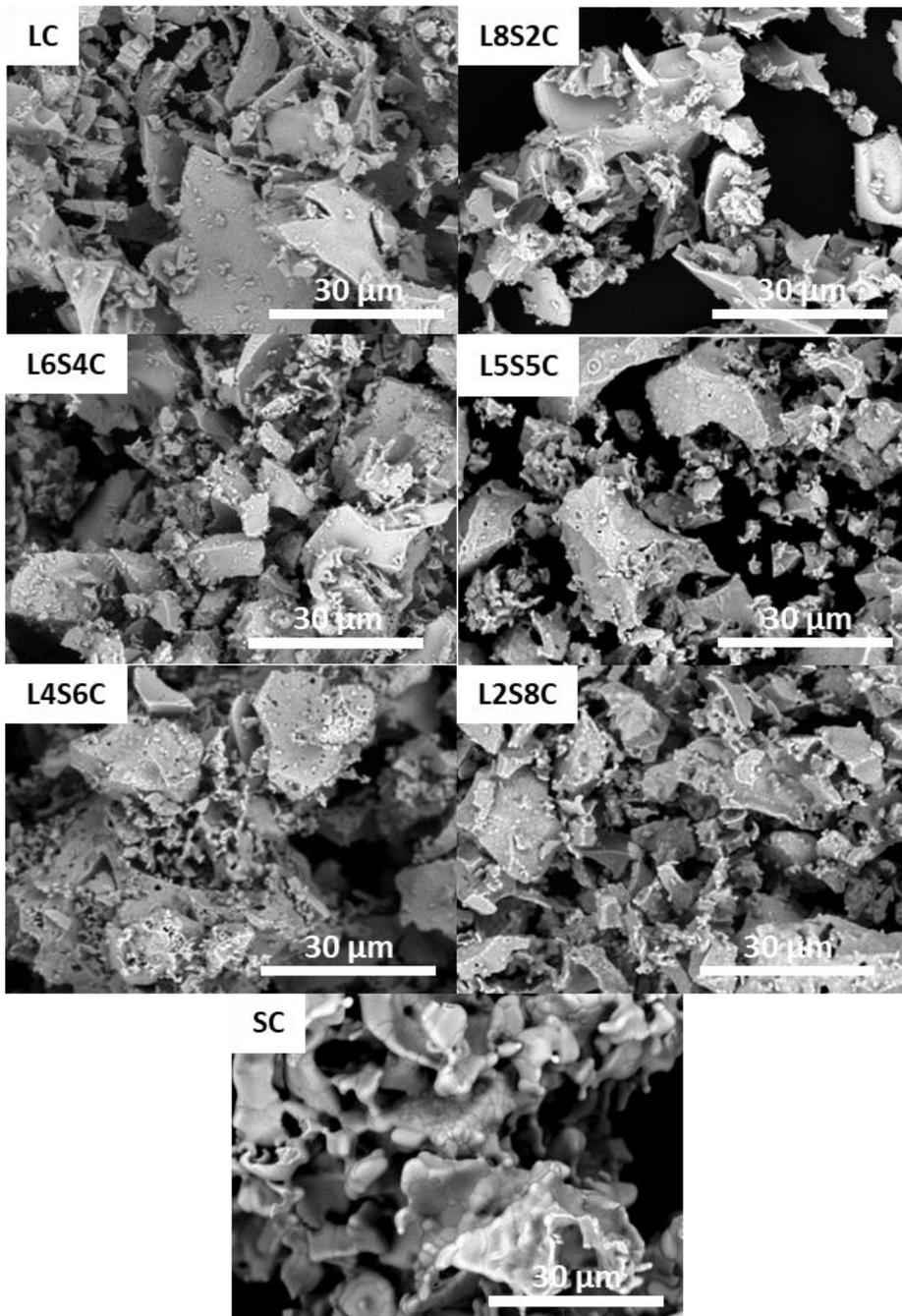


Figura 4.12. Imágenes SEM de la familia de perovskitas LSC.

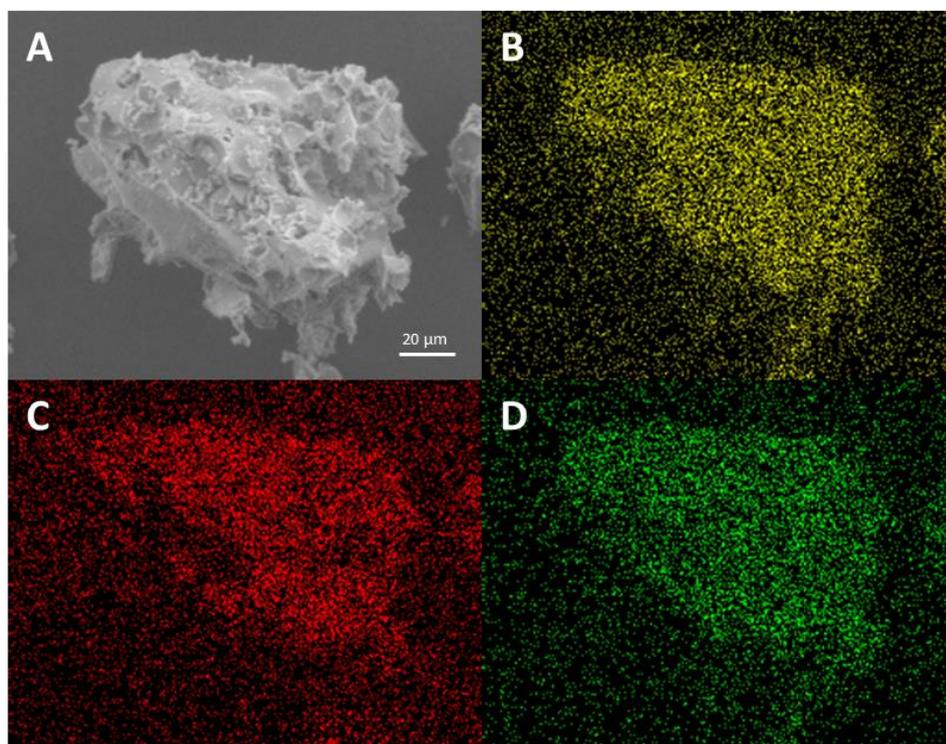


Figura 4.13. Imágenes del mapeo elemental de la perovskita L8S2C. Imagen de la muestra (A) y distribución de los metales La (B), Sr (C) y Co (D)

Perovskitas LSF

Las imágenes obtenidas en las perovskitas LSF revelan una variación de la morfología de la muestra a medida que se aumenta el dopaje de Sr^{2+} , Figura 4.14. En las perovskitas con más lantano se ven pequeños canales que pueden haberse generado por la liberación de gases (fundamentalmente CO_2 y H_2O) durante la combustión de la materia orgánica en el proceso de síntesis. En las perovskitas con más estroncio, este efecto no se aprecia debido a que se generan aglomerados de partículas más pequeñas. Estos poros van siendo cada vez de menor diámetro hasta dejan de apreciarse en las perovskitas con $x \geq 0.7$. El tamaño de las partículas de nuevo está en el rango 10-100 μm y va creciendo en forma de sinterización o aglomeración y la textura se vuelve más rugosa, sobre todo para la muestra SF.

Por otro lado, la distribución homogénea de los metales en la muestra fue confirmada por mapeo, como se observa en la muestra L9S1F de la Figura 4.15.

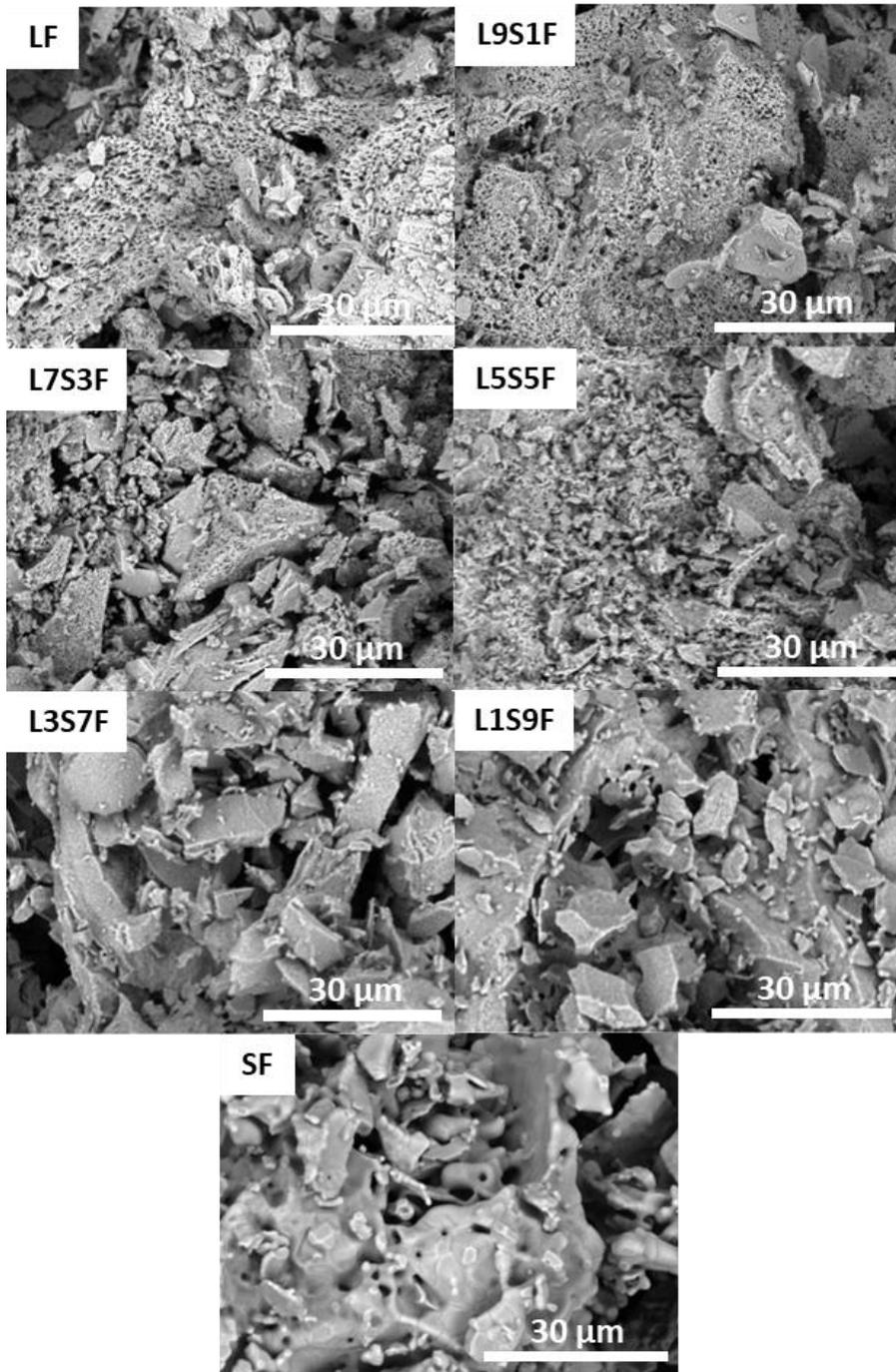


Figura 4.14. Imágenes de SEM de las perovskitas LSF sintetizadas.

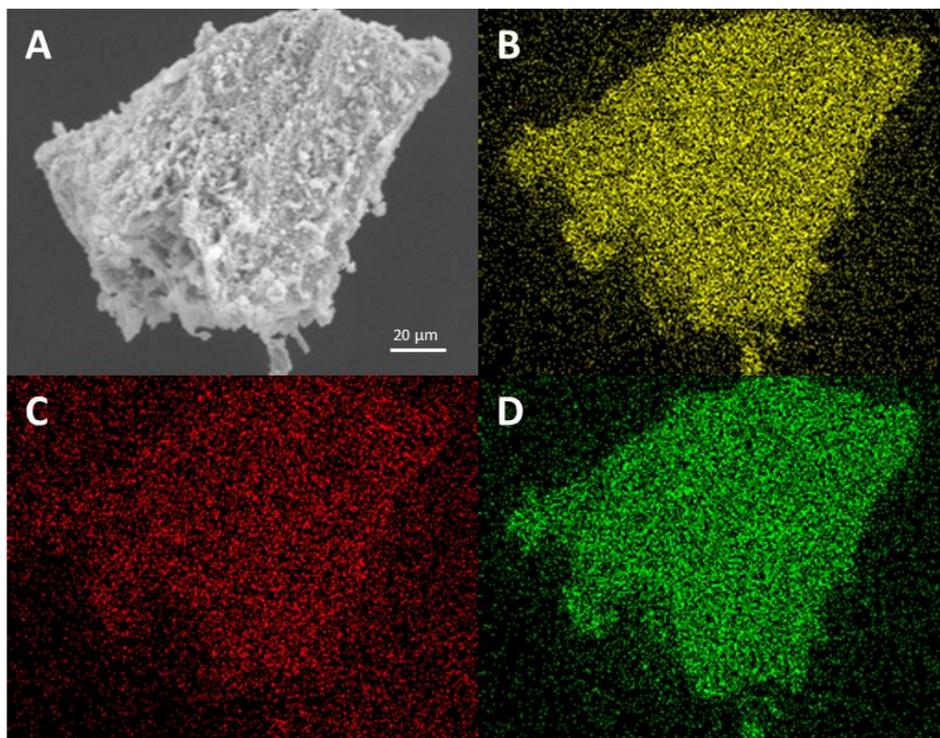


Figura 4.15. Imágenes del mapeo elemental de la perovskita L9S1F. Imagen de la muestra (A) y distribución de los metales La (B), Sr (C) y Fe (D).

En resumen, las familias de perovskitas seleccionadas en esta tesis fueron sintetizadas, en general, con éxito mediante el método de Pechini modificado. Este procedimiento de síntesis fue adecuado para la obtención de perovskitas cristalinas con fases de elevada pureza y una distribución homogénea de los distintos metales en las redes atómicas, exceptuando el caso de la muestra LSA. Los óxidos formaron estructuras cristalinas no porosas con partículas de elevado tamaño, 10-100 μm . Además, por imágenes SEM se pudo observar que las muestras con altas cantidades de Sr^{2+} sufrieron más de sinterización, claramente visible en las composiciones SC y SF.

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD REDOX DE LAS PEROVSKITAS

5. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD REDOX DE LAS PEROVSKITAS

En el capítulo 4 se estudió la caracterización de las perovskitas sintetizadas mediante el método de Pechini modificado. Los óxidos obtenidos formaron partículas de gran tamaño, no porosas con estructuras cristalinas de elevada pureza y con una distribución homogénea de los metales. También se pudo observar el efecto del dopaje con los cationes Sr^{2+} y Al^{3+} sobre las redes cristalinas, provocando desequilibrios de cargas y distorsiones en la red cristalina. En este capítulo se evalúa el efecto producido por estos elementos en la capacidad de liberar oxígeno y en la estabilidad de las perovskitas durante el desarrollo de ciclos termoquímicos redox mediante termogravimetría y en un reactor de lecho fijo.

Una de las características esenciales que deben mostrar las perovskitas, de cara a su desarrollo en los ciclos termoquímicos redox, es una buena capacidad de reducción y oxidación, es decir, capacidad de liberar y recuperar oxígeno de su estructura, manteniendo a la vez una elevada estabilidad durante los ciclos, lo que implica la reversibilidad de los procesos. Con el objetivo de evaluar dichas propiedades, se realizaron ensayos termogravimétricos para cuantificar las pérdidas y ganancias de masa asociadas a cada una de las etapas redox. Estos ensayos también permitieron conocer otras características como las temperaturas mínimas de reducción y oxidación (esenciales en las consideraciones termodinámicas) o la estabilidad de las muestras en múltiples ciclos consecutivos.

Como se describió en el capítulo introductorio, para las familias de perovskitas en las que se estudia el efecto del dopaje con Sr^{2+} , cabe esperar que al aumentar el contenido en este elemento, dado que promueve la formación de vacantes de oxígeno, se incremente el grado de reducción de la perovskita y, por ende, el grado de oxidación en la reacción inversa^{197,206}. Por otro lado, en las perovskitas LSMA el efecto esperado al introducir Al^{3+} en la estructura del óxido es que la productividad también aumente debido a la formación de cationes Mn^{4+} y se mantenga la estabilidad²⁰⁰, como se explicará más adelante.

Debido a que las condiciones de operación requeridas para cada familia de perovskitas son distintas en función de su composición química, en este capítulo se

han dividido los resultados obtenidos en función de la composición de estos óxidos mixtos.

5.1. Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Las primeras perovskitas sintetizadas en esta tesis fueron las de composición LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1$). Estos óxidos fueron inicialmente estudiados debido a su potencial para disminuir las temperaturas de operación y aumentar así la eficiencia en comparación con la ceria, que es el material de referencia¹⁸¹. Según los resultados publicados, al aumentar la concentración de Sr^{2+} en la perovskita LaMnO_3 , la capacidad de liberación de oxígeno aumenta notablemente, siendo máxima para la composición $x = 0,4$ ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$). Por encima de este valor, la perovskita comienza a presentar cierta inestabilidad en reacciones de múltiples ciclos. Además, el proceso de dopado penaliza las cinéticas de reacción, volviéndose más lentas.¹⁹⁰ Atendiendo a esta información previa, se realizaron ensayos de la capacidad de almacenamiento de oxígeno en los ciclos redox mediante termogravimetría. Asimismo, en el reactor de lecho fijo se realizaron ensayos de ciclos termoquímicos para la disociación de CO_2 esperando conseguir los mejores resultados con las perovskitas de composiciones con $x = 0,4-0,5$.

5.1.1. Ensayos termogravimétricos

Los ensayos termogravimétrico (TGA) se llevaron a cabo con el siguiente programa de temperaturas: reducción a 1.300 °C en atmósfera inerte de Ar y oxidación a 1.000 °C en aire. El tiempo de isotermas de cada etapa fue de 30 minutos y las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron de 20 °C min^{-1} . En la Figura 5.1 se muestran los resultados obtenidos. Con el fin de poder observar con mayor claridad las diferentes tendencias durante este ensayo, se han separado en dos gráficas distintas las perovskitas con $x = 0-0,5$ y $x = 0,6-1$.

En los primeros minutos del calentamiento se distinguieron dos pérdidas de masa en el intervalo $100-150\text{ °C}$ y a 350 °C , correspondientes a la eliminación de humedad y CO_2 adsorbido en la superficie o formando carbonatos^{202,203} (aunque no detectables por DRX), respectivamente. Además, esto concuerda con los resultados obtenidos en la monitorización de los ciclos termoquímicos realizados en lecho fijo, como se verá más adelante. La pérdida total de masa asociada a ambos eventos fue baja, en el intervalo $0,03$ y $0,35\%$, lo que encaja con la baja superficie de estos materiales, siendo más claramente apreciables en las muestras con mayor contenido en La^{3+} (Figura 5.1A). En las perovskitas con $x > 0,5$, sin embargo, este hecho no se apreció

debido a que la pérdida total de masa durante el ciclo fue notablemente mayor que en las primeras muestras (hasta 3 % más entre L8S2M y SM), y la contribución de la desorción fue menos significativa.

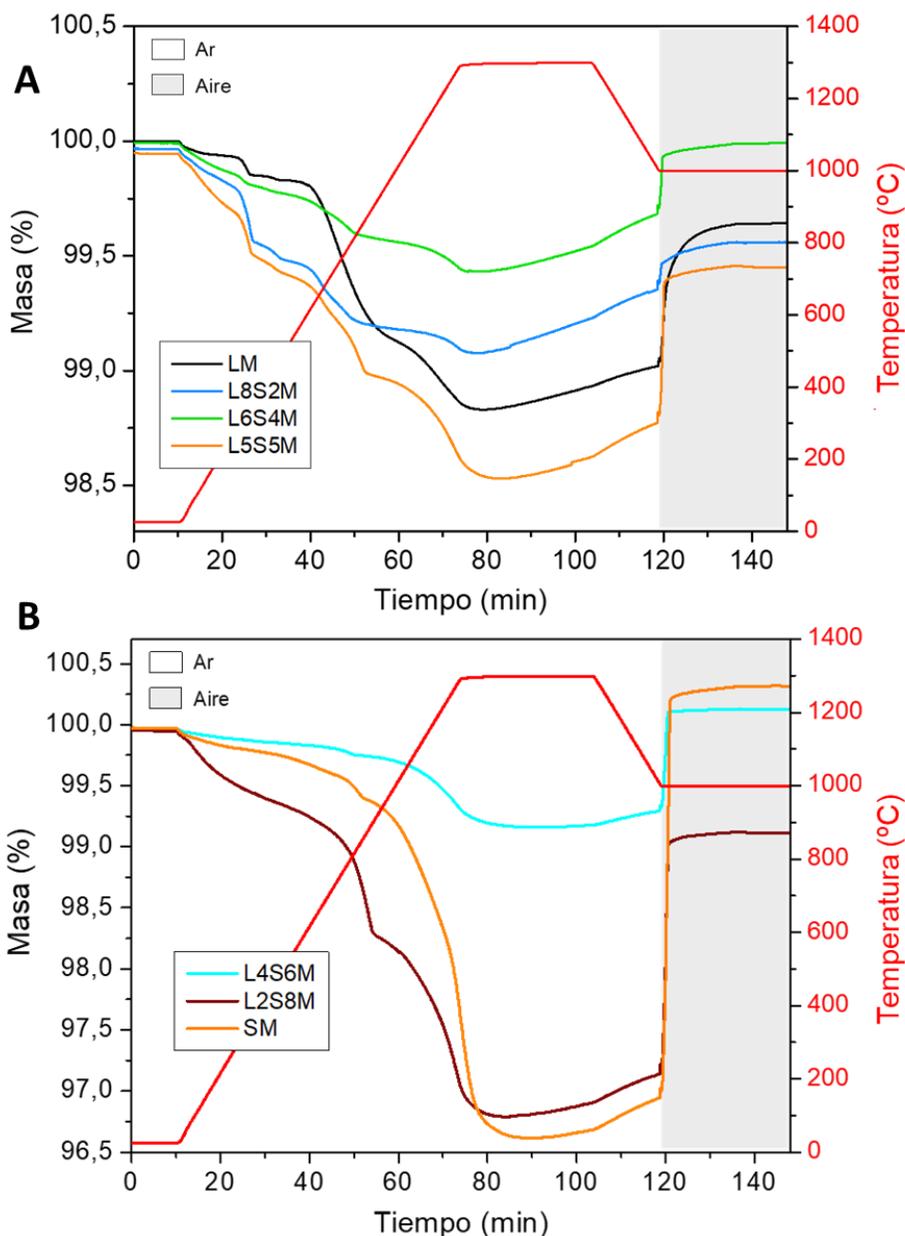


Figura 5.1. Ensayos termogravimétricos de un ciclo redox con las perovskitas LSM: A) composiciones con $x = 0-0,5$ y B) composiciones con $x = 0,6-1$.

A partir de 500 °C comenzó la reducción de las perovskitas. Este tipo de estructuras presentan una particularidad y es que los oxígenos en las posiciones más cercanas a la superficie, denominados “oxígenos lábiles”, poseen una energía de enlace menor y son liberados con mayor facilidad, es decir, a temperaturas inferiores²⁴⁰. Además, la reducción de las perovskita LaMnO₃ implica que la liberación de oxígeno debe equilibrarse mediante la transición de estado de oxidación del Mn³⁺ a Mn²⁺. En este sentido, la muestra LM liberó inicialmente los oxígenos lábiles a partir de 660 °C y, a medida que estos oxígenos se agotaron, los del interior de la estructura fueron difundiendo hacia el exterior al mismo tiempo que se generaron las especies Mn²⁺. Este comportamiento finalizó al alcanzar la temperatura de isoterma a 1.250 °C.

Cuando se introduce Sr²⁺ se produce un el desajuste de cargas, que promueve la formación de vacantes de oxígeno y la transición de estados de oxidación de las especies del manganeso: Mn⁴⁺ → Mn³⁺. De este modo, la difusión de los oxígenos por la red cristalina se ve favorecida y la temperatura umbral de reducción disminuye, tal y como se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resultados de la etapa de reducción de las perovskitas LSM.

Perovskita	T _{red} (°C)	O ₂ (μmol g ⁻¹)
LM	660	320
L8S2M	610	153
L6S4M	600	179
L5S5M	570	310
L4S6M	550	263
L2S8M	500	806
SM	490	1.057

Inicialmente, los oxígenos lábiles son liberados al mismo tiempo que se transforman los Mn⁴⁺ en Mn³⁺ hasta temperaturas de 800 °C. A partir de ese momento, la liberación de los oxígenos difundidos desde el interior predomina y comienza paralelamente la segunda transición de las especies Mn³⁺ a Mn²⁺. En las muestras con alto contenido en Sr²⁺ (Figura 5.1B), la cantidad de Mn⁴⁺ y vacantes de oxígeno es muy elevada y permite que se produzca una mayor cantidad de O₂ total. Así, la pérdida de masa se corresponde con la liberación de los oxígenos lábiles y, en estos casos, a la transición de Mn⁴⁺ a Mn³⁺. La perovskita L2S8M exhibió un

comportamiento distinto al mostrar dos caídas bien diferenciadas, sugiriendo un cambio estructural, que se confirmó posteriormente en el análisis por DRX.

En términos de productividad, se observó un significativo aumento en la cantidad de O_2 liberado a medida que se incrementaba el contenido en Sr^{2+} dentro de la perovskita $LaMnO_3$, tal y como se representa en la Figura 5.2.

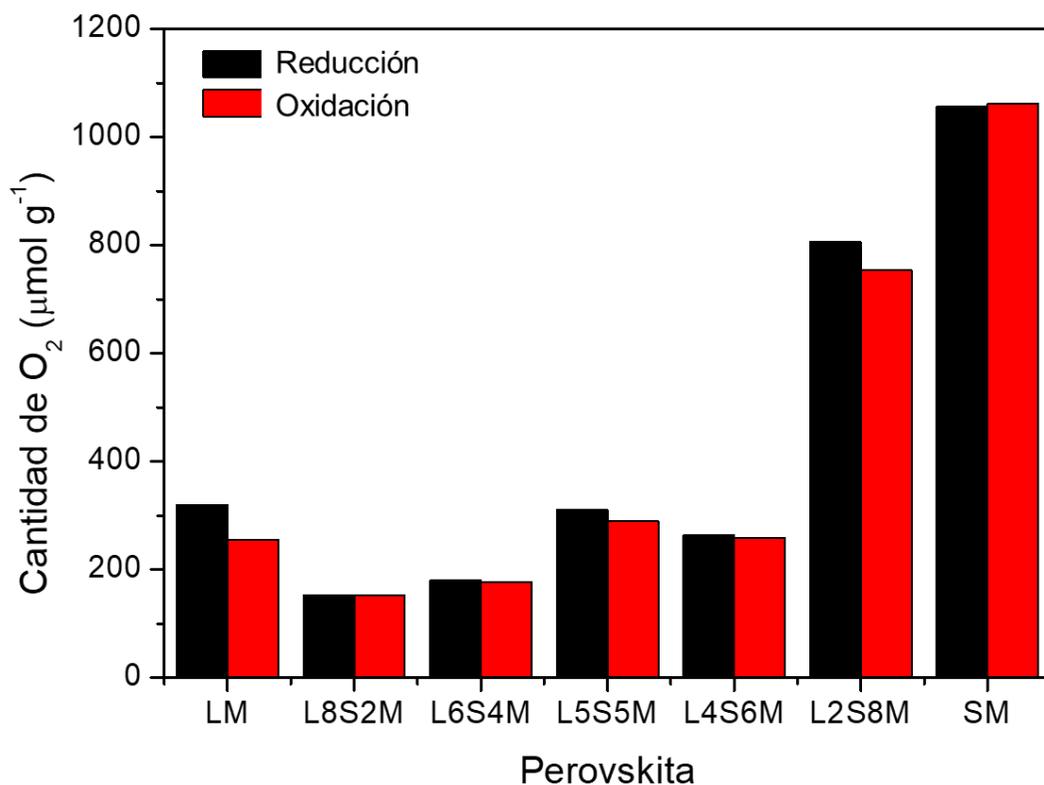


Figura 5.2. Capacidad redox de las perovskitas LSM durante los ciclos termoquímicos redox en TGA.

Como se puede observar, con las muestras L2S8M y SM se consiguieron reducciones entre 3 y 4 veces mayores que con las demás composiciones, atribuido a la presencia de la alta densidad de vacantes de oxígeno y la concentración de especies Mn^{4+} . Un efecto adicional observado para todas las perovskitas fue el ligero aumento de masa durante la isoterma a $1.300\text{ }^\circ\text{C}$ provocado por trazas de oxígeno presentes en la cámara de reacción del equipo. Este factor se tuvo en cuenta en el cálculo de las capacidades redox.

La etapa de oxidación fue prácticamente instantánea cuando se introdujo aire, de modo que todas las muestras se reoxidaron total o parcialmente (Figura 5.2). Aunque

las muestras LM y L2S8M no llegaron a recuperar el 100 % de su masa inicial, debido a un cambio estructural irreversible como se verá a continuación, la capacidad de reoxidación en general fue superior al 90% para todos los casos. La muestra LM, al presentar una menor cantidad de vacantes de oxígeno, exhibió velocidades de reducción y oxidación inferiores, tal y como se puede observar en la curva TG, asociando este hecho a la menor capacidad de difundir esos oxígenos en su red cristalina.

Las perovskitas LSM mostraron capacidades redox destacables con producciones de O_2 de hasta $320 \mu\text{mol g}^{-1}$ para las composiciones con $x < 0,8$, que se correspondieron con valores conseguidos en estudios similares^{181,241} (en los que también se empleó el análisis termogravimétrico y se evaluaron muestras con $x = 0,3-0,5$, operando a temperaturas de $1.400-1.500 \text{ }^\circ\text{C}$ para la reducción y $700-1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ para las oxidaciones con aire). Por otro lado, las perovskitas L2S8M y SM, presentaron un grado de reducción mucho mayor, con valores por encima de los $800 \mu\text{mol g}^{-1}$, siendo SM la que mayor capacidad reducción-oxidación presentó, con un total de $1.057 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $1.061 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Esos valores, traducidos a grados de reducción, corresponden con $\delta_{\text{red}} = 0,502$ ($\text{SrMnO}_{2,498}$) y $\delta_{\text{oxd}} = 0,504$ ($\text{SrMnO}_{3,002}$). También se observaron las curvas del análisis térmico diferencial y, como cabría esperar, el pico exotérmico relativo a la etapa de oxidación fue notablemente superior para estas dos perovskitas, como se presenta en la Figura 5.3. Aunque, por el contrario, a medida que se aumenta el contenido en Sr^{2+} , este pico aparece a mayores tiempos, indicando una cinética de recuperación de oxígenos más lenta.

El análisis DRX posterior reveló que, tras el tratamiento térmico, las muestras mantuvieron su cristalinidad, tal y como se representa en la Figura 5.4, excepto en el caso de la perovskita LM, cuya línea base fue más irregular. Además, para esta muestra se detectó un cambio de estructura cristalina, pasando de ser hexagonal ($R\bar{3}c$) antes de ser sometida a reacción, a adquirir una estructura ortorrómbica, grupo espacial $Pnma$. Este cambio se atribuye a que la temperatura de reducción fue más elevada que la empleada en la síntesis, provocando la sinterización de la muestra y su evolución estructural. El resto de muestras con $x < 0,8$, e incluso la SM, mantuvieron su estructura, excepto la perovskita L2S8M, es la que inicialmente se identificaron dos fases diferentes y tras el ensayo derivó en una única fase correspondiente a su composición y estructura tetragonal, grupo espacial $P4/m$ (ICSD: 159662). Esto explica la pérdida de masa en 2 etapas de reducción observada en el ensayo termogravimétrico.

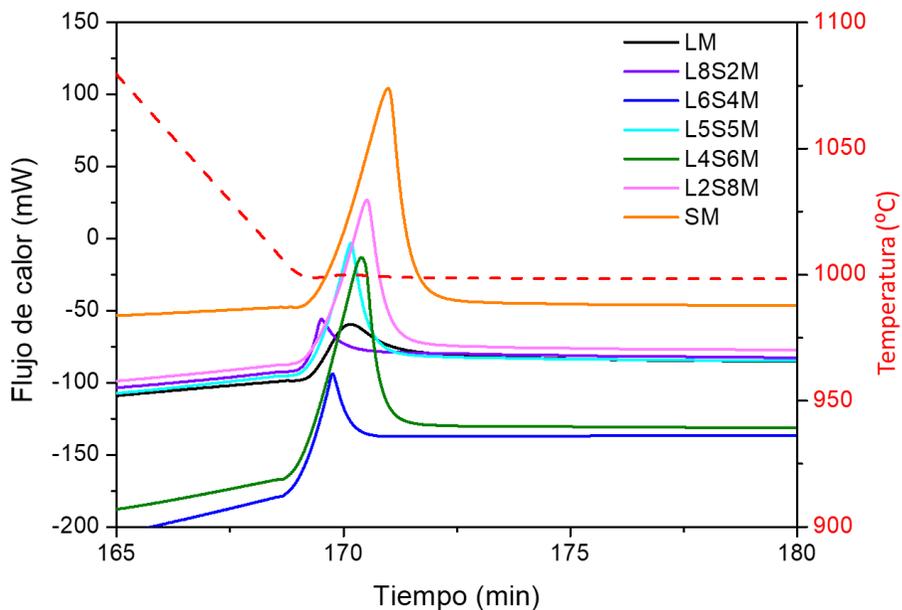


Figura 5.3. Flujo de calor en la etapa de oxidación de las perovskitas LSM.

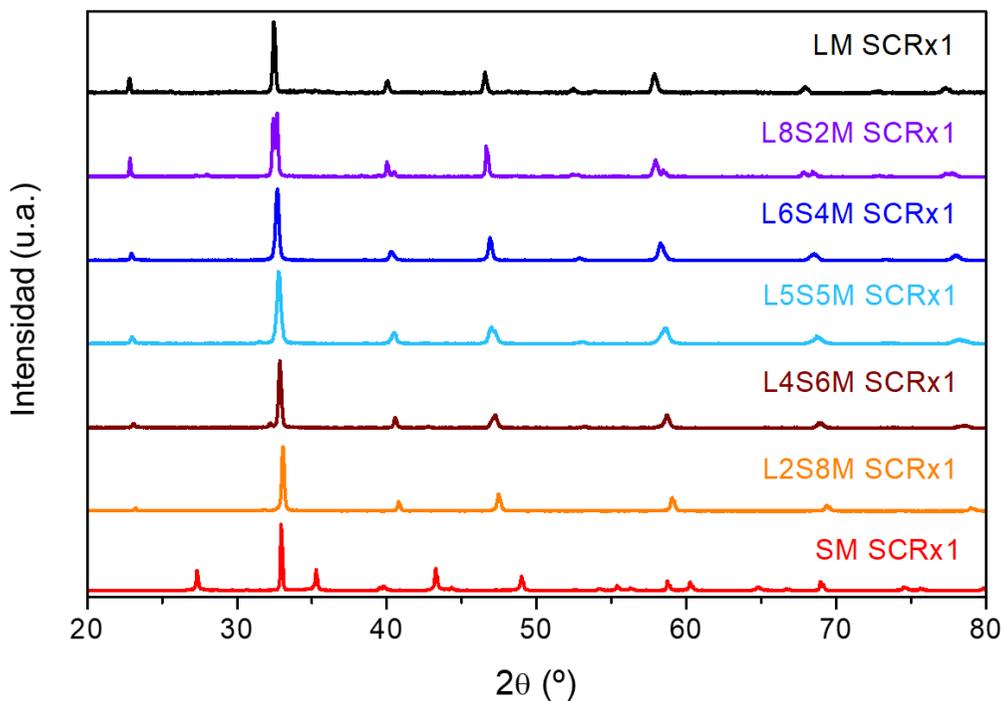


Figura 5.4. Difractogramas de las muestras LSM tras los ensayos termogravimétricos.

5.1.2. Ciclos termoquímicos redox de disociación de CO₂

Las perovskitas LSM se evaluaron en la producción de CO mediante ciclos termoquímicos con disociación de CO₂, con el propósito de estudiar el efecto del dopaje con Sr²⁺ sobre el óxido LaMnO₃. Dichos ciclos consistieron en una primera etapa de reducción a 1.250 °C en atmósfera inerte de Ar, seguida de una oxidación a 1.000 °C alimentando un 5% de CO₂ en He. Se emplearon rampas de calentamiento de 20 °C min⁻¹ e isotermas de 30 minutos, para asegurar un tiempo de reacción suficiente teniendo en cuenta las cinéticas de reducción observadas en los ensayos por termogravimetría.

En la Figura 5.5 se muestra un ejemplo de ciclo termoquímico realizado con la muestra de composición L2S8M, cuyo proceso redox fue el más claro. La detección de los compuestos H₂O, CO, O₂ y CO₂ se llevó a cabo por espectrometría de masas. Las relaciones m/z (masa/carga) correspondientes a los compuestos mencionados están representadas con líneas de diferentes colores en función del tiempo.

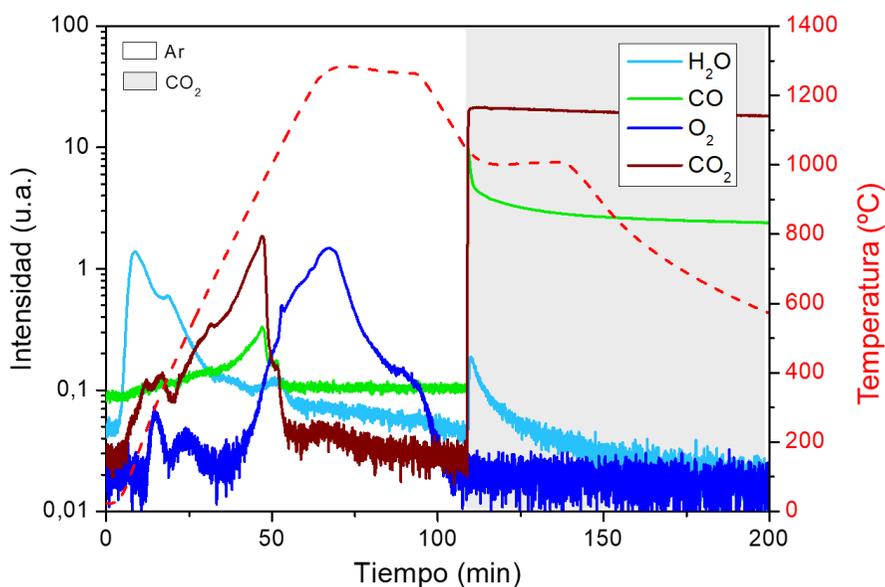


Figura 5.5. Ciclo termoquímico con disociación de CO₂ en el reactor de lecho fijo, empleando la perovskita La_{0,2}Sr_{0,8}MnO₃.

En la etapa de reducción, con atmósfera de Ar puro como gas de arrastre, se observó inicialmente la liberación de humedad (azul claro) y CO₂ (marrón) adsorbidos por la muestra durante su almacenamiento, acorde a lo obtenido en el ensayo termogravimétrico. De acuerdo a lo esperado, estos dos hechos tuvieron lugar a las mismas temperaturas que en los ensayos termogravimétricos, 100-150 °C y a partir

de los 350 °C respectivamente. Seguidamente, a partir de 850 °C comenzó a producirse la reducción del material, con la consecuente liberación de oxígeno (azul oscuro), que tuvo su pico máximo a 1.250 °C. La reducción se extendió a lo largo de la isoterma, aunque en cantidades muy inferiores y disminuyendo paulatinamente hasta acabar justo antes del fin de etapa. La secuencia de producciones fue similar al observado en los ensayos termogravimétricos, en los que el máximo de pérdida de masa ocurrió al alcanzar la temperatura de 1.300 °C, y a partir de ese momento decayó progresivamente.

En la etapa de oxidación se introdujo CO₂ y, por ello, la intensidad de su línea aumentó de forma nítida al alcanzar la etapa de 1.000 °C. En el caso de CO, su relación masa/carga es 28 y coincide con la línea secundaria del dióxido de carbono (m/z = 44), el cual tiene además otras dos contribuciones en m/z = 16 y m/z = 12. Es por ello, que el aumento de la línea verde no es indicativo real de producción de CO, sino que es preciso sustraer la contribución del CO₂. Tal y como está descrito en el Capítulo 3, para calcular la producción se utilizaron calibrados y la ecuación 3.5. De esta manera, las intensidades se transformaron en producciones (ppm) de O₂ y CO, mostrándose como ejemplo en la Figura 5.6 el resultado para la perovskita de composición L2S8M, que consiguió una producción total de 531 μmol O₂ g⁻¹ y 243 μmol CO g⁻¹.

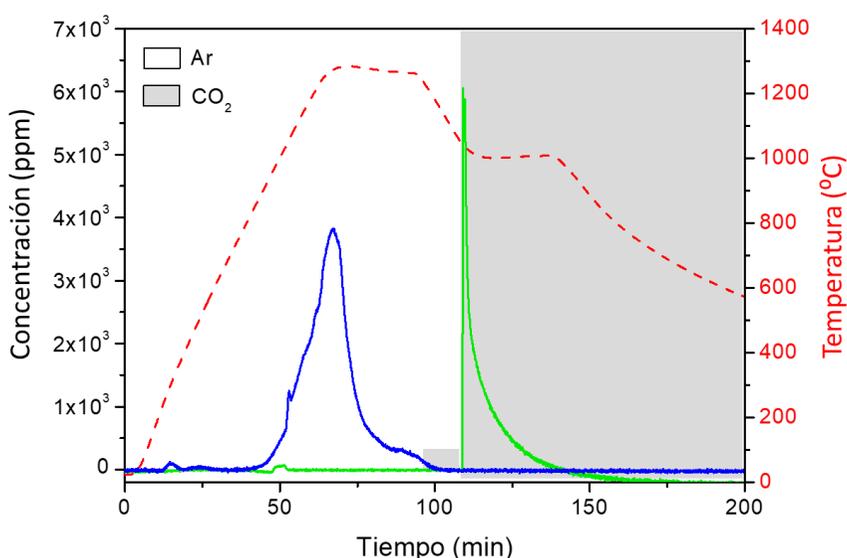


Figura 5.6. Producciones calculadas de CO (línea verde) y O₂ (línea azul oscuro) durante un ciclo termoquímico con disociación de CO₂ con la perovskita La_{0,2}Sr_{0,8}MnO₃.

Todas las perovskitas de la familia LSM fueron evaluadas en estos ciclos termoquímicos y mostraron capacidad de reducción. En la Figura 5.7, puede comprobarse cómo la reducción se pone de manifiesto claramente por la liberación de oxígeno, mostrando tendencias equivalentes a las pérdidas de masa que se observaron en los ensayos termogravimétricos. En el caso de las perovskitas con alto contenido en lantano aparecieron dos picos de oxígeno a 800 °C y 1.200-1.250 °C, correspondientes a la liberación de los oxígenos lábiles y los difundidos desde el interior de la muestra. A medida que se incrementó el dopaje con Sr²⁺, la presencia de especies Mn⁴⁺ aumentó de igual manera y la liberación de los oxígenos lábiles coincidió con la transición de los cationes Mn⁴⁺ a Mn³⁺. Como consecuencia, la producción de O₂ se incrementó de forma continuada a lo largo de la reducción. A partir de x = 0,5, ya sólo se observó un pico de oxígeno, cuyo máximo tuvo lugar al alcanzar la isoterma de 1.250 °C, mucho más ancho e intenso, de acuerdo a la mayor capacidad de reducción en función del contenido en Sr²⁺ y acorde a lo esperado tras los ensayos termogravimétricos.

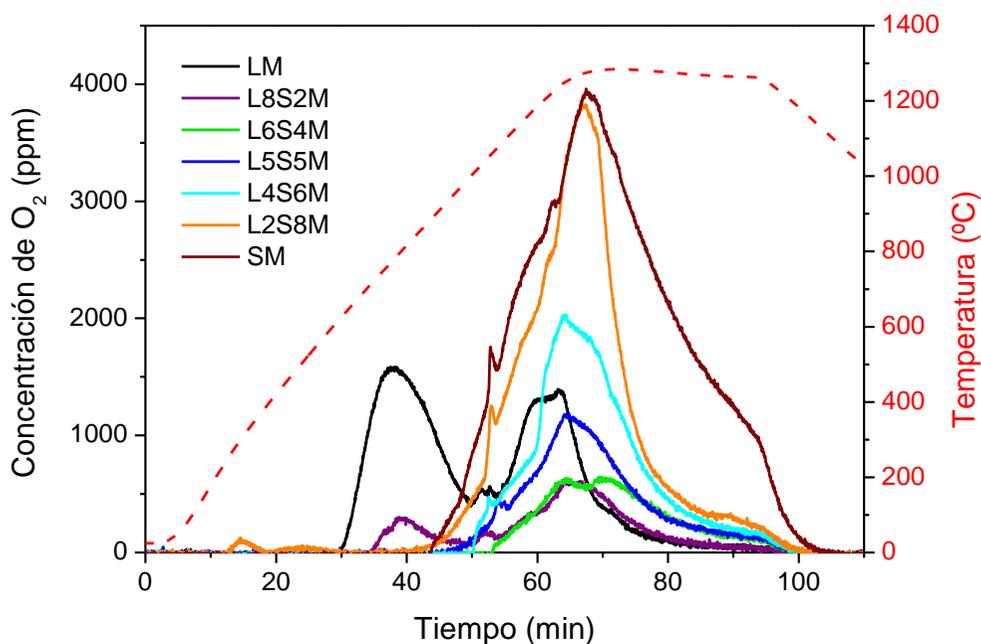


Figura 5.7. Liberación de oxígeno de las perovskitas LSM en la etapa de reducción de un ciclo termoquímico redox.

Los valores de oxígeno liberado para cada composición se muestran en la Figura 5.8, siendo menores que los estimados mediante análisis termogravimétrico, lo que se atribuye a la menor temperatura empleada en los ensayos con el reactor de lecho fijo

(1.250 °C vs 1.300 °C en termobalanza). Sin embargo, la tendencia es similar en ambos casos: las perovskitas con mayor contenido en estroncio presentaron una mayor capacidad de reducción.

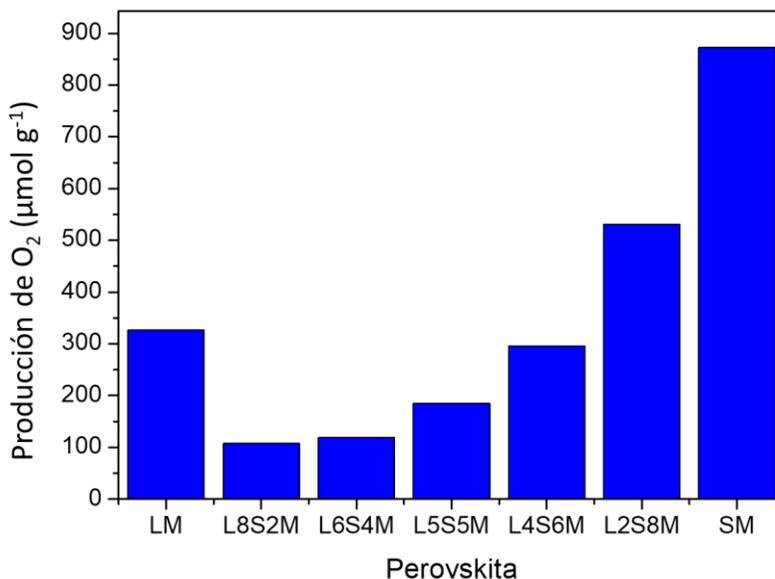


Figura 5.8. Producción de O₂ de las perovskitas LSM en las etapas de reducción.

Por otra parte, durante la etapa de oxidación con CO₂ solamente en la perovskita L2S8M se detectó generación de CO, previamente mostrada en la Figura 5.6. El perfil de producción indica una cinética de reacción rápida, cuya caída gradual se corresponde con la reoxidación de la perovskita. En este caso, se alcanzó una producción de 243 μmol CO g⁻¹ que, en comparación a los 531 μmol O₂ g⁻¹ de liberados en la etapa de reducción, resulta insuficiente dado que teóricamente en la reacción global redox por cada mol de O₂ liberado se pueden producir 2 moles de CO. Esto indica que la reoxidación no fue completa. Una explicación a este hecho es que la concentración de CO₂ introducido es menor con respecto a lo introducido en otros trabajos^{181,189,195,206}, aunque sí que es comparable a los 298 μmol H₂ g⁻¹ conseguidos por Demont y col. a partir de la reoxidación con H₂O empleando la perovskita L5S5M¹⁹². Si bien en estos estudios se demostró experimentalmente la actividad de estos óxidos, para que el desarrollo de estos ciclos redox sea termodinámicamente favorable, la reducción debe ser lo suficientemente extensa como poder llevar a cabo la posterior disociación del CO₂^{99,181}. Además, también es necesaria una alta concentración del agente oxidante, lo que favorece la reoxidación de la perovskita reducida¹²³.

La caracterización por DRX de las perovskitas usadas reveló cambios estructurales y segregación de fases en todas las muestras, menos en las composiciones L8S2M y L6S4M. Mediante el método de refinamiento de Rietveld se estimaron las contribuciones en porcentaje de las distintas fases detectadas. En el caso de la perovskita LM, la estructura cristalina cambió de hexagonal a ortorrómbica, similar a la muestra tras el ensayo termogravimétrico, y aumentó ligeramente la contribución de la fase La_2O_3 (4% \rightarrow 5%), cambio que se puede apreciar en la Figura 5.9. La muestra L5S5M segregó parte de la estructura a la fase de espinela LaSrMnO_4 que alcanzó una contribución del 8%. L4S6M, que inicialmente presentaba una contribución de la fase $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, aumentó su porcentaje de esta de 8,2 % a 9,8%. L2S8M se identificó con la fase SrMn_2O_4 , diferente a la observada tras el ensayo termobalanza. Por último, la muestra SM cambió de estructura hexagonal a ortorrómbica, más propia de un estado con déficit de oxígeno respecto a la fase inicial de perovskita.

El comportamiento de estas muestras fue diferente al observado en los ciclos en TGA. Una posible explicación es que, debido a la incapacidad de reoxidarse, las fases reducidas se estabilizaran durante esta segunda etapa y, como consecuencia, pudieron ser visualizadas en DRX. Por otra parte, el análisis por microscopía SEM no reveló cambios morfológicos o texturales apreciables al mostrar partículas de tamaños similares.

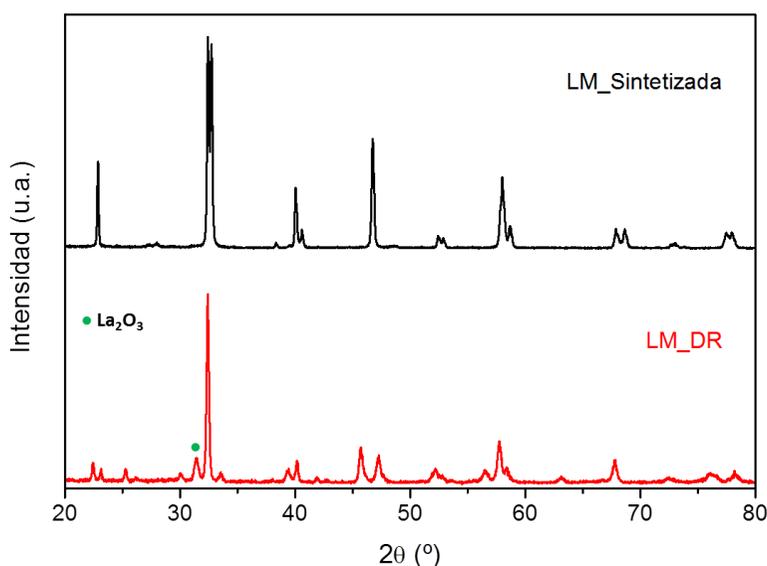


Figura 5.9. Difractograma de la perovskita LaMnO_3 sintetizada y tras un ciclo redox.

Como conclusión, estos resultados muestran que las perovskitas LSM, en las condiciones de reacción ensayadas, ofrecieron grados de reducción interesantes y fueron capaces de reoxidarse parcial o totalmente en los ensayos termogravimétricos con aire. Sin embargo, en los ciclos redox con CO₂ empleando el reactor de lecho fijo, la producción de CO durante la etapa de oxidación sólo fue detectada para la muestra L2S8M, lo que indica que es necesario modificar las condiciones de operación para conseguir producciones más efectivas de CO. Además, como se pudo comprobar en la caracterización de las muestras después de reacción, en general todas sufrieron variaciones estructurales a excepción de las composiciones L8S2M y L6S4M.

5.2. Perovskitas LSMA

Las perovskitas tipo LSMA (La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Al_yO₃) fueron de las primeras que mostraron cinéticas más rápidas y producciones de H₂ y CO más elevadas respecto a la ceria en los ciclos termoquímicos de disociación de agua y CO^{189,200,204}. En dichos estudios se propuso que la adición del catión Al³⁺ en la posición B de las perovskitas LSM mejoraba la capacidad redox gracias a la formación de los cationes Mn⁴⁺, para compensar el desajuste de cargas, y el incremento de la movilidad de los oxígenos en la red cristalina. En el estudio publicado por Deml y col.²⁰⁰ se utilizaron los cálculos teóricos DFT para establecer la composición óptima del sistema La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Al_yO₃ en ciclos termoquímicos redox a altas temperaturas. Su conclusión fue que la composición con x = 0,4 e y = 0,6 proporcionaba alta estabilidad y buenas relaciones de productividad gracias a la generación de una cantidad apropiada de vacantes de oxígeno.

Teniendo en cuenta los cálculos DFT ya publicados, así como los resultados experimentales obtenidos con la familia LSM, y discutidos en el apartado anterior, se seleccionó la muestra La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ para su modificación mediante el dopaje con aluminio. En términos de estabilidad, esta perovskita fue una de las dos muestras que no sufrieron segregación de fases o modificaciones estructurales tras los ensayos TG y los experimentos en el reactor de lecho fijo. De este modo, se estudió el efecto que produce la introducción de aluminio en el sistema La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{1-y}Al_yO₃ (y = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8).

5.2.1. Ensayos termogravimétricos

El programa de temperaturas seleccionado y los cambios en la composición de los gases fue el mismo que el aplicado a las perovskitas sin aluminio, con una pequeña diferencia: el tiempo de isoterma en la etapa de reducción se redujo a 15 minutos. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Figura 5.10.

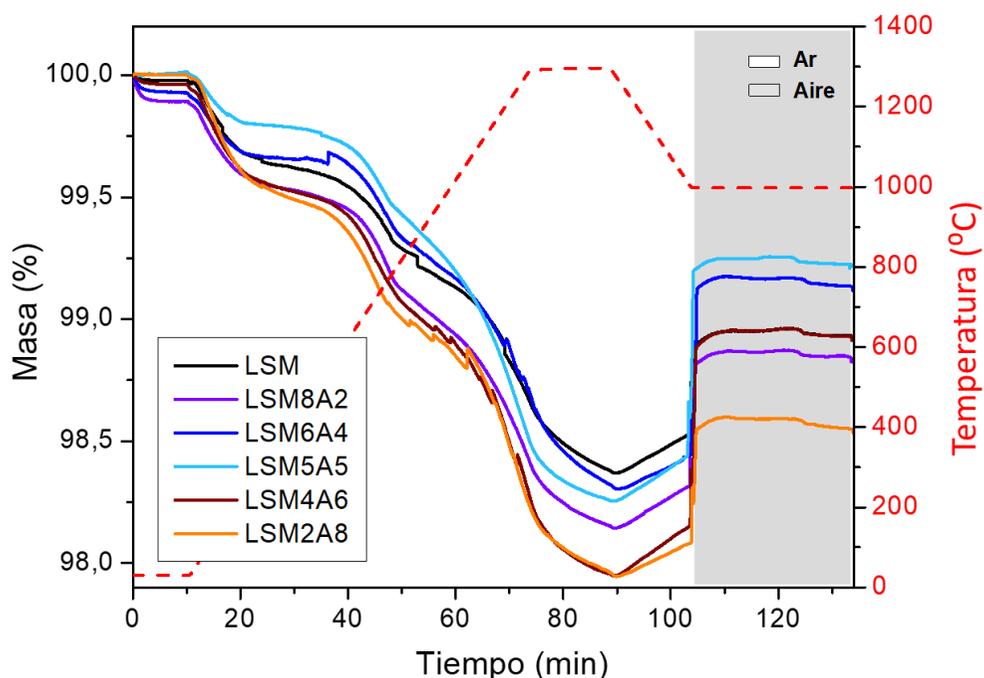


Figura 5.10. Ensayos termogravimétricos de un ciclo redox con las perovskitas LSMA. Reducción a 1.300 °C en Ar y oxidación a 1.000 °C en aire.

En el desarrollo de los ciclos se observaron tres procesos de pérdidas de masa diferenciadas en los rangos de temperatura de 100-150 °C, 550-900 °C y 900-1.300 °C. La primera caída correspondió a la eliminación de la humedad durante su almacenamiento mientras que, en comparación con las muestras LSM, la presencia de CO₂ adsorbido no se apreció con claridad. En ambos casos, la cantidad adsorbida en las muestras fue muy baja (inferior al 0,4 %), consecuencia de la baja superficie específica y la ausencia de porosidad de estas muestras. La segunda pérdida de masa correspondió a la primera reducción de los óxidos, mediante la liberación de los oxígenos lábiles y la transformación de Mn⁴⁺ a Mn³⁺. Al aumentar el contenido en Sr²⁺, la temperatura umbral ($T_{red,2}$) de dicha transformación aumentó ligeramente hasta la composición LSM6A4 y volvió a disminuir para y > 0,5, tal y como se

muestra en la Tabla 5.2, aunque la variación fue menor que en las perovskitas LSM gracias a la incorporación del Al^{3+} .

Tabla 5.2. Resultados de la etapa de reducción de las perovskitas LSMA.

Perovskita	$T_{\text{red},1}$ (°C)	$T_{\text{red},2}$ (°C)	O_2 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
LSM	580	960	204
LSM8A2	610	975	239
LSM6A4	620	990	277
LSM5A5	600	965	318
LSM4A6	570	955	314
LSM2A8	530	925	292

La última pérdida de masa correspondió a los oxígenos difundidos desde el interior de las muestras. En la Figura 5.11 se presentan los valores de oxígeno liberado y recuperado para cada composición de perovskita. Los resultados mostraron que este tipo de perovskitas requirieron temperaturas mínimas de reducción de 1.300 °C para conseguir liberaciones de oxígeno significativas. La primera conclusión principal fue que el grado de reducción aumentó de forma lineal con el contenido en Al^{3+} hasta la composición con $x = 0,5$. La introducción de Al^{3+} en la perovskita L6S4M redujo el volumen de celda (Tabla 4.7 del Capítulo 4) y promovió la formación de vacantes de oxígeno y cationes Mn^{4+} para compensar el balance de cargas, lo que a su vez provocó una mejora en la movilidad de los oxígenos dentro de la red cristalina. Sin embargo, este efecto beneficioso fue limitado ya que el aluminio no cambia su estado de oxidación y, por ello, cuando se aumenta mucho su proporción en la perovskita a expensas del manganeso, comienza a observarse el resultado opuesto. De esta manera, el máximo grado de reducción se consiguió con la perovskita LSM5A5, con una pérdida de masa de 0,97 %, que correspondió con una producción de 318 $\mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$, o un δ_{red} de 0,132. Estos valores son consistentes con los reportados en perovskitas de composición similar, estudios en los que se operó también en termobalanza y con temperaturas de reducción de 1.400 °C en atmósfera inerte de $\text{Ar}^{208,242}$.

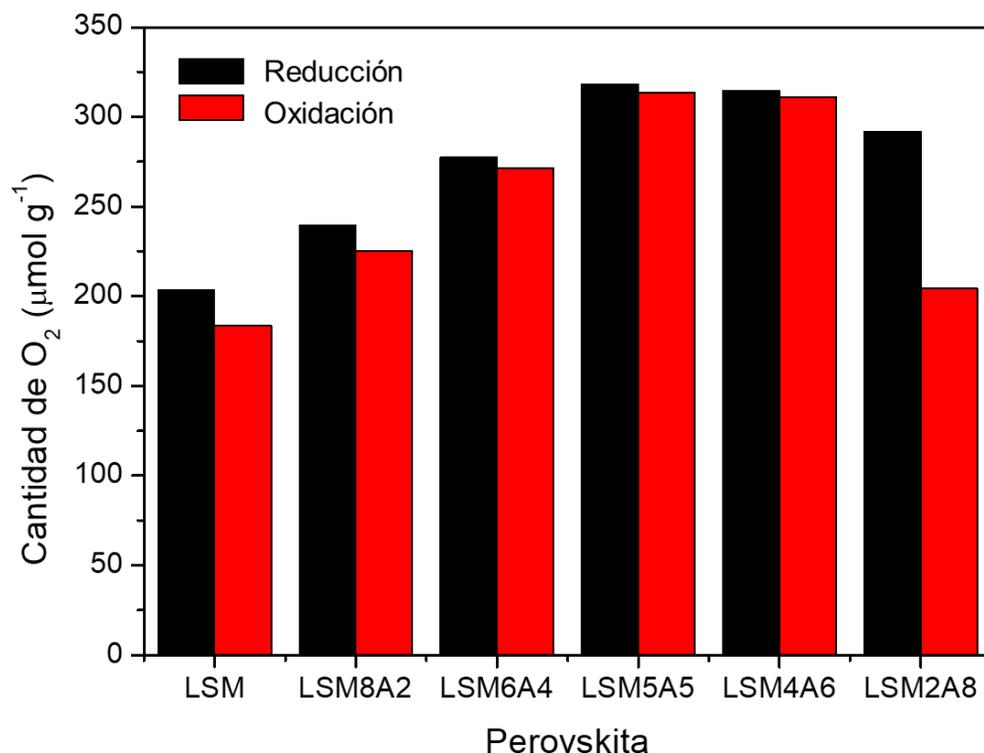


Figura 5.11. Oxígeno liberado y recuperado en los ensayos TGA con las perovskitas LSMA.

Al introducir aire en la segunda etapa, la reoxidación fue prácticamente instantánea, y la temperatura de 1.000 °C fue suficiente para alcanzar reincorporaciones de oxígenos muy elevadas. No obstante, mientras que las composiciones intermedias recuperaron prácticamente todo el oxígeno (>90 %), el aumento excesivo de Al³⁺ penalizó esta reoxidación cayendo considerablemente en la muestra LSM2A8. Esto se atribuyó a la menor cantidad de manganeso en el óxido, y por consiguiente de especies Mn⁴⁺, responsable de la movilidad de los oxígenos.

Se realizó un estudio más detallado con las perovskitas que mejores resultados ofrecieron teniendo en cuenta el balance entre reducción y oxidación; es decir con las composiciones correspondientes a $y = 0,4-0,6$. Con ellas se llevaron a cabo ensayos de 3 ciclos consecutivos en los que la temperatura de reducción fue de 1.300, 1.200 y 1.100 °C, respectivamente, tal como se muestra en la Figura 5.12.

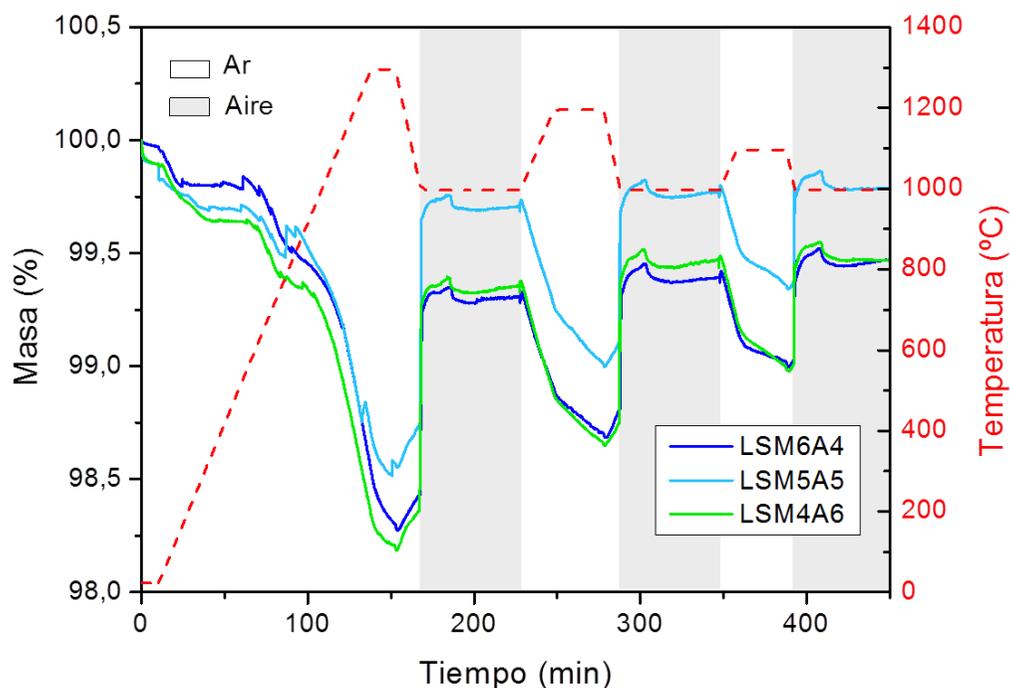


Figura 5.12. Ensayos termogravimétricos de 3 ciclos Ar-Aire con las perovskitas LSMA de composición $y = 0,4-0,6$. Reducciones a 1.300, 1.200 y 1.100 °C en Ar y oxidaciones a 1.000 °C en aire.

Como se esperaba, el grado de reducción aumentó con la temperatura gracias a la mejora en la difusión de los oxígenos en la red y la disminución de la fuerza de los enlaces M-O. En los tres casos la reoxidación obtenida alcanzó el 90-100 % de la masa inicial, descontando la pérdida inicial de humedad e impurezas. De acuerdo a los cálculos realizados, la perovskita que mejor balance redox presentó fue la muestra LSM5A5; aunque no alcanzó la mayor reducción, sí que fue la que alcanzó el mayor grado de reoxidación. A continuación, para esta perovskita, se realizó un ensayo de 10 ciclos en las condiciones iniciales, con el principal objetivo de confirmar la estabilidad a largo plazo. El resultado de este ensayo se muestra en la Figura 5.13. Exceptuando el comportamiento del primer ciclo, en el que se produjo la eliminación de impurezas y para el cual el tiempo de calentamiento en Ar fue mayor, la capacidad redox se mantuvo constante en los sucesivos ciclos, confirmando así su estabilidad termocíclica. Las velocidades de reducción y oxidación fueron similares a las observadas en los ensayos previos ($0,11 \mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) y la cantidad de oxígenos liberado y recuperado tuvo un valor medio en los sucesivos ciclos de $200 \mu\text{mol g}^{-1}$, inferior a la reacción de un único ciclo.

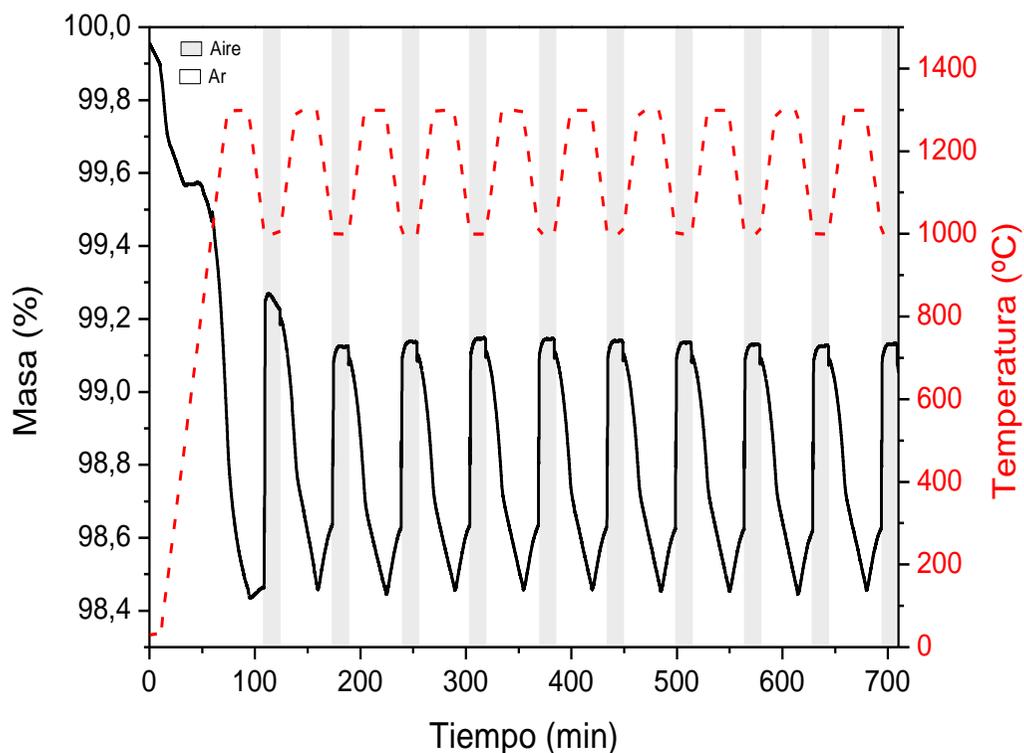


Figura 5.13. Ensayos de 10 ciclos con la perovskita LSM5A5. Reducción a 1.300 °C en Ar y oxidación a 1.000 °C en aire.

Finalmente, las muestras sometidas a los ciclos redox se recuperaron (DTGA) y fueron analizadas por DRX, cuyos resultados se presentan en la Figura 5.14. Los difractogramas de las diferentes perovskitas mostraron patrones similares a los de los óxidos iniciales, con picos muy claros y demostrando la elevada cristalinidad y estabilidad de estas muestras. En la segunda imagen se comparó la muestra LSM5A5 inicial y tras los 10 ciclos, mostrando los mismos picos característicos y sin detectar cambios significativos en el tamaño de cristal después de este tratamiento prolongado.

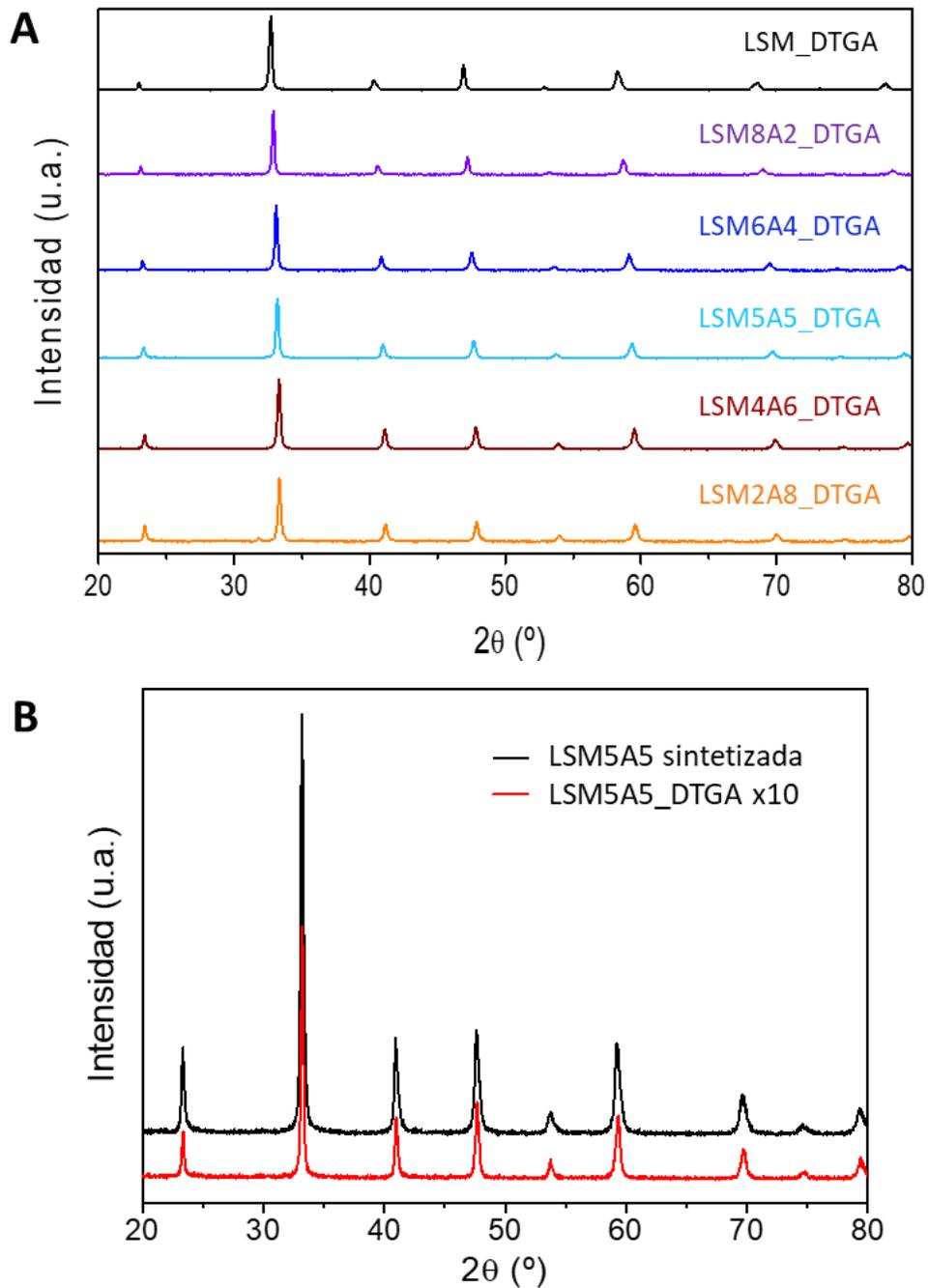


Figura 5.14. Difractogramas de las perovskitas LSMA tras ensayos termogravimétricos.

5.2.2. Ciclos termoquímicos redox

Como se pudo observar en los ensayos termogravimétricos, la introducción de aluminio mejoró la capacidad de reducción, mientras que la reoxidación se vio penalizada en presencia de altos contenidos de dicho elemento en la red. La perovskita que mejor capacidad redox mostró fue la de composición intermedia, en concreto la LSM5A5. Debido a que con las perovskitas de composiciones $y < 0,4$ e $y > 0,6$ no se obtuvieron mejoras significativas respecto a la perovskita sin dopar, únicamente aquellas con $y = 0,4 - 0,6$, se evaluaron en el reactor de lecho fijo para el desarrollo de los ciclos termoquímicos con disociación de CO_2 .

Los ensayos realizados para las perovskitas de la familia LSMA se llevaron a cabo siguiendo el mismo programa que para las tipo LSM, pero reduciendo la temperatura de oxidación a $900\text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de favorecer dicha reacción. En todos los casos se monitorizaron las señales de H_2O , CO , O_2 y CO_2 , mediante el espectrómetro de masas acoplado a la salida del reactor de lecho fijo. En la Figura 5.15 se muestra, a modo de ejemplo, el resultado obtenido con la perovskita de composición intermedia LSM5A5.

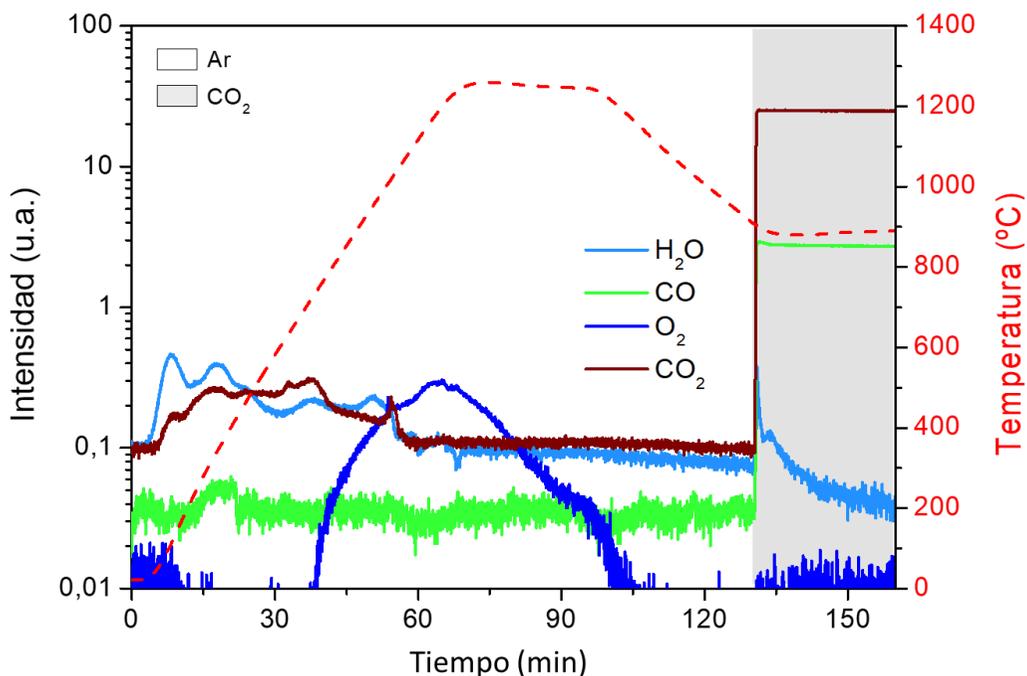


Figura 5.15. Ciclo termoquímico con disociación de CO_2 en el reactor de lecho fijo, empleando la perovskita LSM5A5.

De acuerdo a lo esperado, durante el calentamiento en atmósfera inerte se pudo observar en primer lugar la liberación de humedad y CO₂, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100 y 600 °C. Seguidamente, la muestra comenzó a liberar parte del oxígeno hasta alcanzar un máximo a los 64 min, en la etapa isoterma a 1.250 °C. En la Tabla 5.3 se recogen las producciones acumuladas de O₂ y CO expresadas en $\mu\text{mol g}^{-1}$ para las tres perovskitas con distinto contenido de Al³⁺, tras la aplicación del calibrado y sustracción de señales interferentes, y en la Figura 5.16 se representan los perfiles de producción. De manera global, en la etapa de reducción se observa la misma tendencia que en los ensayos termogravimétricos. De este modo, la perovskita LSM5A5 experimentó el mayor grado de reducción (345 $\mu\text{mol O}_2 \text{g}^{-1}$), seguida de LSM4A6 (321 $\mu\text{mol O}_2 \text{g}^{-1}$) y, en último lugar, LSM6A4 (266 $\mu\text{mol O}_2 \text{g}^{-1}$).

Tabla 5.3. Resultados de la producción de O₂ y CO de las perovskitas LSMA en los ciclos termoquímicos con disociación de CO₂.

Perovskita	O ₂ liberado ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	CO producido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
LSM6A4	266	12,7
LSM5A5	345	3,5
LSM4A6	321	7,7

Puede observarse que para la muestra que mayor grado de reducción mostró, LSM5A5, la liberación de oxígeno tuvo lugar durante un intervalo de tiempo mucho más prolongado, comenzando a 750 °C y finalizando 55 minutos después, estando situado el pico de máxima producción a 1.200 °C. Las otras dos composiciones, cuyos grados de reducción fueron inferiores, comenzaron a reducirse minutos después, liberando oxígeno en un intervalo de tiempo más estrecho y con el máximo de producción a una temperatura muy próxima a la de LSM5A5. Estos valores fueron similares a los obtenidos en los ensayos termogravimétricos¹⁸⁹, aunque ligeramente superior en el caso de la composición con $x = 0,5$.

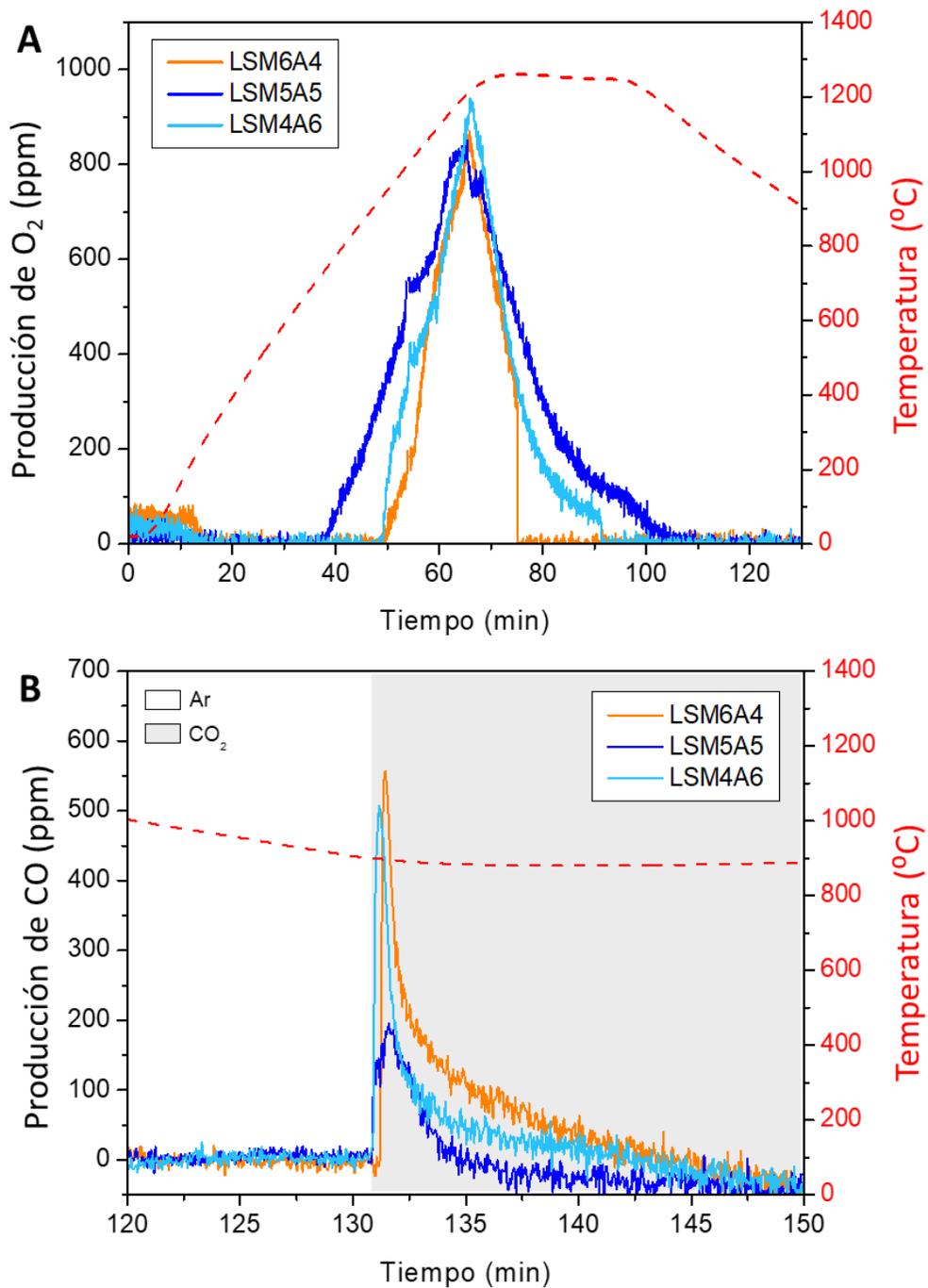


Figura 5.16. Producción de O₂ y CO en los ciclos termoquímicos redox con disociación de CO₂ con las perovskitas LSMA.

Por otro lado, la generación de CO por la disociación del CO₂ mostró un pico nítido y asimétrico con una duración de 12 minutos, aproximadamente. La producción total de CO fue de 3,5-12,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$, notablemente menor que la cantidad que correspondería al oxígeno liberado en la etapa previa, indicando reoxidación parcial. Asimismo, el grado de reoxidación obtenido es significativamente menor al reportado en estudios previos^{153,181,189,195,209}, lo que se atribuye a la baja concentración de CO₂ introducida en la etapa de oxidación: 5 % para este caso comparado con el 40 – 50 % de esos trabajos. También pudo deberse a la presencia de trazas de oxígeno residual de la etapa anterior, aunque durante la monitorización por espectrometría de masas no se detectó señal de $m/z = 32$, correspondiente al O₂. La cantidad de CO₂ alimentada, por tanto, resultó insuficiente para conseguir la completa reoxidación de este tipo de perovskitas. De hecho, los cálculos termodinámicos para la disociación de agua indican que la producción de H₂ está favorecida cuando la presión parcial de vapor es elevada¹⁸⁸, comportamiento que se puede esperar también en el caso del CO₂. En cuanto a resultados, la producción de CO en la etapa de oxidación siguió una tendencia opuesta a la liberación de oxígeno: la mayor producción se consiguió con el óxido LSM6A4 (12,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$), seguida de LSM4A6 (7,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$) y LSM5A5 (3,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Este hecho tiene sentido ya que termodinámicamente cuanto más difícil es la reducción, la reoxidación se ve favorecida²⁰⁰.

Las perovskitas LSMA se caracterizaron tras reacción mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica. En la Figura 5.17 se representa la comparativa de difractogramas entre la muestra sintetizada y tras reacción de la composición LSM6A4, mientras que en la Figura 5.18 se presentan las imágenes SEM. Se puede comprobar que la perovskita mantuvo su fase inicial sin segregación de fases y la morfología no sufrió modificaciones significativas. Este comportamiento también fue observado en las otras dos composiciones, de manera que la estabilidad de esta familia de perovskitas es confirmada para los ciclos termoquímicos redox.

Coincidiendo con los resultados publicados en el artículo de Deml y col.²⁰⁰, el estudio realizado en esta tesis con las perovskitas de la familia LSMA determinó que la composición que mejores prestaciones ofreció, tanto en términos de productividad como en estabilidad, fue la perovskita La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,6}Al_{0,4}O₃.

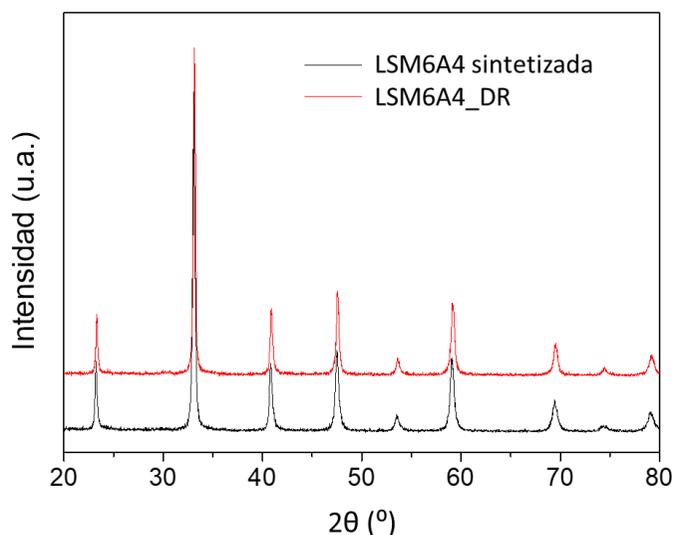


Figura 5.17. Difractogramas de la perovskita LSM6A4 sintetizada y después de reacción.

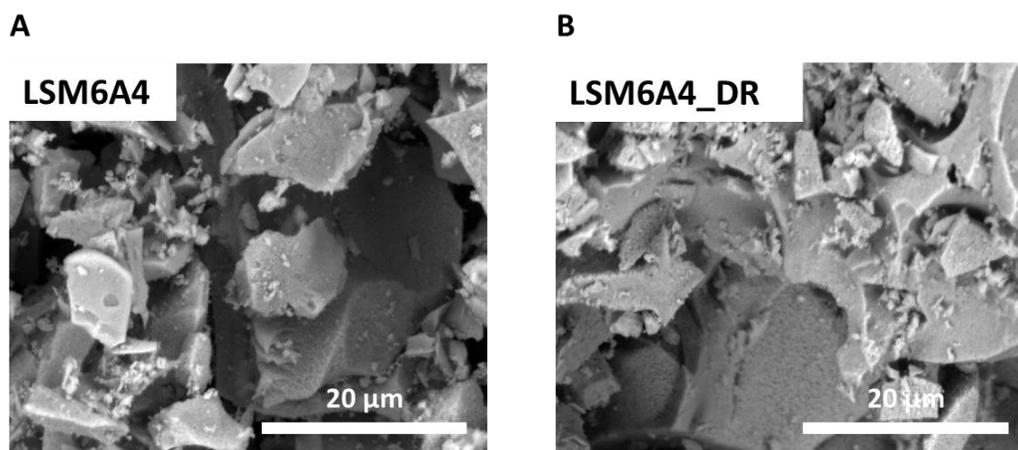


Figura 5.18. Imágenes SEM de la perovskita LSM5A5: A) sintetizada y B) después de reacción.

5.3. Perovskitas LSC

Las perovskitas de composición $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ han sido estudiadas y desarrolladas principalmente en los campos de las células de combustibles a altas temperaturas^{243,244} y en la catálisis electroquímica^{245,246,247}. Esto es debido a la gran conductividad electrónica y a las propiedades magnéticas que ofrecen sus cationes Co^{3+} . Dichas propiedades son también muy adecuadas para los ciclos termoquímicos

y, por ello, existen estudios previos acerca de su contenido en oxígeno^{99,222} y de su aplicación en los ciclos redox¹⁹². Estos trabajos confirmaron una capacidad de reducción muy interesante con resultados prometedores. Y superiores a los obtenidos por las perovskitas LSM y la ceria, gracias a que termodinámicamente su reducción está más favorecida debido a una mayor facilidad para la formación de vacantes de oxígeno^{99,192,222}, se espera poder operar a temperaturas más bajas y obtener una mayor productividad que las perovskitas LSM y LSMA. En este contexto, en la presente tesis se decidió estudiar el sistema LSC variando el contenido en Sr²⁺ de modo que $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1$.

5.3.1. Ensayos termogravimétricos

Los ensayos termogravimétricos se desarrollaron con el mismo programa de temperaturas y caudales de gas que para las perovskitas LSMA, es decir, con una primera etapa de reducción en atmósfera inerte a 1.300 °C, seguida de su oxidación en aire a 1.000 °C. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5.19. De nuevo, para poder observar con mayor facilidad el comportamiento de las distintas composiciones, se han separado en dos gráficas distintas las perovskitas con $x = 0-0,5$ y $x = 0,6-1$.

La liberación de la humedad y el CO₂ adsorbidos por estas muestras tuvieron lugar en los mismos intervalos de temperatura que para las perovskitas LSM y LSMA. No obstante, en estas muestras, no se apreció pérdida de CO₂ que, como se verá más adelante, se corroboró en los ensayos en el reactor de lecho fijo por espectrometría de masas.

Como cabía esperar, a medida que se aumentó la cantidad de Sr²⁺ como sustituto de los cationes La³⁺, la capacidad de reducción también se mejoró, alcanzando pérdidas de masa de hasta 6 %, cuatro puntos más que las manganitas. La formación de vacantes de oxígeno en este tipo de óxidos se incrementó considerablemente debido a que la energía de formación de dichas vacantes (E_v) disminuye con el contenido en Co²⁴⁸ y, por ello, la movilidad de los aniones se ve favorecida. Las perovskitas LC y L8S2C comenzaron a reducirse a los 800 °C y 700 °C, respectivamente, mientras que a mayores contenidos de Sr²⁺ ($x > 0,2$) la reducción comenzó a los 400 °C, temperaturas umbrales que también se observaron en los ensayos en reactor de lecho fijo. Este hecho se explica de nuevo por la mayor facilidad para liberar oxígenos de la estructura gracias a las vacantes formadas mediante dopaje con Sr²⁺. Las cinéticas de reducción, no obstante, fueron lentas, ya que la liberación de oxígeno tuvo lugar durante toda la etapa de reducción. Por otra parte, los óxidos con

$x > 0,2$ comenzaron a exhibir perfiles de producción diferentes con varios cambios de pendiente a lo largo del calentamiento, indicando distintos eventos de reducción, más destacables en los óxidos de la Figura 5.19B. Teniendo en cuenta que la masa final recuperada, tras la reoxidación con aire, de estas perovskitas disminuyó con el contenido en Sr^{2+} , es de suponer que estas muestras sufrieron una severa segregación de fases. Por ello, las tendencias observadas podrían corresponder a sucesivos cambios estructurales.

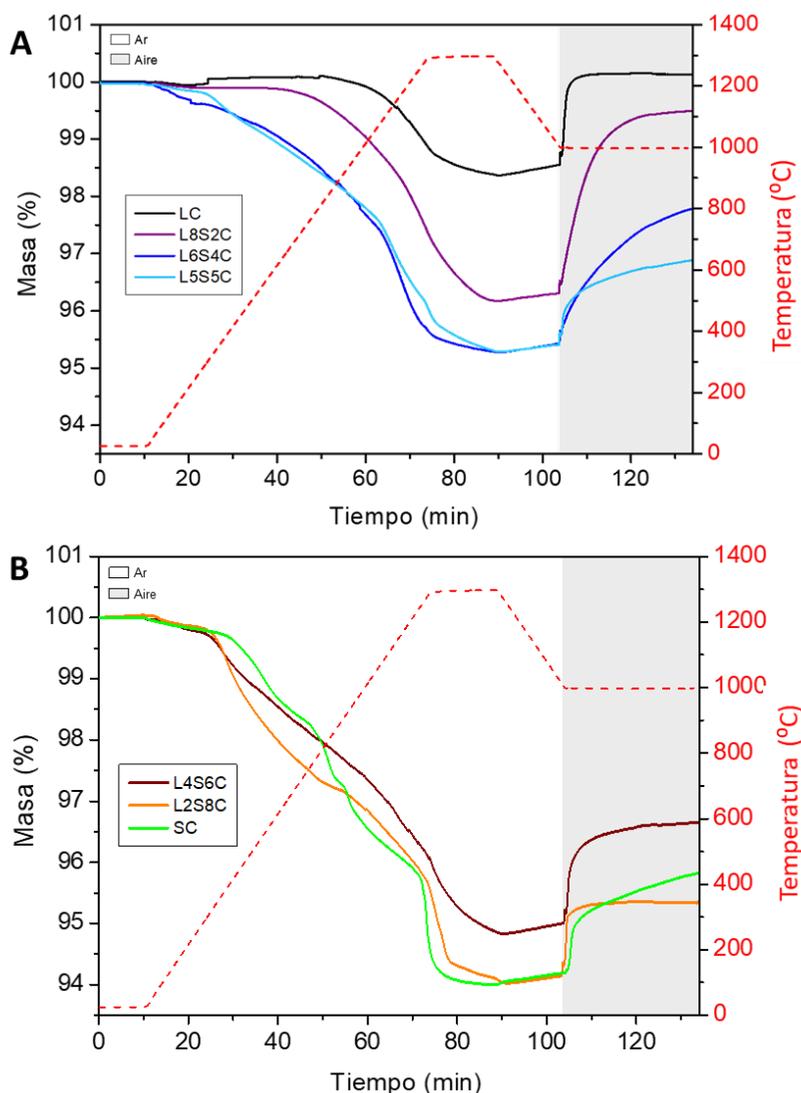


Figura 5.19. Ciclos redox en TGA con las perovskitas LSC: A) $x = 0-0,5$; B) $x = 0,6-1$. Reducción a $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en Ar y oxidación a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire.

La etapa de oxidación se desarrolló de forma mucho más rápida que la reducción para todas las muestras, excepto para las composiciones L8S2C y L6S4C en las que la recuperación de los oxígenos se prolongó hasta el final de la isoterma. La oxidación no fue completa para las perovskitas con $x > 0,2$ y, sobre todo, en las perovskitas con mayor cantidad de Sr^{2+} , en las que la muestra recuperó menos de la mitad del oxígeno inicial. De manera más representativa, en la Figura 5.20 se representan los valores de O_2 liberado y recuperado.

Las perovskitas LSC mostraron un elevado grado de reducción, alcanzando altas producciones de oxígeno de hasta $1.850 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el caso de la muestra L2S8C, lo que supone una productividad 6 veces más que las perovskitas de Mn y Al. Sin embargo, su capacidad de reoxidación empeoró considerablemente para composiciones con $x > 0,2$ debido a variaciones estructurales importantes que impidieron reoxidar estos materiales. Para corroborar esta hipótesis, se realizó el análisis por DRX con las muestras recuperadas.

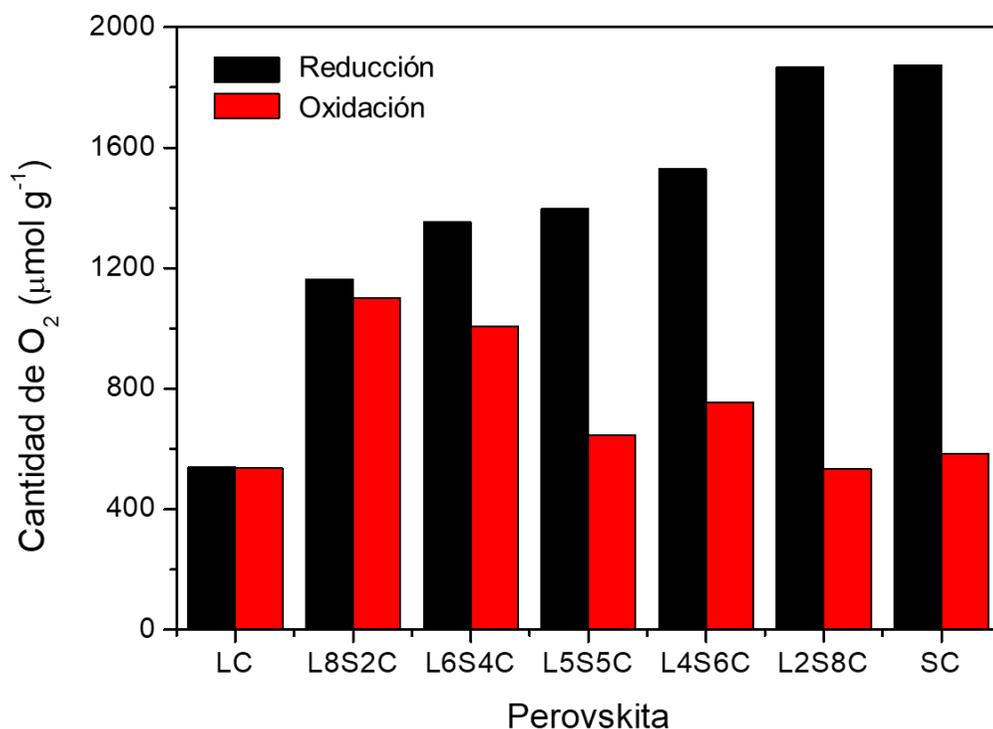


Figura 5.20. Capacidad redox de las perovskitas LSC en los ensayos en TGA.

En la Figura 5.21 se representan los difractogramas de las perovskitas LC y L8S2C, que fueron las dos únicas capaces de reoxidarse, comparando su estado inicial y tras un ciclo redox. Los resultados indican que la estructura de estas dos perovskitas permanece estable durante el tratamiento redox.

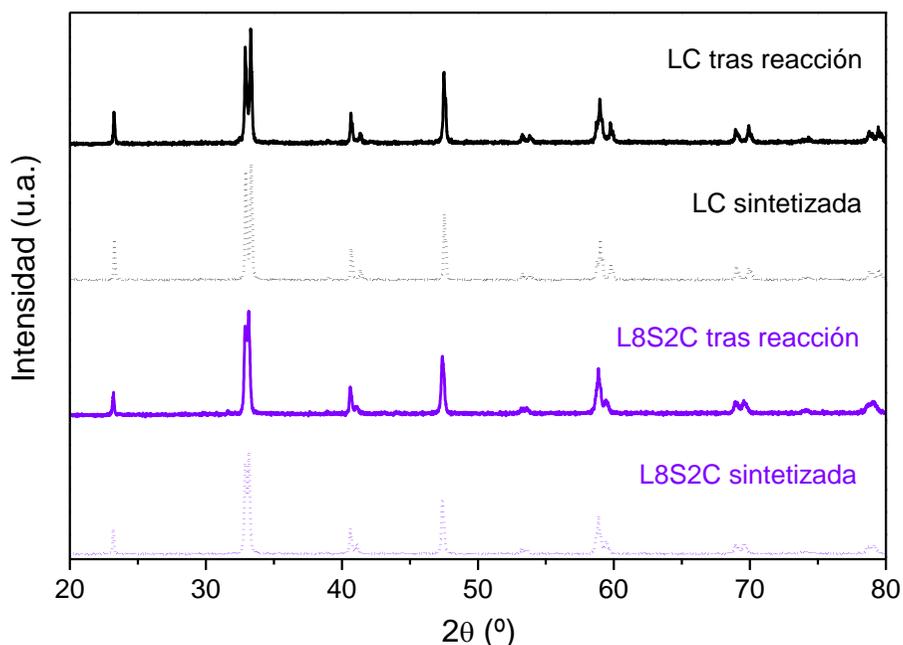
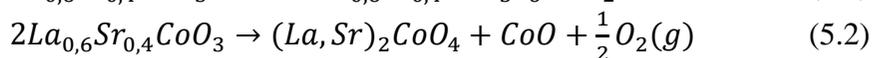
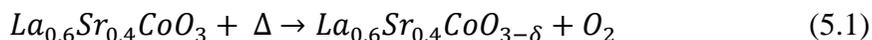


Figura 5.21. Difractogramas de las muestras LC y L8S2C antes y después de los ensayos en termobalanza.

Por el contrario, las muestras con composición de $x > 0,2$ después del ciclo de reducción-oxidación comenzaron a formar fases distintas en función del grado de dopaje con Sr^{2+} . En la Figura 5.22 se presentan los casos de las perovskitas L6S4C y L5S5C, en las que, además de los patrones típicos de las estructuras cristalinas de partida, se pudieron distinguir las reflexiones de la espinela LaSrCoO_4 y el óxido simple CoO .

Esta segregación de fases se atribuyó a dos posibles eventos durante la reducción, de acuerdo a lo reportado por Ovenstone y col.¹⁸², quienes realizaron ensayos de *DRX in situ* con reacciones de reducción en aire hasta $1.350\text{ }^\circ\text{C}$ y propusieron las siguientes reacciones diferentes a lo largo de esta etapa⁹⁹:



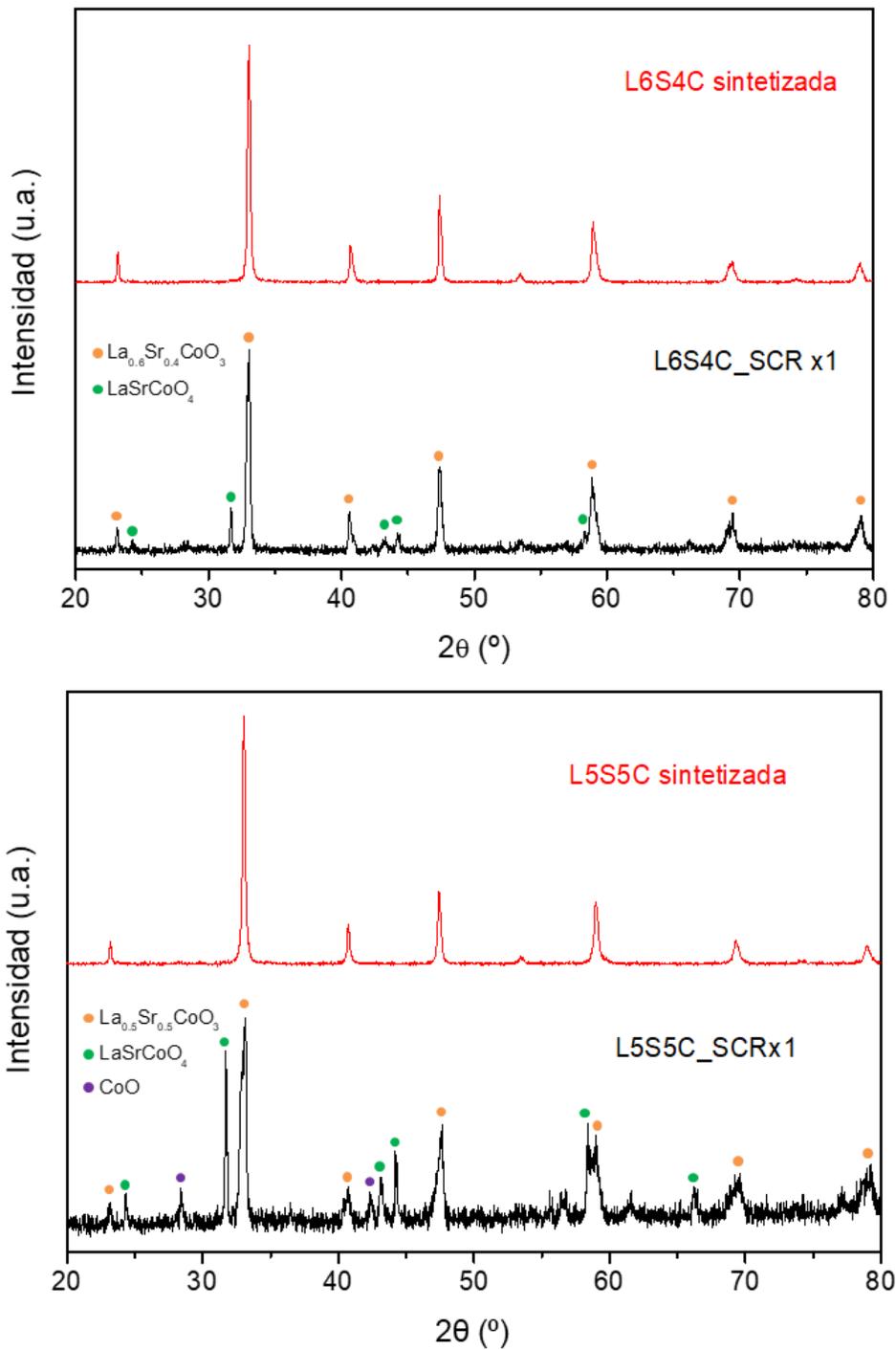


Figura 5.22. Difractogramas de la perovskitas L6S4C y L5S5C antes y después de los ensayos en termobalanza.

Como hipótesis propuesta, la perovskita inicialmente se redujo de forma no estequiométrica, liberando los oxígenos lábiles con menor energía de enlace, seguido de los oxígenos difundidos desde el interior de las partículas. La pérdida de una gran cantidad de aniones generó tal desajuste de cargas que provocó una redistribución de las posiciones atómicas en la red cristalina. Este efecto, junto con la presencia de un gran número de vacantes de oxígeno, pudo derivar en la pérdida de cationes metálicos que se segregaron de la perovskita y formaron fases adicionales; es decir, se produjo una descomposición de la estructura cristalina. Como se pudo observar en las muestras L6S4C y L5S5C, el mecanismo propuesto tiene sentido en tanto que parte del Co presente dio lugar al óxido simple CoO, no apreciable en la muestra L6S4C, debido a una segregación de fases menos intensa.

Por otra parte, la perovskita de composición $x = 0,6$ formó la fase adicional SrCoO_{2,5}, una estructura Brownmillerita, documentada por Ovenstone (2008)²⁴⁹ y Leonidov (2001)²¹⁹, que se forma por descomposición irreversible de la perovskita inicial, tal y como se puede apreciar en la Figura 5.23, además de las fases antes mencionadas. Por último, las perovskitas L2S8C y SC no pudieron ser caracterizadas tras el experimento debido a que se fundieron y sinterizaron en sólidos compactos, imposibles de recuperar adecuadamente.

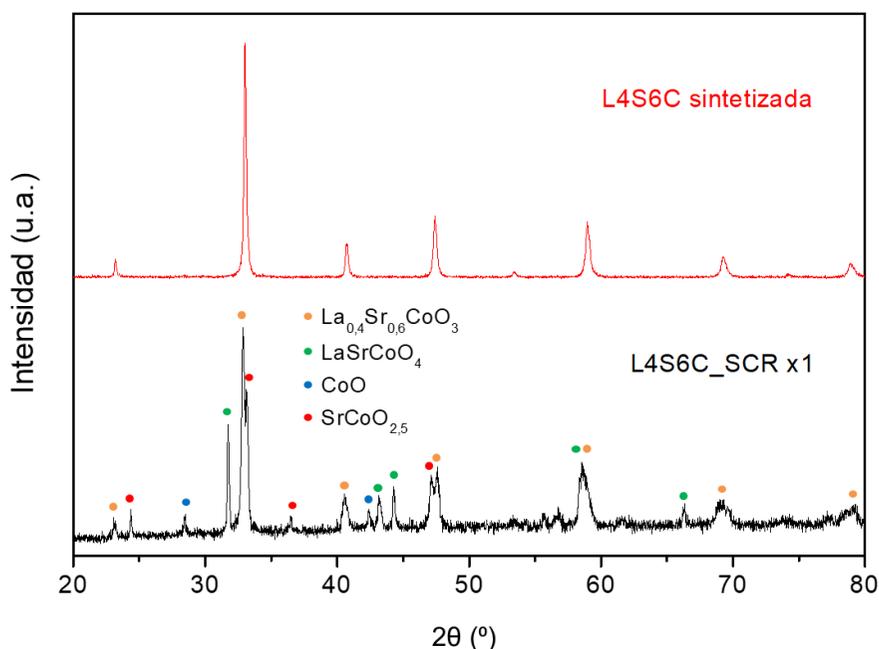


Figura 5.23. Difractogramas de la perovskita L4S6C antes y después del ensayo en termobalanza.

De acuerdo a estos resultados, las perovskitas LSC presentaron una capacidad de reducción muy elevada en comparación con las manganitas. Sin embargo, su reoxidación empeoró considerablemente al introducir altos contenidos de Sr^{2+} , sin conseguir recuperar el 50% de su masa inicial. Además, aumentó la inestabilidad de estas muestras, sufriendo segregación de fases irreversible. Únicamente las perovskitas LaCoO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ mantuvieron su estructura tras el ciclo redox. Por esta razón, la muestra L8S2C fue elegida para realizar un experimento de larga duración consistente en 10 ciclos redox consecutivos con el mismo programa de temperaturas empleado. Los resultados de oxígeno liberado y recuperado se representan en la Figura 5.24.

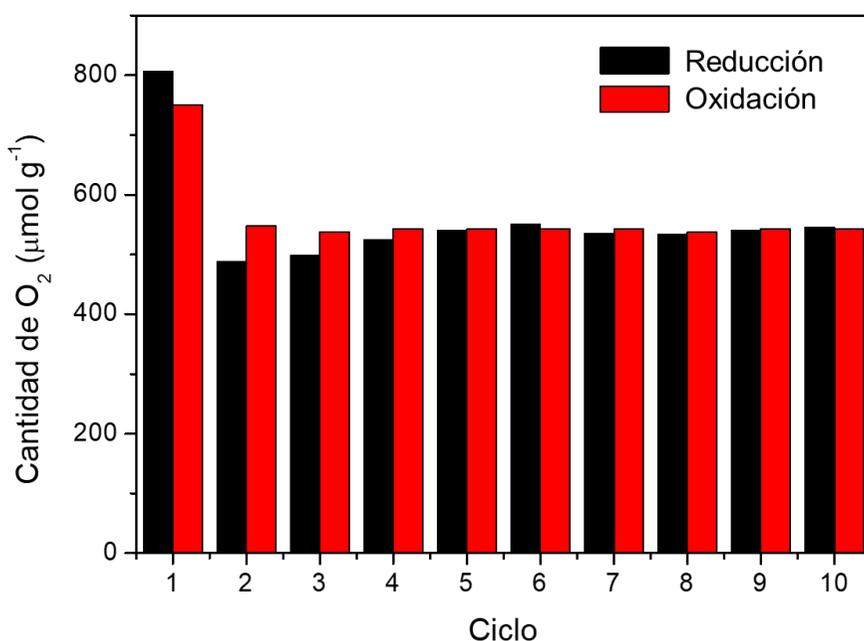


Figura 5.24. Generación y consumo de oxígeno en el ensayo de 10 ciclos con la perovskita L8S2C en TGA. Reducción a 1.300 °C en Ar y oxidación a 1.000 °C en aire.

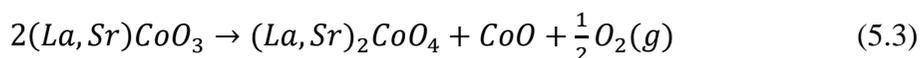
Durante el primer ciclo de este ensayo, cuya duración fue mayor incluyendo la rampa de calentamiento, se observó la pérdida de masa correspondiente a la eliminación de humedad y CO_2 adsorbidos en los rangos de temperatura 100-150 °C y 350 °C. La mayor liberación de oxígeno en este ciclo pudo deberse a una posible segregación de fases irreversible que se estabilizó en los sucesivos ciclos. A partir del segundo ciclo, del mismo modo que se observó en la perovskita LSM5A5, las variaciones de masa se mantuvieron aproximadamente constantes, con una media de 540 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Finalmente, se realizó la caracterización de la muestra recuperada mediante DRX y se observó una pequeña proporción de la fase de espinela LaSrCoO_4 , con una contribución menor del 8%, que no se detectó en el ensayo de un solo ciclo. A pesar de ello, este último ensayo indicó que la perovskita L8S2C es un posible candidato atractivo para los ciclos termoquímicos redox debido a su relativa estabilidad, controlando las condiciones de operación.

5.3.2. Ciclos termoquímicos redox

El desarrollo de los ciclos termoquímicos con las perovskitas LSC se llevó a cabo empleando el programa de temperaturas utilizado en los ensayos TGA, pero introduciendo una variación: en este caso se estableció la temperatura de reducción en 1.100 °C con el fin de evitar la segregación de fases observada en los ensayos previos y en vista de que las muestras con mayor contenido en Sr^{2+} se redujeron completamente antes de alcanzar los 1.200 °C. Los perfiles de liberación de oxígeno durante la etapa de reducción se muestran en la Figura 5.25, mientras que los resultados calculados de producción se representan en la Figura 5.26.

Las perovskitas LSC reprodujeron un comportamiento similar a los resultados de termobalanza, respecto a la productividad en función de la cantidad de Sr^{2+} introducido. No obstante, las cantidades de oxígeno liberado fueron inferiores debido a la menor temperatura de reducción empleada en el reactor (200 °C menos). A medida que se incrementó el dopaje de Sr^{2+} , la capacidad de reducción aumentó mientras que la temperatura umbral de reacción disminuyó. El material sin dopar ($x = 0$) se redujo muy poco con su máximo a 1.100 °C, mientras que en la perovskita L8S2C, la reducción comenzó a los 700 °C y se extendió hasta el inicio del enfriamiento. A partir de $x > 0,2$, la liberación de oxígeno comenzó a partir de 400 °C, presentando un primer pico, correspondiente a los oxígenos lábiles y a la transición del Co^{4+} a Co^{3+} y que fue ganando intensidad al incrementar la cantidad de Sr^{2+} en la perovskita. No obstante, se detectaron otros picos de producción intermedios que, como se verá a continuación en la caracterización tras reacción, están relacionadas con fenómenos de segregación de fases. Comparando con los cambios de fases observados en DRX tras los ensayos en termobalanza²⁵⁰, esta conclusión concuerda con lo descrito por Demont y col. (2014)¹⁹², quienes determinaron la formación de la fase Ruddlesden-Popper, $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$, cuando $x = 0,2-0,8$:



La formación de esta fase implicaría diferentes transformaciones de la perovskita inicial y la liberación de O_2 a diferentes temperaturas, tal y como se observó en los perfiles de la Figura 5.25. Además también se vieron reflejadas unas cinéticas de reducción lentas dependientes de la difusión de los oxígenos en red cristalina. Por último, la muestra SC, cuya estructura inicial se identificó como la Brownmillerita, $SrCo_{2,5}^{182}$, mostró un perfil de liberación de oxígeno completamente diferente, que puede relacionarse con distintos cambios de fase y, presumiblemente, la descomposición de la perovskita.

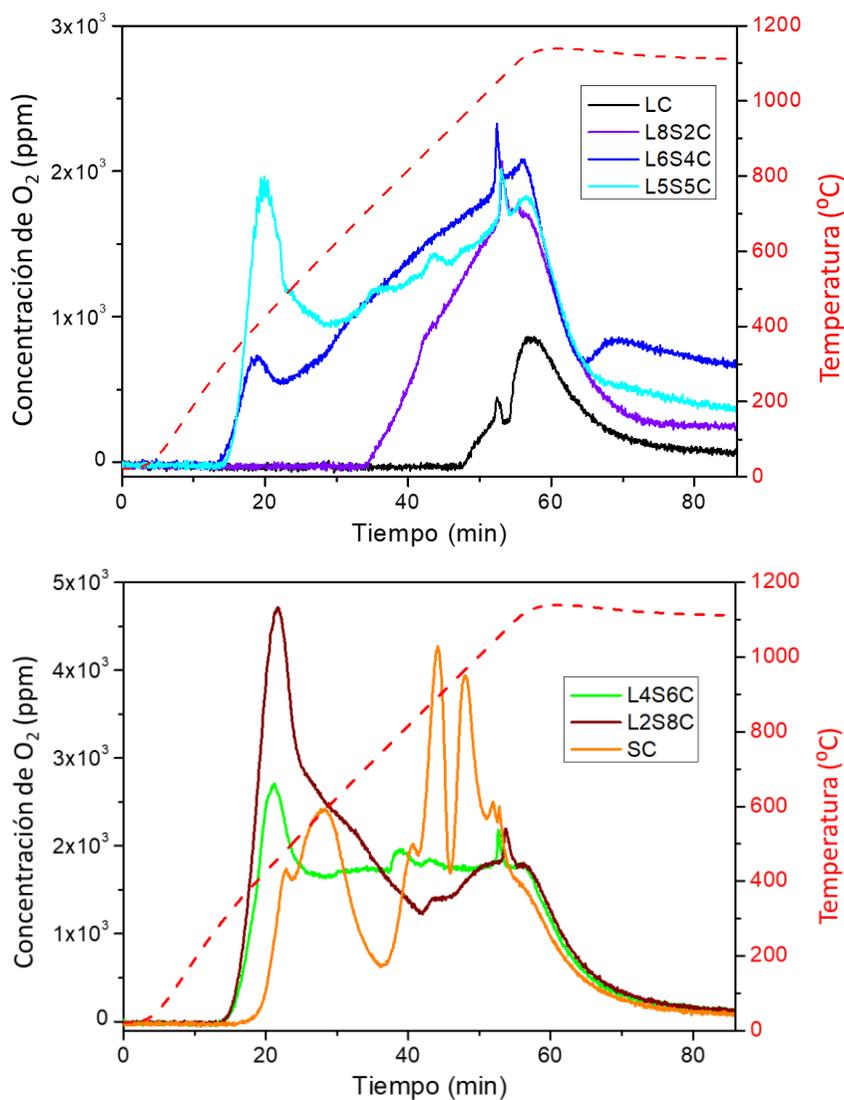


Figura 5.25. Primera etapa de reducción de los ciclos termoquímicos redox con las perovskitas $La_{1-x}Sr_xCoO_3$.

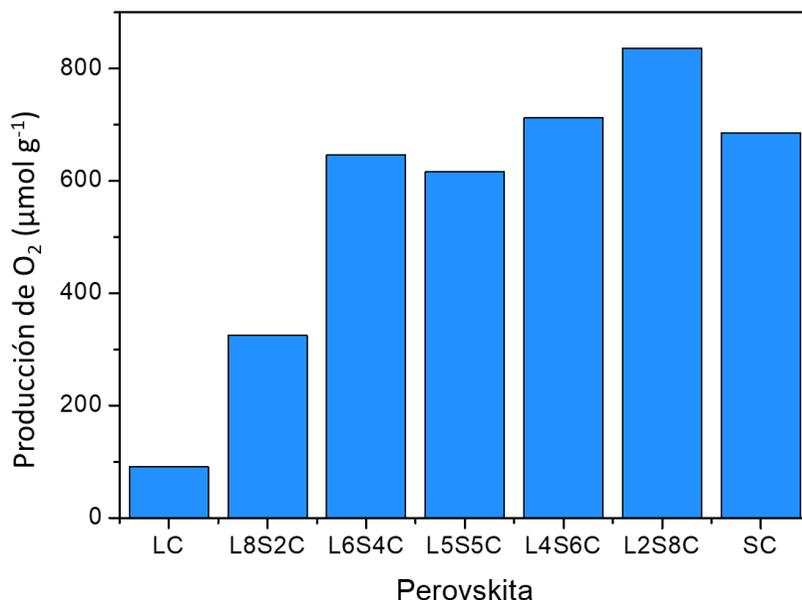


Figura 5.26. Producción total de oxígeno de las perovskitas LSC en los ciclos termoquímicos redox.

La cantidad de oxígeno producida por las perovskitas LSC en estos ciclos redox, superó hasta 3 veces la conseguida por las familias LSM y LSMA, alcanzando valores de hasta $850 \mu\text{mol g}^{-1}$, en el caso de la composición $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$.

Por otro lado, durante la etapa de reoxidación no se observó ningún indicio de disociación de CO_2 . Es decir, ninguna de las perovskitas logró producir nada de monóxido de carbono y, por ello, reoxidarse. En este sentido, la reducción de los óxidos sugiere de nuevo haber sufrido segregación de fases de manera irreversible, que posteriormente imposibilitarían la producción de CO. Además, en concordancia con lo discutido en las perovskitas LSM y LSMA, la concentración de CO_2 alimentada fue insuficiente para se produjera la reoxidación de la muestras. De igual modo se corroboró el hecho de que una mayor facilidad para reducir las perovskitas, dificulta la posterior reoxidación²⁰¹.

Con el fin de demostrar las hipótesis realizadas para justificar el comportamiento de las perovskitas, se llevó a cabo el análisis DRX de las muestras después de reacción. Los patrones resultantes se representan en las Figuras 5.27-5.30. Mientras que la perovskita LC mostró un pequeño pico correspondiente a la estructura de espinela LaSrCoO_4 , con una contribución menor de 4 %, (Figura 5.27), las perovskitas con $x \geq 0,2$ sufrieron una segregación de fases importante, confirmando la suposición

previa. Las fases de LaSrCoO_4 y de óxido CoO aumentaron en intensidad cuanto mayor fue el contenido en Sr^{2+} en el material, tal y como se muestra en la Figura 5.28.

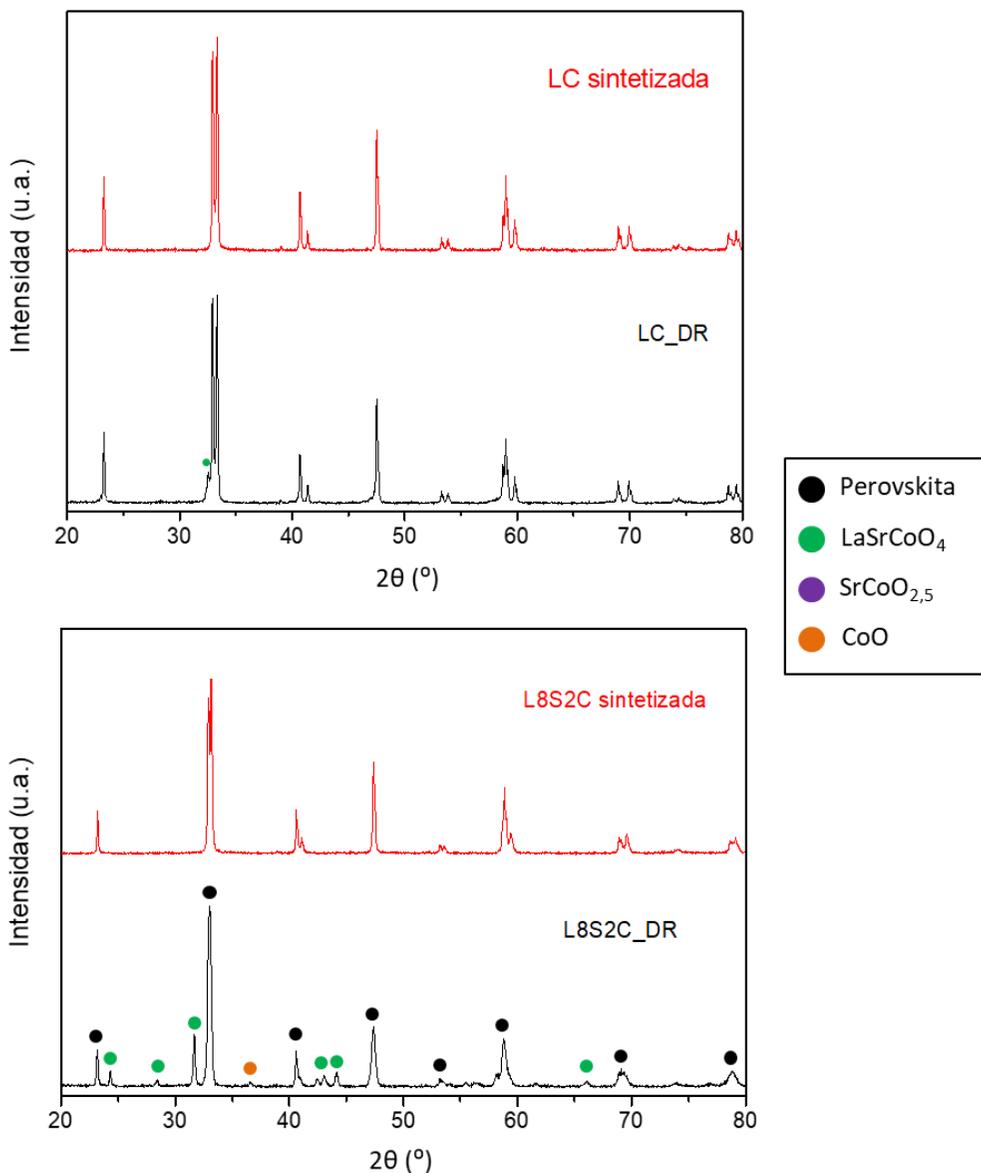


Figura 5.27. Difractogramas de las perovskitas LC y L8S2C inicial y después de los ciclos con disociación de CO_2 .

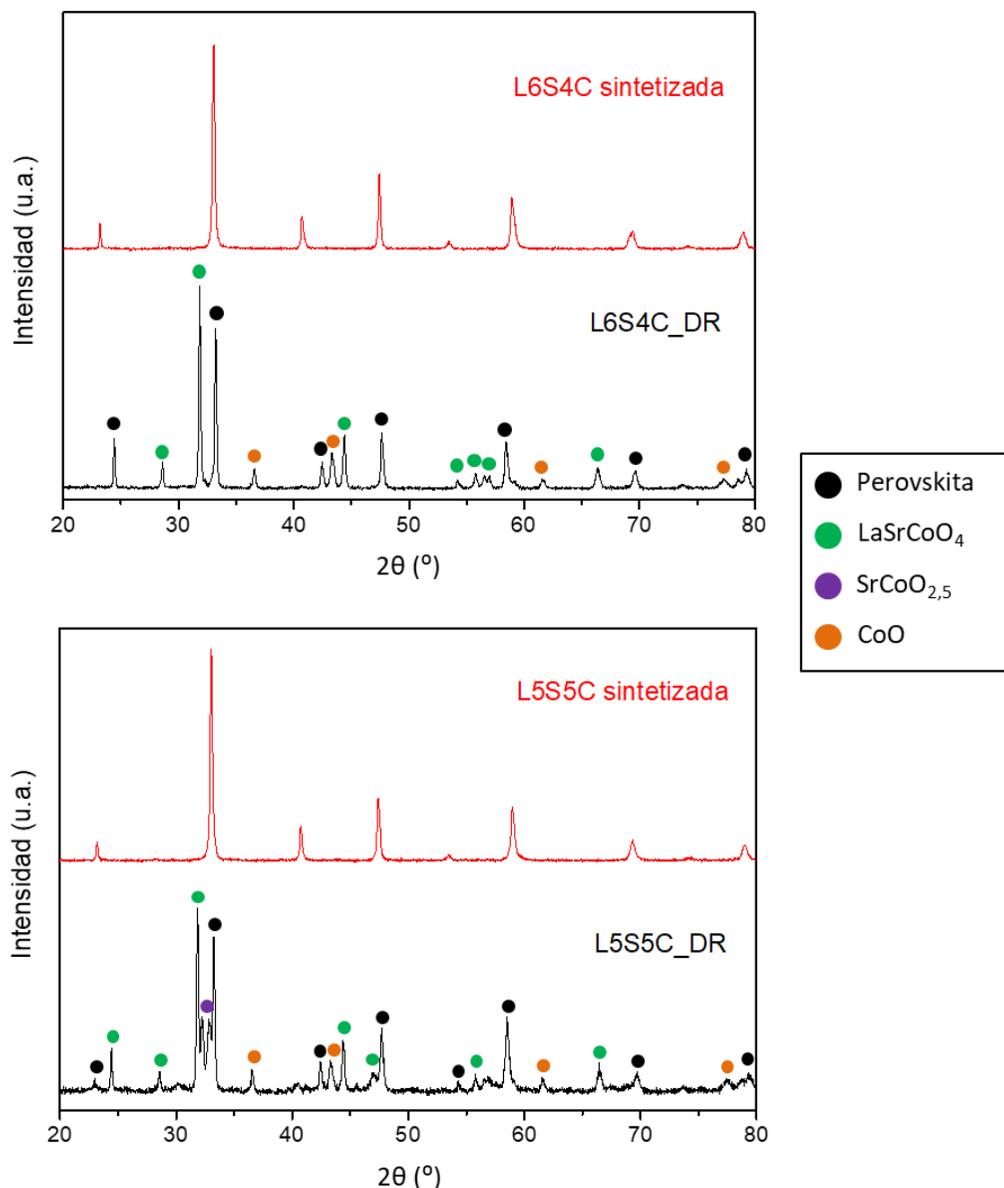


Figura 5.28. Difractogramas de las perovskitas L6S4C y L5S5C iniciales y después de los ciclos con disociación de CO_2 .

Para composiciones correspondientes a $x \geq 0,6$, la fase predominante fue la Brownmillerita $\text{SrCoO}_{2.5}$, mostrada en la Figura 5.29, aunque ya se apreció su formación en la muestra L5S5C. Finalmente, la muestra SC se identificó principalmente con la estructura cristalina $\text{SrCoO}_{2.5}$ y exhibió también una segregación de fases parcial a las estructuras de LaSrCoO_4 y CoO , igual que en los

otros casos, como se observa en la Figura 5.30. Todos estos difractogramas reflejaron el mismo comportamiento identificado en los ensayos por termogravimetría, lo que implica que las perovskitas LSC aumentan su inestabilidad con el contenido en Sr^{2+} .

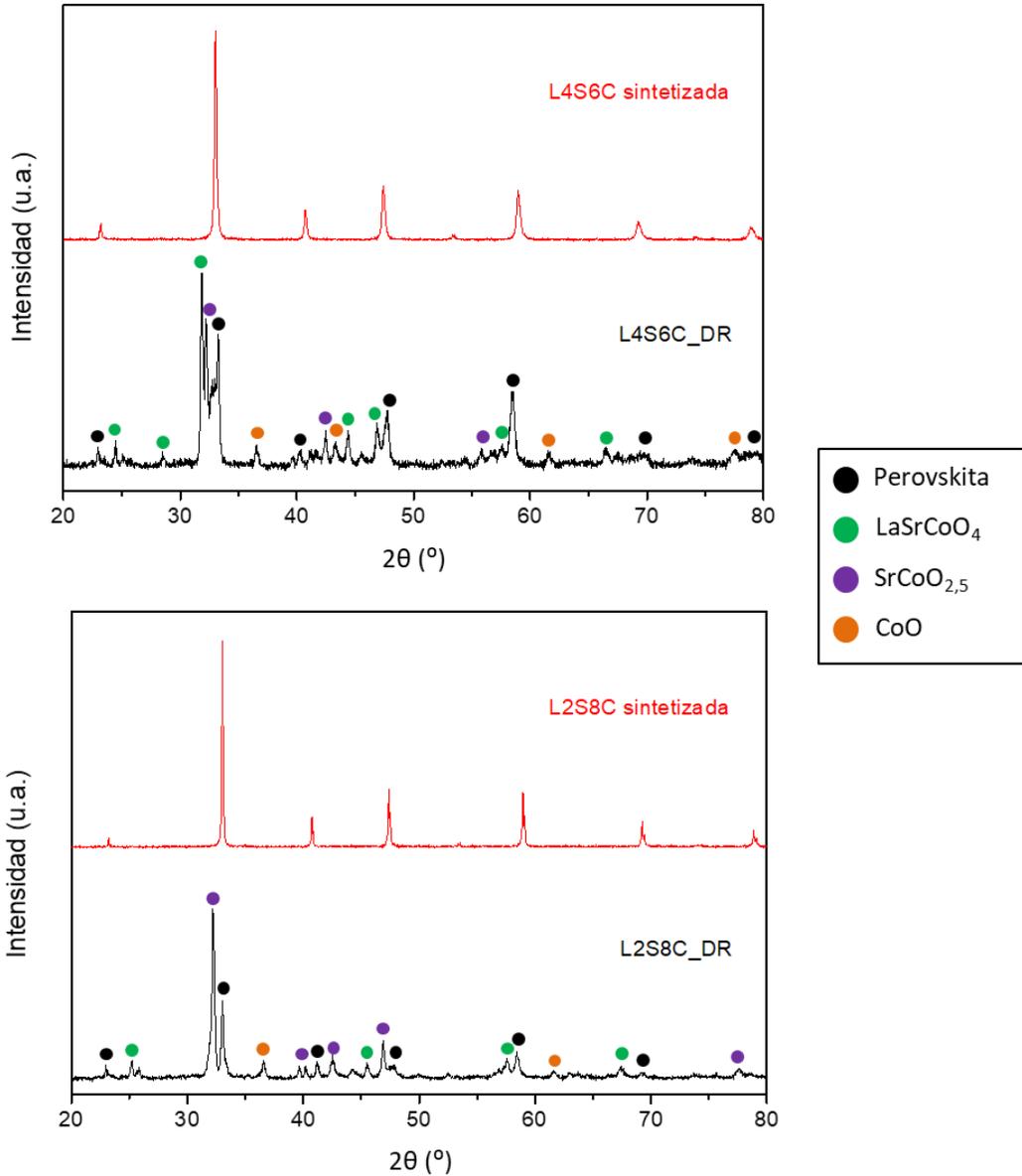


Figura 5.29. Difractogramas de las perovskitas L4S6C y L2S8C iniciales y después de los ciclos con disociación de CO_2 .

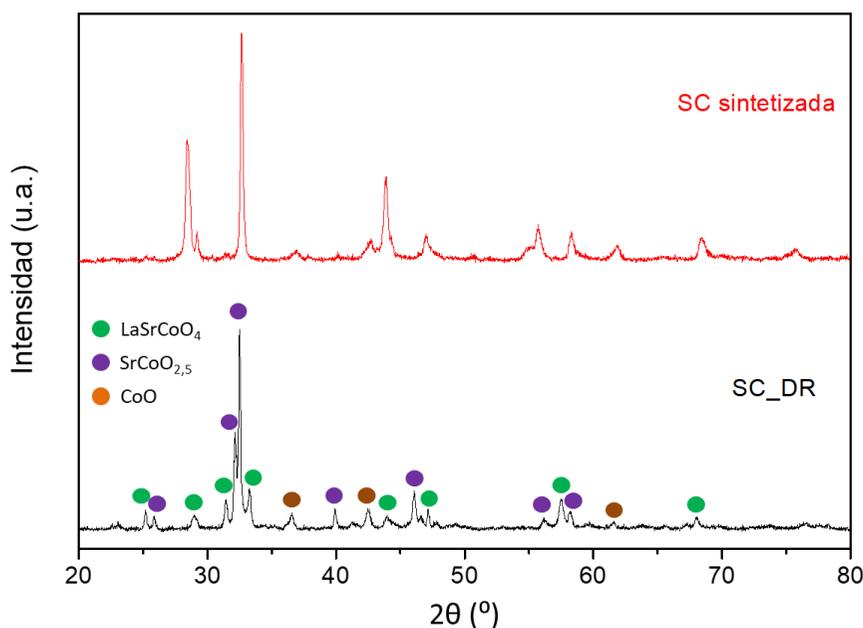


Figura 5.30. Difractograma de la perovskita SC tras los ciclos termoquímicos redox.

Con el análisis por microscopía SEM se pudo apreciar el efecto producido por el tratamiento térmico. Entre las muestras con menor contenido en Sr^{2+} no se observaron claras diferencias, ya que LC mantuvo su estructura cristalina y L8S2C sufrió segregación de fases en menor grado que el resto de perovskitas dopadas. Cuando el dopaje fue mayor de $x = 0,2$ se detectó un ligero aumento del tamaño de partícula tras la reacción (con tamaños superiores a $100 \mu\text{m}$ debido a la aglomeración de pequeñas partículas), como se aprecia para la perovskita L5S5C en la Figura 5.31.

En conclusión, las perovskitas LSC mostraron buena capacidad redox en los ensayos termogravimétricos. Al aumentar la cantidad de Sr^{2+} en la perovskita LaCoO_3 , la liberación de oxígeno se vio favorecida gracias a la generación de las vacantes de oxígeno. De hecho, los valores obtenidos en esta familia de óxidos superaron entre 3 y 6 veces, en función de la composición, la producción de las perovskitas LSM y LSMA. No obstante, las composiciones con $x > 0,2$ no fueron capaces de reoxidarse totalmente, debido a fenómenos de descomposición y segregación de fases que se pudo corroborar en los análisis DRX posteriores.

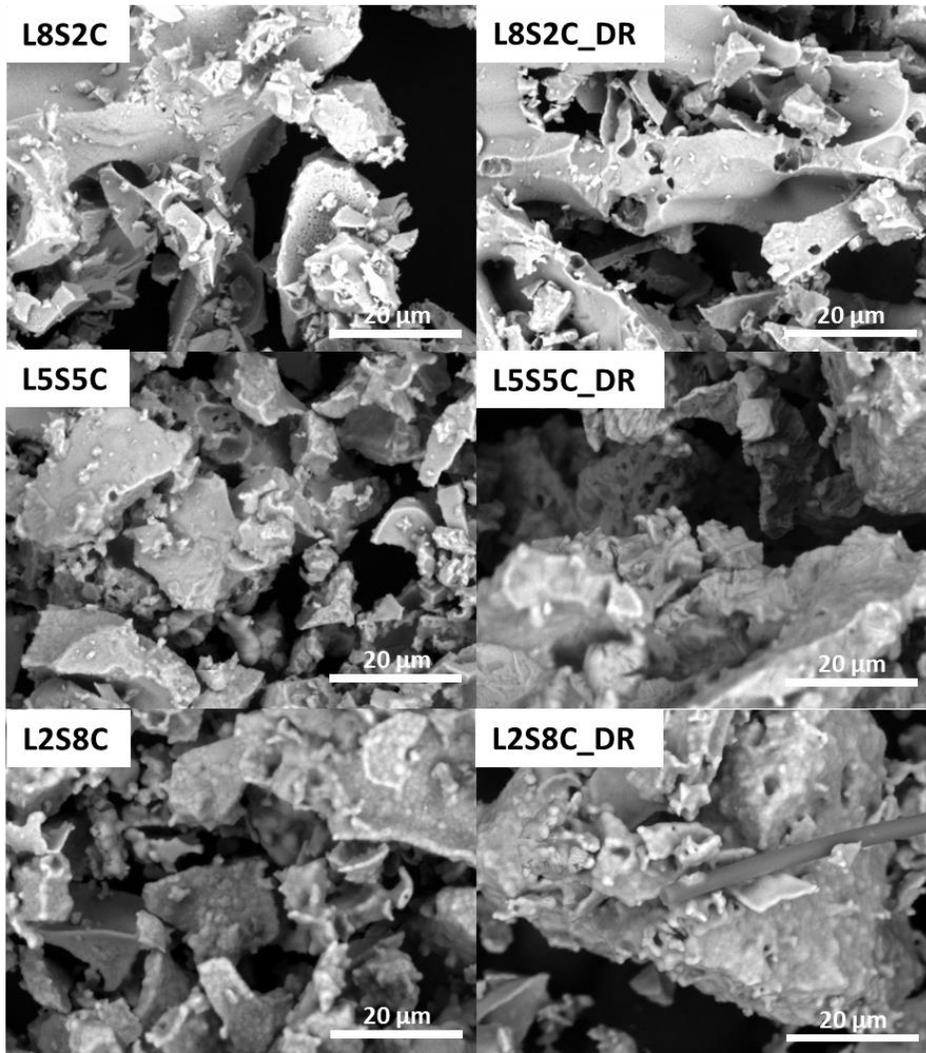


Figura 5.31. Comparativa de imágenes SEM de las perovskitas LSC tras los ciclos termoquímicos redox.

En los ensayos de los ciclos termoquímicos con disociación de CO_2 en el reactor de lecho fijo se observaron comportamientos similares en cuanto a la reducción, pero sin producción alguna de CO en la oxidación. Además, las muestras sufrieron una segregación de fases importante. Los resultados indicaron que estas perovskitas son inestables en ciclos redox cuando el contenido en estroncio es elevado. La mejor perovskita en términos de reducibilidad fue L8S2C en los ensayos termogravimétricos, a pesar de la segregación de fases observada.

5.4. Perovskitas LSF

Las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ poseen características muy apropiadas para el desarrollo de los ciclos termoquímicos redox, entre las que se destacan su elevada actividad catalítica y su estabilidad térmica en reacciones de oxidación, como la de conversión de hidrocarburos a gas de síntesis mediante oxidación parcial^{228,238,251,252}. Gracias a la incorporación del hierro, las temperaturas de operación requeridas en los ciclos termoquímicos redox son mucho más moderadas en comparación con las perovskitas LSM y LSMA, estando por debajo de los 1.200 °C. Por todo ello, en la presente tesis se decidió estudiar el efecto del Sr^{2+} en la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, variando su composición con $x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$.

5.4.1. Ensayos termogravimétricos

La evaluación de la capacidad redox de las perovskitas LSF se realizó mediante ensayos termogravimétricos empleando un programa de temperaturas consistente en un ciclo con reducción en inerte a 1.000 °C y oxidación en aire a 600 °C. Las rampas de calentamiento empleadas fueron de 20 °C min^{-1} y los tiempos de isoterma de 30 min. Los resultados obtenidos de estos ensayos se presentan en la Figura 5.32.

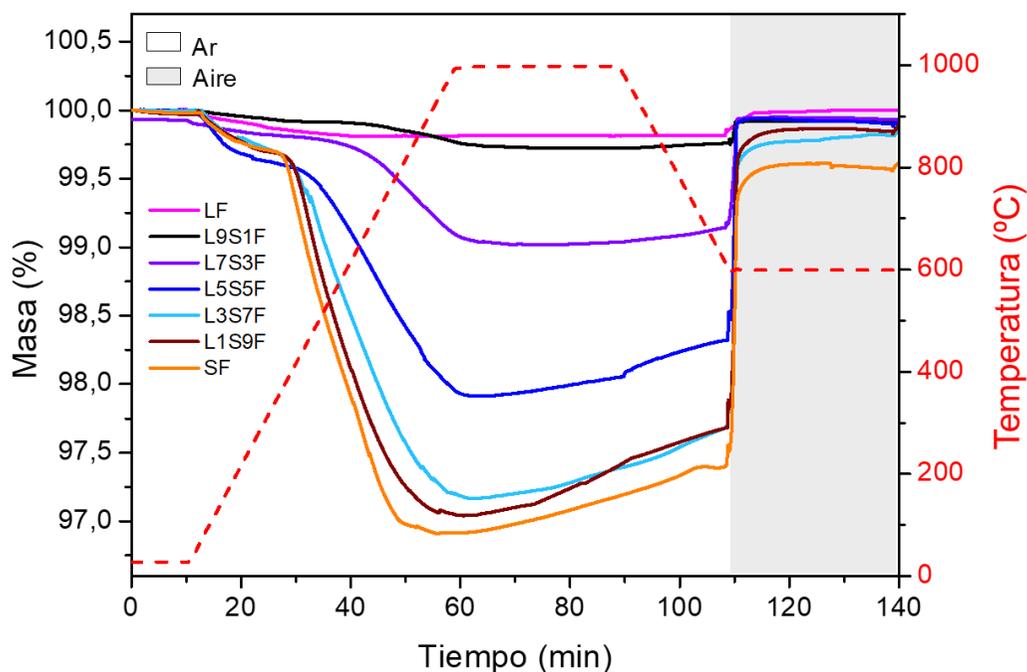


Figura 5.32. Ciclos redox en TGA con las perovskitas LSF. Reducción a 1.000 °C en Ar y oxidación a 600 °C en aire.

Al igual que en las familias de perovskitas ensayadas y discutidas en apartados anteriores, para todas las muestras se produjo en primer lugar la eliminación de humedad y CO₂ adsorbidos en el intervalo de temperaturas 150-400 °C. A partir de esta temperatura comenzó la reducción de los óxidos, siendo mayor cuanto más contenido en Sr²⁺ tenga la muestra. Las perovskitas menos dopadas mostraron una capacidad redox muy limitada o prácticamente nula, siendo el caso más extremo el de la muestra LF, para el que no se detectó pérdida de masa durante toda la etapa de calentamiento e isoterma a 1.000 °C. No obstante, para la mayoría de las muestras la reducción tuvo lugar de forma continuada hasta alcanzar la temperatura de 1.000 °C. Además, la cinética de reducción se aceleró acorde a ese aumento del dopaje, debido a la mejora en la movilidad de los oxígenos en la estructura cristalina, llegando incluso a conseguir el máximo de reducción antes de alcanzar los 1.000 °C para las composiciones con $x > 0,7$, tal y como se muestra en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Resultados de la etapa de reducción de las perovskitas LSF.

Perovskita	T _{red} (°C)	O ₂ (μmol g ⁻¹)	v _{red} media (μmol g ⁻¹ s ⁻¹)
LF	675	59	0,016
L9S1F	675	66	0,018
L7S3F	610	286	0,080
L5S5F	475	537	0,149
L3S7F	425	824	0,229
L1S9F	400	924	0,257
SF	385	875	0,243

Del mismo modo que ocurrió en las perovskitas LSM y LSC, la temperatura a la que la reducción comenzó disminuyó con el contenido en Sr²⁺. La variación de este efecto entre las muestras LF y SF fue de hasta 300 °C. El aumento de masa durante las condiciones isotermas y el enfriamiento se asociaron a trazas de oxígeno en la corriente de alimentación ($p_{O_2} \sim 5 \cdot 10^{-3}$ bares).

En cuanto a la etapa de oxidación en aire, pudo apreciarse que en todos los casos fue una reacción mucho más rápida y prácticamente completa. Los valores calculados de oxígeno liberado y recuperado se representan en la Figura 5.33.

Estos resultados corroboraron la notable mejora en la capacidad de reducción que consigue la perovskita LF al incrementar su dopaje con Sr^{2+} , siendo la perovskita L1S9F la que alcanzó el mayor grado de reducción, con una producción de $924 \mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$, lo que equivale a $\delta = 0,35$. Además se ha podido comprobar que la oxidación es total para todas las muestras. Estos valores son comparables a los obtenidos con las perovskitas LSC, y superiores a los de LSM y LSMA, según la composición. También son similares a los resultados obtenidos en otros estudios relacionados con el sistema LSF¹⁹², en los que las reducciones se llevaron a cabo a $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$ en análisis termogravimétricos.

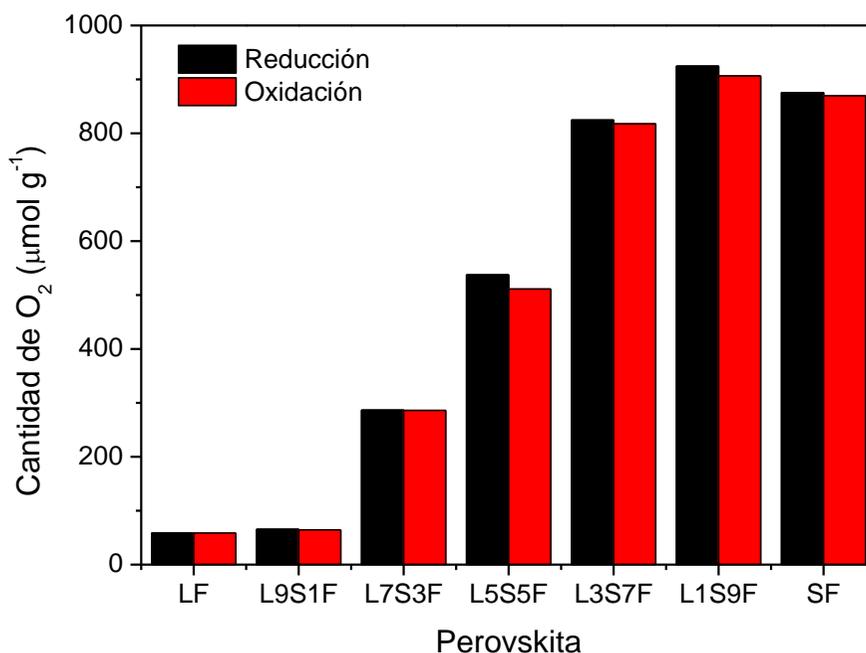


Figura 5.33. Capacidad redox de las perovskitas LSF en los ensayos en TGA: cantidad de oxígeno liberado y captado.

Ante los resultados obtenidos, se realizó un ensayo de durabilidad consistente en 10 ciclos con el mismo programa de temperaturas para las composiciones con mayor capacidad redox, L1S9F y SF. Los resultados se presentan en la Figura 5.34. Tal y como se esperaba, ambos óxidos exhibieron un comportamiento similar al observado durante el ensayo de un ciclo con una elevada capacidad redox, con liberaciones y recuperaciones de oxígeno de hasta $750 \mu\text{mol g}^{-1}$ de media por ciclo. Las velocidades de reducción y las temperaturas de inicio de reducción (400 y $385 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) tuvieron el mismo comportamiento que en el ensayo de un solo

ciclo. Exceptuando el primer ciclo, de mayor duración y que incluyó la eliminación de humedad y CO_2 , la actividad se mantuvo en los sucesivos ciclos, confirmando una alta estabilidad termocíclica.

Tras el desarrollo de estos ciclos redox en TGA, las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X. Ninguna de las evaluadas en los ensayos de un solo ciclo experimentó cambios de estructura cristalina respecto a su forma inicial. Tampoco se observó ningún cambio o segregación de fases en las muestras L1S9F y SF tras su tratamiento en los 10 ciclos consecutivos.

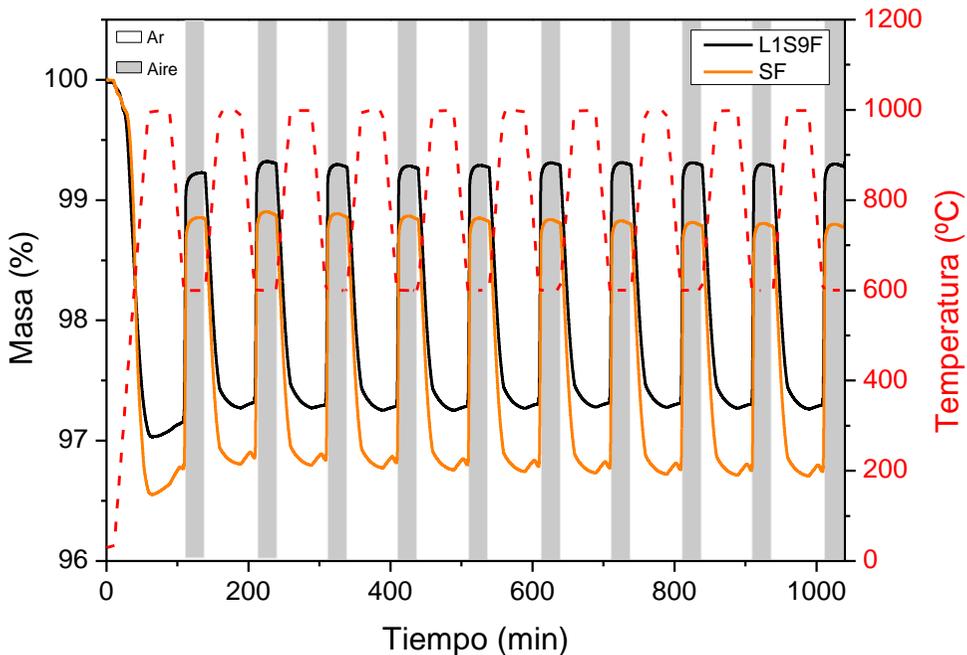


Figura 5.34. Ensayos de 10 ciclos con las perovskitas L1S9F y SF. Reducciones a 1.000 °C en Ar y oxidaciones a 600 °C en aire.

5.4.2. Ciclos termoquímicos redox

Tras la confirmación de la capacidad redox de estas perovskitas, se realizaron ciclos termoquímicos redox en el reactor de lecho fijo. Se empleó el mismo programa de temperaturas que para los ensayos termogravimétricos, es decir, con reducción a 1.000 °C en atmósfera de Ar, pero introduciendo CO_2 (5 % en He) en la etapa de oxidación a 600 °C. Los perfiles de liberación de oxígeno durante la primera etapa se muestran en la Figura 5.35.

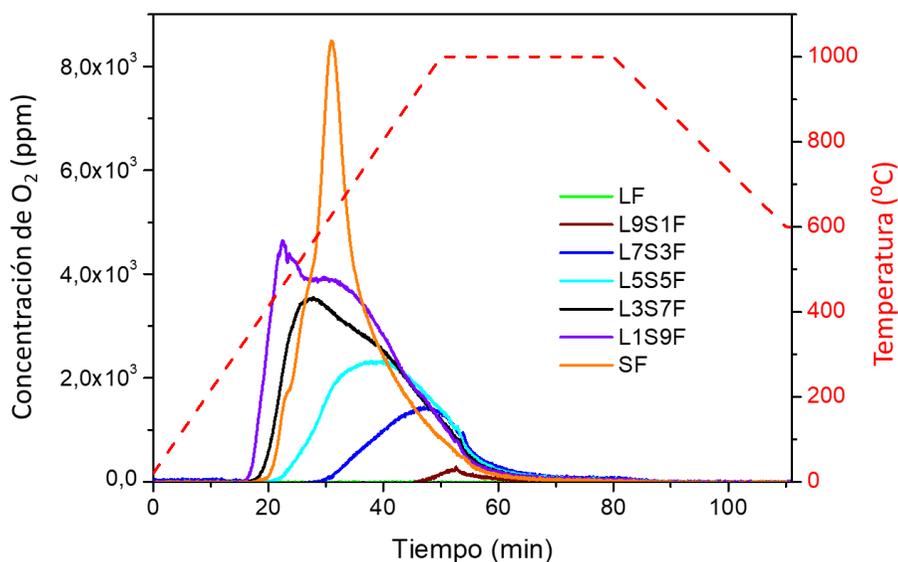


Figura 5.35. Producción de oxígeno durante la etapa de reducción en los ciclos termoquímicos con las perovskitas LSF

Como se pudo comprobar en el ensayo termogravimétrico, la perovskita LF sin dopar no mostró actividad alguna. Sin embargo, al aumentar el contenido en Sr^{2+} , la liberación de oxígeno comienza a ganar intensidad, siendo la muestra SF la que más se redujo. Casi todos los máximos de producción aparecieron a temperaturas inferiores a los 1.000 °C, siendo dicha temperatura menor a medida que se incrementaba el grado de dopaje. De este modo, mientras que la muestra L9S1F tuvo su máximo a en la isoterma, la composición SF lo presentó a 600 °C. Únicamente la perovskita L1S9F mostró dos picos de producción distintos a 450 y 600 °C, que podría relacionarse con dos transiciones de fases diferentes, indicativos de una posible segregación de fases.

Por otro lado, al alimentar CO_2 en la etapa de oxidación no se observó producción de CO del mismo modo que ocurrió con las perovskitas LSC. Esto es debido a que la reoxidación de estas perovskitas de Fe no está favorecida termodinámicamente al no presentar una energía libre de Gibbs superior a la requerida en la reacción de disociación de CO_2 . Tal y como está descrito en otros trabajos, para poder llevarla a cabo, la cantidad de oxidante debe ser muy elevada^{99,123,192}.

Finalmente, el análisis por DRX reveló que las muestras con $x < 0,7$ mantuvieron su estructura cristalina tras el tratamiento termocíclico. Sin embargo, cantidades superiores de Sr^{2+} provocaron la transformación de la perovskita inicial en dos fases

segregadas: el óxido LaFeO_3 y la Brownmillerita $\text{SrFeO}_{2.5}$. En la Figura 5.36 se muestran los difractogramas de las muestras L3S7F y L1S9F antes y después de reacción.

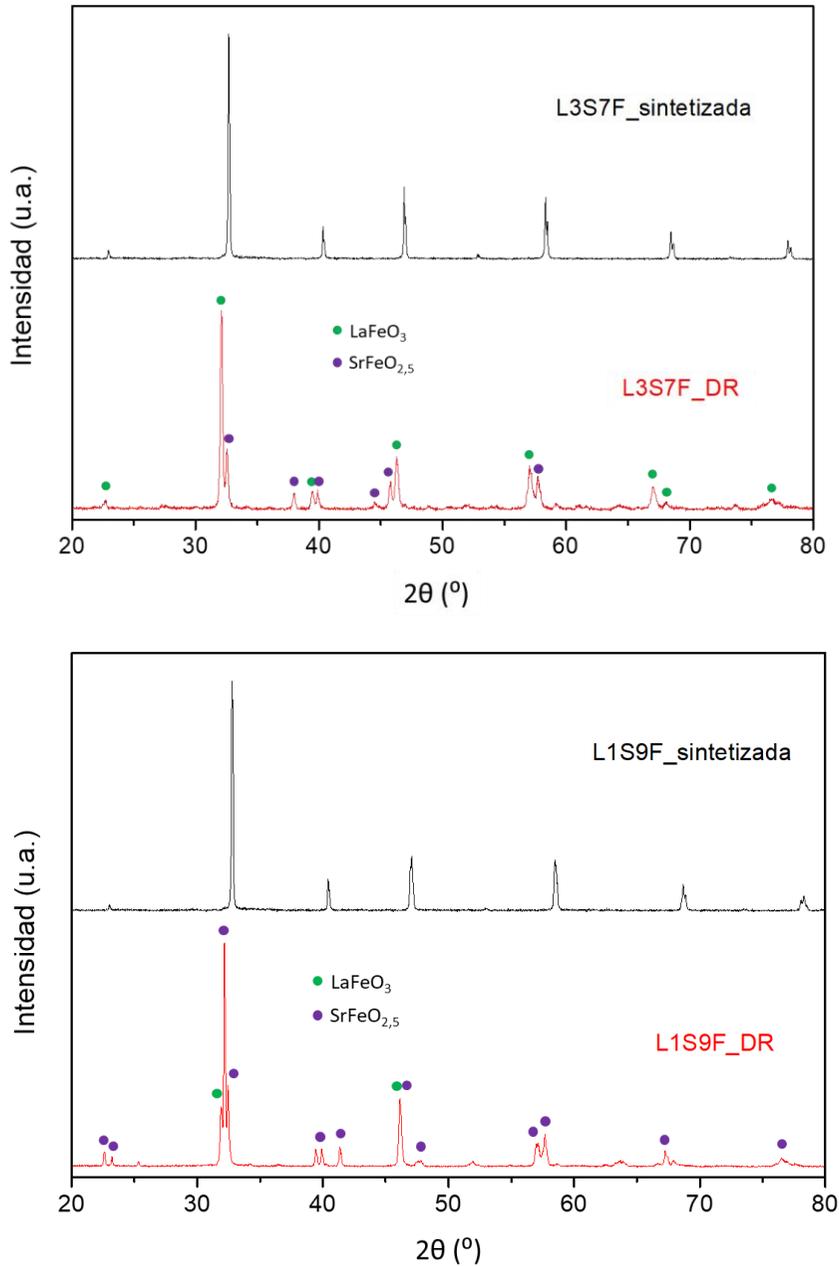


Figura 5.36. Difractogramas de las perovskitas L3S7F y L1S9F antes y después de reacción.

Estos resultados indican que la segregación de fases consistió en la separación de los metales La y Sr para formar dos óxidos diferentes. Mientras que en la muestra L3S7F la fase mayoritaria fue la LaFeO_3 , en la L1S9F, debido a su mayor contenido en Sr, predominó el óxido $\text{SrFeO}_{2.5}$. Finalmente, SF cambió totalmente su estructura desde SrFeO_3 a la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. A diferencia de la estabilidad mostrada en los ensayos por termobalanza, en los ciclos en reactor sí que se produjo la segregación de fases. Esto se atribuyó a que la fase reducida, al no ser capaz de reoxidarse, se estabilizó durante la segunda etapa y, por ello, las nuevas fases se pudieron visualizar en el análisis posterior. En conclusión, el dopaje con Sr^{2+} de las perovskitas LF mejoró su reducibilidad liberando mayor cantidad de oxígeno, hecho que, en altas concentraciones de estroncio, también afectó la estabilidad.

5.5. Conclusiones

Las perovskitas seleccionadas en esta tesis han demostrado un potencial significativo para el desarrollo de ciclos termoquímicos redox. Tras la síntesis y preparación de las distintas composiciones, y una vez realizada la caracterización básica, se evaluó la capacidad redox mediante ensayos en termobalanza y su actividad en ciclos termoquímicos de reducción-oxidación en un reactor de lecho fijo empleando CO_2 como oxidante. Como se pudo observar en los resultados obtenidos, las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ requirieron temperaturas de reducción superiores a los $1.200\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que las tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ lo hicieron por debajo de $1.100\text{ }^\circ\text{C}$. El grado de reducción dependió de la composición de los cationes A y B y se pudieron obtener varias conclusiones.

Las muestras con Fe y Co liberaron una cantidad superior de O_2 de sus estructuras gracias a la mayor presencia de vacantes de oxígeno, que facilitaron la movilidad de los oxígenos. Mientras que las perovskitas LSM y LSMA produjeron hasta $320\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$, LSC y LSF alcanzaron producciones de hasta 1.800 y $950\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Por otro lado, también se pudo comprobar que el dopado de las perovskitas basadas en La^{3+} con cationes Sr^{2+} favoreció la reducción notablemente. No obstante, de forma general, este factor también afectó a la estabilidad de las estructuras derivando en algunos casos en segregaciones de fase.

Las composiciones que ofrecieron mejores reducciones en la familia de perovskitas LSM fueron las que más contenido en Sr tenían. Sin embargo, solamente las $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ mantuvieron su estructura cristalina tras los ciclos en reactor.

Por parte de los óxidos LSMA, la composición intermedia $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_3$ fue una de las que mayor grado de reducción y oxidación obtuvo en los ensayos termogravimétricos. Además, fue la que más CO produjo durante la etapa de disociación de CO_2 , aunque sólo tuviese lugar una reoxidación parcial con valores inferiores a la estequiometría teórica tras el O_2 liberado en la reducción. Todas las muestras con contenido en Al^{3+} mostraron estabilidad tras el desarrollo de los ciclos, indicativo de que la incorporación de este metal aporta ese rol estabilizador sin perder la productividad.

Las perovskitas LSC aumentaron la capacidad de reducción considerablemente, alcanzando valores de hasta 6 veces superiores que los óxidos anteriores. Sin embargo, la segregación de fases sufrida fue muy profunda, derivando en estructuras de espinela y óxidos simples. Esto provocó que la reoxidación fuera penalizada hasta reducir a la mitad la reincorporación de oxígenos en la red. Este hecho tuvo lugar en las composiciones con $x > 0,2$ y fue más destacable con las perovskitas con alto contenido en Sr^{2+} . En los ensayos en reactor se disminuyó la temperatura de reducción $200\text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de evitar esa segregación de fases. Se observó un comportamiento similar en la etapa de reducción, pero con cantidades de oxígeno liberado inferiores. Sin embargo, en la etapa de oxidación no se detectó CO producido debido a la baja concentración de CO_2 introducida en la alimentación, ya que termodinámicamente no se superó la barrera de energía requerida para la disociación del CO_2 en las condiciones ensayadas. No obstante, la perovskita que mejores prestaciones en términos de estabilidad ofreció fue la composición $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$.

Entre las perovskitas LSF se pudo observar el mismo comportamiento esperado. Al dopar con Sr^{2+} , la capacidad de reducción aumentó alcanzando el máximo en la composición $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_3$. Las reoxidaciones fueron completas para todos los casos y la estabilidad quedó demostrada ya que mantuvieron su estructura cristalina tras las reacciones redox. En los ensayos en el reactor se observó el mismo comportamiento en las etapas de reducción siendo el óxido L1S9F el que mayor oxígeno liberó. Sin embargo, en la oxidación con CO_2 , no se detectó producción de CO, al igual que en las perovskitas LSC, donde la baja concentración del agente oxidante, no cumple con el requisito termodinámico para llevar a cabo esta reacción a las temperaturas seleccionadas. La segregación de fases fue visible en las perovskitas con $x > 0,7$ siendo confirmada la conclusión de que, a mayor contenido en Sr, mayor reducibilidad e inestabilidad.

**CICLOS TERMOQUÍMICOS
REDOX CON OXIDACIÓN
PARCIAL DE METANO**

6. CICLOS TERMOQUÍMICOS REDOX CON OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

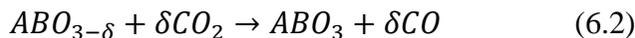
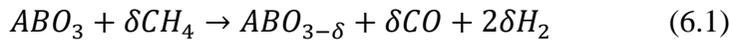
En el capítulo 5 se evaluó el potencial redox de las perovskitas mediante ensayos termogravimétricos y en un reactor de lecho fijo. Todas las perovskitas mostraron actividad en los ciclos Ar-Aire, siendo la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ la de mejor comportamiento, tanto en productividad como estabilidad. Sin embargo, los ciclos con disociación de CO_2 no alcanzaron los resultados esperados, especialmente en la producción de CO , debido a fenómenos de segregación de fases y/o limitaciones termodinámicas que conllevan las elevadas temperaturas requeridas. En este capítulo, las perovskitas LSMA y LSF que exhibieron las mejores prestaciones fueron evaluadas en ciclos termoquímicos redox con oxidación parcial de metano en la etapa de reducción para promover la producción de gas de síntesis.

Una alternativa eficiente para mejorar el desarrollo de los ciclos termoquímicos redox estudiados en esta tesis consiste en la introducción de un reductor químico durante la primera etapa, como es el CH_4 . De este modo, se lleva a cabo la reacción de oxidación parcial del metano sin necesidad de emplear gases oxidantes o catalizadores adicionales para obtener el gas de síntesis y se consigue disminuir la severidad de las condiciones de reducción (hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ menos que en atmósfera inerte)^{114,116}. Además, las reacciones de oxidación parcial y disociación de CO_2 tienen lugar a temperaturas similares, lo que permite trabajar en condiciones isoterma. De esta manera, se minimizan las limitaciones para los materiales del reactor y las pérdidas energéticas, lo que mejora la eficiencia global del proceso⁷⁴. En un escenario idóneo, este hidrocarburo puede proceder del biogás generado por la digestión anaerobia de biomasa residual, de manera que la huella de carbono se reduce y el proceso se vuelve aún más atractivo.

Los primeros ensayos experimentales publicados en los que se emplean estos ciclos con oxidación parcial de metano fueron llevados a cabo por Otsuka y col. (1993)²⁵³. El material de estudio fue el óxido no estequiométrico CeO_2 , material de referencia en los ciclos termoquímicos redox, empleando un reactor de lecho fijo y una alimentación de 50 % de CH_4 bajo dichas condiciones, se demostró la posibilidad de producir H_2 y CO en relación molar 2 y reoxidar la ceria reducida en presencia de CO_2 . Más tarde, otros estudios termodinámicos y experimentales consideraron este trabajo como base y confirmaron la posibilidad de trabajar en condiciones isoterma

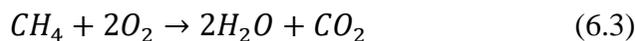
a 950 °C, empleando la concentración solar como fuente de energía térmica y alcanzando una eficiencia energía-combustible de hasta el 40 %²²⁵. Del mismo modo que en los ciclos redox sin metano, también se estudiaron variantes de la ceria, adicionando pequeñas cantidades de metales, como Pt²⁵⁴ o Rh²⁵⁵, o incluyendo un soporte como TiO₂, MgO o Al₂O₃^{256,257} y consiguiendo mejorar la conversión de CH₄ y la selectividad a gas de síntesis.

Teniendo en cuenta los resultados conseguidos en los ciclos con reducción en inerte, es de esperar una mejora similar en la productividad a gas de síntesis si se emplean las perovskitas como intercambiadores de oxígeno. El esquema de este nuevo ciclo está representado en la Figura 1.19 del capítulo introductorio y viene descrito por las reacciones siguientes:



Un estudio previo demostró que las perovskitas de composición La_{1-x}Sr_xFeO₃ pueden alcanzar hasta el 90 % de conversión de metano en reacciones de oxidación parcial con temperaturas de 900 °C dependiendo de la velocidad espacial^{239,251}. En dicho trabajo, las reacciones se realizaron en un microrreactor de lecho fijo, empleando un 10 % de CH₄, y monitorizando los gases de salida mediante espectrometría de masas. Otros trabajos publicados centrados en la perovskita LaFeO₃ determinaron que la temperatura de reducción mínima necesaria para producir gas de síntesis es 800 °C^{258,259}. No obstante, pocos estudios están suficientemente desarrollados y es necesario optimizar las condiciones de operación para conseguir altas productividades y selectividades.

Por otra parte, en la reducción de las perovskitas con metano pueden aparecer reacciones secundarias, como la oxidación total del metano²⁶⁰ (6.3) o descomposición térmica²²⁷ (6.4).



En presencia de altas cantidades de oxígeno se favorece la oxidación total de metano a H₂O y CO₂ que reduce el rendimiento del proceso, mientras que si la relación CH₄/O₂ es alta, la oxidación parcial a gas de síntesis predomina (6.5)²²⁵.



Por otra parte, la descomposición térmica de metano requiere temperaturas superiores de 1.200 °C para producir cantidades razonables de H₂, aunque el empleo de catalizadores puede reducir estas temperaturas en función del tipo de material²⁶¹. También se debe tener en cuenta que el C producido se forma en estado sólido y se deposita sobre la superficie de la perovskita, lo que puede afectar a su reactividad y estabilidad, inhibiendo la actividad del material²⁶². Este carbono debe ser eliminado en la etapa de oxidación para conseguir el desarrollo de múltiples ciclos consecutivos. Dado que en el desarrollo de los ciclos termoquímicos redox la producción de CO en la etapa de oxidación depende de la cantidad de oxígeno que las perovskitas hayan liberado previamente en la etapa de reducción, con la incorporación de CH₄ como agente reductor se espera mejorar de manera significativa la producción del monóxido de carbono en las oxidaciones.

De este modo, en el presente capítulo las perovskitas LSMA, que mostraron mayor actividad en los ciclos con reducción en inerte sin experimentar segregación de fases, se evaluaron en este nuevo concepto de ciclos. Por otra parte, también se estudiaron las perovskitas LSF, ya que demostraron buenos resultados en otros trabajos, así como un buen comportamiento redox en los ensayos termogravimétricos.

Para el desarrollo de estos ciclos termoquímicos en el reactor de lecho fijo, se aplicó el programa de temperaturas descrito en el Capítulo 3 (Figura 3.8). Cada etapa de reducción y oxidación del ciclo tuvo una duración de 30 min en condiciones isoterma a 850 °C y variando únicamente la composición del gas de alimentación entre CH₄ (5 % en Ar) y CO₂ (5 % en He). La temperatura escogida se debe a que el objetivo principal es conseguir producir gas de síntesis y evitar problemas serios de sinterización y deposición de carbono que puedan inhibir el comportamiento termocíclico de las perovskitas²⁶³. Además, operar en condiciones isoterma presenta la ventaja de reducir la demanda energética derivada de la oscilación de temperaturas y las tensiones térmicas de los materiales de construcción en los ciclos termoquímicos en inerte⁹⁷. Esto representa, por lo tanto, una ventaja en el diseño del proceso a la hora de su posible desarrollo industrial.

Como paso previo a los ensayos en el reactor de lecho fijo, se llevó a cabo un ensayo en blanco (sin muestra) para verificar la contribución de las posibles reacciones secundarias o interferencias provocadas por los materiales de construcción del reactor y la base de alúmina sobre el que se soporta la perovskita. En la Tabla 6.1 se muestran los cálculos de producción de H₂ y CO obtenidos en este experimento.

Tabla 6.1. Ensayo inicial de blanco en los ciclos termoquímicos con metano

Ciclo	Reducción		Oxidación	
	H ₂ (μmol)	CO (μmol)	H ₂ /CO	CO (μmol)
1	249	7,3	34	81
2	219	5,8	38	91
3	218	6,2	35	95
4	221	6,1	36	101
5	222	6,2	36	107

Como se puede observar, el conjunto del reactor y el lecho de lana de alúmina presentaron una producción notable de H₂ y menor de CO. Teniendo en cuenta la elevada relación molar H₂/CO, muy superior al valor estequiométrico de la reacción de oxidación parcial de metano (reacción 6.5), dicha producción se atribuyó a la descomposición del metano (6.4) hacia carbono sólido e hidrógeno, tanto de manera térmica como catalizada por la alúmina o de alguna impureza de óxido simple presente en los componentes del reactor. De acuerdo a este factor, en los siguientes ensayos con las perovskitas LSMA y LSF se restó esta contribución.

6.1. Perovskitas La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{1-y}Al_yO₃ (LSMA)

Las perovskitas LSMA exhibieron un comportamiento redox muy interesante en el desarrollo de los ciclos termoquímicos redox Ar-CO₂. En las etapas de reducción se alcanzaron liberaciones de oxígeno de hasta 350 μmol O₂ g⁻¹ y corroboraron su comportamiento no estequiométrico manteniendo su estructura cristalina durante el proceso. Sin embargo, la oxidación en presencia de CO₂ no mostró una capacidad de producción de CO buena. Es por ello, que incorporar CH₄ en la etapa de reducción no sólo añadiría una producción de gas de síntesis adicional, sino que puede contribuir a disminuir la temperatura necesaria para conseguir una liberación de oxígeno similar o superior.

6.1.1. Reacción a Temperatura Programada (TPR)

Una de las particularidades del procedimiento de reacción establecido es que la primera etapa de reducción, consistente en el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 850 °C en presencia de metano, puede considerarse un estudio de

reducción a temperatura programada (TPR). Dicho estudio puede ser útil para obtener información acerca de la actividad (determinación de temperatura umbral de reducción) y del mecanismo de reducción de las perovskitas (con la posible aparición de reacciones secundarias). A modo de ejemplo, en la Figura 6.1 se muestran los perfiles de gases detectados por el espectrómetro de gases durante el calentamiento hasta 850 °C y los siguientes 30 minutos de etapa isoterma en presencia de metano para la perovskita LSM8A2.

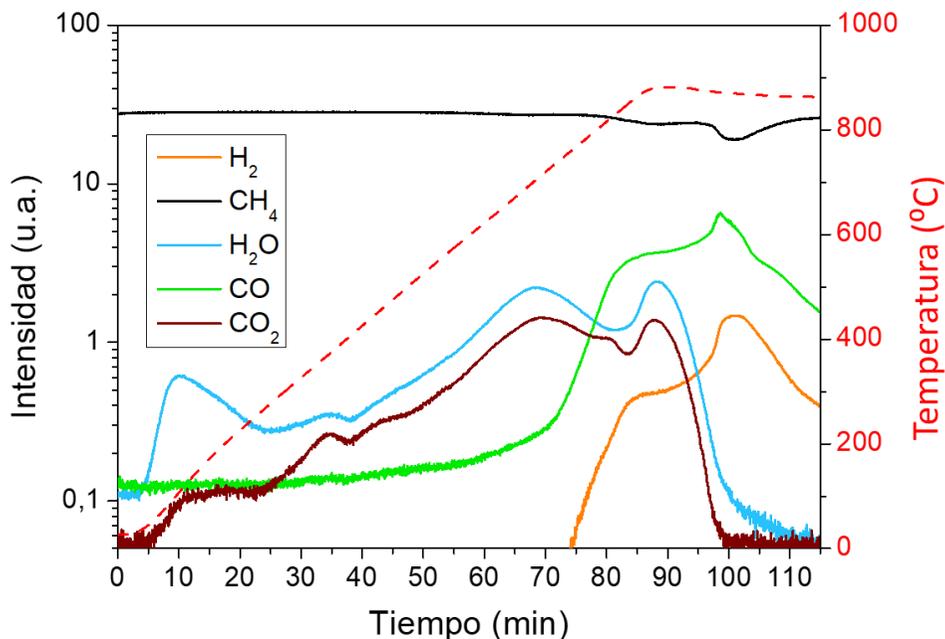


Figura 6.1. Primera etapa de reducción de la perovskita LSM8A2 en presencia de metano.

De igual manera que en los ciclos de reducción con Ar, pudo observarse la liberación de humedad adsorbida por la muestra en el intervalo de temperaturas entre 100 y 150 °C, mientras que el CO₂ liberado por desorción o la descomposición de carbonatos superficiales tuvo lugar en el rango 200-400 °C. La propia reducción de la perovskita comenzó a partir de los 400 °C, momento en el que las señales de H₂O (azul) y CO₂ (marrón) crecieron hasta alcanzar un máximo a 700 °C. La generación simultánea de ambas moléculas se corresponde con la reacción de oxidación total del metano (6.3), favorecida en presencia de altas concentraciones de oxígeno.

La reacción de oxidación total de metano, que tuvo lugar en los primeros estadios de la reducción de la perovskita, se atribuyó a la liberación de los denominados

oxígenos lábiles, que son más reactivos debido a la mayor facilidad de ser extraídos^{240,258,259}. La existencia de estos oxígenos lábiles ya fue observada en los ensayos termogravimétricos y su liberación correspondió a la primera reducción de las perovskitas. En la Figura 6.2 se representan los perfiles de producción de H₂O (A) y CO₂ (B) derivados de la oxidación total del metano para cada composición de las perovskitas LSMA evaluadas durante la primera etapa de reducción.

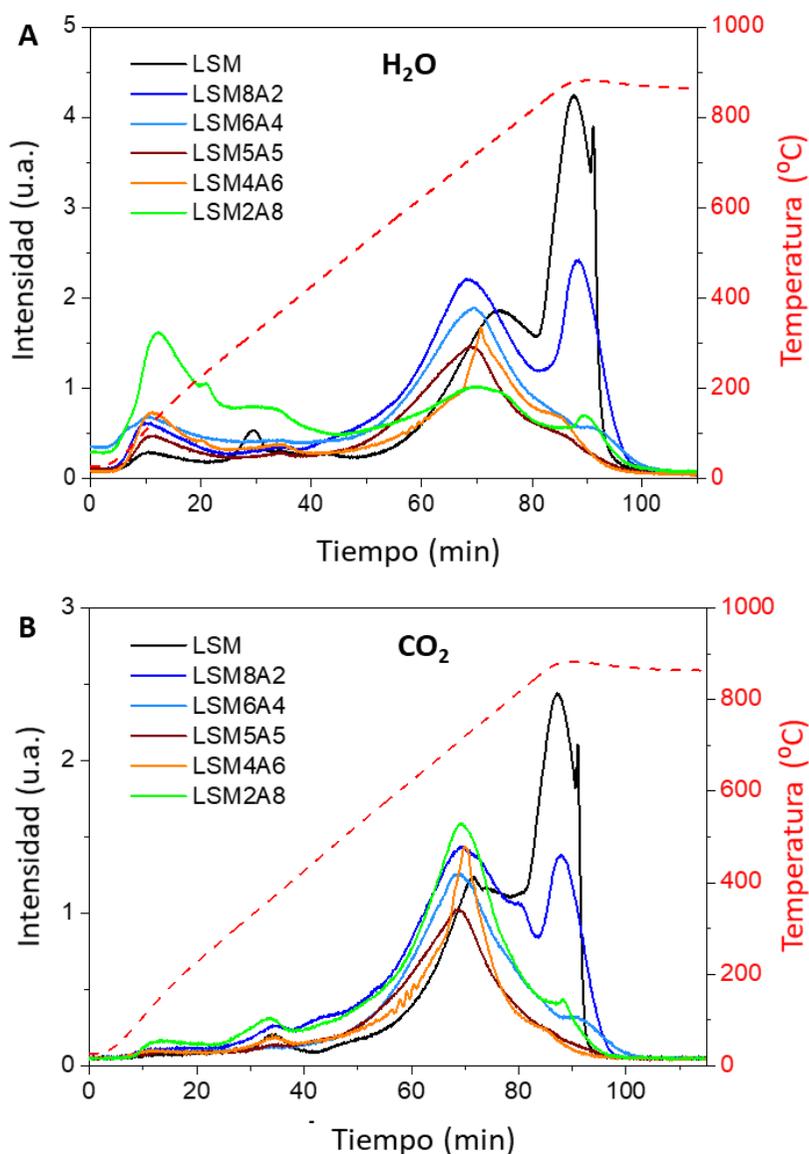


Figura 6.2. Perfiles de producción de A) H₂O y B) CO₂ durante la primera etapa de reducción en metano con las perovskitas LSMA.

En todas las perovskitas aparecieron dos máximos de producción de ambas moléculas, en torno a 700 y 850 °C. Dicha diferenciación en dos etapas se atribuyó a la participación de las dos especies de oxígeno, el lábil y el procedente del interior de las partículas de la perovskita, respectivamente. De manera general, la producción de H₂O y CO₂ disminuyó a medida que se aumentó el contenido en Al³⁺ en la muestra. Asimismo, en las perovskitas con menor contenido de dopante, la oxidación total de metano predominó en temperaturas entre los 800-850 °C, mientras que las intensidades en la producción de ambas moléculas disminuyó en dicho intervalo hasta hacerse mínimas para contenidos en Al³⁺ a partir de $y = 0,4$. Esta patente disminución en la capacidad de oxidar el metano se atribuye al efecto estabilizador que ejerce el aluminio en la estructura de perovskita, reforzando los enlaces entre los oxígenos y los elementos metálicos (al disminuir el tamaño de celda como se describió en el Capítulo 4), haciendo más difícil su extracción y disminuyendo la producción de H₂O²⁰¹. El mismo efecto ocurre en el caso del CO₂, de acuerdo con la estequiometría de la reacción de oxidación total (6.3).

A medida que este oxígeno se agotaba y aumentaba la temperatura, la productividad se mantuvo gracias a la difusión del oxígeno desde el interior de la muestra a la superficie. Como consecuencia, la concentración de oxígeno en el entorno de reacción disminuyó progresivamente hasta que la oxidación parcial de metano a gas de síntesis (6.1) comenzó a predominar²⁶⁴, momento en el que las señales de CO (verde) e H₂ (naranja) aumentaron. No obstante, continuaron generándose los productos de la oxidación completa en las muestras LSM y LSM8A2, aunque con una contribución significativamente menor, con ese segundo máximo de generación de H₂O y CO₂ a 850 °C²⁶⁵.

La producción de gas de síntesis comenzó a partir de los 800 °C para todas las perovskitas, tal y como se representa en la Figura 6.3. En dicha figura pueden observarse también diferentes evoluciones en las curvas de producción de CO e H₂ dependiendo de la composición de la perovskita. De este modo, la perovskita sin Al³⁺ (LSM) mostró dos picos de H₂ y CO a partir de los 850 °C, y en un intervalo estrecho de tiempo, que puede atribuirse a los cambios de estados de oxidación del Mn⁴⁺ o la aparición de fases secundarias. Cuando se incorporó aluminio en su composición, se detectó generación de gas de síntesis durante un intervalo de tiempo mucho más amplio con una atenuación progresiva de los picos de máxima producción, dentro del rango $y = 0,2-0,6$. La introducción del Al³⁺ provocó un aumento de la cantidad de Mn⁴⁺ dentro de la red cristalina, que mejora la movilidad de los oxígenos y, como

consecuencia, pueden ser extraídos con mayor facilidad a temperaturas inferiores²⁰¹. Es por esta razón que la temperatura a la que comienza a aparecer el gas de síntesis se reduce ligeramente al aumentar el contenido en aluminio. Por último, la muestra LSM2A8 mostró el segundo pico en el minuto 110, más tarde que el resto de composiciones, lo que se atribuya al mayor contenido en Al^{3+} que refuerza los enlaces entre átomos.

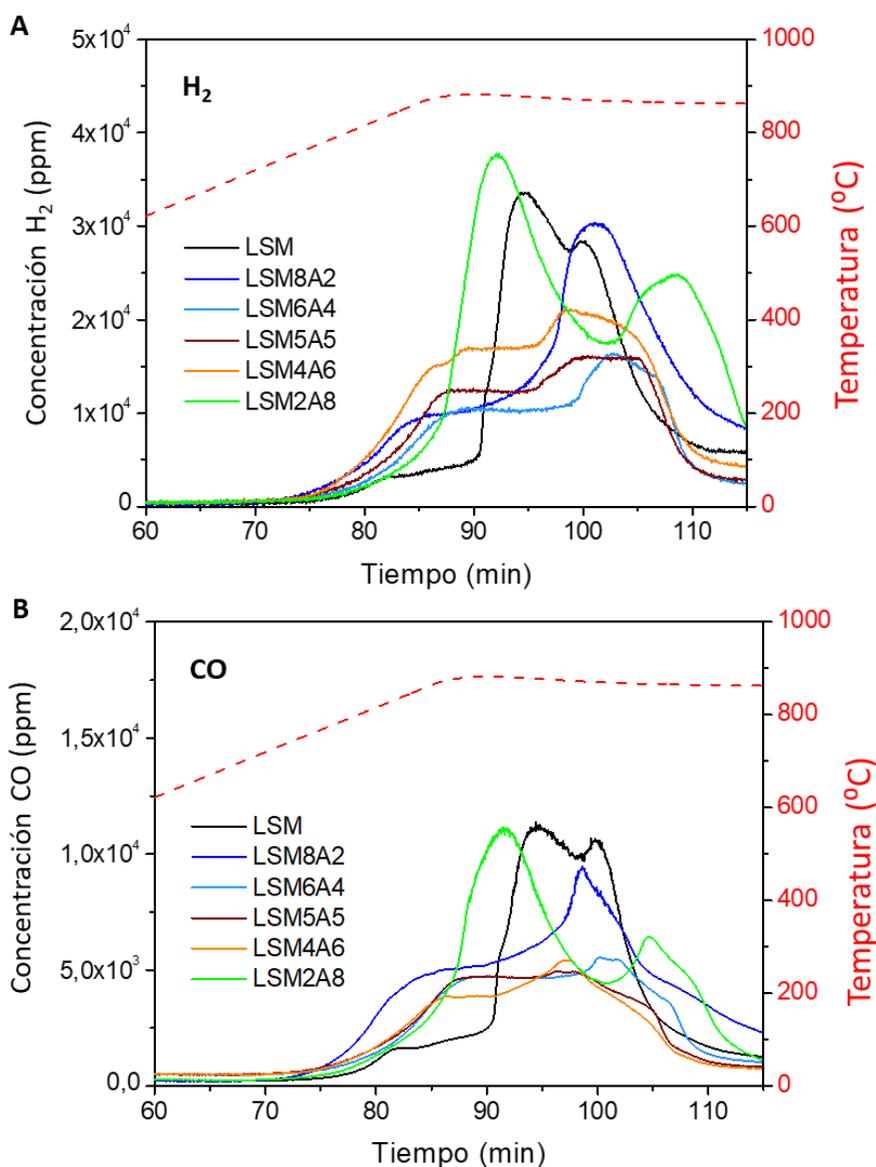


Figura 6.3. Perfiles de producción de A) H₂ y B) CO durante la primera etapa de reducción en metano con las perovskitas LSMA.

En la Tabla 6.2 se muestran los resultados de producción total de H₂ y CO en este primer ciclo de reducción para cada perovskita, en los que se ha restado el blanco. Pudo comprobarse que los mejores resultados se consiguieron para las perovskitas La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,8}Al_{0,2}O₃ y La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,2}Al_{0,8}O₃. El objetivo de estos ciclos consistía en la obtención de gas de síntesis mediante la reacción de oxidación parcial de metano obteniendo H₂ y CO en una proporción 2:1. No obstante, para todos los casos la relación H₂/CO fue superior a 2. El incremento de la relación entre compuestos se debe a la reacción de descomposición de metano (reacción 6.4), en la que por cada dos moles de hidrógeno producido se deposita un mol de carbono en la superficie de la muestra. Como se verá a continuación, esta reacción tuvo su máxima contribución a partir de los 12-15 primeros minutos de la isoterma en función de la composición y aumentó con el contenido en Al³⁺. Este comportamiento se debe al rol catalítico que pueden ejercer algunos de los metales situados en la parte externa de las partículas de perovskita y cuya contribución aumenta cuando el material está reducido²⁶⁶.

Tabla 6.2. Producción total de H₂ y CO durante las dos primeras etapas de reducción.

Perovskita	Producción		H ₂ /CO	Producción		H ₂ /CO
	(μmol g ⁻¹) Ciclo 1			(μmol g ⁻¹) Ciclo 2		
	H ₂	CO		H ₂	CO	
LSM	251	85	2,94	146	53	2,78
LSM8A2	275	97	2,82	145	48	3,02
LSM6A4	171	68	2,51	109	39	2,80
LSM5A5	193	63	3,07	135	38	3,58
LSM4A6	257	59	4,37	197	45	4,40
LSM2A8	350	95	3,68	266	75	3,52

Con el fin de mostrar de forma más clara la evolución de la reactividad del metano, en la Figura 6.4 se representa la producción de gas de síntesis de la perovskita LSM8A2 junto con la relación molar H₂/CO en función del tiempo. La producción de gas de síntesis comenzó a los 800 °C y al alcanzar la temperatura de isoterma a 850 °C, la relación H₂/CO fue 2, tal y como se observa entre los minutos 83 y 95. Este mecanismo correspondió a la reacción de oxidación parcial de metano a través

de los oxígenos procedente del interior de la perovskita y se mantuvo durante 12 minutos para esta perovskita. Aproximadamente en el minuto 97, la capacidad de movilizar oxígenos de la perovskita se acaba y la relación H_2/CO se disparó hasta alcanzar el valor de 5 en el minuto 104. Esto quiere decir que se produjo mayor cantidad de H_2 que de CO y se atribuyó a la contribución de la descomposición de metano. En el estado reducido de la perovskita los metales de la superficie catalizan esta reacción, pero cuando el carbono se deposita estos quedan desactivados y la reacción se ralentiza, como se observa a partir del minuto 107. A pesar de ello, se mantiene la reacción a menor relación H_2/CO posiblemente debido al efecto autocatalítico

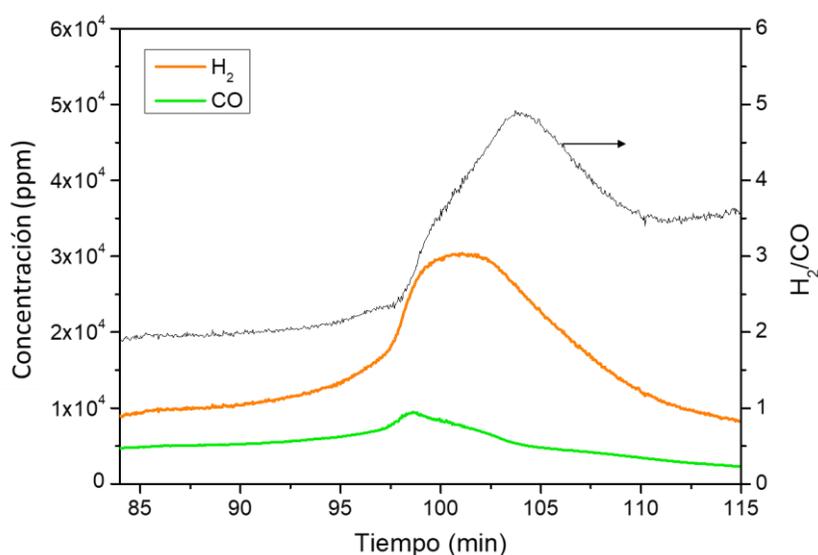


Figura 6.4. Producción de H_2 y CO y relación H_2/CO durante la primera etapa de reducción para la perovskita LSM8A2.

La perovskita LSM sin aluminio mantuvo la relación H_2/CO en 2,9 durante toda la etapa de reducción. Es decir, ambos mecanismos tuvieron lugar al mismo tiempo en cada momento, siendo predominante la oxidación parcial de metano. Por otro lado, las perovskitas con aluminio comenzaron a diferenciar claramente ambos mecanismos en el tiempo, como se mostró en la Figura 6.4. Las composiciones intermedias mostraron el mecanismo de oxidación parcial en los 7-10 primeros minutos de reducción (tras la primera formación de H_2O y CO_2) y a continuación esa relación H_2/CO se disparó, momento en el que la descomposición de metano fue predominante. Finalmente, la perovskita con mayor contenido en aluminio,

LSM2A8, generó la mayor cantidad de H₂ desde el comienzo de la reducción y mantuvo la relación H₂/CO siempre por encima de 3,25.

Es decir, el comportamiento de las perovskitas LSMA sugiere que la introducción del Al³⁺ en la perovskita proporciona una mayor fuerza de los enlaces O-Metal y una disminución de la cantidad de especies Mn⁴⁺. Por consiguiente, la productividad se disminuye. Además, la presencia de este metal provoca un aumento de la contribución de la reacción de descomposición de metano a partir de los 10 primeros minutos de la isoterma de reducción, cuando la perovskita ya está reducida. Es por ello, que esta etapa requiere tiempos de etapa inferiores a los 15 minutos para producir gas de síntesis con proporción de H₂/CO = 2.

Por otro lado, la señal de CH₄ (línea negra) mostró una disminución correspondiente a su consumo a partir de 700 °C. El cálculo de la conversión de metano también fue relevante puesto que proporcionó información de la extensión de la reacción y refuerza la hipótesis de los mecanismos de reacción propuestos. Durante esta etapa de reducción se distinguieron tres máximos de consumo. El primer pico tuvo lugar a 650 °C, correspondiente a la reacción de oxidación total de metano con los oxígenos lábiles, mientras que el segundo a los 800 °C está asociado tanto a la oxidación total como parcial. Estos dos máximos alcanzaron 5 % y 15 % de conversión, respectivamente. El tercer y último máximo de conversión, mucho más pronunciado, corresponde principalmente a la oxidación parcial de metano, corroborado por la mayor producción de gas de síntesis, y a la descomposición de metano (como se explicará más adelante) y se atribuye a los oxígenos difundidos desde el interior de la muestra. En este tercer período se alcanzaron conversiones superiores al 30 %.

A la vista del comportamiento mostrado por las perovskitas LSMA en esta primera reducción, puede concluirse que es posible controlar la selectividad a oxidación parcial mediante la modulación de los dos tipos de oxígenos de la perovskita (el lábil más reactivo y el difundido desde el interior) y su liberación en función de la temperatura y el tiempo de reacción.

6.1.2. Desarrollo de los sucesivos ciclos termoquímicos

A continuación, se discuten los resultados conseguidos en las etapas de reducción y oxidación por separado tras esta primera evaluación.

Etapa de reducción

A partir del segundo ciclo, de nuevo se pudo observar una pequeña contribución de oxidación total de metano a CO_2 y H_2O durante los 3 primeros minutos, de acuerdo con la mayor concentración de oxígeno, mostrando el máximo de intensidad en los primeros segundos. La producción de gas de síntesis siguió el mismo comportamiento descrito anteriormente: predominio de la oxidación parcial de metano durante los 10-15 primeros minutos de etapa (relación $\text{H}_2/\text{CO} = 2$), en función de la composición de la muestra, y posteriormente mayor producción de H_2 que de CO , es decir, contribución de descomposición de metano. En la Figura 6.5 se representa las producciones totales de H_2 y CO en cada etapa de reducción para cada composición de perovskita. Asimismo, en la Tabla 6.2 se recogen los valores obtenidos para los ciclos 1 y 2.

Puede comprobarse que a partir del segundo ciclo, la producción de gas de síntesis disminuyó para todas las perovskitas, pero se mantuvo aproximadamente estable en las sucesivas reducciones. En las composiciones con menor contenido en Al^{3+} esta disminución fue más notable, con hasta un 30 % menos, mientras que a partir de $y > 0,5$ no fue tan severa ($< 15\%$). Este comportamiento coincide con el rol estabilizador del aluminio al reforzar los enlaces M-O. La pérdida de producción tras el primer ciclo se atribuye a tres motivos principales: a) una oxidación incompleta en la segunda etapa del ciclo, b) la formación de depósitos de carbono en la superficie de la muestra que, si no es eliminado en la siguiente etapa de oxidación, dificulta la liberación de oxígeno desde el interior de las partículas de perovskita y c) sinterización de las perovskitas e importantes cambios estructurales promovidos por el elevado grado de reducción al introducir el metano como agente reductor. No obstante, el hecho de que la producción se mantuviera a partir del segundo ciclo indica que estos factores sólo afectaron al ciclo inicial. Por otra parte, para todas las composiciones de perovskita, la relación H_2/CO fue similar al del primer ciclo, con valores cercanos a 3 en las muestras con menos aluminio y superiores cuando $y > 0,5$.

La composición que mejores resultados ofreció en esta etapa de reducción fue la muestra LSM2A8 debido a la alta productividad que mantuvo durante los 5 ciclos. No obstante, atendiendo a la estequiometría de la reacción de oxidación parcial (6.1), por cada mol de oxígeno liberado de la perovskita y que reacciona con el CH_4 , se deberían producir teóricamente 2 moles de H_2 . Es decir, si la perovskita LSM2A8 en el ensayo termogravimétrico liberó $292 \mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$, en el reactor debería producir

hasta $584 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$. Sin embargo, la perovskita solo alcanzó los $350 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$. Estos resultados son inferiores a los conseguidos en los ciclos redox con ceria publicados por Chuayboon y col.^{26,263}, en los que se trabajó en un reactor de lecho fijo a temperaturas superiores a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e introduciendo una mayor cantidad de CH_4 (50 %). Gracias a esas condiciones, los ciclos alcanzaron producciones de $3,51 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$ y $1,75 \text{ mmol CO g}^{-1}$ en las etapas de reducción.

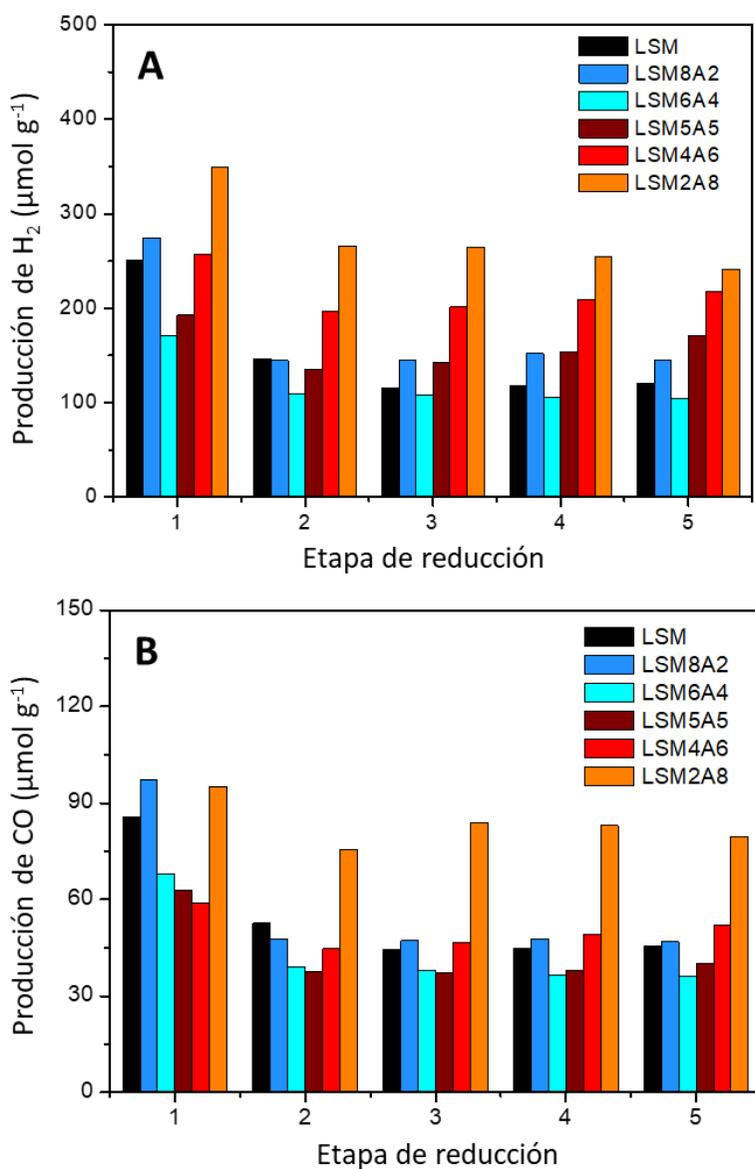


Figura 6.5. Producciones totales de A) H_2 y B) CO en las etapas de reducción con las perovskitas LSM.

Etapa de oxidación

En las etapas de oxidación se alimentó CO_2 al 5% en el reactor con el objetivo de disociar la molécula, de manera que el oxígeno es reincorporado a la perovskita reducida y se produce CO . Este producto puede ser añadido con el gas de síntesis conseguido en las etapas anteriores y modular así la composición del gas de síntesis final. En la Figura 6.6 se representan las producciones de CO en las etapas de oxidación de cada perovskita.

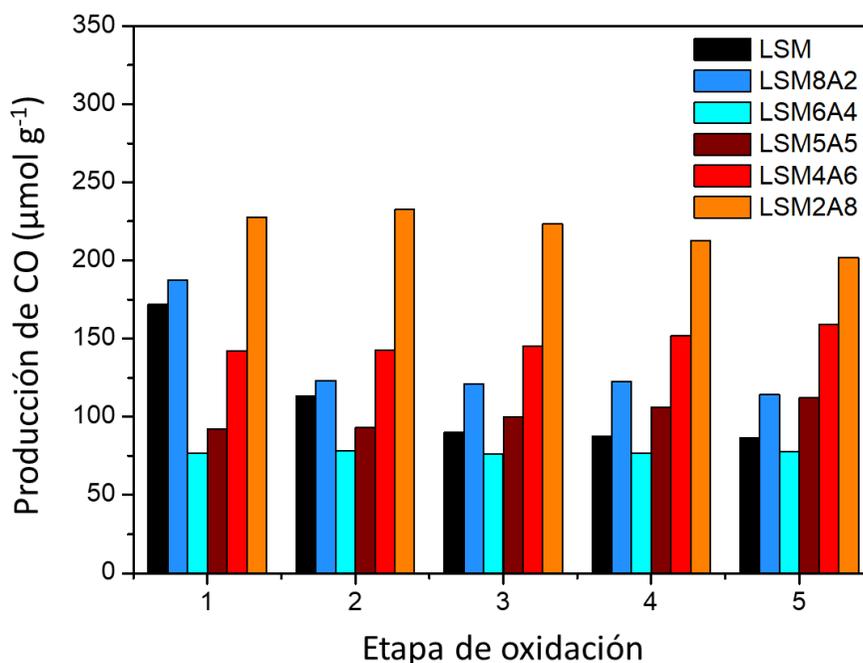
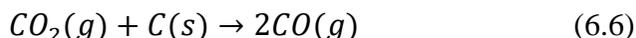


Figura 6.6. Producción de CO en las etapas de oxidación de las perovskitas LSMA.

Al observar estos resultados, se pueden apreciar dos tendencias. Las perovskitas con menos aluminio disminuyeron su producción hasta un 30 % tras el primer ciclo, mientras que las muestras con $y > 0,2$ la producción se mantuvo. Este comportamiento se explica de nuevo con que el aluminio aumentó la fuerza de los enlaces M-O y mejoró la estabilidad de la muestra. La productividad se mantuvo en los sucesivos ciclos para todas las muestras, entre las que LSM2A8 fue la que exhibió los mejores resultados. Estequiométricamente, en la reacción de disociación de CO_2 la relación entre el oxígeno liberado por la perovskita y el CO producido en cada etapa es 1:1. Sin embargo, la producción de monóxido de carbono en las etapas de oxidación fue menor para todas las perovskitas. Esto implica que la reoxidación de

las muestras fue incompleta. Además, en las etapas de reducción se produjo carbono depositado, y la actividad mostrada tras el segundo ciclo indica que una parte de ese carbono tuvo que ser eliminado en esta etapa. Es decir, el oxígeno derivado de la disociación de CO_2 participó tanto en la reoxidación parcial de las perovskitas y la oxidación de C. La existencia del carbono en la superficie de las muestras pudo inhibir la reoxidación de las perovskitas en los primeros minutos de etapa, mientras que cuando este carbono ya es oxidado, los oxígenos son capaces de acceder a la estructura cristalina. Este comportamiento explica la disminución de productividad entre el primer y el segundo ciclo de reducción.

La oxidación del carbono con oxígeno implicaría una producción de CO_2 adicional y, sin embargo, se observa un incremento de producción de CO. Esto podría sugerir un mecanismo de reacción distinto en el que el C interactúa con el CO_2 para producir CO. En este sentido, la reacción de Boudouard es una explicación razonable.



La participación de esta reacción se ve favorecida cuando la cantidad de carbono depositado es alta y, de acuerdo a los resultados en estos ciclos, este proceso puede ajustarse adecuadamente al comportamiento observado.

6.1.3. Caracterización de las perovskitas usadas en los ciclos

Tras el desarrollo de estos ciclos redox, es esencial la caracterización con análisis DRX de las muestras usadas con el fin de comprobar su estabilidad. En los ensayos termogravimétricos, estas perovskitas mostraron una elevada estabilidad en condiciones de temperatura superiores a los 1.200 °C y tras 10 ciclos de reacción en Ar/ CO_2 . En las Figuras 6.7-6.9 se representan los difractogramas de las distintas perovskitas LSMA tras su tratamiento en los 5 ciclos redox con reducción en CH_4 y oxidación en CO_2 .

Como se puede observar en la Figura 6.7, la perovskita $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ sufrió segregación de fases, de modo que parte de la estructura inicial se transformó en una espinela de composición LaSrMnO_4 y en el óxido de manganeso MnO. A pesar de ello, la productividad tras el segundo ciclo redox se mantuvo, lo que indica que esta segregación tuvo lugar durante el primer ciclo y estas nuevas fases se mantuvieron en los sucesivos tratamientos. Al introducir Al^{3+} en esta perovskita, las muestras siguieron presentando segregación de fases. La composición LSM8A2 mostró el mismo comportamiento que el óxido anterior, generando la fase de espinela y el óxido simple de Mn. Mientras que para las perovskitas LSM6A4 y LSM5A5, Figura

6.8, esta transformación se dio en otro sentido: la fase de perovskita inicial desapareció y se generó la espinela Sr_2MnO_4 además de la estructura LaAlO_3 y el óxido MnO . A pesar del fuerte cambio estructural, la actividad durante los ciclos también se mantuvo, lo que explica paralelamente la menor reoxidación teórica de las muestras en los ciclos redox.

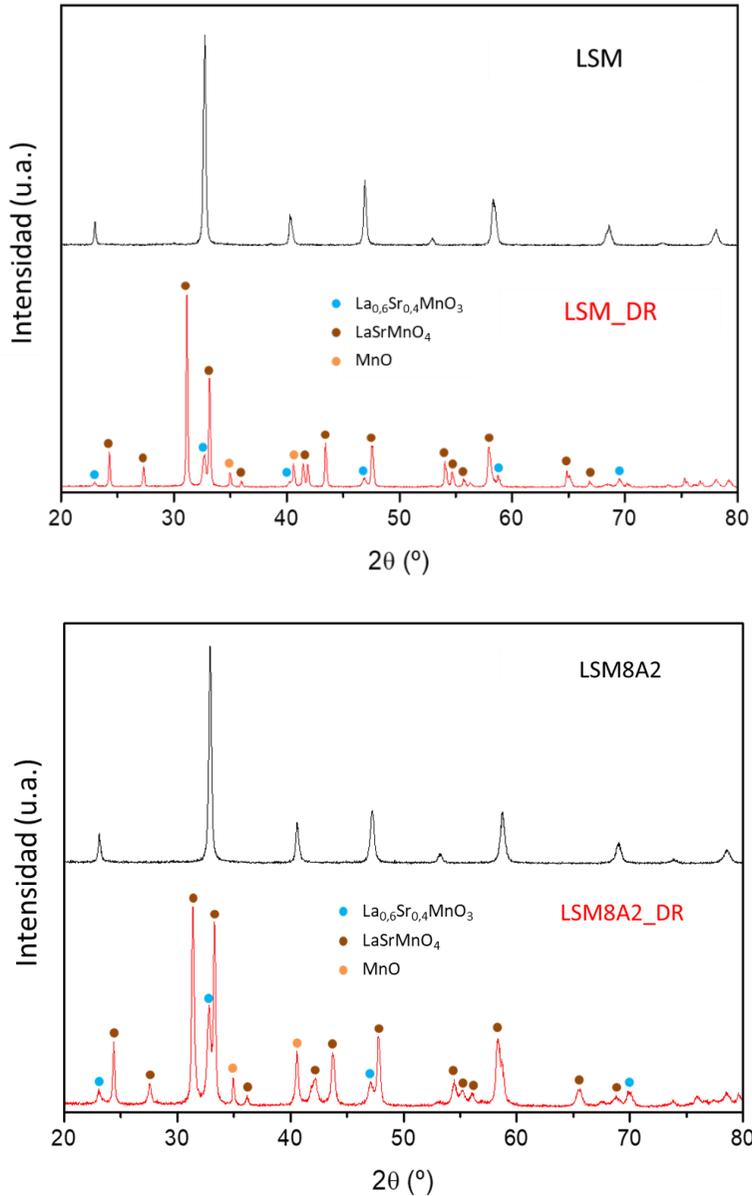


Figura 6.7. Difractogramas de las perovskitas $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ sintetizadas y tras los 5 ciclos redox.

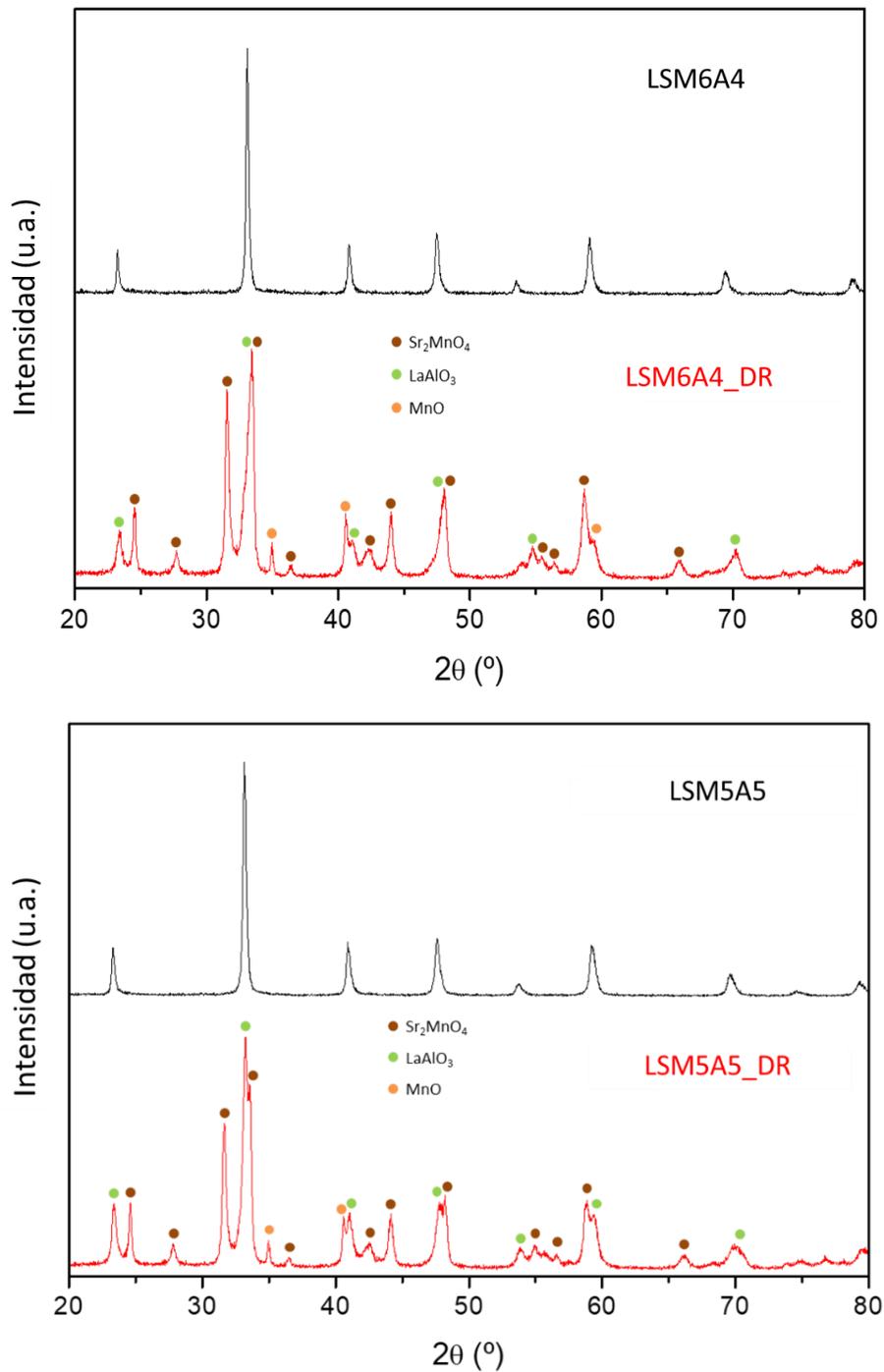


Figura 6.8. Difractogramas de las perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$ sintetizadas y tras los 5 ciclos redox.

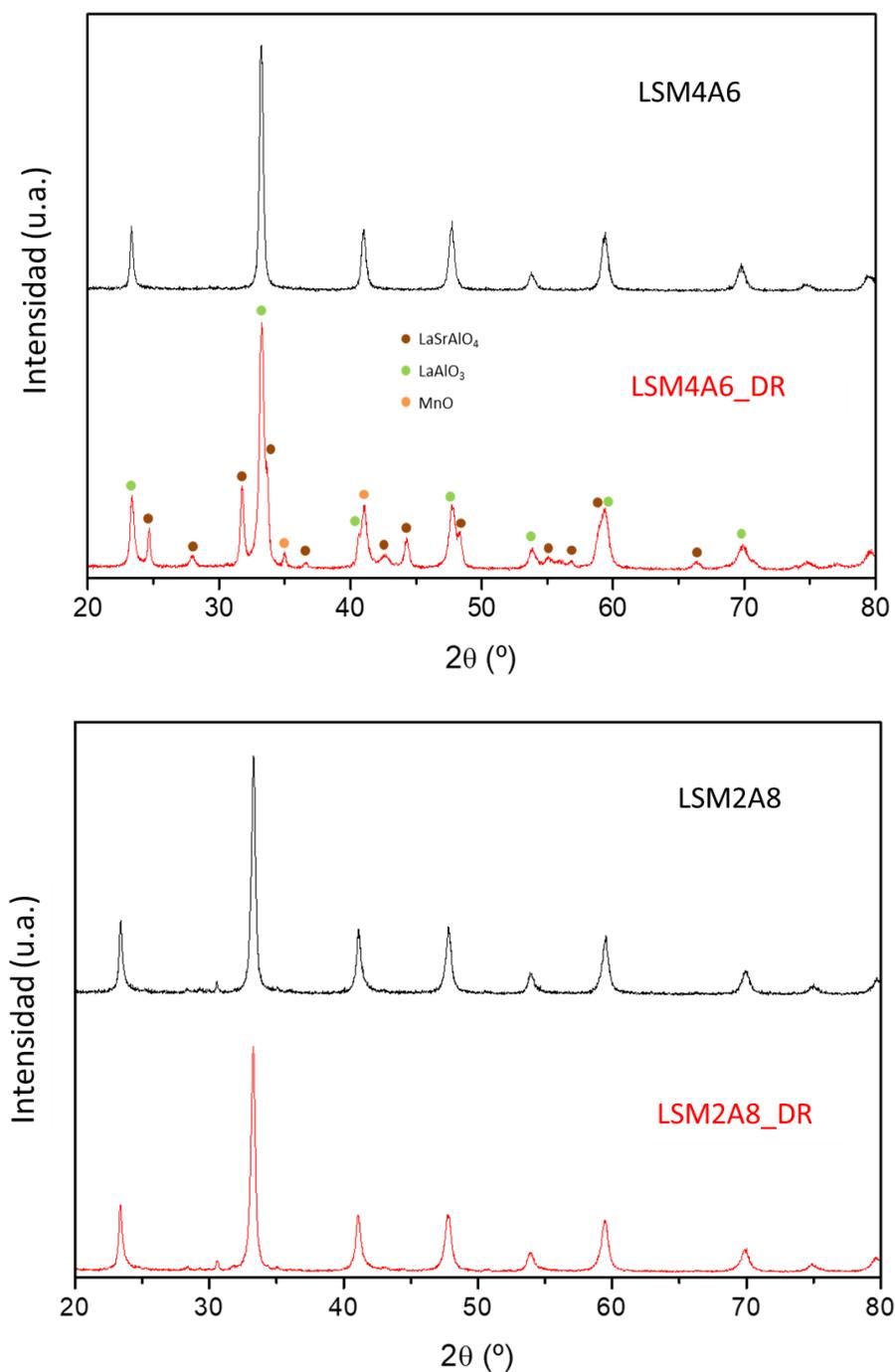


Figura 6.9. Difractogramas de las perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_3$ sintetizadas y tras los 5 ciclos redox.

La perovskita LSM4A6 presentó un comportamiento similar a estas últimas, pero la fase de espinela presente fue LaSrAlO_4 (debido al aumento de presencia de aluminio), al mismo tiempo que se formaron las estructuras LaAlO_3 y MnO . Por último, la muestra LSM2A8 fue la única que mantuvo la estructura inicial tras los ciclos termoquímicos redox, coincidiendo con la menor pérdida relativa de actividad en la oxidación parcial de CH_4 (ver producción de CO de la Figura 6.5) entre el primer y los sucesivos ciclo.

6.2. Perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF)

Del mismo modo que en las perovskitas LSMA, se realizó un barrido con los materiales de la familia LSF. En este grupo de perovskitas se evaluó el efecto del dopaje del óxido LaFeO_3 con Sr^{2+} en la posición del catión A y se consiguieron altos grados de reducción en los ensayos termogravimétricos y ciclos redox Ar- CO_2 , con más de $900 \mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$. No obstante, no se consiguió producir CO y se espera que la reducción en presencia de CH_4 active la perovskita y se consiga actividad en la segunda etapa.

6.2.1. Reacción a Temperatura Programada (TPR)

El calentamiento de las perovskitas hasta $850 \text{ }^\circ\text{C}$ junto con los primeros 30 minutos de isoterma en presencia de CH_4 permitió el análisis de la etapa de reducción a temperatura programada. En esta primera etapa se esperaba encontrar un comportamiento similar al mostrado por las perovskitas con Mn y Al, es decir, una primera liberación de impurezas seguida de la reducción de la perovskita. Por otro lado, cabe destacar que las perovskitas con Fe^{3+} mostraron una capacidad de reducción mucho más elevada que las demás familias de perovskitas, por lo que se esperaba que su reactividad en presencia de metano pudiera verse aún más favorecida. En la Figura 6.10 se representa, a modo de ejemplo, la evolución de la composición de los gases generados durante el calentamiento de la perovskita L9S1F.

Puede distinguirse de manera clara la eliminación de humedad en el intervalo $100\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$, aunque con una intensidad de señal muy baja. Sin embargo, no se detectó liberación de CO_2 adsorbido o en forma de carbonatos. A partir de los $400 \text{ }^\circ\text{C}$ comenzó la reducción de la perovskita, liberándose en primer lugar los oxígenos lábiles que alcanzaron una concentración suficiente para favorecer la reacción de

oxidación total de metano (6.3), dando lugar a la producción casi exclusiva de CO_2 y H_2O hasta aproximadamente los $650\text{ }^\circ\text{C}$ ^{253,254}.

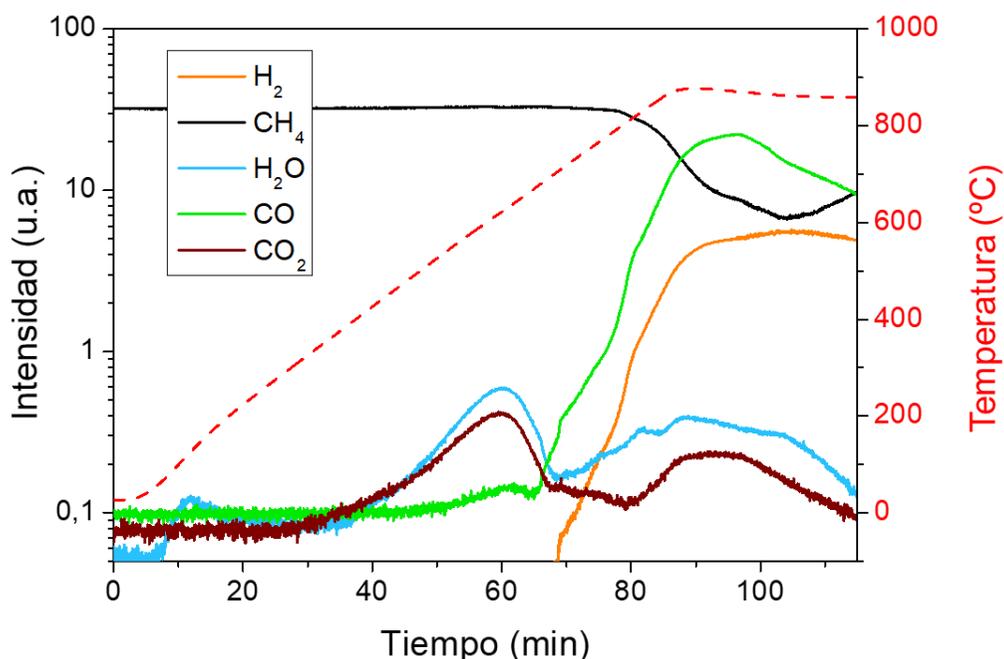


Figura 6.10. Reducción durante el calentamiento en CH_4 de la perovskita L9S1F.

En la Figura 6.11 se presenta la comparativa de producciones acumuladas calculadas con cada perovskita LSF durante esta primera etapa de reducción. Pudo comprobarse que a medida que se incrementó el dopaje con Sr^{2+} , se aumentó la cantidad de H_2O y CO_2 producido. Este comportamiento se corresponde con la mayor capacidad de reducción de las perovskitas más dopadas evidenciada en los ensayos termogravimétricos. La generación de vacantes de oxígenos y la mejora de la movilidad de los oxígenos en la red cristalina favorecieron que éstos puedan ser liberados con mayor facilidad. La cantidad de H_2O es una estimación basada en la estequiometría de la reacción de oxidación total.

Cuando los oxígenos lábiles se agotaron y redujeron su concentración, comenzó a prevalecer la oxidación parcial de metano (6.1) y con ello la generación de gas de síntesis, que se incrementó progresivamente hasta alcanzar su máximo durante la isoterma a $850\text{ }^\circ\text{C}$. En este caso, también se detectó de forma paralela una ligera generación de H_2O y CO_2 , pero en menor cantidad respecto a las perovskitas LSMA. Al alcanzar la temperatura de isoterma, en los primeros 10 minutos se observó la producción de gas de síntesis con una relación molar H_2/CO de aproximadamente 2.

Esta parte de la reducción tiene lugar gracias a los oxígenos de la perovskita difundidos desde el interior y a la transición de especies de Fe^{3+} a Fe^{2+} ²⁶⁷. A partir de ese momento, la concentración de CO disminuyó, pero la de H_2 se mantuvo, indicando la contribución de la reacción de descomposición de metano. Este comportamiento se observó en todas las composiciones de perovskita.

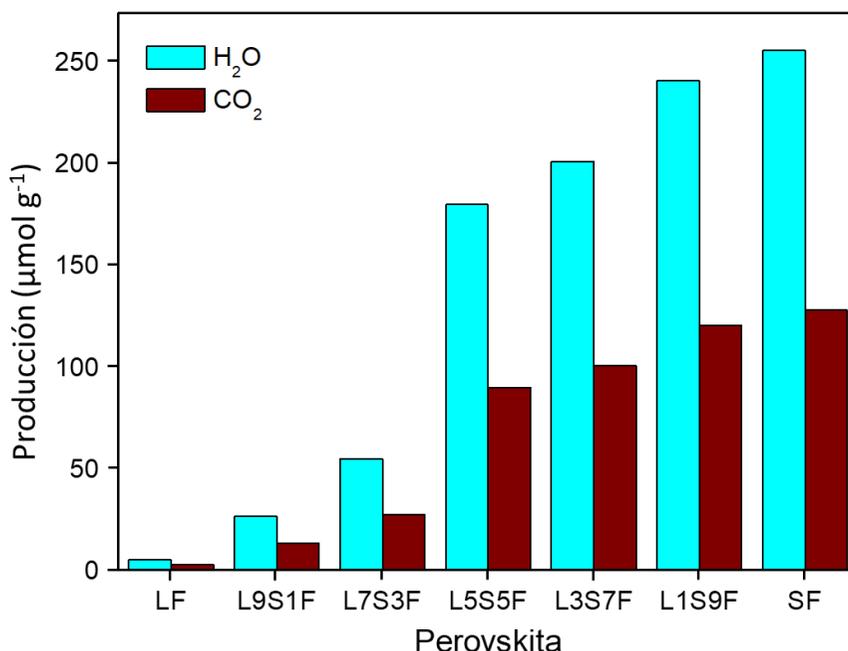


Figura 6.11. Producción de H_2O (estimada) y CO_2 durante la primera etapa de reducción en los ciclos redox con CH_4 con las perovskitas LSF.

Respecto a la conversión de metano, en este ensayo se pudo comprobar una alta actividad, destacando dos picos de acuerdo a las reacciones de oxidación total y parcial de metano, alcanzando valores de hasta el 80 %, como se representa en la Figura 6.12. La perovskita que mayor actividad presentó fue $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$, mientras que las muestras con alto contenido en Sr^{2+} no superaron el 20 %. Como se discutirá más adelante, este comportamiento podría indicar una baja estabilidad de estas últimas muestras.

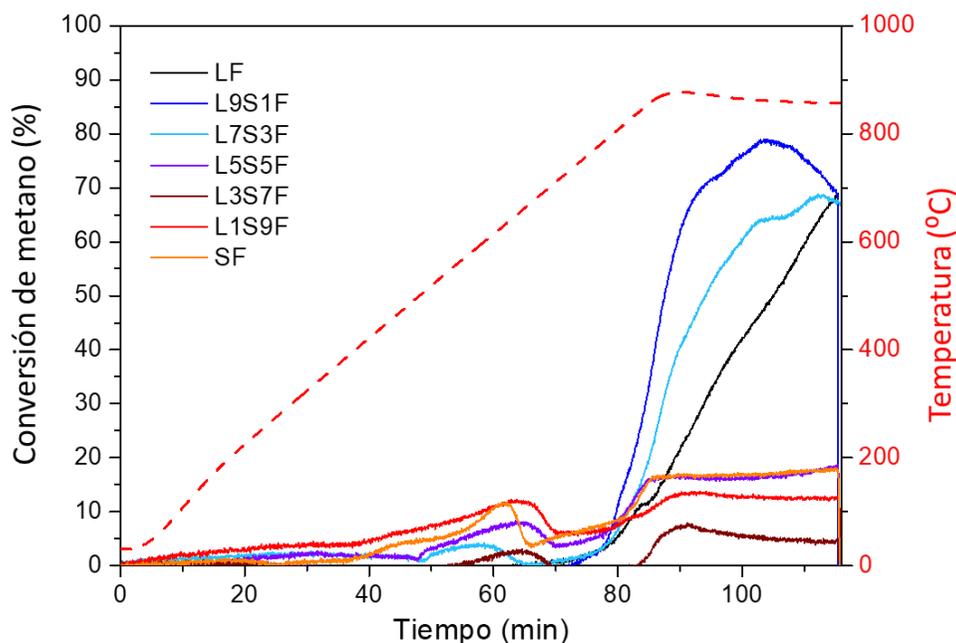


Figura 6.12. Conversión de metano durante la primera etapa de reducción con las perovskitas LSF.

6.2.2. Desarrollo de los sucesivos ciclos termoquímicos

Los resultados conseguidos en las sucesivas etapas de reducción y oxidación se discutirán a continuación por separado.

Etapa de reducción

A partir de los 650 °C la producción de gas de síntesis predominó, exhibiendo todas las muestras un comportamiento similar. En la Figura 6.13 se representan las producciones totales de H₂ y CO para las diferentes perovskitas en todas las etapas de reducción en metano a las que fueron sometidas. Estos resultados evidencian que las perovskitas LF, L9S1F y L7S3F (las de menor contenido en Sr²⁺) tienen una actividad muy superior, con producciones entre 3 y 6 veces por encima de las del resto. La mayor generación de gas de síntesis se obtuvo con la perovskita L9S1F, con un valor medio de 12,1 mmol H₂ g⁻¹ y 5,1 mmol CO g⁻¹ por ciclo. Estos resultados son muy superiores a los obtenidos con las perovskitas LSMA (34 más en el caso del H₂ y 19 para el CO). Por otro lado, las perovskitas con elevada relación Sr/La presentaron producciones inferiores a 2,5 mmol H₂ g⁻¹ y 1,3 mmol CO g⁻¹,

entre las que L1S9F fue la más baja. No obstante, estos datos siguen siendo 7 (H₂) y 5 (CO) veces superiores a los obtenidos con la perovskita LSM2A8.

Los resultados obtenidos fueron hasta 5 veces superiores a los publicados en otros trabajos con la perovskita LaFeO₃^{239,268,269}, en los que se operó en reactores de lecho fijo y con concentraciones de alimentación de CH₄ de 11 %. Por otra parte, también se incrementó la productividad frente a la ceria, con la que se consiguió 3,51 mmol H₂ g⁻¹ y 1,75 mmol CO g⁻¹ ²⁶³.

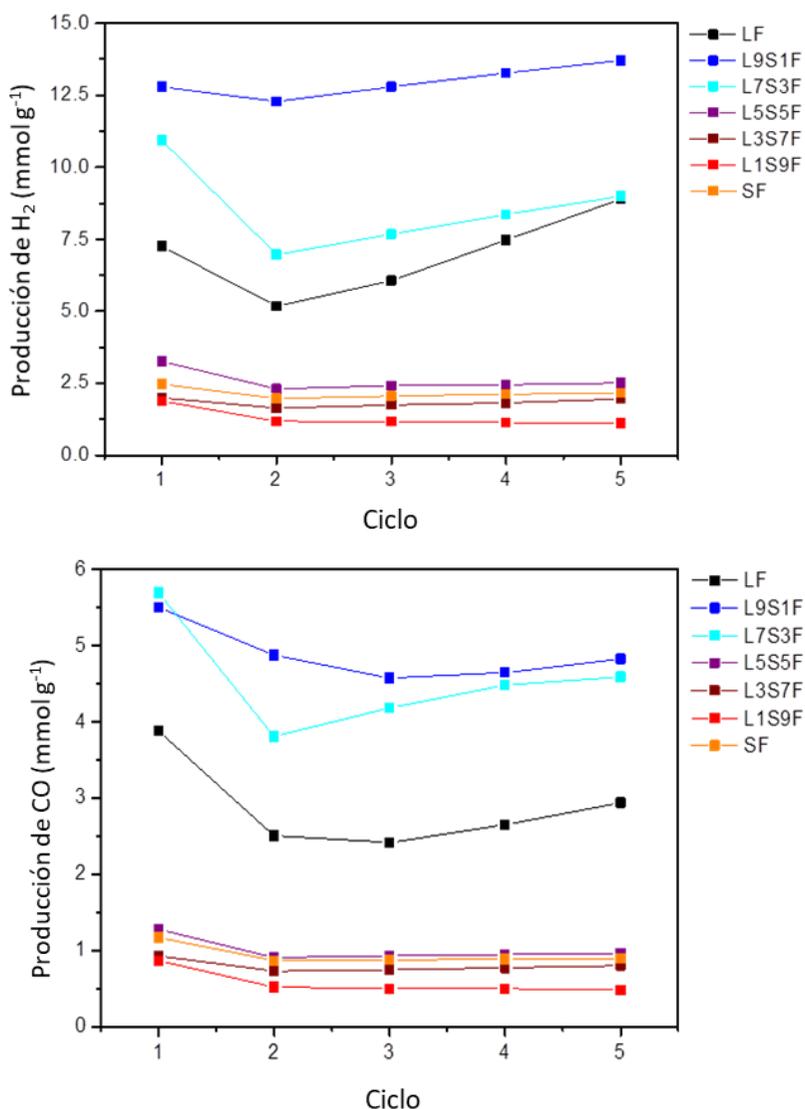


Figura 6.13. Producciones de H₂ y CO durante las etapas de reducción de los ciclos redox en condiciones isoterms con las perovskitas LSF.

La generación de gas de síntesis fue mayor en el primer ciclo para la mayoría de los casos. Del mismo modo que las perovskitas LSMA, este comportamiento puede indicar una reoxidación incompleta, la existencia de cambios estructurales y morfológicos del sólido, sinterización de las muestras y/o deposición de carbono en la superficie, durante el transcurso del primer ciclo. Cabe destacar que las perovskitas con bajo contenido en Sr^{2+} exhibieron un moderado aumento de la producción de gas de síntesis a partir del segundo ciclo, incluso superando el valor inicial en el quinto ciclo. Este hecho puede indicar una alta contribución de las reacciones adicionales a la oxidación parcial de CH_4 y la disociación de CO_2 .

Comparando la relación H_2/CO obtenida durante el reformado de metano, esta proporción varió entre 2,5 y 3 para todas las perovskitas, valores superiores al estequiométrico (2) para la reacción de oxidación parcial de metano (6.1) e inferiores a los conseguidos con las perovskitas LSMA. Esto sugiere la participación, pero de forma más moderada, de la reacción de descomposición de metano (6.4)^{269,270}. La contribución de cada una de las reacciones se calculó considerando que la producción de CO proviene únicamente de la oxidación parcial de metano. De esta manera, la diferencia entre el H_2 total producido y el H_2 estequiométrico de la reacción de oxidación parcial correspondería al H_2 procedente de la descomposición de metano.

En la Figura 6.14 se representan los resultados obtenidos de estos cálculos para la perovskita L9S1F. Estos resultados revelaron que la producción de hidrógeno de la descomposición de metano fue aproximadamente un 25 % del total en el primer ciclo y creció progresivamente en los siguientes ciclos. Cabe destacar que se aprecia claramente la diferenciación de predominio de cada reacción, primero la oxidación parcial y después la descomposición de metano, y que esta última comenzó a tiempo menores en los sucesivos ciclos. Se observó también la presencia de carbono depositado al extraer la muestra, siendo más patente en las perovskitas con menor contenido en Sr^{2+} . Dado que el carbono puede catalizar la descomposición de metano²⁷¹, pueden a su vez contribuir a la generación de más H_2 en las etapas sucesivas en el caso de que no se eliminen totalmente durante la etapa de oxidación con CO_2 .

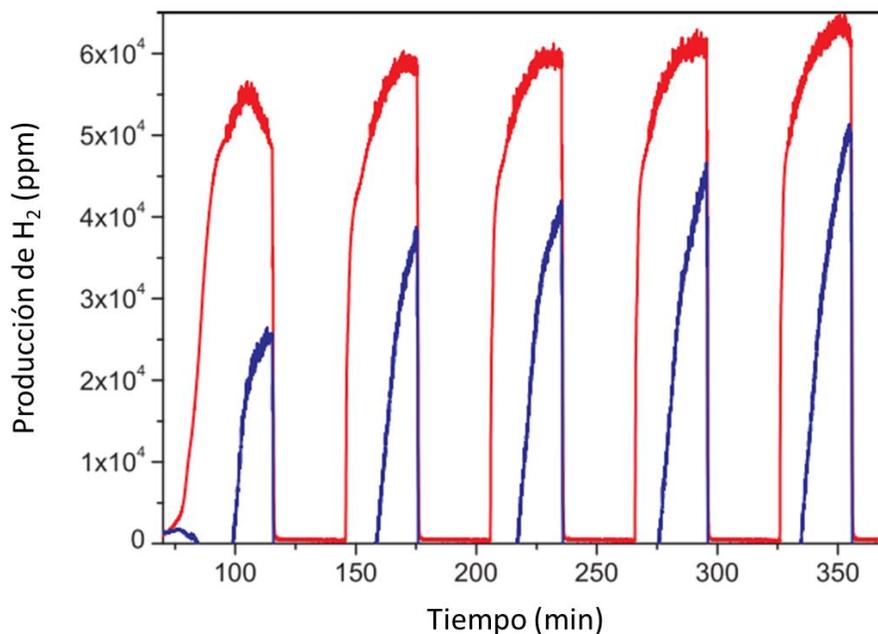


Figura 6.14. Producción de H_2 durante los sucesivos ciclos con CH_4 con la perovskita L9S1F. Producción total de H_2 (rojo) y contribución estimada de la descomposición de metano (azul).

Por otro lado, en la Figura 6.15A se representa la evolución de la conversión de metano para todas las perovskitas LSF en los sucesivos ciclos redox. Las perovskitas con menor concentración de Sr^{2+} alcanzaron máximos cercanos al 90%, como en el caso de L9S1F, mientras que las muestras con $x > 0,5$ exhibieron una reactividad inferior, con valores por debajo del 20 %. Estos valores conseguidos por la muestra L9S1F incrementaron hasta en un 20 % la conversión conseguida por el óxido CeO_2 ²⁶³. Además, a partir del segundo ciclo, la evolución del perfil de conversión frente al tiempo también tuvo diferencias según la composición de la perovskita. Las muestras con alta concentración de Sr^{2+} presentaron un máximo inicial justo después de la introducción de CH_4 y, tras ello, los niveles de conversión experimentaron una disminución, como se puede apreciar en la ampliación de la etapa de reducción del segundo ciclo de la Figura 6.15B. Las perovskitas con $x < 0,3$, excepto L9S1F, también exhibieron ese pico inicial en los primeros 3 minutos correspondientes a la reacción de oxidación total de metano, pero seguidamente experimentaron un aumento progresivo en la conversión que se prolongó durante el resto de etapa. Este comportamiento se repitió en los cinco ciclos y se debe a la simultánea contribución de las reacciones de oxidación parcial y descomposición de CH_4 .

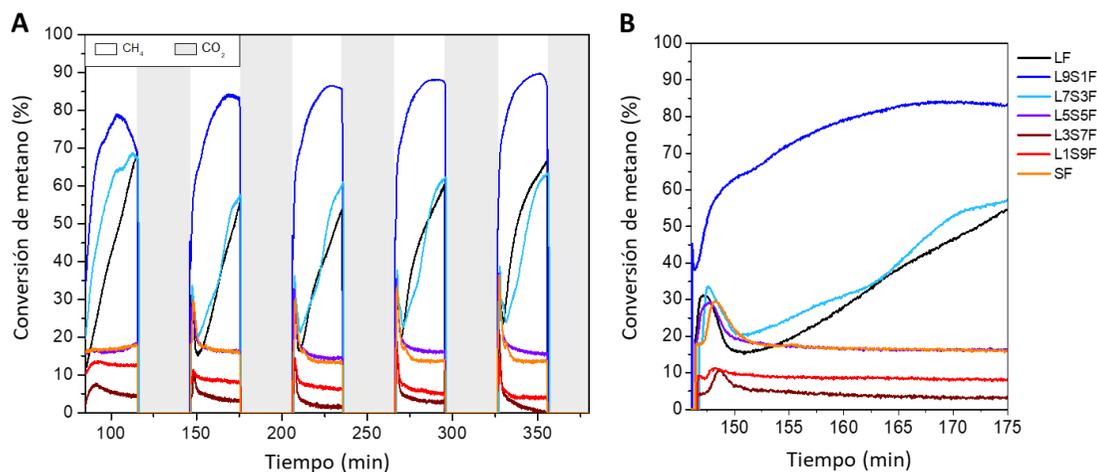


Figura 6.15. A) *Conversión de metano durante los 5 ciclos redox a 850 °C con las perovskitas LSF.* B) *Ampliación de la segunda etapa de reducción.*

Estos resultados demuestran el efecto de la introducción del Sr^{2+} sobre la producción de gas de síntesis: la presencia de oxígenos lábiles con moderada actividad, con mayor concentración en las perovskitas más dopadas, favorecieron la reacción de oxidación total, lo que se reflejó en un pico de conversión de metano en los primeros minutos de la reducción. Por el otro lado, las muestras con bajo contenido en estroncio aumentaron la selectividad a gas de síntesis, consiguiendo altas producciones desde el inicio de la etapa sin poder apreciar claramente ese pico de conversión de CH_4 ^{272,273}. En este sentido, la muestra L9S1F ofreció los mejores resultados en estas etapas de reducción.

Etapa de oxidación

En los ciclos ensayados, cada etapa de 30 min de reducción con metano a 850 °C, se alternó con otra de oxidación a la misma temperatura y con la misma duración, pero sustituyendo la alimentación de CH_4 (5 % en Ar) por CO_2 (5 % en He). Para todas las muestras se obtuvieron elevadas producciones de CO. En la Figura 6.16 se representan los perfiles de producción de las perovskitas LSF durante la primera etapa de oxidación. En el resto de ciclos, el comportamiento fue similar.

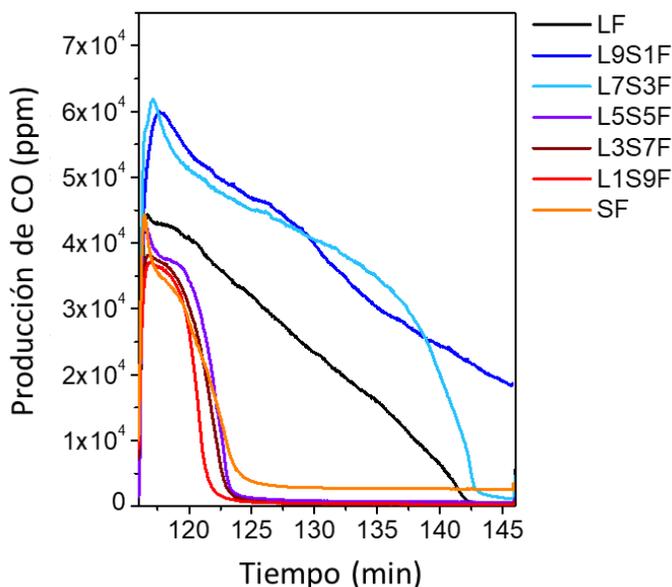


Figura 6.16. Producción de CO durante la primera etapa de oxidación en ciclos redox con CH_4 y CO_2 empleando las perovskitas LSF.

De la misma manera que en las etapas de reducción, se observaron diferencias de comportamiento entre las muestras. Las perovskitas con alto contenido en Sr^{2+} exhibieron un pico de producción en los primeros 8 minutos, decayendo rápidamente hasta valores prácticamente nulos. Por el contrario, en aquellas con $x < 0,5$ dicha pérdida de actividad fue más lenta, detectándose CO durante la mayor parte de la etapa y, en el caso de L9S1F, hasta finalizarla. Dado que las perovskitas con composición $x > 0,3$ no ofrecieron producciones tan elevadas de gas de síntesis como las demás, era de esperar que la producción de CO en esta etapa también fuera inferior. Además, la rapidez a la que decayó la actividad de las perovskitas aumentó con el contenido en Sr^{2+} , gracias a la mejora de la movilidad de los oxígenos en la red cristalina, como se comentó previamente. La cantidad total producida durante las etapas de oxidación a 850 °C se presentan en la Figura 6.17 en función del número de ciclos.

Las curvas de producción acumulada de CO representadas indican una actividad claramente superior para las muestras LF, L7S3F y L9S1F, aunque He y col. determinaron que la composición óptima eran $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ y $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$ ²³⁸. La composición L9S1F exhibió la mayor actividad tanto para la oxidación parcial de metano como para la disociación de CO_2 . Además, este óxido mostró un incremento progresivo en la cantidad de CO generada, pasando de $9,1\text{ mmol CO g}^{-1}$ en el primer

ciclo hasta un valor de $11,6 \text{ mmol g}^{-1}$ de CO en el quinto ciclo. La cantidad de CO producida es notablemente mayor comparada con la obtenida en la reducción y, según la estequiometría de la reacción de disociación del CO_2 , superior a la teórica si sólo se produjese la reoxidación de la perovskita. Este comportamiento sugiere, por tanto, la contribución de la reacción de Boudouard promovida por la elevada cantidad de carbón depositado (reacción 6.4). La mayor contribución de esta reacción correspondió a las perovskitas con menor contenido en Sr^{2+} ya que fueron las que más carbono acumularon tras las reducciones con metano²⁷⁴. En el caso de la perovskita L9S1F, la reacción de Boudouard representó hasta $2/3$ de la producción de CO.

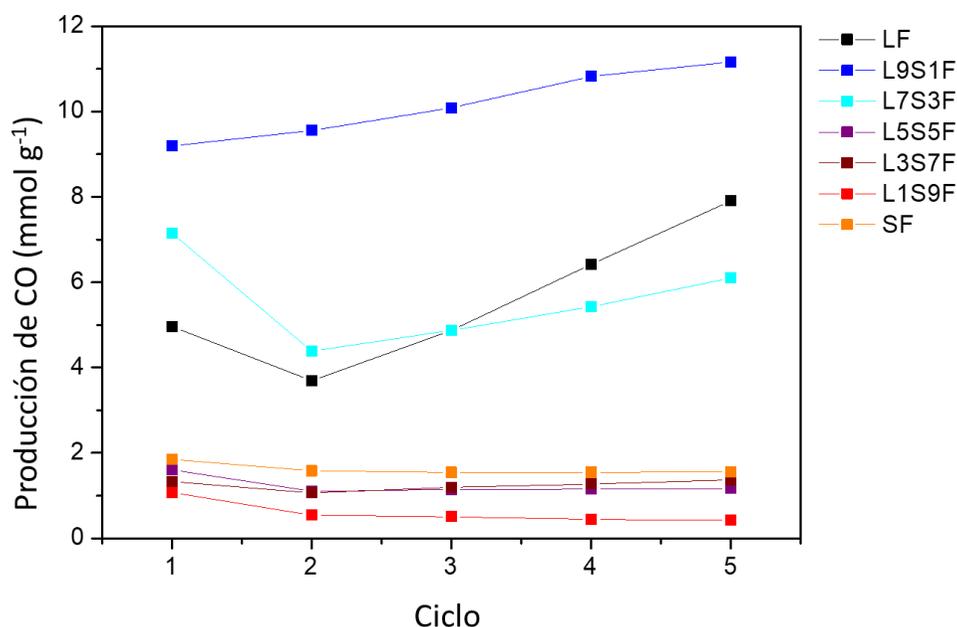


Figura 6.17. Producción de CO durante las etapas de oxidación en los ciclos termoquímicos redox con CH_4 y CO_2 empleando las perovskitas LSF.

6.2.3. Caracterización de las perovskitas usadas en los ciclos

La caracterización de las muestras después de los ciclos resulta crucial para conocer su comportamiento estructural, tal como se pudo comprobar en las perovskitas LSMA. Por ello, finalizadas las secuencias de ciclos de reducción-oxidación, todos los materiales fueron enfriados en atmósfera de CO_2 con el fin de recuperarlos en su estado oxidado. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos indicaron que los óxidos con $x < 0,9$ mantuvieron su estructura, mostrando las reflexiones

características de las perovskitas caracterizadas en el Capítulo 4, tal y como se puede confirmar en la Figura 6.18A. Sin embargo, un análisis en detalle reveló ligeros desplazamientos a ángulos menores, como se puede apreciar en el difractograma de la perovskita L7S3F en el rango 31,5-33,5° de la Figura 6.18B, correspondiente a un ligero incremento en los parámetros de celda, pero cuyo efecto no determinó la actividad de las muestras.

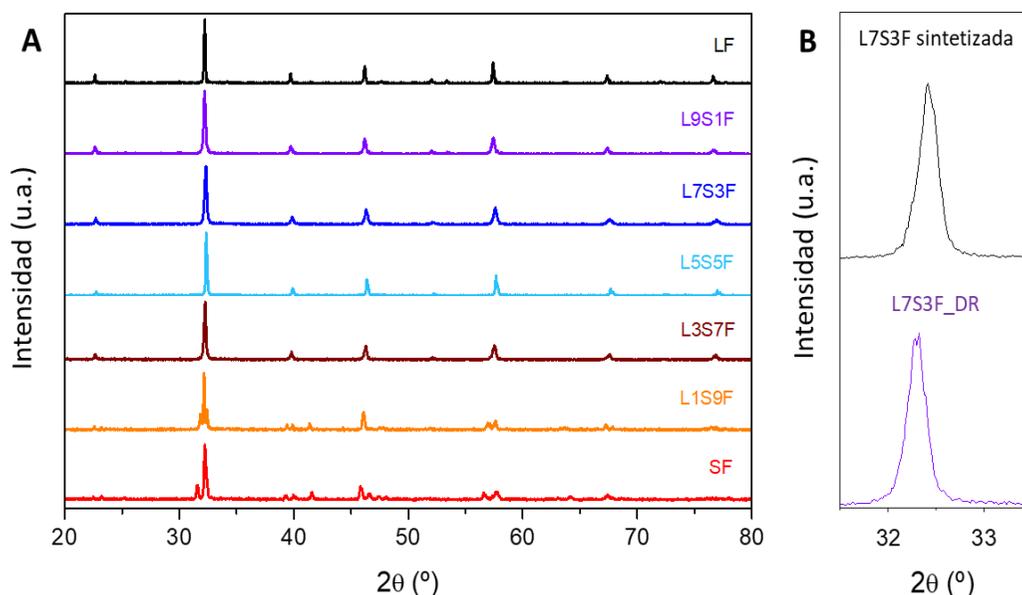


Figura 6.18. A) Análisis DRX de las perovskitas LSF tras 5 ciclos redox y B) ampliación del difractograma de la perovskita L7S3F en el rango $2\theta = 31,5-33,5^\circ$.

Por otra parte, la perovskita L1S9F, que inicialmente exhibía estructura romboédrica, se transformó en la fase ortorrómbica de Brownmillerita $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (ICDD: 01-071-3590) y en la estructura LaFeO_3 , Figura 6.19. La muestra SF, por su parte, no segregó fase alguna, sino que se transformó completamente en la estructura $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, tal y como se observa en la Figura 6.20. El alto contenido en Sr^{2+} , provocó una generación de vacantes elevada que, tras el tratamiento termocíclico redujo la estabilidad de la perovskita reducida y derivó en estas nuevas fases. No obstante, es importante destacar que a pesar de estos cambios estructurales, los sólidos mantuvieron su alta capacidad redox, como se confirmó en las reacciones cíclicas²⁶⁸.

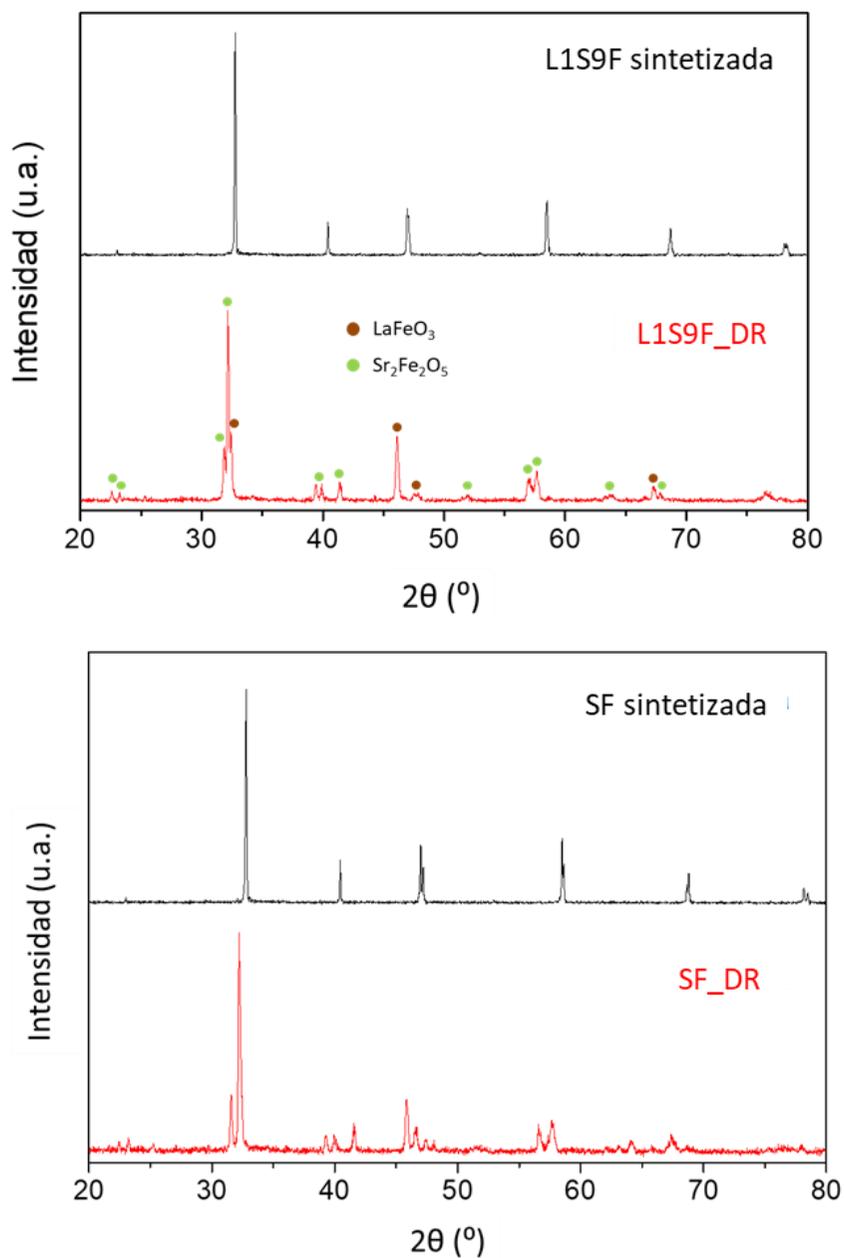


Figura 6.19. Difractogramas de las perovskitas $La_{0,1}Sr_{0,9}FeO_3$ y $SrFeO_3$ sintetizadas y tras los 5 ciclos redox.

Además de este análisis estructural, se realizó microscopía electrónica de barrido para evaluar la morfología superficial. Las imágenes SEM de las perovskitas tras los ciclos, revelaron para la mayoría de muestras, una tendencia a incrementar la

macroporosidad de las partículas. Un ejemplo de esta evolución morfológica se muestra en la Figura 6.20, que corresponde a la perovskita L9S1F tras el tratamiento con 5 ciclos. Este material exhibió gran cantidad de canales con diámetros del orden de $0,5\ \mu\text{m}$. Estas estructuras abiertas cuya formación tuvo lugar durante la liberación de gases en el proceso de síntesis de las perovskitas, pueden haber favorecido el intercambio de gases y, por tanto, la mayor reactividad de estos materiales.

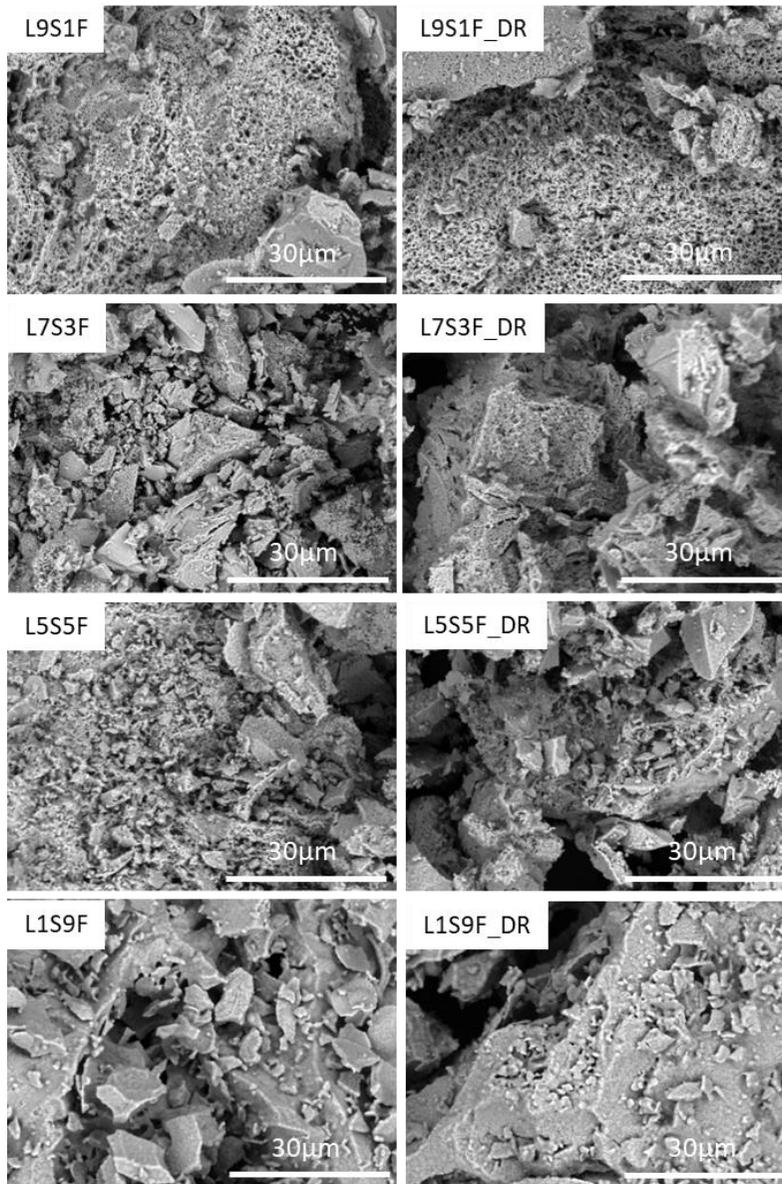


Figura 6.20. Imágenes SEM de las perovskitas LSF sintetizadas y después de 5 ciclos (DR).

6.3. Evaluación de la perovskita L9S1F en su estado reducido

Con el fin de entender mejor la evolución estructural de la perovskita L9S1F bajo las condiciones de reacción de estos ciclos, se realizó un ensayo de larga duración en presencia de CH_4 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ para forzar su reducción total. La evolución la composición de los gases de salida durante este proceso se muestra en la Figura 6.21.

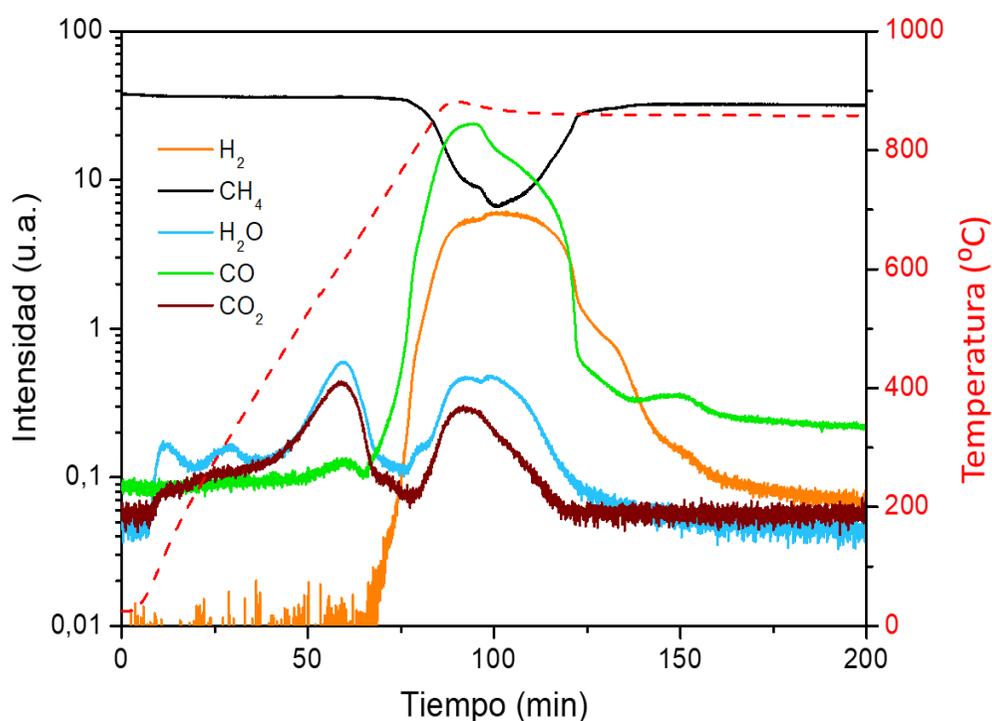


Figura 6.21. *Ensayo de larga duración con reformado de CH_4 (5% en Ar) empleando la perovskita L9S1F.*

En esta reacción se observó una reducción más intensa a $850\text{ }^\circ\text{C}$, corroborado por el importante consumo de metano durante 40 minutos, con la producción simultánea de gas de síntesis y menores concentraciones de CO_2 y H_2O . Se pueden apreciar dos contribuciones diferenciadas en la conversión de metano: la primera corresponde a la oxidación parcial de metano y la segunda a su descomposición en C y H_2 , que toma preferencia a partir del minuto 95, aproximadamente, donde la intensidad del CO disminuye, mientras que la del H_2 incrementa ligeramente. A partir de ese tiempo, la producción de hidrógeno fue elevada y disminuyó a partir del minuto 127, aunque se observó actividad residual durante 30 minutos más. Para evitar la posible reoxidación, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en CH_4 . La

determinación de los cambios estructurales inducidos por la reducción de metano, se llevó a cabo a través de análisis por espectrometría Raman y difracción de rayos X de la muestra recuperada. En la Figura 6.22 se muestra la comparativa de espectros Raman de las muestras sintetizada y reducida.

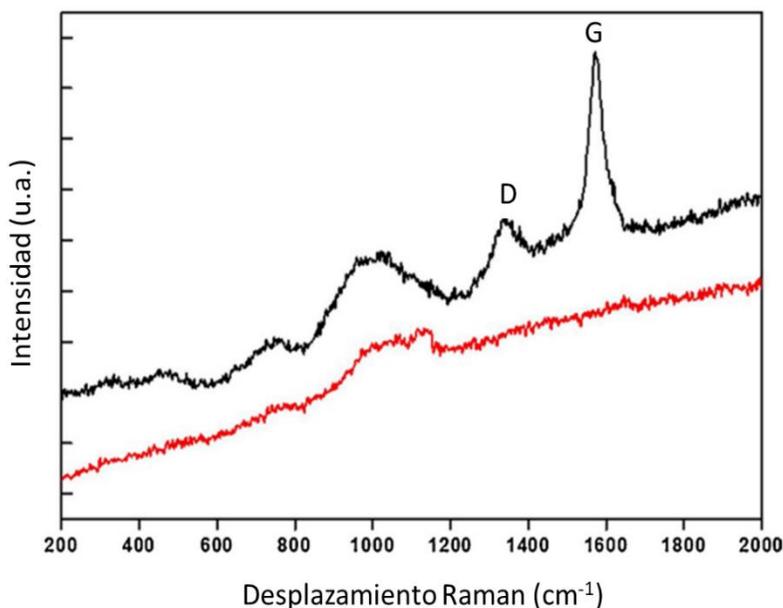


Figura 6.22. Espectros Raman de la perovskita L9S1F sintetizada (línea roja) y tras reducción total (línea negra).

La perovskita sin tratar mostró únicamente un pico amplio y mal definido centrado en la posición 1050 cm^{-1} , atribuido a carbonatos superficiales. Tras la reducción en metano, esta banda se intensifica y desplaza a 990 cm^{-1} mientras que aparecen otros dos picos bien definidos en 1340 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} . En este caso estos picos se atribuyen a las bandas D y G del grafito²⁷⁵, respectivamente. El pico D, menos intenso, es característico de estructuras desordenadas, mientras que el G denota el predominio de estructuras ordenadas sp^2 del grafito. La presencia de ambos indica que el carbono generado posee cierto grado de desorden, que puede explicar la actividad autocatalítica durante la descomposición de metano²⁷⁶.

Para el análisis estructural, en la Figura 6.23 se muestra la comparación entre los patrones de difracción de la muestra L9S1F antes y después de reacción y la identificación de las diferentes fases. Los resultados indican claramente que la perovskita se ha descompuesto y se han generado las fases La_2O_3 , Fe_3C , grafito y SrCO_3 . La formación de esta última fase es consecuencia de la reacción secundaria

del CO_2 formado en el proceso con el SrO producido en la descomposición de la perovskita. Por otra parte, la producción de carburos metálicos ya fue publicada empleando $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ en reacciones con metano a altas temperaturas²⁷⁷. Considerando las propiedades catalíticas de los carburos se puede sugerir que contribuyen a la actividad en la reducción de CO_2 ²⁷⁸, aunque se requieren estudios adicionales para confirmarlo.

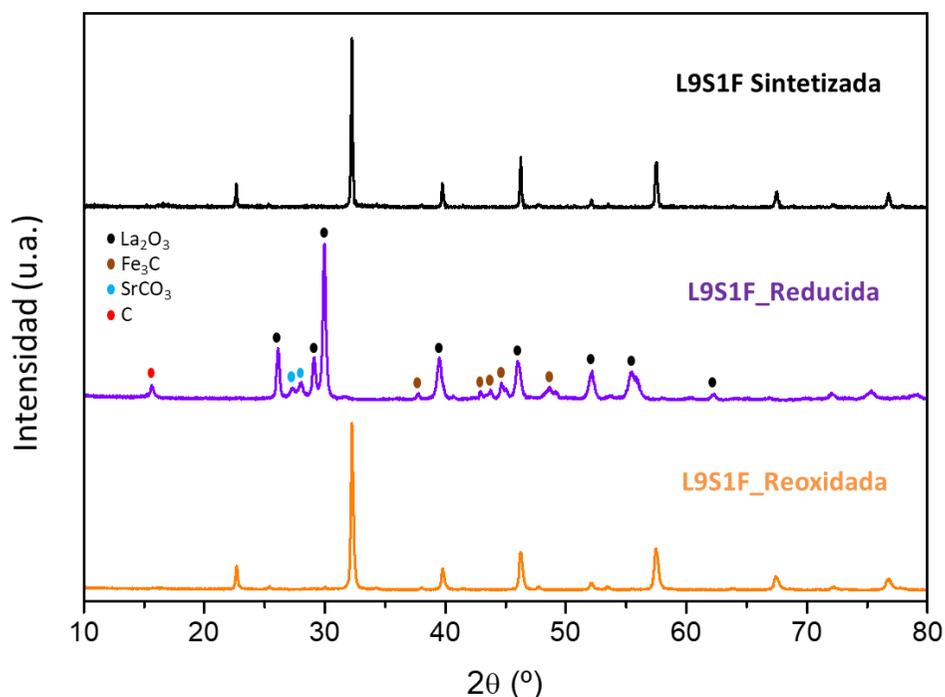


Figura 6.23. Análisis DRX de la perovskita L9S1F A) sintetiza, B) tras reducción total en CH_4 y C) tras 5 ciclos redox adicionales en CO_2 y CH_4 .

Por último, se realizó un análisis TEM para identificar las posibles estructuras y comprobar la descomposición de la perovskita en los óxidos simples. En la Figura 6.24 se muestran dos áreas de análisis en las que se pueden apreciar dos estructuras. En la primera imagen, se observa la partícula de La_2O_3 , de color más oscuro, que presentó estratos o capas con un alto grado de ordenación. En la imagen de la derecha se muestra una partícula de Fe o Fe_3C encapsulada por el carbono depositado. Estas imágenes demuestran la descomposición de la perovskita y sugieren que la deposición del carbono formado en la descomposición de metano se concentra en torno a las partículas de hierro.

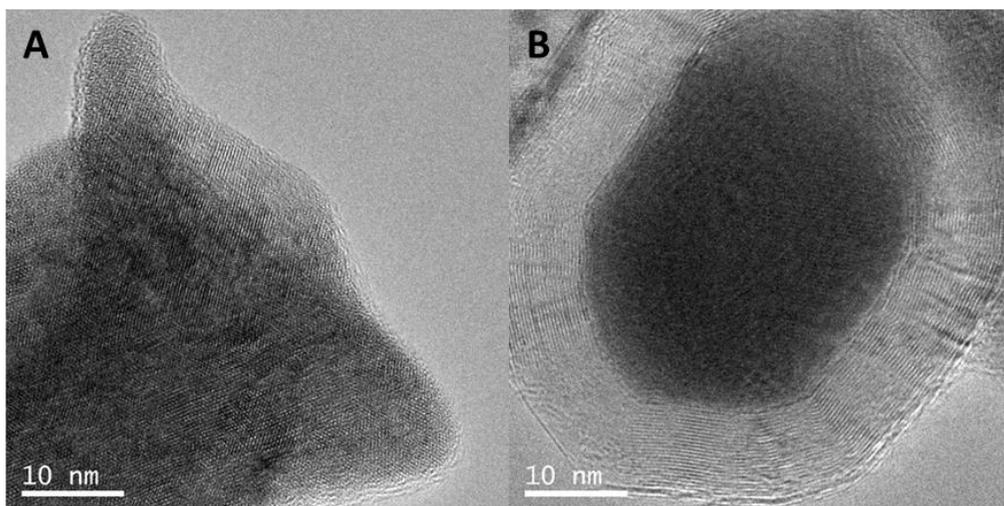


Figura 6.24. Imágenes TEM de la muestra L9S1F reducida: A) partícula de La_2O_3 y B) partícula de Fe o Fe_3C encapsulada por carbono.

Tras esta reducción y los análisis de caracterización posterior, se llevó a cabo una oxidación en CO_2 con parte de la muestra reducida para evaluar su comportamiento. En la Figura 6.25 se muestra el ensayo realizado, consistente en un calentamiento hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la que se mantuvo durante 10 minutos y se enfrió posteriormente hasta temperatura ambiente.

La reoxidación de esta mezcla de fases en presencia de CO_2 comienza a los $650\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, como se puede observar en la imagen, mostrando un pico de consumo de CO_2 muy elevado a $750\text{ }^\circ\text{C}$ y la consecuente producción de CO . El perfil no muestra de forma nítida distintas etapas de oxidación, lo que sugiere una recombinación global y homogénea de los elementos. El análisis por difracción de rayos X de esta muestra reoxidada (Figura 6.23) indicó que la perovskita recuperó su estructura inicial a partir de la mezcla de fases presenta tras la reducción. Este ensayo demuestra la estabilidad de las perovskitas LSF, que pueden reestructurarse desde las fases segregadas y obtener y mantener una alta productividad en varios ciclos.

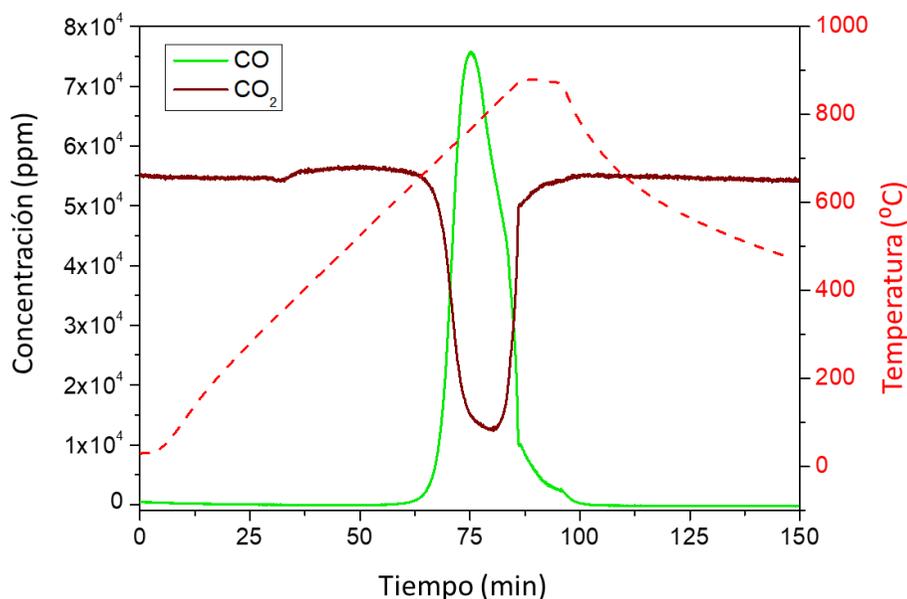


Figura 6.25. Oxidación a temperatura programada en CO_2 (5% en He) con la perovskita L9S1F totalmente reducida en CH_4 .

6.4. Conclusiones

Con la introducción de CH_4 como agente reductor en los ensayos con las perovskitas LSMA se alcanzaron grados de reducción menores a los obtenidos en los ciclos en inerte y en los ensayos termogravimétricos, lo que indica que la temperatura de operación o la cantidad de metano introducida fue insuficiente. En las etapas de reducción se consiguió producir gas de síntesis con relaciones H_2/CO superiores a 2, lo que significa la aparición de la reacción de descomposición de CH_4 , mientras que en las etapas de oxidación, se consiguió producir CO, también con valores inferiores al teórico. En términos de estabilidad, todas las perovskitas mostraron segregación de fases tras el tratamiento termocíclico, excepto la muestra LSM2A8, que además fue el que mayor producción de gas de síntesis global exhibió. Sin embargo, los resultados conseguidos están muy por debajo de los conseguidos con el material de referencia actual, CeO_2 .

Las perovskitas LSF presentaron una extraordinaria producción de gas de síntesis en los ciclos redox con reducción en CH_4 y oxidación con CO_2 . Aunque la temperatura de reducción fue inferior a la empleada en otros trabajos publicados, se obtuvieron conversiones de metano comparables de hasta el 90 %^{239,251,269,272}. Aunque las perovskitas con alto contenido en Sr^{2+} mostraron mejor capacidad redox en los

ensayos termogravimétricos, fue la perovskita L9S1F fue la que presentó mejores resultados en los ciclos redox con CH_4 y CO_2 , dando lugar a elevadas producciones de CO e H_2 . Esto se puede explicar porque las contribuciones de la descomposición de metano y la reacción de Boudouard potenciaron la producción de gas de síntesis, especialmente para las muestras con bajo contenido en Sr^{2+} , cuya deposición de carbono fue mayor. Los resultados conseguidos con estas perovskitas fueron superiores a los conseguidos por el óxido CeO_2 , convirtiéndose en un sistema con elevado potencial para su desarrollo a mayor escala.

Una adecuada estrategia basada en la optimización de la duración de los ciclos puede permitir controlar la relación H_2/CO y, al mismo tiempo, evitar la degradación de las perovskitas. En concreto, bajo las condiciones empleadas en estos ensayos, etapas de menos de 15 minutos de duración podrían ser adecuadas para conseguir igualmente altas productividades de gas de síntesis y mantener la estabilidad de los óxidos. Así se aprovecharían al máximo las propiedades de las perovskitas LSF y se moderaría la formación de depósitos de carbono. Sorprendentemente, a pesar de la degradación inicial observada en las perovskitas, éstas son recuperadas totalmente tras las etapas de oxidación. Por consiguiente, el sistema $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ resulta muy atractivo en el objetivo de producir gas de síntesis de forma sostenible mediante los ciclos termoquímicos redox con oxidación parcial de CH_4 y disociación de CO_2 .

MODIFICACIONES EN LA PEROVSKITA L9S1F

7. MODIFICACIONES EN LA PEROVSKITAS L9S1F

En el capítulo 6, las perovskitas LSMA y LSF fueron evaluadas en ciclos termoquímicos redox con oxidación parcial de CH₄ y disociación de CO₂. Se confirmó el mejor comportamiento de la perovskita La_{0,9}Sr_{0,1}FeO₃ (L9S1F) mostró el mejor rendimiento, tanto en términos de productividad como estabilidad, convirtiendo este material en un candidato muy prometedor para este proceso. En este capítulo se proponen dos modificaciones de esta perovskita con el objetivo de aumentar su rendimiento: el empleo de un soporte y la impregnación un metal catalizador.

Ante los resultados obtenidos, y como último objetivo de la presente investigación, se decidió evaluar la posibilidad de mejorar el comportamiento de la perovskita L9S1F en los ciclos termoquímicos de oxidación parcial de CH₄ y disociación de CO₂ mediante la incorporación de distintos promotores. En particular, se plantearon dos modificaciones:

- Soportar la perovskita sobre zirconia estabilizada con itrio (YSZ) para reducir la aglomeración de la fase redox, y de esta forma mejorar la estabilidad estructural del sistema, al mismo tiempo que se promueve una buena movilidad de los oxígenos en el material compuesto.
- Incorporar Ni metálico en la superficie de la perovskita como catalizador para incrementar la productividad a gas de síntesis.

A continuación, se analizan las dos posibilidades por separado, prestando atención tanto a la caracterización como a la actividad de las muestras.

7.1. L9S1F soportada sobre YSZ

La zirconia estabilizada con itrio YSZ (*Yttria-Stabilized Zirconia*, Y₂O₃-ZrO₂) es un material cerámico con unas características muy interesantes para los ciclos termoquímicos, ya que poseen alta estabilidad y una conductividad iónica muy favorable para la movilidad de los átomos de oxígeno²⁷⁹. Entre sus aplicaciones que más interés ha suscitado en los últimos años se encuentra el de la fabricación de electrolitos en celdas de combustibles de óxido sólido (SOFC)^{191,280}. Por otra parte, varios sistemas basados en ferritas y óxido de hierro soportados en YSZ ya se han probado en ciclos termoquímicos redox para la producción de combustibles. A modo de ejemplo, empleando temperaturas de operación de 1.400 °C en la etapa de

reducción y 1.000 °C en la de oxidación, se demostró la estabilidad del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YSZ}$ tras el tratamiento termocíclico⁷³. Además, también se detectó un ligero aumento de producción de H_2 atribuido a la mejora de la movilidad de oxígenos por la presencia de iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en la superficie del soporte YSZ. En esta tesis se identificó esta opción como una posibilidad viable de cara a la mejora de la productividad de la perovskita L9S1F, al mismo tiempo que se mantiene su estabilidad y durabilidad en sucesivos ciclos redox. En este sentido, la presencia del óxido de zirconio podría promover un aumento de la difusión de los oxígenos en el sistema y, por consiguiente, podría facilitar las reacciones de interés y aumentar la productividad de gas de síntesis.

Para ello, se propusieron dos métodos de síntesis del sistema L9S1F/YSZ: a) una mezcla física de la perovskita y la estructura YSZ sintetizadas por separado (denominado *L9S1F/YSZ-MF*) mediante un tratamiento en un molino de bolas y b) la formación de la perovskita sobre la estructura YSZ (denominado *L9S1F/YSZ*). La metodología de síntesis de ambos casos está descrita en el Capítulo 3²⁷⁷.

7.1.1. Soporte YSZ

La estructura YSZ se sintetizó mediante el método Pechini modificado también empleado en la síntesis de las perovskitas. La caracterización se llevó a cabo con las mismas técnicas analíticas ya descritas: ICP para análisis elemental de los componentes metálicos, difracción de rayos X para análisis estructural y microscopía electrónica SEM para evaluación morfológica superficial.

De acuerdo al método de síntesis empleado y las altas temperaturas de calcinación (950 °C)²⁷⁷, la muestra sinterizó y, al igual que los óxidos de perovskitas, su superficie específica fue inferior a $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. El análisis elemental por ICP mostró una proporción molar de los metales similar a la esperada (8/92) con 8,87 % de Y y 91,13 % de Zr.

En la Figura 7.1 se muestra el difractograma de la estructura YSZ. Como se puede observar, los picos correspondientes a la estructura YSZ están perfectamente definidos y se asignaron al patrón ICDD: 01-070-4431 de estructura tetragonal y grupo espacial *P42/nmc*. Además, se apreció una ligera contribución de ZrO_2 (Baddeleyita, Monoclínica, ICDD 01-078-0047) como impureza que, tras análisis por Rietveld, se determinó que estaba presente en una proporción inferior al 9 %.

Por microscopía electrónica de barrido (Figura 7.2) se observó que la muestra está constituida por aglomerados de partículas submicroscópicas, de tamaño inferior a 1 μm , y de morfología irregular.

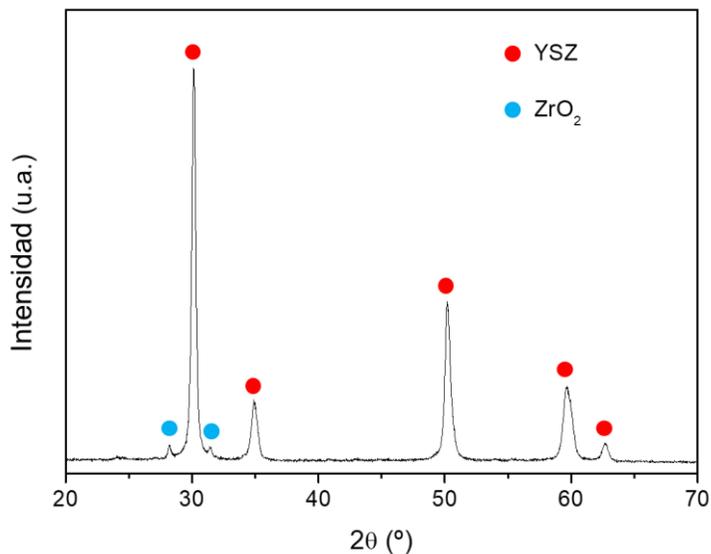


Figura 7.1. Difractograma de la estructura YSZ sintetizada.

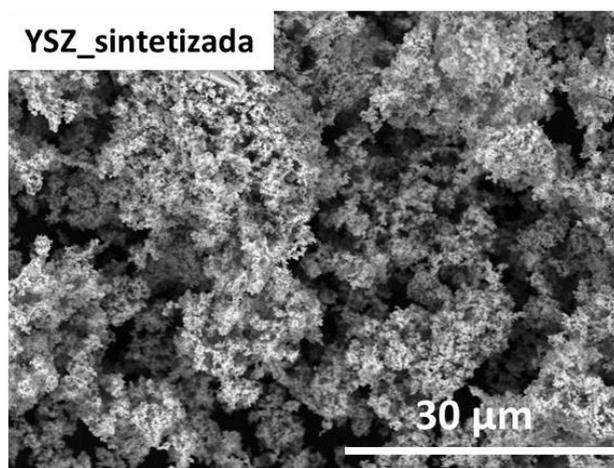


Figura 7.2. Imagen SEM de la estructura YSZ sintetizada.

Por último, previo a su empleo en los sistemas conjuntos con la perovskita, se evaluó la actividad del soporte tanto en un ensayo termogravimétrico como en el reactor de lecho fijo. Para el ensayo termogravimétrico se aplicó el programa de temperaturas representado en la Figura 3.6 del Capítulo 3, alcanzando los 1.000 $^{\circ}\text{C}$ en la reducción

en inerte (Ar) y 600 °C en etapa de oxidación (CO₂). Exceptuando mínimas variaciones de masa atribuibles a factores instrumentales, que fueron inferiores a 0,5 %, no se apreció ningún cambio significativo en la masa de la muestra durante el ensayo, indicando la reducida capacidad redox de este material en estas condiciones de operación.

A continuación, se realizó un ensayo de actividad en los ciclos redox con oxidación de CH₄ y disociación de CO₂. De forma análoga al estudio realizado con las perovskitas LSMA y LSF, la primera etapa de reducción, que incluye el calentamiento hasta 850 °C y los primeros 30 minutos de isoterma, pudo considerarse una reducción a temperatura programada (TPR), tal y como se representa en la Figura 7.3.

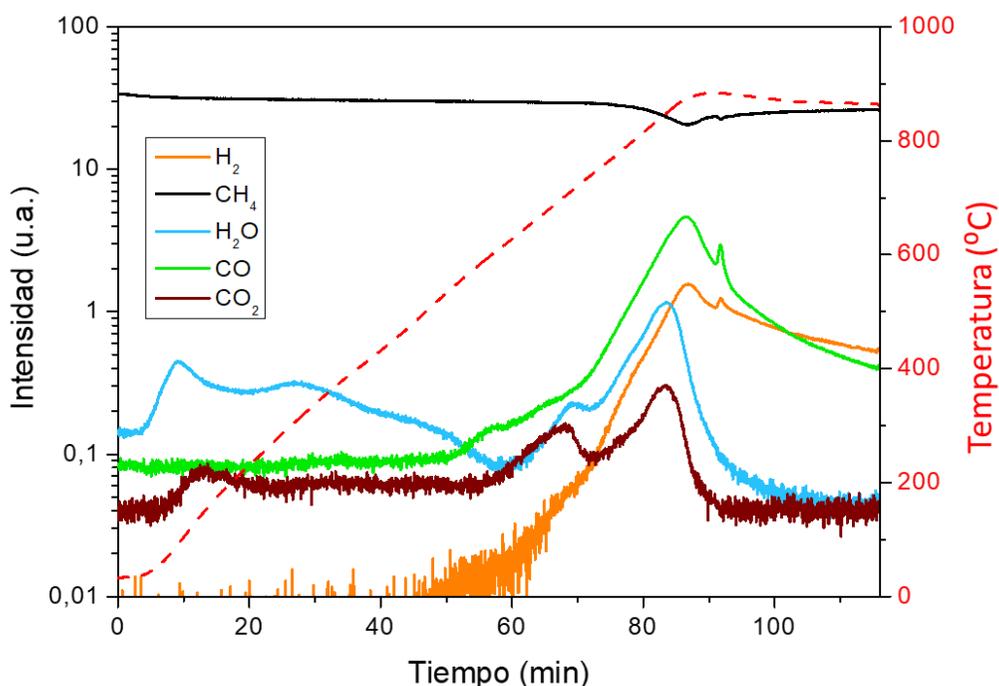


Figura 7.3. Primera etapa de reducción de los ciclos redox con CH₄ empleando el soporte YSZ.

Pudo comprobarse que el material YSZ presentó actividad en la conversión de metano, posiblemente debido a la reducción parcial del ZrO₂. Este óxido se caracteriza por presentar alta resistencia a la corrosión y a altas temperaturas, pero se ha comprobado que en condiciones de altas presiones²⁸¹ o atmósferas fuertemente reductoras con temperaturas de hasta 1.000 °C²⁸² puede liberar oxígeno y formar

ZrO_{2-x} o ZrO. Además, en un estudio previo en el que se evaluó el efecto del YSZ como soporte del óxido de manganeso, se corroboró que este material efectivamente presenta actividad catalítica en la conversión de metano, alcanzando valores de hasta 18 %²⁷⁷.

Durante el ensayo se observó en primer lugar la liberación de H₂O por debajo de los 150 °C y de CO₂ en torno a 350 °C, respectivamente, correspondientes a la humedad e impurezas adsorbidas. A partir de 650 °C comenzó la producción de H₂ y CO. Al inicio de la reducción, la liberación de los oxígenos lábiles provocó una pequeña contribución de oxidación total de metano a H₂O y CO₂ con un primer pico a 700 °C, mientras que, al disminuir esa concentración de los oxígenos predominó la producción de gas de síntesis al aumentar las intensidades de H₂ y CO. Esta producción aumentó hasta alcanzar su máximo a 850 °C seguido de una disminución paulatina durante la isoterma.

Como se puede comprobar, también tuvo lugar la reacción de oxidación total de metano durante el calentamiento en paralelo a la producción de gas de síntesis. Esto quiere decir que el oxígeno liberado por la muestra también posee una alta actividad y, por ello, la selectividad hacia gas de síntesis es baja. En la etapa de oxidación, se sustituye el CH₄ alimentado por CO₂ para producir CO adicional y reoxidar la muestra. En la Figura 7.4 se representan los perfiles de producción de H₂ y CO durante los 5 ciclos redox, mientras que en la Tabla 7.1 se muestran los valores calculados de producción de ambas moléculas.

Como se puede comprobar, el soporte YSZ mostró actividad en todos los ciclos, con producciones de gas de síntesis estable a partir del segundo ciclo. En las etapas de reducción se observó que la actividad del material a lo largo de los sucesivos ciclos comenzó cada vez más tarde. Esto puede indicar que la muestra sufra sinterización, dificultando la posterior liberación de los oxígenos de la red. Pero cuando comienzan a ser extraídos los primeros aniones, se generan vacantes de oxígeno que favorecen la difusión de los aniones óxido del interior de la muestra y pueden así promover la reducción del soporte. La relación molar de producción H₂/CO fue aproximadamente 3 en todos los ciclos, excepto para el primero que duró más tiempo, lo que sugiere la presencia de dos tipos de mecanismos de reacción diferentes y que tuvieron lugar de manera secuencial: primero, la oxidación parcial predominó; posteriormente, cuando el material comenzó a ser reducido, parte de los metales superficiales catalizaron la descomposición de metano. La deposición de carbono sobre la

superficie del soporte, inhibió la mayor liberación de oxígenos desde la estructura y la descomposición de metano predominó hasta que se agotó la capacidad catalítica, tanto de los metales como del propio carbono²⁷¹.

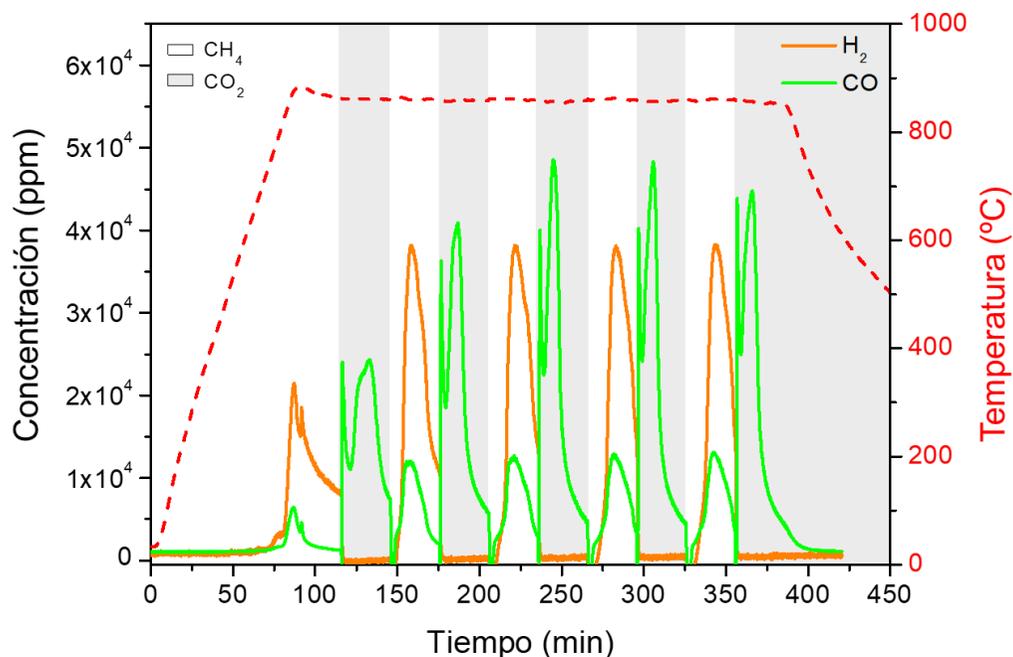


Figura 7.4. Perfiles de producción de H₂ y CO calculados en los 5 ciclos redox con oxidación de CH₄ y disociación de CO₂ empleando la estructura YSZ.

Tabla 7.1. Producción de H₂ y CO en los ciclos redox con la estructura YSZ.

Ciclo	Reducción		Oxidación	
	H ₂ (mmol g ⁻¹)	CO (mmol g ⁻¹)	H ₂ /CO	CO (mmol g ⁻¹)
1	0,3	0,07	4,3	0,27
2	0,34	0,12	2,8	0,30
3	0,33	0,11	3,0	0,32
4	0,32	0,11	2,9	0,31
5	0,32	0,11	2,9	0,32

Por otra parte, el CO generado durante las oxidaciones también fue tres veces superior al obtenido en las reducciones, evidenciando las contribuciones de las reacciones de reoxidación del YSZ reducido y de la reacción de Boudouard. Esto quiere decir que tuvieron lugar rutas de reacción similares a las observadas con la perovskita puras. No obstante, en este caso se diferenciaron dos picos. El primero con una duración de 3-4 minutos se atribuye a la reoxidación del soporte, mientras que durante el segundo pico, mucho más ancho e intenso, se solapan las reacciones de reoxidación de YSZ con la de oxidación del C depositado.

Como para todas las perovskitas sintetizadas y evaluadas, la muestra recuperada se analizó mediante DRX tras sendos ensayos en termobalanza y en el reactor de lecho fijo. Los difractogramas no mostraron ningún cambio estructural ni un ligero desplazamiento de los picos, tal y como se representa en la Figura 7.5, significativo de la adecuada estabilidad termocíclica de la YSZ.

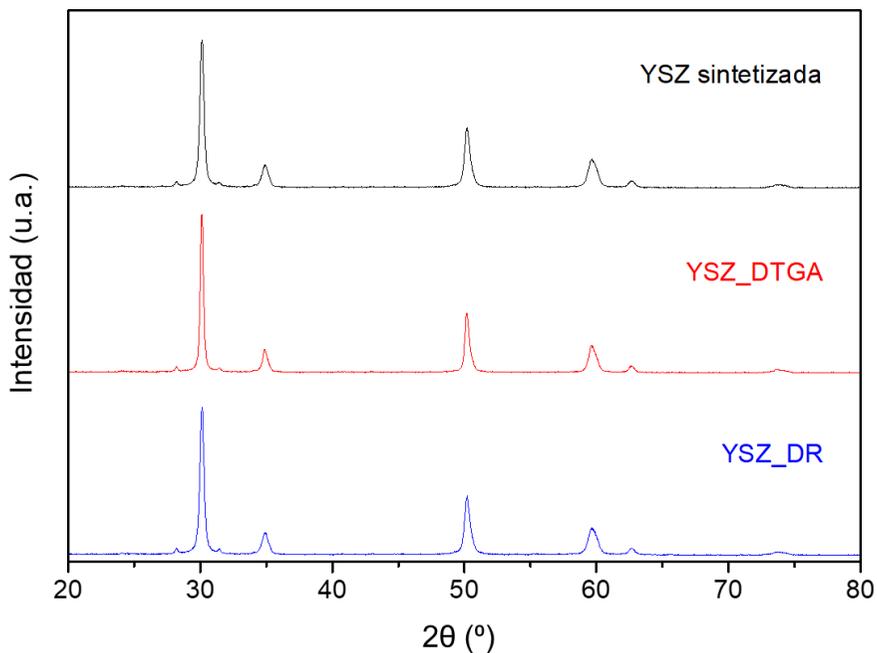


Figura 7.5. Difractogramas del soporte YSZ sintetizado, después de los ensayos en termobalanza (DTGA y en el reactor de lecho fijo (DR).

Los resultados obtenidos demuestran que el soporte YSZ presenta actividad en presencia de metano a temperaturas superiores a 700 °C, con una capacidad redox reducida en estas condiciones determinadas. No obstante, la producción exhibida es comparable a la mostrada por las perovskitas LSMA, aunque muy inferior a la de la

perovskita L9S1F. El soporte usado presentó una estructura cristalina idéntica a la inicial, lo que unas características adecuadas para su uso como soporte de la perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$.

7.1.2. Mezcla física de la perovskita y el soporte YSZ

Una vez comprobada la correcta síntesis del soporte YSZ y la evaluación de sus características para el desarrollo de los ciclos termoquímicos redox, el sistema L9S1F/YSZ-MF se preparó mediante la mezcla de ambas estructuras en una proporción 30/70 en peso empleando un molino de bolas. Este procedimiento permite obtener una mezcla de fases a nivel microscópico, e incluso podría dar lugar a la aparición de nuevas fases en un proceso mecanoquímico. No obstante, el análisis por DRX de la Figura 7.6 mostró lo esperado con una mezcla de componentes: se identificaron las fases de la perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ y la del soporte YSZ bien diferenciadas, con una ligera contribución de ZrO_2 adicional. El análisis Rietveld permitió realizar una estimación aproximada de la contribución en porcentaje de cada fase, siendo 32,1 % la de la perovskita y 67,6 % la del soporte YSZ, corroborando la relación establecida durante la preparación.

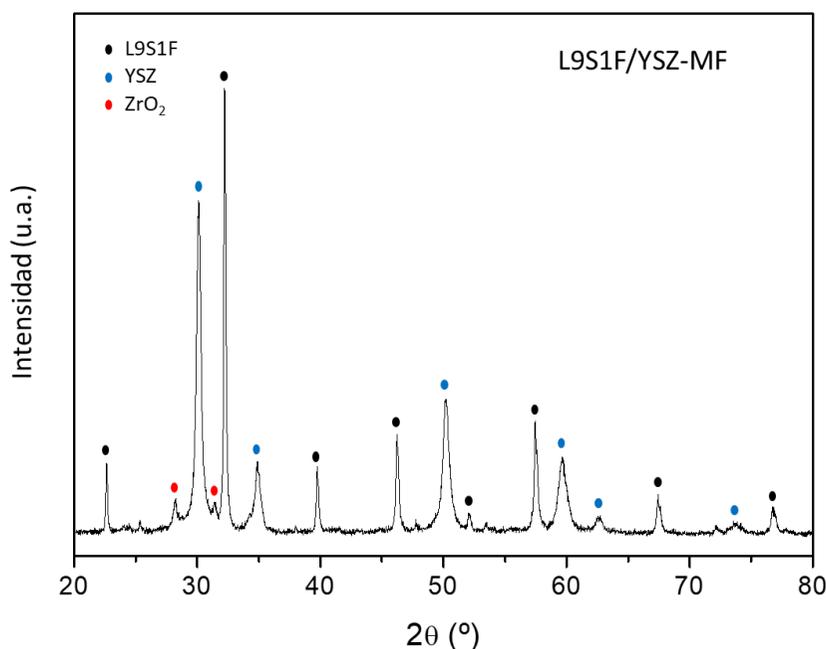


Figura 7.6. Difractograma de la perovskita L9S1F soportada en YSZ mediante mezcla física e identificación de las fases presentes.

Mediante análisis SEM, se pudo observar la morfología de la muestra. En la imagen de la Figura 7.7 fueron visibles partículas de tamaño por debajo de $1\ \mu\text{m}$, muy inferior al observado en las perovskitas estudiadas (que presentaron tamaños de $10\text{--}100\ \mu\text{m}$). Esta reducción en el tamaño de partícula se debe fundamentalmente al efecto de molienda continua durante el tratamiento de mezclado en el molino de bolas. También se realizó un mapeo elemental de la muestra de modo que la distribución de los diferentes metales más abundantes (Zr, Fe y La) se presenta en la imagen con diferentes colores. Se consiguió una gran homogeneidad tanto para los metales de la perovskita como del soporte, indicando que el método de síntesis fue adecuado, sin que a esta escala se aprecien zonas con concentraciones significativamente distintas de cada uno de los componentes.

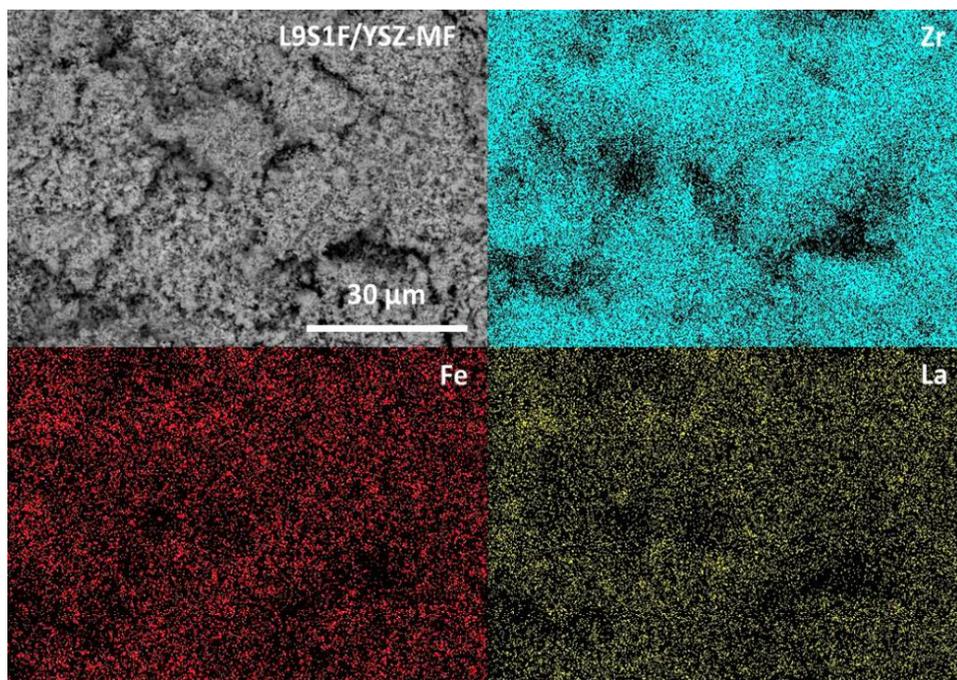


Figura 7.7. Análisis SEM de la muestra L9S1F/YSZ-MF y distribución de los metales Zr (azul claro), Fe (rojo) y La (amarillo).

La actividad de este sistema se evaluó en 5 ciclos redox con CH_4 (5 % Ar) y CO_2 (5 % He). La primera etapa de reducción incluyó el calentamiento hasta la temperatura de $850\ \text{°C}$, y es equivalente a un ensayo de reducción a temperatura programada. Esto permitió hacer un seguimiento del proceso de reducción de la perovskita soportada, representado en la Figura 7.8.

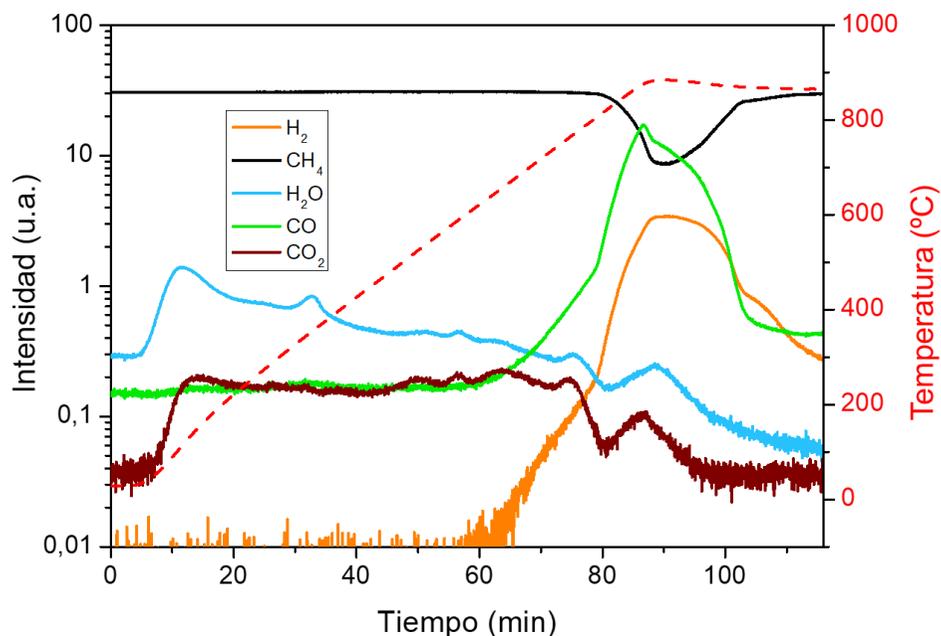


Figura 7.8. Primera etapa de reducción en presencia de metano del sistema L9S1F/YSZ-MF.

Del mismo modo que en todos los ensayos TPR evaluados, en la primera parte del calentamiento se observó la liberación de la humedad y el CO_2 adsorbidos por la muestra. Sin embargo, la línea base de ambos compuestos entre 350 y 650 °C fue más elevada que en otros ensayos, lo que puede indicar que se esté produciendo una ligera oxidación de CH_4 mediante oxígeno procedente de la muestra. Esto significaría que la perovskita soportada podría comenzar a reducirse a temperaturas similares a la perovskita pura, que mostró actividad a partir de 400 °C, aunque con menos intensidad de acuerdo a la estabilidad aportada por la YSZ. No obstante, es a partir de 650 °C cuando se detecta de forma clara el comienzo de la reducción propia del material a través del aumento de las señales de CO e H_2 . En el primer tramo del perfil, que coincidió con una pequeña generación de H_2O y CO_2 correspondientes a la oxidación total de CH_4 , se atribuyó a los oxígenos lábiles y terminó en el minuto 81 al alcanzar 800 °C. A partir de ese punto, predominó la producción de gas de síntesis, que alcanzó su máximo a los 850 °C mediante la oxidación parcial de metano. Alcanzada la máxima generación, las señales de ambos componentes comenzó a decaer siendo más drástica la caída de la producción de CO . Esto es indicativo de la contribución de la descomposición de metano en la formación de H_2 y C , que se depositó en la superficie de la muestra y redujo la actividad durante la isoterma.

El pico de producción de H₂ y CO en este ensayo fue mucho menos ancho comparado con el de la perovskita pura, que duró hasta el final de la etapa. Este hecho tiene sentido por la menor cantidad de perovskita introducida (30 %) y que se tradujo en producciones absolutas inferiores a las de los ensayos con la perovskita sin soportar. No obstante, aunque lo esperado era conseguir como mínimo 1/3 de la producción total de H₂ y CO conseguida por la perovskita pura (30 % en masa de perovskita en este sistema), la cantidad obtenida en este ensayo fue de hasta 1/3 superior, mientras que el CO_{reducción} se mantuvo en valores similares. Esto quiere decir que hubo una contribución muy superior de la reacción de descomposición de metano, lo que sugiere que la presencia de YSZ promueve esta reacción. En la Tabla 7.2 se presentan las producciones calculadas de H₂ y CO en cada ciclo, comparándolas con las de la perovskita sin soportar. Hay que destacar que, aunque la cantidad total de muestra introducida en el reactor fue igualmente de 250 mg, el sistema L9S1F/YSZ-MF poseía una proporción 30/70, de modo que los cálculos han sido normalizados a la masa real de perovskita presente, es decir cantidad de H₂ y CO por gramo de perovskita.

Tabla 7.2. Comparativa de producciones de H₂ y CO en los ciclos redox entre la perovskita L9S1F y el sistema L9S1F/YSZ-MF.

Ciclo		1	2	3	4	5
H₂ (mmol g _{per} ⁻¹)	L9S1F	12,8	12,3	12,8	13,3	13,7
	L9S1F/YSZ-MF	32,2	28,5	26,9	26,8	26,3
CO_{red} (mmol g _{per} ⁻¹)	L9S1F	5,51	4,88	4,58	4,65	4,83
	L9S1F/YSZ-MF	6,05	5,64	5,53	5,36	5,24
H₂/CO	L9S1F	2,32	2,52	2,80	2,86	2,84
	L9S1F/YSZ-MF	5,33	5,05	4,87	5,00	5,01
CO_{oxd} (mmol g _{per} ⁻¹)	L9S1F	9,52	9,92	10,5	11,2	11,6
	L9S1F/YSZ-MF	22,3	19,5	19,2	19,6	19,9

Como se puede observar, los resultados muestran una clara mejora en la obtención de CO e H₂, aunque sobre todo para el hidrógeno, que se multiplica por dos aproximadamente, exceptuando el primer ciclo. La relación H₂/CO durante las etapas de reducción también incrementó de acuerdo a la mayor participación de la reacción de descomposición de CH₄. En este sentido, se generó una gran cantidad de carbono

depositado en la superficie del material que, junto a los metales situados en la parte más externa de las partículas, catalizaron esa misma reacción. Al formar partículas de menor tamaño durante el proceso de molienda en la síntesis del sistema, la cantidad de centros activos aumentó y, por ello, se favoreció el desarrollo de la reacción de descomposición.

Tras el primer ciclo de reducción-oxidación, la generación de gas de síntesis decayó un 12 % en la segunda etapa de reducción y se mantuvo en torno a 27 mmol g^{-1} de H_2 y $5,5 \text{ mmol g}^{-1}$ de CO a partir del segundo ciclo, a pesar de la formación de depósitos de carbono sobre la superficie del sistema. Esto sólo se puede explicar teniendo en cuenta el alto rendimiento a CO durante las etapas de oxidación. Cuando el CO_2 fue introducido, la perovskita se reoxidó pero también tuvo lugar la reacción de Boudouard (reacción 6.6). Es decir, la eficiencia global de estos ciclos redox con el sistema y se consigue duplicar las producciones de gas de síntesis.

También se observó con más detalle el perfil de la relación H_2/CO a lo largo de cada de etapa de reducción. En la Figura 7.9 se representa la producción de gas de síntesis y la relación H_2/CO durante la reducción del segundo ciclo. La relación H_2/CO fue cortada hasta el valor de 10 para poder visualizar adecuadamente los primeros minutos de etapa.

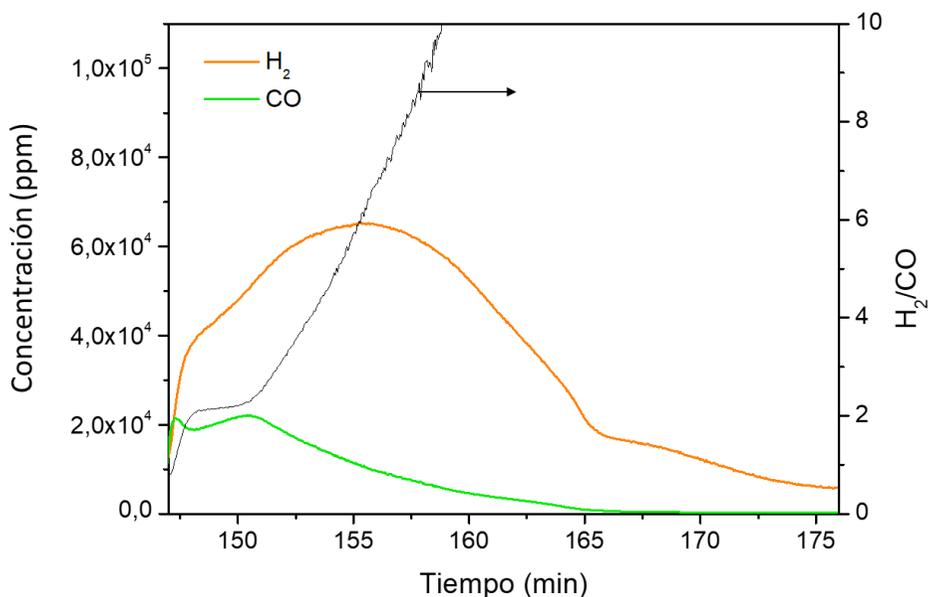


Figura 7.9. Perfiles de producción de H_2 , CO y relación H_2/CO durante la etapa de reducción del segundo ciclo redox empleando el sistema L9S1/YSZ-MF.

La oxidación parcial de CH_4 , que conduce a una relación molar $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, tuvo lugar en los primeros 6-7 minutos y, a partir ahí la relación se incrementó hasta alcanzar valores superiores a 30. Este comportamiento corrobora que la descomposición de CH_4 era la vía predominante de reacción y explica el aumento tan significativo de la producción de H_2 y CO .

La conversión de metano también fue calculada y representada en la Figura 7.10 en función del tiempo de reacción. En cada ciclo se alcanzaron máximos de hasta 70 % de conversión, valores 10 puntos inferiores a los obtenidos con la perovskita sin soportar. No obstante, hay que destacar la diferencia en el perfil mostrado en el que los picos fueron más estrechos debido a la menor cantidad de perovskita introducida en el reactor, que es la responsable de la principal actividad redox.

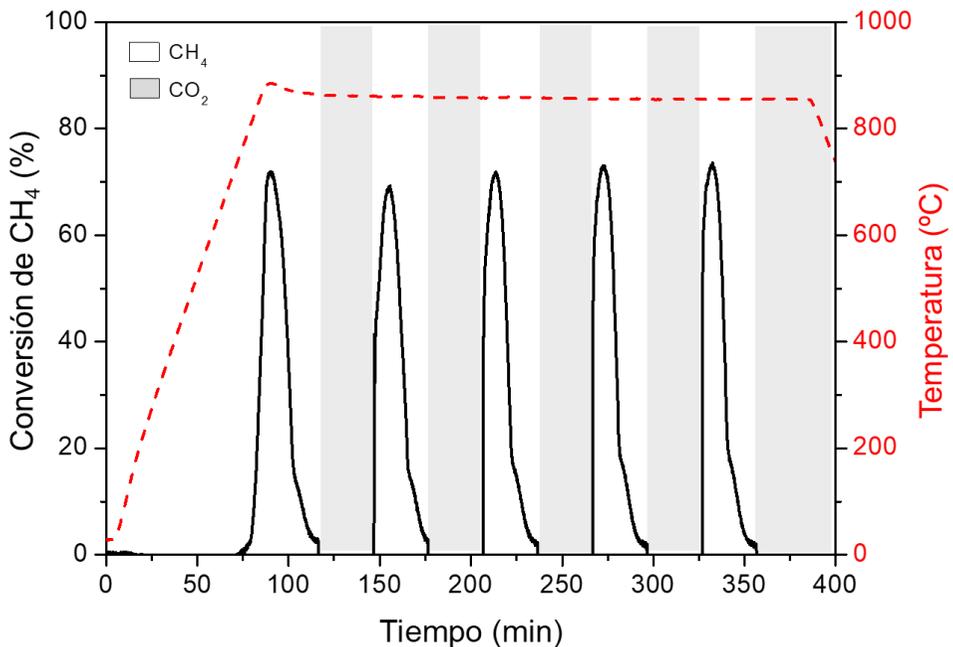


Figura 7.10. Conversión de CH_4 en las etapas de reducción en los ciclos con el sistema L9S1F/YSZ-MF.

Tras esta reacción, la muestra se caracterizó mediante difracción de rayos X y el resultado se presenta en la Figura 7.11. Como se puede observar, aparecieron las reflexiones características de la perovskita y de la YSZ, además de una nueva señal de poca intensidad en el ángulo $2\theta = 29^\circ$ correspondiente a segregación de una

pequeña proporción de fase La_2O_3 (<1 %). También se puede destacar el cambio en las intensidades relativas de todos los picos, siendo especialmente apreciable en las reflexiones de máxima intensidad de ambos materiales (30,1 y 32,2° para YSZ y L9S1F, respectivamente), donde para YSZ fue superior respecto a la de la perovskita. Este comportamiento podría indicar un aumento del tamaño de cristal de las partículas de YSZ y, por tanto, de su intensidad de difracción, por efecto de la temperatura. Para comprobarlo, se realizó un refinamiento por Rietveld y se calculó el tamaño de cristal (D_{Scherrer}) de ambas muestras. Los resultados confirmaron la hipótesis puesto que la fase de la YSZ aumentó el tamaño calculado desde 12 hasta 27 nm, mientras que la fase de perovskita disminuyó desde 66 a 46 nm. Este hecho indica que la presencia de YSZ favorece la progresiva dispersión de la perovskita a lo largo de los ciclos redox

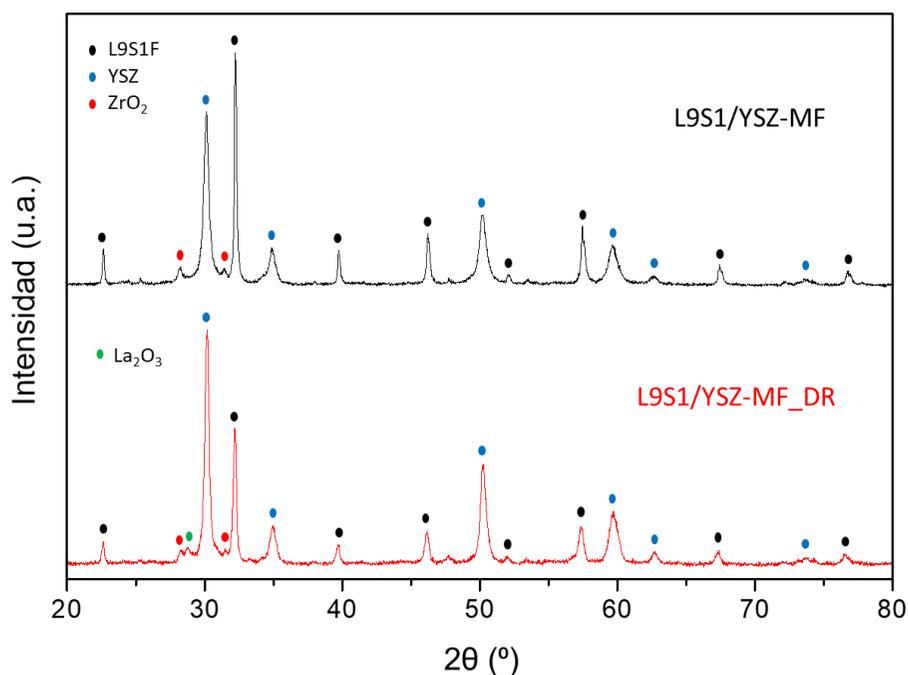


Figura 7.11. Difractograma e identificación de fases de la muestra L9S1F/YSZ-MF sintetizada y tras reacción.

En resumen, los resultados obtenidos con este sistema indican una considerable mejora en la capacidad de generación de gas de síntesis, con producciones de hasta 27 mmol H_2 g^{-1} y 25 mmol CO g^{-1} , que duplican los conseguidos con la perovskita sin soportar. No obstante, las reacciones de descomposición de metano en las etapas de reducción y la reacción de Boudouard en las oxidaciones incrementaron mucho

su contribución. La estabilidad de la muestra se mantuvo a lo largo de los ciclos, tal y como evidencian las productividades, aunque sí que mostró una ligera segregación de la perovskita.

7.1.3. Síntesis de la perovskita sobre el soporte YSZ

La segunda propuesta para la mejora de la perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ consistió en sintetizarla mediante el método de Pechini sobre la YSZ ya preparada. Este procedimiento fue similar al que se empleó con los óxidos iniciales sin modificar, excepto que en este caso se utilizó un rotavapor para la disolución de los metales y la formación del poliéster, y se incorporó también en esta etapa el YSZ previamente sintetizado.

La caracterización inicial por DRX se presenta en la Figura 7.12 identificando las distintas fases de la muestra. Mediante el análisis Rietveld se estimó la relación entre las fases de perovskita y YSZ, obteniendo valores similares al sistema preparado por mezcla física de óxidos: 31,6 % y 68,4 %, respectivamente. Se generaron las mismas fases principales de perovskita e YSZ que en el sistema de mezcla física, así como una ligera contribución de ZrO_2 , ya presente en el soporte.

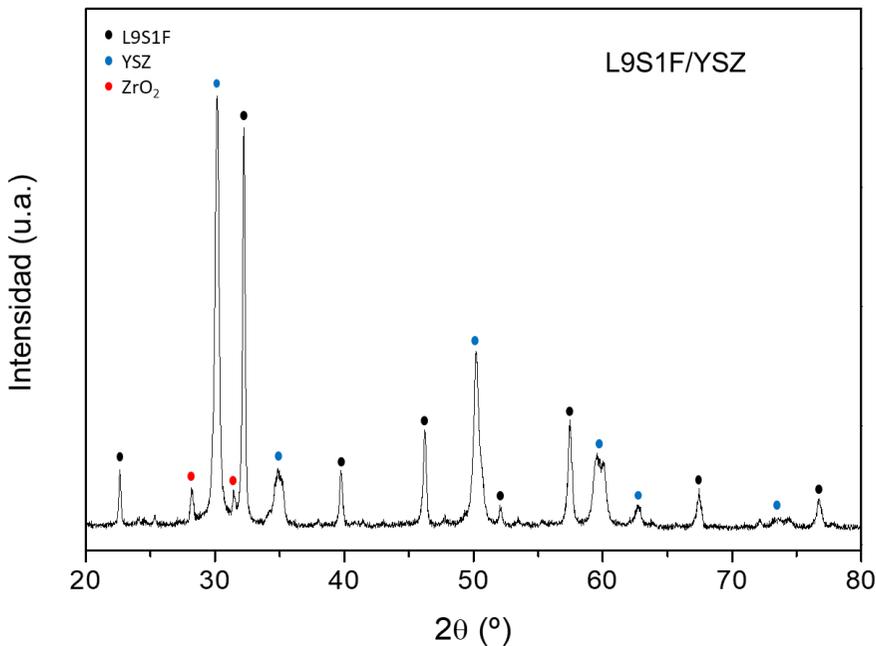


Figura 7.12. Difractograma e identificación de las fases presentes en el sistema L9S1F/YSZ.

A través del análisis SEM se pudo observar una morfología diferente a la muestra sintetizada por mezcla física, tal como se representa en la Figura 7.13. En este caso se puede distinguir que las partículas de perovskita de tamaño 1-10 μm forman un recubrimiento bastante continuo sobre la superficie del soporte, que tiene sentido de acuerdo al método de síntesis empleado. La distribución de los metales también fue muy homogénea, pero se vislumbraron pequeñas zonas donde los cationes de la perovskita mostraron menor presencia que los del soporte, como se destaca en las imágenes de color de la Figura 7.13.

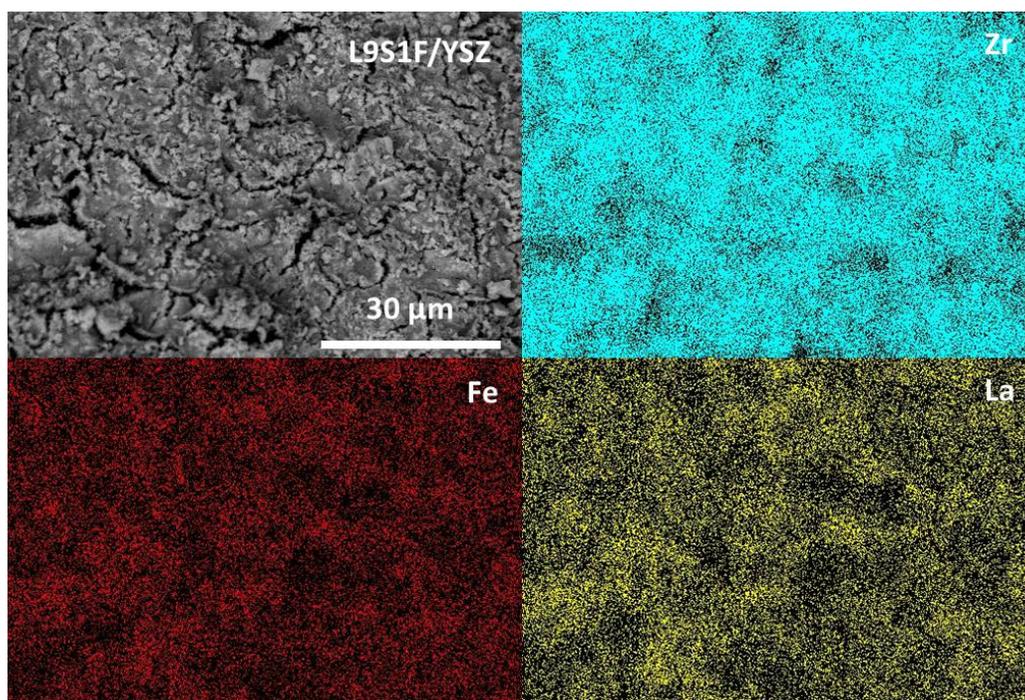


Figura 7.13. Análisis SEM de la muestra L9S1F/YSZ y distribución de los metales Zr (azul claro), Fe (rojo) y La (amarillo).

Posteriormente se evaluó la actividad de esta muestra en los ciclos redox con oxidación de CH_4 y disociación de CO_2 a 850 $^\circ\text{C}$. Siguiendo el mismo comportamiento que la muestra L9S1F/YSZ-MF, la primera reducción sirvió como ensayo TPR en el que se observó la liberación de humedad e impurezas, la primera reducción correspondiente a los oxígenos lábiles y la posterior reducción de la perovskita con los mecanismos de oxidación parcial y descomposición de metano, tal y como se muestra en la Figura 7.14.

En comparación con la muestra sintetizada por mezcla física, el perfil de conversión cambió notablemente. La temperatura de inicio de la reducción de la perovskita comenzó a partir de los 350 °C con las líneas bases de H₂O y CO₂ por encima de lo observado en el capítulo anterior y mostrando pequeños picos de intensidad. Por otra parte, a partir de 650 °C se inició la reducción más intensa de la muestra con producción de gas de síntesis. En este sistema los perfiles de H₂ y CO fueron más pronunciados y estrechos que la otra variante; es decir, tuvieron lugar en un período de tiempo mucho menor. Mientras que L9S1F/YSZ-MF acabó su producción de gas de síntesis en el minuto 103, L9S1F/YSZ lo hizo en el minuto 93. Esta variación pudo deberse a una mayor interacción del soporte con la perovskita al realizarse la síntesis de óxido en torno a la YSZ, lo que al mismo tiempo incrementó aún más la movilidad de los oxígenos.

En un artículo publicado por Shafiefarhood y col. propusieron una estructura particular consistente en el recubrimiento de Fe₂O₃ con la perovskita La_{1-x}Sr_xFeO₃¹⁸⁷. Demostraron que esta configuración aceleraba la conversión de metano gracias al suministro continuado de oxígenos procedentes del óxido de hierro hacia la perovskita, que se reducía mediante la difusión hacia el exterior de los aniones y realizaba el papel de intercambiador. En este sistema, el soporte YSZ pudo ejercer ese rol suministrador de oxígenos al mismo tiempo que la perovskita se reducía y, por ello, la producción de gas de síntesis tuvo la misma extensión pero en menos tiempo.

La producción de H₂ y CO en las etapas de cada ciclo se resumen en la Tabla 7.3. De nuevo, las producciones de la perovskita soportada fueron normalizadas a cantidad de H₂ y CO producido por gramo de perovskita. Mostrando un comportamiento similar al sistema sintetizado por mezcla física, el rendimiento global de este sistema aumentó respecto a la perovskita pura. Mientras que la producción de H₂ fue mayor que en la perovskita sin soportar, la generación de CO disminuyó ligeramente en los sucesivos ciclos y, como consecuencia, la relación H₂/CO creció hasta alcanzar un valor máximo de 6,48 en el quinto ciclo. Esto significa que la descomposición de metano tomó aún mayor relevancia y predominio, siendo catalizada por los metales situados en la superficie del material y por las elevadas cantidades de carbono depositado. A pesar de ello, la producción de H₂ se mantuvo estable en torno a los 28 mmol g⁻¹ a partir de la segunda reducción. Junto con el progresivo aumento del CO producido en las etapas de oxidación, quedó clara la participación creciente de las reacciones de descomposición de CH₄ y de Boudouard, promovidas por la presencia de este soporte.

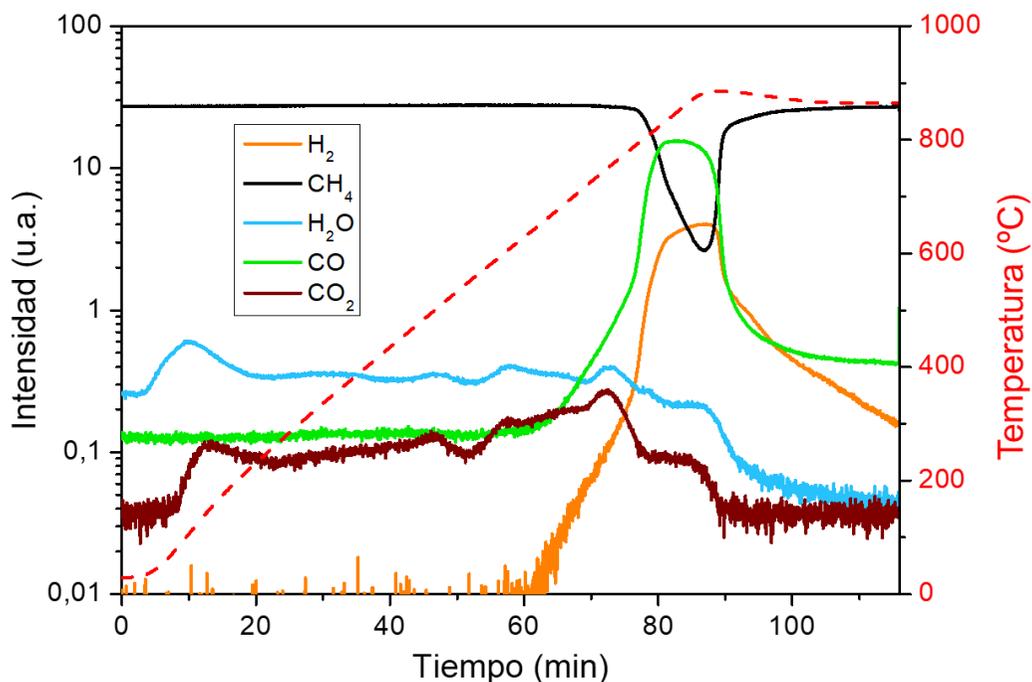


Figura 7.14. Primera etapa de reducción en presencia de metano empleando el sistema L9S1F/YSZ.

Tabla 7.3. Comparativa de producciones de H₂ y CO en los ciclos redox entre el sistema L9S1F/YSZ y la perovskita L9S1F pura.

Ciclo		1	2	3	4	5
H₂ (mmol g _{per} ⁻¹)	L9S1F	12,8	12,3	12,8	13,3	13,7
	L9S1F/YSZ	28,0	27,9	28,1	27,8	27,2
CO_{red} (mmol g _{per} ⁻¹)	L9S1F	5,51	4,88	4,58	4,65	4,83
	L9S1F/YSZ	5,33	4,80	4,53	4,39	4,21
H₂/CO	L9S1F	2,32	2,52	2,80	2,86	2,84
	L9S1F/YSZ	5,26	5,81	6,19	6,32	6,48
CO_{oxd} (mmol g _{per} ⁻¹)	L9S1F	9,52	9,92	10,5	11,2	11,6
	L9S1F/YSZ	16,6	17,5	18,9	20,1	20,5

De acuerdo al perfil observado en el H₂ y el CO, la conversión de metano también se intensificó en un periodo de tiempo más reducido en comparación a la muestra L9S1F/YSZ-MF. Tal y como se muestra en la Figura 7.15, esta muestra alcanzó valores de hasta el 91 % de conversión, que indican una transformación más intensa. Como se ha comentado anteriormente, este hecho sugiere y refuerza la hipótesis de una mejor interacción entre ambas fases del sistema, que favorece la difusión de oxígeno y, por tanto, la extensión de la reacción.

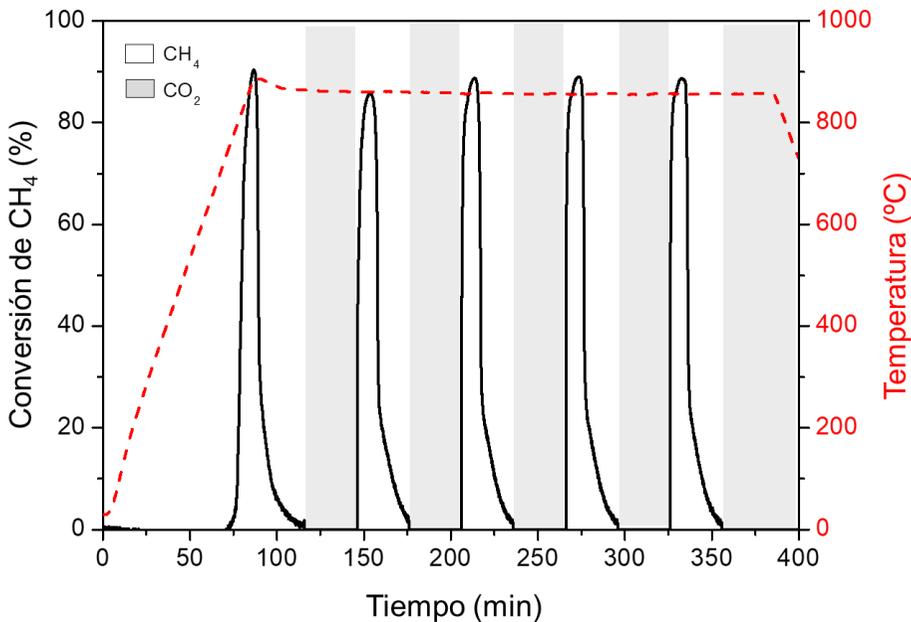


Figura 7.15. Conversión de CH₄ en las etapas de reducción en los ciclos con el sistema L9S1F/YSZ.

Por último, se realizó un análisis DRX a la muestra recuperada tras reacción con el fin de comprobar posibles variaciones estructurales. En la Figura 7.16 se muestra la comparativa de difractogramas de la muestra sintetizada y después de ser sometida a cinco ciclos redox. Las reflexiones aparecen en las mismas posiciones, detectando una ligera contribución de La₂O₃ (<1 %), corroborando la ausencia de cambios estructurales importantes, pero las intensidades relativas variaron de la misma manera que en el caso de la muestra preparada en el molino de bolas. Tras el refinamiento Rietveld, los tamaños de cristal se calcularon para las dos fases: en el caso de YSZ aumentó desde 18 nm hasta 31 nm, mientras que la de perovskita disminuyó desde 50 nm hasta 44 nm, de ahí que su pico mostrara una menor

intensidad tras el tratamiento a altas temperaturas. Este resultado indica que la sucesión de varios ciclos redox facilitó una redistribución de la perovskita sobre el soporte. De esta manera, se limitó la sinterización de la perovskita y se mejoró la reactividad en la conversión de metano, tras alcanzar elevadas producciones de gas de síntesis en un corto periodo de tiempo.

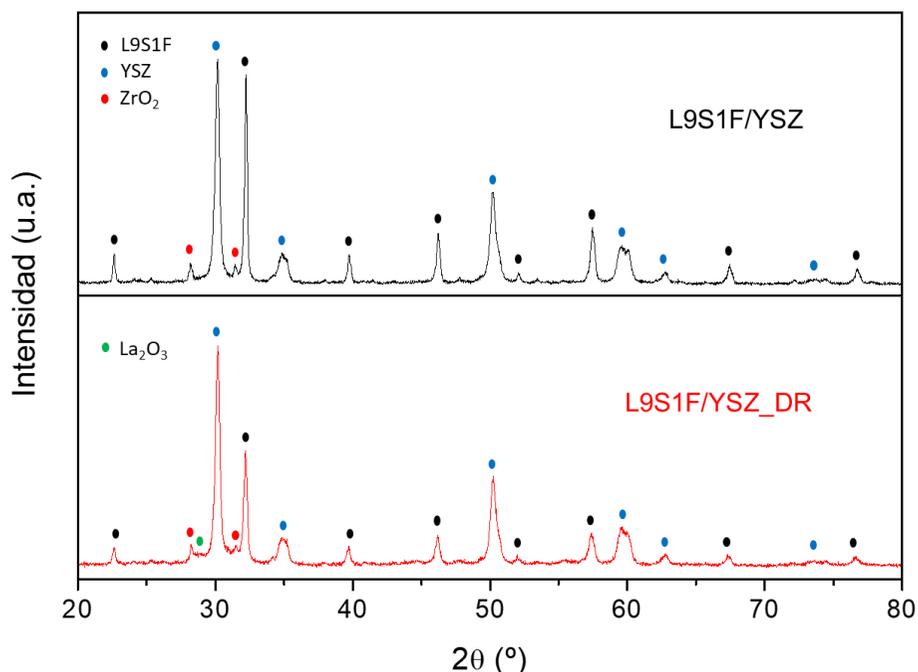


Figura 7.16. *Difractogramas e identificación de fases del sistema L9S1F/YSZ fresco y tras reacción.*

7.1.4. Comparación entre los sistemas con YSZ

La utilización de la estructura YSZ para soportar a la perovskita L9S1F en los ciclos termoquímicos redox con CH₄ y CO₂ ofreció una considerable mejora en la producción de gas de síntesis gracias a la presencia de zirconia en el sistema, que favoreció la movilidad de los oxígenos, y la actividad catalítica del soporte. A pesar de ello, la mayoría de la actividad procedió de reacciones de descomposición de metano y reacción de Boudouard. Para ambos casos, en las etapas de reducción se generó una gran cantidad de H₂ (más del 100 % del producido con la perovskita pura) y carbono depositado en la superficie de la muestra. Mientras que el sistema L9S1F/YSZ-MF fue el que mayor gas de síntesis obtuvo, L9S1F/YSZ exhibió una extensión de reacción elevada en menos tiempo. Los picos de producción de H₂ y

CO fueron más estrechos y de mayor intensidad y mostraron una mayor estabilidad en la producción en los sucesivos ciclos. Esto se pudo comparar prestando atención a los perfiles de la relación H_2/CO de los sistemas con YSZ frente a la perovskita pura, mostrados en la Figura 7.17.

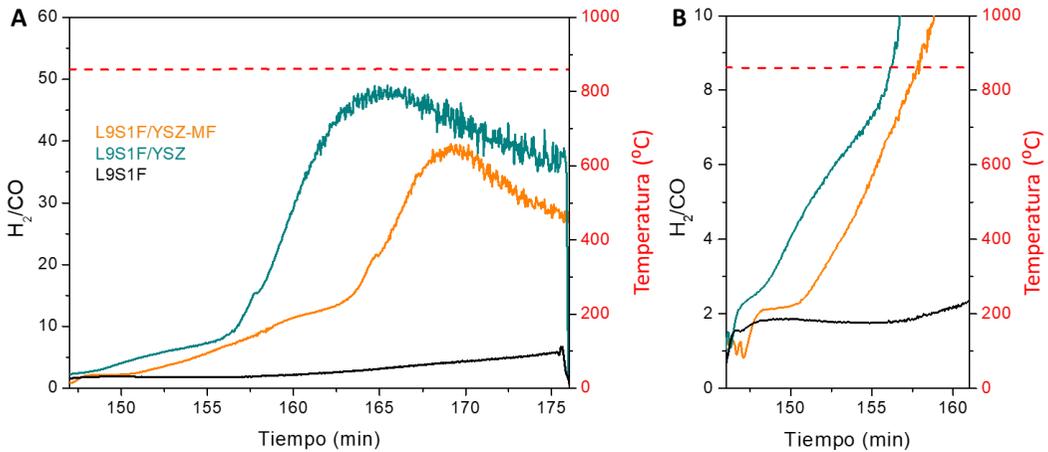


Figura 7.17. Comparativa de la relación H_2/CO en función del tiempo entre los sistemas L9S1F/YSZ-MF, L9S1F/YSZ y L9S1F durante A) toda la segunda etapa de reducción y B) intervalo ampliado en los minutos 146-161.

La perovskita pura mostró un perfil de H_2/CO mucho más plano y de menor valor que los de la perovskita soportada, de acuerdo a los valores presentados en las Tablas 7.2 y 7.3. En los inicios de la reducción se obtuvieron los valores más bajos y cercanos a 2, correspondiente a la estequiometría de la reacción de oxidación parcial de metano. Ambos sistemas con el soporte YSZ exhibieron una relación ligeramente superior desde ese inicio y de mucha menor duración, lo que sugiere que la zirconia favoreció desde el principio la descomposición de metano. Mientras que el sistema L9S1F/YSZ-MF mantuvo esta relación durante 4 minutos, el sistema L9S1F/YSZ solo duró 1 minuto. A continuación esta relación se disparó hasta alcanzar valores de 40 y 50, respectivamente. La conversión de metano fue más intensa y rápida en la muestra L9S1F/YSZ, alcanzando valores de hasta 91 %, mientras que L9S1F/YSZ-MF consiguió un 75 % en el primer ciclo.

Por otra parte, en las etapas de oxidación, excepto en el primer ciclo, de nuevo en ambos sistemas se produjo aproximadamente 2 veces más de CO que la perovskita pura, tal y como se muestra en la Figura 7.18. En esta etapa fue la reacción de Boudouard la que mayor predominio tuvo, debido a esa elevada cantidad de carbono

depositado procedente de las etapas anteriores y que favoreció el desarrollo de esta reacción.

Por último, la distribución relativa de las fases en las muestras se vio ligeramente modificada durante los ciclos como se ha podido apreciar en los patrones DRX representados, lo que se atribuyó a un cambio en el tamaño de cristal de la perovskita y del soporte. Además, en ambas perovskitas soportadas se detectó una ligera segregación de la perovskita a la fase La_2O_3 , que podría afectar a la estabilidad a largo plazo. Esta fase sugiere la posibilidad de que parte de los átomos de Sr y Fe también hayan quedado fuera de la estructura y mostraran cierta actividad catalítica en la descomposición de CH_4 . No obstante, las cantidades segregadas, habrían sido lo suficientemente bajas para no poder detectarlas mediante este análisis,

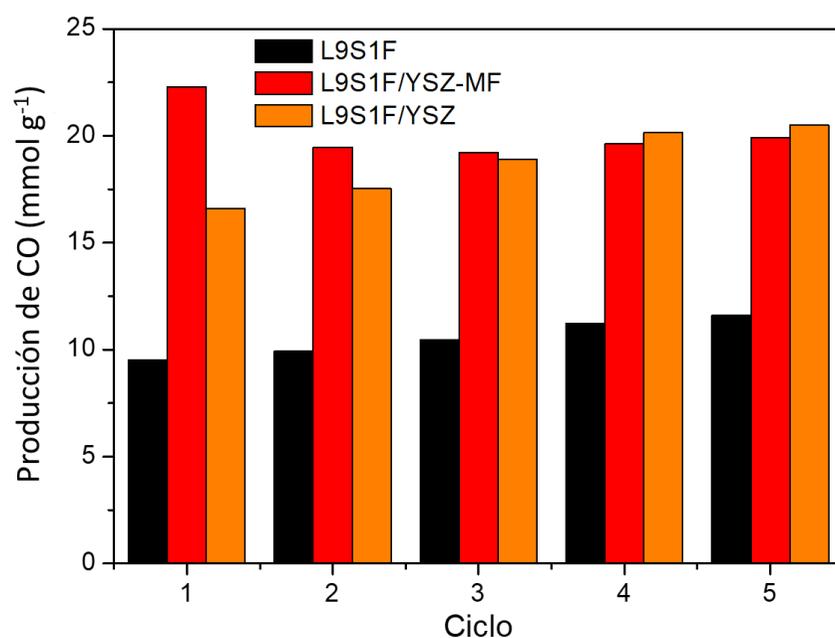


Figura 7.18. Producción de CO en las etapas de oxidación en los ciclos redox empleando los sistemas L9S1F, L9S1F/YSZ-MF y L9S1F/YSZ.

7.2. Ni impregnado sobre L9S1F

La última propuesta para mejorar la actividad de la perovskita L9S1F en la producción de gas de síntesis, consistió en la dispersión de Ni metálico en la superficie del óxido. Su contribución habitual como fase activa en la reacción de reformado de metano²⁵⁷ y el rol catalizador que desempeña en la conversión de metano²⁸³⁻²⁸⁶ fueron las razones de su elección. Sin embargo, el sistema NiO/Ni sin

soportar tiende fácilmente a desactivarse debido a problemas de sinterización y a la deposición de carbono y su recuperación resulta económicamente inviable²⁸⁷. Existen diversos estudios en la conversión de metano empleando soportes para este metal²⁸⁷⁻²⁸⁹, en los que se consiguen elevadas productividades limitando los efectos de sinterización en varios ciclos redox. No obstante, Bhavsar y col.²⁹⁰ determinaron que porcentajes de Ni superiores al 12 %, la selectividad hacia gas de síntesis en la conversión de CH₄ disminuye considerablemente por la formación de *clusters* que favorecen de manera importante la rotura de los enlaces C-H.

Por estas razones, en esta tesis se ha estudiado el efecto de la impregnación discreta de Ni con 0,2, 0,4 y 0,8 % en mol sobre la perovskita L9S1F, previamente sintetizada por el método de impregnación húmeda descrito en el Capítulo 3. Se seleccionaron dichas cantidades de metal (en estado reducido) para facilitar su dispersión en las perovskitas que, como se ha comentado anteriormente, presenta una superficie específica muy reducida. Las muestras se denominarán como *Ni/L9S1F-0,2*, *Ni/L9S1F-0,4* y *Ni/L9S1F-0,8*, respectivamente. Si bien el objetivo es conseguir Ni metálico impregnado en la superficie de la perovskita, el procedimiento de síntesis de estas muestras genera la especie óxido de níquel (NiO), debido a que la etapa de calcinación se realiza en aire estático y cuya reducción se comentará más adelante.

7.2.1. Caracterización

La caracterización de los óxidos impregnados comenzó con la difracción de rayos X. En la Figura 7.19 se muestran los difractogramas de cada una de las muestras comparadas con la perovskita sin impregnar. De acuerdo a lo esperado, se observaron patrones idénticos en los tres casos: estructura ortorrómbica La_{0,9}Sr_{0,1}FeO₃ y grupo espacial *Pnma* (ICDD: 01-088-0641) sin ninguna contribución adicional de fases de Ni. Esto es debido a que las proporciones de níquel impregnadas fueron suficientemente pequeñas como para no poder observarlas a través de esta técnica.

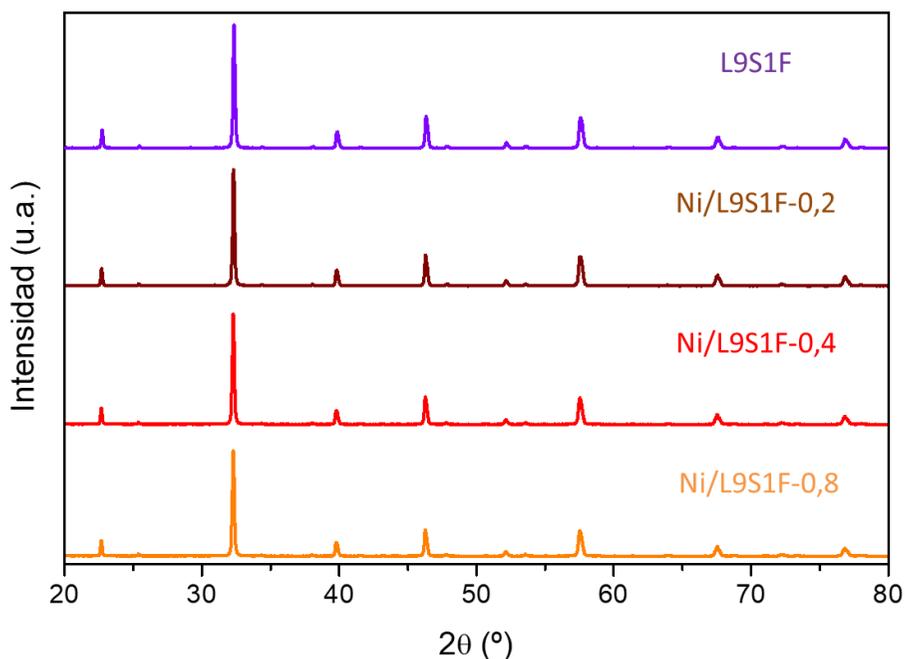


Figura 7.19. Difractogramas de las perovskitas L9S1F impregnadas con Ni.

El análisis por ICP permitió cuantificar la cantidad de Ni en cada muestra, consiguiendo las relaciones molares establecidas. Por otra parte, las imágenes SEM realizadas no mostraron variaciones destacables respecto a la perovskita sin impregnar para ninguna de las muestras. No obstante, se realizó un análisis de mapeo para comprobar la homogeneidad en la distribución de los metales. Gracias a esta técnica, aunque la cantidad de níquel fue relativamente pequeña, este metal pudo ser detectado y, como se puede observar en la muestra Ni/L9S1F-0,8 representada en la Figura 7.20, su dispersión por la superficie de la muestra fue homogénea.

Adicionalmente, esta muestra se pudo analizar mediante TEM, con una mayor resolución, con el fin de poder observar con mayor claridad la dispersión del níquel sobre la perovskita. En la Figura 7.21 se muestra una imagen de alta resolución representativa de este material. A pesar de no poder detectar de forma clara partículas de Ni, en la imagen se puede apreciar con claridad el ordenamiento atómico de la red cristalina de la perovskita, observando líneas paralelas correspondientes a los diferentes planos de la perovskita.

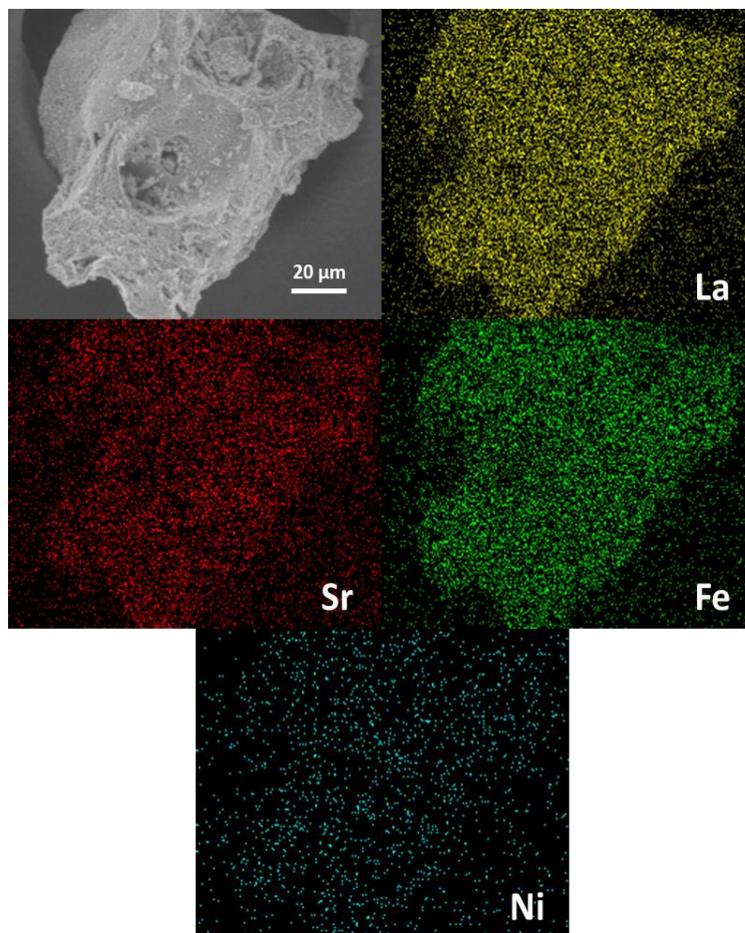


Figura 7.20. Imagen SEM y distribución de los metales La (amarillo), Sr (rojo), Fe (verde) y Ni (azul) de la muestra Ni/L9S1F-0,8.

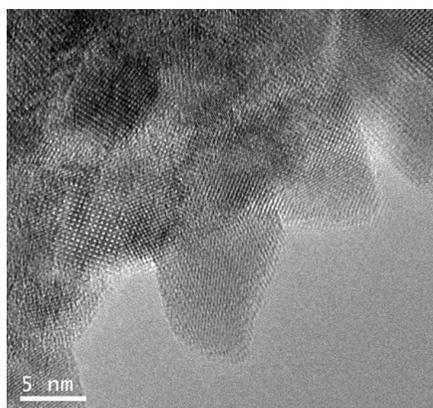


Figura 7.21. Imagen TEM de la perovskita L9S1F impregnada con 0,8 % de Ni.

Para evaluar la actividad de las muestras con níquel el primer paso consistió en realizar ensayos termogravimétricos aplicando el mismo programa de temperaturas que el empleado con la perovskita sin impregnar (Figura 5.32, del Capítulo 5). Los resultados de liberación y recuperación de oxígeno calculados a partir de la variación de masa durante el ciclo redox se muestran en la Figura 7.22. De acuerdo a estos valores, no se puede deducir ninguna tendencia clara respecto al efecto del Ni, excepto una ligera pérdida de capacidad de reoxidación, indicando una posible variación estructural o un pequeño incremento de la sinterización.

Para corroborar el comportamiento estable de la perovskita pura que se observó en el capítulo 5, se realizó un análisis DRX de las muestras impregnadas tras los ensayos termogravimétricos. Los difractogramas mostrados en la Figura 7.23 indicaron que no tuvo lugar ninguna segregación de fases, como se esperaba considerando el limitado efecto del Ni en estos ensayos.

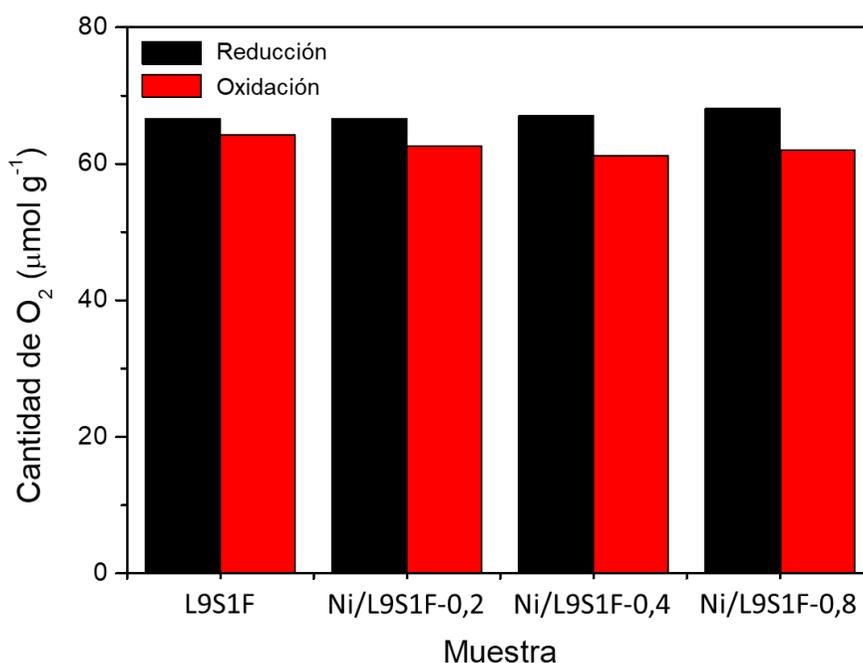


Figura 7.22. Capacidad redox de las perovskitas L9S1F con impregnación de Ni en los ensayos termogravimétricos.

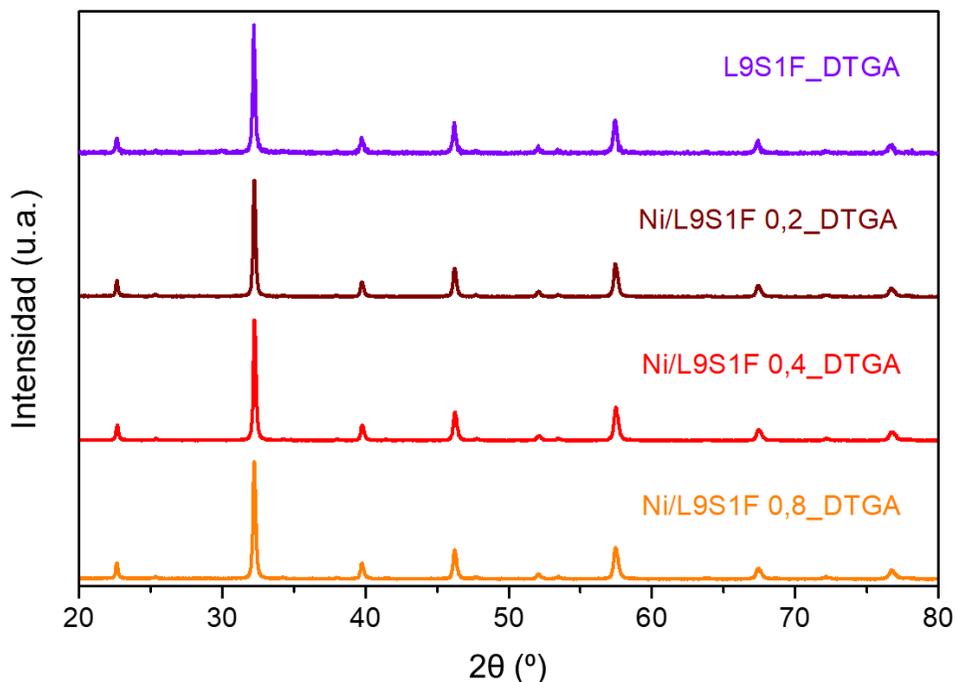


Figura 7.23. Diffractogramas de la perovskita L9S1F impregnada con Ni tras los ensayos termogravimétricos.

7.2.2. Actividad en ciclos termoquímicos redox

Tras la comprobación de la actividad y estabilidad del sistema en un ciclo redox Ar-aire, se evaluó la actividad de las perovskitas impregnadas en los ciclos termoquímicos con oxidación parcial de metano y disociación de CO₂ en el reactor de lecho fijo. El programa empleado fue el mismo que con la perovskitas soportadas: 5 ciclos en condiciones isotermas a 850 °C, alternando tratamientos de 30 min con una alimentación de 5 % CH₄ en Ar y 5 % CO₂ en He, excepto la primera etapa que consistió en una reducción a temperatura programada (TPR).

En términos cualitativos, todos los sistemas con Ni exhibieron mecanismos de reducción similares a las perovskitas LSF durante esta primera etapa de calentamiento. A modo de ejemplo, la Figura 7.24 muestra la evolución en el tiempo de las señales de CH₄ y los productos de su conversión durante este tratamiento para el material Ni/L9S1F-0,8. Inicialmente se liberaron la humedad y CO₂ adsorbidos superficialmente, mientras que a partir de 400 °C comenzó la reducción propia de las perovskitas. En el rango 400-600 °C se observó un aumento de las señales de H₂O y

CO₂ correspondientes a la oxidación total de metano producida promovida por los oxígenos lábiles procedentes de la capa más externa de la perovskita.

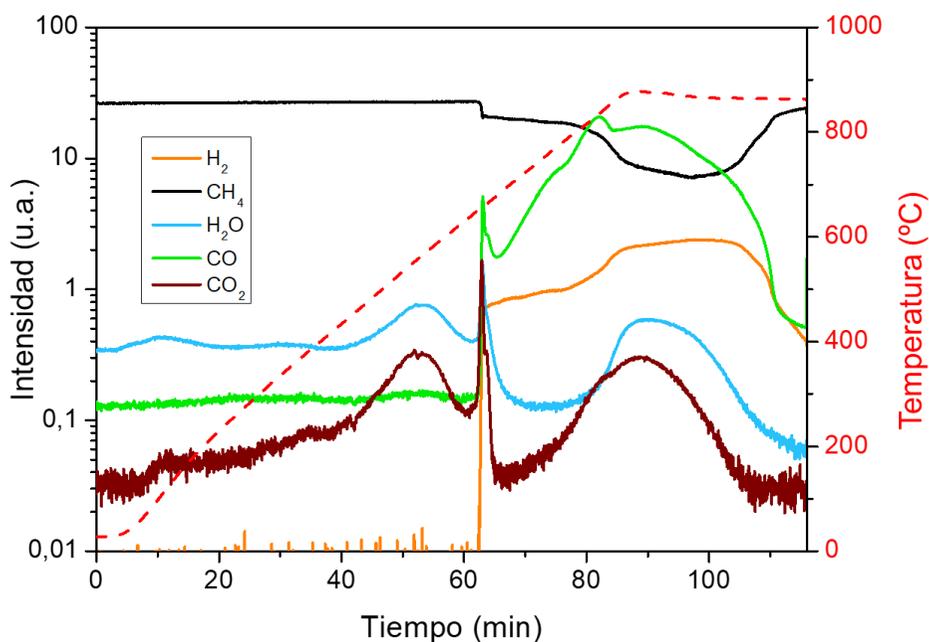


Figura 7.24. Primera etapa de reducción en presencia de CH₄ en los ciclos redox empleando la muestra Ni/L9S1F-0,8.

A diferencia de los ciclos ya vistos con reducción de CH₄, en estos sistemas con Ni apareció un pico adicional de producción a 650 °C, con una duración inferior a 4 minutos. Este evento correspondió a la reducción de las partículas de NiO formadas durante la síntesis a Ni metálico, cuyo oxígeno reaccionó con el metano produciendo tanto H₂O y CO₂ como H₂ y CO, como se observa en la imagen. Además, este primer pico de producción de CO₂ y H₂O que de CO y H₂ fue ganando intensidad a medida que se aumentó el contenido de Ni, tal y como se representa en la Figura 7.25. Mientras que Ni/L9S1F-0,2 mostró un pico de H₂O y CO₂ de baja intensidad, para formar directamente gas de síntesis, con 0,4 % de Ni los picos fueron definidos en un intervalo de tiempo mucho más estrecho y de mayor intensidad. Por último el sistema con 0,8 % fue el que exhibió el mayor grado de oxidación de metano, de acuerdo a la mayor cantidad de níquel introducido.

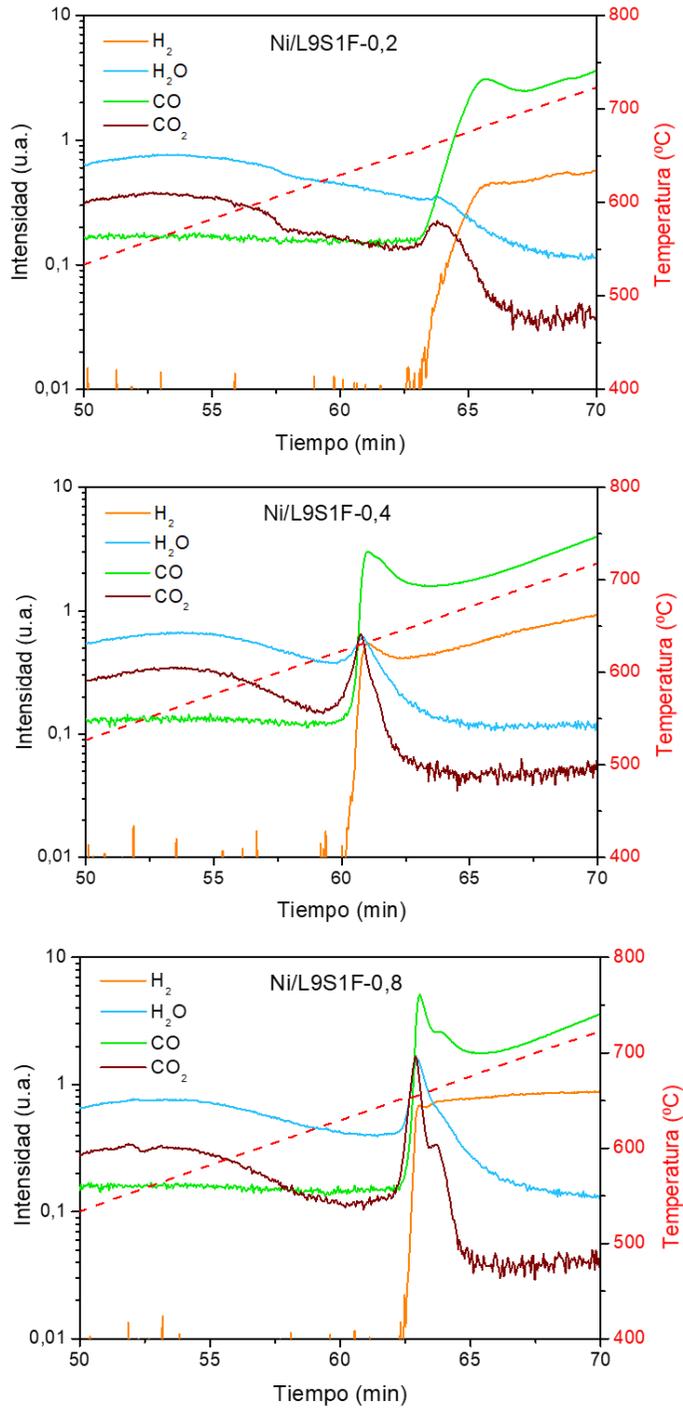


Figura 7.25. Reducción de las partículas de NiO durante la primera etapa de reducción de los ciclos redox empleando los sistemas de perovskita L9S1F impregnada.

Una vez estos oxígenos se agotaron y comenzaron a difundirse los del interior del óxido, la oxidación parcial de metano predominó y se produjeron altas cantidades de H_2 y CO. No obstante, también se observó contribución de oxidación total de CH_4 al alcanzar la temperatura de isoterma. Esto puede indicar que la presencia del níquel metálico, pudo interactuar con los elementos de la perovskita, promoviendo una mejora en la difusión de los oxígenos del interior de la estructura.

Los resultados de los ciclos redox fueron comparados analizando por separado las cantidades de H_2 y CO producidos en cada etapa y la relación H_2/CO , así como sus perfiles de evolución con el tiempo. En la Figura 7.26 se representa la producción total de H_2 y CO en las etapas de reducción para cada muestra en comparación la perovskita sin impregnar, mientras que en la Tabla 7.4 se resumen los valores calculados. Como se puede observar, en el caso de las tres muestras que contienen Ni se consiguió un aumento de más del 40 % en la capacidad de generación de gas de síntesis respecto de la perovskita sin impregnar, acorde al efecto catalizador que proporciona el Ni. Fue especialmente relevante el incremento en la producción de H_2 , cuyo máximo se obtuvo con la muestra Ni/L9S1F 0,4.

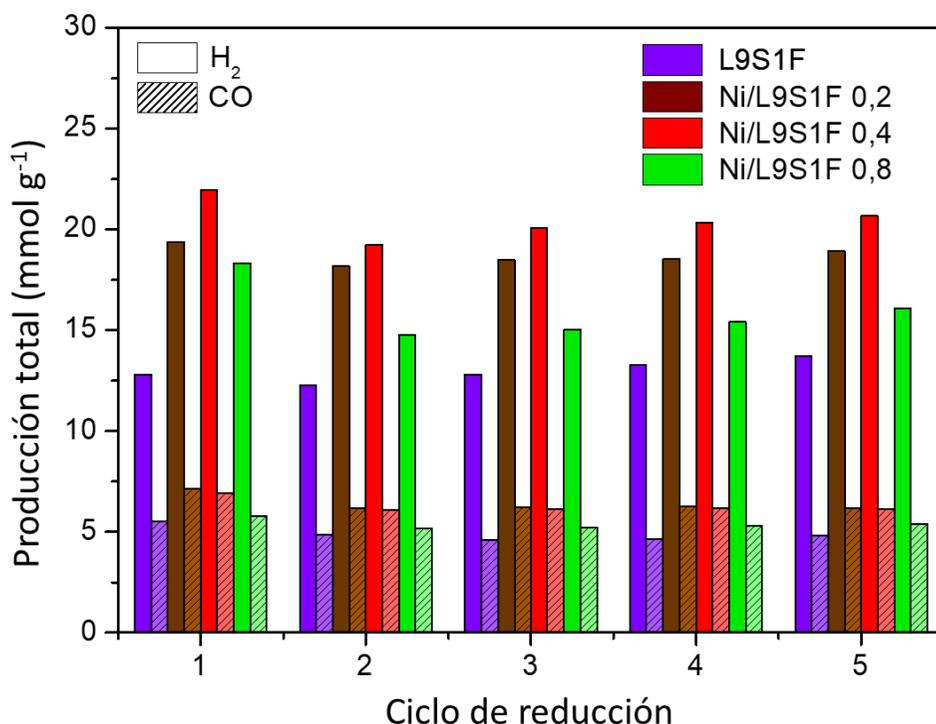


Figura 7.26. Producción total de H_2 y CO en las etapas de reducción de los ciclos redox empleando las perovskitas impregnadas con Ni.

Tras la primera reducción, la productividad disminuyó para las tres composiciones, aunque esta pérdida de actividad fue más acusada en la muestra Ni/L9S1F-0,8, que después del segundo ciclo alcanzó valores más próximos a los de la perovskita pura. Esta disminución de la actividad puede deberse a la aglomeración o encapsulamiento de algunos centros del Ni. Después del descenso inicial de la producción, la actividad se mantuvo estable en los sucesivos ciclos, confirmando la estabilidad y reversibilidad del proceso redox. Bhavsar y col.²⁹¹ ya trabajaron con partículas de níquel soportadas en CeO₂ (40 %) y comprobaron que la interacción entre el metal y el soporte mejoraba y aceleraba la difusión de los oxígenos del soporte y aumentando la extensión de la reducción. No obstante, ese sistema también sufrió una importante pérdida de actividad en los sucesivos ciclos problemas de sinterización e inestabilidad.

Tabla 7.4. Producciones de H₂ y CO en las etapas de reducción de los ciclos redox a 850 °C con 5% CH₄ en Ar.

Ciclo		1	2	3	4	5
H₂ (mmol g ⁻¹)	L9S1F	12,8	12,3	12,8	13,3	13,7
	Ni/L9S1F-0,2	19,4	18,2	18,5	18,5	18,9
	Ni/L9S1F-0,4	22,0	19,2	20,1	20,4	20,7
	Ni/L9S1F-0,8	18,3	14,8	15,0	15,4	16,1
CO (mmol g ⁻¹)	L9S1F	5,51	4,88	4,58	4,65	4,83
	Ni/L9S1F-0,2	7,12	6,16	6,21	6,28	6,18
	Ni/L9S1F-0,4	6,93	6,11	6,14	6,18	6,12
	Ni/L9S1F-0,8	5,79	5,16	5,23	5,27	5,38
H₂/CO	L9S1F	2,32	2,52	2,80	2,86	2,84
	Ni/L9S1F-0,2	2,81	3,02	3,05	3,02	3,13
	Ni/L9S1F-0,4	3,17	3,15	3,27	3,30	3,38
	Ni/L9S1F-0,8	3,16	2,86	2,87	2,92	2,99

Por otra parte, la relación H₂/CO también aumentó ligeramente, tal y como se muestra en la Figura 7.27, siendo de nuevo la muestra con 0,4 % de Ni la que mayores valores mostró. Este hecho se atribuye a que la reacción de descomposición de

metano, en la que se generan carbono y altas cantidades de H_2 se ve favorecida en presencia del Ni metálico, que actúa como catalizador^{292,293}. En el caso de Ni/L9S1F 0,8 esta relación fue muy similar a la de la perovskita pura a partir del tercer ciclo, debido posiblemente a su rápida desactivación por los depósitos de carbono o a la sinterización de las partículas.

Con más detalle, en los perfiles de H_2/CO frente al tiempo, se puede observar el rango en que la reacción de oxidación parcial de metano es predominante, y a partir de qué minuto la reacción de descomposición de metano comienza a ser principal.

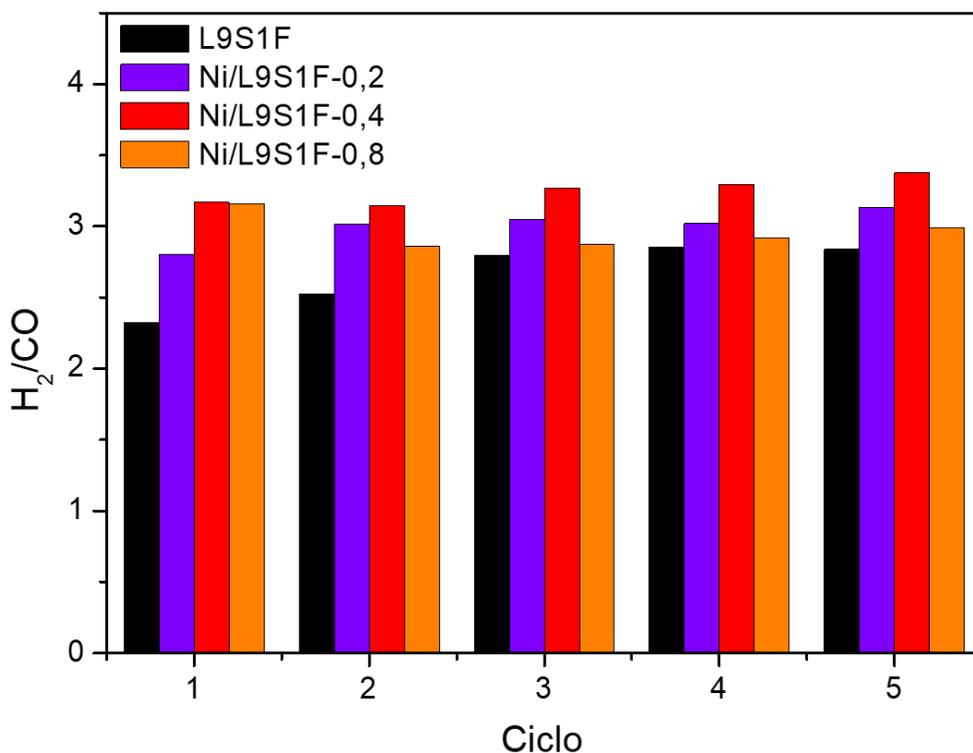


Figura 7.27. Relación H_2/CO en las etapas de reducción de reformado de metano.

En la Figura 7.28 se ha representado este perfil durante la segunda etapa de reducción para las tres muestras con Ni y la perovskita sin impregnar. Como se puede observar, dos tendencias fueron claras en función del tiempo de reducción.

Durante los 10-13 primeros minutos la relación H_2/CO fue aproximadamente 2 para todas las muestras con Ni, pero ligeramente superior que en la perovskita sin

impregnar. Es decir, en estos primeros minutos predominó la oxidación parcial de metano con el oxígeno procedente de la muestra, aunque también hay una pequeña participación de la reacción de descomposición catalítica. Cuando el oxígeno de las muestras disminuyó, esta última reacción fue favorecida y, como consecuencia, la relación H_2/CO aumentó. En este segundo mecanismo, la muestra Ni/L9S1F-0,2 presentó un pico máximo antes de acabar la etapa de reducción, mientras que Ni/L9S1F-0,4 mantuvo esta relación en 5,6 hasta el final. Tanto la perovskita sin impregnar como Ni/L9S1F-0,8 mostraron un crecimiento continuo la relación H_2/CO durante todo el período exhibiendo un comportamiento similar, lo que denota que las partículas de Ni en la muestra impregnada se han desactivado.

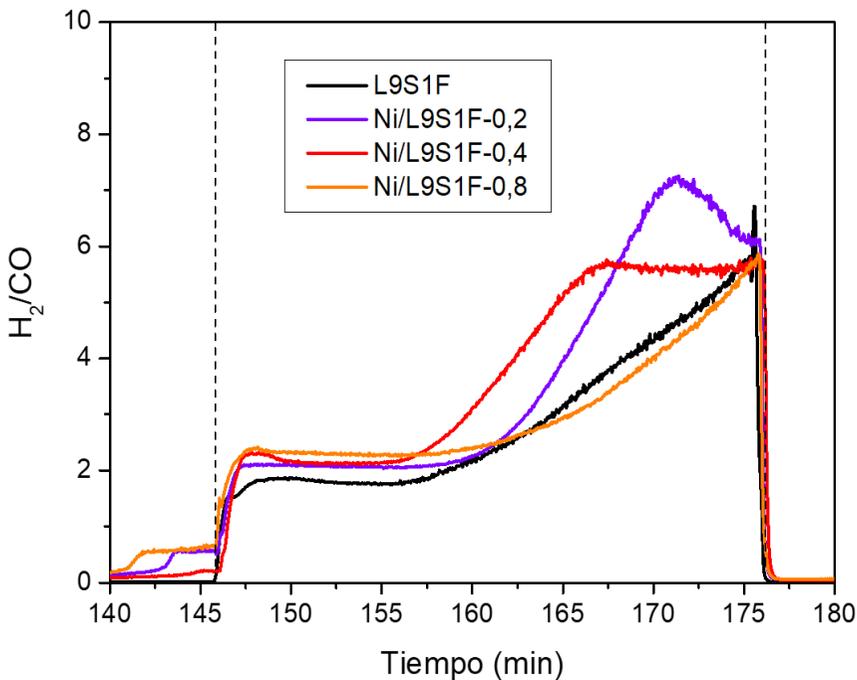


Figura 7.28. Perfiles de relación H_2/CO durante la segunda etapa de reducción de la perovskita L9S1F impregnada con distintas cantidades de Ni.

Por otra parte, también se prestó atención a las conversiones de CH_4 a lo largo de las etapas de reducción para cada perovskita y se observó un comportamiento similar en todos los casos. Las tres composiciones alcanzaron conversiones de un 85 %, un 5 % superior al valor correspondiente para la perovskita pura, siendo la muestra Ni/L9S1F-0,4 la que mostró el óptimo de conversión.

En las etapas de oxidación también mejoró la producción de CO para las tres muestras, como se observa en la Tabla 7.5 y la Figura 7.29.

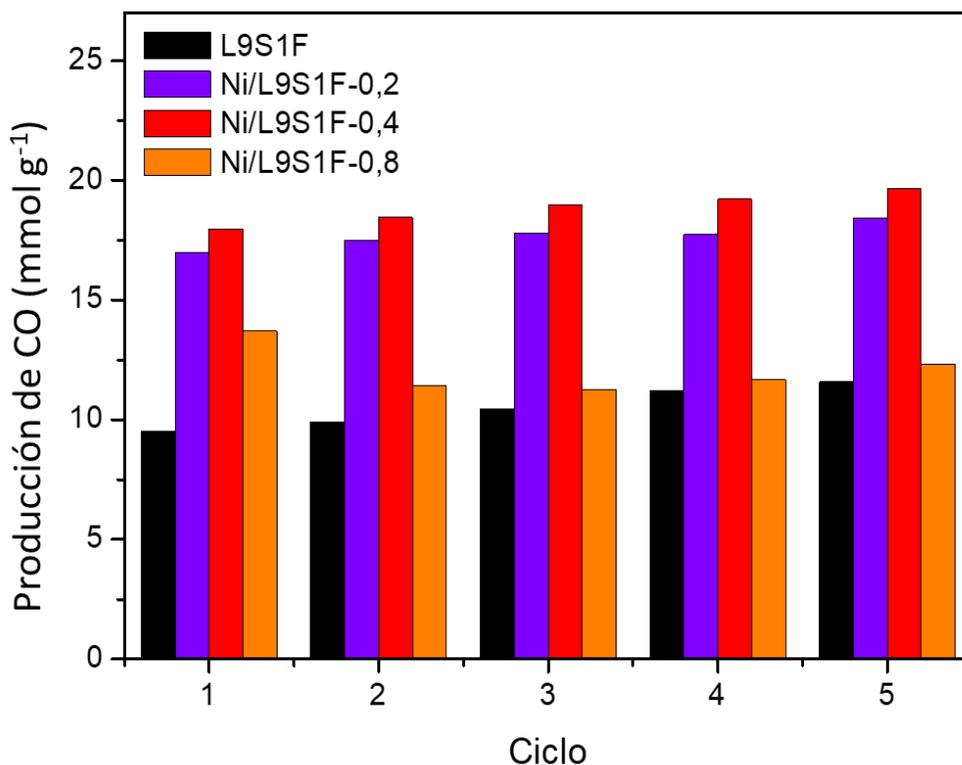


Figura 7.29. Producción de CO en las etapas de oxidación de la perovskita L9S1F impregnadas con Ni.

El mejor resultado lo mostró Ni/L9S1F-0,4, acorde a grado de reducción mostrado en las etapas de reducción. Además, la actividad también se mantuvo constante a partir del ciclo 2 mientras que en la perovskita con 0,8 % de Ni fue muy similar a la de la perovskita sin impregnar, en concordancia con los resultados obtenidos en las etapas de reducción. El comportamiento de esta última muestra sugiere una reoxidación incompleta, lo que explica la disminución de actividad a partir del segundo ciclo. Es decir, durante el primer ciclo, Ni/L9S1F-0,8 mostró una buena capacidad de producción y conversión de metano. Sin embargo, la presencia de tal cantidad de metal provocó una sinterización de la muestra y una desactivación de las partículas de Ni.

Tabla 7.5. Producciones de CO en las etapas de oxidación de los ciclos redox a 850 °C con 5% CO₂ en He.

Ciclo		1	2	3	4	5
	L9S1F	9,53	9,92	10,47	11,23	11,59
CO (mmol g ⁻¹)	Ni/L9S1F-0,2	16,99	17,50	17,80	17,74	18,44
	Ni/L9S1F-0,4	17,98	18,45	18,97	19,22	19,66
	Ni/L9S1F-0,8	13,71	11,43	11,26	11,66	12,33

Posterior a este tratamiento cíclico, las muestras recuperadas se caracterizaron mediante DRX, y los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 7.30. Al igual que en las muestras iniciales, no se observó otra fase aparte de la perovskita debido a la pequeña cantidad de Ni introducido. Además, los resultados tras reacción tampoco mostraron segregación de fases o variación en la estructura del óxido, demostrando la estabilidad y ciclabilidad de estos sistemas.

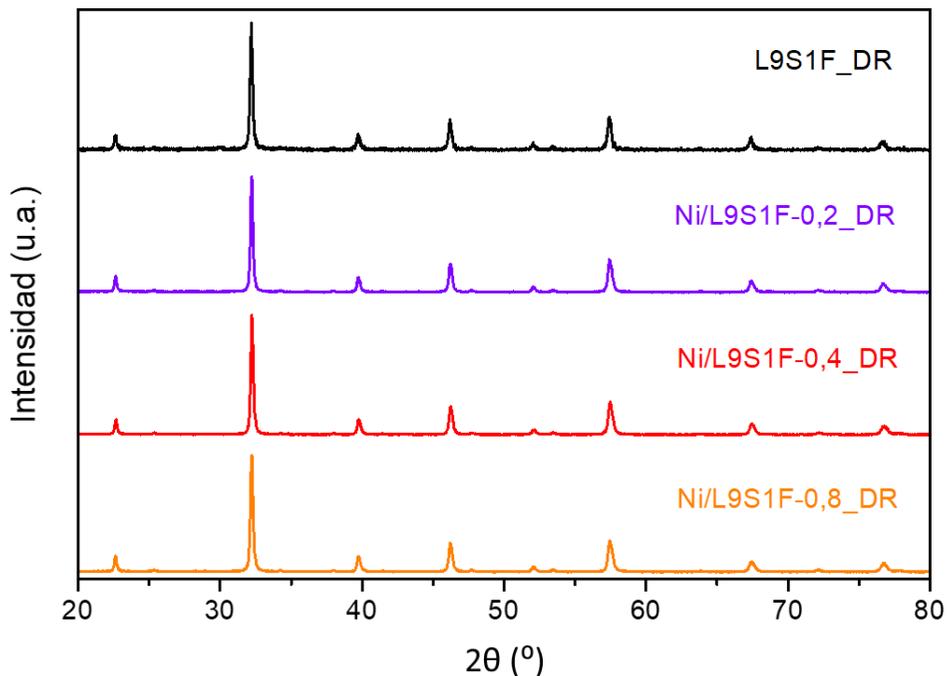


Figura 7.30. Difractogramas de las perovskitas impregnadas con Ni tras los ciclos redox.

7.3. Conclusiones

En este capítulo se propusieron diferentes modificaciones de la perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ con el objetivo de aumentar la productividad a gas de síntesis manteniendo su estabilidad termocíclica en los ciclos redox con oxidación de CH_4 y disociación de CO_2 .

La primera vía de modificación consistió en soportar la perovskita sobre zirconia estabilizada con itria (YSZ), para aprovechar la elevada estabilidad y conductividad iónica de dicho soporte. El material YSZ se sintetizó mediante el mismo método de preparación que las perovskitas de esta tesis y mostró cierta actividad intrínseca cuando fue evaluado en ciclos redox, aunque muy inferior a la de las perovskitas. En cuanto al sistema L9S1F/YSZ, se aplicaron dos métodos de síntesis y la caracterización inicial de las muestras confirmó las características esperadas. La producción de gas de síntesis fue mejorada en ambos sistemas, incrementándose hasta dos veces respecto a la perovskita sin soportar. En ambos casos se favorecieron las reacciones de descomposición de metano y de Boudouard durante las etapas de reducción y oxidación, respectivamente. Por otro lado, la estabilidad de estas muestras quedó verificada en la caracterización tras reacción, aunque se detectó una ligera segregación del óxido La_2O_3 .

La segunda ruta de modificación de la perovskita consistió en la impregnación de Ni con concentraciones en el rango 0,2-0,8%. Durante el desarrollo de los ciclos redox, se mejoró la productividad a gas de síntesis gracias a la participación del Ni como catalizador en la conversión de metano. Una vez reducida la partícula de NiO a Ni durante la primera etapa de reducción con CH_4 , se corroboró el rol catalizador de este metal en la reacción de descomposición de metano, al apreciarse un aumento en la relación H_2/CO en las etapas de reducción. No obstante, se comprobó que aumentar la cantidad de níquel por encima del 0,4 % no mejoró el rendimiento en los ciclos y se atribuyó a una posible sinterización y desactivación de las partículas de la muestra. Por otra parte, la producción de CO e H_2 se mantuvo estable a partir del segundo ciclo y se confirmó la estabilidad de las muestras al no apreciarse segregación de fases o cambios en la estructura de perovskita.

Estos resultados son realmente prometedores y requieren más estudio en la optimización de las condiciones de operación y el desarrollo de reacciones con un mayor número de ciclos. Mientras que la muestra Ni/L9S1F-0,4 fue la más eficiente entre las variantes con níquel, el sistema L9S1F/YSZ mostró elevadas producciones de gas de síntesis y con un grado de estabilidad mayor que L9S1F/YSZ-MF.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

8.1. CONCLUSIONES

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral consistió en el desarrollo de ciclos redox eficientes empleando perovskitas capaces de alcanzar elevadas productividades de gas de síntesis y mostrar estabilidad termocíclica. Las principales conclusiones extraídas fueron las siguientes:

Síntesis y caracterización inicial de perovskitas

- El método de Pechini modificado empleado para la síntesis de las familias de perovskitas ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$) resultó adecuado para la obtención de estructuras cristalinas y de alta pureza. Únicamente, la composición $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{AlO}_3$ no pudo sintetizarse correctamente. Estos óxidos no porosos exhibieron partículas de tamaño entre 10 y 100 μm , con distribución homogénea de los diferentes metales.
- Con las perovskitas seleccionadas, se estudió el efecto de la sustitución parcial de La^{3+} por Sr^{2+} . Dicha sustitución provocó la generación de vacantes de oxígeno y la transición de estados de oxidación de los metales en la posición B de la perovskita generando pares $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ para compensar el desequilibrio de cargas producido. De forma análoga, la sustitución de los cationes Mn^{3+} por Al^{3+} en el catión B de la familia de perovskitas LSMA también derivó en la formación de Mn^{4+} .

Capacidad redox de las perovskitas

- La evaluación de la capacidad redox de las perovskitas fue realizada mediante análisis termogravimétrico en los que se emplearon temperaturas de reducción de 1.300 °C y oxidación a 1.000 °C. Las perovskitas LSM aumentaron su capacidad de reducción al incrementar el contenido en Sr^{2+} , siendo SrMnO_3 la que mostró la máxima liberación de oxígeno dentro de esta serie, con 1.057 $\mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$ mientras que las composiciones con $x < 0,8$ no superaron los 350 $\mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$. La oxidación fue completa para todas las muestras, aunque se observó segregación de fases en aquellas con mayor dopaje.
- Las perovskitas LSMA liberaron hasta 350 $\mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$ y fueron capaces de reoxidarse completamente excepto LSM2A8, aunque en ningún caso se observaron cambios estructurales.

- Las perovskitas LSC consiguieron reducciones hasta 6 veces superiores a las anteriores. Sin embargo, sí que sufrieron una importante segregación de fases hacia estructuras de tipo espinela y óxidos simples y, como consecuencia, la reoxidación de las muestras con $x > 0,2$ no alcanzaron el 50 %. La muestra L8S2C exhibió los mejores resultados sin mostrar segregación de fases y liberó $1.200 \mu\text{mol O}_2 \text{ g}^{-1}$.
- Las perovskitas LSF presentaron la ventaja de ser activas a temperaturas inferiores a los $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$. Su capacidad redox fue elevada, comparable a las de cobalto, aunque con reoxidaciones totales en todas las composiciones. La perovskita SF fue la que mejores resultados mostró y ninguna de las muestras sufrió variaciones estructurales tras el ensayo.
- Las composiciones de perovskitas ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_3$) que mejores resultados ofrecieron fueron evaluadas en ensayos de 10 ciclos, resultando en una capacidad redox estable a partir del segundo ciclo y con valores similares a los ensayos con un ciclo. En estos casos, no se observó ninguna variación estructural.
- En los ensayos de ciclos redox con disociación de CO_2 en el reactor de lecho fijo, sólo unas perovskitas determinadas fueron capaces de producir CO en las etapas de oxidación: L2S8M y las composiciones con $y = 0,4-0,6$ de la familia LSMA. Los valores alcanzados fueron muy inferiores al grado de reducción observado, lo que se atribuyó a la baja concentración de oxidante CO_2 introducida.

Ciclos redox con oxidación parcial de metano

- La introducción de CH_4 como agente reductor en los ciclos redox mejoró considerablemente el rendimiento a gas de síntesis y disminuyó la temperatura de reducción necesaria (aproximadamente $400 \text{ }^\circ\text{C}$ inferior). No obstante, distintos eventos ocurrieron a lo largo del proceso: en la etapa de reducción primeramente tuvieron lugar las reacciones de oxidación total y parcial de CH_4 promovidas por el oxígeno liberado por las perovskitas y, cuando éste se agotó, tomó mayor relevancia la reacción de descomposición de CH_4 .
- En la etapa de oxidación también se observaron dos reacciones distintas que contribuyeron a la generación de CO de forma simultánea: la reoxidación de

la perovskita y la reacción de Boudouard, por la que el CO₂ reaccionaba con el carbono depositado de la etapa anterior.

- La perovskita La_{0,9}Sr_{0,1}FeO₃ destacó por encima del resto de composiciones gracias a la elevada productividad de gas de síntesis y la estabilidad mostrada en los ciclos. Con esta muestra se realizó un ensayo de reducción en metano de larga duración en el que se observó la total descomposición de la perovskita en La₂O₃, SrO y Fe₃C y, tras una reoxidación posterior, se recuperó la perovskita inicial.

Modificaciones en la perovskita L9S1F

- El soporte YSZ fue sintetizado mediante el método de Pechini correctamente y exhibió actividad en la conversión de metano durante los ciclos redox CH₄-CO₂. Mostró estabilidad termocíclica y producciones similares a las perovskitas LSMA.
- El sistema perovskita/YSZ se sintetizó correctamente de dos formas distintas: por mezcla física de ambas estructuras y sintetizando la perovskita sobre el soporte ya preparado. Las conclusiones derivadas de los ensayos son las siguientes:
 - En ambos casos, la distribución de los metales fue homogénea y no se detectó ninguna segregación de fases.
 - La presencia de YSZ mejoró la producción de gas de síntesis hasta dos veces respecto a la perovskita pura. No obstante, la contribución de la descomposición de metano en la etapa de reducción también se incrementó, así como la de la reacción de Boudouard en la de oxidación.
 - La productividad se mantuvo estable en los sucesivos ciclos tras el primero y quedó comprobada la estabilidad del sistema al no detectar variaciones estructurales en las muestras tratadas.
- La adición de Ni impregnado, cuyo rol como catalizador quedó corroborada sin variar la estructura cristalina de la perovskita L9S1F, aumentó la producción de gas de síntesis en los tres sistemas propuestos (0,2; 0,4 y 0,8 % en mol). La muestra con un 0,4 % de Ni (Ni/L9S1F 0,4) resultó ser la más eficiente, con producciones 80 % superiores a la perovskita sin impregnar.

La estabilidad de los sistemas se confirmó al observar una producción estable en los sucesivos ciclos y tras análisis por DRX.

8.2. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS ESTUDIOS

En vista de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral y las posibilidades que aún ofrecen los sistemas basados en perovskitas, se plantean las siguientes recomendaciones para futuros estudios:

- Optimizar el sistema perovskita/YSZ que mostró unos resultados realmente interesantes mediante la variación de las temperaturas de operación, los tiempos en cada etapa o las concentraciones de las alimentaciones.
- Realizar ensayos de difracción de rayos X *in-situ* con el fin de monitorizar y comprobar la variación de las estructuras durante el desarrollo de los ciclos redox. Analizar las transiciones de estados de oxidación de los diferentes elementos de las perovskitas mediante técnicas como XANES o XPS.
- Estudiar la posibilidad de alimentar H₂O y CO₂ en las etapas de oxidación al mismo tiempo o de forma alterna y poder modular la relación H₂/CO para destinar lo producido directamente a la reacción de Fischer-Tropsch.
- Estudiar de forma comparativa el empleo de otras relaciones L9S1F/YSZ de la muestra u otros soportes como Al₂O₃ o SiO₂.
- Modificar la forma de introducción de la muestra, en forma de monolitos, *pellets* u otras configuraciones para mejorar la superficie de contacto entre sólido y gas, reduciendo la pérdida de carga y facilitando la difusión de reactivos y productos.
- Evaluación de las perovskitas en una instalación experimental a mayor escala que tenga un sistema de concentración solar y poder desarrollar los ciclos en condiciones más reales.

REFERENCIAS

- (1) Fondo Mundial para el Medioambiente. Programas y Proyectos <http://www.fao.org/climate-change/programmes-and-projects/programmes/es/>.
- (2) Unidas, N. Programa Medioambiental.
- (3) Uhl, J. La Energiewende Alemana. *Dtsch. Gesellschaft für Int. Zusammenarbeit* 40.
- (4) International Energy Agency. *World Energy Balances 2018: An Overview*.
- (5) BP Statistical Review of World Energy. **2018**, 1.
- (6) International Energy Agency. *Global Energy & CO₂ Status Report 2018*; 2018.
- (7) Searle, S. Y.; Malins, C. J. Will Energy Crop Yields Meet Expectations? *Biomass and Bioenergy* **2014**, 65, 3.
- (8) Red Eléctrica. The Spanish Electricity System. Summary 2018. Preliminary Report. **2018**, 36.
- (9) Romero, M.; Steinfeld, A. Concentrating Solar Thermal Power and Thermochemical Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (11), 9234.
- (10) Romero, M.; González-Aguilar, J. Solar Thermal CSP Technology. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2014**, 3 (1), 42.
- (11) Lin, Y.; Jia, Y.; Alva, G.; Fang, G. Review on Thermal Conductivity Enhancement, Thermal Properties and Applications of Phase Change Materials in Thermal Energy Storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, 82, 2730.
- (12) Villasmil, W.; Fischer, L. J.; Worlitschek, J. A Review and Evaluation of Thermal Insulation Materials and Methods for Thermal Energy Storage Systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, 103, 71.
- (13) Hasnain, S. M. Review on Sustainable Thermal Energy Storage Technologies, Part I: Heat Storage Materials and Techniques. *Energy Convers. Manag.* **1998**, 39 (11), 1127.
- (14) Steinfeld, A.; Meier, A. Solar Fuels and Materials. *Encycl. Energy* **2004**, 5, 15.
- (15) Yadav, D.; Banerjee, R. A Review of Solar Thermochemical Processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 54, 497.

- (16) Said, S. A. M.; Waseeuddin, M.; Simakov, D. S. A. A Review on Solar Reforming Systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *59*, 149.
- (17) Fletcher, E. A. Solarthermal Processing: A Review. *J. Sol. Energy Eng.* **2001**, *123* (2), 63.
- (18) Olivetti, E. A.; Ceder, G.; Gaustad, G. G.; Fu, X. Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. *Joule* **2017**, *1* (2), 229.
- (19) Garbayo, I.; Struzik, M.; Bowman, W. J.; Pfenninger, R.; Stilp, E.; Rupp, J. L. M. Glass-Type Polyamorphism in Li-Garnet Thin Film Solid State Battery Conductors. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (12), 1.
- (20) van den Broek, J.; Afyon, S.; Rupp, J. L. M. Interface-Engineered All-Solid-State Li-Ion Batteries Based on Garnet-Type Fast Li⁺ Conductors. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (19).
- (21) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (43), 15729.
- (22) Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21). *Renewables 2018 Global Status Report*; 2018.
- (23) Weinstein, L. A.; Loomis, J.; Bhatia, B.; Bierman, D. M.; Wang, E. N.; Chen, G. Concentrating Solar Power. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (23), 12797
- (24) Sampaio, P. G. V.; González, M. O. A.; de Vasconcelos, R. M.; dos Santos, M. A. T.; de Toledo, J. C.; Pereira, J. P. P. Photovoltaic Technologies: Mapping from Patent Analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *93* (May 2017), 215.
- (25) Burkhardt, J. J.; Heath, G. A.; Turchi, C. S. Life Cycle Assessment of a Parabolic Trough Concentrating Solar Power Plant and the Impacts of Key Design Alternatives. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (6), 2457.
- (26) Zunft, S.; Hänel, M.; Krüger, M.; Dreißigacker, V.; Göhring, F.; Wahl, E. Jülich Solar Power Tower—Experimental Evaluation of the Storage Subsystem and Performance Calculation. *J. Sol. Energy Eng.* **2011**, *133* (3).
- (27) Romero, M.; González-Aguilar, J. Chapter 3: Solar Thermal Power Plants: From Endangered Species to Bulk Power Production in Sun Belt Regions. In *Energy & Power Generation Handbook*; ASME Three Park Avenue, New York, 2011.
- (28) Mills, D. Advances in Solar Thermal Electricity Technology. *Sol. Energy* **2004**, *76* (1–3), 19.

-
- (29) Tyner, C. E.; Kolb, G. J.; Meinecke, W.; Trieb, F. Solar Thermal Electricity in 1998 : An IEA/SolarPACES Summary of Status and Future Prospects. *Le J. Phys. IV* **1999**, 09 (PR3), 17.
- (30) Tamaura, Y.; Kojima, M.; Sano, T.; Ueda, Y.; Hasegawa, N.; Tsuji, M. Thermodynamic Evaluation of Water Splitting by a Cation-Excessive (Ni, Mn) Ferrite. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23 (12), 1185.
- (31) Selig, M. Commercial CSP Plants Based on Fres- Nel Collector Technology. Proceedings of SolarPACES 2011. Granada, España 2011.
- (32) Mancini, T.; Heller, P.; Butler, B.; Osborn, B.; Schiel, W.; Goldberg, V.; Buck, R.; Diver, R.; Andraka, C.; Moreno, J. Dish-Stirling Systems: An Overview of Development and Status. *J. Sol. Energy Eng.* **2003**, 125 (2), 135.
- (33) Yogev, A.; Kribus, A.; Epstein, M. Solar “Tower Reflector” Systems : A New Approach Solar Plants. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23 (4), 239.
- (34) Walker, S. B.; Mukherjee, U.; Fowler, M.; Elkamel, A. Benchmarking and Selection of Power-to-Gas Utilizing Electrolytic Hydrogen as an Energy Storage Alternative. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (19), 7717.
- (35) Luo, G.; Jing, Y.; Lin, Y.; Zhang, S.; An, D. A Novel Concept for Syngas Biomethanation by Two-Stage Process: Focusing on the Selective Conversion of Syngas to Acetate. *Sci. Total Environ.* **2018**, 645, 1194.
- (36) Zhao, M.; Yan, C.; Jinchang, S.; Qianwen, Z. Modified Iron Catalyst for Direct Synthesis of Light Olefin from Syngas. *Catal. Today* **2018**, 316, 142.
- (37) Navas-Anguita, Z.; Cruz, P. L.; Martín-Gamboa, M.; Iribarren, D.; Dufour, J. Simulation and Life Cycle Assessment of Synthetic Fuels Produced via Biogas Dry Reforming and Fischer-Tropsch Synthesis. *Fuel* **2019**, 235, 1492.
- (38) Jahangiri, H.; Bennett, J.; Mahjoubi, P.; Wilson, K.; Gu, S. A Review of Advanced Catalyst Development for Fischer–Tropsch Synthesis of Hydrocarbons from Biomass Derived Syn-Gas. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4 (8), 2210.
- (39) Selvatico, D.; Lanzini, A.; Santarelli, M. Low Temperature Fischer-Tropsch Fuels from Syngas: Kinetic Modeling and Process Simulation of Different Plant Configurations. *Fuel* **2016**, 186, 544.
- (40) El-Emam, R. S.; Özcan, H. Comprehensive Review on the Techno-Economics of Sustainable Large-Scale Clean Hydrogen Production. *J. Clean. Prod.* **2019**, 220, 593.

- (41) Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *67*, 597.
- (42) Navarro, R. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (10), 3952.
- (43) Sikarwar, V. S.; Zhao, M.; Clough, P.; Yao, J.; Zhong, X.; Memon, M. Z.; Shah, N.; Anthony, E. J.; Fennell, P. S. An Overview of Advances in Biomass Gasification. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (10), 2939.
- (44) Chi, J.; Yu, H. Water Electrolysis Based on Renewable Energy for Hydrogen Production. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2018**, *39* (3), 390.
- (45) Dincer, I. Green Methods for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (2), 1954.
- (46) Abbasi, T.; Abbasi, S. A. “Renewable” Hydrogen: Prospects and Challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (6), 3034.
- (47) Steinfeld, A. Solar Thermochemical Production of Hydrogen - A Review. *Sol. Energy* **2005**, *78* (5), 603.
- (48) Concepcion, J. J.; House, R. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (39), 15560.
- (49) Blankenship, R. E.; Tiede, D. M.; Barber, J.; Brudvig, G. W.; Fleming, G.; Ghirardi, M.; Gunner, M. R.; Junge, W.; Kramer, D. M.; Melis, A.; et al. Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement. *Science* (80). **2011**, *332* (6031), 805.
- (50) Wang, Z.; Roberts, R. R.; Naterer, G. F.; Gabriel, K. S. Comparison of Thermochemical, Electrolytic, Photoelectrolytic and Photochemical Solar-to-Hydrogen Production Technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (21), 16287.
- (51) Fresno, F.; Portela, R.; Suárez, S.; Coronado, J. M. Photocatalytic Materials: Recent Achievements and near Future Trends. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (9), 2863.
- (52) Wang, Q.; Hisatomi, T.; Suzuki, Y.; Pan, Z.; Seo, J.; Katayama, M.; Minegishi, T.; Nishiyama, H.; Takata, T.; Seki, K.; et al. Particulate Photocatalyst Sheets Based on Carbon Conductor Layer for Efficient Z-Scheme Pure-Water Splitting at Ambient Pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (4), 1675.

-
- (53) Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K. Photocatalyst Releasing Hydrogen from Water. *Nature* **2006**, *440* (7082), 295.
- (54) Puyol, D.; Monsalvo, V. M.; Sanchis, S.; Sanz, J. L.; Mohedano, A. F.; Rodriguez, J. J. Comparison of Bioaugmented EGSB and GAC–FBB Reactors and Their Combination with Aerobic SBR for the Abatement of Chlorophenols. *Chem. Eng. J.* **2015**, *259*, 277.
- (55) Ardo, S.; Fernandez Rivas, D.; Modestino, M. A.; Schulze Greiving, V.; Abdi, F. F.; Alarcon Llado, E.; Artero, V.; Ayers, K.; Battaglia, C.; Becker, J.-P.; et al. Pathways to Electrochemical Solar-Hydrogen Technologies. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (10), 2768.
- (56) Ivy, J. Summary of Electrolytic Hydrogen Production. *Small* **2004**, *27*.
- (57) Khaselev, O.; Bansal, A.; Turner, J. A. High-Efficiency Integrated Multijunction Photovoltaic/Electrolysis Systems for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26* (2), 127.
- (58) Ihara, S. On the Study of Hydrogen Production from Water Using Solar Thermal Energy. *Int. J. Hydrogen Energy* **1980**, *5* (5), 527.
- (59) Fletcher, E. A. Solarthermal and Solar Quasi-Electrolytic Processing and Separations: Zinc from Zinc Oxide as an Example. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (6), 2275.
- (60) Fletcher, E. A.; Moen, R. L. Hydrogen and Oxygen from Water. *Science* (80-.). **1977**, *197* (4308), 1050.
- (61) Kogan, A. Direct Solar Thermal Splitting of Water and On-Site Separation of the Products-II. Experimental Feasibility Study. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23* (2), 89.
- (62) Lédé, J. Solar Thermochemical Conversion of Biomass. *Sol. Energy* **1999**, *65* (1), 3.
- (63) Diver, R. Hydrogen and Oxygen from Water—VI. Quenching the Effluent from a Solar Furnace. *Energy* **1983**, *8* (12), 947.
- (64) Diver, R. B.; Miller, J. E.; Allendorf, M. D.; Siegel, N. P.; Hogan, R. E. Solar Thermochemical Water-Splitting Ferrite-Cycle Heat Engines. *J. Sol. Energy Eng.* **2008**, *130* (4), 041001.
- (65) Noring, J. E.; Fletcher, E. A. High Temperature Solar Thermochemical Processing-Hydrogen and Sulfur from Hydrogen Sulfide. *Energy* **1982**, *7* (8), 651.

- (66) Kappauf, T. Hydrogen and Sulfur From Hydrogen. **1989**, *14* (8), 443.
- (67) Kappauf, T.; Murray, J. P.; Palumbo, R.; Diver, R. B.; Fletcher, E. A. Hydrogen and Sulfur from Hydrogen Sulfide-IV. Quenching the Effluent from a Solar Furnace. *Energy* **1985**, *10* (10), 1119.
- (68) Harvey, W. S.; Davidson, J. H.; Fletcher, E. A. Thermolysis of Hydrogen Sulfide in the Temperature Range 1350–1600 K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37* (6), 2323.
- (69) Luzzi, A.; Lovegrove, K.; Filippi, E.; Fricker, H.; Schmitz-Goeb, M.; Chandapillai, M. Base-Load Solar Thermal Power Using Thermochemical Energy Storage. *Le J. Phys. IV* **1999**, *09* (PR3), 105.
- (70) Lovegrove, K.; Luzzi, A.; McCann, M.; Freitag, O. Exergy Analysis of Ammonia-Based Solar Thermochemical Power Systems. *Sol. Energy* **1999**, *66* (2), 103.
- (71) Serpone, N.; Lawless, D.; Terzian, R. Solar Fuels: Status and Perspectives. *Sol. Energy* **1992**, *49* (4), 221.
- (72) E. Funk, J. Thermochemical Hydrogen Production: Past and Present. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26* (3), 185.
- (73) Kodama, T.; Gokon, N. Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (10), 4048.
- (74) Abanades, S.; Charvin, P.; Flamant, G.; Neveu, P. Screening of Water-Splitting Thermochemical Cycles Potentially Attractive for Hydrogen Production by Concentrated Solar Energy. *Energy* **2006**, *31* (14), 2805.
- (75) Carrillo, A. J.; Moya, J.; Bayón, A.; Jana, P.; de la Peña O’Shea, V. A.; Romero, M.; Gonzalez-Aguilar, J.; Serrano, D. P.; Pizarro, P.; Coronado, J. M. Thermochemical Energy Storage at High Temperature via Redox Cycles of Mn and Co Oxides: Pure Oxides versus Mixed Ones. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *123*, 47.
- (76) Miller, J. E.; Ambrosini, A.; Coker, E. N.; Allendorf, M. D.; McDaniel, A. H. Advancing Oxide Materials for Thermochemical Production of Solar Fuels. *Energy Procedia* **2014**, *49*, 2019.
- (77) Roeb, M.; Neises, M.; Monnerie, N.; Call, F.; Simon, H.; Sattler, C.; Schmücker, M.; Pitz-Paal, R. Materials-Related Aspects of Thermochemical Water and Carbon Dioxide Splitting: A Review. *Materials (Basel)*. **2012**, *5* (11), 2015.
- (78) Miller, J. E.; Allendorf, M. D.; Diver, R. B.; Evans, L. R.; Siegel, N. P.;

- Stuecker, J. N. Metal Oxide Composites and Structures for Ultra-High Temperature Solar Thermochemical Cycles. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (14), 4714.
- (79) Rosen, M. A. Advances in Hydrogen Production by Thermochemical Water Decomposition: A Review. *Energy* **2010**, *35* (2), 1068.
- (80) Perret, R. Solar Thermochemical Hydrogen Production Research (STCH) Thermochemical Cycle Selection and Investment Priority. *Sandia Rep.* **2011**, No. May, 1.
- (81) Trovarelli, A.; Fornasiero, P. *Catalysis By Ceria And Related Materials*; 2013.
- (82) Furler, P.; Scheffe, J. R.; Steinfeld, A. Syngas Production by Simultaneous Splitting of H₂O and CO₂ via Ceria Redox Reactions in a High-Temperature Solar Reactor. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (3), 6098.
- (83) Lewis, M. A.; Ferrandon, M. S.; Tatterson, D. F.; Mathias, P. Evaluation of Alternative Thermochemical Cycles – Part III Further Development of the Cu–Cl Cycle. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (9), 4136.
- (84) Lewis, M. A.; Masin, J. G. The Evaluation of Alternative Thermochemical Cycles – Part II: The down-Selection Process. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (9), 4125.
- (85) Lewis, M. A.; Masin, J. G.; O’Hare, P. A. Evaluation of Alternative Thermochemical Cycles, Part I: The Methodology. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (9), 4115.
- (86) Lemort, F.; Charvin, P.; Lafon, C.; Romnicianu, M. Technological and Chemical Assessment of Various Thermochemical Cycles: From the UT3 Cycle up to the Two Steps Iron Oxide Cycle. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31* (14), 2063.
- (87) Fernández Saavedra, R. Revisión Bibliográfica Sobre La Producción de Hidrógeno Solar Mediante Ciclos Termoquímicos. *Inf. Técnicos Ciemat* **2007**, 1.
- (88) Bayón, A.; de la Peña O’Shea, V. A.; Serrano, D. P.; Coronado, J. M. Influence of Structural and Morphological Characteristics on the Hydrogen Production and Sodium Recovery in the NaOH–MnO Thermochemical Cycle. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (30), 13143.
- (89) Perkins, C.; Weimer, A. W. Likely Near-Term Solar-Thermal Water Splitting Technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29* (15), 1587.

- (90) Charvin, P.; Abanades, S.; Beche, E.; Lemont, F.; Flamant, G. Hydrogen Production from Mixed Cerium Oxides via Three-Step Water-Splitting Cycles. *Solid State Ionics* **2009**, *180* (14–16), 1003.
- (91) Charvin, P.; Abanades, S.; Lemort, F.; Flamant, G. Hydrogen Production by Three-Step Solar Thermochemical Cycles Using Hydroxides and Metal Oxide Systems. *Energy & Fuels* **2007**, *21* (5), 2919.
- (92) Sturzenegger, M.; Nüesch, P. Efficiency Analysis for a Manganese-Oxide-Based Thermochemical Cycle. *Energy* **1999**, *24* (11), 959.
- (93) Sturzenegger, M.; Ganz, J.; Nüesch, P.; Schelling, T. Solar Hydrogen from a Manganese Oxide Based Thermochemical Cycle. *Le J. Phys. IV* **1999**, *09* (PR3), 331.
- (94) Shenouda, F.; Aziz, S. Equilibria and Hysteresis in the System Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - O_2 . *J. Appl. Chem.* **1967**, *17* (9), 258.
- (95) Davis, M. E.; Xu, B.; Bhawe, Y. New Methods and Materials for the Thermochemical Production of Hydrogen from Water. US Patent N° 2013/0266504 A1, 2013.
- (96) Xu, B.; Bhawe, Y.; Davis, M. E. Low-Temperature, Manganese Oxide-Based, Thermochemical Water Splitting Cycle. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (24), 9260.
- (97) Agrafiotis, C.; Roeb, M.; Sattler, C. A Review on Solar Thermal Syngas Production via Redox Pair-Based Water/Carbon Dioxide Splitting Thermochemical Cycles. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *42*, 254.
- (98) Leitner, J.; Chuchvalec, P.; Sedmidubský, D.; Strejc, A.; Abrman, P. Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides. *Thermochim. Acta* **2002**, *395* (1–2), 27.
- (99) Kubicek, M.; Bork, A. H.; Rupp, J. L. M. Perovskite Oxides – a Review on a Versatile Material Class for Solar-to-Fuel Conversion Processes. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (24), 11983.
- (100) Spiewak, I.; Tyner, C. E.; Langnickel, U. *Applications of Solar Reforming Technology*; Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), 1993.
- (101) Böhmer, M.; Langnickel, U.; Sanchez, M. Solar Steam Reforming of Methane. *Sol. Energy Mater.* **1991**, *24* (1–4), 441.
- (102) Gokon, N.; Nakamura, S.; Hatamachi, T.; Kodama, T. Steam Reforming of Methane Using Double-Walled Reformer Tubes Containing High-Temperature Thermal Storage Na_2CO_3/MgO Composites for Solar Fuel

- Production. *Energy* **2014**, *68*, 773.
- (103) Giaconia, A.; Monteleone, G.; Morico, B.; Salladini, A.; Shabtai, K.; Sheintuch, M.; Boettge, D.; Adler, J.; Palma, V.; Voutetakis, S.; et al. Multi-Fuelled Solar Steam Reforming for Pure Hydrogen Production Using Solar Salts as Heat Transfer Fluid. *Energy Procedia* **2015**, *69*, 1750.
- (104) Levy, M.; Rubin, R.; Rosin, H.; Levitan, R. Methane Reforming by Direct Solar Irradiation of the Catalyst. *Energy* **1992**, *17* (8), 749.
- (105) Levy, M.; Rosin, H.; Levitan, R. Chemical Reactions in a Solar Furnace by Direct Solar Irradiation of the Catalyst. *J. Sol. Energy Eng.* **1989**, *111* (1), 96.
- (106) Buck, R.; Muir, J. F.; Hogan, R. E. Carbon Dioxide Reforming of Methane in a Solar Volumetric Receiver/Reactor: The CAESAR Project. *Sol. Energy Mater.* **1991**, *24* (1–4), 449.
- (107) Sugarmen, C.; Rotstein, A.; Fisher, U.; Sinai, J. Modification of Gas Turbines and Operation with Solar Produced Syngas. *J. Sol. Energy Eng.* **2004**, *126* (3), 867.
- (108) Möller, S.; Kaucic, D.; Sattler, C. Hydrogen Production by Solar Reforming of Natural Gas: A Comparison Study of Two Possible Process Configurations. *J. Sol. Energy Eng.* **2006**, *128* (1), 16.
- (109) Petrasch, J.; Schrader, B.; Wyss, P.; Steinfeld, A. Tomography-Based Determination of the Effective Thermal Conductivity of Fluid-Saturated Reticulate Porous Ceramics. *J. Heat Transfer* **2008**, *130* (3), 32602.
- (110) Petrasch, J.; Meier, F.; Friess, H.; Steinfeld, A. Tomography Based Determination of Permeability, Dupuit–Forchheimer Coefficient, and Interfacial Heat Transfer Coefficient in Reticulate Porous Ceramics. *Int. J. Heat Fluid Flow* **2008**, *29* (1), 315.
- (111) Marxer, D.; Furler, P.; Scheffe, J.; Geerlings, H.; Falter, C.; Batteiger, V.; Sizmann, A.; Steinfeld, A. Demonstration of the Entire Production Chain to Renewable Kerosene via Solar Thermochemical Splitting of H₂O and CO₂. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (5), 3241.
- (112) Agrafiotis, C.; Roeb, M.; Konstandopoulos, A. G.; Nalbandian, L.; Zaspalis, V. T.; Sattler, C.; Stobbe, P.; Steele, A. M. Solar Water Splitting for Hydrogen Production with Monolithic Reactors. *Sol. Energy* **2005**, *79* (4), 409.
- (113) Bulfin, B.; Lowe, A. J.; Keogh, K. A.; Murphy, B. E.; Lübben, O.; Krasnikov, S. A.; Shvets, I. V. Analytical Model of CeO₂ Oxidation and

- Reduction. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (46), 24129.
- (114) Furler, P.; Scheffe, J.; Marxer, D.; Gorbar, M.; Bonk, A.; Vogt, U.; Steinfeld, A. Thermochemical CO₂ Splitting via Redox Cycling of Ceria Reticulated Foam Structures with Dual-Scale Porosities. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (22), 10503.
- (115) Furler, P.; Scheffe, J.; Gorbar, M.; Moes, L.; Vogt, U.; Steinfeld, A. Solar Thermochemical CO₂ Splitting Utilizing a Reticulated Porous Ceria Redox System. *Energy & Fuels* **2012**, *26* (11), 7051.
- (116) Marxer, D.; Furler, P.; Takacs, M.; Steinfeld, A. Solar Thermochemical Splitting of CO₂ into Separate Streams of CO and O₂ with High Selectivity, Stability, Conversion, and Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (5), 1142.
- (117) SUN-to-LIQUID proyect <https://www.sun-to-liquid.eu/>.
- (118) Maag, G.; Zanganeh, G.; Steinfeld, A. Solar Thermal Cracking of Methane in a Particle-Flow Reactor for the Co-Production of Hydrogen and Carbon. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (18), 7676.
- (119) Nakamura, T. Hydrogen Production from Water Utilizing Solar Heat at High Temperatures. *Sol. Energy* **1977**, *19* (5), 467.
- (120) Bilgen, E.; Bilgen, C. Solar Hydrogen Production Using Two-Step Thermochemical Cycles. *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7* (8), 637.
- (121) Bilgen, E.; Ducarroir, M.; Foex, M.; Sibieude, F.; Trombe, F. Use of Solar Energy for Direct and Two-Step Water Decomposition Cycles. *Int. J. Hydrogen Energy* **1977**, *2* (3), 251.
- (122) Lundberg, M. Model Calculations on Some Feasible Two-Step Water Splitting Processes. *Int. J. Hydrogen Energy* **1993**, *18* (5), 369.
- (123) Meredig, B.; Wolverton, C. First-Principles Thermodynamic Framework for the Evaluation of Thermochemical H₂O- or CO₂-Splitting Materials. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (24), 245119.
- (124) Scheffe, J. R.; Steinfeld, A. Oxygen Exchange Materials for Solar Thermochemical Splitting of H₂O and CO₂: A Review. *Mater. Today* **2014**, *17* (7), 341.
- (125) Steinfeld, A. Solar Hydrogen Production via a Two-Step Water-Splitting Thermochemical Cycle Based on Zn/ZnO Redox Reactions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27* (6), 611.

- (126) Rager, T.; Golczewski, J. Solar-Thermal Zinc Oxide Reduction Assisted by a Second Redox Pair. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2005**, *219* (2), 235.
- (127) Palumbo, R.; Léde, J.; Boutin, O.; Elorza Ricart, E.; Steinfeld, A.; Möller, S.; Weidenkaff, A.; Fletcher, E. A.; Bielicki, J. The Production of Zn from ZnO in a High-Temperature Solar Decomposition Quench Process—I. The Scientific Framework for the Process. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53* (14), 2503.
- (128) Gálvez, M. E.; Loutzenhiser, P. G.; Hischer, I.; Steinfeld, A. CO₂ Splitting via Two-Step Solar Thermochemical Cycles with Zn/ZnO and FeO/Fe₃O₄ Redox Reactions: Thermodynamic Analysis. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (5), 3544.
- (129) Charvin, P.; Abanades, S.; Lemont, F.; Flamant, G. Experimental Study of SnO₂/SnO/Sn Thermochemical Systems for Solar Production of Hydrogen. *AIChE J.* **2008**, *54* (10), 2759.
- (130) Abanades, S.; Charvin, P.; Lemont, F.; Flamant, G. Novel Two-Step SnO₂/SnO Water-Splitting Cycle for Solar Thermochemical Production of Hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (21), 6021.
- (131) Chambon, M.; Abanades, S.; Flamant, G. Solar Thermal Reduction of ZnO and SnO₂: Characterization of the Recombination Reaction with O₂. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65* (11), 3671.
- (132) Chambon, M.; Abanades, S.; Flamant, G. Kinetic Investigation of Hydrogen Generation from Hydrolysis of SnO and Zn Solar Nanopowders. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (13), 5326.
- (133) Abanades, S. CO₂ and H₂O Reduction by Solar Thermochemical Looping Using SnO₂/SnO Redox Reactions: Thermogravimetric Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (10), 8223.
- (134) Scheffe, J. R.; McDaniel, A. H.; Allendorf, M. D.; Weimer, A. W. Kinetics and Mechanism of Solar-Thermochemical H₂ Production by Oxidation of a Cobalt Ferrite–Zirconia Composite. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (3), 963.
- (135) Miller, J. E.; McDaniel, A. H.; Allendorf, M. D. Considerations in the Design of Materials for Solar-Driven Fuel Production Using Metal-Oxide Thermochemical Cycles. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (2), 1.
- (136) Nowotny, J.; Rekas, M. Defect Structure and Thermodynamic Properties of the Wustite Phase (Fe_{1-y}O). *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72* (7), 1221.
- (137) Darken, L. S.; Gurry, R. W. The System Iron—Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68* (5), 798.

- (138) Gokon, N.; Murayama, H.; Umeda, J.; Hatamachi, T.; Kodama, T. Monoclinic Zirconia-Supported Fe₃O₄ for the Two-Step Water-Splitting Thermochemical Cycle at High Thermal Reduction Temperatures of 1400–1600°C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (3), 1208.
- (139) Kodama, T.; Nakamuro, Y.; Mizuno, T. A Two-Step Thermochemical Water Splitting by Iron-Oxide on Stabilized Zirconia. *J. Sol. Energy Eng.* **2006**, *128* (1), 3.
- (140) Coker, E. N.; Ambrosini, A.; Rodriguez, M. A.; Miller, J. E. Ferrite-YSZ Composites for Solar Thermochemical Production of Synthetic Fuels: In Operando Characterization of CO₂ Reduction. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (29), 10767.
- (141) Tamaura, Y.; Steinfeld, A.; Kuhn, P.; Ehrensberger, K. Production of Solar Hydrogen by a Novel, 2-Step, Water-Splitting Thermochemical Cycle. *Energy* **1995**, *20* (4), 325.
- (142) Kodama, T.; Gokon, N.; Yamamoto, R. Thermochemical Two-Step Water Splitting by ZrO₂-Supported Ni_xFe_{3-x}O₄ for Solar Hydrogen Production. *Sol. Energy* **2008**, *82* (1), 73..
- (143) Kaneko, H.; Yokoyama, T.; Fuse, A.; Ishihara, H.; Hasegawa, N.; Tamaura, Y. Synthesis of New Ferrite, Al-Cu Ferrite, and Its Oxygen Deficiency for Solar H₂ Generation from H₂O. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31* (15), 2256.
- (144) Han, S. B.; Kang, T. B.; Joo, O. S.; Jung, K. D. Water Splitting for Hydrogen Production with Ferrites. *Sol. Energy* **2007**, *81* (5), 623.
- (145) Fresno, F.; Fernández-Saavedra, R.; Belén Gómez-Mancebo, M.; Vidal, A.; Sánchez, M.; Isabel Rucandio, M.; Quejido, A. J.; Romero, M. Solar Hydrogen Production by Two-Step Thermochemical Cycles: Evaluation of the Activity of Commercial Ferrites. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (7), 2918.
- (146) Coker, E. N.; Ohlhausen, J. A.; Ambrosini, A.; Miller, J. E. Oxygen Transport and Isotopic Exchange in Iron Oxide/YSZ Thermochemically-Active Materials via Splitting of C(¹⁸O) 2 at High Temperature Studied by Thermogravimetric Analysis and Secondary Ion Mass Spectrometry. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (14), 6726.
- (147) Subramanian, R.; Dieckmann, R. Thermodynamics of the Oxide Solid Solution (Co_xFe_{1-x})_{1-Δ}O at 1200°C. *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55* (1), 59.
- (148) Zhang, W.-W.; Chen, M. Thermodynamic Modeling of the Co–Fe–O

- System. *Calphad* **2013**, *41*, 76.
- (149) Allendorf, M. D.; Diver, R. B.; Siegel, N. P.; Miller, J. E. Two-Step Water Splitting Using Mixed-Metal Ferrites: Thermodynamic Analysis and Characterization of Synthesized Materials. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (6), 4115.
- (150) Scheffe, J. R.; Allendorf, M. D.; Coker, E. N.; Jacobs, B. W.; McDaniel, A. H.; Weimer, A. W. Hydrogen Production via Chemical Looping Redox Cycles Using Atomic Layer Deposition-Synthesized Iron Oxide and Cobalt Ferrites. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (8), 2030.
- (151) Arifin, D.; Aston, V. J.; Liang, X.; McDaniel, A. H.; Weimer, A. W. CoFe₂O₄ on a Porous Al₂O₃ Nanostructure for Solar Thermochemical CO₂ Splitting. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (11), 9438.
- (152) Scheffe, J. R.; Li, J.; Weimer, A. W. A Spinel Ferrite/Hercynite Water-Splitting Redox Cycle. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (8), 3333.
- (153) Demont, A.; Abanades, S. High Redox Activity of Sr-Substituted Lanthanum Manganite Perovskites for Two-Step Thermochemical Dissociation of CO₂. *RSC Adv.* **2014**, *4* (97), 54885.
- (154) Panlener, R. J.; Blumenthal, R. N.; Garnier, J. E. A Thermodynamic Study of Nonstoichiometric Cerium Dioxide. *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, *36* (11), 1213.
- (155) Raeder, J.; Holm, J.; Sorensen, O. Defects in Metal-Deficient Cobalt-Wüstites, (Co,Fe)_{1-y}O. *Solid State Ionics* **1984**, *12*, 155.
- (156) Chueh, W. C.; Haile, S. M. A Thermochemical Study of Ceria: Exploiting an Old Material for New Modes of Energy Conversion and CO₂ Mitigation. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1923), 3269.
- (157) Chueh, W. C.; Falter, C.; Abbott, M.; Scipio, D.; Furler, P.; Haile, S. M.; Steinfeld, A. High-Flux Solar-Driven Thermochemical Dissociation of CO₂ and H₂O Using Nonstoichiometric Ceria. *Science* (80-.). **2010**, *330* (6012), 1797.
- (158) VanHandel, G. J.; Blumenthal, R. N. The Temperature and Oxygen Pressure Dependence of the Ionic Transference Number of Nonstoichiometric CeO_{2-x}. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121* (9), 1198.
- (159) Mogensen, M. Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria. *Solid State Ionics* **2000**, *129* (1–4), 63.
- (160) Le Gal, A.; ephane Abanades, S.; Flamant, G. CO₂ and H₂O Splitting for

- Thermochemical Production of Solar Fuels Using Nonstoichiometric Ceria and Ceria/Zirconia Solid Solutions. **2011**, 25, 4836.
- (161) Meng, Q.-L.; Tamaura, Y. Enhanced Hydrogen Production by Doping Pr into $\text{Ce}_{0.9}\text{Hf}_{0.1}\text{O}_2$ for Thermochemical Two-Step Water-Splitting Cycle. *J. Phys. Chem. Solids* **2014**, 75 (3), 328.
- (162) Meng, Q.-L.; Lee, C.; Ishihara, T.; Kaneko, H.; Tamaura, Y. Reactivity of CeO_2 -Based Ceramics for Solar Hydrogen Production via a Two-Step Water-Splitting Cycle with Concentrated Solar Energy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (21), 13435.
- (163) Kaneko, H.; Miura, T.; Ishihara, H.; Taku, S.; Yokoyama, T.; Nakajima, H.; Tamaura, Y. Reactive Ceramics of $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ (M=Mn, Fe, Ni, Cu) for H_2 Generation by Two-Step Water Splitting Using Concentrated Solar Thermal Energy. *Energy* **2007**, 32 (5), 656.
- (164) Chueh, W. C.; Haile, S. M. Ceria as a Thermochemical Reaction Medium for Selectively Generating Syngas or Methane from H_2O and CO_2 . *ChemSusChem* **2009**, 2 (8), 735.
- (165) Call, F.; Roeb, M.; Schmücker, M.; Bru, H.; Curulla-Ferre, D.; Sattler, C.; Pitz-Paal, R. Thermogravimetric Analysis of Zirconia-Doped Ceria for Thermochemical Production of Solar Fuel. *Am. J. Anal. Chem.* **2013**, 04 (10), 37.
- (166) Le Gal, A.; Abanades, S. Dopant Incorporation in Ceria for Enhanced Water-Splitting Activity during Solar Thermochemical Hydrogen Generation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (25), 13516.
- (167) Le Gal, A.; Abanades, S.; Bion, N.; Le Mercier, T.; Harlé, V. Reactivity of Doped Ceria-Based Mixed Oxides for Solar Thermochemical Hydrogen Generation via Two-Step Water-Splitting Cycles. *Energy and Fuels* **2013**, 27 (10), 6068.
- (168) Meng, Q.-L.; Lee, C.; Shigeta, S.; Kaneko, H.; Tamaura, Y. Solar Hydrogen Production Using $\text{Ce}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Solutions via a Thermochemical, Two-Step Water-Splitting Cycle. *J. Solid State Chem.* **2012**, 194, 343.
- (169) Singh, V.; Hutait, S.; Yadav, G. P.; Maulik, P. R.; Batra, S. Unusual Retention of Isoxazole Ring under the Influence of 3-(Substituted Nitrophenyl)-2-Isoxazoline during Catalytic Hydrogenation of Isoxazoline-Substituted Isoxazole Systems. *J. Heterocycl. Chem.* **2009**, 46 (4), 762.
- (170) Scheffe, J. R.; Steinfeld, A. Thermodynamic Analysis of Cerium-Based Oxides for Solar Thermochemical Fuel Production. *Energy and Fuels* **2012**,

- 26 (3), 1928.
- (171) Scheffe, J. R.; Jacot, R.; Patzke, G. R.; Steinfeld, A. Synthesis, Characterization, and Thermochemical Redox Performance of Hf^{4+} , Zr^{4+} , and Sc^{3+} Doped Ceria for Splitting CO_2 . *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (46), 24104.
- (172) Wang, S.; Kobayashi, T.; Dokiya, M.; Hashimoto, T. Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (10), 3606.
- (173) Kobayashi, T. Oxygen Nonstoichiometry of $\text{Ce}_{1-y}\text{Sm}_y\text{O}_{2-0.5y-x}$ ($Y=0.1, 0.2$). *Solid State Ionics* **1999**, *126* (3–4), 349.
- (174) Jiang, S. P. Development of Lanthanum Strontium Manganite Perovskite Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (21), 6799.
- (175) Zhu, J.; Thomas, A. Perovskite-Type Mixed Oxides as Catalytic Material for NO Removal. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *92* (3–4), 225.
- (176) Tanaka, H.; Misono, M. Advances in Designing Perovskite Catalysts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5* (5), 381.
- (177) Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1981.
- (178) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze Der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (21), 477.
- (179) Misono, M. Catalysis of Perovskite and Related Mixed Oxides; 2013; 67.
- (180) Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G.; Tascón, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides; 1989; 237.
- (181) Scheffe, J. R.; Weibel, D.; Steinfeld, A. Lanthanum–Strontium–Manganese Perovskites as Redox Materials for Solar Thermochemical Splitting of H_2O and CO_2 . *Energy & Fuels* **2013**, *27* (8), 4250.
- (182) Ovenstone, J.; White, J. S.; Mixture, S. T. Phase Transitions and Phase Decomposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ in Low Oxygen Partial Pressures. *Power Sources* **2008**, *181* (1), 56.
- (183) Mizusaki, J. Oxygen Nonstoichiometry and Defect Equilibrium in the Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. *Solid State Ionics* **2000**, *129* (1–4), 163.
- (184) Mizusaki, J.; Yoshihiro, M.; Yamauchi, S.; Fueki, K. Nonstoichiometry and Defect Structure of the Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. *J. Solid*

- State Chem.* **1985**, 58 (2), 257.
- (185) McDaniel, A. H. Renewable Energy Carriers Derived from Concentrating Solar Power and Nonstoichiometric Oxides. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2017**, 4, 37.
- (186) Ignatowich, M. J.; Bork, A. H.; Davenport, T. C.; Rupp, J. L. M.; Yang, C.; Yamazaki, Y.; Haile, S. M. Impact of Enhanced Oxide Reducibility on Rates of Solar-Driven Thermochemical Fuel Production. *MRS Commun* **2017**, 7, 873.
- (187) Takacs, M.; Scheffe, J. R.; Steinfeld, A. Oxygen Nonstoichiometry and Thermodynamic Characterization of Zr Doped Ceria in the 1573–1773 K Temperature Range. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (12), 7813.
- (188) Takacs, M.; Hoes, M.; Caduff, M.; Cooper, T.; Scheffe, J. R.; Steinfeld, A. Oxygen Nonstoichiometry, Defect Equilibria, and Thermodynamic Characterization of LaMnO₃ Perovskites with Ca/Sr A-Site and Al B-Site Doping. *Acta Mater.* **2016**, 103, 700.
- (189) Cooper, T.; Scheffe, J. R.; Galvez, M. E.; Jacot, R.; Patzke, G.; Steinfeld, A. Lanthanum Manganite Perovskites with Ca/Sr A-Site and Al B-Site Doping as Effective Oxygen Exchange Materials for Solar Thermochemical Fuel Production. *Energy Technol.* **2015**, 3 (11), 1130.
- (190) Yang, C.-K.; Yamazaki, Y.; Aydin, A.; Haile, S. M. Thermodynamic and Kinetic Assessments of Strontium-Doped Lanthanum Manganite Perovskites for Two-Step Thermochemical Water Splitting. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 13612.
- (191) Adler, S. B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (10), 4791.
- (192) Demont, A.; Abanades, S.; Beche, E. Investigation of Perovskite Structures as Oxygen-Exchange Redox Materials for Hydrogen Production from Thermochemical Two-Step Water-Splitting Cycles. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (24), 12682.
- (193) Evdou, A.; Zaspalis, V.; Nalbandian, L. La_(1-x)Sr_xMnO_{3-δ} Perovskites as Redox Materials for the Production of High Purity Hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33 (20), 5554.
- (194) Murugan, A.; Thursfield, A.; Metcalfe, I. S. A Chemical Looping Process for Hydrogen Production Using Iron-Containing Perovskites. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (11), 4639.
- (195) Nalbandian, L.; Evdou, A.; Zaspalis, V. La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Mn, Fe)

- Perovskites as Materials for Thermochemical Hydrogen Production in Conventional and Membrane Reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, 7162.
- (196) Nalbandian, L.; Evdou, A.; Zaspalis, V. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites as Oxygen-Carrier Materials for Chemical-Looping Reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (11), 6657.
- (197) Ezbiri, M.; Takacs, M.; Stolz, B.; Lungthok, J.; Steinfeld, A.; Michalsky, R. Design Principles of Perovskites for Solar-Driven Thermochemical Splitting of CO_2 . *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (29), 15105.
- (198) Bork, A. H.; Povoden-Karadeniz, E.; Rupp, J. L. M. Modeling Thermochemical Solar-to-Fuel Conversion: CALPHAD for Thermodynamic Assessment Studies of Perovskites, Exemplified for $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7 (1), 1601086.
- (199) Emery, A. A.; Saal, J. E.; Kirklin, S.; Hegde, V. I.; Wolverton, C. High-Throughput Computational Screening of Perovskites High-Throughput Computational Screening of Perovskites for Thermochemical Water Splitting Applications. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 5621.
- (200) Deml, A. M.; Stevanović, V.; Holder, A. M.; Sanders, M.; Ohayre, R.; Musgrave, C. B. Tunable Oxygen Vacancy Formation Energetics in the Complex Perovskite Oxide $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (22), 6595.
- (201) Michalsky, R.; Botu, V.; Hargus, C. M.; Peterson, A. A.; Steinfeld, A. Design Principles for Metal Oxide Redox Materials for Solar-Driven Isothermal Fuel Production. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (7), 1.
- (202) Ezbiri, M.; Becattini, V.; Hoes, M.; Michalsky, R.; Steinfeld, A. High Redox Capacity of Al-Doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ Perovskites for Splitting CO_2 and H_2O at Mn-Enriched Surfaces. *ChemSusChem* **2017**, 10 (7), 1517.
- (203) Gálvez, M. E.; Jacot, R.; Scheffe, J.; Cooper, T.; Patzke, G.; Steinfeld, A. Physico-Chemical Changes in Ca, Sr and Al-Doped La–Mn–O Perovskites upon Thermochemical Splitting of CO_2 via Redox Cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (9), 6629.
- (204) McDaniel, A. H.; Miller, E. C.; Arifin, D.; Ambrosini, A.; Coker, E. N.; O’Hayre, R.; Chueh, W. C.; Tong, J. Sr- and Mn-Doped $\text{LaAlO}_{3-\delta}$ for Solar Thermochemical H_2 and CO Production. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (8), 2424.
- (205) Dey, S.; Naidu, B. S.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. Noteworthy

- Performance of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Perovskites in Generating H_2 and CO by the Thermochemical Splitting of H_2O and CO_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (1), 122.
- (206) Dey, S.; Naidu, B. S.; Rao, C. N. R. $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Ln=Lanthanide, A= Ca, Sr) Perovskites Exhibiting Remarkable Performance in the Thermochemical Generation of CO and H_2 from CO_2 and H_2O . *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (19), 7077.
- (207) Wang, L.; Al-Mamun, M.; Zhong, Y. L.; Jiang, L.; Liu, P.; Wang, Y.; Yang, H. G.; Zhao, H. Ca^{2+} and Ga^{3+} Doped LaMnO_3 Perovskite as a Highly Efficient and Stable Catalyst for Two-Step Thermochemical Water Splitting. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1* (5), 1013.
- (208) Dey, S.; Naidu, B. S.; Rao, C. N. R. Beneficial Effects of Substituting Trivalent Ions in the B-Site of $\text{LS5Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A=Al,Ga,Sc) on the Thermochemical Generation CO and H_2 from CO_2 and H_2O . *Dalt. Trans.* **2015**, *3* (19), 7077.
- (209) Bork, A. H.; Kubicek, M.; Struzik, M.; Rupp, J. L. M. Perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ Solid Solutions for Solar-Thermochemical Fuel Production: Strategies to Lower the Operation Temperature. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (30), 15546.
- (210) Steinfeld, A.; Palumbo, R. Solar Thermochemical Process Technology. *Encycl. Phys. Sci. Technol.* **2001**, *15*, 237.
- (211) Kodama, T. High-Temperature Solar Chemistry for Converting Solar Heat to Chemical Fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2003**, *29* (6), 567.
- (212) Kaneko, H.; Gokon, N.; Hasegawa, N.; Tamaura, Y. Solar Thermochemical Process for Hydrogen Production Using Ferrites. *Energy* **2005**, *30* (11–12), 2171.
- (213) Kuo, J. H.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M. Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped LaMnO_3 : Defect Structure, Electrical Conductivity, and Thermoelectric Power. *J. Solid State Chem.* **1990**, *87* (1), 55.
- (214) Van Roosmalen, J. A. M.; Cordfunke, E. H. P. A New Defect Model to Describe the Oxygen Deficiency in Perovskite-Type Oxides. *J. Solid State Chem.* **1991**, *93* (1), 212.
- (215) Zuev, A. Y.; Tsvetkov, D. S. Oxygen Nonstoichiometry, Defect Structure and Defect-Induced Expansion of Undoped Perovskite $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$. *Solid State Ionics* **2010**, *181* (11–12), 557.

- (216) Oishi, M.; Yashiro, K.; Sato, K.; Mizusaki, J.; Kawada, T. Oxygen Nonstoichiometry and Defect Structure Analysis of B-Site Mixed Perovskite-Type Oxide (La, Sr)(Cr, M)O_{3-δ} (M=Ti, Mn and Fe). *J. Solid State Chem.* **2008**, *181* (11), 3177.
- (217) Kuhn, M.; Fukuda, Y.; Hashimoto, S.; Sato, K.; Yashiro, K.; Mizusaki, J. Oxygen Nonstoichiometry and Thermo-Chemical Stability of Perovskite-Type La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (y = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1) Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (1), F34.
- (218) Onuma, S.; Yashiro, K.; Miyoshi, S.; Kaimai, A.; Matsumoto, H.; Nigara, Y.; Kawada, T.; Mizusaki, J.; Kawamura, K.; Sakai, N. Oxygen Nonstoichiometry of the Perovskite-Type Oxide LaCaCrO (=0.1, 0.2, 0.3). *Solid State Ionics* **2004**, *174* (1–4), 287.
- (219) Patrakeev, M. V.; Mitberg, E. B.; Lakhtin, A. A.; Leonidov, I. A.; Kozhevnikov, V. L.; Kharton, V. V.; Avdeev, M.; Marques, F. M. B. Oxygen Nonstoichiometry, Conductivity, and Seebeck Coefficient of La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Ga_xO_{2.65+δ} Perovskites. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167* (1), 203.
- (220) Kuhn, M.; Hashimoto, S.; Sato, K.; Yashiro, K.; Mizusaki, J. Oxygen Nonstoichiometry, Thermo-Chemical Stability and Lattice Expansion of La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ}. *Solid State Ionics* **2011**, *195* (1), 7.
- (221) Tagawa, H.; Mori, N.; Takai, H.; Yonemura, Y.; Minamiue, H.; Inaba, H.; Mizusaki, J.; Hashimoto, T. Oxygen Nonstoichiometry in Perovskite-Type Oxide, Undoped and Sr-Doped LaMnO₃. *ECS Proc. Vol.* **1997**, *40*, 785.
- (222) Mizusaki, J.; Mima, Y.; Yamauchi, S.; Fueki, K.; Tagawa, H. Nonstoichiometry of the Perovskite-Type Oxides La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}. *J. Solid State Chem.* **1989**, *80* (1), 102.
- (223) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751.
- (224) Zhang, J.; Haribal, V.; Li, F. Perovskite Nanocomposites as Effective CO₂-Splitting Agents in a Cyclic Redox Scheme. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (8), 1701184.
- (225) Krenzke, P. T.; Davidson, J. H. Thermodynamic Analysis of Syngas Production via the Solar Thermochemical Cerium Oxide Redox Cycle with Methane-Driven Reduction. *Energy & Fuels* **2014**, *28* (6), 4088.
- (226) Welte, M.; Warren, K.; Scheffe, J. R.; Steinfeld, A. Combined Ceria Reduction and Methane Reforming in a Solar-Driven Particle-Transport

- Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (37), 10300.
- (227) Nair, M. M.; Abanades, S. Tailoring Hybrid Nonstoichiometric Ceria Redox Cycle for Combined Solar Methane Reforming and Thermochemical Conversion of H₂O/CO₂. *Energy & Fuels* **2016**, *30* (7), 6050.
- (228) Evdou, A.; Zaspalis, V.; Nalbandian, L. La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} Perovskites as Redox Materials for Application in a Membrane Reactor for Simultaneous Production of Pure Hydrogen and Synthesis Gas. *Fuel* **2010**, *89* (6), 1265.
- (229) Jana, P.; de la Peña O'Shea, V. A.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. Cobalt Based Catalysts Prepared by Pechini Method for CO₂-Free Hydrogen Production by Methane Decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (19), 10285.
- (230) Jana, P.; de la Peña O'Shea, V. a.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. Co-Production of Graphene Sheets and Hydrogen by Decomposition of Methane Using Cobalt Based Catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (3), 778.
- (231) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309.
- (232) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373.
- (233) Faraldos, M.; Goberna, C. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, 1^a edición.; Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, 2012.
- (234) Xu, B.; Bhawe, Y.; Davis, M. E. Spinel Metal Oxide-Alkali Carbonate-Based, Low-Temperature Thermochemical Cycles for Water Splitting and CO₂ Reduction. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1564.
- (235) Sparks, T. D. Oxide Thermoelectrics : The Role of Crystal Structure on Thermopower in Strongly Correlated Spinels Oxide Thermoelectrics : The Role of Crystal Structure on Thermopower By, 2012.
- (236) McDaniel, A. H.; Ambrosini, A.; Coker, E. N.; Miller, J. E.; Chueh, W. C.; O'Hayre, R.; Tong, J. Nonstoichiometric Perovskite Oxides for Solar Thermochemical H₂ and CO Production. *Energy Procedia* **2013**, *49*, 2009.
- (237) Cheng, X.; Fabbri, E.; Nachtegaal, M.; Castelli, I. E.; El Kazzi, M.; Haumont, R.; Marzari, N.; Schmidt, T. J. Oxygen Evolution Reaction on La_{1-x}Sr_xCoO₃ Perovskites: A Combined Experimental and Theoretical Study of Their Structural, Electronic, and Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (22), 7662.

-
- (238) He, F.; Li, X.; Zhao, K.; Huang, Z.; Wei, G.; Li, H. The Use of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Perovskite-Type Oxides as Oxygen Carriers in Chemical-Looping Reforming of Methane. *Fuel* **2013**, *108*, 465.
- (239) Li, R.; Yu, C.; Shen, S. Partial Oxidation of Methane to Syngas Using Lattice Oxygen of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Perovskite Oxide Catalysts Instead of Molecular Oxygen. *J. Nat. Gas Chem.* **2002**, *11*, 137.
- (240) Ran, R.; Wu, X.; Weng, D.; Fan, J. Oxygen Storage Capacity and Structural Properties of Ni-Doped LaMnO_3 Perovskites. *J. Alloys Compd.* **2013**, *577*, 288.
- (241) Demont, A.; Abanades, S. Solar Thermochemical Conversion of CO_2 into Fuel via Two-Step Redox Cycling of Non-Stoichiometric Mn-Containing Perovskite Oxides. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 3536.
- (242) Dey, S.; Rao, C. N. R. Splitting of CO_2 by Manganite Perovskites to Generate CO by Solar Isothermal Redox Cycling. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (1), 237.
- (243) Ohno, Y.; Nagata, S.; Sato, H. Effect of Electrode Materials on the Properties of High-Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells. *Solid State Ionics* **1981**, *3–4*, 439.
- (244) Goodenough, J. B.; Raccach, P. M. Complex vs Band Formation in Perovskite Oxides. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36* (3), 1031.
- (245) Nakamura, T.; Misono, M.; Yoneda, Y. Reduction-Oxidation and Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxide Catalysts ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$). *Chem. Lett.* **1981**, *10* (11), 1589.
- (246) Chien, M.; Pearson, I.; Nobe, K. Reduction and Absorption Kinetics of Nitric Oxide on Cobalt Perovskite Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1975**, *14* (2), 131.
- (247) Bockris, J. O. The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131* (2), 290.
- (248) Deml, A. M.; Stevanović, V.; Muhich, C. L.; Musgrave, C. B.; O'Hayre, R. Oxide Enthalpy of Formation and Band Gap Energy as Accurate Descriptors of Oxygen Vacancy Formation Energetics. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (6), 1996.
- (249) Ovenstone, J.; White, J. S.; Mixture, S. T. Phase Transitions and Phase Decomposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-1}$ in Low Oxygen Partial Pressures. *J. Power Sources* **2008**, *181*, 56.

- (250) Demont, A.; Beche, E. Investigation of Perovskite Structures as Oxygen-Exchange Redox Materials for Hydrogen Production from Thermochemical Two-Step Water-Splitting Cycles. **2014**, No. Upr 8521.
- (251) Li, R.-J.; Yu, C.-C.; Ji, W.-J.; Shen, S.-K. Methane Oxidation to Synthesis Gas Using Lattice Oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Perovskite Oxides Instead of Molecular Oxygen. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; 2004; Vol. 147, 199.
- (252) Taylor, D. D.; Schreiber, N. J.; Levitas, B. D.; Xu, W.; Whitfield, P. S.; Rodriguez, E. E. Oxygen Storage Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ for Chemical-Looping Reactions—An In Situ Neutron and Synchrotron X-Ray Study. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (11), 3951.
- (253) Otsuka, K. Partial Oxidation of Methane Using the Redox of Cerium Oxide. Pdf. *Chem. Lett.* **1993**, 1517.
- (254) Otsuka, K.; Wang, Y.; Sunada, E.; Yamanaka, I. Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *J. Catal.* **1998**, 175 (2), 152.
- (255) Fathi, M.; Bjorgum, E.; Viig, T.; Rokstad, O. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas: *Catal. Today* **2000**, 63 (2–4), 489.
- (256) Wei, Y.; Wang, H.; He, F.; Ao, X.; Zhang, C. CeO_2 as the Oxygen Carrier for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas in Molten Salts: Thermodynamic Analysis and Experimental Investigation. *J. Nat. Gas Chem.* **2007**, 16 (1), 6.
- (257) Li, D.; Xu, R.; Gu, Z.; Zhu, X.; Qing, S.; Li, K. Chemical Looping Conversion of Methane: A Review. *Energy Technol.* **2019**.
- (258) Dai, X.; Yu, C. Nano-Perovskite-Based (LaMO_3) Oxygen Carrier for Syngas Generation by Chemical-Looping Reforming of Methane. *Chinese J. Catal.* **2014**, 32 (8), 1411.
- (259) Dai, X. P.; Li, R. J.; Yu, C. C.; Hao, Z. P. Unsteady-State Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas in a Fixed-Bed Reactor Using AFeO_3 (A = La, Nd, Eu) Perovskite-Type Oxides as Oxygen Storage. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (45), 22525.
- (260) Otsuka, K.; Sunada, E.; Ushiyama, T.; Yamanaka, I. The Production of Synthesis Gas by the Redox of Cerium Oxide. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 107 (1), 531.
- (261) Abbas, H. F.; Wan Daud, W. M. A. Hydrogen Production by Methane Decomposition: A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35 (3), 1160.

- (262) Koerts, T. Hydrocarbon Formation from Methane by a Low-Temperature Two-Step Reaction Sequence. *J. Catal.* **1992**, *138* (1), 101.
- (263) Chuayboon, S.; Abanades, S.; Rodat, S. Solar Chemical Looping Reforming of Methane Combined with Isothermal H₂O/CO₂ Splitting Using Ceria Oxygen Carrier for Syngas Production. *J. Energy Chem.* **2020**, *41*, 60.
- (264) Michalsky, R.; Neuhaus, D.; Steinfeld, A. Carbon Dioxide Reforming of Methane Using an Isothermal Redox Membrane Reactor. *Energy Technol.* **2015**, *3* (7), 784.
- (265) Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Capture of CO₂ Using Chemical-Looping Combustion. *Proc. First Bienn. Meet. Scand. Sect. Combust. Inst.* **2001**, No. 2, 163.
- (266) Ipsakis, D.; Heracleous, E.; Silvester, L.; Bukur, D. B.; Lemonidou, A. A. Kinetic Modeling of NiO-Based Oxygen Carriers for the Sorption Enhanced Chemical Looping Steam CH₄ Reforming. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5* (4), 27353.
- (267) Mihai, O.; Chen, D.; Holmen, A. Catalytic Consequence of Oxygen of Lanthanum Ferrite Perovskite in Chemical Looping Reforming of Methane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (5), 2613.
- (268) Dai, X. P.; Cheng, J.; Li, Z.; Liu, M.; Ma, Y.; Zhang, X. Reduction Kinetics of Lanthanum Ferrite Perovskite for the Production of Synthesis Gas by Chemical-Looping Methane Reforming. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *153*, 236.
- (269) Zhao, K.; He, F.; Huang, Z.; Wei, G.; Zheng, A.; Li, H.; Zhao, Z. Perovskite-Type Oxides LaFe_{1-x}Co_xO₃ for Chemical Looping Steam Methane Reforming to Syngas and Hydrogen Co-Production. *Appl. Energy* **2016**, *168*, 193.
- (270) Bakken, E.; Norby, T.; Stølen, S. Redox Energetics of Perovskite-Related Oxides. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (2), 317.
- (271) Amin, A. M.; Croiset, E.; Epling, W. Review of Methane Catalytic Cracking for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (4), 2904.
- (272) Dai, X. P.; Li, J.; Fan, J. T.; Wei, W. S.; Xu, J. Synthesis Gas Generation by Chemical-Looping Reforming in a Circulating Fluidized Bed Reactor Using Perovskite LaFeO₃-Based Oxygen Carriers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (34), 11072.
- (273) Zheng, Y.; Li, K.; Wang, H.; Tian, D.; Wang, Y.; Zhu, X.; Wei, Y.; Zheng, M.; Luo, Y. Designed Oxygen Carriers from Macroporous LaFeO₃ Supported CeO₂ for Chemical-Looping Reforming of Methane. *Appl. Catal.*

- B Environ.* **2017**, *202*, 51.
- (274) Landau, M. V.; Meiri, N.; Utsis, N.; Vidruk Nehemya, R.; Herskowitz, M. Conversion of CO₂, CO, and H₂ in CO₂ Hydrogenation to Fungible Liquid Fuels on Fe-Based Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (45), 13334
- (275) Bode, G. L.; McIntyre, M. D.; Neuberger, D. M.; Walker, R. A.; Thorstensen, B. P.; Eigenbrodt, B. C. Electrochemical and Operando Spectroscopic Studies of Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} Anode Catalysts in Solid Oxide Fuel Cells Operating with Direct Alcohol Fuels. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (21), 3162.
- (276) Keller, M.; Matsuzaki, Y.; Otomo, J. CO₂ Activation by Methane in a Dual-Bed Configuration via Methane Cracking and Iron Oxide Lattice Oxygen Transport – Concept and Materials Development. *Chem. Eng. J.* **2018**, *349*, 249.
- (277) Carrillo, A. J.; Sastre, D.; Zazo, L.; Serrano, D. P.; Coronado, J. M.; Pizarro, P. Hydrogen Production by Methane Decomposition over MnO_x/YSZ Catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (42), 19382.
- (278) Zhang, Y.; Fu, D.; Liu, X.; Zhang, Z.; Zhang, C.; Shi, B.; Xu, J.; Han, Y.-F. Operando Spectroscopic Study of Dynamic Structure of Iron Oxide Catalysts during CO₂ Hydrogenation. *ChemCatChem* **2018**, *10* (6), 1272.
- (279) Chen, L. B. Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings - A Review. *Surf. Rev. Lett.* **2006**, *13* (05), 535.
- (280) Jacobson, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 660.
- (281) Zhe, X.; Dioka, C. A.; Hendry, A. Aluminothermic Reduction of Zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25* (5), 695.
- (282) Abdelkader, A. M.; Daher, A.; Abdelkareem, R. A.; El-Kashif, E. Preparation of Zirconium Metal by the Electrochemical Reduction of Zirconium Oxide. *Metall. Mater. Trans. B* **2007**, *38* (1), 35.
- (283) Yang, R. Solubility and Diffusivity of Carbon in Metals. *J. Catal.* **1990**, *122* (1), 206.
- (284) Trimm, D. L. Coke Formation and Minimisation during Steam Reforming Reactions. *Catal. Today* **1997**, *37* (3), 233.
- (285) Muradov, N. Z. CO₂-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel. *Energy & Fuels* **1998**, *12* (1), 41.

-
- (286) Baker, R. Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene. *J. Catal.* **1972**, 26 (1), 51.
- (287) Cho, P.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Carbon Formation on Nickel and Iron Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (4), 668.
- (288) Sedor, K. E.; Hossain, M. M.; de Lasa, H. I. Reactivity and Stability of Ni/Al₂O₃ Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion (CLC). *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63 (11), 2994.
- (289) Mattison, T.; Johansson, M.; Lyngfelt, A. The Use of NiO as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. *Fuel* **2006**, 85 (5–6), 736.
- (290) Bhavsar, S.; Vesar, G. Chemical Looping beyond Combustion: Production of Synthesis Gas via Chemical Looping Partial Oxidation of Methane. *RSC Adv.* **2014**, 4 (88), 47254.
- (291) Bhavsar, S.; Vesar, G. Reducible Supports for Ni-Based Oxygen Carriers in Chemical Looping Combustion. *Energy & Fuels* **2013**, 27 (4), 2073.
- (292) Ishihara, T.; Nishida, K.; Nishiguchi, H.; Takita, Y.; Chaki, K. A New Reforming Process Based on CH₄ Decomposition Using a Hydrogen-Permeating Membrane Reactor. *Res. Chem. Intermed.* **2006**, 32 (3–4), 253.
- (293) Takenaka, S.; Ogihara, H.; Yamanaka, I.; Otsuka, K. Decomposition of Methane over Supported-Ni Catalysts: Effects of the Supports on the Catalytic Lifetime. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 217 (1–2), 101.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura R1. Ciclo termoquímico de reducción-oxidación con óxidos metálicos y disociación de H ₂ O y CO ₂ . Formación de vacantes de oxígeno en color verde.	2
Figura R2. Primera etapa de reducción en los ciclos termoquímicos redox con oxidación de metano de la perovskita LSM8A2.	6
Figura 1.1. Suministro total global de energía primaria por combustible en 2018 (fuente: IEA World Energy Balances 2018).	14
Figura 1.2. Evolución de la generación eléctrica por fuentes renovables en España desde 2014.	15
Figura 1.3. Capacidad global instalada de concentración de energía solar térmica.	16
Figura 1.4. Diagrama esquemático de una planta térmica solar.	17
Figura 1.5. Diagramas esquemáticos de los distintos sistemas de concentración solar.	18
Figura 1.6. Tecnologías solares en la producción de combustibles sintéticos.	20
Figura 1.7. Producción de hidrógeno mediante electrólisis fotovoltaica y fotoelectroquímica.	21
Figura 1.8. Esquema de un proceso termoquímico con concentrador solar parabólico para la producción de combustibles solares.	22
Figura 1.9. Esquema de un ciclo redox termoquímico de dos etapas con un óxido metálico como portador de oxígeno.	27
Figura 1.10. Configuraciones de reactores para los ciclos termoquímicos. A) reactores de intercambio térmico y B) reactores volumétricos.	29
Figura 1.11. Configuración de reactor solar con receptor de cavidad.	30
Figura 1.12. Estructura ideal de perovskita cúbica Pm3m.	37

Figura 1.13. A) Capacidad de reducción expresada como O ₂ liberado y b) producción de CO de diferentes composiciones de perovskita frente al sistema CeO ₂ [adaptado de Cooper y col. (2015)].	39
Figura 1.14. Comparativa de producciones de O ₂ y CO de perovskitas en función de la composición del catión A con los elementos La, Y, Sr y Ca. Temperaturas de reducción de 1.400 °C en Ar y oxidación de 1.000 °C en aire.	40
Figura 1.15. Comparativa de producciones de O ₂ y CO en función de la sustitución del catión A de la perovskita SrMnO ₃ . Temperaturas de reducción de 1.400 °C y oxidación de 1.000 °C.	40
Figura 1.16. Ejemplo de estudio termogravimétrico para la evaluación de la capacidad redox de diferentes composiciones de perovskita.	44
Figura 1.17. Datos bibliográficos del contenido en oxígeno de las perovskitas a) La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ y b) La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ en función de la presión parcial de oxígeno p _{O2} y la temperatura.	45
Figura 1.18. Ciclo termoquímico redox con oxidación parcial de metano empleando perovskitas.	46
Figura 3.1. Transformaciones químicas en el método de Pechini modificado.	56
Figura 3.2. Procedimiento de síntesis de la muestra Y ₂ O ₃ /ZrO ₂ (YSZ).	58
Figura 3.3. A) Interacción entre los rayos X y los planos atómicos de la muestra. B) Esquema de configuración del difractómetro.	61
Figura 3.4. Termobalanza SDT-Q600 y configuración interna.	63
Figura 3.5. Programa de temperaturas de un ciclo con reducción a 1.300 °C y oxidación a 1.000 °C.	64
Figura 3.6. Esquema de la instalación experimental para el desarrollo de los ciclos termoquímicos redox.	65
Figura 3.7. Programa de temperaturas y variaciones de composición de los gases los experimentos de ciclos de oxidación parcial de CH ₄ y disociación de CO ₂ .	67
Figura 4.1. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de la perovskita LSM5A5. S _{BET} = 3,7 m ² g ⁻¹ .	74

Figura 4.2. Posibles estructuras geométricas de las fases cristalinas de las perovskitas.	75
Figura 4.3. Difractogramas de la familia de perovskitas LSM.	76
Figura 4.4 Difractogramas de la familia de perovskitas LSMA.	78
Figura 4.5. Volumen de celda de las perovskitas LSMA en función del contenido en Al ³⁺ .	79
Figura 4.6. Difractograma de la muestra LSA.	80
Figura 4.7. Difractogramas y patrones de referencia de las perovskitas LSC.	81
Figura 4.8. Difractogramas correspondientes a las perovskitas LSF.	83
Figura 4.9. Imágenes SEM de la familia de perovskitas LSM.	85
Figura 4.10. Imágenes del mapeo elemental de la perovskita L6S4M. Imagen de la muestra (A) y distribución de los metales La (B), Sr (C) y Mn (D).	86
Figura 4.11. Imágenes del mapeo elemental de la perovskita LSM5A5. Imagen de la muestra (A) y distribución de los metales La (B), Sr (C), Mn (D) y Al (E).	87
Figura 4.12. Imágenes SEM de la familia de perovskitas LSC.	88
Figura 4.13. Imágenes del mapeo elemental de la perovskita L8S2C. Imagen de la muestra (A) y distribución de los metales La (B), Sr (C) y Co (D).	89
Figura 4.14. Imágenes de SEM de las perovskitas LSF sintetizadas.	90
Figura 4.15. Imágenes del mapeo elemental de la perovskita L9S1F. Imagen de la muestra (A) y distribución de los metales La (B), Sr (C) y Fe (D).	91
Figura 5.1. Ensayos termogravimétricos de un ciclo redox con las perovskitas LSM: A) composiciones con x = 0-0,5 y B) composiciones con x = 0,6-1.	97
Figura 5.2. Capacidad redox de las perovskitas LSM durante los ciclos termoquímicos redox en TGA.	99

Figura 5.3. Flujo de calor en la etapa de oxidación de las perovskitas LSM.	101
Figura 5.4. Difractogramas de las muestras LSM tras los ensayos termogravimétricos.	102
Figura 5.5. Ciclo termoquímico con disociación de CO ₂ en el reactor de lecho fijo, empleando la perovskita La _{0,2} Sr _{0,8} MnO ₃ .	103
Figura 5.6. Producciones calculadas de CO (línea verde) y O ₂ (línea azul oscuro) durante un ciclo termoquímico con disociación de CO ₂ con la perovskita La _{0,2} Sr _{0,8} MnO ₃ .	104
Figura 5.7. Liberación de oxígeno de las perovskitas LSM en la etapa de reducción de un ciclo termoquímico redox.	105
Figura 5.8. Producción de O ₂ de las perovskitas LSM en las etapas de reducción.	106
Figura 5.9. Difractograma de la perovskita LaMnO ₃ sintetizada y tras un ciclo redox.	107
Figura 5.10. Ensayos termogravimétricos de un ciclo redox con las perovskitas LSMA. Reducción a 1.300 °C en Ar y oxidación a 1.000 °C en aire.	110
Figura 5.11. Oxígeno liberado y recuperado en los ensayos TGA con las perovskitas LSMA.	111
Figura 5.12. Ensayos termogravimétricos de 3 ciclos Ar-Aire con las perovskitas LSMA de composición y = 0,4-0,6. Reducciones a 1.300, 1.200 y 1.100 °C en Ar y oxidaciones a 1.000 °C en aire.	112
Figura 5.13. Ensayos de 10 ciclos con la perovskita LSM5A5. Reducción a 1.300 °C en Ar y oxidación a 1.000 °C en aire.	113
Figura 5.14. Difractogramas de las perovskitas LSMA tras ensayos termogravimétricos.	114
Figura 5.15. Ciclo termoquímico con disociación de CO ₂ en el reactor de lecho fijo, empleando la perovskita LSM5A5.	115
Figura 5.16. Producción de O ₂ y CO en los ciclos termoquímicos redox con disociación de CO ₂ con las perovskitas LSMA.	116

Figura 5.17. Difractogramas de la perovskita LSM6A4 sintetizada y después de reacción.	118
Figura 5.18. Imágenes SEM de la perovskita LSM5A5: A) sintetizada y B) después de reacción.	119
Figura 5.19. Ciclos redox en TGA con las perovskitas LSC: A) $x = 0-0,5$; B) $x = 0,6-1$. Reducción a $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en Ar y oxidación a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire.	120
Figura 5.20. Capacidad redox de las perovskitas LSC en los ensayos en TGA.	122
Figura 5.21. Difractogramas de las muestras LC y L8S2C antes y después de los ensayos en termobalanza.	123
Figura 5.22. Difractogramas de las perovskitas L6S4C y L5S5C antes y después de los ensayos en termobalanza.	124
Figura 5.23. Difractogramas de la perovskita L4S6C antes y después del ensayo en termobalanza.	126
Figura 5.24. Generación y consumo de oxígeno en el ensayo de 10 ciclos con la perovskita L8S2C en TGA. Reducción a $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en Ar y oxidación a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire.	127
Figura 5.25. Primera etapa de reducción de los ciclos termoquímicos redox con las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.	128
Figura 5.26. Producción total de oxígeno de las perovskitas LSC en los ciclos termoquímicos redox.	129
Figura 5.27. Difractogramas de las perovskitas LC y L8S2CO inicial y después de los ciclos con disociación de CO_2 .	131
Figura 5.28. Difractogramas de las perovskitas L6S4C y L5S5C iniciales y después de los ciclos con disociación de CO_2 .	131
Figura 5.29. Difractogramas de las perovskitas L4S6C y L2S8C iniciales y después de los ciclos con disociación de CO_2 .	132
Figura 5.30. Difractograma de la perovskita SC tras los ciclos termoquímicos redox.	133

Figura 5.31. Comparativa de imágenes SEM de las perovskitas LSC tras los ciclos termoquímicos redox.	134
Figura 5.32. Ciclos redox en TGA con las perovskitas LSF. Reducción a 1.000 °C en Ar y oxidación a 600 °C en aire.	136
Figura 5.33. Capacidad redox de las perovskitas LSF en los ensayos en TGA: cantidad de oxígeno liberado y captado.	138
Figura 5.34. Ensayos de 10 ciclos con las perovskitas L1S9F y SF. Reducciones a 1.000 °C en Ar y oxidaciones a 600 °C en aire.	139
Figura 5.35. Producción de oxígeno durante la etapa de reducción en los ciclos termoquímicos con las perovskitas LSF.	140
Figura 5.36. Difractogramas de las perovskitas L3S7F y L1S9F antes y después de reacción.	141
Figura 6.1. Primera etapa de reducción de la perovskita LSM8A2 en presencia de metano.	151
Figura 6.2. Perfiles de producción de A) H ₂ O y B) CO ₂ durante la primera etapa de reducción en metano con las perovskitas LSMA.	152
Figura 6.3. Perfiles de producción de A) H ₂ y B) CO durante la primera etapa de reducción en metano con las perovskitas LSMA.	154
Figura 6.4. Producción de H ₂ y CO y relación H ₂ /CO durante la primera etapa de reducción para la perovskita LSM8A2.	156
Figura 6.5. Producciones totales de A) H ₂ y B) CO en las etapas de reducción con las perovskitas LSM.	158
Figura 6.6. Producción de CO en las etapas de oxidación de las perovskitas LSMA.	160
Figura 6.7. Difractogramas de las perovskitas La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ y La _{0,6} Sr _{0,4} Mn _{0,8} Al _{0,2} O ₃ sintetizadas y tras los 5 ciclos redox.	162
Figura 6.8. Difractogramas de las perovskitas La _{0,6} Sr _{0,4} Mn _{0,6} Al _{0,4} O ₃ y La _{0,6} Sr _{0,4} Mn _{0,5} Al _{0,5} O ₃ sintetizadas y tras los 5 ciclos redox.	163
Figura 6.9. Difractogramas de las perovskitas La _{0,6} Sr _{0,4} Mn _{0,4} Al _{0,6} O ₃ y La _{0,6} Sr _{0,4} Mn _{0,2} Al _{0,8} O ₃ sintetizadas y tras los 5 ciclos redox.	164

Figura 6.10. Reducción durante el calentamiento en CH ₄ de la perovskita L9S1F.	166
Figura 6.11. Producción de H ₂ O (estimada) y CO ₂ durante la primera etapa de reducción en los ciclos redox con CH ₄ con las perovskitas LSF.	167
Figura 6.12. Conversión de metano durante la primera etapa de reducción con las perovskitas LSF.	168
Figura 6.13. Producciones de H ₂ y CO durante las etapas de reducción de los ciclos redox en condiciones isoterma con las perovskitas LSF.	169
Figura 6.14. Producción de H ₂ durante los sucesivos ciclos con CH ₄ con la perovskita L9S1F. Producción total de H ₂ (rojo) y contribución estimada de la descomposición de metano (azul).	171
Figura 6.15. A) Conversión de metano durante los 5 ciclos redox a 850 °C con las perovskitas LSF. B) Ampliación de la segunda etapa de reducción.	172
Figura 6.16. Producción de CO durante la primera etapa de oxidación en ciclos redox con CH ₄ y CO ₂ empleando las perovskitas LSF.	173
Figura 6.17. Producción de CO durante las etapas de oxidación en los ciclos termoquímicos redox con CH ₄ y CO ₂ empleando las perovskitas LSF.	174
Figura 6.18. A) Análisis DRX de las perovskitas LSF tras 5 ciclos redox y B) ampliación del difractograma de la perovskita L7S3F en el rango $2\theta = 31,5-33,5^\circ$.	175
Figura 6.19. Difractogramas de las perovskitas La _{0,1} Sr _{0,9} FeO ₃ y SrFeO ₃ sintetizadas y tras los 5 ciclos redox.	176
Figura 6.20. Imágenes SEM de las perovskitas LSF sintetizadas y después de 5 ciclos (DR).	177
Figura 6.21. Ensayo de larga duración con reformado de CH ₄ (5% en Ar) empleando la perovskita L9S1F.	178
Figura 6.22. Espectros Raman de la perovskita L9S1F sintetizada (línea roja) y tras reducción total (línea negra).	179

Figura 6.23. Análisis DRX de la perovskita L9S1F A) sintetiza, B) tras reducción total en CH ₄ y C) tras 5 ciclos redox adicionales en CO ₂ y CH ₄ .	180
Figura 6.24. Imágenes TEM de la muestra L9S1F reducida: A) partícula de La ₂ O ₃ y B) partícula de Fe o Fe ₃ C encapsulada por carbono.	181
Figura 6.25. Oxidación a temperatura programada en CO ₂ (5% en He) con la perovskita L9S1F totalmente reducida en CH ₄ .	182
Figura 7.1. Difractograma de la estructura YSZ sintetizada.	187
Figura 7.2. Imagen SEM de la estructura YSZ sintetizada.	187
Figura 7.3. Primera etapa de reducción de los ciclos redox con CH ₄ empleando el soporte YSZ.	188
Figura 7.4. Perfiles de producción de H ₂ y CO calculados en los 5 ciclos redox con oxidación de CH ₄ y disociación de CO ₂ empleando la estructura YSZ.	190
Figura 7.5. Difractogramas del soporte YSZ sintetizado, después de los ensayos en termobalanza (DTGA) y en el reactor de lecho fijo (DR).	191
Figura 7.6. Difractograma de la perovskita L9S1F soportada en YSZ mediante mezcla física e identificación de las fases presentes.	192
Figura 7.7. Análisis SEM de la muestra L9S1F/YSZ-MF y distribución de los metales Zr (azul claro), Fe (rojo) y La (amarillo).	193
Figura 7.8. Primera etapa de reducción en presencia de metano del sistema L9S1F/YSZ-MF.	194
Figura 7.9. Perfiles de producción de H ₂ , CO y relación H ₂ /CO durante la etapa de reducción del segundo ciclo redox empleando el sistema L9S1/YSZ-MF.	196
Figura 7.10. Conversión de CH ₄ en las etapas de reducción en los ciclos con el sistema L9S1F/YSZ-MF.	197
Figura 7.11. Difractograma e identificación de fases de la muestra L9S1F/YSZ-MF sintetizada y tras reacción.	198
Figura 7.12. Difractograma e identificación de las fases presentes en el sistema L9S1F/YSZ.	199

Figura 7.13. Análisis SEM de la muestra L9S1F/YSZ y distribución de los metales Zr (azul claro), Fe (rojo) y La (amarillo).	200
Figura 7.14. Primera etapa de reducción en presencia de metano empleando el sistema L9S1F/YSZ.	201
Figura 7.15. Conversión de CH ₄ en las etapas de reducción en los ciclos con el sistema L9S1F/YSZ.	203
Figura 7.16. Difractogramas e identificación de fases del sistema L9S1F/YSZ fresco y tras reacción.	204
Figura 7.17. Comparativa de la relación H ₂ /CO en función del tiempo entre los sistemas L9S1F/YSZ-MF, L9S1F/YSZ y L9S1F durante A) toda la segunda etapa de reducción y B) intervalo ampliado en los minutos 146-161.	205
Figura 7.18. Producción de CO en las etapas de oxidación en los ciclos redox empleando los sistemas L9S1F, L9S1F/YSZ-MF y L9S1F/YSZ.	206
Figura 7.19. Difractogramas de las perovskitas L9S1F impregnadas con Ni.	208
Figura 7.20. Imágen SEM y distribución de los metales La (amarillo), Sr (rojo), Fe (verde) y Ni (azul) de la muestra Ni/L9S1F-0,8.	209
Figura 7.21. Imagen TEM de la perovskita L9S1F impregnada con 0,8 % de Ni.	210
Figura 7.22. Capacidad redox de las muestras L9S1F con impregnación de Ni en los ensayos termogravimétricos.	211
Figura 7.23. Difractogramas de la perovskita L9S1F impregnada con Ni tras los ensayos termogravimétricos.	211
Figura 7.24. Primera etapa de reducción en presencia de CH ₄ en los ciclos redox empleando la muestra Ni/L9S1F-0,8.	212
Figura 7.25. Reducción de las partículas de NiO durante la primera etapa de reducción de los ciclos redox empleando los sistemas de perovskita L9S1F impregnada	213 214
Figura 7.26. Producción total de H ₂ y CO en las etapas de reducción de los ciclos redox empleando las perovskitas impregnadas con Ni.	216

Figura 7.27. Relación H_2/CO en las etapas de reducción de reformado de metano.	217
Figura 7.28. Perfiles de relación H_2/CO durante la segunda etapa de reducción de la perovskita L9S1F impregnada con distintas cantidades de Ni.	218
Figura 7.29. Producción de CO en las etapas de oxidación de la perovskita L9S1F impregnadas con Ni.	219
Figura 7.30. Difractogramas de las perovskitas impregnadas con Ni tras los ciclos redox.	220

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Producción de hidrógeno de diferentes óxidos no volátiles en ciclos termoquímicos redox.	33
Tabla 1.2. Producciones de hidrógeno y condiciones de operación de diferentes sistemas redox basados en CeO ₂ .	35
Tabla 3.1. Nomenclatura utilizada para las familias de perovskitas.	55
Tabla 4.1. Porcentajes molares de los componentes metálicos de las perovskitas LSM (La _{1-x} Sr _x MnO ₃).	71
Tabla 4.2. Porcentajes molares de los componentes metálicos de las perovskitas LSMA (La _{0,6} Sr _{0,4} Mn _{1-y} Al _y O ₃).	72
Tabla 4.3. Porcentajes molares de los componentes metálicos de las perovskitas LSC (La _{1-x} Sr _x CoO ₃).	72
Tabla 4.4. Porcentajes molares de los componentes metálicos de las perovskitas LSF (La _{1-x} Sr _x FeO ₃).	73
Tabla 4.5. Superficie específica de las perovskitas sintetizadas calculada a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N ₂ .	74
Tabla 4.6. Parámetros cristalinos de las perovskitas LSM.	76
Tabla 4.7. Parámetros cristalinos de las perovskitas LSMA.	79
Tabla 4.8. Parámetros cristalinos de las perovskitas LSC.	81
Tabla 4.9. Parámetros cristalinos de las perovskitas LSF.	83
Tabla 5.1. Resultados de la etapa de reducción de las perovskitas LSM.	98
Tabla 5.2. Resultados de la etapa de reducción de las perovskitas LSMA.	110
Tabla 5.3. Resultados de la producción de O ₂ y CO de las perovskitas LSMA en los ciclos termoquímicos con disociación de CO ₂ .	117
Tabla 5.4. Resultados de la etapa de reducción de las perovskitas LSF.	137
Tabla 6.1. Ensayo inicial de blanco en los ciclos termoquímicos con metano.	150

Tabla 6.2. Producción total de H ₂ y CO durante las dos primeras etapas de reducción.	155
Tabla 7.1. Producción de H ₂ y CO en los ciclos redox con la estructura YSZ.	190
Tabla 7.2. Comparativa de producciones de H ₂ y CO en los ciclos redox entre la perovskita L9S1F y el sistema L9S1F/YSZ-MF.	195
Tabla 7.3. Comparativa de producciones de H ₂ y CO en los ciclos redox entre el sistema L9S1F/YSZ y la perovskita L9S1F pura.	202
Tabla 7.4. Producciones de H ₂ y CO en las etapas de reducción de los ciclos redox a 850 °C con 5% CH ₄ en Ar.	216
Tabla 7.5. Producciones de CO en las etapas de oxidación de los ciclos redox a 850 °C con 5% CO ₂ en He.	220

CONGRESOS Y PUBLICACIONES

Congresos y Seminarios

- Daniel Sastre, Alfonso J. Carrillo, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Producción de combustibles solares mediante el desarrollo de Perovskitas con capacidad redox para la Disociación termoquímica de CO₂ y H₂O”. **Comunicación con Póster** en el II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT), Ciudad Real, 27-29 de junio 2016.
- Daniel Sastre, Alfonso J. Carrillo, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Solar Fuels Production from H₂O and CO₂ Splitting by Thermochemical Redox Cycles with Perovskites”. **Presentación Oral** en el congreso Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2016). Madrid, 7-9 de septiembre de 2016.
- Daniel Sastre, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Exploring the Redox Behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-x}Al_xO₃ Perovskites for CO₂-Splitting in Thermochemical Cycles”. **Comunicación Oral** en el 5º Workshop Anual para Jóvenes Investigadores de IMDEA Energía. Madrid, diciembre 2016.
- Daniel Sastre, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Reformado de metano y disociación de CO₂ utilizando perovskitas La_{1-x}Sr_xFeO₃”. **Presentación de Póster** en el Congreso de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT’17). Comunicación en Póster. Oviedo, 26-28 de junio de 2017.
- Daniel Sastre, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Chemical Looping Reforming of methane and CO₂ splitting using La_{1-x}Sr_xFeO₃ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1) perovskites”. **Comunicación Oral** en el X Congreso Mundial de Ingeniería Química (WCCE10). Barcelona, 1-5 de octubre 2017.
- Daniel Sastre, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Chemical Looping Reforming of methane and CO₂ splitting with perovskites”. **Comunicación Oral** en el 6º Workshop Anual para Jóvenes Investigadores de IMDEA Energía. Madrid. diciembre 2017.
- Daniel Sastre, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Estudio comparativo del efecto del gas reductor en la producción de gas de síntesis mediante ciclos termoquímicos redox utilizando perovskitas LSMA”.

Comunicación de Póster en el III Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT). Valencia, 25-27 de junio 2018.

- Daniel Sastre, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Improving the perovskite performance in syngas production via redox cycles”. **Comunicación Oral** en el 7º Workshop Annual para Jóvenes Investigadores de IMDEA Energía. Madrid, diciembre de 2018.
- Daniel Sastre, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Efecto de la adición de Ni a la perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ para la producción de gas de síntesis en procesos cíclicos de reformado de CH_4 y disociación de CO_2 ”. **Comunicación Oral** en el Congreso de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT’19). Córdoba, 24-26 de junio de 2019.
- Daniel Sastre, David P. Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado. “Improving the perovskite performance in syngas production via redox cycles”. **Presentación de Póster** en la 3ª edición del Congreso Aportando valor al CO_2 . Madrid, 2-3 de octubre de 2019.

Publicaciones

- **D. Sastre**, D.P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado. “Chemical Insights on the Activity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Perovskites for Chemical Looping Reforming of Methane Coupled with CO_2 -Splitting”, *Journal of CO_2 Utilization*.
- N.W. Hlongwa, **D. Sastre**, E. Iwuoha, A.J. Carrillo, C. Ikpo, D.P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado, “Exploring the thermochemical heat storage capacity of AMn_2O_4 (A = Li or Cu) spinels”, *Solid State Ionics* 320 (2018) 316-324. Revista Q2.
- **D. Sastre**, A.J. Carrillo, D.P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado, “Exploring the Redox Behavior of $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ Perovskites for CO_2 -Splitting in Thermochemical Cycles”, *Topics in Catalysis* 60 (2017) 1108–1118. Revista Q2. Citas: 1.
- A.J. Carrillo, **D. Sastre**, D.P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado, “Revisiting the BaO_2/BaO redox cycle for solar thermochemical energy storage”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 8039-8048. Revista Q1. Citas: 22
- J. Carrillo, **D. Sastre**, L. Zazo, D.P. Serrano, J.M. Coronado, P. Pizarro, “Hydrogen production by methane decomposition over MnO_x/YSZ catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 19382-19389. Revista Q1. Citas: 5.

