



UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE SrTiO_3 Y SU EFECTO SOBRE LA ADSORCIÓN
DE DIOLES DERIVADOS DE LA BIOMASA.

GABRIEL TOMAS BERNALES MEDINA

Proyecto de Investigación presentado a la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad de Concepción para optar al Grado Académico de Magister en Ciencias

Química

Profesor Guía: Eduardo José Delgado Ramírez

Profesora: Co-Guía Gina Pecchi Sánchez

Julio, 2022

Concepción, Chile



c) 2022, Gabriel Tomas Bernales Medina

Se autoriza la reproducción total o parcial con fines académicos por cualquier medio o procedimiento incluyendo la cita bibliográfica del documento



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a mis profesores guía en esta tesis Eduardo Delgado y Gina Pecchi por aconsejarme, guiarme y brindarme su ayuda en todo este proceso investigativo. También agradecer a mis compañeros y amigos de laboratorio de Química teórica Ignacio Lizana y Felipe Toledo por toda la ayuda brindada y entrega de su conocimiento en esta área de la química teórica en la cual empecé desde cero. También agradecer a todos los colegas y profesores de la facultad de Ciencias Químicas de los laboratorios de Catálisis, que me ayudaron en esta tesis, siempre con buena disposición a resolver mis dudas y brindar una mano cuando la necesité.

Agradecer también a mi madre Marcela Medina por todo su apoyo y amor condicional, por siempre creer en mí y motivándome a crecer como profesional y persona, y a toda mi familia en general. Agradecer también a mi pareja Maryanne Pizarro por todo su apoyo y estar ahí en mis momentos de baja motivacional para brindarme su apoyo y compañía.

Agradecer también al programa de Postgrado de la Universidad de Concepción por darme la oportunidad de hacer mi Magister por la beca de articulación, la cual me permitió hacer el primer año de magister en paralelo con mi quinto año de carrera de Pregrado, Licenciatura en Química -Químico. También agradecer a ANID por ofrecer la beca de Magister Nacional N°22211244, la cual me ayudo económicamente.

TABLA DE CONTENIDOS

| | | |
|------------|--|------------------|
| I | Introducción | 1 |
| II | Hipótesis y objetivos | 12 |
| 2.1 | <i>Hipótesis</i> | <i>12</i> |
| 2.2 | <i>Objetivo general</i> | <i>12</i> |
| 2.3 | <i>Objetivos específicos.....</i> | <i>12</i> |
| III | Metodología | 14 |
| 3.1 | <i>Síntesis de los materiales</i> | <i>14</i> |
| 3.1.1 | <i>Enriquecimiento con terminación SrO</i> | <i>14</i> |
| 3.1.2 | <i>Enriquecimiento con terminación TiO₂.....</i> | <i>14</i> |
| 3.2 | <i>Técnicas de caracterización.....</i> | <i>15</i> |
| 3.2.1 | <i>Difracción de Rayos-X (DRX).....</i> | <i>15</i> |
| 3.2.2 | <i>Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K.....</i> | <i>15</i> |
| 3.2.3 | <i>Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)</i> | <i>17</i> |
| 3.2.4 | <i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i> | <i>17</i> |
| 3.2.5 | <i>Desorción térmica programada de O₂ (DTP-O₂)</i> | <i>18</i> |
| 3.2.6 | <i>Desorción térmica programada de NH₃ (DTP- NH₃).....</i> | <i>19</i> |
| 3.2.7 | <i>Desorción térmica programada de CO₂ (DTP- CO₂).....</i> | <i>20</i> |
| 3.2.8 | <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i> | <i>20</i> |
| 3.3 | <i>Cálculos teóricos</i> | <i>22</i> |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.3.1 | <i>Comparación de funcionales híbridos DFT</i> | 22 |
| 3.3.2 | <i>Análisis conformacional</i> | 25 |
| 3.3.3 | <i>Energía de adsorción</i> | 26 |
| IV | Discusión y resultados | 28 |
| 4.1 | Resultados experimentales | 28 |
| 4.1.1 | <i>Difracción de rayos x (DRX)</i> | 28 |
| 4.1.2 | <i>Isotermas de adsorción de N₂</i> | 29 |
| 4.1.3 | <i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier</i> | 30 |
| 4.1.4 | <i>Reducción térmica programa H₂</i> | 31 |
| 4.1.5 | <i>Desorción térmica programa de Oxígeno (O₂)</i> | 32 |
| 4.1.6 | <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i> | 34 |
| 4.1.7 | <i>Desorción térmica programada de amoníaco (DTP- NH₃)</i> | 43 |
| 4.1.8 | <i>Desorción térmica programada de dióxido de carbono (DTP- CO₂)</i> | 46 |
| 4.2 | Resultados de cálculos teóricos | 49 |
| 4.2.1 | <i>Comparación de funcionales híbridos DFT</i> | 49 |
| 4.2.2 | <i>Análisis conformacional</i> | 54 |
| 4.2.2.1 | <i>Etilenglicol</i> | 54 |
| 4.2.2.2 | <i>Propilenglicol</i> | 55 |
| 4.2.2.3 | <i>(R,3R)-2,3-butanodiol</i> | 56 |
| 4.2.2.4 | <i>(2R,3S)-2,3-butanodiol</i> | 57 |
| 4.2.3 | <i>Energía de adsorción</i> | 58 |
| 4.2.3.1 | <i>Adsorción en terminación SrO</i> | 58 |
| 4.2.3.2 | <i>Adsorción en terminación TiO₂</i> | 61 |

| | | |
|------------|---------------------------|-----------|
| V | Conclusiones..... | 66 |
| VI | Anexos | 69 |
| VII | Bibliografía | 77 |



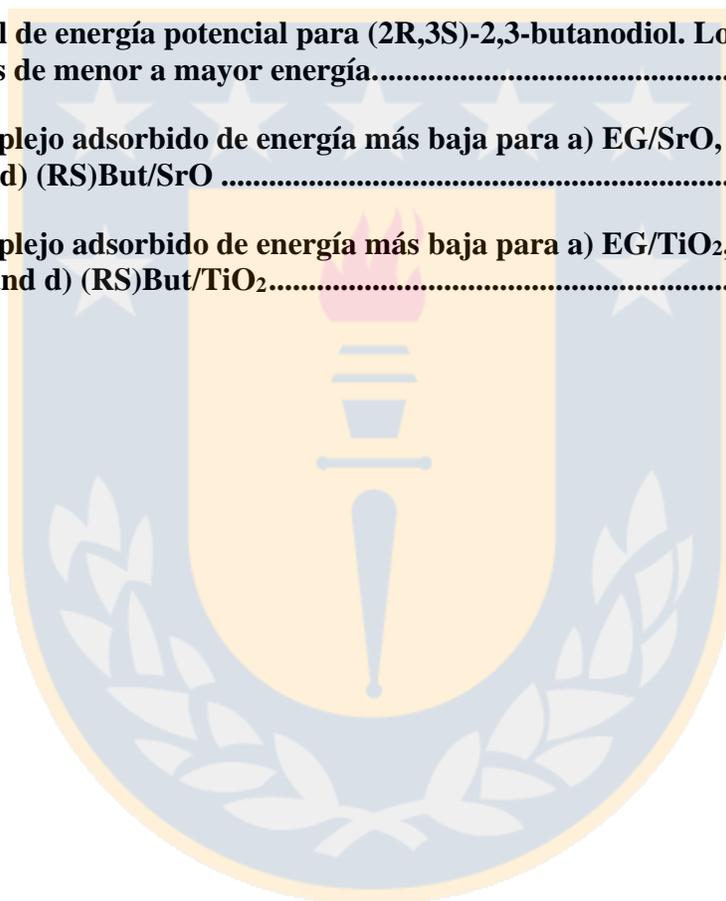
INDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----------|
| Tabla 4.1 Superficie específica calculadas mediante el método B.E.T | 30 |
| Tabla 4.2 Energías de enlace y sus respectivas áreas bajo la curva obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS O 1s. | 35 |
| Tabla 4.3 Energías de enlace y sus respectivas áreas bajo la curva obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS Ti 2p | 37 |
| Tabla 4.4 Razón superficial de áreas $2p_{3/2}$ Ti (III)/Ti (IV). | 38 |
| Tabla 4.5 Energías de enlace y sus respectivas áreas bajo la curva obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS Sr 3d..... | 39 |
| Tabla 4.6 Tratamiento matemático para las áreas obtenidas de los espectros mediante el software CASAXPS | 41 |
| Tabla 4.7 Áreas totales bajo la curva de los perfiles DTP-NH₃ y DTP-CO₂ para los materiales SrTiO₃, SrTiO₃ (SrO) y SrTiO₃ (TiO₂) | 46 |
| Tabla 4.8 Tabla de comparaciones de las geometrías del etilenglicol | 51 |
| Tabla 4.9 Propiedades geométricas clave de sustratos libres y adsorbidos | 53 |
| Tabla 4.10 Propiedades geométricas clave de sustratos libres y adsorbidos | 60 |
| Tabla 4.11 Cargas de NBO por átomo para el sustrato aislado y la superficie y los sustratos adsorbidos en SrTiO₃ terminado en SrO | 61 |
| Tabla 4.12 Propiedades geométricas clave de sustratos libres y adsorbidos | 63 |
| Tabla 4.13 Cargas de NBO por átomo para el sustrato aislado y la superficie y los sustratos adsorbidos en SrTiO₃ terminado en TiO₂..... | 64 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 1. Esquema de reacción de 1,2-propanodiol sobre catalizadores ácido-base (adaptado de referencia (18)) | 4 |
| Figura 2. Mecanismo E1cB propuesto para la deshidratación y deshidrogenación de 2-propanol sobre catalizadores de tipo perovskita (adaptado de referencia (30)) | 9 |
| Figura 3. Estructura del modelo clusterizado de SrTiO₃..... | 24 |
| Figura 4. Esquema del ángulo diedro α para los diferentes dioles. R^{1,2}= H o CH₃..... | 25 |
| Figura 5. Posiciones iniciales del diol sobre la terminación a) TiO₂ y b) SrO de la perovskita SrTiO₃..... | 27 |
| Figura 6. DRX perovskita comercial y perovskitas pretratadas | 28 |
| Figura 7. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ perovskita comercial y perovskitas pretratada..... | 29 |
| Figura 8. FTIR de la perovskita comercial y perovskitas pretratadas | 30 |
| Figura 9. Perfiles de TPR-H₂ de la perovskita comercial y perovskitas pretratadas..... | 31 |
| Figura 10. Perfiles DTP-O₂ de la perovskita comercial y perovskitas pretratadas | 32 |
| Figura 11. Espectros XPS O 1s para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas. | 34 |
| Figura 12. Espectros XPS Ti 2p para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas. | 36 |
| Figura 13. XPS Sr 3d para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas. | 38 |
| Figura 14. Razón atómica nominal y superficial Sr/Ti para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas..... | 42 |
| Figura 15. DTP-NH₃ para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas. | 43 |
| Figura 17. DTP-CO₂ para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas. | 46 |
| Figura 18. Correlación entre la relación superficial Sr/Ti y los cambios en la acidez y basicidad total en SrTiO₃..... | 49 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 19. Complejo adsorbido de energía más baja para Etilenglicol sobre la terminación TiO₂ ocupando los funcionales a) B3LYP, b) M062X y c) wB97XD | 53 |
| Figura 20. Perfil de energía potencial del etilenglicol. Los mínimos locales están ordenados de menor a mayor energía..... | 55 |
| Figura 21. Perfil de energía potencial del propilenglicol. Los mínimos locales están ordenados de menor a mayor energía..... | 56 |
| Figura 22. Perfil de energía potencial para (2R,3R)-2,3-butanodiol. Los mínimos locales están ordenados de menor a mayor energía..... | 57 |
| Figura 23. Perfil de energía potencial para (2R,3S)-2,3-butanodiol. Los mínimos locales están ordenados de menor a mayor energía..... | 58 |
| Figura 24. Complejo adsorbido de energía más baja para a) EG/SrO, b) PG/SrO c) (RR)But/SrO y d) (RS)But/SrO | 59 |
| Figura 25. Complejo adsorbido de energía más baja para a) EG/TiO₂, b) PG/TiO₂ c) (RR)But/TiO₂ and d) (RS)But/TiO₂..... | 62 |



INDICE DE ECUACIONES

1 Factor de tolerancia

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

2 Ecuación linealizada BET

$$\frac{P/P^0}{X_{ads}(1 - P/P^0)} = \frac{c - 1}{X_m} * P/P^0 + \frac{1}{X_m c} ; 0.05 < P/P^0 < 0.$$

3 Superficie específica

$$S_{BET} = X_m N_0 \sigma_{N_2} 10^{-18}$$

4 Energía de enlace

$$E_L = h\nu - E_k$$

5 Relación superficial Sr/Ti

$$Sr/Ti = \frac{A_{normalizada}^{Sr}}{A_{normalizada}^{Ti}} = \frac{A^{Sr}/6,62}{A^{Ti}/7,81}$$

6 Energía de adsorción

$$E_{ads} = E_{total} - (E_{SrTiO_3} + E_{sustrato})_{aislados}$$

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de tesis fue estudiar mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), y en un modelo clusterizado, la influencia de las terminaciones superficiales SrO y TiO₂ de la perovskita SrTiO₃, en la adsorción de los dioles derivados de la biomasa etilenglicol, propilenglicol y 2,3-butanodiol. Los complejos adsorbidos en cada superficie, y sus respectivas energías de adsorción, fueron obtenidos mediante la optimización del mínimo global de cada diol sobre un *cluster* de SrTiO₃, usando el software gaussian16. Para complementar la discusión de los resultados teóricos, una perovskita comercial fue sometida a un flujo de 5% O₂/He a 550°C para enriquecer la superficie con la terminación SrO. Por otro lado, la perovskita comercial fue también tratada con una solución acuosa de 0.2 M HNO₃ a temperatura ambiente, con el fin de enriquecer la superficie con la terminación TiO₂. La perovskita comercial y pretratadas fueron caracterizadas por las técnicas, DRX, isotermas de adsorción de N₂ a 77 K, FTIR, TPR, DTP-O₂, DTP-CO₂, DTP-NH₃, XPS. Los resultados teóricos mostraron que el modo de adsorción para los dioles sobre la terminación SrO, contempla una interacción por enlace de hidrogeno entre un grupo hidroxilo y un oxígeno superficial asociado a una interacción del tipo ácido-base de Brønsted (~1,22 Å), además de una interacción oxígeno-metal entre el grupo hidroxilo y estroncios superficiales, asociados a una interacción del tipo ácido base Lewis (~2,85 Å). Por el contrario, sobre la terminación TiO₂ solamente se observó interacciones del tipo ácido base de Lewis entre los oxígenos de los grupos hidroxilos de los dioles y titanios superficiales (~2,10 Å). Esta diferencia en los modos de adsorción se debe a las diferencias de acidez y basicidad que presentaron estas dos terminaciones, diferencias que están respaldadas por los resultados experimentales que mostraron una correlación entre la relación superficial Sr/Ti y su carácter ácido y base; a mayor Sr/Ti aumenta la basicidad del material y disminuye su acidez, indicando que la terminación SrO posee una mayor carácter básico que la terminación TiO₂.

ABSTRACT

The influence of SrO and TiO₂ surface terminations of SrTiO₃ perovskite on the adsorption of the biomass-derived diols ethylene glycol, propylene glycol and 2,3-butanediol using density functional theory (DFT) in a clustered model was studied in this thesis work. Using gaussian16 software, the complexes adsorbed on each surface, and their respective adsorption energies, were obtained by optimizing the global minimum of each diol on a SrTiO₃ cluster. To complement the discussion of the theoretical results, a commercial perovskite was subjected to a 5% O₂/He flux at 550°C to enrich the surface with the SrO termination. On the other hand, the commercial perovskite was also treated with an aqueous solution of 0.2 M HNO₃ at room temperature in order to enrich the surface with the TiO₂ termination. The commercial and pretreated perovskite was characterized by XRD, N₂ adsorption isotherms at 77 K, FTIR, TPR, DTP-O₂, DTP-CO₂, DTP-NH₃, XPS techniques. The theoretical results showed that the adsorption mode for the diols on the SrO termination, contemplates an interaction by hydrogen bonding between a hydroxyl group and a surface oxygen associated with a Brønsted acid-base type interaction (~1.22 Å), in addition to an oxygen-metal interaction between the hydroxyl group and surface strontium, associated with a Lewis acid-base type interaction (~2.85 Å). In contrast, on the TiO₂ termination only Lewis acid-base type interactions were observed between the oxygens of the hydroxyl groups of the surface diols and titaniums (~2.10 Å). This difference in the adsorption modes is due to the differences in acidity and basicity that these two terminations presented, differences that are supported by the experimental results that showed a correlation between the Sr/Ti surface ratio and its acid and base character; the higher Sr/Ti increases the basicity of the material and decreases its acidity, indicating that the SrO termination has a higher basic character than the TiO₂ termination.

INTRODUCCIÓN

El reemplazo de combustibles fósiles ha sido un permanente desafío para el mundo científico, ya que son una fuente de energía no renovable, y por otro lado su combustión conduce a la formación de productos que contribuyen significativamente al calentamiento global o efecto invernadero. En este contexto, la biomasa aparece como una fuente alternativa de energía renovable, y también para producción de moléculas plataforma de interés industrial (1). La biomasa está constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, cuya complejidad química permite su conversión en una gran diversidad en productos, como alquenos, alcoholes, combustibles líquidos, hidrocarburos aromáticos (1, 2). Para la obtención de biocombustibles e hidrocarburos, se requiere disminuir el contenido de oxígeno de la biomasa para aumentar la cantidad de enlaces C-C, y generar combustibles líquidos de alta densidad energética(3). Dentro de los diversos grupos funcionales que se presentan en la biomasa y sus derivados, se encuentran grupos hidroxilos a la forma de alcoholes, tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol(propilenglicol), 2,3-butanodiol y glicerol, los cuales se pueden convertir a través de reacciones catalíticas heterogéneas de deshidratación y/o deshidrogenación en productos de mayor valor agregado (3-5). En este tipo de reacciones, la composición del catalizador y la ubicación de los grupos hidroxilos en la molécula, juegan un rol importante en la actividad y selectividad de la reacción (6-8). El etilenglicol y propanodiol se pueden obtener a través de la hidrogenación catalítica del glicerol, el cual es una molécula plataforma obtenida de la biomasa (9, 10), y el butanodiol por fermentación directa de la biomasa (11, 12).

Para reacciones catalíticas heterogéneas de deshidratación de alcoholes se han reportado catalizadores ácidos (13), tales como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en donde los sitios activos para la conversión del alcohol o del polialcohol, hacia alquenos o grupos carboxílicos, son sitios ácidos de Lewis (14, 15). Dohnálek (16) reporta para $\text{TiO}_2(110)$ parcialmente reducido, oxidado o hidroxilado, que no hay diferencias en la selectividad de la reacción de 1,2-propanodiol hacia propileno y acetona como productos mayoritarios de la reacción sobre la superficie reducida e hidroxilada. Sin embargo, las diferencias en la selectividad en la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ oxidada, son atribuidas a los distintos sitios activos del catalizador. El efecto de la influencia del número y el lugar de los grupos hidroxilos del sustrato en la actividad y selectividad de un catalizador se puede reconocer al comparar los resultados de la conversión de 1,2-propanodiol, con los de 1,2-etanodiol. En 1,2-propanodiol, la mayor selectividad hacia la formación de propileno que acetona se atribuye al grupo metilo adicional que presenta la molécula (17). Bo-Qing Xu et al. (18) reportan el efecto de la acidez del catalizador para una serie de catalizadores de óxidos metálicos en la conversión de 1,2 y 1,3-propanodiol. En la conversión de 1,2-propanodiol se observa una mayor selectividad hacia la formación de propanal al emplear catalizadores de mayor acidez, en cambio en la conversión de 1,3-propanodiol no se observa preferencia alguna hacia la formación de un determinado producto de reacción. Finalmente, los autores reportan que solo el catalizador de mayor basicidad, CeO_2 , presenta una alta selectividad hacia el alcohol alílico. En base a la distribución de productos, Bo-Qing Xu propone un esquema de reacción para la conversión del 1,2-propanodiol, que se muestra en la Figura 1. Se observa que la eliminación del grupo hidroxílico del carbono secundario mediante deshidratación puede seguir la ruta I o la ruta II. La ruta I produce el alcohol alílico y la ruta II formación de un intermediario inestable que se transforma en propanal. Con relación a la ruta III se produce la eliminación del grupo hidroxílico del carbono primario generando el intermediario 2-hidroxi-1-propeno, el cual

es inestable y se reordena generando una cetona. Los catalizadores ácidos tienen preferencia hacia la formación de propanal, que concuerda con la literatura en que la reacción de deshidratación se ve favorecida por sitios ácidos (19-21). En base al esquema propuesto, los autores proponen que la ruta I se favorece en los sitios ácidos a través de una eliminación E1, y que la mayor selectividad hacia propanal se explica por la formación de un carbocatión secundario, más inestable que el carbocatión primario de la ruta III cuando se forma la cetona. Por otro lado la ruta IV contempla la formación de acetaldehído y formaldehído mediante una deshidrogenación del 1,2-propanodiol, estos productos a su vez pueden sufrir una hidrogenación formando etanol y/o metanol, los autores comentan que los pasos de deshidrogenación/hidrogenación del 1,2-propanodiol podría estar relacionado con sitios básicos superficiales, ya que los catalizadores básicos como el CeO_2 mostraron una mayor selectividad hacia la formación de metanol que los catalizadores de mayor acidez.

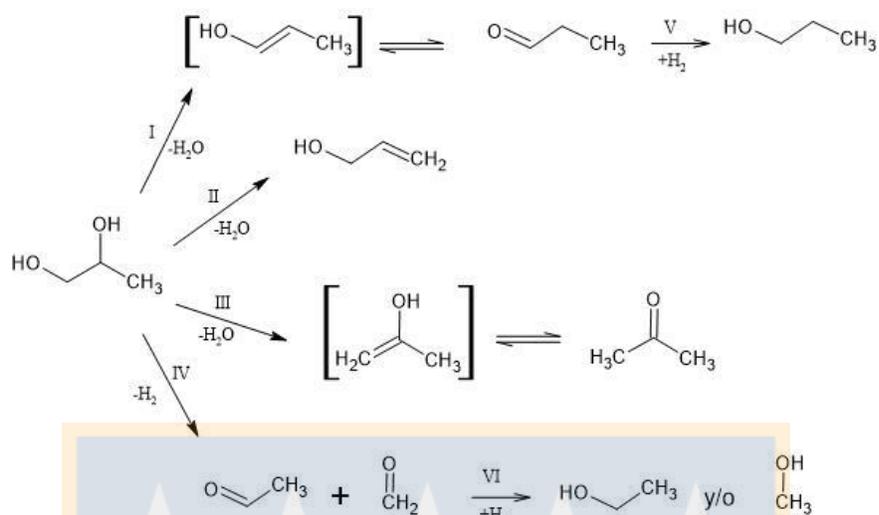


Figura 1. Esquema de reacción de 1,2-propanodiol sobre catalizadores ácido-base (adaptado de referencia (18))

El desarrollo de la química teórica, conjuntamente con los avances en informática, ha tenido una gran repercusión en diversas áreas de la Química. En Catálisis Heterogénea, se ha utilizado para explicar y validar mecanismos de reacción propuestos a partir de data experimental, así como también para estudiar los modos de adsorción más favorables. Así, por ejemplo, se ha reportado resultados teóricos, basados en la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), que la reacción de conversión catalítica heterogénea de alcoholes sobre óxidos metálicos es iniciada la formación de un intermediario alcóxido producto de la adsorción disociativa del alcohol. Por otro lado Catalayud (22), utilizando el funcional de intercambio y correlación PW91 junto a un set base de onda plana, reporta para la adsorción de etilenglicol sobre diferentes óxidos de metales alcalinos térreos MO (M = Mg, Ca, Sr and Ba), plano (001), que la energía de adsorción aumenta al incrementar la basicidad de la superficie del óxido. Adicionalmente, a medida que

aumenta la energía de adsorción (E_{ads}), la adsorción disociativa sigue el orden $BaO (2.73 \text{ eV}) > SrO (1.66 \text{ eV}) > CaO (1.34 \text{ eV}) > 0.77 \text{ (MgO eV)}$. Los mismos autores reportan una energía de adsorción de etilenglicol de 2,73 eV sobre un escalón superficial de CaO, definido como imperfección. Otra investigación teórica Cachini (24) mediante DFT muestra que la adsorción de diferentes mono y polialcoholes sobre TiO_2 (rutilo) oxidada y reducida se produce mediante una interacción ácido base. En primer lugar, se adsorbe el alcohol en forma molecular y luego cede su protón a un oxígeno superficial formándose un alcohol adsorbido en forma disociada. La adsorción disociativa se ve más favorecida que la molecular ya que el complejo adsorbido se estabiliza con los oxígenos del alcohol interaccionando con los titanios superficiales y/o vacancias de oxígeno, y los oxígenos superficiales interaccionan con los hidrógenos de los grupos hidroxilos del alcohol.

Las perovskitas son óxidos metálicos de fórmula ABO_3 , donde A es un metal lantánido, alcalino o alcalino térreo, y B es un metal de transición (23). La perovskita $CaTiO_3$ es la primera estructura descubierta con esta fórmula general de estructura ortorrómbica. A partir de este sólido cualquier óxido metálico que presente la misma fórmula general se considera que presenta una estructura tipo perovskita (24). No todos estas estructuras poseen la misma geometría, ya que pueden presentar estructura hexagonal, tetragonal, cúbica u ortogonal, y la estructura cúbica se considera una perovskita ideal (25). El factor de tolerancia de Goldschmidt es un indicativo de la estabilidad y geometría de un material con estructura tipo perovskita, y se calcula a partir del radio iónico de los metales A y B (r_A y r_B) y del oxígeno (r_O) mediante la siguiente ecuación (26).

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

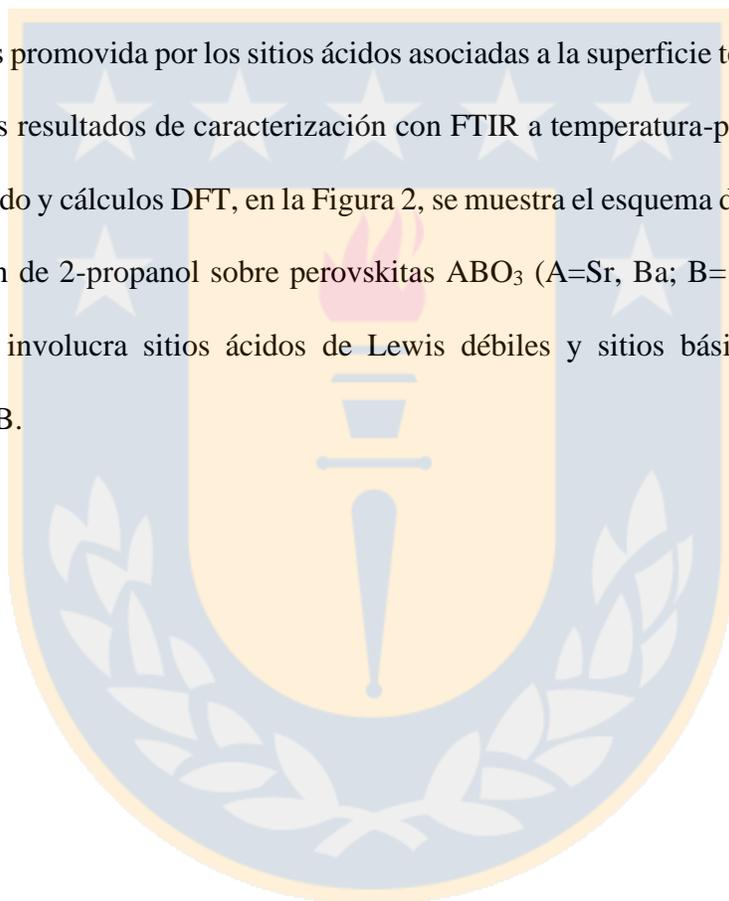
Si $t > 1$ indica una estructura tipo perovskita con geometría hexagonal o tetragonal, si $t = 1$ estructura cúbica, y si $t < 1$ ortorrómbica o romboédrica. La gran variedad de combinaciones posibles entre los metales A y B, y las distintas geometrías que pueden adoptar, hace de estos óxidos metálicos materiales con propiedades físico-químicas muy variadas e interesantes para el área de celdas solares, catalizadores heterogéneos aplicados a reacciones redox y materiales ferromagnéticos (27, 28).

Las diferentes propiedades ácido-base de los óxidos metálicos con estructura tipo perovskita, dependen de los metales que la componen y de la terminación superficial. Esta condición hace a estos materiales de gran interés en Catálisis Heterogénea, ya que la naturaleza de los sitios superficiales determina el modo de adsorción de un sustrato, y permiten modificar la selectividad de la reacción. Interesantes propiedades ácido-base se pueden encontrar en la γ -alúmina, TiO_2 , zeolitas y perovskitas. En los materiales tipo perovskita se pueden conseguir diferencias notables entre los sitios ácidos y básicos en función de la naturaleza de los cationes A y B, lo que se verá reflejado en la selectividad del catalizador por la forma de adsorción de un determinado sustrato.

Entre las diferentes técnicas para caracterizar los sitios ácido base de un sólido, se pueden destacar la desorción térmica programa de amoniaco (DTP- NH_3), y la desorción térmica programada de dióxido de carbono (DTP- CO_2); ambas con la limitante de que tienen que utilizar un molécula prueba. A partir de las técnicas de DTP- NH_3 y DTP- CO_2 Polo-Garzón et al. (29), ha estudiado el efecto de las propiedades ácido-base de SrTiO_3 con diferente composición

superficial, en la actividad catalítica de la oxidación acoplada de metano. Se ha encontrado que la perovskita cuya reconstrucción superficial es enriquecida con el catión Ti presenta una mayor densidad de sitios ácidos frente a los básicos, y que la perovskita enriquecida superficialmente con el catión Sr presenta una mayor densidad de sitios básicos frente a los ácidos. Estos resultados sugieren que los sitios ácidos se relacionan con la terminación TiO_2 y que los sitios básicos, con mayor conversión de metano, se relacionan con la terminación SrO. El mismo autor también ha reportado la conversión de 2-propanol como una técnica para caracterizar las propiedades ácido base de las perovskitas SrTiO_3 , BaTiO_3 , SrZrO_3 y BaZrO_3 (30). Los resultados indican que el isopropanol se puede deshidratar a propeno promovido por los sitios ácidos o se puede deshidrogenar a propanona la cual es promovida por los sitios básicos. El autor reconstruye la superficie de estas perovskitas bajo un flujo de oxígeno a 550°C encontrando que con este tratamiento aumenta la selectividad en la conversión del isopropanol a propanal, indicando un aumento de la basicidad en estos materiales asociado a un enriquecimiento superficial con el catión A (ABO_3). La conversión catalítica de metanol también se ha reportado como reacción prueba para caracterizar sitios activos en óxidos metálicos (31, 32), incluyendo a los catalizadores tipo perovskita(33). El enriquecimiento superficial con el catión A o B mediante diferente reconstrucción superficial, ha mostrado cambios en la actividad catalítica y selectividad en la conversión de alcoholes (30, 34). Para explicar la diferencia de selectividad en la conversión de los mono-alcoholes isopropanol y metanol, se han realizado cálculos teóricos a nivel DFT para estudiar la adsorción y conversión de estos alcoholes sobre las terminaciones $\text{BO}_2(001)$ y AO (001). En el estudio de Polo-Garzón de conversión de isopropanol sobre perovskitas (30), los cálculos teóricos DFT de adsorción revelan una adsorción disociativa espontanea del alcohol sobre la terminación AO(100), donde el grupo hidroxilo cede el protón a un oxígeno superficial, y la adsorción por la cara BO_2 indica

una adsorción no disociativa que necesita una energía de activación para ceder su protón a un oxígeno superficial. Estos dos modos de adsorción por las caras $\text{BO}_2(001)$ y $\text{AO}(001)$ conllevan una interacción ácido base entre el metal superficial y el oxígeno del grupo hidroxilo, y el protón del grupo hidroxilo con un oxígeno superficial. En base a los resultados teóricos y experimentales, los autores proponen que la reacción de deshidrogenación es promovida por los sitios básicos de los oxígenos de la superficie terminada en el catión A, y que la reacción de deshidratación es promovida por los sitios ácidos asociadas a la superficie terminada en el catión B. A partir de los resultados de caracterización con FTIR a temperatura-programada para el 2-propanol adsorbido y cálculos DFT, en la Figura 2, se muestra el esquema de reacción propuesto para la adsorción de 2-propanol sobre perovskitas ABO_3 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}=\text{Ti}, \text{Zr}$) (30), con un mecanismo que involucra sitios ácidos de Lewis débiles y sitios básicos fuertes del tipo eliminación E1cB.



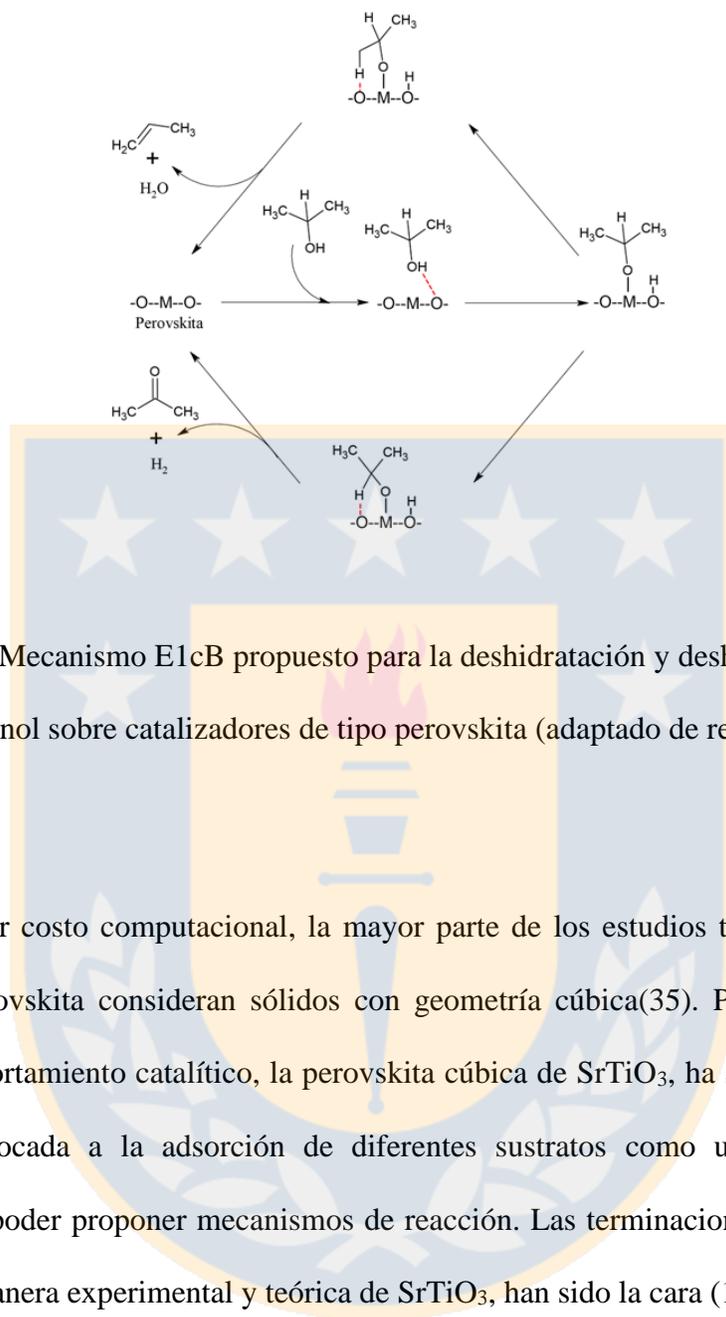


Figura 2. Mecanismo E1cB propuesto para la deshidratación y deshidrogenación de 2-propanol sobre catalizadores de tipo perovskita (adaptado de referencia (30))

Debido al menor costo computacional, la mayor parte de los estudios teóricos sobre óxidos mixtos tipo perovskita consideran sólidos con geometría cúbica(35). Por otro lado, por su adecuado comportamiento catalítico, la perovskita cúbica de SrTiO_3 , ha sido muy estudiada a nivel DFT, enfocada a la adsorción de diferentes sustratos como un primer paso para posteriormente poder proponer mecanismos de reacción. Las terminaciones superficiales más reportadas de manera experimental y teórica de SrTiO_3 , han sido la cara (100) no polar con dos terminaciones; la terminación Sr-O del tipo I y la terminación TiO_2 -del tipo II, y la cara (111) menos estable y polar (36, 37).

Dentro del gran número de funcionales utilizados para realizar cálculos teóricos, se pueden destacar los funcionales híbridos B3LYP y B3PW (38, 39). El funcional B3LYP ha dado buenos

resultados para el cálculo de la energía de óxidos metálicos de tamaño nanométrico (40, 41). Toledo et al (42) utilizando el funcional B3LYP y un set de bases LANL2MB y LANL2DZ, han reportado energías de adsorción de furfural sobre SrTiO₃ (001) y SrCo_xTi_{1-x}O₃.

La geometría de la estructura cristalina y el tipo de terminación o enriquecimiento superficial con el metal A o el metal B en una perovskita se pueden controlar con el método de síntesis, condiciones de secado y tratamientos térmicos (43, 44). Nobuhiro et al (45) reportan un enriquecimiento superficial para SrTiO₃ en la terminación TiO₂, sometiendo a 90°C el material a una disolución ácida de HNO₃ a distintas concentraciones y tiempo de contacto. De esta manera, a un tiempo de contacto constante, el pretratamiento con HNO₃ a una concentración <1 mol L⁻¹, forma la fase anatasa TiO₂, en cambio a una concentración mayor de ácido se forma como fase cristalina la fase rutilo TiO₂. La importancia de la terminación superficial radica en que la selectividad en una determinada reacción depende del grupo superficial donde se lleve a cabo la reacción (46). Polo Garzón (43) somete una SrTiO₃ comercial a dos pretratamientos que enriquecen la superficie con las terminaciones SrO y TiO₂, para ser empleadas en la conversión de 2-propanol. El primer pretratamiento consiste en someter la perovskita a 550°C bajo un flujo de oxígeno diluido en helio, pretratamiento que demuestra un enriquecimiento superficial con el catión Sr frente al catión Ti, cambios superficiales analizados mediante la técnica LEIS, además que este enriquecimiento muestra una selectividad hacia la deshidrogenación del 2-propanol dando acetona. El segundo tratamiento consiste en someter una cierta cantidad de SrTiO₃ comercial a una disolución acuosa de HNO₃ 0.2 molL⁻¹, a temperatura ambiente, la que posteriormente es lavada con agua desionizada y secada a 100°C por 12 h. La posterior caracterización con LEIS confirma el enriquecimiento superficial con la terminación TiO₂ frente a la terminación SrO, además que, a diferencia del primer pretratamiento, esta perovskita

presenta una mayor selectividad hacia la deshidratación del 2-propanol a propeno. Los autores atribuyen estas diferencias encontradas para las dos terminaciones superficiales, por sus diferencias en acidez y basicidad, donde la terminación TiO_2 es más ácida promoviendo la deshidratación del 2-propanol y SrO más básica promoviendo la deshidrogenación. Lo anterior justifica la decisión de los autores de modelar por DFT la adsorción y conversión de 2-propanol sobre un $\text{SrTiO}_3(100)$ con terminación TiO_2 y SrO .

Por lo tanto, debido a la diversidad de metales que pueden formar parte de la estructura y a la posibilidad de modificar las propiedades ácido/base, los materiales con estructura tipo perovskita, aparecen como prometedores catalizadores para la conversión de moléculas con más de un grupo hidroxilo derivados de la biomasa.

En esta tesis se investigará las diferencias en los modos de adsorción de etilenglicol, propilenglicol y butanodiol sobre las terminaciones SrO y TiO_2 de la perovskita SrTiO_3 , mediante la teoría del funcional de la densidad DFT usando el modelo de *cluster*, como una primera aproximación para la investigar sus transformación en productos de mayor valor agregado sobre este material de tipo perovskita. Con el fin de discutir las diferencias en los modos de adsorción para estos dioles, se lleva a cabo una caracterización superficial y ácido-base para unas perovskitas SrTiO_3 enriquecidas superficialmente con las terminaciones SrO y TiO_2 , así poder establecer alguna relación entre los resultados teóricos y experimentales, como también poder predecir posibles reacciones posteriores.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

- Sobre la superficie de SrTiO_3 terminada en TiO_2 la adsorción de los dioles, etilenglicol, propilenglicol y 2,3-butanodiol, es resultado de las interacciones entre los oxígenos hidroxílicos con los átomos de titanio superficiales consecuencia del carácter de base y ácido de Lewis respectivamente.
- Sobre la superficie terminada en SrO la adsorción de los dioles ocurre por interacciones de enlace hidrogeno entre el grupo hidroxilico y los oxígenos superficiales, además de las interacciones entre los oxígenos hidroxílicos y los átomo de Sr.

2.2 Objetivo general

Estudiar la adsorción de etilenglicol, 1,2-propanodiol y 2,3-butanodiol sobre las superficies terminadas en SrO y TiO_2 de la perovskita SrTiO_3 , mediante cálculos DFT, y complementar con resultados de caracterización para perovskitas SrTiO_3 enriquecidas con las terminaciones SrO y TiO_2 , mediante pretratamientos.

2.3 Objetivos específicos

- Realizar un estudio conformacional sobre los mínimos locales de etilenglicol, 1,2-propanodiol y 2,3-butanodiol.

- Evaluar la energía de adsorción de los diferentes modos de adsorción obtenidos para etilenglicol, 1,2-propanodiol y 2,3-butanodiol sobre las terminaciones de SrO y TiO₂ de una perovskita de SrTiO₃.
- Caracterizar una perovskita SrTiO₃ comercial y una perovskita SrTiO₃ comercial enriquecida con SrO y TiO₂, mediante diferentes técnicas tales como XPS, DTP-CO₂, NH₃ y O₂, DRX, entre otros.



METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de los materiales

Se utilizó como material de partida una perovskita comercial SrTiO_3 en polvo (99%) Sigma-Aldrich, con la finalidad de evitar presencia de fases segregadas e imperfecciones superficiales como vacancias de oxígeno o sitios redox que hicieran más complejo el modelamiento.

3.1.1 Enriquecimiento con terminación SrO

Una muestra de 1 g de SrTiO_3 comercial se coloca en un reactor de vidrio borosilicato termoestable donde se le hace pasar un flujo de 50 ml min^{-1} $5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ por 5 h a 550°C , con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Este procedimiento se hace al material previo a cada caracterización(43).

3.1.2 Enriquecimiento con terminación TiO_2

El SrTiO_3 comercial se somete a un proceso de calentamiento desde temperatura ambiente a una velocidad de calentamiento de hasta 200°C y se mantiene por 12 h. Luego 1 g de SrTiO_3 es dispersado en 50 mL de una disolución 0.2 mol L^{-1} de HNO_3 en un matraz Erlenmeyer y se mantiene bajo agitación por 2 h a temperatura ambiente en el matraz sellado con ayuda de un papel Parafilm. Luego la muestra es filtrada y lavada con agua desionizada dos veces para posteriormente llevarla a una estufa a 100°C por 12 h (43).

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los difractogramas de rayos x permiten determinar la cristalinidad de un material e identificación de fases cristalinas presentes, como también determinar el tamaño del cristalito mediante el ancho medio de las señales del espectro de difracción. Esta técnica hace uso del fenómeno de difracción que sufren la radiación electromagnética al interactuar con materiales que poseen un ordenamiento periódico en su estructura. Los espectros se realizaron por el método del polvo en un espectrómetro de rayos X, Rigaku 3700 E utilizando la radiación correspondiente a la línea $K_{\alpha 1}$ del anticátodo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ Cu K_{α}) con un filtro de níquel para eliminar la línea K_{β} . Las fases cristalinas presentes se identifican por comparación de las líneas de difracción contenidas con la base de datos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2.2 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K

Se determinó la superficie específica de las perovskitas por adsorción física de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido, 77K, en un equipo *Micromeritics TriStar 3020*. Todas las muestras fueron sometidas a un tratamiento de limpieza en nitrógeno a 120°C por 4 h. Para evaluar la superficie específica se utilizó la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller, BET en su forma linealizada:

$$\frac{P/P^0}{X_{ads}(1 - P/P^0)} = \frac{c - 1}{X_m} * P/P^0 + \frac{1}{X_m c} ; 0.05 < P/P^0 < 0.03$$

donde:

X_{ads} : medida experimental de la cantidad adsorbida para una masa dada a una presión de equilibrio (moles. N_2 g^{-1})

X_m : capacidad de monocapa (moles. N_2 g^{-1})

P : medida experimental de la presión de equilibrio del gas adsorbido (mm Hg)

P^0 : presión de saturación del nitrógeno a la temperatura de la isoterma. Para el N_2 a 77K es de 760 mm Hg.

C : constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa del gas adsorbido (ΔH_1) y las capas superiores a la primera (ΔH_L), $C \approx e^{(\Delta H_1 - \Delta H_L)/RT}$

Conocida la capacidad de monocapa, la superficie específica del sólido, S_{BET} se calcula mediante la relación:

$$S_{BET} = X_m N_0 \sigma_{N_2} 10^{-18}$$

donde: N_0 : número de Avogadro

σ_{N_2} : área ocupada por una molécula de adsorbato. Para el caso del N_2 (0.162 nm^2)

10^{-18} : factor de conversión de unidades ($nm^2 m^{-2}$)

3.2.3 Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica generalmente se utiliza para la identificación de compuestos orgánicos o identificar funciones específicas dentro del material para la determinación de estructuras moleculares. La radiación infrarroja obedece la relación, $E = h\nu$ o bien $E = hc/\lambda$, en donde E es la energía de la radiación electromagnética, h es la constante de Planck cuyo valor es $6,63 \times 10^{-34}$ (J/s), ν es la frecuencia de la radiación, c es la velocidad de la luz en el vacío y λ es la longitud de la onda. Para que la radiación electromagnética interactúe con la molécula y genere un espectro IR es necesario que la molécula tenga un momento dipolar o lo genere en alguno de sus modos vibracionales. La región del infrarrojo se encuentra entre el número de onda de 12800 a 10 cm^{-1} . Desde el punto de vista de aplicación, se subdivide en tres regiones: cercano, mediano y lejano. El IR comprendido entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ocurren las vibraciones fundamentales moleculares y el IR lejano, entre $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ es especialmente útil en el estudio de compuestos inorgánicos donde ocurren las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces entre átomos metálicos y compuestos inorgánicos u orgánicos. Para la obtención de los espectros de FTIR las muestras tratadas a 100°C fueron mezcladas con KBr, el cual es transparente en la región de 4400 a 200 cm^{-1} , en una relación 150:1 con respecto a la muestra a estudiar. Los espectros fueron obtenidos en un equipo Nicolet Magna I% 550 en condiciones atmosféricas.

3.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica ampliamente utilizada en la caracterización de sólidos permite conocer la estabilidad térmica y reducibilidad del material y entrega información sobre el grado de

interacción entre los metales en la estructura del sólido. La técnica consiste en reducir un sólido con un flujo de gas reductor en forma paralela a un calentamiento gradual. Las medidas se realizaron en un equipo comercial Micromeritics TPD/TPR 2900. Se utilizaron 50 mg de material por el cual se le hace pasar un flujo de Ar incrementando la temperatura en $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ hasta 120°C y se deja durante 30 min para completar el proceso de secado de la muestra. Posteriormente, se hizo pasar un flujo de gas reductor ($5\% \text{H}_2/\text{Ar}$) a un flujo de 50 mLmin^{-1} . Se calentó desde temperatura ambiente hasta 500°C utilizando una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. El equipo cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) por el cual pasa la mezcla H_2/Ar antes y después de circular por el reactor. La línea base indica que todo el hidrógeno contenido en la mezcla que entra al reactor sale de este, sin embargo, al empezar una reducción disminuye la cantidad de hidrogeno hasta llegar a un mínimo para después volver a la línea base, produciéndose una señal o una serie de señales en la curva. La corriente de filamento del detector es de 50 mA y utilizando una trampa de alcohol isopropílico en nitrógeno (-80°C) se retiene el agua formada en la reducción.

3.2.5 Desorción térmica programada de O_2 (DTP- O_2)

Los tipos de oxígenos superficiales en los catalizadores óxidos metálicos son de importancia al momento de estudiar la adsorción y/o conversión de moléculas sobre estos materiales. La técnica desorción térmica programada de Oxígeno ayuda a diferenciar los tipos de oxígenos que poseen los catalizadores, para ellos se somete el sólido a una presión de oxígeno en un ambiente controlado y luego este sólido es calentado para que los oxígenos desorben y sean captados por el equipo, dependiendo de la temperatura a la cual desorben los oxígenos se sabrá que naturaleza

tienen, por ejemplo si pertenece a oxígenos quimisorbidos, vacancias de oxígeno o oxígenos propios de la red del material.

El análisis de DTP-O₂ se llevó a cabo en un Micromeritics TPD-TPR 2900. Primero el sólido depositado en el equipo se le limpia la superficie haciéndole pasar un flujo de He de 50 mL/min a 110°C con una rampa de temperatura de 10°C/min por 30 min, luego de este pretratamiento se hace pasar un flujo de 5% O₂/He de 20 mL/min a 700°C por 30 min, en este paso se lleva a cabo la adsorción del oxígeno molecular, por último el material una vez enfriado es calentado hasta 900°C con una rampa de temperatura de 10°C/min bajo un flujo de He 20 mL/min, el oxígeno desorbido es detectado por el equipo mediante un detector de conductividad térmica.

3.2.6 Desorción térmica programada de NH₃ (DTP- NH₃)

Esta técnica consiste en la adsorción de NH₃ a cierta temperatura en el catalizador heterogéneo a analizar, este material es calentado hasta cierta temperatura, en donde el NH₃ empieza a desorber en función de la temperatura y captado por el detector del equipo. El NH₃ al tener un comportamiento básico, inicialmente se adsorbe sobre los diferentes sitios ácidos del material, por lo tanto, a la temperatura a la cual desorbe el amoníaco dependerá de la fuerza del sitio ácido a la cual esta adsorbida. Esta técnica ayuda a conocer la fuerza de los sitios ácidos y la acidez de un material, pero no es capaz de diferenciar la naturaleza del sitio ácido.

Se utilizó un equipo Micromeritics AutoChem II 2920. Antes de la adsorción de amoníaco a la muestra se le hace pasar He a un flujo 50 mL/min He a 200°C por 30 min para limpiar la superficie, y posteriormente NH₃ con un flujo de 50 cm³ STP min⁻¹ a 40°C por 15 min para saturar la superficie. Posterior a la saturación la muestra es enfriada hasta temperatura ambiente

y una vez recuperada la línea base se aumenta la temperatura a 900°C con una rampa de 10°C min⁻¹. El gas desorbido es recolectado y analizado por el equipo con ayuda de un detector TCD.

3.2.7 *Desorción térmica programada de CO₂ (DTP- CO₂)*

El principio de la DTP-CO₂, es igual a la DTP-NH₃, pero se diferencian en el titulante que se ocupa, en esta técnica la molécula que se desorbe es el CO₂ la cual al contrario del NH₃ tiene un carácter ácido, por lo tanto, esta técnica entrega información acerca de la fuerza de los sitios básicos y basicidad de los catalizadores.

Para esta técnica se hizo uso del equipo Micromeritics TPD-TPR 2900. Antes de llevar a cabo la adsorción-desorción de CO₂, el material fue pretratado bajo un flujo de He 50 mL/min a 110°C por 30 min para limpiar la superficie del material. Luego del pretratamiento el sólido fue enfriado hasta 60°C temperatura donde se lleva a cabo la adsorción de CO₂, para ello se hizo pasar un flujo de 40 mL/min 10% CO₂/He por 60 min, posterior a este paso el sólido es calentado hasta 900°C con una rampa de temperatura de 10°C/min bajo un flujo de 20 mL/min He, el CO₂ desorbido es arrastrado por el flujo de He y captado por el equipo por un detector de conductividad térmica.

3.2.8 *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

La espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) es una poderosa técnica de caracterización para materiales sólidos. Esta técnica entrega información valiosa respecto a la composición superficial del material, los distintos estados de oxidación de los elementos que lo componen y su entorno químico. Los espectros XPS se llevaron a cabo en un equipo Surface Analysis Station 1 modelo XPS RQ300/2, utilizando una fuente de radiación monocromática de Al K α

($h\nu=11486.6$ eV), con un voltaje e intensidad de 15 Kv y 10 mA, y un detector de electrones DESA 150 detector/2700V, y en donde el espectro $C1s$ fue ocupado como referencia para la calibración de los espectros XPS. Esta técnica hace uso del efecto fotoeléctrico, incidiendo radiación monocromática a la muestra a analizar en un alto vacío, la energía de la radiación es absorbida por el material, provocando la expulsión de diferentes electrones procedentes de los elementos que componen el material. Estos electrones provienen de diferentes niveles de energía (s,p,d,f), y escapan con una energía cinética la cual es particular para cada elemento y se relaciona con la fuerza de enlace entre el electrón y el núcleo atómico. Esta energía es captada por el equipo entregando un espectro de energía cinética e intensidad, las señales que entrega el espectro sirven para determinar el entorno químico de los elementos que la componen y sus respectivos estados de oxidación, ya que los electrones que son detectados por el equipo sufren cambios en su energía cinética dependiendo del estado de oxidación del elemento del cual procesan, por ejemplo para un elemento cuando su estado de oxidación es menor, los electrones salen con una energía cinética mayor, en cambio cuando su estado de oxidación es mayor, estos salen con una energía cinética menor, porque sienten una mayor atracción hacia el núcleo atómico. A partir de la energía cinética (EK) se obtiene la Energía de enlace (EL), mediante la ecuación mostrada abajo, que hace uso de la energía de la radiación incidente ($h\nu$) empleada por el equipo.

$$E_L = h\nu - E_k$$

Los espectros XPS para los materiales de tipo perovskitas $SrTiO_3$ tratados en esta investigación, fueron analizados e interpretados con ayuda del software CASAXPS, serán presentados en esta investigación los espectros asociados al oxígeno, estroncio y titanio. A partir de la deconvolución de los espectros de estroncio y titanio, se calculó la relación atómica superficial

Sr/Ti a partir de las áreas normalizadas de las señales de mayor intensidad de los dos espectros, mediante la ecuación mostrada abajo, en donde 1,106 y 1,334 son los *relative sensitivity factors* (R.S.F) para los orbitales $3d_{5/3}$ del estroncio y $2p_{3/2}$ del titanio, entregado por el software CASAXPS, y A^{Sr} , A^{Ti} son las áreas bajo la curva obtenidas para el orbital $3d_{5/3}$ del espectro del estroncio y $2p_{3/2}$ del espectro del titanio.

$$Sr/Ti = \frac{A_{normalizada}^{Sr}}{A_{normalizada}^{Ti}} = \frac{A^{Sr}/1,106}{A^{Ti}/1,334}$$

3.3 Cálculos teóricos

3.3.1 Comparación de funcionales híbridos DFT

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una aproximación para la solución a los sistemas electrónicos de varios cuerpos mediante el método variacional, este plantea que la energía electrónica esta descrita por un funcional de su densidad electrónica, en donde esta densidad minimiza la energía electrónica del sistema (47). Una forma de escribir este funcional en términos de la función de onda de un electrón es el siguiente:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conocida}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}]$$

Donde $E_{conocida}[\{\psi_i\}]$ contiene la contribución de la energía cinética electrónica para electrones no interactuantes, interacciones Coulómbicas entre los electrones y el núcleo, entre los electrones, y entre los núcleos. Por lo lado $E_{XC}[\{\psi_i\}]$, contiene todos los efectos mecano cuánticos que no fueron considerados en $E_{conocida}[\{\psi_i\}]$. Por lo tanto, el funcional de

intercambio y correlación es desconocido y existen diferentes aproximaciones que ayudan a minimizar el funcional de la densidad y encontrar el mínimo de energía para diferentes sistemas (47).

Diferentes funcionales de intercambio y correlación han sido propuestos en la teoría del funcional de la densidad (DFT), dentro de los cuales se encuentran los funcionales híbridos, estos funcionales poseen una fracción del intercambio exacto de la teoría Hartree-Fock y diferentes funcionales de densidad de intercambio y correlación, los cuales están multiplicados por constantes parametrizadas (48). El hecho de incluir el intercambio exacto de la teoría HF en el funcional de intercambio y correlación, ayuda a mejorar el cálculo de muchas propiedades moleculares.

El estudio teórico de los modos de adsorción se lleva a cabo utilizando el funcional B3LYP (48, 49). Para corroborar la elección de este funcional se hizo un análisis comparativo con los funcionales M062XD y ω B97XD (50, 51). Para esto se aplica un estudio de adsorción del etilenglicol sobre la terminación TiO_2 de un *cluster* SrTiO_3 , en donde se compara las energías de adsorción, los parámetros geométricos, energías de los sistemas optimizados y los tiempos de cálculo para los complejos adsorbidos de menor energía.

Todos los cálculos de optimización se hicieron con el software Gaussian16 (52), los funcionales B3LYP, M062X y ω B97XD, incluyendo correcciones de Grimme D3 (53) en los funcionales B3LYP y ω B97XD para incluir el efecto de las fuerzas de dispersión (vdW). El criterio de convergencia es fue 10^{-8} Ha (Unidad de energía Hartree, $1 \text{ Ha} = 4.360 \times 10^{-18} \text{ J}$). Los cálculos de optimización del etilenglicol aislado se llevó a cabo ocupando el set de base 6-311+g(d,p). Los resultados de estos cálculos fueron comparados con valores experimentales de etilenglicol

cristalizados obtenidos mediante XRD a 100K, reportados por D. Chopra et. al (54). Por otro lado, los cálculos del complejo adsorbido se realizaron a cabo ocupando el set de base LANL2MB en los cuales el sistema es optimizado, manteniendo los átomos superficiales fijos, y los átomos de los sustratos sin ninguna restricción.

El *cluster* de SrTiO₃ se construyó a partir de la expansión de la celda unitaria de la perovskita cúbica de SrTiO₃ (grupo espacial 221 *Pm-3 m*, constante de celda = 3.90 Å), formando una supercelda (4X3X1) en los ejes (X, Y, Z) que contiene 60 átomos, y cuya área es de alrededor de 13.7 × 9.8 Å², Figura 3. El etilenglicol previamente optimizado es posicionado inicialmente sobre la superficie del *cluster* a una distancia aprox. de 3.00 Å, para luego optimizar la estructura completa. La energía de adsorción se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{total} - (E_{SrTiO_3} + E_{sustrato})_{aislados}$$

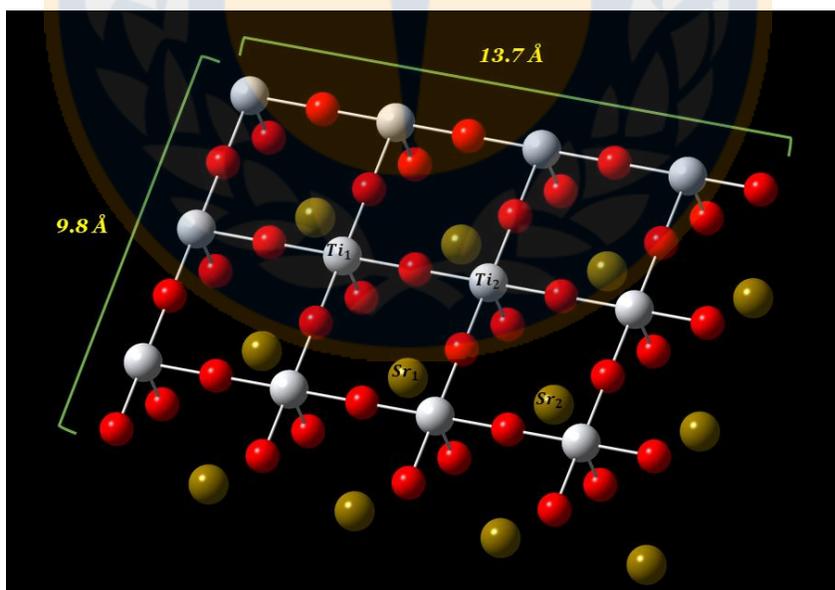


Figura 3. Estructura del modelo clusterizado de SrTiO₃

3.3.2 Análisis conformacional

El análisis conformacional se realizó para los tres dioles con el fin de obtener los mínimos locales y las barreras de energía rotacional e identificar el mínimo global. Para ello se exploró un perfil de energía usando como coordenada el ángulo diedro α mostrado en la Figura 4, mediante pasos de 5° obteniendo un total de 72 pasos. Se utilizó el software Gaussian16 con funcional B3LYP y set de base 6-311+g(d,p) incorporando las correcciones de Grimme (52, 53). Los estudios de adsorción se realizan para cada sustrato con la estructura del mínimo global obtenido de esta manera.

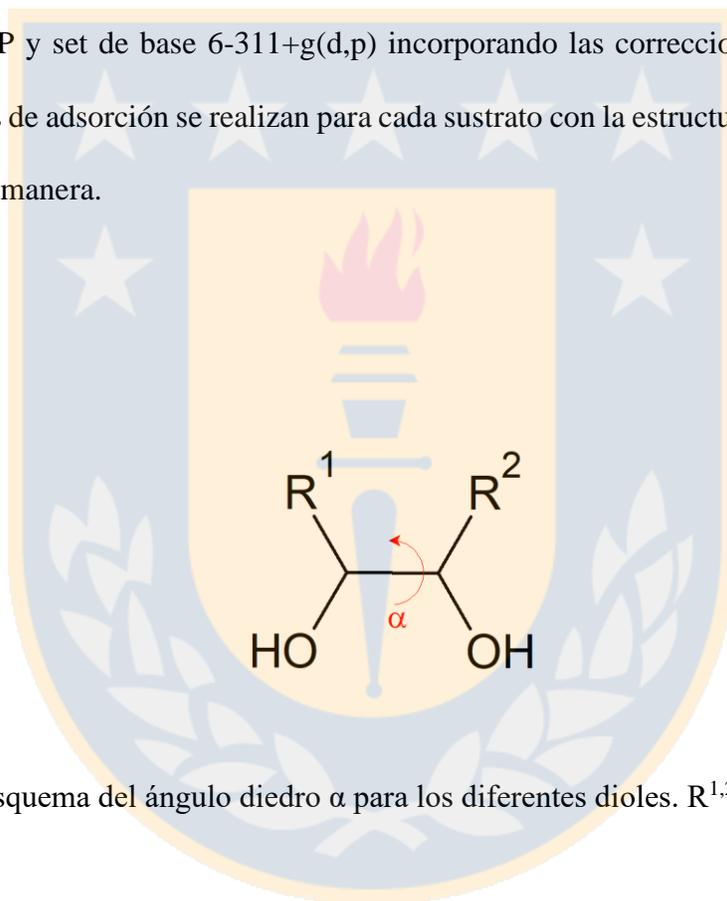


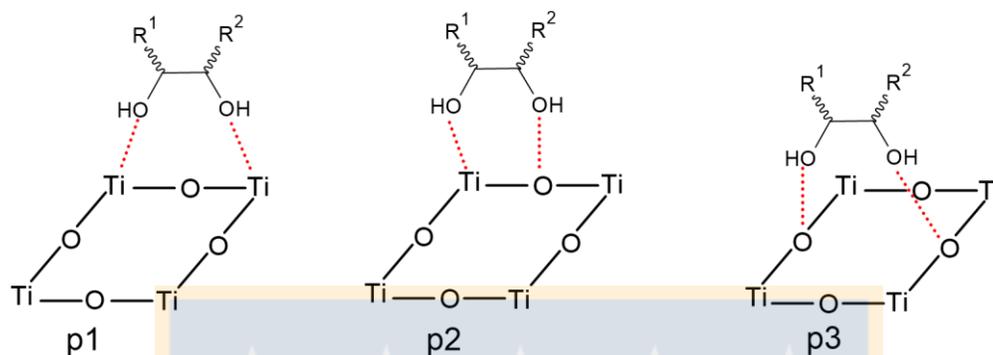
Figura 4. Esquema del ángulo diedro α para los diferentes dioles. $R^{1,2} = H$ o CH_3

3.3.3 Energía de adsorción

Todos los cálculos se llevan a cabo con software Gaussian16 (52). Se utiliza el funcional híbrido B3LYP y el set de base LANL2MB para la optimización de las estructuras, y el set de base LANL2DZ para los cálculos *single-point*. Se incorporan las correcciones de Grimme (53) para incluir el efecto de las fuerzas de dispersión (vdW) descrito de forma deficiente por el DFT. El criterio de convergencia es de 10^{-8} Ha. Con objetivo de estudiar la transferencia de carga entre átomos de los sustratos y de la superficie en los complejos adsorbidos se determinan las cargas parciales NBO mediante cálculos *single-point* [42]. Para la obtención de la estructura del complejo adsorbido de menor energía, se posiciona el sustrato, en su estructura de mínimo global, en 3 posibles posiciones sobre la superficie del clúster SrTiO_3 , Figura 5. El cálculo de optimización y energía de adsorción fueron descritos en el punto 3.3.1.

Una vez obtenido los diferentes complejos adsorbidos para cada mínimo global de los sustratos con sus respectivas energías de adsorción, se elige el complejo adsorbido de menor energía obtenido por cada cara del sólido, ya que es el modo de adsorción más favorecido.

a)



b)

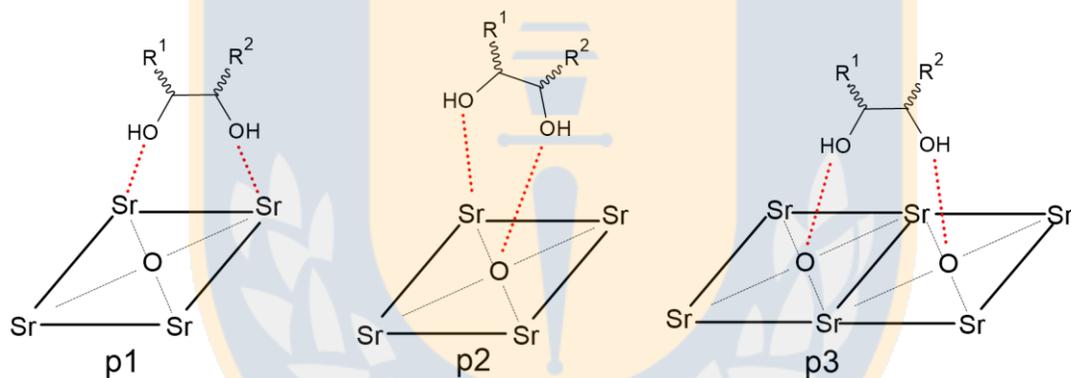


Figura 5. Posiciones iniciales del diol sobre la terminación a) TiO_2 y b) SrO de la perovskita SrTiO_3 .

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

4.1 Resultados experimentales

4.1.1 Difracción de rayos x (DRX)

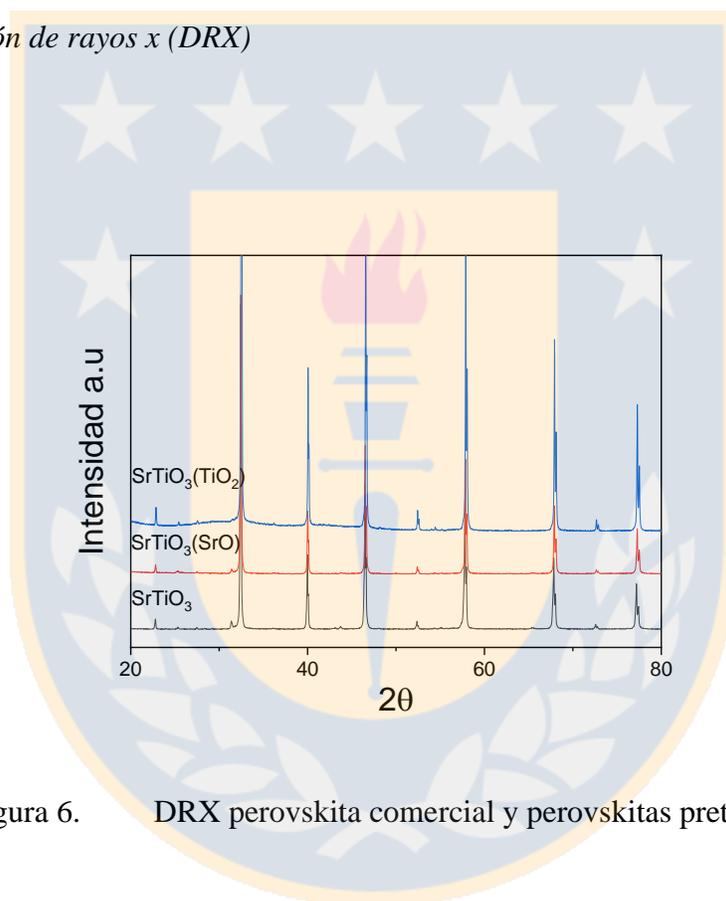


Figura 6. DRX perovskita comercial y perovskitas pretratadas

La Figura 6 muestra los difractogramas para la perovskita comercial pura SrTiO₃ y las pretratadas, SrTiO₃(SrO) y SrTiO₃(TiO₂). Las líneas de difracción para los tres materiales corresponden a un espectro característico del perovskita cúbica SrTiO₃. En línea con lo reportado (46), este resultado indica que posterior a los pretratamientos para modificar la

superficie de la SrTiO₃ comercial no hay un cambio en la estructura *bulk*. Las pequeñas señales para valores de 2θ entre 25° y 35°, corresponden a fases carbonatadas siempre presentes al exponer estos materiales a la atmosfera (55).

4.1.2 Isotermas de adsorción de N₂

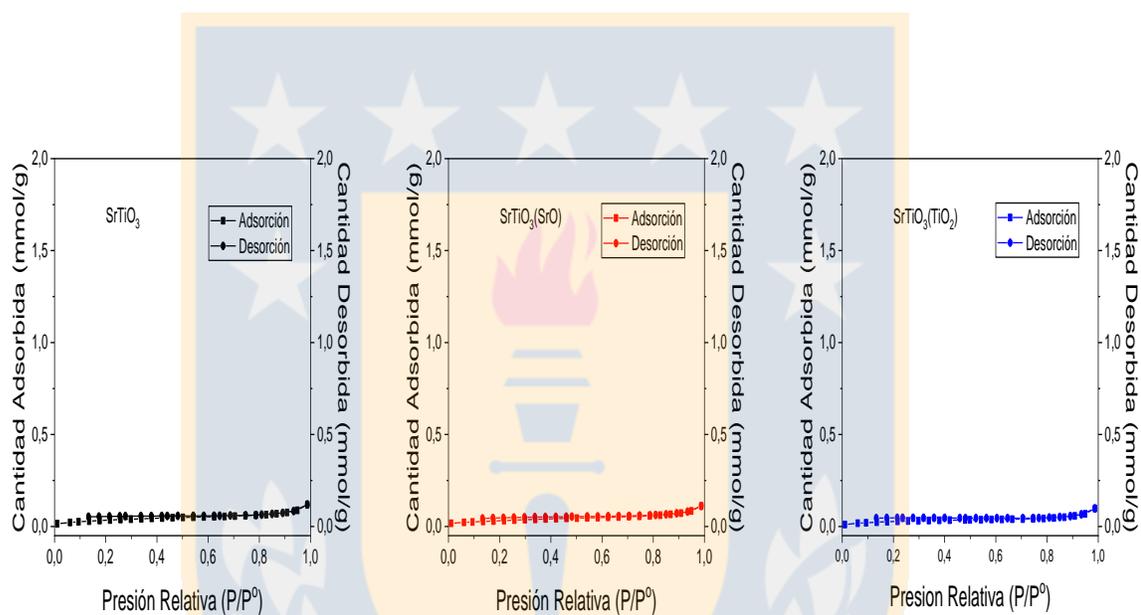


Figura 7. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ perovskita comercial y perovskitas pretratada

Las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C se muestran en la Figura 7, y los valores de superficie específica en la Tabla 1. La baja cantidad adsorbida indica que son materiales no porosos con muy baja área superficial. Se observa que los tres materiales presentan una isoterma de tipo II,

según la clasificación de isoterma propuesto por la IUPAC (56). Este resultado es el esperado ya que se parte de una perovskita SrTiO_3 comercial con alto grado de cristalinidad.

Tabla 4.1 Superficie específica calculadas mediante el método B.E.T

| | SrTiO_3 | $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ | $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ |
|--|------------------|------------------------------|--------------------------------|
| S_{BET} (m^2/g) | 3 | 3 | 3 |

4.1.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

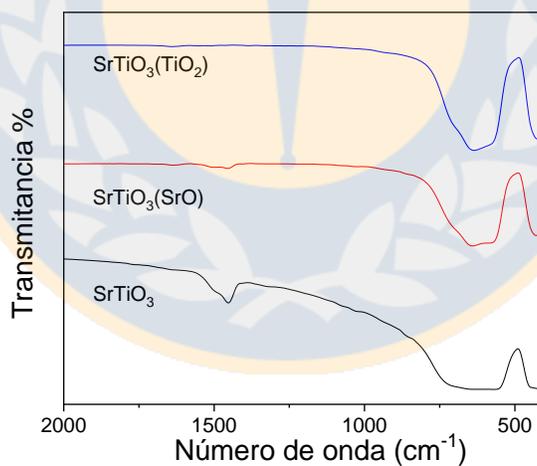


Figura 8. FTIR de la perovskita comercial y perovskitas pretratadas

Los espectros FTIR de las perovskitas en la Figura 8, muestran las señales típicas asociadas a los modos vibracionales del octaedro Ti-O por debajo de los 1000 cm^{-1} (57, 58), y para la perovskita comercial SrTiO_3 una señal a aproximadamente 1500 cm^{-1} que corresponde a fases carbonatadas (59, 60), específicamente el modo vibracional de CO_2^{-2} , asociado al SrCO_2 formado con CO_2 de la atmosfera (61). Para las perovskitas pretratadas $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ y $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ se observa una disminución de la señal asociada a la fase carbonatada, producto del pretratamiento, donde $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ presenta la desaparición de esta señal, indicando que el pretratamiento ácido que sufrió este material disminuye las fases carbonatadas presentes.

4.1.4 Reducción térmica programa H_2

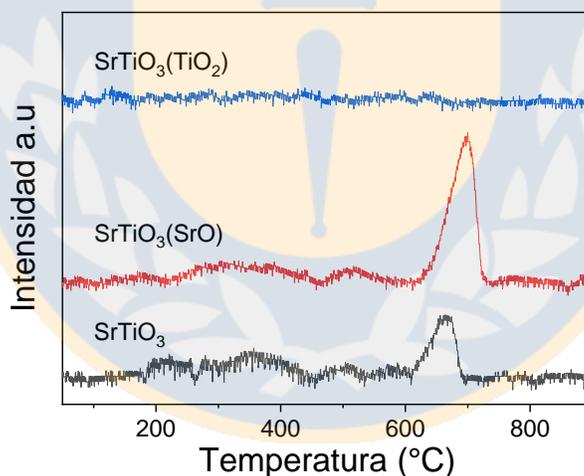


Figura 9. Perfiles de TPR- H_2 de la perovskita comercial y perovskitas pretratadas

Los perfiles de la reducción térmica programa de H_2 se muestran en la Figura 9. Se observa que $SrTiO_3$ y $SrTiO_3(SrO)$ presentan una señal definida a $650^\circ C$ que no aparece en la muestra $SrTiO_3(TiO_2)$. Este resultado indica que a diferencia de las muestras $SrTiO_3$ y $SrTiO_3(SrO)$, la perovskita $SrTiO_3(TiO_2)$ no presenta reducción en el intervalo de temperatura (62, 63). Sin embargo, considerando los resultados de FTIR, que muestran fase carbonatadas para $SrTiO_3$ y $SrTiO_3(SrO)$ y ausencia de fase carbonatada para $SrTiO_3(TiO_2)$, lo picos de reducción de la Figura 9 se atribuyen a la reducción de las fases carbonatadas presentes como fase segregadas y no a la reducción de la estructura perovskita.

4.1.5 Desorción térmica programa de Oxígeno (O_2)

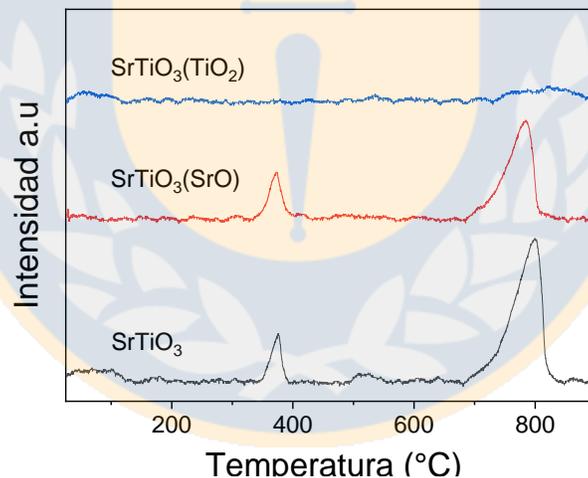


Figura 10. Perfiles DTP- O_2 de la perovskita comercial y perovskitas pretratadas

Los perfiles de DTP-O₂ permite conocer la naturaleza de las especies de oxígenos superficiales y de la red cristalina del material. En esta técnica se reconocen dos regiones de desorción, oxígenos- α los picos desorción a temperaturas menores a 550°C y oxígenos- β a temperatura mayor a 550°C (64). Los picos de desorción correspondientes a oxígenos alfa se relacionan con especies de oxígeno adsorbido en vacancias de oxígenos en los perovskitas, en cambio los oxígenos beta se atribuyen a los oxígenos de la red de la perovskita (64). La Figura 10 muestra que SrTiO₃ y SrTiO₃(SrO) presentan un pico de desorción entre 350°C y 400°C que corresponde a oxígenos alfas, indicando la presencia de vacancias de oxígenos en estos materiales. El segundo pico que aparece a temperaturas entre 700°C y 800°C corresponde a la descomposición de las fases carbonatadas presentes en el material, y no a la presencia de oxígenos beta desorbidos desde la red cristalina (64, 65), o. La perovskita SrTiO₃(TiO₂) no presenta señales agudas de desorción, y solo se observa un pico de baja intensidad y ancho entre 700°C y 900°C. La ausencia de oxígenos alfa en este material indica que el pretratamiento ácido en la SrTiO₃ comercial no forma vacancias de oxígenos en SrTiO₃(TiO₂). Debido a que SrTiO₃ y SrTiO₃(SrO) presentan fases carbonatadas no presentes en SrTiO₃(TiO₂), no se puede descartar que los picos de desorción en SrTiO₃ y SrTiO₃(SrO), puedan atribuirse a la presencia de estas fases carbonatadas. Esta correlación no ha sido discutida en literatura para estos sistemas, y queda como tema de investigación a futuro.

4.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

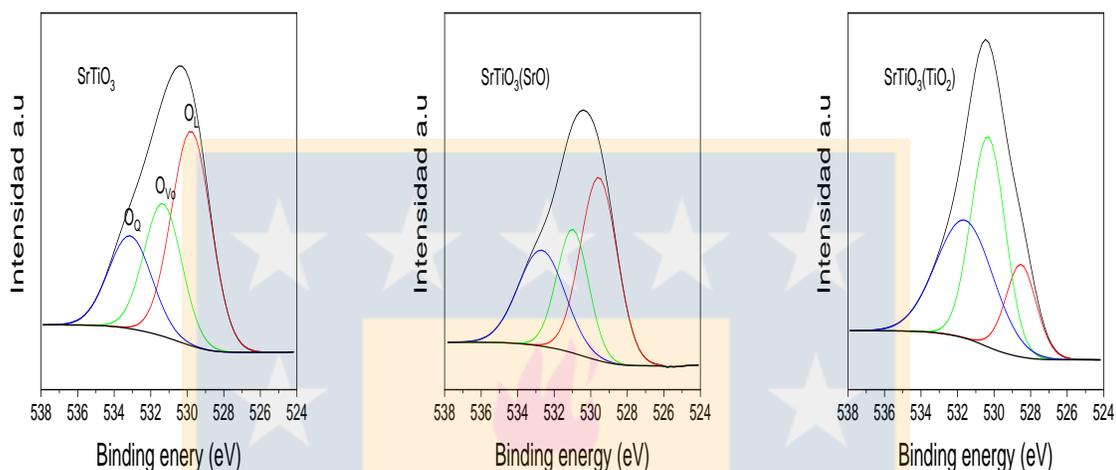


Figura 11. Espectros XPS O 1s para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas.

Para determinar la modificación superficial por los pretratamientos en la perovskita comercial SrTiO₃, se realizaron XPS del O 1s, Ti 2p y Sr 3d. El espectro del O 1s se muestra en la Figura 11, con la convolución de los espectros realizado con el software CasaXPS. Utilizando las señales XPS de oxígeno reportados en literatura para SrTiO₃ se probaron diferentes deconvoluciones (66-68), donde el mejor ajuste a los espectros fue asumiendo tres especies de oxígenos: i) la señal de menor energía de enlace (BE) que aparece a ~529.3 eV se asocia a oxígenos pertenecientes a la red cristalina (O_L), ii) luego una señal que aparece a ~530.9 eV se asocia a oxígenos provenientes de defectos en el material tales como vacancias de oxígeno (O_V), iii) y la señal con un BE de mayor energía a ~532.6 eV a oxígenos adsorbidos (O_Q), la

tabla 2 muestra las energías de enlace de las especie de oxígeno para cada material y sus respectivas áreas bajo la curva. Al comparar las áreas mostradas en la tabla 2, el material SrTiO_3 y $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ presentan una mayor área de la señal de los oxígenos asociadas a la red cristalina, en cambio en $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ el área de las señal asociada a vacancias es quien presenta la mayor contribución, y los oxígenos de la red presentan la menor contribución, indicando que el pretratamiento ácido genera vacancias de oxígeno en la perovskita, a diferencia del pretratamiento que sufrió $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$, en donde solo se observó un aumento en la contribución de los oxígenos quimisorbidos. Estos resultados difieren a lo encontrado en los perfiles de DTP- O_2 , donde $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ fue el único material que no presento oxígenos alfa asociados a vacancias de oxígeno, y oxígenos beta asociados a la red cristalina, esta no correlación entre los resultados XPS y DTP- O_2 puede deberse a la presencia de fases carbonatadas.

Tabla 4.2 Energías de enlace y sus respectivas áreas bajo la curva obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS O 1s.

| Material | Oxígeno | | | | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|-------------|
| | Red cristalina | | Defecto | | Adsorbido | |
| | Energía de enlace (e.V) | Área (a.u) | Energía de enlace (e.V) | Área (a.u) | Energía de enlace (e.V) | Áreas (a.u) |
| SrTiO_3 | 529.8 | 11561.4 | 531.3 | 6844.6 | 533.1 | 5455.6 |
| $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ | 529.6 | 9187.3 | 531.0 | 5359.8 | 532.7 | 6091.4 |
| $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ | 528.5 | 3929.5 | 530.3 | 9854.4 | 531.6 | 9188.6 |

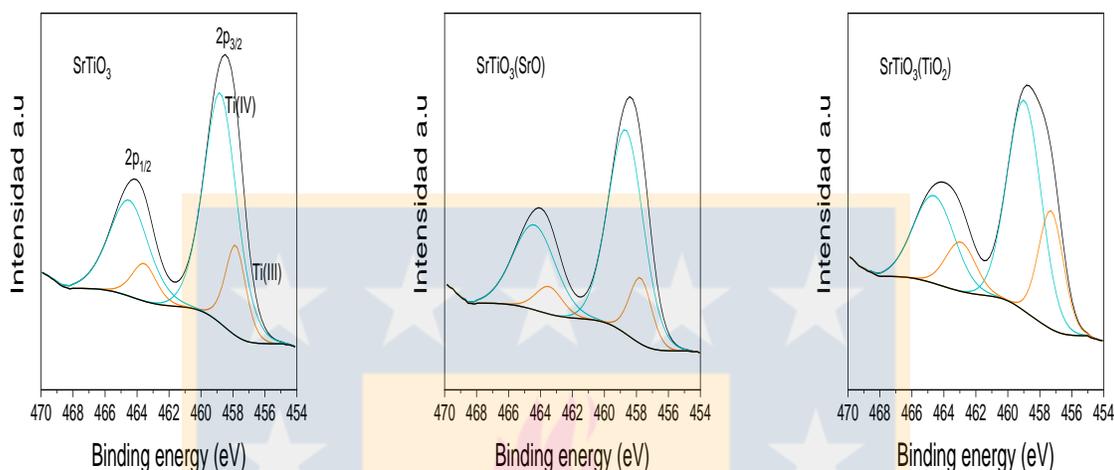


Figura 12. Espectros XPS Ti 2p para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas.

Para el análisis de los espectros del Ti 2p, Figura 12, se debe tener en consideración que este elemento presenta un doblete que se produce por el acoplamiento spin-orbital de los electrones del orbital 2p del titanio $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, donde la señal $2p_{1/2}$ tiene $\frac{1}{2}$ de la intensidad de la señal $2p_{3/2}$ (69). La separación entre las señales del doblete es de 5.7 eV (66, 70), y el FWHM del pico $2p_{3/2}$ es 1.2 más grande que el FWHM del pico $2p_{1/2}$. En base a estas consideraciones se hizo la deconvolución del espectro, que arrojó dos dobletes, el de menor BE corresponde al Ti(III), especie ligada a las vacancias de oxígeno y el de mayor corresponde al Ti (IV) que pertenece a la estructura de la perovskita (71), en la tabla 3 se resumen las energías de enlace y sus respectivas áreas bajo la curva. Los resultados muestran que los tres materiales presentan al Ti (IV) como especie predominante frente al Ti (III). La razón atómica superficial de las áreas de

las señales $2p_{3/2}$ Ti (III)/Ti (IV) es ~ 0.2 para las perovskitas SrTiO_3 y $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ y ~ 0.4 para el $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$, tal como se muestra en la Tabla 4. Este resultado se correlaciona con los XPS del O 1s, ya que un aumento en las vacancias de oxígeno en $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ aumenta la cantidad de especie Ti (III) superficial (72, 73). Se observa que para $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ ocurre un desplazamiento de las señales de titanio en ~ 1 e.V a energías de enlace mayores, este desplazamiento se podría deber a la formación de la fase TiO_2 anatasa en las capas superficiales de $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$, producto del pretratamiento ácido (74).

Tabla 4.3 Energías de enlace y sus respectivas áreas bajo la curva obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS Ti 2p

| Titanio | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| Ti (IV) | | | | Ti (III) | | | | |
| Material | $2p_{3/2}$ | | $2p_{1/2}$ | | $2p_{3/2}$ | | $2p_{1/2}$ | |
| | Energía de enlace (e.V) | Área (a.u) |
| SrTiO_3 | 458.8 | 7873.0 | 464.5 | 3936.5 | 457.8 | 1934.3 | 463.6 | 967.2 |
| $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ | 458.7 | 7291.8 | 464.4 | 3645.9 | 457.7 | 1495.4 | 463.5 | 747.7 |
| $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ | 459.9 | 7231.6 | 465.7 | 3615.8 | 458.3 | 2982.7 | 464.0 | 1491.4 |

Tabla 4.4 Razón superficial de áreas $2p_{3/2}$ Ti (III)/Ti (IV).

| Material | Relación Ti (III)/Ti (IV) |
|--|---------------------------|
| SrTiO ₃ | 0.25 |
| SrTiO ₃ (SrO) | 0.21 |
| SrTiO ₃ (TiO ₂) | 0.41 |

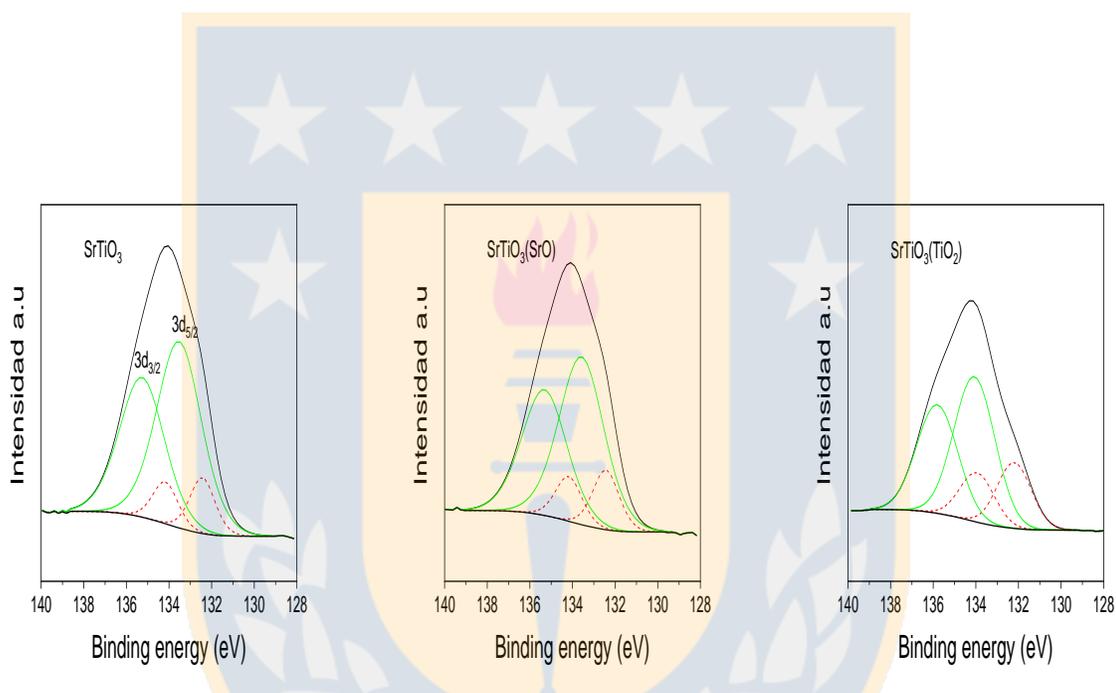


Figura 13. XPS Sr 3d para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas.

Finalmente, en la Figura 13, se muestran los espectros para Sr 3d. El orbital 3d presenta un doblete por el acoplamiento spin orbital, $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$, con la señal $3d_{3/2}$ con un 0.75 de la intensidad de la señal $3d_{5/2}$ y la separación de las señales de 1.74 eV (75, 76). Considerando estos parámetros, la deconvolución que más se ajusta muestra dos tipos de estroncio con diferentes entornos químicos, el doblete de mayor intensidad que aparece a 133.5 eV y un

doblete de menor intensidad (en rojo) a 132.0 eV. La señal a 133.5 eV se atribuye a las capas superficiales más internas y la de 132.0 eV estroncio más superficial (77-79). Esta separación de las señales es dependiente del ángulo de emisión de fotoelectrones ya que en otra técnica derivada del XPS llamada AP-XPS, donde la muestra es calentada *in-situ* bajo presión de oxígeno (78), la señal a 133.5 eV no se adjudica al estroncio superficial, sino que a señales de estroncio proveniente de SrCO₃, SrO y Sr(OH₂) (79, 80). Por lo tanto, la señal a 133.5 eV podría ser estroncio superficial, de la fase carbonatada o un solapamiento de estas dos señales. Con respecto a la razón atómica superficial del pico 3d_{5/2} de Sr 132eV /Sr 133.5eV se encuentra un valor de 0.2 para las perovskitas SrTiO₃ y SrTiO₃(SrO) y de 0.4 para SrTiO₃(TiO₂). Este resultado se atribuye a la disminución en las fases carbonatadas en SrTiO₃(TiO₂) debido al pretratamiento ácido discutido previamente.

Tabla 4.5 Energías de enlace y sus respectivas áreas bajo la curva obtenidos de la deconvolución de los espectros XPS Sr 3d

| Estroncio | | | | | | | | |
|--------------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| Red cristalina | | | | | Superficie | | | |
| Material | 3d _{5/2} | | 3d _{3/2} | | 3d _{5/2} | | 3d _{3/2} | |
| | Energía de enlace (e.V) | Área (a.u) |
| SrTiO ₃ | 132.5 | 1355.1 | 134.3 | 1016.4 | 133.8 | 8080.1 | 135.6 | 6060.1 |

| | | | | | | | | |
|--|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| SrTiO ₃ (SrO) | 132.4 | 1517.4 | 134.1 | 1138.1 | 133.8 | 7270.5 | 135.6 | 5452.9 |
| SrTiO ₃ (TiO ₂) | 132.7 | 2116.5 | 134.5 | 1587.4 | 134.3 | 5559.3 | 136.1 | 4169.5 |

Para estudiar el cambio en la composición superficial de la perovskita comercial con los pretratamientos, en la Tabla 6 se muestra la razón de las áreas para los espectros Sr $3d_{5/2}$ y Ti $2p_{3/2}$. Cada área es multiplicada por el *relative sensitivity factors* (R.S.F) obtenido por la librería del software CasaXPS, propio para cada orbital, de 1.106 para el Sr y 1.334 para el Ti. Estos resultados se resumen en la Tabla 6 y el gráfico respectivo en la Figura 14. La fórmula SrTiO₃ indica una razón nominal Sr/Ti de 1, para una estructura ideal sin fases segregadas e imperfecciones superficiales. Para SrTiO₃(comercial) se obtiene un valor de 1.16, y la desviación se puede atribuir a la fase carbonatada SrCO₃. Para la perovskita SrTiO₃(SrO) pretratada a 550°C bajo un flujo de O₂ se encuentra un valor de Sr/Ti de 1.21 y la SrTiO₃(TiO₂) pretratada con una disolución acuosa de HNO₃ 0.2 molL⁻¹ un valor de 0.91. El valor 1.21 para SrTiO₃(SrO) indica un enriquecimiento superficial de estroncio frente a titanio, que Polo Garzon (30) indica que se lleva a cabo en las capas más superficiales del material, enriquecimiento que el autor determinó ocupando la técnica Dispersión de Iones de Baja Energía (LEIS) para determinar la relación atómica Sr/Ti de las capas superficiales. Si bien SrTiO₃(SrO) presenta fases carbonatadas que interfieren en el análisis XPS, en base a los resultados FTIR, SrTiO₃(SrO) mostró una disminución de la señal asociada a la fase carbonatada producto del pretratamiento, por lo tanto, el aumento de la relación Sr/Ti se asocia al enriquecimiento superficial de la terminación SrO. Por otro lado, la menor relación atómica superficial Sr/Ti en la perovskita SrTiO₃(TiO₂) confirma que el pretratamiento ácido disminuye las fases carbonatadas en el

material, y aumenta la concentración de Ti (III) superficial, el desplazamiento de la señal $2p_{3/2}$ en Ti (IV) a energías de enlace mayores en indicaría la formación de TiO_2 en la superficial. (29, 43).

Tabla 4.6 Tratamiento matemático para las áreas obtenidas de los espectros mediante el software CASAXPS

| Material | Área | | | | Área normalizada | | |
|--|------------|----------|---------------------------|--------------------|------------------|--------|-------|
| | $2p_{3/2}$ | | $3d_{5/2}$ | | Ti | Sr | Sr/Ti |
| | Ti (IV) | Ti (III) | Sr _{superficial} | Sr _{bulk} | | | |
| SrTiO ₃ | 7873.0 | 1934.3 | 8080.1 | 1355.1 | 7351.8 | 8532.5 | 1.16 |
| SrTiO ₃ (SrO) | 7291.8 | 1495.4 | 7270.5 | 1517.4 | 6587.1 | 7947.1 | 1.21 |
| SrTiO ₃ (TiO ₂) | 7231.6 | 2982.7 | 5559.3 | 2116.5 | 7656.9 | 6941.4 | 0.91 |

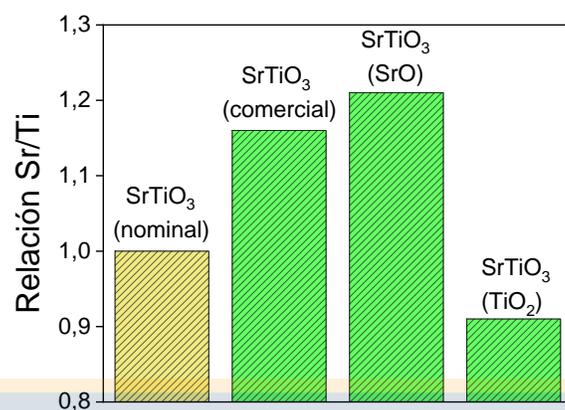


Figura 14. Razón atómica nominal y superficial Sr/Ti para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas.

4.1.7 Desorción térmica programada de amoníaco (DTP- NH_3)

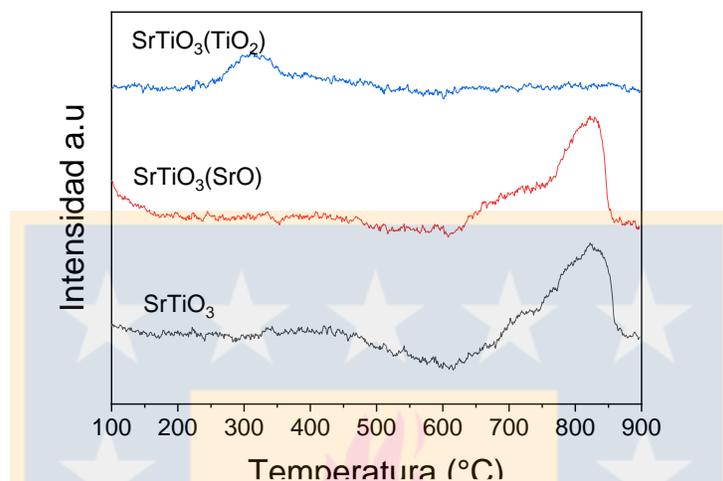


Figura 15. DTP- NH_3 para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas.

La desorción térmica programada de amoníaco NH_3 , es una técnica que sirve para estudiar la fuerza de los diferentes sitios ácidos (81). El NH_3 al ser una molécula básica interactúa con los sitios ácidos y dependiendo de la fuerza de la interacción, al elevar la temperatura el amoníaco se desorbe a diferente temperatura, entregando información de la fuerza de los sitios ácidos. Esta técnica, que no permite diferenciar la naturaleza del sitio ácido, Lewis o Brønsted, es posible complementarla con la Espectroscopía Infrarroja de adsorción de piridina (82).

En la Figura 15, se observa para SrTiO_3 y $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$, una sola señal de gran intensidad a 800°C atribuida a descomposición de fases carbonatadas ($\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$) (29). La descomposición de la fase carbonatada dificulta la discusión ya que el equipo no puede

diferenciar entre amoníaco y CO_2 desorbido, por lo tanto, es preciso limitarse al análisis a temperaturas menores a 600°C . Polo Garzon (29) emplea esta técnica a una serie de perovskitas de SrTiO_3 enriquecidas superficialmente con estroncio y titanio, y reporta que todos los materiales no presentan señales de desorción de amoníaco a una temperatura mayor a 700°C . Por lo tanto, los perfiles de DTP- NH_3 de la Figura 15 indican que la perovskita SrTiO_3 (TiO_2) no tiene sitios ácidos fuertes, sin embargo, debido a las fases carbonatadas en SrTiO_3 y $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ la técnica no es concluyente. En la perovskita $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$, que no presenta descomposición de fases carbonatadas se observa un pico de desorción a 325°C , ausente en SrTiO_3 y $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$, que corresponde a sitios ácidos de fuerza media. Para descartar que este pico corresponda a un sitio ácido causado por el pretratamiento ácido que sufrió este material, se realizó un DTP- NH_3 para $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ con un calentamiento previo a 500°C bajo flujo de He, que se muestra en la Figura 16. Los resultados muestran que el pico a 325°C desaparece con el calentamiento a 500°C indicando que este sitio ácido se puede atribuir a grupos hidroxilos superficiales generados por el pretratamiento ácido y que se mantuvieron luego del secado a 100°C , estos resultados son respaldados por el espectro XPS del oxígeno para $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$, donde se observó un aumento de la contribución de los oxígenos quimisorbidos asociados a grupos hidroxilos superficiales, producto del pretratamiento ácido. Este resultado está en línea con los resultados XPS del Sr $3d_{5/2}$ en que a la señal de mayor intensidad podrían contribuir especies de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ superficiales (79, 83), y difiere de lo reportado por Polo Garzon (29) para el SrTiO_3 pretratada con HNO_3 que reporta dos picos atribuidos a sitios ácidos débiles a temperatura menor que 250°C y un pico correspondiente a sitios ácidos fuertes a 500°C . El autor no discute la naturaleza de los sitios ácidos encontrados para ese material.

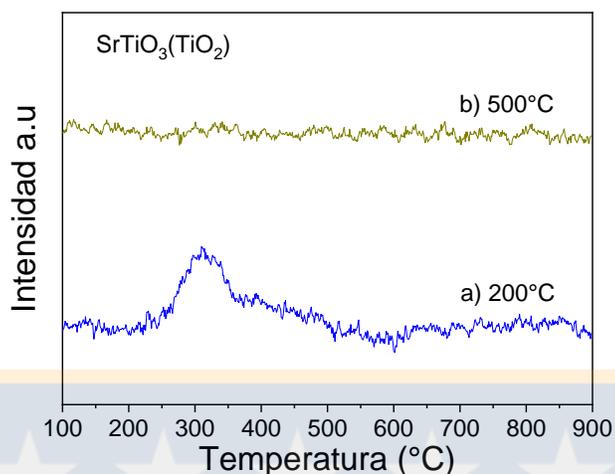


Figura 16. Desorción térmica programa de NH₃ para SrTiO₃(TiO₂) pretratadas *in-situ* previo a la adsorción de NH₃ a 200°C y 500°C bajo flujo de He.

A partir de los perfiles de la Figura 15, se puede realizar un análisis cualitativo de acidez total que se calcula a partir del área total bajo la curva de cada perfil entre 100°C y 650°C, resultados que se muestran en la Tabla 7. Al comparar los materiales pretratados con la perovskita comercial se observa una leve disminución de la acidez para SrTiO₃ (SrO) y un aumento pronunciado para SrTiO₃ (TiO₂). Estos cambios indican que el pretratamiento para enriquecer la perovskita con la terminación SrO disminuye la acidez del material, mientras que el pretratamiento para la terminación TiO₂ la aumenta. Cabe hacer notar, que a pesar de que estos cambios no son de una gran magnitud y se acotan a un intervalo de temperatura, siguen la misma tendencia encontrada por Polo-Garzon (29), en que el pretratamiento ácido al material SrTiO₃ aumenta la acidez.

Tabla 4.7 Áreas totales bajo la curva de los perfiles DTP-NH₃ y DTP-CO₂ para los materiales SrTiO₃, SrTiO₃ (SrO) y SrTiO₃ (TiO₂)

| M | DTP-NH ₃ | DTP-CO ₂ x 10 ⁻⁷ |
|--|---------------------|--|
| SrTiO ₃ | 0.16 | 2.49 |
| SrTiO ₃ (SrO) | 0.11 | 3.22 |
| SrTiO ₃ (TiO ₂) | 0.40 | 2.46 |

4.1.8 Desorción térmica programada de dióxido de carbono (DTP- CO₂)

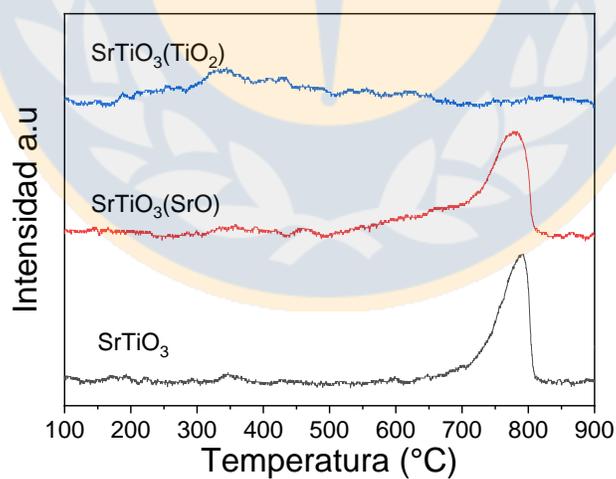


Figura 17. DTP-CO₂ para la perovskita comercial y las perovskitas pretratadas.

La desorción térmica programa de CO_2 a diferencia del NH_3 , sirve para estudiar la basicidad de los materiales, ya que el CO_2 al tener un comportamiento ácido, interacciona con los sitios básicos superficiales.

Los DTP de CO_2 de la Figura 17, muestran para $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ un pico de desorción a baja temperatura cercano a 350°C atribuido a la interacción del CO_2 con hidroxilos superficiales (84). Para SrTiO_3 y $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ se observa un gran pico de desorción a mayor temperatura atribuido a la descomposición de la fase carbonatada SrCO_3 (29, 84), y pequeñas señales entre 300°C y 500°C , atribuidas a interacciones del CO_2 bidentadas con oxígenos y/o metales superficiales formando carbonatos. Al comparar los materiales carbonatados, SrTiO_3 y $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$, se observa que solamente en $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ aparece una leve subida antes de llegar al pico de desorción a 750°C . Este comportamiento podría indicar que en $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$, el enriquecimiento superficial con la terminación estroncio le genera sitios básicos asociados a la formación de carbonatos monodentados producto de la interacción del CO_2 con oxígenos superficiales (84).

El análisis cualitativo de basicidad para estos tres materiales a partir del área total de cada espectro, se muestran en la Tabla 7. Los cambios en el área total indican un aumento de la basicidad total para $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$, no así para $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ a pesar de presentar una distribución distinta de sus picos de desorción en comparación a los otros dos materiales. La mayor basicidad la posee $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$ se debe a la señal asociada a la descomposición de la fase carbonatada y el área asociada sitios básicos fuertes, como se discutió en el párrafo anterior. Para $\text{SrTiO}_3(\text{TiO}_2)$ no se observa una señal asociada la descomposición de fases carbonatadas, sin embargo, aparecen sitios básicos asociados a los hidroxilos superficiales. Esto indica que en

SrTiO_3 (TiO_2) los grupos hidroxilos cumplen un rol importante en la acidez y basicidad del material.

Al comparar los resultados de relación superficial Sr/Ti obtenida de los espectros XPS, Figura 14, y los de acidez y basicidad total obtenidas de las áreas bajo la curva de los perfiles DTP- NH_3 y CO_2 , ver Tabla 7. Se observa una correlación entre la relación Sr/Ti y la acidez y basicidad total para estos materiales de tipo perovskita, Figura 18. La grafica muestra que a medida que aumenta la relación Sr/Ti superficial para la SrTiO_3 , aumenta la basicidad y disminuye la acidez, Se observa que la disminución de la acidez (área total de los perfiles DTP- NH_3) tiene un comportamiento lineal, no así para la basicidad (área total de los perfiles DTP- CO_2), esto es debido a que en los perfiles DTP- NH_3 , no se considera el área bajo la curva a temperaturas mayores a 650°C , en donde aparecieron picos de desorción en SrTiO_3 y $\text{SrTiO}_3(\text{SrO})$, atribuidas a fases carbonatadas, en cambio para los perfiles de DTP- CO_2 se tomaron en cuenta las señales atribuidas de la descomposición de las fases carbonatas presente en estos dos materiales.

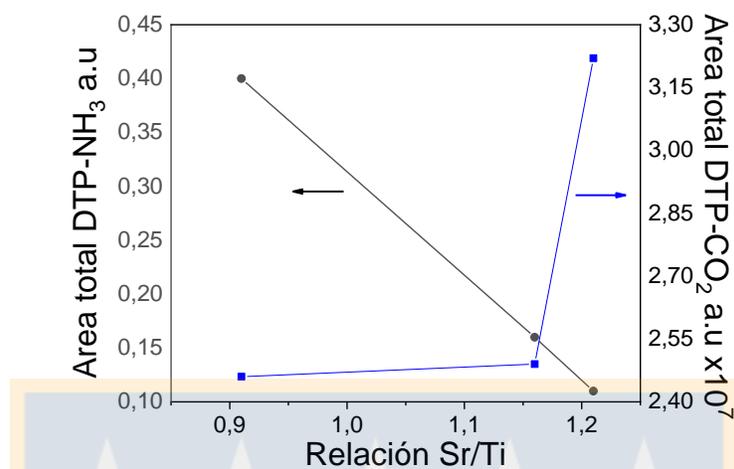


Figura 18. Correlación entre la relación superficial Sr/Ti y los cambios en la acidez y basicidad total en SrTiO₃.

4.2 Resultados de cálculos teóricos

4.2.1 Comparación de funcionales híbridos DFT

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 8, en donde se informa las longitudes de enlace y ángulos más relevantes del etilenglicol obtenidos de manera experimental por D. Chopra (54), y los valores obtenidos de manera teórica usando los funcionales B3LYP, M062X y ωB97XD, como se describió previamente en la metodología. Al comparar los resultados teóricos con los experimentales se observó que las longitudes de enlace teóricas calculadas con los tres funcionales no varían significativamente de los valores experimentales, pero si se encontró una variación significativa en los ángulos O – C – C y ángulos diedros $O_{\alpha} - C_{\alpha} - C_{\beta} - O_{\beta}$, en

donde los resultados teóricos dieron valores menores a los reportados experimentalmente. Estas diferencias en los ángulos del diol se puede deber a que los datos experimentales se obtuvieron de etilenglicol cristalizado, donde el autor reporta que este diol al cristalizar posee interacciones por enlace de hidrogeno intermolecular, en cambio los resultados teóricos del etilenglicol se obtienen por optimización de la molécula aislada en donde solo existen interacción intramolecular, por ende los ángulos teóricos del etilenglicol fueron menores a los experimentales; sin embargo, a pesar de esas diferencias se sigue observando la misma tendencia para los tres funcionales, en donde el ángulo ($^{\circ}$) $O_{\alpha} - C_{\alpha} - C_{\beta}$ es menor que el ángulo ($^{\circ}$) $O_{\beta} - C_{\beta} - C_{\alpha}$. Independiente de las variaciones obtenidas en los ángulos, los resultados teóricos de la geometría del etilenglicol son coherentes con los valores experimentales.

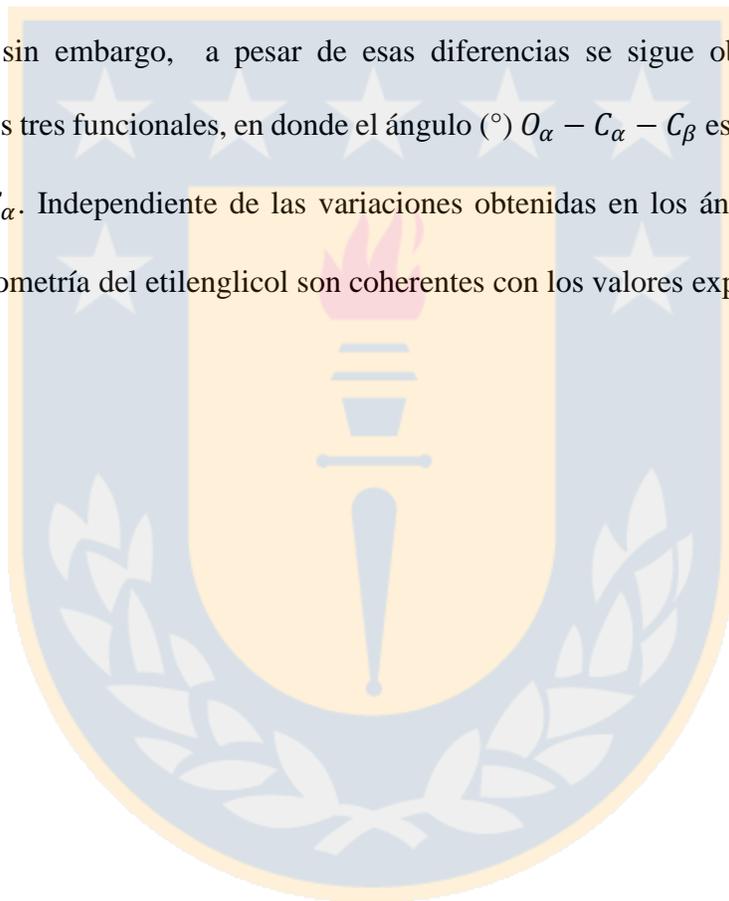


Tabla 4.8 Tabla de comparaciones de las geometrías del etilenglicol

| | Etilenglicol aislado | | | |
|---|-------------------------------|---------|--------|----------------|
| | Experimen tal ^a | Teórico | | |
| | | B3LYP | M062X | ω B97XD |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\alpha} - C_{\alpha}$ | 1.43 | 1.43 | 1.42 | 1.42 |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\beta} - C_{\beta}$ | 1.43 | 1.42 | 1.41 | 1.41 |
| Longitud de enlace (Å) $C_{\alpha} - C_{\beta}$ | 1.51 | 1.52 | 1.51 | 1.51 |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\alpha} - H$ | 0.97 | 0.96 | 0.96 | 0.96 |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\beta} - H$ | 0.97 | 0.96 | 0.96 | 0.96 |
| Ángulo diedro (°) $O_{\alpha} - C_{\alpha} - C_{\beta} - O_{\beta}$ | 64.1 | 62.6 | 60.3 | 61.4 |
| Ángulo (°) $O_{\alpha} - C_{\alpha} - C_{\beta}$ | 109.71 | 106.62 | 106.03 | 106.73 |
| Ángulo (°) $O_{\beta} - C_{\beta} - C_{\alpha}$ | 112.07 | 111.88 | 111.03 | 111.72 |

La Figura 19, muestra los modos de adsorción más favorables para el etilenglicol por sobre la terminación TiO_2 con sus respectivas energías de adsorción (E_{ads}). En la Tabla 9, se muestran los cambios geométricos más relevantes que sufre el etilenglicol producto del modo de adsorción y por último en la tabla S2, se muestran los tiempos que demoró cada cálculo de optimización.

Se observa que los complejos adsorbidos de menor energía para el etilenglicol sobre la terminación TiO_2 obtenido ocupando los funcionales B3LYP, M062X y ω B97XD son bastante similares entre sí, pero estos difieren en su E_{ads} . Todos los complejos adsorbidos solo presentan interacción entre los oxígenos de los grupos hidroxilos con los átomos de titanio superficiales, las distancias $O_{diol} - Ti_{cluster}$ encontradas para estos complejos de adsorción varían muy poco

entre funcionales. En la Tabla 9, se observó que todos los funcionales muestran la misma tendencia, un aumento en las longitudes de enlace, ángulo diedro y ángulos O-C-C del diol producto de la adsorción sobre la terminación TiO_2 , siendo el funcional B3LYP es quien da valores geométricos ligeramente superiores tanto para el diol aislado como el adsorbido. Si bien los resultados geométricos en los modos de adsorción son similares entre sí y todos presentan las mismas tendencias, estos difieren en su energía de adsorción, en donde el funcional B3LYP es quien entrega la menor energía de adsorción. En la tabla S1 se muestran las energías totales obtenidas para cada sistema optimizado calculadas con estos tres funcionales, vemos que el funcional B3LYP es quien da las energías menores tanto para el complejo adsorbido como el sustrato aislado. Los tiempos de cálculo para cada funcional de intercambio y correlación se muestran en la tabla S2, se observa que sumado al hecho que el funcional B3LYP es quien da las energías totales menores para cada optimización, los cálculos de optimización convergen en aproximadamente la mitad de tiempo que con los funcionales M062X y ω B97XD.

Si bien esta comparación de funcionales no da suficientes pruebas para saber cuál de los tres funcionales híbridos es el más indicado, para el sistema estudiado de adsorción de etilenglicol sobre perovskita SrTiO_3 , ya que se requieren datos experimentales de energía de adsorción para comparar con los resultados teóricos. Los resultados mostraron que los modos de adsorción y sus geometrías no varían de manera significativa entre funcionales híbridos, pero si hubo variaciones importantes en los tiempos de cálculo de optimización, Tabla S2. Por lo tanto, en base a un punto de vista practico y de optimización del tiempo de los cálculos teóricos DFT, se elige funcional híbrido B3LYP para los cálculos posteriores de adsorción.

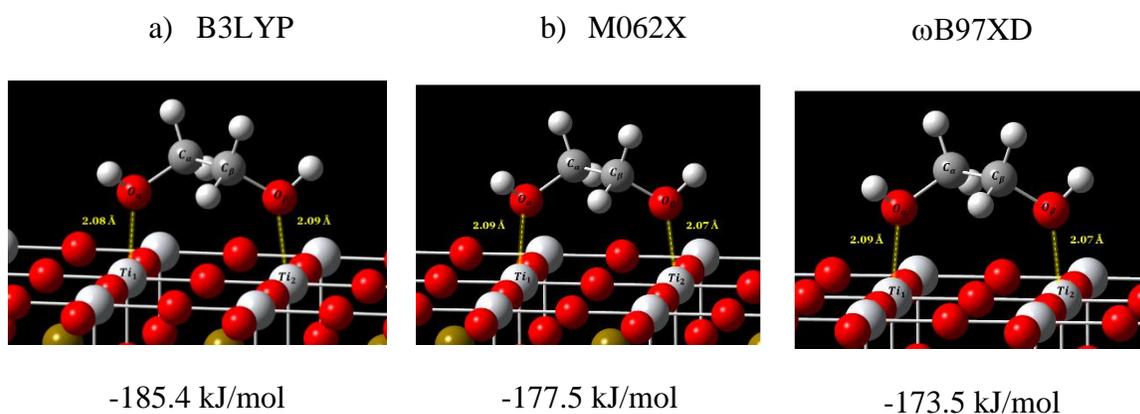


Figura 19. Complejo adsorbido de energía más baja para Etilenglicol sobre la terminación TiO₂ ocupando los funcionales a) B3LYP, b) M062X y c) ω B97XD

Tabla 4.9 Propiedades geométricas clave de sustratos libres y adsorbidos

| | Funcional | | | | | |
|--|-----------|---------------------|-------|---------------------|----------------|---------------------|
| | B3LYP | | M062X | | ω B97XD | |
| | EG | EG/TiO ₂ | EG | EG/TiO ₂ | EG | EG/TiO ₂ |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\alpha} - C_{\alpha}$ | 1.43 | 1.48 | 1.42 | 1.46 | 1.42 | 1.46 |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\beta} - C_{\beta}$ | 1.42 | 1.48 | 1.41 | 1.46 | 1.41 | 1.46 |
| Longitud de enlace (Å) $C_{\alpha} - C_{\beta}$ | 1.52 | 1.59 | 1.51 | 1.57 | 1.51 | 1.58 |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\alpha} - H$ | 0.96 | 1.01 | 0.96 | 1.00 | 0.96 | 1.00 |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\beta} - H$ | 0.96 | 1.01 | 0.96 | 1.00 | 0.96 | 1.00 |
| Ángulo diedro (°) $O_{\alpha} - C_{\alpha} - C_{\beta} - O_{\beta}$ | 62.6 | 112.9 | 60.3 | 108.2 | 61.4 | 107.4 |

| | | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ángulo (°) | 106.62 | 111.53 | 106.03 | 112.23 | 106.73 | 112.60 |
| $O_\alpha - C_\alpha - C_\beta$ | | | | | | |
| Ángulo (°) | 111.88 | 112.87 | 111.03 | 113.14 | 111.72 | 113.36 |
| $O_\beta - C_\beta - C_\alpha$ | | | | | | |

4.2.2 Análisis conformacional

Dado que los dioles pueden existir en varias formas conformacionales, de acuerdo con la orientación de sus grupos hidroxilo, realizamos un análisis de energía potencial del diedro $O_\alpha - C_\alpha - C_\beta - O_\beta$. Los resultados del análisis conformacional para cada sustrato se describen a continuación.

4.2.2.1 Etilenglicol

Los resultados del análisis de conformación del etilenglicol (EG) se muestran en la Figura 20. Se observan cuatro mínimos locales (EG1, EG2, EG3 y EG4). Los resultados de la reoptimization del mínimo local se muestran en la Figura S1. Se observa que EG1 y EG2 tienen la misma energía y geometría, y corresponden al mínimo global. Este conformero se estabiliza mediante puentes de hidrógeno intramoleculares entre grupos hidroxilo, a diferencia de los mínimos EG3 y EG4 donde esta interacción no se encuentra/presente. La barrera rotacional más alta encontrada es de aproximadamente 27.6 kJ/mol

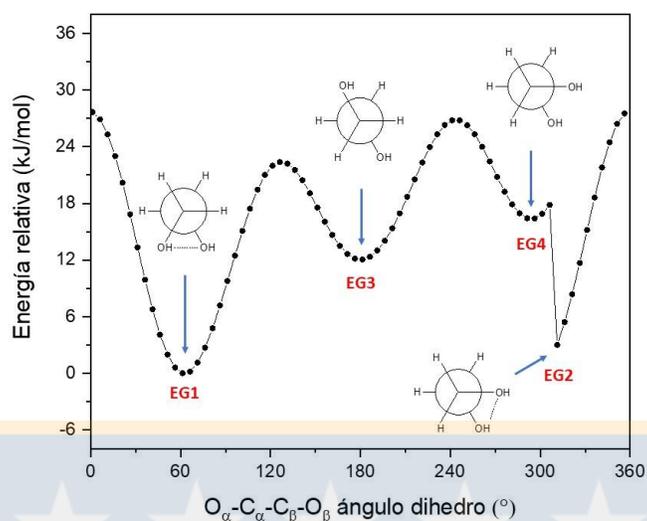


Figura 20. Perfil de energía potencial del etilenglicol. Los mínimos locales están ordenados de menor a mayor energía.

4.2.2.2 Propilenglicol

Al igual que la exploración con etilenglicol, se observan cuatro mínimos locales (PG1, PG2, PG3 y PG4) Figura 21. Sin embargo, los mínimos locales PG1 y PG2 tienen la misma energía, pero diferente geometría, por lo que corresponden a dos mínimos diferentes, Figura S2. Tanto PG1 como PG2 se estabilizan mediante enlaces de hidrógeno intramoleculares entre grupos hidroxilo. La diferencia estructural radica en que PG2 tiene un grupo metilo en posición anti con respecto a un grupo OH, a diferencia de PG1, ya que en este último se ubica a 60° del grupo OH más cercano. La barrera rotacional más alta encontrada es de aproximadamente 25.1 kJ/mol.

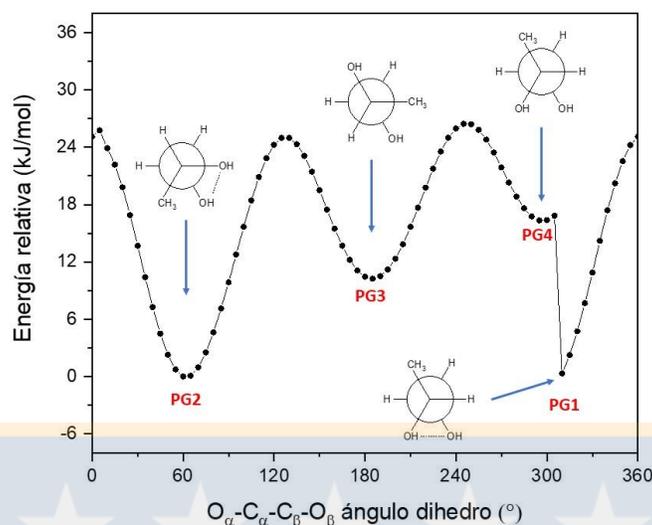


Figura 21. Perfil de energía potencial del propilenglicol. Los mínimos locales están ordenados de menor a mayor energía.

4.2.2.3 (*R,3R*)-2,3-butanodiol

A diferencia de la exploración EG y PG, se observan tres mínimos locales (RR1, RR2 y RR3)

Figura 22. Los enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los grupos hidroxilo se observan en RR1 y RR2, pero no en RR3. Los resultados de la reoptimización, Figura S3, muestran que RR1 y RR2 tienen energía similar, pero geometría diferente, donde RR1 es el mínimo global, porque este conformero tiene grupos metilo en posición anti, por lo que no interactúan de forma repulsiva. Por otro lado, RR2 tiene grupos metilo en conformación gauche, aumentando su energía. La barrera rotacional más alta encontrada es de aproximadamente 34,7 kJ/mol.

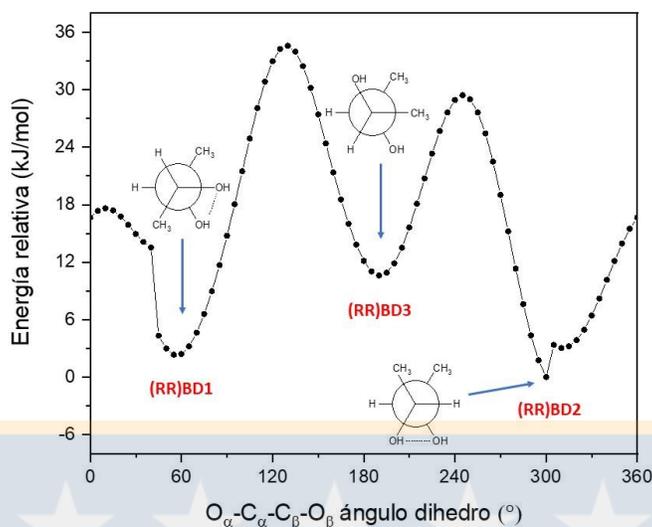


Figura 22. Perfil de energía potencial para (2R,3R)-2,3-butanodiol. Los mínimos locales están ordenados de menor a mayor energía.

4.2.2.4 (2R,3S)-2,3-butanodiol

Al igual que EG y PG, se observan cuatro mínimos locales (RS1, RS2, RS3 y RS4), Figura 23. Se encuentran resultados similares al escaneo de EG, es decir, RS1 y RS2 tienen la misma energía y geometría, Figura S4. Este conformero corresponde al mínimo global, debido a una estabilización mediante puentes de hidrógeno intramoleculares entre grupos hidroxilo. Por otro lado, RS3 tiene grupos hidroxilo y metilo en posición opuesta entre sí. La barrera rotacional más alta encontrada es de aproximadamente 32.6 kJ/mol.

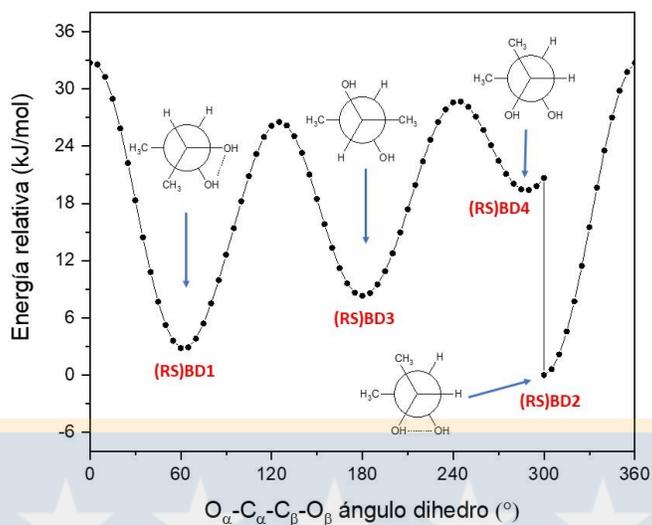


Figura 23. Perfil de energía potencial para (2R,3S)-2,3-butanodiol. Los mínimos locales están ordenados de menor a mayor energía.

4.2.3 Energía de adsorción

4.2.3.1 Adsorción en terminación SrO

Los modos de adsorción observados para cada sustrato ocupando el mínimo global se muestran en la Figura S5. De estos, las configuraciones más favorables y sus respectivas energías de adsorción calculadas se muestran en la Figura 24.

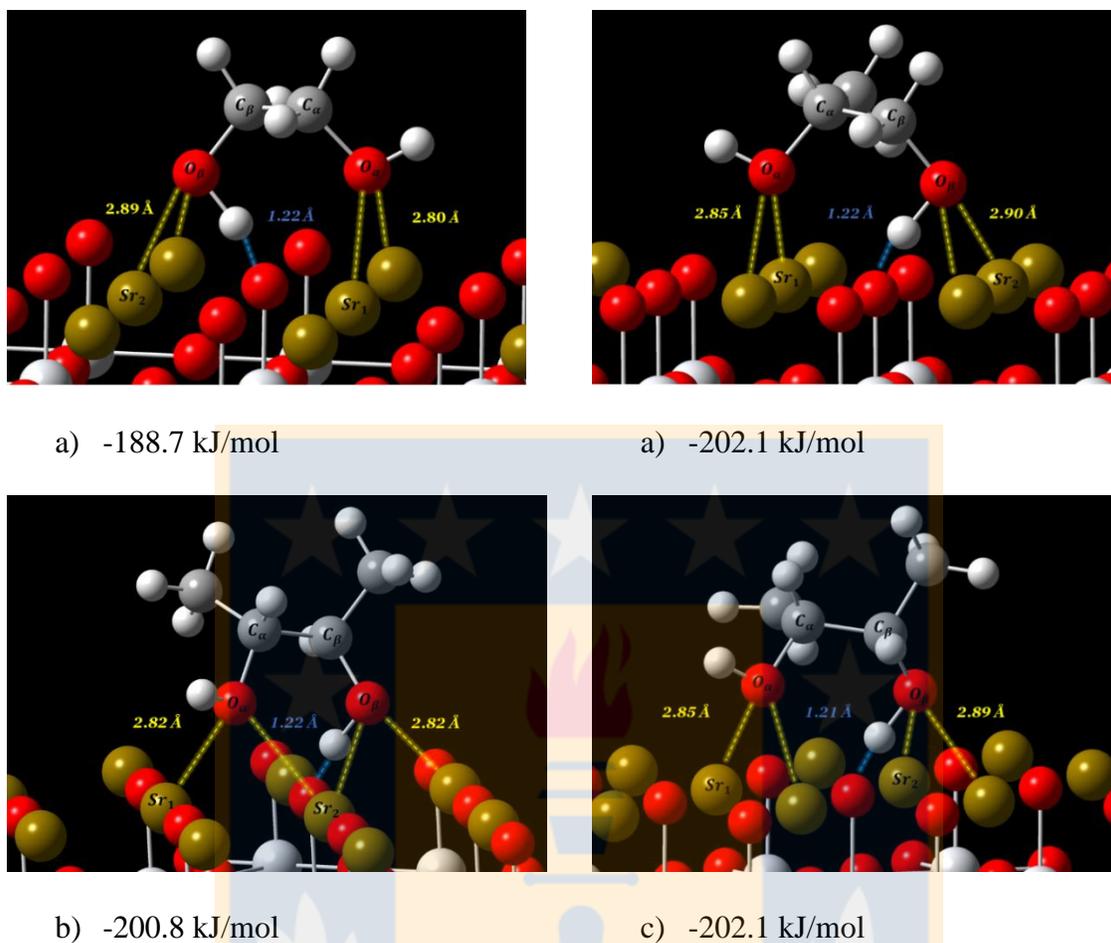


Figura 24. Complejo adsorbido de energía más baja para a) EG/SrO, b) PG/SrO c) (RR)But/SrO y d) (RS)But/SrO

Los dioles se absorben mediante la interacción electrostática entre los oxígenos hidroxílicos y dos átomos de estroncio superficiales, junto con la interacción de enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del sustrato ($O_{\beta}H$) y un átomo de oxígeno superficial (O_s). No se observan interacciones de enlace de hidrógeno entre el grupo $O_{\alpha}H$ y el átomo O_s , por lo que la longitud del enlace de este grupo no cambia significativamente. En cuanto a la interacción electrostática, las distancias son del orden de 2.85 Å, mientras que la distancia del enlace de hidrógeno es de

1,22 Å, Figura 24. Solo la interacción del enlace de hidrógeno afecta a la geometría del sustrato, es decir, un aumento en la longitud del enlace del grupo $O_{\beta}H$ (0.96 a 1.13 Å), Tabla 10.

Tabla 4.10 Propiedades geométricas clave de sustratos libres y adsorbidos

| | Sustrato | | | | Complejo adsorbido | | | |
|---|----------|------|-------------|-------------|--------------------|------------|-----------------|-----------------|
| | EG | PG | (RR) But | (RS) But | EG/ SrO | PG/ SrO | (RR)But/ SrO | (RS)But /SrO |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\alpha} - H$ | 0.96 | 0.96 | 0.96 | 0.96 | 1.01 | 1.01 | 1.01 | 1.01 |
| Longitud de enlace (Å) $O_{\beta} - H$ | 0.96 | 0.96 | 0.96 | 0.97 | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.12 |
| Angulo diedro (°) $O_{\alpha} - C_{\alpha} - C_{\beta}$ $- O_{\beta}$ | 62.6 | 62.0 | 49.32 | 60.71 | 70.1 | 67.2 | 27.40 | 67.81 |

Las cargas NBO tanto para sustratos aislados como para complejos adsorbidos en la terminación SrO se resumen en la Tabla 11. Se observa que la carga NBO de los átomos O_{β} cambia de aproximadamente -0.80 a -0.94, así como la carga NBO del átomo O_S aumenta moderadamente de -1.23 a -1.19, debido a la interacción del puente de hidrógeno y su efecto sobre el enlace $O_{\beta}-H$. En contraste con lo anterior, la carga NBO de los átomos de O_{α} varía ligeramente de -0.80 a -0.86, debido a que solo interactúan electrostáticamente con los átomos de estroncio superficiales. La naturaleza de esta interacción no enlazada es principalmente iónica, por lo que la carga NBO de los átomos de estroncio no cambia considerablemente.

Tabla 4.11 Cargas de NBO por átomo para el sustrato aislado y la superficie y los sustratos adsorbidos en SrTiO₃ terminado en SrO

| Átomos | EG | PG | (RR) But | (RS) But | SrO _{surface} | EG/ SrO | PG/ SrO | (RR)Bu t/SrO | (RS)But /SrO |
|--------------|-------|-------|-------------|-------------|------------------------|------------|------------|-----------------|-----------------|
| O_{α} | - | - | - | - | -- | - | - | -0.863 | -0.867 |
| | 0.800 | 0.811 | 0.800 | 0.811 | | 0.859 | 0.868 | | |
| O_{β} | - | - | - | - | -- | - | - | -0.941 | -0.947 |
| | 0.781 | 0.783 | 0.800 | 0.799 | | 0.937 | 0.937 | | |
| Sr_{1sup} | -- | -- | -- | -- | 1.911 | 1.914 | 1.910 | 1.919 | 1.910 |
| Sr_{2sup} | -- | -- | -- | -- | 1.897 | 1.908 | 1.911 | 1.937 | 1.906 |
| O_S | -- | -- | -- | -- | -1.233 | - | - | -1.192 | -1.188 |
| | | | | | | 1.191 | 1.189 | | |

Dado que todos los sustratos presentan las mismas interacciones y cambios geométricos involucrados en sus modos de adsorción, presentan energías de adsorción similares entre sí, Figura 24. Por otro lado, la cantidad de grupos metilo como sustituyentes no tiene un efecto significativo en la energía de adsorción.

4.2.3.2 Adsorción en terminación TiO₂

Los modos de adsorción observados para cada sustrato se muestran en la Figura S6. De estos, las configuraciones más favorables y sus respectivas energías de adsorción se muestran en la Figura 25.

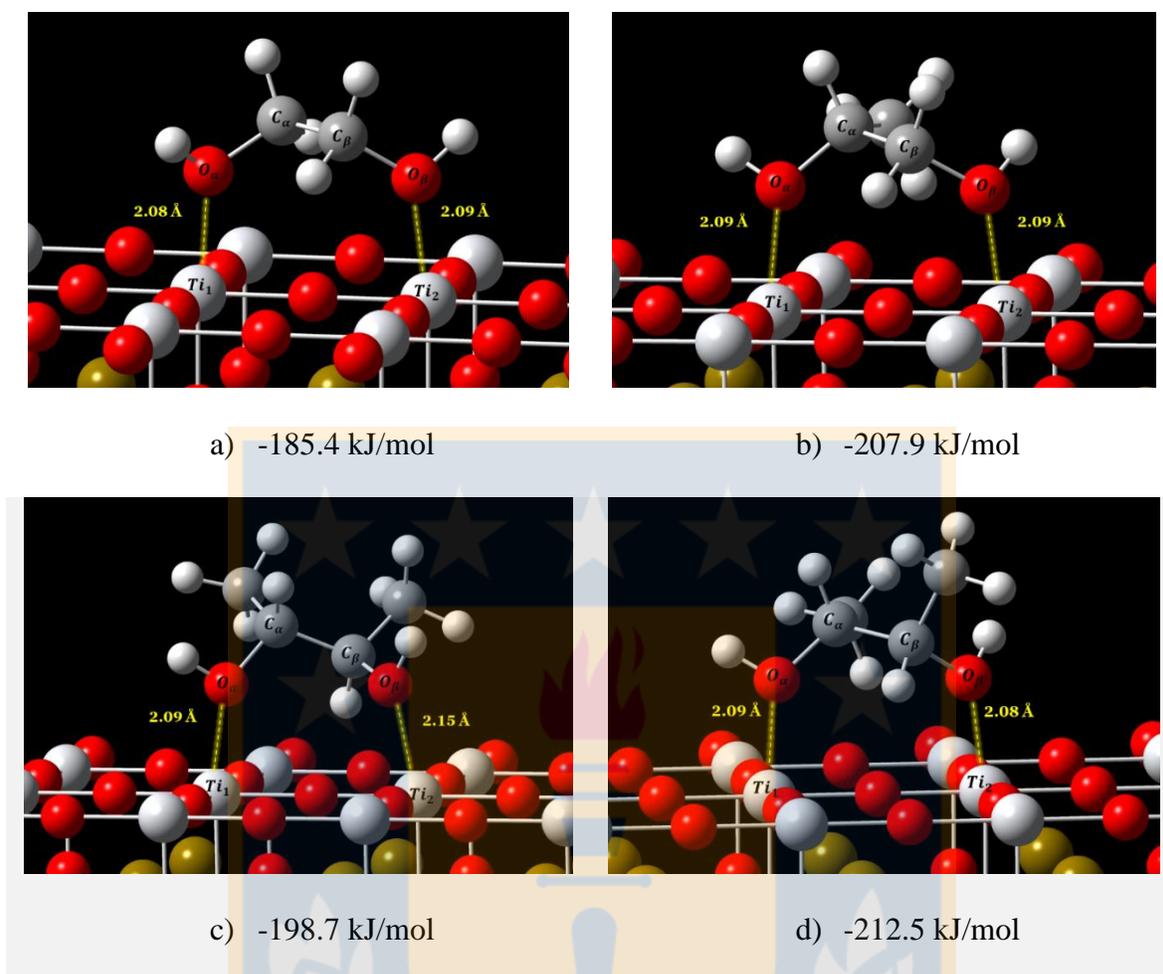


Figura 25. Complejo adsorbido de energía más baja para a) EG/TiO₂, b) PG/TiO₂ c) (RR)But/TiO₂ and d) (RS)But/TiO₂

A diferencia de la terminación SrO, los fenómenos de adsorción pueden explicarse principalmente por la interacción entre los oxígenos hidroxílicos del sustrato y los átomos de titanio de la superficie, ya que no se observa interacción de enlaces de hidrógeno entre el sustrato y la superficie, por lo que la longitud de enlace del hidroxilo grupos prácticamente no ha cambiado. Las distancias son de aproximadamente 2.10 Å, las cuales son menores comparadas

con las observadas en la terminación SrO, Figura 24-25. También se observa que el ángulo diedro $O_\alpha - C_\alpha - C_\beta - O_\beta$ aumenta sustancialmente, Tabla 12.

Tabla 4.12 Propiedades geométricas clave de sustratos libres y adsorbidos

| | Sustrato | | | | Complejo adsorbido | | | |
|--|----------|------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | EG | PG | (RR)B ut | (RS)B ut | EG/Ti O ₂ | PG/Ti O ₂ | (RR)But /TiO ₂ | (RS)But /TiO ₂ |
| Longitud enlace (Å) $O_\alpha - H$ | 0.96 | 0.96 | 0.96 | 0.96 | 1.01 | 1.01 | 1.01 | 1.01 |
| Longitud enlace (Å) $O_\beta - H$ | 0.96 | 0.96 | 0.96 | 0.97 | 1.01 | 1.01 | 1.01 | 1.01 |
| Ángulo diedro (°) $O_\alpha - C_\alpha - C_\beta - O_\beta$ | 62.6 | 62.0 | 49.32 | 60.71 | 112.9 | 103.1 | 67.39 | 104.01 |

Las cargas de NBO para sustratos aislados y complejos adsorbidos en la terminación de TiO₂ se resumen en la Tabla 13. La carga de NBO del oxígeno hidroxílico aumenta de aproximadamente -0.80 a -0.70, mientras que los átomos de titanio disminuyen de aproximadamente 1.02 a 0.75. Estos resultados sugieren transferencia de carga de los oxígenos hidroxílicos a los átomos de titanio, debido a una ácido base de Lewis. Adicionalmente, se observó un aumento en la carga NBO de los átomos de hidrógeno beta más cercanos a la superficie, Tabla 13, tanto por el acercamiento del sustrato a la superficie como por el aumento del ángulo diedro $O_\alpha - C_\alpha - C_\beta - O_\beta$, Tabla 12, a diferencia de lo encontrado en la terminación SrO, Tabla 10-11, por lo que los grupos $C_\beta - H_\beta$ aumentan su fuerza ácida.

Tabla 4.13 Cargas de NBO por átomo para el sustrato aislado y la superficie y los sustratos adsorbidos en SrTiO₃ terminado en TiO₂

| Átomos | EG | PG | (RR) But | (RS) But | TiO ₂ surface | EG/ TiO ₂ | PG/ TiO ₂ | (RR)But /TiO ₂ | (RS)But /TiO ₂ |
|--------------------------|--------|--------|-------------|-------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
| O_α | -0.800 | -0.811 | -0.800 | -0.811 | -- | -0.689 | -0.698 | -0.689 | -0.698 |
| O_β | -0.781 | -0.783 | -0.800 | -0.799 | -- | -0.689 | -0.692 | -0.703 | -0.701 |
| H_β | 0.184 | 0.189 | 0.185 | 0.169 | -- | 0.247 | 0.260 | 0.272 | 0.266 |
| Ti_{1sup} | -- | -- | -- | -- | 1.022 | 0.746 | 0.744 | 0.775 | 0.748 |
| Ti_{2sup} | -- | -- | -- | -- | 1.043 | 0.761 | 0.749 | 0.754 | 0.741 |

Las energías de adsorción para cada sustrato en la terminaciones SrO y TiO₂ son similares, lo que concuerda con los resultados informados por De-en Jiang et al (85). Esto podría explicarse considerando la naturaleza química de los átomos superficiales, es decir, sus propiedades ácido-base de Lewis y Brønsted. En la terminación SrO, los átomos de estroncio son ácidos de Lewis débiles, mientras que los átomos de oxígeno son bases de Brønsted fuertes, lo que favorece las interacciones electrostáticas entre los átomos de oxígeno del sustrato y los átomos de estroncio de la superficie, así como las interacciones de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxílicos del sustrato y los átomos de oxígeno superficiales. Por otro lado, en la terminación TiO₂, los átomos de titanio son ácidos de Lewis fuertes, mientras que los átomos de oxígeno son bases de Brønsted débiles, favoreciendo únicamente interacciones ácido base de Lewis entre los átomos de oxígeno del sustrato y los átomos de estroncio superficiales. Por lo tanto, esto tiene un efecto compensador sobre la energía de adsorción. Además, todas las energías de adsorción

observadas, independientemente del sustrato y la terminación, son prácticamente iguales, por lo que estos resultados sugieren que ambas terminaciones tienen una preferencia similar por estos sustratos. Estas diferencias en los modos de adsorción podrían darnos indicios acerca del papel que cumpliría cada terminación de la superficie (SrO o TiO₂) sobre la conversión de estos dioles, la terminación SrO al poseer una mayor basicidad promovería la deshidrogenación del diol, por otro lado, la terminación TiO₂ promovería la deshidratación al poseer sitios ácidos más fuertes, en acuerdo a los resultados experimentales reportados por Polo Garzon (30).



5 CONCLUSIONES

Los resultados teóricos muestran que independientemente del sustrato, estos se adsorben de forma análoga en ambas terminaciones, por lo que tienen energías de adsorción similares (alrededor de -200 kJ/mol), en concordancia con los resultados reportados por De-en Jiang et al (85). Sin embargo, los modos de adsorción para cada terminación son diferentes, debido a la naturaleza química de los átomos superficiales, es decir, a sus propiedades ácido-base de Lewis y Brønsted. Con respecto a la terminación SrO, los sustratos se adsorben mediante la interacción de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del sustrato y los átomos de oxígeno de la superficie (base fuerte de Brønsted). Además de esto, las interacciones electrostáticas entre el oxígeno hidroxilo del sustrato y los átomos superficiales de estroncio (ácido de Lewis débil) también son relevantes en la adsorción. Las distancias $O_{diol} - Sr_{cluster}$ y $H_{diol} - O_{cluster}$ observadas son 1.22 Å y 2.85 Å, respectivamente. En cuanto a la terminación TiO₂, los sustratos se adsorben principalmente por interacción ácido base de Lewis entre el oxígeno hidroxilo del sustrato y los átomos de titanio superficiales (ácido de Lewis fuerte). Como resultado de esta interacción $O_{diol} - Ti_{cluster}$, los sustratos se adsorben a una distancia menor (aproximadamente 2.1 Å) en comparación con la terminación SrO. También se observa que el ángulo diedro (°) $O_{\alpha} - C_{\alpha} - C_{\beta} - O_{\beta}$ aumenta sustancialmente. Curiosamente, la cantidad de grupos metilo como sustituyentes no tiene un efecto significativo sobre la energía de adsorción.

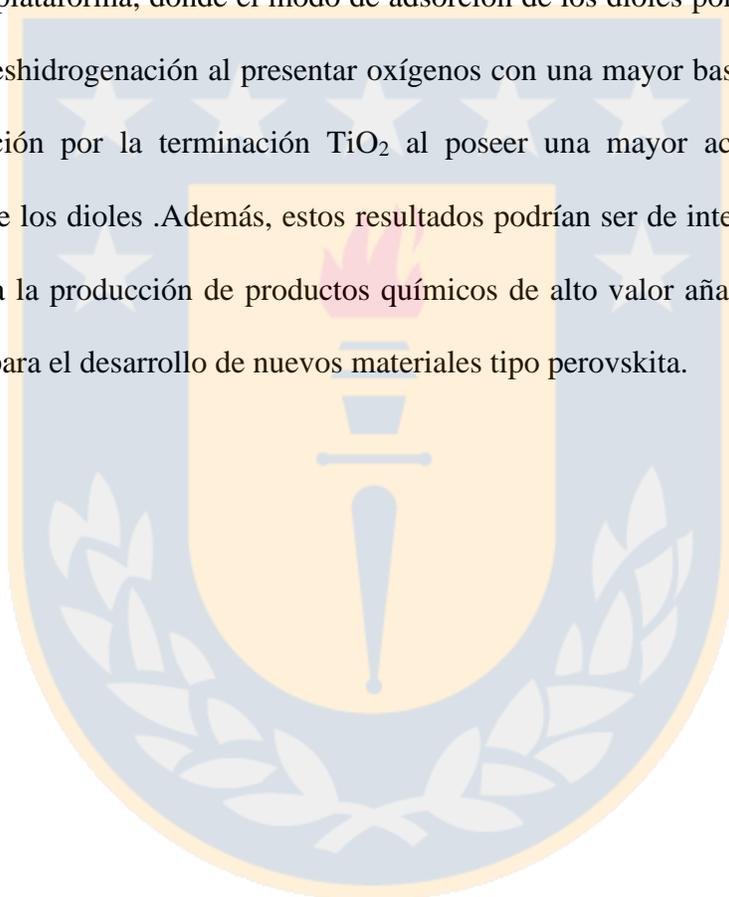
Los resultados experimentales hechos en esta investigación para las perovskitas SrTiO₃ pretratadas a partir de una perovskita comercial para el enriquecimiento con una de las dos

terminaciones, ayudan a respaldar las diferencias en acidez y basicidad superficial encontradas en las terminaciones SrO y TiO₂ en los modos de adsorción de los diferentes dioles, estudiadas por el modelo clusterizado DFT. La perovskita pretratada bajo un flujo de oxígeno, SrTiO₃(SrO), al compararse con la SrTiO₃ comercial, muestra un aumento en la relación superficial Sr/Ti, determinado mediante los resultados de espectroscopia electrónica de rayos-X (XPS), además de un aumento en su basicidad total atribuido sitios básicos fuertes asociados a oxígenos de la red cristalina, acompañada de una disminución en su acidez, según lo encontrado en los resultados de desorción térmica programa de NH₃ y CO₂. Por otro lado, la perovskita pretratada en medio ácido, SrTiO₃(TiO₂), presenta una disminución en la relación superficial Sr/Ti, acompañado de un aumento en su acidez y disminución en su basicidad. Los DTP de NH₃ y CO₂ solo mostraron sitios ácidos y básicos asociados a grupos hidroxilos superficiales para SrTiO₃(TiO₂). Si bien la correlación entre Sr/Ti con la acidez-basicidad para estas perovskitas pretratadas, concuerdan con los resultados reportados por Polo Garzon (29, 30), las fases carbonatadas presentes en SrTiO₃ y SrTiO₃(SrO), dificultaron el análisis de los perfiles de DTP-NH₃ y espectros XPS para el estroncio, además, los cambios de acidez y basicidad en estos materiales no se debieron exclusivamente a las terminaciones SrO y TiO₂. Se propone como investigación a futuro emplear la técnica de adsorción de piridina para estudiar la presencia de sitios ácidos asociados a los centros metálicos, como también preparar perovskitas SrTiO₃ sin la presencia de fases carbonatadas.

Los espectros XPS y DTP de NH₃ y CO₂ mostraron la presencia de vacancias de oxígeno, Ti (III) y grupos hidroxilos superficiales, los cuales no son considerados en el modelo clusterizado. Debido a la heterogeneidad de los sitios activos presentes en estas perovskitas, se propone como

investigación futura estudiar la adsorción de estos dioles sobre estos posibles sitios activos, además de sintetizar perovskitas pretratadas sin la presencia de fases carbonatadas.

Aunque el modelo utilizado en este estudio es un modelo reducido, estos resultados entregan información preliminar sobre los modos de adsorción de dioles adyacentes en perovskitas de tipo SrTiO_3 y, por lo tanto, ayudarían a explicar tanto la selectividad como la conversión de estas moléculas plataforma, donde el modo de adsorción de los dioles por la terminación SrO , promovería la deshidrogenación al presentar oxígenos con una mayor basicidad, en cambio el modo de adsorción por la terminación TiO_2 al poseer una mayor acidez, promovería la deshidratación de los dioles. Además, estos resultados podrían ser de interés tanto en catálisis heterogénea para la producción de productos químicos de alto valor añadido derivados de la biomasa, como para el desarrollo de nuevos materiales tipo perovskita.



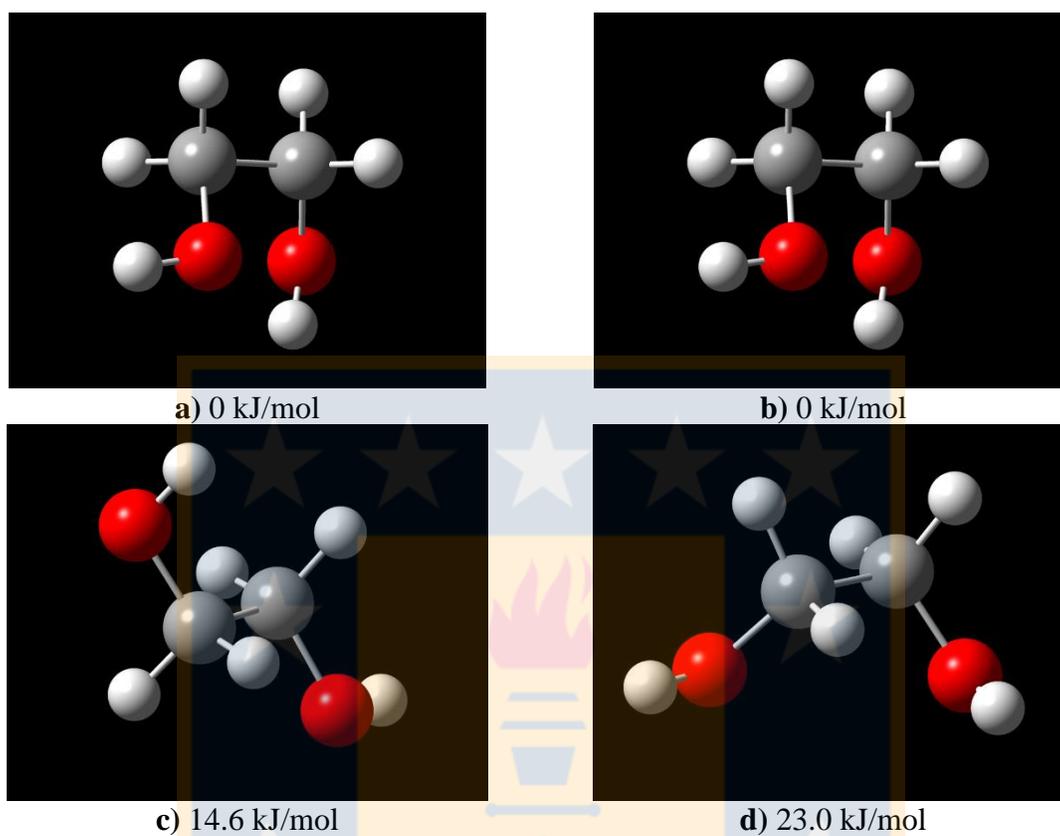
6 ANEXOS

Tabla S1 Energía para los diferentes sistemas optimizados ocupando los funcionales B3LYP, M062X y ω B97XD

| | Energía (Ha) | | |
|--|--------------|----------|----------------|
| | B3LYP | M062X | ω B97XD |
| Complejo adsorbido (TiO ₂) | -4004.53 | -4001.31 | -4003.24 |
| Etilenglicol aislado | -230.23 | -230.13 | -230.15 |

Tabla S2 Tiempo de cálculos de optimización para los sistemas complejo adsorbido y etilenglicol aislado, optimizados ocupando los funcionales B3LYP, M062X y ω B97XD

| | B3LYP | M062X | ω B97XD |
|--|-----------|-----------|----------------|
| Complejo adsorbido (TiO ₂) | 33900 (s) | 99660 (s) | 157080 (s) |
| Etilenglicol aislado | 88 (s) | 212 (s) | 107 (s) |



FiguraS1. Estructuras 3D de etilenglicol y sus correspondientes energías relativas al mínimo global. A) EG1, b) EG2, c) EG3 and d) EG4 (rojo: átomos de oxígeno, blanco: átomos de hidrógeno, gris: átomos de carbono).

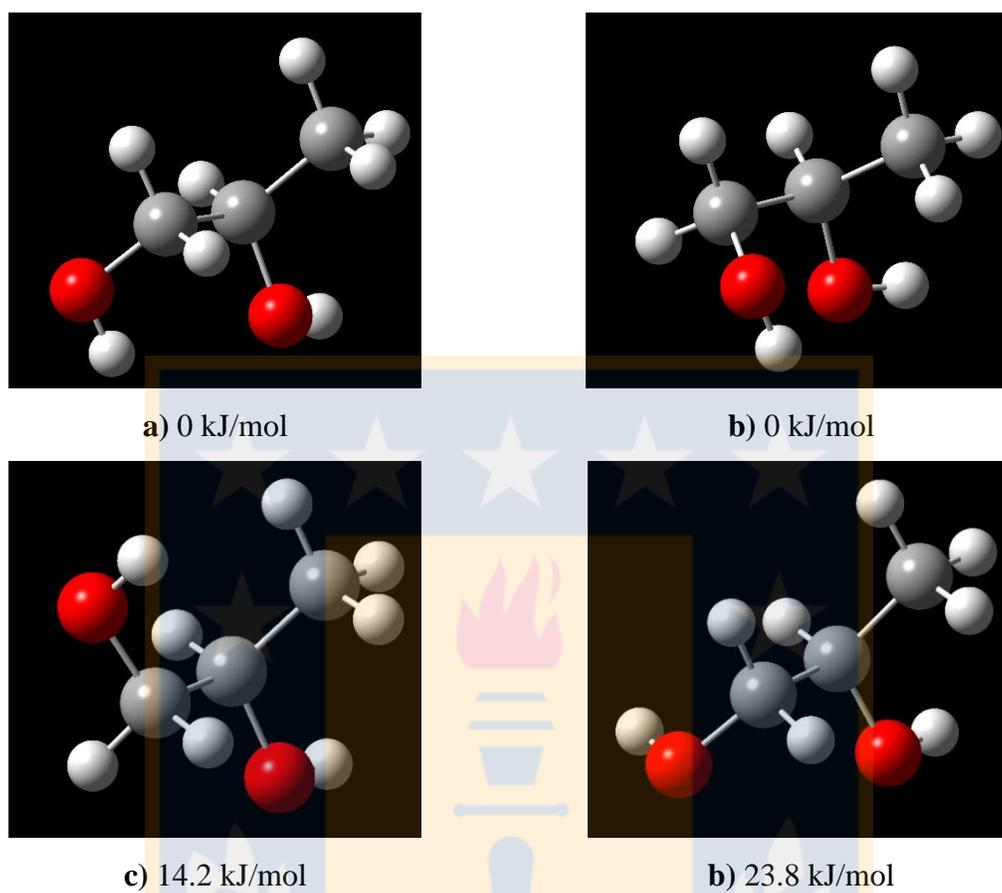


Figura S2. Estructuras 3D de propilenglicol y sus correspondientes energías relativas al mínimo global. A) PG1, b) PG2, c) PG3 and d) PG4 (rojo: átomos de oxígeno, blanco: átomos de hidrógeno, gris: átomos de carbono).

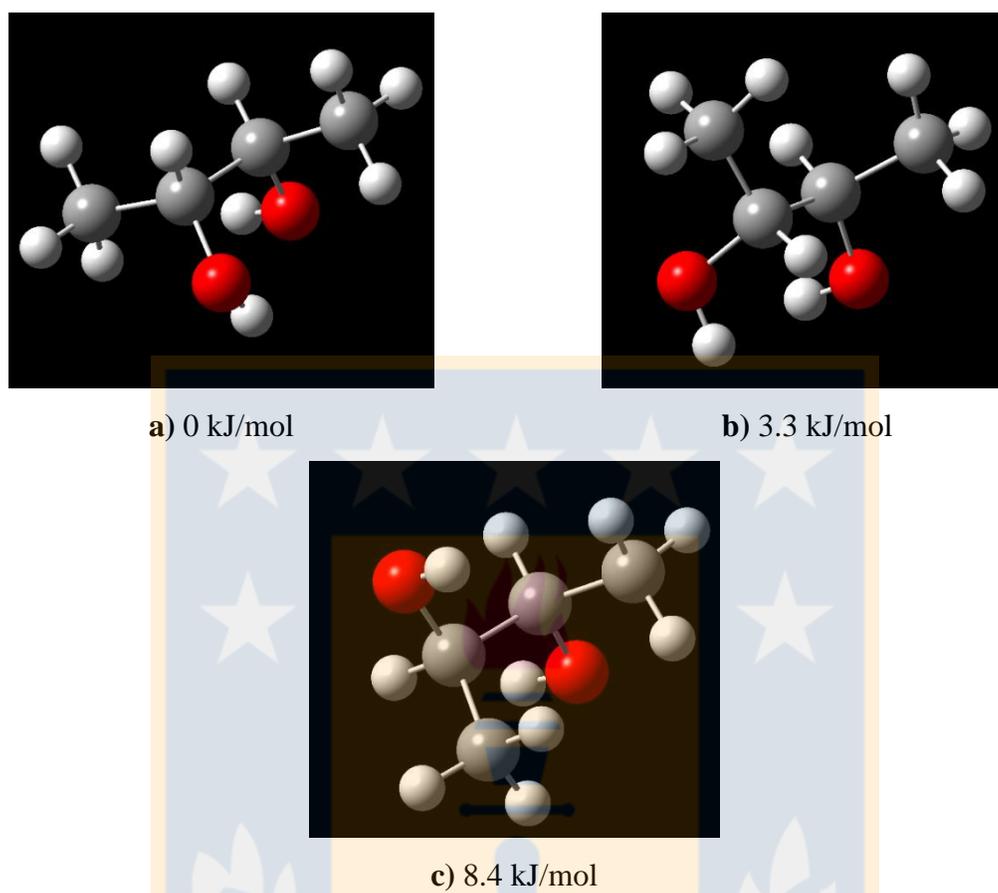


Figura S3. Estructuras 3D de (2R,3R)-2,3-butanodiol y sus energías relativas correspondientes al mínimo global. A) RR1, b) RR2, c) RR3 and d) RR4 (rojo: átomos de oxígeno, blanco: átomos de hidrógeno, gris: átomos de carbono).

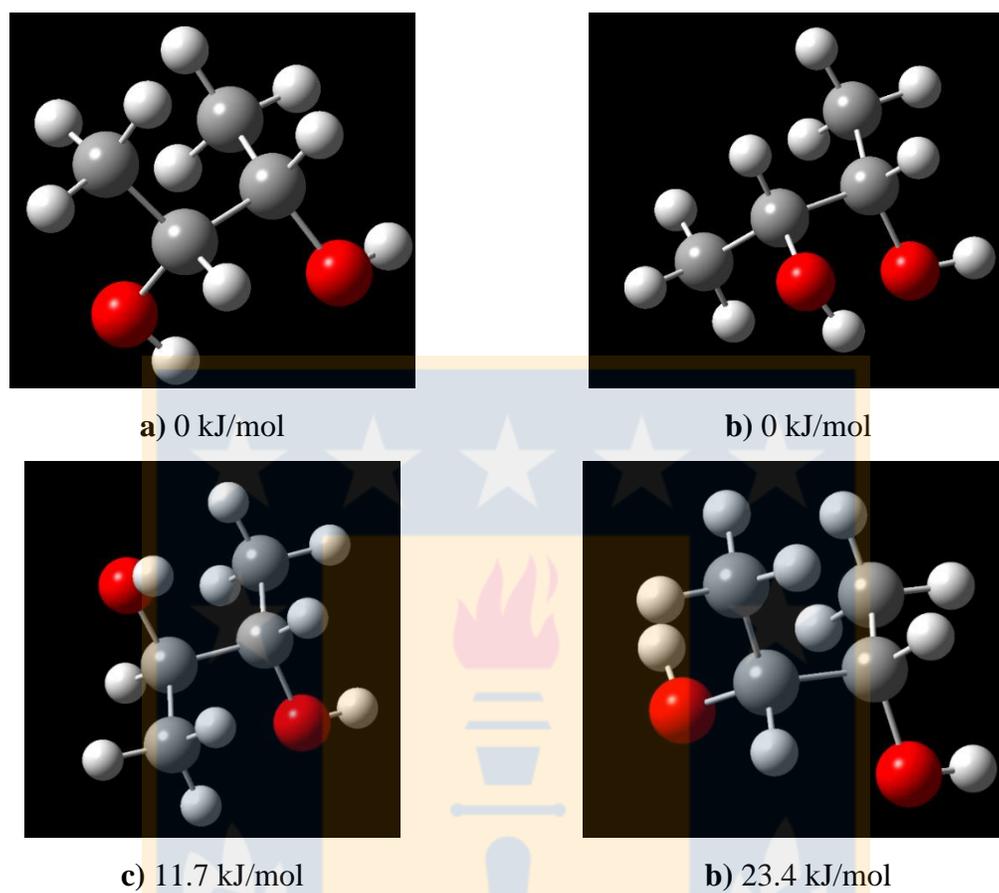
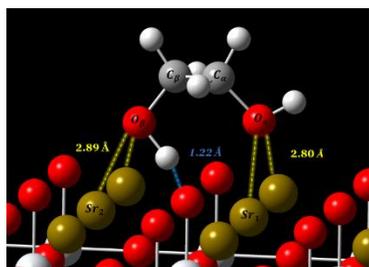
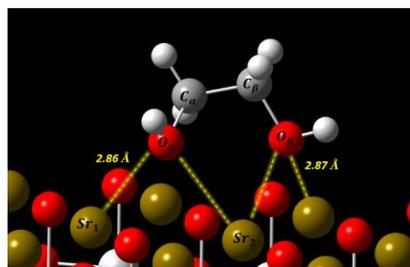


Figura S4. Estructuras 3D de (2R,3S)-2,3-butanodiol y sus energías relativas correspondientes al mínimo global. A) RS1, b) RS2, c) RS3 and d) RS4 (rojo: átomos de oxígeno, blanco: átomos de hidrógeno, gris: átomos de carbono).

Etilenglicol

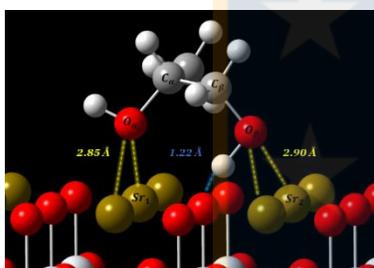


a) -188.7 kJ/mol

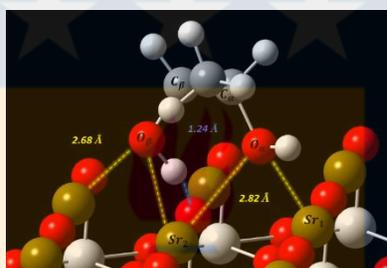


-122.0 kJ/mol

Propilenglicol

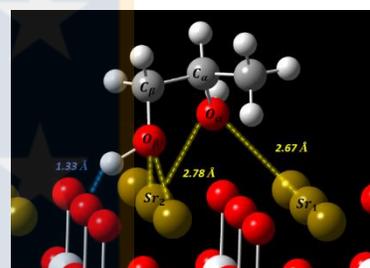


-202.2 kJ/mol

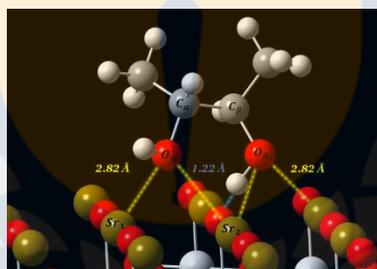


-195.6 kJ/mol

(2R,3R)-2,3-butanodiol

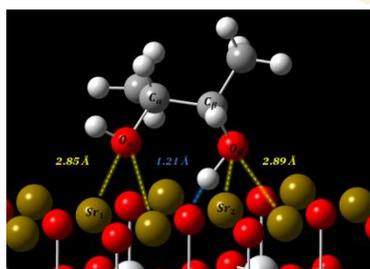


-159.1 kJ/mol

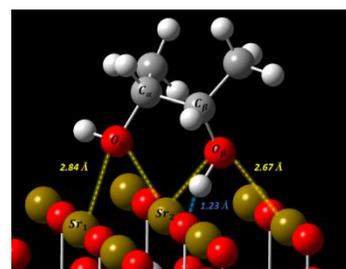


-200.9 kJ/mol

(2R,3S)-2,3-butanodiol

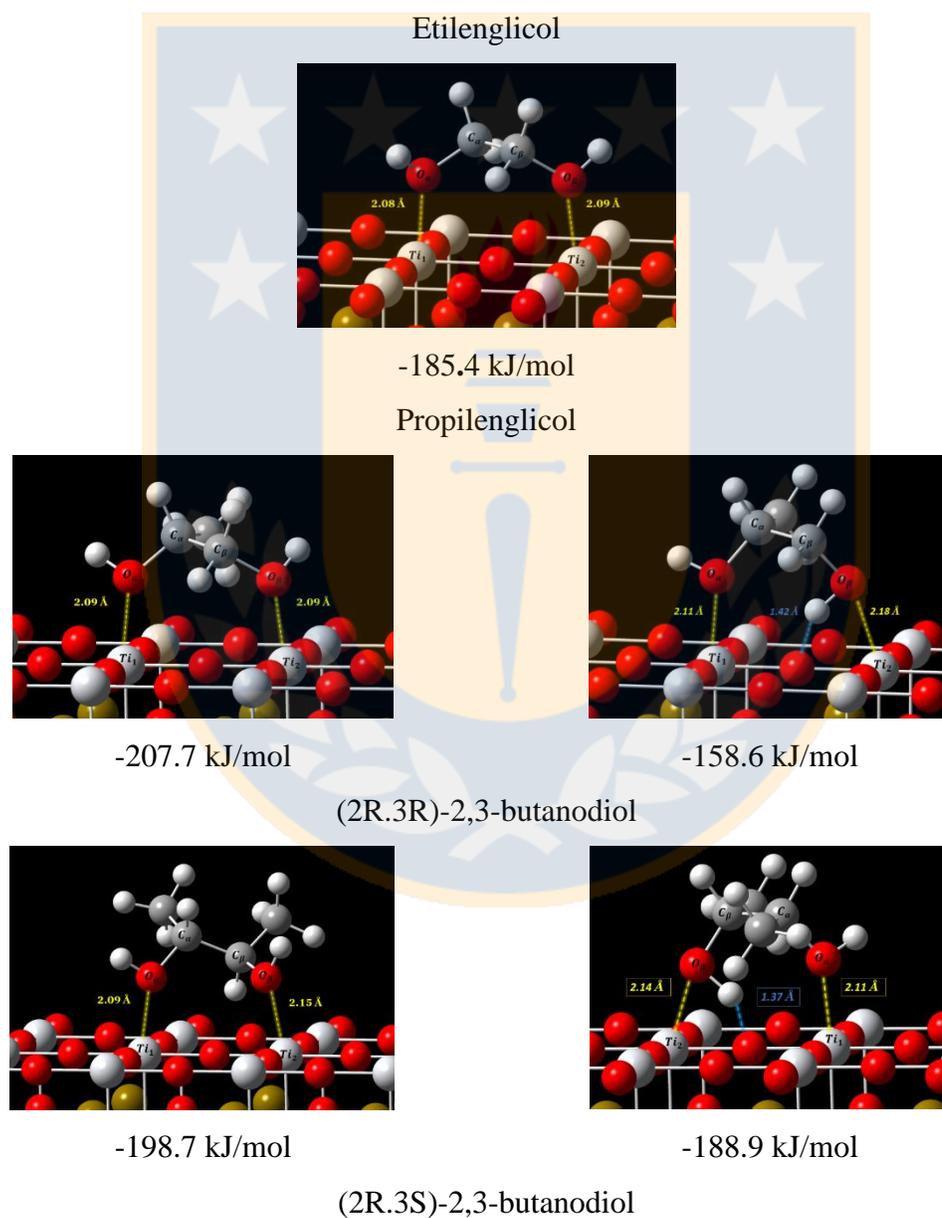


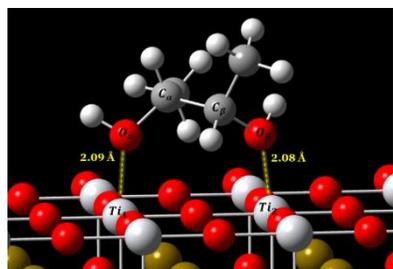
-202.2 kJ/mol



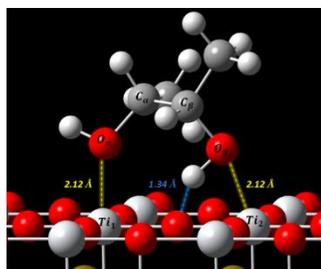
-195.0 kJ/mol

Figura S5. Complejos adsorbidos obtenidos del mínimo global de los dioles posicionado inicialmente en las diferentes posiciones sobre la terminación SrO y sus respectivas energías de adsorción.





-212.3 kJ/mol



-152.9 kJ/mol

Figura S6. Complejos adsorbidos obtenidos del mínimo global de los dioles posicionado inicialmente en las diferentes posiciones sobre la terminación TiO_2 y sus respectivas energías de adsorción



7 BIBLIOGRAFÍA

1. Huber GW, Iborra S, Corma AJCr. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. 2006;106(9):4044-98.
2. Alonso DM, Bond JQ, Dumesic JAJGc. Catalytic conversion of biomass to biofuels. 2010;12(9):1493-513.
3. Macht J, Baertsch CD, May-Lozano M, Soled SL, Wang Y, Iglesia EJJoC. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains. 2004;227(2):479-91.
4. Kim YK, Rousseau R, Kay BD, White J, Dohnálek ZJJoTACS. Catalytic dehydration of 2-propanol on (WO₃)₃ clusters on TiO₂ (110). 2008;130(15):5059-61.
5. Zhou C-HC, Beltramini JN, Fan Y-X, Lu GMJCSR. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. 2008;37(3):527-49.
6. Mamontov G, Knyazev A, Paukshtis E, Vodyankina OJK, Catalysis. Adsorption and conversion of ethylene glycol on the surface of Ag-containing catalyst modified with phosphate. 2013;54(6):735-43.
7. Zheng QX, Wales MD, Heidlage MG, Rezac M, Wang HW, Bossmann SH, et al. Conversion of 2,3-butanediol to butenes over bifunctional catalysts in a single reactor. Journal of Catalysis. 2015;330:222-37.
8. Mendes PC, Costa-Amaral R, Gomes JF, Da Silva JLPCCP. The influence of hydroxy groups on the adsorption of three-carbon alcohols on Ni (111), Pd (111) and Pt (111) surfaces: a density functional theory study within the D3 dispersion correction. 2019;21(16):8434-44.
9. Yin A-Y, Guo X-Y, Dai W-L, Fan K-N. The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst. Green chemistry. 2009;11(10):1514-6.
10. Chiu C-W, Tekeei A, Ronco JM, Banks M-L, Suppes GJ. Reducing byproduct formation during conversion of glycerol to propylene glycol. Industrial & engineering chemistry research. 2008;47(18):6878-84.
11. Garg S, Jain A. Fermentative production of 2, 3-butanediol: a review. Bioresource Technology. 1995;51(2-3):103-9.
12. Syu M-J. Biological production of 2, 3-butanediol. Applied microbiology and biotechnology. 2001;55(1):10-8.
13. Ramayya S, Brittain A, DeAlmeida C, Mok W, Antal Jr MJF. Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water. 1987;66(10):1364-71.
14. Knözinger HJACIEiE. Dehydration of alcohols on aluminum oxide. 1968;7(10):791-805.
15. Cheng L, Ye XPJCI. A DRIFTS study of catalyzed dehydration of alcohols by alumina-supported heteropoly acid. 2009;130(1):100-7.
16. Chen L, Li Z, Smith RS, Kay BD, Dohnalek ZJTJoPCC. Conversion of 1, 2-propylene glycol on rutile TiO₂ (110). 2014;118(28):15339-47.
17. Li Z, Kay BD, Dohnálek ZJPCCP. Dehydration and dehydrogenation of ethylene glycol on rutile TiO₂ (110). 2013;15(29):12180-6.
18. Tao L-Z, Chai S-H, Wang H-P, Yan B, Liang Y, Xu B-QJCT. Comparison of gas-phase dehydration of propane polyols over solid acid–base catalysts. 2014;234:237-44.

19. Brandão P, Philippou A, Rocha J, Anderson MW. Dehydration of alcohols by microporous niobium silicate AM-11. *Catalysis letters*. 2002;80(3):99-102.
20. Pines H, Manassen J. The mechanism of dehydration of alcohols over alumina catalysts. *Advances in catalysis*. 16: Elsevier; 1966. p. 49-93.
21. Vjunov A, Derewinski MA, Fulton JL, Camaioni DM, Lercher JA. Impact of zeolite aging in hot liquid water on activity for acid-catalyzed dehydration of alcohols. *Journal of the American Chemical Society*. 2015;137(32):10374-82.
22. Calatayud MJCT. Ethylene glycol interaction on alkaline earth oxides: A periodic DFT study. 2010;152(1-4):88-92.
23. Delgado JC. Síntesis y caracterización de Perovskitas LaTi1-*XM*XO3 (M= Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de Metil Naranja y Fenol en medio acuoso diluido: Universidad de Nariño-SIREDA; 2007.
24. Megaw HDJPotPS. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. 1946;58(2):133.
25. Pena M, Fierro JJC. Chemical structures and performance of perovskite oxides. 2001;101(7):1981-2018.
26. Goldschmidt VM. Geochemische verteilungsgesetze der elemente: In Kommission bei J. Dybwad; 1927.
27. Tejuca LG, Fierro JL. Properties and applications of perovskite-type oxides: CRC Press; 1992.
28. Lines ME, Glass AM. Principles and applications of ferroelectrics and related materials: Oxford university press; 2001.
29. Bai L, Polo-Garzon F, Bao Z, Luo S, Moskowitz BM, Tian H, et al. Impact of surface composition of SrTiO3 catalysts for oxidative coupling of methane. *ChemCatChem*. 2019;11(8):2107-17.
30. Foo GS, Polo-Garzon F, Fung V, Jiang D-e, Overbury SH, Wu ZJAC. Acid–base reactivity of perovskite catalysts probed via conversion of 2-propanol over titanates and zirconates. 2017;7(7):4423-34.
31. Badlani M, Wachs IE. Methanol: a “smart” chemical probe molecule. *Catalysis Letters*. 2001;75(3):137-49.
32. Tatibouet JM. Methanol oxidation as a catalytic surface probe. *Applied Catalysis A: General*. 1997;148(2):213-52.
33. Levasseur B, Kaliaguine S. Methanol oxidation on LaBO3 (B= Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding. *Applied Catalysis A: General*. 2008;343(1-2):29-38.
34. Royer S, Duprez D, Can F, Courtois X, Batiot-Dupeyrat C, Laassiri S, et al. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality. *Chemical reviews*. 2014;114(20):10292-368.
35. Henrich V, Cox PJPC. *The Surface Science of Metal Oxides* Cambridge Univ. 1994.
36. Padilla J, Vanderbilt DJSS. Ab initio study of SrTiO3 surfaces. 1998;418(1):64-70.
37. Hikita T, Hanada T, Kudo M, Kawai MJSS. Structure and electronic state of the TiO2 and SrO terminated SrTiO3 (100) surfaces. 1993;287:377-81.
38. Perdew JP, Wang YJPRB. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. 1992;46(20):12947.
39. Becke ADJTJocp. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. 1993;98(2):1372-7.
40. Muscat J, Wander A, Harrison NJCPL. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. 2001;342(3-4):397-401.
41. Heifets E, Eglitis R, Kotomin E, Maier J, Borstel GJPRB. Ab initio modeling of surface structure for SrTiO 3 perovskite crystals. 2001;64(23):235417.

42. Toledo F, Lizana I, Buljan A, Zarate X, Pecchi G, Delgado EJJJoMS. The adsorption of furfural on SrTiO₃ and SrCo_xTi_{1-x}O₃ perovskites: A DFT study within the molecular cluster approach. 2021;1226:129333.
43. Polo-Garzon F, Yang SZ, Fung V, Foo GS, Bickel EE, Chisholm MF, et al. Controlling reaction selectivity through the surface termination of perovskite catalysts. 2017;129(33):9952-6.
44. Ohnishi T, Takahashi K, Nakamura M, Kawasaki M, Yoshimoto M, Koinuma HJApl. A-site layer terminated perovskite substrate: NdGaO₃. 1999;74(17):2531-3.
45. Yanagida S, Sano K, Takei T, Kumada NJMRB. Preparation and photocatalytic properties of rutile TiO₂ with a unique morphology and SrTiO₃-TiO₂ composites obtained by acid treatment of SrTiO₃. 2020;125:110762.
46. Peng Y, Si W, Luo J, Su W, Chang H, Li J, et al. Surface Tuning of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ Perovskite Catalysts by Acetic Acid for NO_x Storage and Reduction. 2016;50(12):6442-8.
47. Sholl DS, Steckel JA. Density functional theory: a practical introduction: John Wiley & Sons; 2011.
48. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange (1993) J. Chem Phys.98:5648.
49. Chen Z-y, Yang J-l. The B3LYP hybrid density functional study on solids. Frontiers of Physics in China. 2006;1(3):339-43.
50. Zhao Y, Truhlar DG. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. Theoretical chemistry accounts. 2008;120(1):215-41.
51. Chai J-D, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. Physical Chemistry Chemical Physics. 2008;10(44):6615-20.
52. Gaussian RJTV, KN Kudin, JC Burant, JM Millam, SS Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, GA Pet, Journal of Molecular Structure. 03, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, JA Montgomery, Jr. 2003;666:31-9.
53. Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. Journal of computational chemistry. 2011;32(7):1456-65.
54. Chopra D, Row TNG, Arunan E, Klein RA. Crystalline ethane-1, 2-diol does not have intramolecular hydrogen bonding: Experimental and theoretical charge density studies. Journal of Molecular Structure. 2010;964(1-3):126-33.
55. Putri YE, Alvionita A, Yanti RR, Wellia DV. Morphology-Controlled Synthesis Of SrTiO₃ Nanocube By Capping Agent-Assisted Solvothermal Method. Molekul. 2016;11(1):25-32.
56. Sing KS. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and applied chemistry. 1985;57(4):603-19.
57. Jarabana KM, Mishra A, Bisen S, editors. Structural and Optical properties of poly-crystalline BaTiO₃ and SrTiO₃ prepared via solid state route. Journal of Physics: Conference Series; 2016: IOP Publishing.
58. Razmkhah K, Sereshti H, Soltani S, Nodeh HR. Extraction and determination of three steroid molecules in milk using functionalized magnetic carbon nanotube-based solid phase extraction coupled with HPLC. Food Analytical Methods. 2018;11(11):3179-89.
59. Padmini E, Ramachandran K. Investigation on versatile behaviour of Cd doped SrTiO₃ perovskite structured compounds. Solid State Communications. 2019;302:113716.
60. Alves MC, Souza SC, Lima HH, Nascimento MR, Silva MR, Espinosa JWM, et al. Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. Journal of Alloys and compounds. 2009;476(1-2):507-12.

61. Kalinkin A. Mechano-sorption of carbon dioxide by CaTiO₃ perovskite: Structure-chemical changes. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*. 2008;82(2):263-8.
62. Wang Y, Yang X, Hou C, Yin F, Wang G, Zhu X, et al. Improved Catalytic Activity and Stability of Ba Substituted SrTiO₃ Perovskite for Oxidative Coupling of Methane. *ChemCatChem*. 2021;13(19):4182-91.
63. Łącz A, Łańcucki Ł, Lach R, Kamecki B, Drożdż E. Structural and electrical properties of Cr-doped SrTiO₃ porous materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(18):8999-9005.
64. Rezaei Shadegan H, Maghsoodi S, Ghanavati B, Shahbazi Kootenaei A, Azimi A. Catalytic combustion of methane over La₂BCoO₆ perovskites containing Ni, Cu and Fe: impact of B-sites on oxygen species and catalytic activity. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2020;131(2):737-52.
65. Cui X, Yang H, Zhang J, Wu T, Zhao P, Guo Q. Characterization and Performance of Ca-Substituted La_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ} Perovskite for Efficient Catalytic Oxidation of Toluene. *Catalysis Letters*. 2021;151(11):3323-33.
66. Baek J-Y, Lee SY, Seo H. Aluminum doping for optimization of ultrathin and high-k dielectric layer based on SrTiO₃. *Journal of Materials Science & Technology*. 2020;42:28-37.
67. Haasch RT, Breckenfeld E, Martin LW. Single crystal perovskites analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy: 1. SrTiO₃ (001). *Surface Science Spectra*. 2014;21(1):87-94.
68. Wu L, Li Y, Li S, Li Z, Tang G, Qi W, et al. Method for estimating ionicities of oxides using O1s photoelectron spectra. *AIP Advances*. 2015;5(9):097210.
69. Van der Heide P. X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices: John Wiley & Sons; 2011.
70. Pilleux ME, Grahmann CR, Fuenzalida VM. Hydrothermal Strontium Titanate Films on Titanium: An XPS and AES Depth-Profiling Study. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994;77(6):1601-4.
71. Zhao Z, Goncalves RV, Barman SK, Willard EJ, Byle E, Perry R, et al. Electronic structure basis for enhanced overall water splitting photocatalysis with aluminum doped SrTiO₃ in natural sunlight. *Energy & Environmental Science*. 2019;12(4):1385-95.
72. Bharti B, Kumar S, Lee H-N, Kumar R. Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific reports*. 2016;6(1):1-12.
73. Liu X, Xie H, Qu X, Yu K, Yin H, Song Q, et al. Electrochemical potential controlling preparation of oxygen vacancies modified SrTiO₃ with Ti³⁺ and Ti²⁺ self-doping in molten salt. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;302:122387.
74. Zhu L, Lu Q, Lv L, Wang Y, Hu Y, Deng Z, et al. Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC advances*. 2017;7(33):20084-92.
75. Nagarkar P, Searson P, Gealy III F. Effect of surface treatment on SrTiO₃: An x-ray photoelectron spectroscopic study. *Journal of applied physics*. 1991;69(1):459-62.
76. Brookes N, Quinn F, Thornton G. H₂O dissociation by SrTiO₃ (100) catalytic step sites. *Vacuum*. 1988;38(4-5):405-8.
77. Bachelet R, Sánchez F, Palomares F, Ocal C, Fontcuberta J. Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃ (001) substrate. *Applied Physics Letters*. 2009;95(14):141915.
78. Crumlin EJ, Mutoro E, Liu Z, Grass ME, Biegalski MD, Lee Y-L, et al. Surface strontium enrichment on highly active perovskites for oxygen electrocatalysis in solid oxide fuel cells. *Energy & Environmental Science*. 2012;5(3):6081-8.
79. Cai Z, Kubicek M, Fleig Jr, Yildiz B. Chemical Heterogeneities on La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} Thin Films • Correlations to Cathode Surface Activity and Stability. *Chemistry of materials*. 2012;24(6):1116-27.

80. Van Der Heide P. Systematic x-ray photoelectron spectroscopic study of La_{1-x}Sr_x-based perovskite-type oxides. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films.* 2002;33(5):414-25.
81. Iglesia E, Barton DG, Biscardi JA, Gines MJ, Soled SL. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. *Catalysis Today.* 1997;38(3):339-60.
82. Yang J, Hu S, Shi L, Hoang S, Yang W, Fang Y, et al. Oxygen vacancies and lewis acid sites synergistically promoted catalytic methane combustion over perovskite oxides. *Environmental Science & Technology.* 2021;55(13):9243-54.
83. Dupin J-C, Gonbeau D, Vinatier P, Levasseur A. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2000;2(6):1319-24.
84. Luo C, Zhao J, Li Y, Zhao W, Zeng Y, Wang C. Photocatalytic CO₂ reduction over SrTiO₃: Correlation between surface structure and activity. *Applied Surface Science.* 2018;447:627-35.
85. Huang R, Fung V, Zhang Y, Mullins DR, Wu Z, Jiang D-e. Understanding Methanol Coupling on SrTiO₃ from First Principles. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2018;122(13):7210-6.

