

Síntesis de Perovskitas $A_{1-y}A_yB_{1-x}B_xO_3$ (A= La, Ca, Sr y B=Ni, Co) preparadas por el método de combustión en solución, vía radiación microondas

Synthesis of Perovskites $A_{1-y}A_yB_{1-x}B_xO_3$ (A= La, Ca, Sr and B= Ni, Co) prepared by the combustion method in solution, via microwave radiation

Lugo, Claudio^{1*}; Pérez, Manuel¹; Pérez, Patricia²; Rondón, Jairo³; Meléndez, Hildemaro⁴; García, Edder⁵; Rodríguez, Pedro¹; Imbert, Fredy¹; Del Castillo, Héctor¹

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

²Laboratorio de Polímeros, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

³Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela.

⁴Gerencia General de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela.

⁵Laboratory of Engineering Thermodynamics, Department of Mechanical and Process Engineering, University of Kaiserslautern, 67663 Germany.

*claudiolugo@ula.ve

Resumen

Se sintetizaron una serie de óxidos mixtos tipo perovskita $A_{1-y}A_yB_{1-x}B_xO_3$ variando los elementos estructurales de la misma, tanto el elemento alcalinotérreo/lantánido (A= La, Ca, Sr) como el metálico (B= Ni, Co); esta síntesis se llevó a cabo a través del método de combustión en solución (SCS) empleando radiación microonda como mecanismo de ignición y, en presencia de glicina ($\Phi=0,9$). Los sólidos fueron caracterizados fisicoquímicamente a través de la difracción de rayos-X (DRX), la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y midiendo el área superficial por el método del punto único. Los resultados muestran que el tamaño promedio de los dominios cristalinos en todas las perovskitas está por debajo de los 20nm, además, que con la DRX se verifica la formación de la fase predominante de la perovskita deseada, simultáneamente con una segunda fase del tipo A_2BO_4 .

Palabras claves: Perovskita, nanopartícula, óxidos mixtos, combustión.

Abstract

A series of perovskite-type mixed oxides $A_{1-y}A_yB_{1-x}B_xO_3$ were synthesized, varying the structural elements of the same, both the alkaline earth/lanthanide element (A= La, Ca, Sr) and the metallic (B= Ni, Co); this synthesis was carried out through the solution combustion method (SCS) using microwave radiation as an ignition mechanism and, in the presence of glycine ($\Phi = 0.9$). The solids were characterized physicochemically through X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and measuring the surface area by the single point method. The results show that the average size of the crystalline domains in all perovskites is below 20 nm, in addition, that with the XRD the formation of the predominant phase of the desired perovskite is verified, simultaneously with a second phase of the A_2BO_4 type.

Keywords: nanoparticles, oxides mixed, combustion.

1 Introducción

La primera perovskita ($CaTiO_3$) descubierta a finales del siglo XIX en los Montes Urales de Rusia por Gustav Rose y nombrada en honor al mineralogista ruso, Lew A. Perovski, es la primera de una gran familia de minerales naturales y sintéticos, capaces de combinar una extensa

cantidad de elementos metálicos y no metálicos en su estructura fundamental ABO_3 (A= no metal, B=metal) (Navrotsky y col., 1989). Esta capacidad elemental variable en su estructura, las convierte en materiales con un interés creciente desde el punto de vista tecnológico y de nuevos materiales, además de poseer la capacidad de modificar a voluntad las propiedades fisicoquímicas con

pequeñas modificaciones durante su síntesis.

Sus estructuras desde el punto de vista electrónico muestran propiedades que van desde aislantes a metálicas, además de semimetálicas, conductoras electrónicas de espines polarizados, superconductoras y otras. También muestran un amplio espectro de propiedades magnéticas (Franco y col., 2012), algunas son conductoras iónicas y otras tienen propiedades catalíticas (Vasala y col., 2015), otras combinan varias propiedades a la vez, es decir, son materiales multifuncionales, como las que son multiferroicas (Cheong y col., 2007).

La elaboración de nuevos materiales implica varias etapas, entre las cuales están el diseño, la síntesis y el estudio de su estructura y propiedades, debido a las potenciales aplicaciones en distintas ramas de la ciencia. Tanto el diseño como la síntesis se trabajan en conjunto, se elaboran metodologías en función de una aplicación que pueda cubrir una emergente necesidad colectiva. La síntesis implica una gran cantidad de variables a considerar, que pueden modificarse en función de un objetivo en común.

Existen numerosos métodos para preparar materiales policristalinos, entre ellos destacan el método cerámico (método de estado sólido o por vía seca), que emplea altas temperaturas y puede estar acompañado de diferentes atmósferas (oxidantes, reductoras, inertes) o por altas presiones; y el método blando, que utiliza temperaturas moderadas.

Entre los métodos más importantes del segundo grupo se encuentran los de coprecipitación (Pecchi y col., 2008), sol-gel, hidrotermal, descomposición de complejos inorgánicos (Rao, 1994), síntesis por combustión (Specchia y col., 2004, Wang y col., 2009, Civera y col., 2003). En el caso de la síntesis por combustión (SC), existen varios métodos para la preparación de perovskitas, método en fase sólida, método por auto-propagación a alta temperatura (SHS) y en fase líquida, y la síntesis por combustión en solución (SCS) (Varma y col., 1998).

Los métodos por combustión presentan varias ventajas sobre otras técnicas químicas, por ejemplo, el uso de una energía química en lugar de energía externa haciéndola más rentable, la alta velocidad del proceso, el calor liberado capa por capa que garantiza la operatividad con grandes cantidades de materia, y además, la posibilidad de incorporar el método, en una línea de producción industrial.

La síntesis por combustión en solución SCS es un método real, que permite controlar de manera efectiva algunas propiedades de los sólidos sintetizados (perovskitas). Se controla la homogeneidad y posible estequiometría de los materiales sintetizados, ya que el proceso ocurre en solución, es rápido sin necesidad de equipos especiales.

En general, la SCS requiere la presencia de un combustible, que reacciona con un sólido (oxidante) disuelto en agua. Estos sólidos generalmente son sales de nitratos o acetatos del metal precursor, quienes presentan

alta solubilidad en el solvente, agua. El brusco aumento de la temperatura durante la síntesis, garantiza gran pureza y alta cristalinidad del sólido obtenido. Este proceso se lleva a cabo en tiempos relativamente cortos, evitando o minimizando la sinterización de las partículas del sólido; este hecho depende de la velocidad de ignición y la cantidad de gases expulsados del combustible, favoreciéndose tamaños de partículas muy pequeños (Varma y col., 2003).

El objetivo de este trabajo es sintetizar óxidos mixtos tipo perovskitas, variando la cantidad de los elementos no metálicos (La, Ca y Sr) y los metálicos (Ni y Co), partiendo del método de combustión en solución SCS, con glicina como combustible y utilizando radiación microondas. Además, se estudiarán las propiedades fisicoquímicas de los distintos sólidos preparados con diferentes técnicas de caracterización.

2 Procedimiento Experimental

2.1 Síntesis de las Perovskitas

La síntesis de las perovskitas siguió el método de combustión en solución (SCS) descrito por Patil y Aruna (Patil y col., 1997, Patil y col., 2002), y por Mukasyan y Varma (Mukasyan y col., 2001, Varma y col., 2003, Mukasyan y col., 2007); este método fue revisado por González-Cortese Imbert (González-Cortese y col., 2013), y recientemente aplicado por Pérez (Pérez y col., 2015).

2.1.1 Ruta del combustible (Glicina)

El coeficiente estequiométrico elemental ($\Phi=O/F$) empleado en esta ruta de síntesis fue de $\Phi=0,9$ ya que cuando se utiliza un valor $\Phi = 1$, el área superficial específica de los sólidos disminuye ~50%. Esto es debido a procesos de sinterización de las partículas cuando se alcanzan elevadas temperaturas. Los nitratos y la glicina se disolvieron en agua desionizada en una relación 2:1 masa de agua con respecto a la masa de los nitratos/glicina a 60°C, en constante agitación por unos 10 minutos. El pH de la mezcla se ajustó entre 4,7 y 5,0 gota a gota con NH_4OH al 30%, para garantizar la complejación de los cationes metálicos en solución y el combustible (Chick y col., 1990).

En el intervalo de pH antes mencionado (4,7 a 5,0) la mezcla precursora en solución alcanza una consistencia similar a la de la miel, sin la aparición de precipitados, observándose un cambio de color de verde claro a un azul-violeta, lo cual corrobora la complejación de la glicina con los cationes metálicos.

2.1.2 Inducción de la ignición vía radiación microondas

La mezcla precursora se colocó entre dos cápsulas de porcelana (una contenía la muestra y la otra era la tapa),

modificadas con algunos orificios, para la salida de los gases durante la combustión. La radiación microonda (2,45GHz) se realizó sobre la mezcla precursora con un horno doméstico marca Premium, modelo PM7078 de 700W de potencia, cuyo voltaje de alimentación fue 120V / AC 60Hz. La potencia del microondas se ajustó en ~ 80 % de su potencia máxima generando 560 W de potencia continua (Zhao y col., 2004).

En esta ruta de síntesis, la ignición ocurre en promedio aproximadamente a los 35 segundos de iniciada la radiación. La combustión se mantiene entre 2-3 segundos, generándose de manera violenta llamas y gran cantidad de gases; luego, se forman pulsos de plasma (azul, violeta y blanco) debido a la ionización de los gases acumulados dentro de la cámara de porcelana, elevando aún más la temperatura por entre 5-7 segundos. El tiempo total de la

radiación de la mezcla precursora fue de ~60 segundos para todos los casos. Finalmente, se obtuvo el óxido como un polvo muy fino de color grisáceo.

2.1.3 Nomenclatura de las Perovskitas

Las perovskitas sintetizadas del tipo $A_{1-y}A''_yB'_{1-x}B''_xO_3$ (A= La, Ca, Sr y B=Ni, Co) por la ruta con glicina como combustible, se describen en la tabla 1.

Cuando se utiliza un valor $\Phi=0,9$, se requiere una relación molar entre los nitratos trivalentes y la glicina 1:1,5. Mientras que la relación molar entre los nitratos divalentes y la glicina es 1:1.

Tabla 1. Perovskitas sintetizadas con glicina, tipo de ignición y nomenclatura.

Sólido (Perovskita)	Código	Ignición	Composición metálica (%)			
			La	Ca	Ni	Co
Serie 1. $La_{0,7}Ca_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$			La	Ca	Ni	Co
$La_{0,7}Ca_{0,3}CoO_3$	La/Ca-1	Microonda	70	30	0	100
$La_{0,7}Ca_{0,3}Ni_{0,3}Co_{0,7}O_3$	La/Ca-2		70	30	30	70
$La_{0,7}Ca_{0,3}Ni_{0,5}Co_{0,5}O_3$	La/Ca-3		70	30	50	50
$La_{0,7}Ca_{0,3}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_3$	La/Ca-4		70	30	70	30
$La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$	La/Ca-5		70	30	100	0
Serie 2. $La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{1-x}Co_xO_3$			La	Sr	Ni	Co
$La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$	La/Sr-1	Microonda	70	30	0	100
$La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{0,3}Co_{0,7}O_3$	La/Sr-2		70	30	30	70
$La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{0,5}Co_{0,5}O_3$	La/Sr-3		70	30	50	50
$La_{0,7}Sr_{0,3}Ni_{0,7}Co_{0,3}O_3$	La/Sr-4		70	30	70	30
$La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$	La/Sr-5		70	30	100	0

2.2 Caracterización Físicoquímica

Para este estudio fue utilizado un equipo de espectroscopia infrarroja Frontier, Perkin Elmer, un difractómetro para polvo marca SIEMENS modelo D 5005 con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda=1,54184\text{Å}$); además, para las mediciones texturales (método del punto único por adsorción de N_2) fue empleado un QuantaSorb® Jr. Sorptionsystem. QJSR-2, 1986.

(Anaconay col., 2013, Ramos y col., 2015). El pico del espectro infrarrojo en posición $1634,0\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la deformación asimétrica del ion carboxilato (COO^-) (Hernández y col., 2006).

La señal en $1498,5\text{ cm}^{-1}$ está relacionada con vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO_3^-) procedentes de la síntesis o carbonatos (CO_3^{2-}) absorbido de la atmósfera (Darroudia y col., 2016, Gao y col., 2012, Silva y col., 2015, Song y col., 2016).

3 Discusión y Resultados

3.1 Espectroscopia Infrarroja, FTIR

La figura 1 muestra los espectros infrarrojos de las perovskitas de la serie 1 (La, Ca), sintetizados por el método de combustión en solución, empleando glicina como combustible y asistida por radiación microondas.

La banda en $3433,5\text{ cm}^{-1}$ es debido a vibraciones tipo estiramientos de tensión del grupo O-H, correspondiente a moléculas de agua coordinadas en las perovskitas

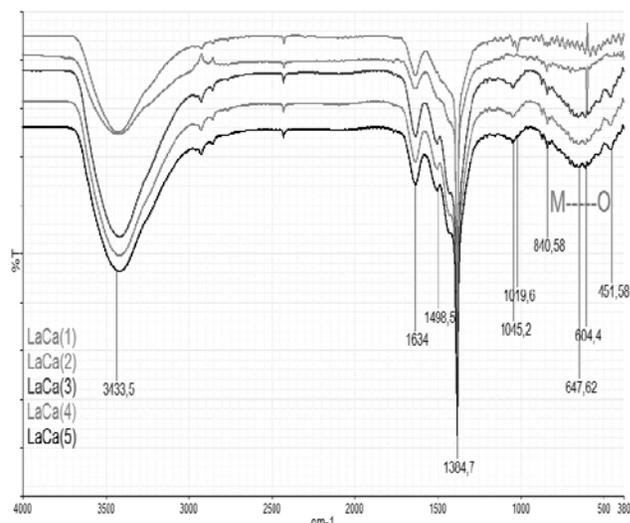


Fig. 1. Espectros infrarrojos (en KBr) de los óxidos tipo perovskitas sintetizadas de la serie 1, La/Ca.

La banda en $1384,7 \text{ cm}^{-1}$, corresponde con el modo de tensión simétrico de NO_2 (enlace N-O) asociado a compuestos de coordinación bidentados (Rendón y col., 2006). Las señales correspondientes con la banda a $1045,2$ y $1019,6 \text{ cm}^{-1}$, son debido al modo de flexión en el plano del enlace C alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del

enlace C que contienen información sobre el NH_4OH adicionado en el proceso de ajuste del pH (Gómez, 2010).

Cerca de los $840,58 \text{ cm}^{-1}$ se observa otra banda de vibración de flexión del enlace La-O (Neira y col., 2016). Entre 800 y 720 cm^{-1} se observan varias bandas que pueden corresponder a tensiones simétricas (m) en el plano M-O, debido a los enlaces entre distintos elementos (presentes en las perovskitas) y el oxígeno.

Las bandas ubicadas a bajo número de onda (huella dactilar), $673,1 \text{ cm}^{-1}$ es debido a estiramientos del enlace Ni-O (Liu y col., 2013) o a vibraciones de flexión de La-O (Hussain y col., 2015). La señal en $647,62 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col., 2008) o interacciones del enlace Ni-O (Liu y col., 2013). La señal en $604,4 \text{ cm}^{-1}$ se debe a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col., 2008) que puede solaparse con la vibración de enlace Ni-O (Montes de Oca y col., 2010). El pico en $558,17 \text{ cm}^{-1}$ es por el estiramiento del enlace Ca-O (Feyzi y col., 2015), característico de esta serie de sólidos donde se encuentra presente el elemento Calcio. La señal en $451,58 \text{ cm}^{-1}$ es producto de vibraciones del enlace Ni-Co (Gao y col., 2012). En la tabla 2 se muestra la asignación de bandas de los espectros infrarrojos obtenidos.

-O, asociado a acetales y alcoholes primarios

Tabla 2. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de los óxidos sintetizados, para la serie 1 La/Ca.

Serie 1 La/Ca ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$)			
ν (Ref.)	ν (cm^{-1})	Enlace	Asignación
3440	3433,5	O-H	Estiramientos de Tensión (ancha) OH
1650-30	1634,0	COO -M	Deformación asimétrica del carboxilato
1470-40	1498,5	N-O/O-C-O	Vibración de estiramiento asimétrico de $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (atmosférico)
1384	1384,7	N-O	Tensión simétrica de NO
1040	1045,2	C-O	Flexión en el plano de CO
1025	1019,6	C-H	Flexiones fuera del plano del enlace C-H
843	840,58	La-O	Vibración de flexión del enlace La-O
	800-720	M-O	Tensión simétrica (m) en el plano MO
660	673,1	Ni-O/La-O	Vibración de estiramiento asimétrico Ni-O o vibraciones de flexión de La-O
640	647,62	Ni-O/Co-O	Vibración de enlace Co-O solapada con el estiramiento del enlace Ni-O
600-590	604,4	Co-O/Ni-O	Vibración de enlace Co-O o vibración de enlace Ni-O
554	558,17	Ca-O	Estiramiento del enlace Ca-O
449	451,58	Ni-Co/Ni-O	Vibración de Flexión (m) del enlace Ni-Co-H o vibración Ni-O

La figura 2 muestra los espectros infrarrojos de los óxidos mixtos tipo perovskitas de la serie 2 (La, Sr), sintetizados por el método de combustión en solución (SCS), empleando glicina como carburante y asistida por microondas. La tabla 3 muestra la asignación de bandas de los espectros IR obtenidos.

Las bandas de esta segunda serie de óxidos (La/Sr)

coinciden en su gran mayoría con las bandas de la primera serie (La/Ca). Adicionalmente a las señales ya mencionadas, para esta segunda serie (La/Sr) aparecen otras correspondientes al elemento estroncio, en $703,54 \text{ cm}^{-1}$ debido a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O o a vibraciones de Sr-O (Vilaquirán y col., 2015). En $677,33 \text{ cm}^{-1}$ un pico que puede corresponder a

vibraciones del enlace Ni-O (Bujdak y col., 2016), de enlace Sr-O (Bussain y col., 2016), Harish y col., 2017) y finalmente una banda en $601,35\text{cm}^{-1}$ se debe a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radwan y col., 2010), que puede solaparse con la vibración de enlace Ni-O (Nikolic y col., 2013) o por la vibración M-estroncio y el oxígeno (Rahman y col., 2016).

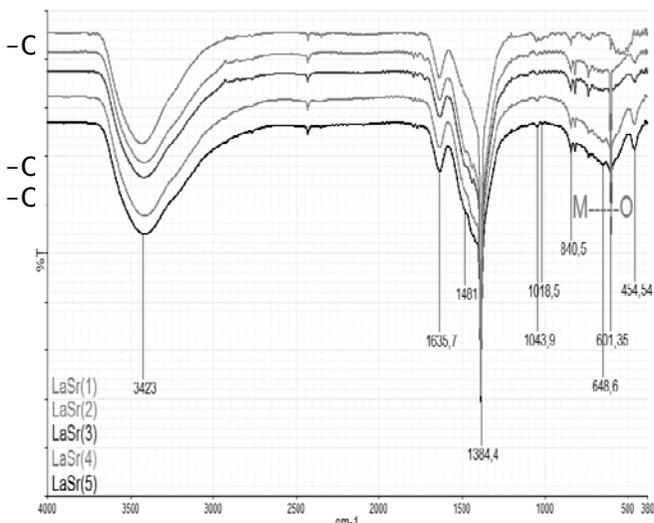


Fig. 2. Espectros infrarrojos (en KBr) de los óxidos tipo perovskitas sintetizadas de la serie 2, La/Sr.

Tabla 3. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de los óxidos sintetizados, para la serie 2 La/Sr.

Serie 2 La/Sr ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$)			
ν (Ref.)	ν (cm^{-1})	Enlace	Asignación
3440	3423,0	O-H	Estiramientos de Tensión (ancha) OH
1650-30	1635,7	COO -M	Deformación asimétrica del carboxilato
1470-40	1481,1	N-O/O-C-O	Vibración de estiramiento asimétrico de $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (atmosférico)
1384	1384,4	N-O	Tensión simétrica de NO
1040	1043,9	C-O	Flexión en el plano de CO
1025	1018,5	C-H	Flexiones fuera del plano del enlace C-H
843	840,5	La -O	Vibración de flexión del enlace La -O
	800-720	M-O	Tensión simétrica (m) en el plano MO
715	703,54	Co-O/Sr-O	Vibración de estiramiento del enlace Co-O o vibraciones del enlace Sr -O
660	677,33	Ni-O/La-O/Sr-O	Vibración de estiramiento asimétrico Ni-O o de La-O o del enlace Sr -O
640	648,6	Ni-O/Co-O	Vibración de enlace Co-O solapada con el estiramiento del enlace Ni-O
600-590	601,35	Co-O/Ni-O/Sr-O	Vibración de enlace Co-O o vibración de enlace Ni-O de Sr -O
449	454,54	Ni-Co/Ni-O	Vibración de Flexión (m) del enlace Ni-Co-H o vibración Ni-O

3.2 Difracción de Rayos-X, DRX

La figura 3 muestra los patrones de difracción de los óxidos tipo perovskitas sintetizados por el método de combustión en solución (SCS), empleando glicina como carburante y asistida por radiación microondas. La identificación de las fases presentes en estos sólidos, se hizo por comparación con la base de datos PDF2-2004 de la ICDD a través del software X'PertHighscore Plus 2.1.

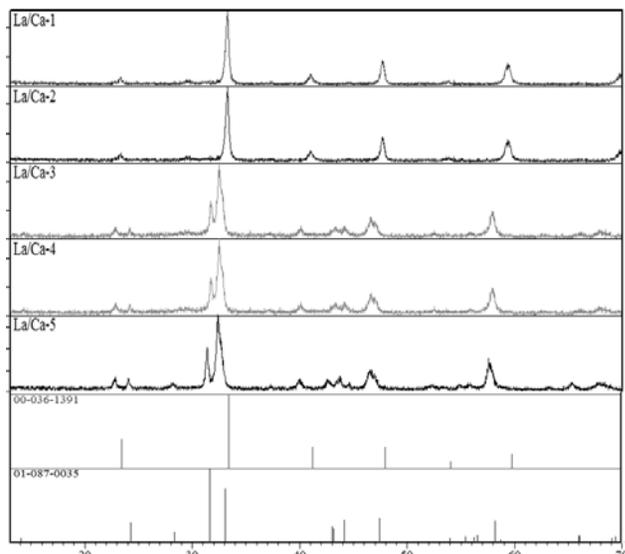


Fig. 3. Identificación de las fases presentes en óxidos tipo perovskita de la serie 1 LaCa. Fichas 00-036-1391 ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$) y 01-087-0035 ($\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$) de la base datos PDF2-2004 de la ICDD.

La fase que predomina en la serie de óxidos de La/Ca es una perovskita (cúbica) del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ identificada por comparación con la ficha 00-036-1391. También, se identificó una segunda fase (en menor proporción) que corresponde a un óxido mixto $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$, identificada por comparación con la ficha 01-087-0035. La presencia de esta fase minoritaria se favorece con el aumento de la concentración de níquel en las perovskitas preparadas.

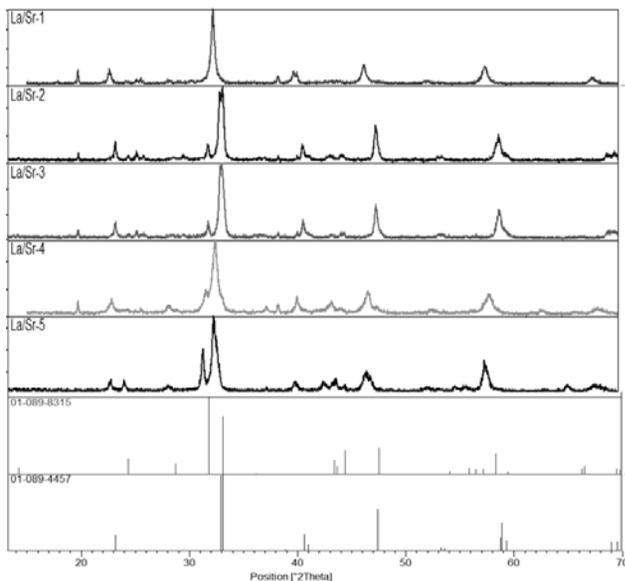


Fig. 4. Identificación de las fases presentes en óxidos tipo perovskita de la serie 2 LaSr. Fichas 01-089-4457 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$) y 01-089-8315 (LaSrNiO_4) de la base datos PDF2-2004 de la ICDD.

Para la serie 2 La/Sr la fase que predomina es la perovskita (romboédrica) del tipo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ identificada por comparación con la ficha 01-089-4457. Además, se observa la presencia de una segunda fase que corresponde al óxido de lantano estroncio y níquel LaSrNiO_4 , identificada por comparación con la ficha 01-089-8315. La presencia de esta segunda fase, se ve favorecida (al igual que en caso de la serie 1 La/Ca) con el aumento del níquel en los óxidos sintetizados.

Un calentamiento a temperaturas elevadas puede romper la estructura de la perovskita, lo cual genera la formación de fases metálicas llamadas Ruddlesden-Popper que tienden a formar perovskitas con estructura en capas del tipo $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (Savinskaya y col., 2007).

Las fases secundarias identificadas (ficha 01-087-0035 y 01-089-8315), sugieren una estructura de perovskita en capas, $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, donde $n=1$, es decir del tipo A_2BO_4 . Este tipo de material se forma como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas (Askeland y col., 2004). La formación de vacancias del ion oxígeno causa cambios en ABO_3 , y conduce a una transición de la fase estructural que implica el reordenamiento de las vacantes de oxígeno y lleva a la formación de la perovskita en capas A_2BO_4 .

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos-X, se determinó el tamaño promedio del dominio cristalino en todas las perovskitas, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 1) (Langford y col., 1978).

$$\beta(\text{nm}) = \frac{Kw * \lambda}{FWHM * \cos\theta} \quad (1)$$

$Kw = \text{constante de Sherrer (0,9)}$,

$\lambda = \text{longitud de onda (1,5406 \text{ \AA})}$

$FWHM = \text{ancho a la altura media del pico de difracción}$

$\theta = \text{posición del pico de difracción}/2$

A partir de esta expresión se puede relacionar el ancho y la intensidad del pico, con el tamaño de los dominios cristalinos; el ancho del pico integrado (FWHM) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal (β). Para realizar este cálculo se seleccionaron los picos de mayor intensidad de la fase dominante presente en los óxidos obtenidos (ver figura 5 y tablas 4 y 5).

El método empleado para determinar el tamaño del dominio cristalino, depende del grado de exactitud del valor FWHM. En este caso, la única condición es tener un pico con apariencia simétrica, pero no se eliminan los errores de fondo (corrección base, ajuste del pico, error instrumental).

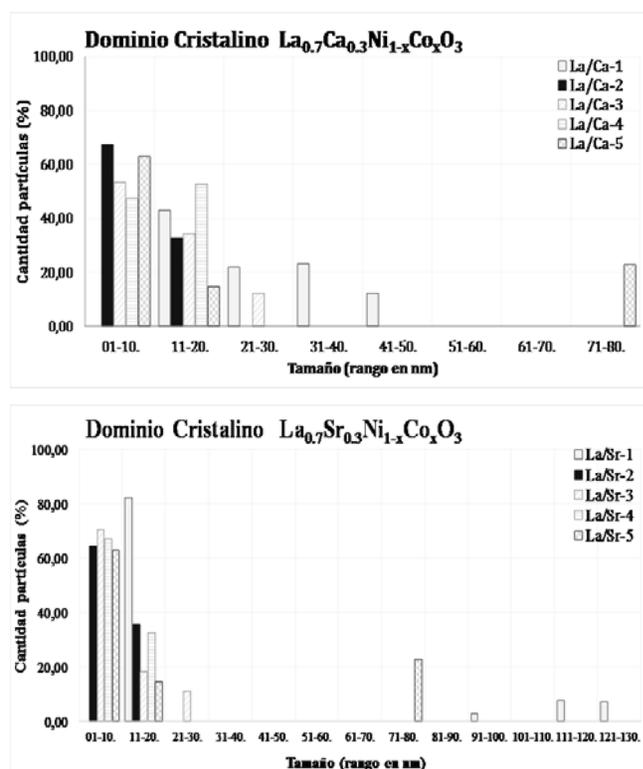


Fig. 5. Distribución del dominio cristalino de a) perovskitas serie 1 La/Ca,

b) perovskita serie 2 La/Sr, calculados a partir de la ecuación de Scherrer, para la fase mayoritaria.

Todos los sólidos poseen tamaños de dominio cristalino por debajo de los 100 nm en aquellos picos de difracción de mayor abundancia (por lo menos el de mayor intensidad $\sim 33,1$ para 2θ), lo que indica la presencia de partículas a escala nanométrica. En estas series, la perovskita en ausencia de Ni, presenta el mayor tamaño cristalino, debido posiblemente a que la sustitución de Co por Ni en la estructura le confiere a éstos sólidos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización de las partículas, lo que conllevaría a la formación de cristales más grandes.

Tabla 4. Tamaño promedio de los dominios cristalinos en las perovskitas de serie 1 La/Ca, calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

2θ (THETA)	La/Ca-1		La/Ca-2		La/Ca-3		La/Ca-4		La/Ca-5	
	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles
23,31	24,80	2,48	14,20	2,70	13,09	2,44	12,50	3,56	11,86	7,53
33,28	19,00	39,01	12,71	33,21	3,91	37,42	2,10	36,54	3,47	35,13
41,03	40,97	12,25	13,33	7,40	4,19	7,42	17,40	15,96	6,23	18,14
47,64	25,99	19,34	8,74	14,60	20,62	12,29	6,50	17,89	78,26	12,68
53,72	39,53	22,92	14,62	19,47	7,87	17,28	8,30	22,82	3,89	13,52
59,49	15,66	4,07	5,06	21,40	5,84	21,16	13,30	3,23	10,82	11,99
X=	27,66	99,97	11,44	98,78	9,26	98,01	10,02	100,00	19,09	98,99

Tabla 5. Tamaño promedio de los dominios cristalinos en las perovskitas de serie 2 La/Sr, calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

2θ (THETA)	La/Sr-1		La/Sr-2		La/Sr-3		La/Sr-4		La/Sr-5	
	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles	β-2	% Particles
23,26	19,68	5,80	5,06	3,19	17,50	3,98	3,81	31,22	11,86	14,13
33,17	12,90	58,45	12,71	43,27	11,30	35,07	5,06	41,40	3,47	29,13
40,69	101,18	9,17	14,62	7,66	13,50	9,15	8,74	14,20	6,23	11,14
47,40	102,42	7,57	13,33	11,50	22,70	11,20	12,71	3,21	78,26	14,68
53,49	93,63	2,81	14,20	13,28	3,70	15,40	13,33	7,40	3,89	13,52
58,94	18,20	16,08	3,81	21,01	6,10	17,30	14,20	2,53	14,60	17,08
X=	58,00	99,89	10,62	99,91	12,47	92,10	9,64	99,96	19,72	99,68

3.3 Área superficial por punto único

Las medidas de área superficial se realizaron mediante la ecuación BET por el método de punto único (Ec. 2) y una

presión relativa $P/P_0 = 0,1$ (Isernia, 2000).

$$S = \frac{St}{W} \quad (2)$$

$W =$ peso de la muestra ($\approx 0,3$ g)
 $S =$ área superficial total en m^2/g
 $St =$ área superficial por m^2

$$S_t = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) * \left(\frac{A}{A_c}\right) * V_c * \left(\frac{NA_{cs}P_a}{RT}\right) m^2 \quad (3)$$

$P =$ presión parcial del adsorbato (64,18mmHg)
 $P_0 =$ presión de saturación del adsorbato (640,1mmHg)
 $A =$ área de la muestra (número de cuentas medidos por el QuantaSorb®Jr. Sorptionsystem.QSJR-2)
 $A_c =$ área de calibración (número de cuentas medidos por el QuantaSorb®Jr. Sorptionsystem.QSJR-2)
 $V_c =$ volumen de calibración
 $N =$ número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$)
 $A_{cs} =$ área de la sección transversal de la molécula de adsorbato en m^2 . ($N_2 = 16,2 \times 10^{-20} m^2$)
 $P_a =$ presión Ambiente (0,8225atm)
 $R =$ constante de los gases ($82,1 \text{ atm.cm}^3/\text{mol.K}$)
 $T =$ temperatura de la calibración ($294^\circ K$)

El Área superficial específica por adsorción de N_2 para cada uno de los sólidos tipo perovskita sintetizados en ambas series, se muestra en la tabla 6.

Se observan valores muy pequeños, incluso en algunos óxidos no se pudo determinar el valor del área superficial, debido posiblemente a que el tamaño de las partículas sea menor o inferior al límite de detección del equipo utilizado para estas medidas (QuantaSorb®Jr. Sorptionsystem.QSJR-2) y, su baja sensibilidad respecto a estos materiales.

Aquellos sólidos que presentaron valores medibles muy bajos, probablemente presenten tamaño de partículas muy pequeño, ratificado al observar los dominios cristalinos calculados por la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de difracción, que indican tamaños a escala nanométrica.

Tabla 6. Medidas de área superficial específica por punto único.

Código	Fórmula Química	Área superficial específica (m^2/g)
Serie 1. LaCa		
LaCa-1	$La_{0,7}Ca_{0,3}CoO_3$	5,1
LaCa-2	$La_{0,7}Ca_{0,3}Co_{0,7}Ni_{0,3}O_3$	7,3
LaCa-3	$La_{0,7}Ca_{0,3}Co_{0,5}Ni_{0,5}O_3$	N/D
LaCa-4	$La_{0,7}Ca_{0,3}Co_{0,3}Ni_{0,7}O_3$	N/D
LaCa-5	$La_{0,7}Ca_{0,3}NiO_3$	6,5
Serie 2. LaSr		
La/Sr-1	$La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_3$	4,9
La/Sr-2	$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,7}Ni_{0,3}O_3$	N/D

La/Sr-3	$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,5}Ni_{0,5}O_3$	8,7
La/Sr-4	$La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,3}Ni_{0,7}O_3$	5,6
La/Sr-5	$La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$	N/D

4 Conclusiones

Se sintetizaron óxidos tipo perovskita, a través del método de síntesis por combustión en solución SCS asistida por microondas utilizando como combustible glicina; esta síntesis permite obtener nanomateriales de manera rápida, eficiente y económica.

El método SCS con glicina favorece en mayor medida la formación de la fase perovskita, aunque se genere una segunda fase del tipo A_2BO_4 (perovskita doble deficiente de BO), debido a las altas temperaturas durante la síntesis.

La espectroscopia infrarroja (FTIR) mostró la presencia de múltiples bandas características de interacciones metal – oxígeno, a baja longitud de onda (entre 800 y 400 cm^{-1}), solapadas unas con otras, que muestran la presencia de estos metales en el sólido sintetizado.

A partir de la difracción de rayos X se estimó el tamaño promedio de los dominios cristalinos, observándose valores por debajo de los 20nm en aquellos dominios que se encuentran en mayor porcentaje presente, para todos los sólidos sintetizados.

El análisis textural (por el método de punto único) demostró que los sólidos preparados por el método SCS presentan valores muy bajos de área superficial ($< 10m^2/g$), típico de este tipo de materiales, indicando la posible presencia de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros.

Referencias

- Anaconda O, García D, Kiminami R, Raigoza C, 2013, Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión, Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 33(1), pp. 108-115.
- Askeland D, Phulé P, 2004, Ciencia e ingeniería de los materiales, Thomson, México, pp. 131.
- Civera A, Pavese M, Saracco G, Specchia V, 2003, Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, Catalysis Today, Vol. 83, pp. 199-211.
- Cheong S, Mostovoy M, 2007, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, Nature Materials, Vol. 6, pp. 13-20.
- Chick L, Pederson L, Maupin G, Bates J, Thomas L, Exarhos G, 1990, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, Materials Letters, Vol. 10, pp. 6-12.
- Darroudia M, Bagherpour M, Hosseini H, Ebrahimi M, 2016, Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles, Ceramics International, Vol. 42, pp. 3816-3819.

- Feyzi M, Shahbazi E, 2015, Catalytic performance and characterization of Cs–Ca/SiO₂–TiO₂ nanocatalysts for biodiesel production, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 404, pp. 131-138.
- Franco D, Fuertes V, Blanco M, Fernández-Díaz M, Sánchez R, Carbonio R, 2012, Synthesis, structure and magnetic properties of La₃Co₂SbO₉: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 194, pp. 385-391.
- Gao H, Wang G, Yang M, Tan L, Yu J, 2012, Novel tunable hierarchical Ni–Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units, *Nanotechnology*, Vol. 23(1), pp. 1-9.
- Gómez J, 2010, Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO₃ soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna, Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, pp. 156-158.
- González-Cortés S, Imbert F, 2013, Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS), *Applied Catalysis A: General*, Vol. 452, pp. 117-131.
- Harish S, Sabarinathan M, Archana J, Navaneethan M, Nisha K, Ponnusamy S, Gupta V, Muthamizhchelvan C, Aswal D, Ikeda H, Hayakawa Y, 2017, Synthesis of ZnO/SrO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, Vol. 418(A), pp. 147-155.
- Hernández J, Castillo S, Esparza H, Téllez E, Duarte J, 2006, Síntesis y caracterización de nano-monocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales, *Tecnura*, Vol. 9(18), pp. 4-9.
- Hussain K, Nagaraju G, Pavitra E, Rama G, Yu J, 2015, La(OH)₃:Eu³⁺ and La₂O₃:Eu³⁺ nanorod bundles: growth mechanism and luminescence properties, *CrystEngComm*, Vol. 17, pp. 9431-9442.
- Isernia F, 2000, Área superficial y estructura porosa por fisión en sistemas gas-sólido, Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, ULA, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela.
- Langford J, Wilson A, 1978, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 11, pp. 102-113.
- Liu L, Guo Y, Wang Y, Guo H, 2013, Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 114, pp. 42-47.
- Montes de Oca J, Chuquisengo LI, Alarcón H, 2010, Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el método Sol/Gel, *Revista de Sociedad Química del Perú*, Vol. 76(4), pp. 1-7.
- Mukasyan A, Costello C, Sherlock K, Lafarga D, Varma A, 2001, Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties, *Separation and Purification Technology*, Vol. 25, pp. 117-126.
- Mukasyan A, Epstein P, Dinka P, 2007, Solution combustion synthesis of nanomaterials, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, pp. 1789-1795.
- Navrotsky A, Weidner D, 1989, Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science, A. Navrotsky and D. J. Weidner (Eds), American Geophysics Union, Vol. 45, Washington, DC, xi.
- Neira A, Gómez J, Vera E, 2016, Synthesis and Characterization of a Simple La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ perovskite, *Revista de Ciencias (Universidad del Valle)*, Vol. 20(1), pp. 79-94.
- Nikolic A, Jovic N, Rogan J, Kremenovic A, Ristic M, Meden A, Antic B, 2013, Carboxylic acids and polyethylene glycol assisted synthesis of nanocrystalline nickel ferrites, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 6681-6688.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 1997, Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 2, pp. 158-165.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 2002, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, pp. 507-512.
- Pecchi G, Reyes P, Zamora R, Campos C, Caduus L, Barbero B, 2008, Effect of the preparation method on the catalytic activity of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxides, *Catalysis Today*, Vol. 133, pp. 420-427.
- Pérez M, Lugo C, Quintero M, Pérez P, Villarroel M, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H, 2015, Síntesis de óxidos mixtos tipo perovskitas de La₂Sr_{1-x}Ni_{1-y}Al_{1-y}O₃ preparados vía combustión en solución (SCS), *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 36(2), pp. 93-104.
- Radev L, Pavlova L, Samuneva B, Kashchieva E, Mihailova I, Zaharescu M, Malic B, Predoana L, 2008, Sol-gel synthesis and structure of La₂O₃–CoO–SiO₂ powders, *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 2(2), pp. 103-108.
- Rahman M, Hussain M, Asiri A, 2016, A novel approach towards the hydrazine sensor development by SrO.CNT nanocomposites, *RSC Advances*, Vol. 6, pp. 65338-65348.
- Ramos K, Jiménez Y, Linares C, 2015, Síntesis y caracterización de óxidos MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar, *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 35(2), pp. 315-325.
- Rao CN, 1994, Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials, John Wiley & Sons, Wiley Eastern Ltd., New Delhi.
- Rendón J, Moreno L, Valencia J, 2006, Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO₃ por el método citrato, *Revista colombiana de Física*, Vol. 38(1), pp. 907-909.
- Savinskaya O, Nemudry A, Lyakhov N, 2007, Synthesis and properties of SrFe_{1-x}M_xO_{3-z} (M = Mo, W) perovskites, *Inorganic Materials*, Vol. 43(12), pp. 1350-1360.
- Silva B, Kulesza J, De Araújo D, Kienneman A, 2015, Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of CH₄, *Materials Research*, Vol. 18(4), pp. 732-739.
- Song S, Sheptyakov D, Korsunsky A, Duong H, Lu L, 2016, High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions, *Materials and Design*, Vol. 93, pp. 232-237.
- Specchia S, Ciera A, Saracco G, 2004, In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners, *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 5091-5098.
- Vasala S, Karppinen M, 2015, A₂B'B''O₆ perovskites: A review, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 43, pp. 1-36.

Varma A, Rogachev A, Mukasyan A, Hwang S, 1998, Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications, Advances in Chemical Engineering, Vol. 24, pp. 79-226.

Varma A, Mukasyan A, Deshpande K, Pranda P, Erii P, 2003, Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties, Materials Research Society Symposium Proceeding, Vol. 800, pp. 113-125.

Villaquirán C, Medina C, Tirado L, 2015, Effect of cobalt-incorporation on the properties of $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ system, Ingeniería y Desarrollo, Vol. 33(2), pp. 281-300.

Wang K, Zhong P, Zhu J, 2009, Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex, Catalysis Letters, Vol. 131, pp. 672-675.

Zhao Y, Hong L, Hong J, Zhu J, 2004, Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods, Materials Chemistry and Physics, Vol. 87, pp. 149-153.

Mecánica y Procesos Químicos. Correo electrónico: edder.garcia-manzano@mv.uni-kl.de

Rodríguez Sulbarán, Pedro: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2016, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: pedrojrs@ula.ve

Imbert, Fredy: Post-Doctorado en Química, 1993, Université de Poitiers, Francia. Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Correo electrónico: freddy.imbert@gmail.com

Del Castillo, Héctor: Doctor en Química, Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: delcasti@ula.ve

Recibido: 17 de enero de 2018

Aceptado: 12 de septiembre de 2018

Lugo González, Claudio Antonio: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2017, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis.

Pérez Contreras, Manuel: Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2012, ULA. Investigador Universidad de los Andes, Correo electrónico: manuel.perezc@gmail.com

Pérez Dávila, Patricia: Doctora en Química de Medicamentos, 2017, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, ULA. Docente de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Polímeros. Correo electrónico: patriciap@ula.ve

Rondón Contreras, Jairo: Doctor en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Gerencia de Producción, PDVSA-Gas, Maracaibo 4002, Venezuela. Correo electrónico: rondonjx@pdvsa.com

Meléndez Quintero, Hildemaro: Magister Scientiae en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2014, Universidad de Los Andes. Gerencia General de Producción, PDVSA-Gas, Anaco 6003, Venezuela. Correo electrónico: melendezhj@pdvsa.com

García, Edder: Doctor en Físicoquímica 2012, UCB, Investigador en TU-Kaiserslautern, Facultad de Ingeniería