

Preparación de Perovskitas simples y en capas (A= La y Sr/Ca; B = Ni/Co y Ni/Al) a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, vía radiación microondas

Preparation of single and layered Perovskites (A= La and Sr/Ca; B = Ni/Co and Ni/Al) from solution combustion synthesis, SCS, via microwave radiation

Lugo, Claudio^{1*}; Rosal, Hilines¹; Hidalgo, Jackson²; Rondón, Jairo³; Pérez, Patricia⁴; Rodríguez, Pedro¹; Del Castillo, Héctor¹; Imbert, Fredy¹

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

²Quimicofísica de Fluidos y Fenómenos Interfaciales, QUIFFIS, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

³Área de Ingeniería, Instituto Tecnológico de Santo Domingo, 10602 Santo Domingo, República Dominicana.

⁴Laboratorio de Polímeros, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

*claudiolugo2002@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.53766/CEI/2022.43.03.02> Resúmen

Se sintetizaron una serie de óxidos mixtos tipo perovskitas de composición $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ (A= Sr/Ca y B= Al/Ni; A= La y B= Co/Ni) a partir del método por combustión en solución SCS, empleando Glicina como carburante y usando radiación microondas como fuente de energía. Los sólidos fueron caracterizados vía espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR, difracción de rayos X DRX y fisiorción de nitrógeno. La FT-IR mostró la presencia de múltiples bandas características de interacciones metal - oxígeno a baja longitud de onda (entre 900 y 400 cm^{-1}) algunas solapadas entre sí, que muestran la presencia de estos metales en el sólido sintetizado. El análisis textural demostró que los sólidos presentan valores muy bajos de área superficial (< 20 m^2/g), típico de este tipo de materiales, indicando la posible presencia de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros. Los resultados obtenidos por DRX sugieren que la fase predominante en estos materiales corresponde a los reportados para perovskitas: la serie 1 ortorrómbica simple, la serie 2 tetraédrica simple pero deficiente de oxígeno, y la serie 3 tetraédrica en capas; esta técnica permitió determinar el tamaño del dominio cristalino, encontrándose valores en todos los sólidos por debajo de los 25 nm.

Palabras clave: Óxidos mixtos, perovskitas y síntesis por combustión.

Abstract

A series of perovskite-type mixed oxides with composition $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ (A= Sr/Ca and B= Al/Ni; A= La and B= Co/Ni) were synthesized using the combustion method in SCS solution, using Glycine as fuel and using microwave radiation as energy source. The solids were characterized via Fourier transform infrared spectroscopy FT-IR, X-ray diffraction DRX and nitrogen physisorption. FT-IR showed the presence of multiple characteristic bands of metal-oxygen interactions at low wavelengths (between 900 and 400 cm^{-1}), some overlapping each other, which show the presence of these metals in the synthesized solid. The textural analysis showed that the solids have very low values of surface area (< 20 m^2/g), typical of this type of material, indicating the possible presence of particles with sizes in the order of nanometers. The results obtained by XRD suggest that the predominant phase in these materials corresponds to those reported for perovskites: simple orthorhombic series 1, simple but oxygen-deficient tetrahedral series 2, and layered tetrahedral series 3; this technique made it possible to determine the size of the crystalline domain, finding values in all solids below 25 nm.

Keywords: Mixed oxides, perovskites and synthesis by combustion.

1 Introducción

A finales del siglo XIX en Rusia se descubre la primera perovskita de fórmula $CaTiO_3$ (titanato de calcio); este

mineral escaso en la corteza terrestre cristaliza en la forma ortorrómbica (pseudocúbica), y fue nombrada así en honor al mineralogista ruso Lew A. Perovski (Navrotsky y col., 1989). La primera de una serie de materiales naturales y

sintéticos con capacidad para combinar gran cantidad de metales y no metales en su estructura fundamental ABX_3 , donde A representa al metal alcalino o alcalinotérreo o lantánido, B al metal de transición y X casi siempre al elemento oxígeno (Atkins 2008). Lo relevante de estos óxidos mixtos es la versatilidad para sustituir los elementos en su estructura; eso las convierte en sólidos con potenciales prometedores en varias ramas como la tecnológica y de nuevos materiales, además de tener la capacidad de modificar sus propiedades fisicoquímicas con pequeños cambios durante su preparación (Lugo y col., 2019).

Algunas de las propiedades que presentan estas perovskitas van desde aislantes hasta metálicas, semimetálicas, superconductoras, amplio espectro magnético (Franco y col., 2012), conductoras iónicas, con capacidad catalítica (Vasala y col., 2015), e incluso pueden presentar una combinación de estas propiedades, es decir, son materiales multifuncionales (Cheong y col., 2007).

Los pasos para la fabricación de nuevos materiales involucra varias etapas -que van a depender de la potencial aplicabilidad-, entre las cuales se tienen, 1) el diseño, 2) la síntesis, 3) el estudio estructural y 4) el análisis de sus propiedades. Las dos primeras (el diseño y la síntesis) en general se desarrollan en simultáneo, creando metodologías adecuadas para cubrir alguna necesidad real. Sin embargo, éstas involucran un sinnúmero de variables que pueden modificarse a medida que evoluciona el trabajo experimental. Algunos de los métodos más empleados para la síntesis de estos sólidos tipo perovskitas son, (a) coprecipitación (Pecchi y col., 2008), (b) Sol-gel (Chen 2004), (c) hidrotermal (Rabenau 1985), (d) descomposición de complejos inorgánicos (Rao 1994) y (e) síntesis por combustión, SC (Civera y col., 2003; Specchia y col., 2004; Wang y col., 2009). En este trabajo se emplea la síntesis por combustión, SC; existen varias metodologías, entre ellas, 1- método en fase sólida, 2- método por auto-propagación a alta temperatura, SHS y en fase líquida, y 3- síntesis por combustión en solución, SCS (Varma y col., 1998)

Algunas ventajas de los métodos por combustión sobre otras técnicas químicas, son, 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 (garantiza la operatividad con grandes cantidades de materia), y la posibilidad de incorporar el método en una línea de producción industrial. Aplicando la síntesis por combustión en solución SCS es posible controlar de manera efectiva algunas propiedades de los sólidos tipo perovskitas sintetizadas, por ejemplo, la homogeneidad y posible estequiometría de los materiales sintetizados ya que el proceso ocurre en solución, rápido y sin la necesidad de equipos especiales.

Esta metodología de síntesis (SCS) requiere la presencia de un combustible, que generalmente reacciona con un sólido (especie oxidante) disuelto en un solvente como el agua. Estos sólidos suelen ser sales de nitratos o

acetatos del precursor metálico, los cuales tienen alta solubilidad en el solvente (agua). El aumento violento de la temperatura durante la síntesis garantiza gran pureza y alta cristalinidad del sólido obtenido; el procedimiento involucra tiempos bastante cortos -lo que evita la sinterización de las partículas del sólido-; la síntesis depende entre otras cosas de la velocidad de ignición y la cantidad de gases expulsados del combustible, lo que pudiera favorecer tamaños de partículas muy pequeños (Varma y col., 2003).

El objetivo de esta investigación es sintetizar óxidos mixtos tipo perovskitas, variando la cantidad de los elementos no metálicos (La y Sr-Ca) y los metálicos (Ni-Co y Ni-Al), a partir de la síntesis por combustión en solución SCS, empleando 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 Perovskitas

La preparación de los óxidos mixtos (tipo perovskitas) siguió la metodología de la síntesis por combustión en solución (SCS) descrita por Patil (Patil y col., 1997; Patil y col., 2002), Mukasyan (Mukasyan y col., 2001; Mukasyan y col., 2007) y Varma (Varma y col., 2003); este método fue revisado por González-Cortes e Imbert (González-Cortes y col., 2013), y recientemente aplicado por Pérez (Pérez y col., 2015) y Lugo (Lugo y col. 2017; Lugo y col. 2019).

2.1.1 Glicina como combustible

Cuando se emplea glicina como carburante hay que establecer de manera adecuada la relación entre las valencias de las especies oxidantes y el combustible; dicha relación no es más que el coeficiente estequiométrico elemental, Φ (Ox/F). En este trabajo se utilizó una relación $\Phi = 0.9$. Una relación con un $\Phi \geq 1$ provoca una disminución del 50 % en el área superficial de los sólidos sintetizados, debido a procesos de sinterización a elevadas temperaturas. Los precursores metálicos (sales de 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 una temperatura de 60°C, en constante agitación por unos diez (10) minutos. El pH de la mezcla resultante se ajustó entre 4.7 y 5.0 gota a gota usando hidróxido de amonio al 30 %, para garantizar la formación de un complejo entre los cationes metálicos en solución y el combustible (Chick y col., 1990).

En dicho intervalo de pH la mezcla precursora en solución sufre un aumento en su viscosidad (similar a la miel), sin formación de algún precipitado, y observándose un cambio en la coloración de la misma, pasando de un verde

claro a un azul/violeta, lo que garantiza la aparición del complejo entre la glicina y los cationes metálicos.

2.1.2 Ignición vía radiación microondas

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de porcelana y se tapó con otra cápsula modificada con ciertos orificios, para permitir la salida de los gases durante la combustión de la glicina. Estas cápsulas se unieron con adhesivo especial para evitar salpicaduras. Luego, se llevaron a un microondas doméstico (marca Premium, modelo PM7078 de 700W de potencia) para iniciar la radiación microonda (de 2,45GHz) a un 80 % de su potencia máxima (Zhao y col., 2004).

En la síntesis por combustión en solución empleando glicina como combustible, la ignición ocurre alrededor de los 30 segundos de iniciada la radiación. Dicha combustión se mantiene por unos 5 segundos en los que se generan de manera violenta llamas y gran cantidad de gases debido a la ionización de los gases acumulados dentro de las cápsulas de porcelana, elevando mucho más la temperatura (~5 y 7 segundos). El tiempo total de la radiación de la mezcla precursora fue de ~ 70 segundos para todos los sólidos. Finalmente, se obtiene un polvo muy fino de color grisáceo (óxidos tipo perovskitas).

2.1.3 Fórmula de las Perovskitas

La tabla 1 muestra las tres series de Perovskitas preparadas a partir de la síntesis por combustión en solución, SCS, en presencia de glicina como carburante y con radiación microondas.

Tabla 1. Fórmula de las perovskitas sintetizadas con glicina, tipo de ignición y código asignado.

Fórmula	Ignición	Código
Serie 1. Sr_{0.7}Ca_{0.3}Ni_xAl_{1-x}O₃		
Sr _{0.7} Ca _{0.3} AlO ₃		SrCa-Al-1
Sr _{0.7} Ca _{0.3} Ni _{0.3} Al _{0.7} O ₃	Microondas	SrCa-NiAl-2
Sr _{0.7} Ca _{0.3} Ni _{0.5} Al _{0.5} O ₃		SrCa-NiAl-3
Sr _{0.7} Ca _{0.3} Ni _{0.7} Al _{0.3} O ₃		SrCa-NiAl-4
Sr _{0.7} Ca _{0.3} NiO ₃		SrCa-Ni-5
Serie 2. Sr_{0.3}Ca_{0.7}Ni_xAl_{1-x}O₃		
Sr _{0.3} Ca _{0.7} AlO ₃		SrCa-Al-6
Sr _{0.3} Ca _{0.7} Ni _{0.3} Al _{0.7} O ₃	Microondas	SrCa-NiAl-7
Sr _{0.3} Ca _{0.7} Ni _{0.5} Al _{0.5} O ₃		SrCa-NiAl-8
Sr _{0.3} Ca _{0.7} Ni _{0.7} Al _{0.3} O ₃		SrCa-NiAl-9
Sr _{0.3} Ca _{0.7} NiO ₃		SrCa-Ni-10
Serie 3. LaCo_{1-x}Ni_xO₃		
LaNiO ₃		LaNi10-H1
LaCo _{0.2} Ni _{0.8} O ₃	Microondas	LaCo2Ni8-H2
LaCo _{0.5} Ni _{0.5} O ₃		LaCo5Ni5-H3
LaCo _{0.8} Ni _{0.2} O ₃		LaCo8Ni2-H4
LaCoO ₃		LaCo10-H5

2.2 Caracterización fisicoquímica

Los sólidos tipo perovskitas preparados en este trabajo fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en polvo (ángulos superiores) en un difractómetro SIEMENS modelo D5005, utilizando radiación de Cu K α de longitud de onda 1.5406 Å, con una velocidad de 0.02° a partir de un rango de barrido de 2 θ entre 5 y 70°. Los análisis infrarrojos fueron realizados en un Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, Marca Perkin Elmer, Modelo Frontier. La determinación del área superficial (por el método de punto único con adsorción de N₂) se realizó en un QuantaSorb®Jr. Sorption system.QSJR-2.

3 Discusión y Resultados

3.1 Espectroscopia Infrarroja, FT-IR

La figura 1 muestra los espectros infrarrojos de las perovskitas de la serie 1 (Sr_{0.7}Ca_{0.3}Ni_xAl_{1-x}O₃), preparadas a partir de la síntesis por combustión en solución, empleando glicina como combustible y asistida por radiación microondas.

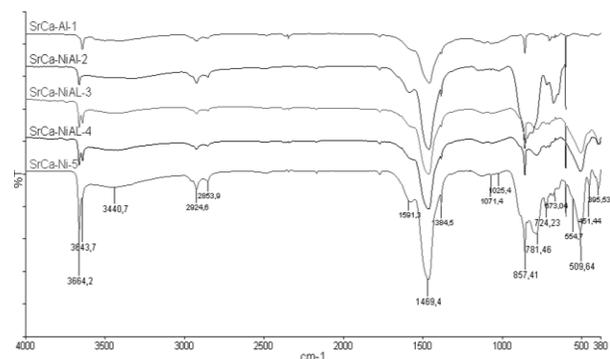


Fig. 1. Espectros infrarrojos de las perovskitas sintetizadas de la serie 1 (Sr_{0.7}Ca_{0.3}Ni_xAl_{1-x}O₃).

Entre 3664.2 – 3643.7 cm⁻¹ se aprecian dos bandas correspondiente al estiramiento de tensión del grupo amina primaria (N-H) procedente de la glicina (NH₂CH₂COOH) usada como combustible durante la síntesis de los sólidos (Wade, 2004). La banda alrededor de 3440.7 cm⁻¹ está relacionada con estiramientos de tensión simétricos y asimétricos del grupo O-H, se debe a moléculas de agua coordinadas en los óxidos, derivadas del proceso de síntesis del material (Ramos y col., 2015; Neira y col., 2016).

Entre 2924.6 y 2853.9 cm⁻¹ se observan bandas debido a vibraciones de tensión –CH₂–C=O con hibridación sp³, estos grupos provienen del posible exceso de combustible en la síntesis del material (Wade 2004). La señal alrededor de los 1591.3 cm⁻¹ corresponde (a pesar de estar desplazada a longitudes menores) a la deformación asimétrica del ion carboxilato (COO⁻) (Hernández y col., 2006). En la tabla 2 se muestra la asignación de bandas de los espectros infrarrojos obtenidos para esta serie 1 (Sr_{0.7}Ca_{0.3}Ni_xAl_{1-x}O₃).

xO_3). En 1469.4 cm^{-1} aparece una banda característica de vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO_3^-) procedentes de la síntesis o carbonatos (CO_3^{2-}) absorbido de la atmósfera (Gao y col., 2012; Silva y col., 2015; Darroudia y col., 2016; Song y col., 2016). La banda en 1384.5 cm^{-1} , corresponde con el modo de tensión simétrica de NO_2 (enlace N-O) asociado a compuestos de coordinación bidentados (Rendón y col., 2006). Las bandas cercanas a 1071.4 y

1025.4 cm^{-1} corresponden con el modo de flexión en el plano del enlace C-O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H, que están presentes en todos los precursores y que contienen información sobre el NH_4OH adicionado en el proceso de ajuste del pH (Gómez 2010).

Tabla 2. Asignación de bandas del espectro FT-IR de las perovskitas de la serie 1 ($Sr_{0.7}Ca_{0.3}Ni_xAl_{1-x}O_3$).

v (Ref.)	v (cm^{-1})	Enlace	Asignación
3790-3500	3664-3644	N-H	Estiramiento de tensión del grupo amina primaria, N-H
3440	3440.7	O-H	Estiramientos de tensión (ancha) O-H
3050-2870	2925-2854	$CH_2-C=O$	Estiramiento de tensión (<i>m</i>) C-H
1650-30	1591.3	COO-M	Deformación asimétrica del carboxilato COO-M
1470-40	1469.4	N-O/C-O	vibraciones de estiramiento asimétrico NO_3^-/CO_3^{2-}
1384	1384.5	N-O	Tensión simétrica del enlace N-O
1040	1071.4	C-O	Flexión en el plano del enlace C-O
1025	1025.4	C-H	Flexión fuera del plano del enlace C-H
1200-900	857.41	Al-O-M	Vibraciones de tensión del enlace Al-O-M
781	781.46	Al-O	Vibración de tensión del enlace Al-O
717	724.23	Sr-O	Vibración de tensión del enlace Sr-O
667-658	673.04	Sr-O/Ni-O	Vibraciones de estiramiento Sr-O / Ni-O
554	554.7	Ca-O-M	Estiramientos del enlace Ca-O-M
522	509.64	Ni-O	Vibración de tensión del enlace Ni-O
450	451.44	Ni-O	Vibración de flexión del enlace Ni-O
435	395.53	Ca-O	Vibración de estiramiento del enlace Ca-O

Las bandas ubicadas a bajo número de onda en la zona denominada lejana del infrarrojo ($\geq 990\text{ cm}^{-1}$), se atribuyen a enlaces de los diferentes cationes metálicos de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} y Ni^{2+} con grupos OH y átomos de oxígeno del óxido (O-M-O), cuyos modos vibracionales $\nu(O-M-O)$ pueden verse fortalecidos en función del pH, además de sufrir ligeros desplazamientos hacia longitudes de onda más bajas. Esta situación confirma que el pH del medio durante la síntesis del sólido favorece -para el caso del combustible- la obtención de especies con carácter zwitteriónico que permiten que se enlace con los iones metálicos y su respectivo fortalecimiento (Anacona y col., 2013).

La banda que se ubica en 857.41 cm^{-1} puede atribuirse a vibraciones de tensión del enlace Al-O-M (Prado y col., 2010), mientras que las bandas ubicadas en 781.46 cm^{-1} y 724.23 cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones de tensión de los enlaces Al-O y Sr-O respectivamente (Prado y col., 2010; Villaquirán y col., 2015). La banda cercana a 673.04 cm^{-1} puede relacionarse con vibraciones de estiramiento Sr-O anti simétrica (Neira y col., 2016; Harish y col., 2017) o vibraciones del enlace Ni-O (Liu y col., 2013). Por otro lado, la señal ubicada en 554.7 cm^{-1} puede deberse a los estiramientos del enlace Ca-O-M (Feyzi y col., 2015). La señal intensidad moderada cerca de los 509.64 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de tensión del enlace Ni-O (Rahdar y col., 2015). Por último, las bandas débiles situadas entre 451.44 cm^{-1} y 395.53 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de flexión del óxido metálico para el estiramiento Ni-O (Gao y col., 2012) y Ca-O (Darroudia y col., 2016).

La figura 2 muestra los espectros infrarrojos de las perovskitas serie 2 ($Sr_{0.3}Ca_{0.7}Ni_xAl_{1-x}O_3$), preparados a partir de la síntesis por combustión en solución, empleando glicina como combustible y asistida por radiación microondas. Los espectros presentan bandas muy similares a las observadas en la serie 1 antes descrita. La tabla 3 muestra la asignación de las bandas para los FT-IR obtenidos para esta serie 2.

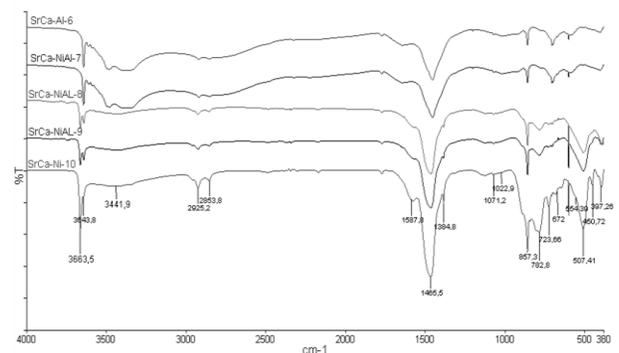


Fig. 2. Espectros infrarrojos de las perovskitas sintetizadas de la serie 2 ($Sr_{0.3}Ca_{0.7}Ni_xAl_{1-x}O_3$).

Entre $3663.5 - 3643.8\text{ cm}^{-1}$ se observan dos bandas correspondientes al estiramiento de tensión del grupo amina primaria (N-H) de la glicina (Wade 2004). La banda cercana a los 3441.9 cm^{-1} se relaciona con estiramientos de tensión simétricos y asimétricos del grupo O-H, debido a moléculas de agua coordinadas con las perovskitas obtenidas durante la síntesis (Ramos y col., 2015; Neira y col., 2016). Entre

2925.2 y 2853.8 cm^{-1} se observan bandas debido a vibraciones de tensión $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ (sp^3); estos grupos provienen del posible exceso de combustible durante la síntesis del óxido (Wade 2004).

La señal alrededor de los 1587.2 cm^{-1} pertenece (desplazada a longitudes menores) a deformaciones asimétricas del ion carboxilato (COO^-) (Hernández y col., 2006). En 1465.5 cm^{-1} aparece una banda relacionada a las vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO_3^-) obtenidos durante la síntesis o carbonatos (CO_3^{2-}) absorbidos de la atmósfera (Gao y col., 2012; Silva y col., 2015; Darroudia y col., 2016; Song y col., 2016). La banda en 1384.8 cm^{-1} , se debe a la tensión simétrica NO_2 (enlace N-O) asociado a compuestos de coordinación bidentados (Rendón

y col., 2006). Las bandas en 1071.2 y 1022.9 cm^{-1} corresponden con el modo de flexión en el plano del enlace C-O, asociado a acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados, así como a flexiones fuera del plano del enlace C-H, que están presentes en todos los precursores y se relaciona con el NH_4OH usado durante de ajuste del pH (Gómez 2010). Las bandas ubicadas en la región del infrarrojo lejano ($\geq 990 \text{ cm}^{-1}$) se deben a interacciones de los cationes metálicos (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} y Ni^{2+}) con grupos OH y átomos de oxígeno presentes en el óxido (O-M-O), cuyos modos vibracionales se fortalecen en función del pH, incluso a sabiendas de que sufren ligeros desplazamientos a longitudes de onda más bajas. Este hecho ratifica que el pH del medio favorece la obtención de especies zwitteriónicas que permiten enlaces con los cationes metálicos (Anacona y col., 2013).

Tabla 3. Asignación de bandas del espectro FT-IR de las perovskitas de la serie 2 ($\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$).

v (Ref.)	v (cm^{-1})	Enlace	Asignación
3790-3500	3664-3644	N-H	Estiramiento de tensión del grupo amina primaria, N-H
3440	3441.9	O-H	Estiramientos de tensión (ancha) O-H
3050-2870	2925-2854	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	Estiramiento de tensión (<i>m</i>) C-H
1650-30	1587.2	$\text{COO}-\text{M}$	Deformación asimétrica del carboxilato $\text{COO}-\text{M}$
1470-40	1465.5	N-O/C-O	vibraciones de estiramiento asimétrico $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
1384	1384.8	N-O	Tensión simétrica del enlace N-O
1040	1071.2	C-O	Flexión en el plano del enlace C-O
1025	1022.9	C-H	Flexión fuera del plano del enlace C-H
1200-900	857.3	Al-O-M	Vibraciones de tensión del enlace Al-O-M
781	782.8	Al-O	Vibración de tensión del enlace Al-O
717	723.66	Sr-O	Vibración de tensión del enlace Sr-O
667-658	672.0	Sr-O/Ni-O	Vibraciones de estiramiento Sr-O / Ni-O
554	554.4	Ca-O-M	Estiramientos del enlace Ca-O-M
522	507.41	Ni-O	Vibración de tensión del enlace Ni-O
450	450.72	Ni-O	Vibración de flexión del enlace Ni-O
435	397.26	Ca-O	Vibración de estiramiento del enlace Ca-O

En 857.3 cm^{-1} se observa una banda debido a vibraciones de tensión del enlace Al-O-M (Prado y col., 2010), mientras que las bandas en 782.8 cm^{-1} y 723.66 cm^{-1} se asocian a vibraciones de tensión de los enlaces Al-O y Sr-O respectivamente (Prado y col., 2010; Villaquirán y col., 2015). El pico de baja intensidad en 672.0 cm^{-1} está relacionada con vibraciones de estiramiento Sr-O anti simétrica (Neira y col., 2016; Harish y col., 2017) y/o vibraciones del enlace Ni-O (Liu y col., 2013). La señal en 554.39 cm^{-1} se debe a estiramientos del enlace Ca-O-M (Feyzi y col., 2015). La pico de intensidad moderada en 507.41 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de tensión del enlace Ni-O (Rahdar y col., 2015). Finalmente, las señales débiles situadas en 450.72 cm^{-1} y 397.26 cm^{-1} se deben a la vibración de flexión del óxido metálico para el estiramiento Ni-O (Gao y col., 2012) y Ca-O (Darroudia y col., 2016).

La figura 3 muestra los espectros infrarrojos de las perovskitas serie 3 ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$), preparados a partir de la síntesis por combustión en solución, empleando glicina como combustible y asistida por radiación microondas. En los espectros infrarrojos de los 5 sólidos de esta serie 3 ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$) se aprecia una banda a 3433.2 cm^{-1} relacionada con

estiramientos de tensión coordinados del grupo O-H, que puede atribuirse a moléculas de agua coordinadas en los óxidos mixtos, como ha sido demostrado por varios autores (Anacona y col., 2013; Ramos y col., 2015).

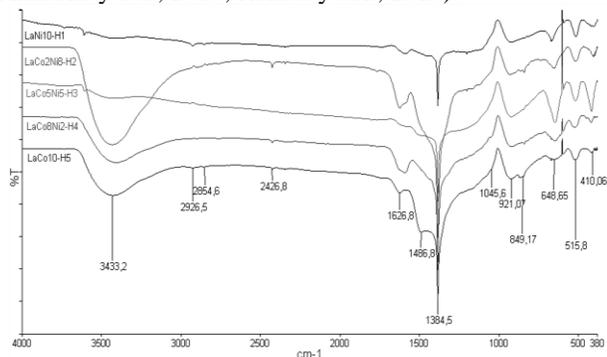


Fig. 3. Espectros infrarrojos de las perovskitas sintetizadas de la serie 3 ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$).

Entre 2926.5 y 2854.6 cm^{-1} se observan bandas debido a vibraciones de tensión $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ (sp^3); estos grupos provienen del posible exceso de combustible durante la síntesis del óxido (Wade 2004). La pequeña banda a 2426.8

cm^{-1} , está asociada a la vibración de tensión de fuerza media de los enlaces $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, que sugieren la presencia de dióxido de carbono ocluido en los poros del material por efecto del tratamiento térmico (Gómez 2010). El pico moderado en 1626.8 cm^{-1} se asigna a la deformación asimétrica del ion carboxilato COO^- (Hernández y col., 2006). En 1486.8 cm^{-1} aparece una banda medio ancha debido a las vibraciones de estiramiento asimétrico de nitratos (NO_3^-) obtenidos durante la síntesis y/o carbonatos (CO_3^{2-}) absorbidos de la atmósfera (Gao y col., 2012; Silva y col., 2015; Darroudia y col., 2016; Song y col., 2016).

La señal en 1384.5 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); de igual forma, puede contener información relacionada con el ion NH_4^+ proveniente de la glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) o del NH_4OH añadido al momento de ajustar el pH del medio de reacción. Se observan dos bandas de intensidades moderadas entre 1045.6 y 921.07 cm^{-1} correspondientes con el modo de flexión del enlace C-O (acetales y alcoholes primarios alifáticos saturados), así

como a flexiones fuera del plano del enlace C-H (presentes en todos los precursores) relacionado con el NH_4OH utilizado en el ajuste del pH (Gómez 2010).

Las bandas ubicadas a bajo número de onda (huella dactilar), se atribuyen a los enlaces con los diferentes cationes metálicos (La^{3+} , Co^{2+} y Ni^{2+}) con grupos OH y átomos de oxígeno enlazados a esos metales (O-M-O) (Anaconda y col., 2013). Cerca de los 849.17 cm^{-1} se observa otra banda debido a vibraciones de flexión del enlace La-O (Neira y col., 2016).

El pico a 648.65 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace Co-O (Radev y col., 2008) solapadas con otra banda relacionada con interacciones del enlace Ni-O (Liu y col., 2013). El pico en 515.8 cm^{-1} corresponde a vibraciones de tensión del enlace Ni-O (Rahdar y col., 2015) que puede estar acompañado por la señal entre $525 - 510 \text{ cm}^{-1}$ relacionada con vibraciones del enlace La-O (Lou y col., 2015). Las bandas situadas en 451.6 cm^{-1} y 396.9 cm^{-1} se deben a la vibración de flexión del óxido metálico para el estiramiento Ni-O (Gao y col., 2012) y Ca-O (Darroudia y col., 2016).

Tabla 4. Asignación de bandas del espectro FT-IR de las perovskitas de la serie 3 ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$).

v (Ref.)	v (cm^{-1})	Enlace	Asignación
3440	3433.2	O-H	Estiramientos de tensión (ancha) O-H
3050-2870	2926-2855	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	Estiramiento de tensión (<i>m</i>) C-H
2345	2426.8	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	Vibraciones de tensión $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
1650-30	1626.8	$\text{COO}-\text{M}$	Deformación asimétrica del carboxilato $\text{COO}-\text{M}$
1470-40	1486.8	N-O/C-O	Vibraciones de estiramiento asimétrico $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
1384	1384.5	N-O	Tensión simétrica del enlace N-O
1040	1045.6	C-O	Flexión en el plano del enlace C-O
1025	921.07	C-H	Flexión fuera del plano del enlace C-H
843	849.17	La-O	Vibraciones de flexión del enlace La-O
640	648.65	Ni-O/Co-O	Vibración del enlace Co-O solapada con el estiramiento del enlace Ni-O
522	515.8	Ni-O	Vibración de tensión del enlace Ni-O
525-510	510	La-O	Vibraciones del enlace La-O
435-418	410.06	Ni-O	Vibración de flexión del enlace Ni-O

Por último, la banda aproximadamente en 396.9 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del óxido metálico para el estiramiento Ni-O (Gao y col., 2012). La tabla 4 muestra un resumen de la asignación de bandas de los espectros infrarrojos obtenidos para los sólidos de la serie 3.

3.2 Difracción de Rayos X, DRX

En la figura 4 se muestran los patrones de difracción de las perovskitas de la serie 1 $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3-0.5-0.7-1.0$). Para poder identificar por comparación la(s) fase(s) presente(s) en los sólidos obtenidos, se utilizó el software X'Pert Highscore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD. Se observan dos fases en los patrones de difracción realizados a los sólidos de esta serie.

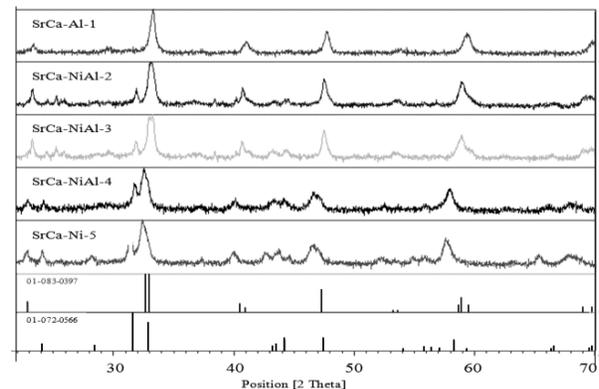


Fig. 4. Patrones de difracción en polvo de las perovskitas sintetizadas de la serie 1 ($\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$). Fichas 01-083-0397 ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_3$) y 01-072-0566 (SrLaNiO_4).

La fase que predomina en los sólidos es una perovskita (ortorrómbica) del tipo óxido de lantano, estroncio y níquel ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_3$) identificada por comparación con la ficha

01-083-0397 (Alonso y col., 1995). También, se identificó una segunda fase (tetragonal) que corresponde al óxido de estroncio, lantano y níquel (III) (SrLaNiO_4), identificada por comparación con la ficha 01-072-0566 (Demazeau y col., 1976). La presencia de esta fase se favorece con el aumento de la concentración de níquel en los sólidos preparados.

En la figura 5 se muestran los patrones de difracción de los sólidos sintetizados de la serie $2\text{Sr}_0.3\text{Ca}_0.7\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3-0.5-0.7-1.0$). Se observan dos fases (al igual que en la serie 1) en los patrones de difracción realizados a estos sólidos (serie 2). La fase que parece predominar corresponde a una perovskita tetraédrica del tipo $\text{LaNi}_0.9\text{Co}_0.1\text{O}_{2.54}$ (deficiente de oxígeno) identificada por comparación con la ficha 01-089-4585 (Aasland y col., 1998). La segunda fase corresponde a una perovskita (tetragonal) del tipo óxido de lantano, estroncio y níquel ($(\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2})\text{NiO}_4$) identificada por comparación con la ficha 01-089-8308 (Millburn y col., 1999). La presencia de esta fase es independiente de la concentración de níquel en los sólidos sintetizados.

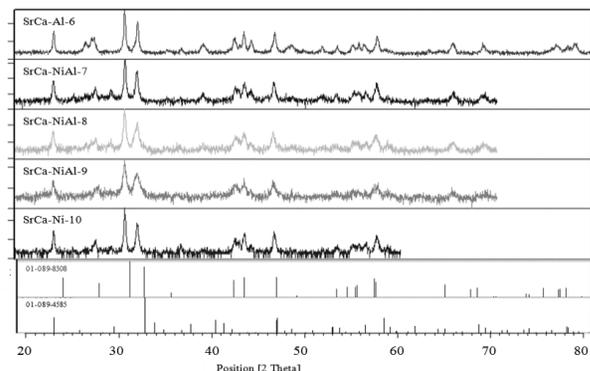


Fig. 5. Patrones de difracción en polvo de las perovskitas sintetizadas de la serie 2 ($\text{Sr}_0.3\text{Ca}_0.7\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$). Fichas 01-089-8308 ($\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$) y 01-089-4585 ($\text{LaNi}_0.9\text{Co}_0.1\text{O}_{2.54}$).

Cuando se emplea glicina como combustible, se pueden alcanzar temperaturas por encima de las estimadas durante el proceso de combustión, induciendo la formación de la fase perovskita (Pérez y col., 2015). Sin embargo, un calentamiento a temperaturas muy elevadas puede romper la estructura de la perovskita simple, lo cual resulta en la formación de fases metálicas llamadas Ruddlesden-Popper que tienden a formar una estructura perovskita en capas: $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (Savinskaya y col., 2007).

La fase identificada con la ficha técnica 01-089-8308 ($\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$), indica posiblemente la presencia de perovskitas con crecimiento en capas, $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1$), es decir, A_2BO_4 . Este tipo de sólidos se forma a partir de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas (Askeland y col., 2004).

En la figura 6 se muestran los patrones de difracción de las perovskitas de la serie 3 ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$). Al igual que para las series anteriores, los patrones de difracción de los sólidos de la serie 3 muestran dos fases cristalinas. La fase que predomina en todos los sólidos es la fase perovskita en capas La_2NiO_4 (tetraédrica) identificada por comparación con la

ficha 01-070-1333 (Mueller-Buschbaum y col., 1978). Se identificó además, una segunda fase que corresponde a la perovskita sencilla tipo $\text{LaNi}_0.9\text{Co}_0.1\text{O}_{2.54}$ (deficiente en oxígeno) en una menor proporción, la cual se identificó por comparación con la ficha 01-089-4585 (Aasland y col., 1998).

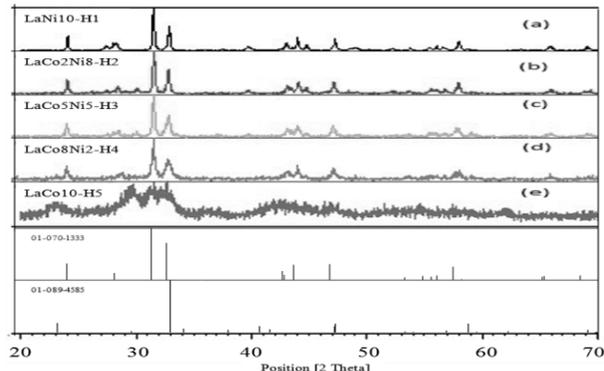


Fig. 6. Patrones de difracción en polvo de las perovskitas sintetizadas de la serie 3 ($\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$). Fichas 01-070-1333 (La_2NiO_4) y 01-089-4585 ($\text{LaNi}_0.9\text{Co}_0.1\text{O}_{2.54}$).

La primera fase identificada con la ficha 01-070-1333 sugiere 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 , específicamente La_2NiO_4 . Este tipo de material cerámico se forma como consecuencia de defectos de vacancias durante su formación a temperaturas elevadas. 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 . Al igual que las perovskitas ABO_3 , las perovskitas Ruddlesden-Popper poseen propiedades interesantes como la superconductividad y actividad catalítica (Savinskaya y col., 2007).

3.2.1 Cálculo del tamaño de dominio del cristal

Se determinó el tamaño promedio del dominio cristalino en todos los sólidos, utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 01) (Langford y col., 1978).

$$d = \frac{Kw \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos 2\theta} \quad (\text{Ec. 01})$$

Donde,

d = tamaño del dominio cristalino

Kw = constante de Scherrer (0.89)

λ = longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}) en nm

β = ancho a la altura media del pico de difracción en el ángulo θ

A partir de esta ecuación es posible relacionar el ancho y la intensidad del pico, con el tamaño de los dominios cristalinos; el ancho del pico integrado (β) de la señal es inversamente proporcional al tamaño del dominio del cristal. Para realizar este cálculo se seleccionaron los picos de mayor intensidad de la fase dominante presente en los óxidos obtenidos (ver figura 7).

En la tabla 5 se muestran los tamaños del dominio cristalino, determinados utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 01), para todos los sólidos (perovskitas) sintetizados. Se realizó de la misma manera para las series 1 y 2. Los sólidos preparados tienen un tamaño del dominio cristalino promedio que se encuentra dentro del rango establecido para considerarse nanopartículas, es decir, diámetros menores a 100 nm.

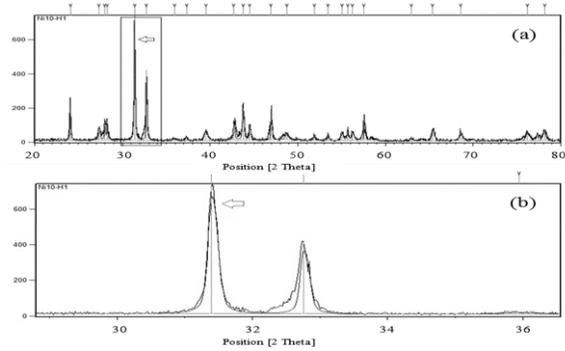


Fig. 7. (a) Patrón referencial de la fase dominante (serie 3) utilizado para el cálculo del tamaño del dominio cristalino. (b) Aproximación del Patrón referencial de la fase dominante Ficha 01-070-1333 (La₂NiO₄).

Tabla 5. Parámetros usados en la ecuación de Scherrer y diámetros del dominio cristalino determinados.

Fórmula	Código	k	λ (Cu)	2θ	cos2θ	β	d(nm)
Serie 1. Sr_{0.7}Ca_{0.3}Ni_xAl_{1-x}O₃							
Sr _{0.7} Ca _{0.3} AlO ₃	SrCa-Al-1	0.89	1.54	32.6580	0.32283454	0.19657	21.5980
Sr _{0.7} Ca _{0.3} Ni _{0.3} Al _{0.7} O ₃	SrCa-NiAl-2			32.6643	0.31686550	0.17540	24.6607
Sr _{0.7} Ca _{0.3} Ni _{0.5} Al _{0.5} O ₃	SrCa-NiAl-3			32.6102	0.36768914	0.16856	22.1144
Sr _{0.7} Ca _{0.3} Ni _{0.7} Al _{0.3} O ₃	SrCa-NiAl-4			32.5962	0.38067196	0.18361	19.6094
Sr _{0.7} Ca _{0.3} NiO ₃	SrCa-Ni-5			32.6790	0.30288925	0.29343	15.4213
Serie 2. Sr_{0.3}Ca_{0.7}Ni_xAl_{1-x}O₃							
Sr _{0.3} Ca _{0.7} AlO ₃	SrCa-Al-6	0.89	1.54	32.1560	0.73841902	0.16549	11.2160
Sr _{0.3} Ca _{0.7} Ni _{0.3} Al _{0.7} O ₃	SrCa-NiAl-7			32.0948	0.77828058	0.13255	13.2860
Sr _{0.3} Ca _{0.7} Ni _{0.5} Al _{0.5} O ₃	SrCa-NiAl-8			32.1173	0.76395666	0.15948	11.2494
Sr _{0.3} Ca _{0.7} Ni _{0.7} Al _{0.3} O ₃	SrCa-NiAl-9			32.1984	0.70917183	0.18882	10.2356
Sr _{0.3} Ca _{0.7} NiO ₃	SrCa-Ni-10			32.1746	0.72574925	0.26549	7.1135
Serie 3. LaCo_{1-x}Ni_xO₃							
LaNiO ₃	LaNi10-H1	0.89	1.54	31.3948	0.99978	0.1378	9.9485
LaCo _{0.2} Ni _{0.8} O ₃	LaCo2Ni8-H2			31.4410	0.99969	0.1968	6.9666
LaCo _{0.5} Ni _{0.5} O ₃	LaCo5Ni5-H3			31.3934	0.99975	0.1378	9.9488
LaCo _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	LaCo8Ni2-H4			31.3986	0.99985	0.1968	6.9655
LaCoO ₃	LaCo10-H5			31.2490	0.98610	0.3398	4.0904

3.3 Área superficial por punto único

La determinación del área superficial de los sólidos sintetizados es un criterio sumamente importante debido a que permite conocer la accesibilidad de los sitios activos, que por lo general, está relacionada con las propiedades de adsorción y actividad catalítica que pudiese presentar la estructura en estudio. Las medidas de área superficial se realizaron mediante la ecuación BET por el método de punto único (Ec. 02) y una presión relativa $p/p_0 = 0,1$ (Isernia 2000).

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (\text{Ec. 02})$$

W = peso de la muestra (~300 mg),
 S = área superficial específica en m^2/g
 S_t = área superficial en m^2 (Ec. 03)

$$S_t = \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(\frac{A}{A_c}\right) \cdot V_c \cdot \left(\frac{NA_{CS}p_a}{RT}\right) \text{m}^2 \quad (\text{Ec. 03})$$

P = presión parcial del adsorbato (64,18 mmHg)
 P_0 = presión de saturación del adsorbato (640,1 mmHg)
 A = área de la muestra (número de cuentas medidos por el QuantaSorb®Jr. Sorption system.QSJR-2)

A_c = área de calibración (número de cuentas medidos por el QuantaSorb®Jr. Sorption system.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 . ($N_2 = 16,2 \times 10^{-20} \text{m}^2$)
 P_a = presión ambiente (0,8225 atm)
 R = constante de los gases ($82,1 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$)
 T = temperatura de la calibración (294°K)

El Área superficial específica por adsorción de nitrógeno para cada uno de los sólidos tipo perovskita sintetizados (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. Sorption system.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. Valores obtenidos del área superficial de las perovskitas sintetizadas (series 1, 2 y 3).

Código	Área superficial (m ² /g)	Código	Área superficial (m ² /g)	Código	Área superficial (m ² /g)
Serie 1		Serie 2		Serie 3	
SrCa-Al-1	8,1	SrCa-Al-6	10,6	LaNi10-H1	15,5
SrCa-NiAl-2	N/D	SrCa-NiAl-7	8,4	LaCo2Ni8-H2	N/D
SrCa-NiAl-3	6,3	SrCa-NiAl-8	N/D	LaCo5Ni5-H3	14,2
SrCa-NiAl-4	12,3	SrCa-NiAl-9	9,1	LaCo8Ni2-H4	N/D
SrCa-Ni-5	N/D	SrCa-Ni-10	6,3	LaCo10-H5	9,8

N/D = No determinada.

Conclusiones

Se obtuvieron partículas de óxidos mixtos tipo perovskitas a partir de la síntesis por combustión en solución (SCS); esta síntesis permite obtener nanomateriales de manera rápida, eficiente y económica. La espectroscopia infrarroja mostró la presencia de múltiples bandas características de interacciones metal - oxígeno a baja longitud de onda (entre 900 y 400 cm⁻¹), algunas posiblemente solapadas, que muestran la presencia de estos metales en el sólido sintetizado.

La difracción de rayos X mostró una fase mayoritaria correspondiente a un óxido tipo perovskita (ABO₃) para las series 1 y 2; sin embargo, en la serie 3 se observa la presencia de una fase tipo perovskita en capas (A₂BO₄). El aumento del níquel en los sólidos parece provocar un cambio en la estructura, dirigiéndola a otra tipo perovskita en capas (serie 1 y 3) deficiente de oxígeno, debido a las elevadas temperaturas durante la calcinación. Esta técnica permitió calcular un estimado del tamaño de los dominios cristalinos para el máximo de mayor intensidad de la fase mayoritaria; estos sólidos presentan valores por debajo de los 100 nm, límite a partir del cual se puede afirmar la presencia de nanopartículas en la estructura de los materiales. El análisis textural demostró que los sólidos preparados por el método SCS presentan valores muy bajos de área superficial (< 20 m²/g), típico de este tipo de materiales, indicando la posible presencia de partículas con tamaños en el orden de los nanómetros.

Referencias

- Aasland, S., Helmer Fjellvåg, Hauback B. (1998). Synthesis and Crystal Structure of the Vacancy-Ordered LaNi_{1-x}M_xO_{2.5+δ} (M = Mn, Fe, Co) Phase. *Journal of Solid State Chemistry*, 135 (1), pp. 103-110. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459697976040>
- Alonso, J., Martínez-Lope, M. y Hidalgo, M. (1995). Hole and Electron Doping of RNiO₃ (R = La, Nd), *Journal of Solid State Chemistry*, 116 (1), pp. 146-156. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459685711966>
- Anaconda, O., García, D., Kiminami, R. y Raigoza, C. (2013). Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ obtenidos por el método de reacción por combustión, *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33 (1), pp. 108-115. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522013000100012&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Askeland, D. y Phulé P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. D.F. México: Thomson.
- Atkins, P. (2008). *Química Inorgánica* (4a edición). España: McGraw-Hill Interamericana de España S.L.
- Chen, L., Sun, X., Liu, Y. y Li, Y. (2004). Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocomposites. *Applied Catalysis A: General*, 265 (1), pp. 123-128. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04000511>
- Cheong, S. y Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6, pp. 13-20. <https://www.nature.com/articles/nmat1804>
- Chick, L., Pederson, L., Maupin, G., Bates, J., Thomas, L. y Exarhos, G. (1990). Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters*, 10 (1-2), pp. 6-12. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167577X90900035>
- Civera, A., Pavese, M., Saracco, G. y Specchia, V. (2003). Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, 83, pp. 199-211. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586103002207>
- Demazeau, G., Pouchard, M. y Hagenmuller, P., (1976). Sur quelques nouveaux composés oxygénés du nickel + III de structure K₂NiF₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 18 (2), pp. 159-162. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459676900918>
- Darroudia, M., Bagherpour, M., Hosseini, H. y Ebrahimi, M. (2016). Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceramics International*, 42 (3), pp. 3816-3819. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215021215>

- Feyzi, M. y Shahbazi, E. (2015). Catalytic performance and characterization of Cs-Ca/SiO₂-TiO₂ nanocatalysts for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404, pp. 131-138. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116915001685>
- Franco, D., Fuertes, V., Blanco, M., Fernández, M., Sánchez, R. y Carbonio, R. (2012). Synthesis, structure and magnetic properties of La₃Co₂SbO₉: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions. *Journal of Solid State Chemistry*, 194, pp. 385-391. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459612003738>
- Gao, H., Wang, G., Yang, M., Tan, L. y Yu, J. (2012). Novel tunable hierarchical Ni-Co hydroxide and oxide assembled from two-wheeled units. *Nanotechnology*, 23 (1), pp. 1-9. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/23/1/015607>
- 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. <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/1247/197988.2010.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- González-Cortes S. y Imbert F. (2013). Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 452, pp. 117-131. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X12007338>
- Harish, S., Sabarinathan, M., Archana, J., Navaneethan, M., Nisha, K., Ponnusamy, S., Gupta, V., Muthamizhchelvan, C., Aswal, D., Ikeda, H. y Hayakawa, Y. (2017). Synthesis of ZnO/SrO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 418, pp. 147-155. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433217301770>
- Hernández, J., Castillo, S., Esparza, H., Téllez, E. y Duarte, J. (2006). Síntesis y caracterización de nanomonocristales de Glicina-Nitrato de Sodio, GSN, con propiedades ópticas no-lineales. *Tecnura*, 9 (18), pp. 4-9. <https://revistas.udistrital.edu.co/index.php/Tecnura/article/view/6207>
- Isernia, F. (2000). *Área superficial y estructura porosa por fisión en sistemas gas-sólido*, Seminario Doctoral I, ULA, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Mérida Venezuela.
- Langford, J. y Wilson, A. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11, pp. 102-113. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889878012844>
- Liu, L., Guo, Y., Wang, Y. y Guo, H. (2013). Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high-performance anode materials of lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 114, pp. 42-47. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468613019191>
- Lou, W., Dong, Y., Zhang, H., Jin, Y., Hu, X., Ma, J., Liu, J. y Wu, G. (2015). Preparation and Characterization of Lanthanum-Incorporated Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates. *International Journal of Molecular Sciences*, 16 (9), pp. 21070-21086. <https://www.mdpi.com/1422-0067/16/9/21070>
- Lugo, C., Pérez, M., Quintero, M., Rondón, J., Pérez, P., D'Angelo, R., Meléndez, H., Villarroel, M., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2017). Study of the reaction of dry reforming of methane using mixed oxide perovskites type La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O₃. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 38 (1), pp. 17-30. <http://revistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/8399>
- Lugo, C., Pérez, M., Pérez, P., Rondón, J., Meléndez, H., García, E., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2019). Síntesis de perovskitas A_{1-y}A_yB_{1-x}B_xO₃ (A= La, Ca, Sr y B=Ni, Co) preparadas por el método de combustión en solución, vía radiación microondas. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 40 (1), pp. 97-106. <http://revistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/13728>
- Millburn, J., Green, M., Neumann, D. y Rosseinsky, M. (1999). Evolution of the Structure of the K₂NiF₄ Phases La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} with Oxidation State: Octahedral Distortion and Phase Separation (0.2 ≤ x ≤ 1.0). *Journal of Solid State Chemistry*, 145 (2), pp. 401-420. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459699981112>
- Mukasyan, A., Costello, C., Sherlock, K., Lafarga, D. y Varma, A. (2001). Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties. *Separation and Purification Technology*, 25 (1-3), pp. 117-126. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138358660100096X>
- Mukasyan, A., Epstein, P. y Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 (2), pp. 1789-1795. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1540748906000642>
- Müller-Buschbaum, H. y Lehmann, U. (1978). Zum Problem der Oktaederstreckung an La₂CuO₄, La₂NiO₄ mit einem Beitrag über CaSmAlO₄. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 447 (1), pp. 47-52. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.19784470104>

- Navrotsky, A. y Weidner, D. (1989). *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science* (1st edition). Washington, DC: American Geophysics Union 45, xi. <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1029/GM045>
- Neira, A., Gómez, J. y Vera, E. (2016). Synthesis and characterization of a simple $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ perovskite (Universidad del Valle). *Revista de Ciencias*, 20 (1), pp. 79-94. https://revistaciencias.univalle.edu.co/index.php/revista_de_ciencias/article/view/6110
- Patil, K., Aruna, S. y Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2 (2), pp. 158-165. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359028697800605>
- Patil, K., Aruna, S. y Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (6), pp. 507-512. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359028602001237>
- Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R., Campos, C., Caduus, L. y Barbero, B. (2008). Effect of the preparation method on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides. *Catalysis Today*, 133, pp. 420-427. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586107007560>
- Pérez, M., Lugo, C., Quintero, M., Pérez, P., Villarroel, M., Rodríguez, P., Imbert, F. y Del Castillo, H. (2015). Síntesis de óxidos mixtos tipo perovskitas de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ preparados vía combustión en solución (SCS). *Revista Ciencia e Ingeniería*, 36 (2), pp. 93-104. <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaeingenieria/article/view/6771>
- Prado, L., Sriyai, M., Ghislandi, M., Barros-Timmons, A. y Schulte, K. (2010). Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (12), pp. 2238-2245. https://www.researchgate.net/publication/262509848_Surface_Modification_of_Alumina_Nanoparticles_with_Silane_Coupling_Agents
- Rabenu, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24 (12), pp. 1026-1040. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198510261>
- Radev, L., Pavlova, L., Samuneva, B., Kashchieva, E., Mihailova, I., Zaharescu, M., Malic, B. y Predoana, L. (2008). Sol-gel synthesis and structure of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-SiO}_2$ powders. *Processing and Application of Ceramics*, 2 (2), pp. 103-108. https://www.researchgate.net/publication/273944232_Sol-gel_synthesis_and_structure_of_La2O3-CoO-SiO2_powders
- Rahdar, A., Aliahmad, M. y Azizi, Y. (2015). NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *Journal of Nanostructures*, 5 (2), pp. 145-151. https://www.researchgate.net/publication/280922374_NiO_Nanoparticles_Synthesis_and_Characterization
- Ramos, K., Jiménez, Y. 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*, 35 (2), pp. 315-325. http://ve.scielo.org/scielo.php?pid=S0255-69522015000200018&script=sci_abstract
- Rao, C. (1994). *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*. New Delhi: John Wiley & Sons, Wiley Eastern Ltd.
- Rendón, J., Moreno, L. y Valencia, J. (2006). Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO_3 por el método citrato. *Revista colombiana de Física*, 38 (2), pp. 906-909. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2039639>
- Savinskaya, O., Nemudry, A. y Lyakhov, N. (2007). Synthesis and properties of $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$ (M = Mo, W) perovskites. *Inorganic Materials*, 43 (12), pp. 1350-1360. https://www.researchgate.net/publication/227231504_Synthesis_and_properties_of_SrFe1-xMxO3-z_M_Mo_W_perovskites
- Silva, B., Kulesza, J., De Araújo, D. y Kienneman, A. (2015). Nickel-based Catalyst Precursor Prepared Via Microwave-induced Combustion Method: Thermodynamics of Synthesis and Performance in Dry Reforming of CH_4 . *Materials Research*, 18 (4), pp. 732-739. <https://www.scielo.br/j/mr/a/DTLL5pyWLZgY4FHwdf8Hgcm/?lang=en>
- Song, S., Sheptyakov, D., Korsunsky, A., Duong, H. y 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*, 93, pp. 232-237. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127515310108>
- Specchia, S., Ciera, A. y Saracco, G. (2004). In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners. *Chemical Engineering Science*, 59 (22-23), pp. 5091-5098. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009250904006396>
- Vasala, S. y Karppinen, M. (2015). $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43 (1-2), pp. 1-36. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079678614000338>
- Varma, A., Rogachev, A., Mukasyan, A. y Hwang, S. (1998). Combustion Synthesis of Advanced Materials:

Principles and Applications. *Advances in Chemical Engineering*, 24, pp. 79-226. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065237708600939>

- Varma, A., Mukasyan, A., Deshpande, K., Pranda, P. y Erii, P., (2003). Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 800, pp. 113-125. <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/abs/combustion-synthesis-of-nanoscale-oxide-powders-mechanism-characterization-and-properties/1B3F9DD84559400FFC12D250F6AB2750>
- Villaquirán, C., Medina, C. y Tirado L. (2015). Effect of cobalt-incorporation on the properties of $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ system. *Ingeniería y Desarrollo*, 33 (2), pp. 281-300. <https://manglar.uninorte.edu.co/handle/10584/6050>
- Wade L. (2004). *Química Orgánica* (quinta edición). Madrid-España: Pearson Educación S.A, 500, 505, 1207.
- Wang, K., Zhong, P. y Zhu, J. (2009). Preparation of Highly Active and Stable Perovskite-like Catalyst by Combustion Method: Effect of Complex. *Catalysis Letters*, 131, pp. 672-675. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-009-9999-6>
- Zhao, Y., Hong, L., Hong, J. y Zhu, J. (2004). Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods. *Materials Chemistry and Physics*, 87 (1), pp. 149-153. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058404002408>

Recibido: 27 de febrero de 2022

Aceptado: 20 de mayo de 2022

Lugo González, Claudio Antonio: Ph.D. en Química Aplicada, mención: Estudio de Materiales, 2017, Universidad de los Andes. Docente del Dep. Química (Lab. de Cinética y Catálisis) en la Facultad de Ciencias, ULA. Mérida, Venezuela.

 <https://orcid.org/0000-0001-8003-0354>

Rosal Colantuoni, Hilines: Licenciada en Química, 2016, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis) de la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: hilinesrosal@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-7062-2065>

Hidalgo Centeno, Jackson: Licenciado en Química, 2018, Departamento de Química (Lab. de Cinética y Catálisis) de la Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: hidalgojackson@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-8709-2400>

Rondón Contreras, Jairo: Ph.D. en Química Aplicada, mención: Estudio de Materiales, 2015, Universidad de Los Andes. Área de Ingeniería, Instituto Tecnológico de Santo Domingo, 10602 Santo Domingo, República Dominicana. Correo electrónico: jairo.rondon@intec.edu.do

 <https://orcid.org/0000-0002-9738-966X>

Pérez Dávila, Patricia: Ph.D. en Química de Medicamentos, 2017, Instituto de Investigaciones Científicas, Facultad de Farmacia y Bioanálisis. Docente del Lab. Polímeros, Facultad de Ciencias, ULA. Mérida, Venezuela. Correo electrónico: perezdpatricia@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0003-0591-2351>

Rodríguez Sulbarán, Pedro: Ph.D. en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, 2016, Universidad de los Andes. Docente del Dep. Química (Lab. de Cinética y Catálisis) en la Facultad de Ciencias, ULA. Mérida, Venezuela. Correo electrónico: pedrojr@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-1309-8532>

Del Castillo, Héctor: Doctor en Química, Docente (Jubilado) de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: hectordelcasti@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-9647-7668>

Imbert, Fredy Emilio: 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, Mérida, Venezuela. Correo electrónico: fredy.imbert@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-1628-6344>