

# 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).

## Synthesis of mixed oxide perovskites type $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ prepared by combustion in solution (SCS).

Pérez Manuel\*; Lugo Claudio; Quintero Mahiceth; Pérez Patricia; Villarroel Marlin; Rodríguez Pedro; Imbert Fredy; Del Castillo Héctor.

Laboratorio de Cinética y Catálisis. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. ULA  
Mérida, 5101, Venezuela  
\*manuelperez@ula.ve

### Resumen

Una serie de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) fueron preparados por el método de combustión en solución (SCS), variando el combustible (glicina [ $\Phi=0,9$ ] y sacarosa [ $\Phi=1$ ]) y el tipo de ignición (horno eléctrico y radiación microonda). Los sólidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia por energía dispersiva de rayos-X (EDX), difracción de rayos-X (DRX), área superficial específica medida por el método BET y reducción a temperatura programada (RTP- $\text{H}_2$ ). Los sólidos preparados con glicina presentan tamaños promedio de las nanopartículas (33 nm) mayores a los obtenidos con sacarosa (16 nm). Los resultados muestran que con glicina se favorece la fase perovskita, mientras que con sacarosa se favorece otra fase del tipo  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ .

**Palabras clave:** Óxidos mixtos, perovskitas, nanoestructurados,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

### Abstract

A series of mixed oxides with structure type perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) were prepared by solution combustion synthesis (SCS), changing the fuel (glycine [ $\Phi=0,9$ ] and sucrose [ $\Phi=1$ ]) and the type of ignition (electrical oven and radiation microwave). The solid were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), superficial specific area (BET) and temperature programmed reduction (RTP- $\text{H}_2$ ). The solid prepared with glycine present sizes average of the nanoparticles (33 nm) bigger than the obtained ones with sucrose (16 nm). The perovskite phase it is obtained with glycine, whereas with sucrose it is obtained another phase type  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ .

**Key words:** Mixed oxides, perovskites, nanostructured,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

### 1 Introducción

En los últimos años la preparación de sólidos heterogéneos ha tenido un avance prometedor para tratar de disminuir las emisiones de contaminantes al medio ambiente, de allí la necesidad de desarrollar estos sólidos con altas áreas superficiales específicas.

Entre los óxidos metálicos mixtos, aquellos cuya fórmula viene dada por  $\text{ABO}_3$  tienen en la mayoría de los casos la estructura cristalina de perovskita. La disposición atómica de este tipo de estructura se identificó por primera vez para el mineral  $\text{CaTiO}_3$ , descubierto en los Montes Urales en Rusia. Tanto el mineral como el arreglo cristalino recibe el nombre perovskita en homenaje al mineralogista ruso L. A. Perovski (1792-1856).

Inicialmente este tipo de materiales fueron estudiados por sus propiedades físicas excepcionales, como la ferroelectricidad, piezoelectricidad, piroelectricidad y distintos efectos magnéticos. Posteriormente, se encontró que esta clase de óxidos presentan características interesantes, que hacen que este tipo de materiales sea ampliamente utilizado como sólidos para distintos procesos catalíticos (Peña y col., 2001).

Los óxidos con estructura de perovskita poseen electroneutralidad, es decir, que la suma de las cargas de los cationes debe ser igual a la suma de la carga del anión (oxígeno). En catálisis heterogénea, los sistemas más estudiados son aquellos donde ciertos metales alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos ocupan la posición A y un metal de transición ocupa la posición B en su estructura (Parvulescu y col.

1998).

La estructura de una perovskita  $ABO_3$ , también puede ser modificada por la sustitución parcial de los átomos en las posiciones A y B, para adquirir una nueva configuración como  $A_{1-x}A_xB_{1-y}B_yO_3$ , donde x, y, representan el grado de sustitución. En general, el catión A confiere resistencia térmica al sólido, mientras que el catión que se encuentra en B está estrechamente relacionado con la actividad catalítica. Sin embargo, la sustitución parcial del catión A puede afectar considerablemente la actividad catalítica de B, debido a la estabilización de los estados de oxidación no habituales que se puedan presentar (Ferri y col. 1998).

Existe una gran variedad de métodos químicos efectivos en la preparación de óxidos tipo perovskita, algunos de ellos son: Síntesis por coprecipitación (Pecchi y col. 2008), método del citrato (Mc Carty y col., 1990), método por microemulsión (Wallin y col. 2004), liofilización (González y col. 1997), método con agente modelador (Wang y col. 2008; Gao y col. 2008) y síntesis por combustión (SC) (Specchia y col., 2004, Wang y col., 2009 y Civera y col., 2003).

Dentro de la síntesis por combustión (SC), existen varios métodos para la preparación de óxidos tipo perovskita, ellos son: en fase sólida, el método por auto-propagación a alta temperatura (SHS) y en fase líquida, y la síntesis por combustión en solución (SCS) (Varma y col. 1998).

Las ventajas de los métodos por combustión sobre otras técnicas químicas son, el uso de la energía química menos costosa en lugar de energía externa, la alta velocidad del proceso debido al calentamiento progresivo del frente de combustión, el calor liberado capa por capa asegura la posibilidad de operar con grandes cantidades de materia, y la posibilidad de incorporarlo en una línea de producción a nivel industrial.

La SCS ha mostrado ser un método efectivo, permitiendo un buen control sobre las propiedades de las perovskitas sintetizadas. En general, la SCS conlleva a interesantes ventajas sobre el método SHS, como por ejemplo que el proceso se lleva a cabo en solución permitiendo un buen control sobre la homogeneidad y la estequiometría de los productos en la reacción, además, si se desea incorporar cationes extras en el óxido, el proceso es rápido y no se necesita ningún equipo especial y, la rapidez del método puede permitir la formación de fases metaestables.

En concreto, esta síntesis implica la reacción entre un combustible y un oxidante sólido, generalmente disueltos en agua. Los oxidantes sólidos que se eligen generalmente son los nitratos, éstos son fundamentales para el método por los grupos oxidantes  $NO_3^-$ , además que son los precursores de los metales. La alta solubilidad de los nitratos en el agua permite tener concentraciones lo suficientemente altas en la solución.

La alta temperatura de combustión en la síntesis por combustión en solución (SCS), se relaciona con el cambio de entalpía entre los reactivos y productos (Moore y col. 1995; y Moore col. 1995). Este aumento de la temperatura

garantiza una alta pureza y cristalinidad del producto, característica que permite omitir un paso adicional como por ejemplo las calcinaciones a altas temperaturas. El bajo tiempo de residencia de las altas temperaturas, reduce la aparición de la sinterización. Por otra parte, la gran cantidad de gases que se forman durante la SCS inhiben el crecimiento de la partícula, y se favorece la obtención de polvos muy finos (Varma y col. 2003).

El objetivo del presente trabajo es la preparación de óxidos mixtos tipo perovskitas, constituidas por ciertos metales (La, Sr, Ni y Al), mediante la síntesis por combustión en solución (SCS), empleando diferentes combustibles (glicina y sacarosa) y variando el tipo de ignición (horno eléctrico y microonda).

## 2 Parte experimental

### 2.1.- Síntesis de los óxidos mixtos.

La preparación de los óxidos mixtos tipo perovskita se basó en la síntesis por combustión en solución (SCS). Este método novedoso fue descrito por Patil y Aruna (Patil y col., 2002; Aruna y col., 1997), por Mukasyan y col., (Mukasyan y col., 2001; Varma y col., 2003, Mukasyan y col. 2007), y recientemente revisado por González e Imbert (González-Cortes y col., 2013).

#### 2.1.1.- Ruta con glicina.

El valor del coeficiente estequiométrico elemental ( $\Phi=O/F$ ) utilizado en esta ruta de síntesis fue de  $\Phi=0,9$ .

Los nitratos y la glicina fueron disueltos 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 10min. El pH se ajustó entre 4,7-5,0 gota a gota con hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) al 30% (Chick y col. 1990).

En el intervalo de pH entre 4,7-5,0 la mezcla precursora en solución exhibe un aumento en la viscosidad y se observa un cambio de color de verde claro a un azul-violeta, lo cual indica la formación de un complejo entre la glicina y los cationes metálicos.

#### Inducción de la ignición vía horno:

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de cuarzo y se introdujo en un horno tubular provisto de un controlador de temperatura. El calentamiento se realizó a una velocidad de 6°C/min hasta una temperatura de 500°C. La ignición ocurre entre los 275-279°C. La combustión ocurre de manera controlada durante 4-5 segundos generándose llamas y una gran cantidad de gases.

#### Inducción de la ignición vía microondas:

La mezcla precursora se colocó en una cápsula de porcelana y se tapó con otra cápsula de porcelana modificada

con algunos orificios. La radiación microonda (2,45 GHz) se realizó sobre la mezcla precursora con un horno doméstico marca Hoover modelo HVMO-1704 de 700W de potencia, voltaje de alimentación 120V AC 60Hz. El microondas se ajustó a un 78-79% de su capacidad máxima generando 550W de potencia continua (Zhao y col. 2004). La ignición ocurre a los 15 segundos de iniciada la radiación. La combustión se mantiene entre 2-3 segundos, generándose llamas y gran cantidad de gases, seguidos de pulsos de plasma debido a la ionización de los gases, elevando aún más la temperatura por 5-7 segundos. El tiempo total de radiación de la

mezcla precursora fue de 30 segundos para todos los casos.

#### Nomenclatura de los sólidos

Los sólidos sintetizados por la ruta con glicina 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.

La relación molar entre los nitratos divalentes y la glicina es 1:1.

Tabla 1. Sólidos sintetizados con glicina, tipo de ignición y nomenclatura

Sólido	Ignición	Nomenclatura	(La+Al)/(Sr+Ni)	Al/Ni
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_3$	Microonda	MG/06-01	1,5/0,5	9
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_3$	Horno	HG/06-01	1,5/0,5	9
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_3$	Microonda	MG/06-02	1,4/0,6	4
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_3$	Horno	HG/06-02	1,4/0,6	4
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_3$	Microonda	MG/06-03	1,3/0,7	2,33
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_3$	Horno	HG/06-03	1,3/0,7	2,33

#### 2.1.2.- Ruta con sacarosa.

El parámetro  $\Phi$  utilizado en esta ruta de síntesis fue de  $\Phi=1$ .

Los nitratos y la sacarosa fueron disueltos en agua desionizada en una relación 2:1 masa de agua con respecto a la masa de los nitratos/sacarosa, a una temperatura de 60°C en constante agitación por 10min. El pH se ajustó entre 1,0-1,3 gota a gota con  $\text{HNO}_3$  diluido. La solución se gelifica (gel traslucido verde). El gel resultante se debe a una policondensación de las especies  $\text{CH}_2\text{OHCOOH}$ , que se oxidan en el medio ácido y los complejos de ácido sacárico y ácidos hidroxílicos (Prabhakaran y col. 2005; Das y col., 2001).

#### Inducción de la ignición vía horno:

La ignición del gel precursor se realizó dentro de un horno tubular provisto de un controlador de temperatura, el calentamiento se realizó a una velocidad de 10°C/min hasta una temperatura de 500°C. La ignición ocurre en el intervalo de 180-185°C. La combustión ocurre de manera latente

con leve presencia de llamas, en un tiempo de 8-10 segundos, formándose además una gran cantidad de gases.

#### Inducción de la ignición vía microondas:

La radiación microonda se realizó del mismo modo que en la ruta con glicina, la única diferencia es el tiempo total de radiación del gel precursor. En este caso el tiempo es de 60 segundos. La ignición ocurre en promedio a los 35 segundos, de iniciada la radiación. Mientras, que la combustión transcurre entre 7-9 segundos sin presencia de llamas, generándose una gran cantidad de gases. En este método se generó uno o dos pulsos de plasma (blanco-violeta) en al menos 1 segundo.

#### Nomenclatura de los sólidos:

Los sólidos sintetizados por la ruta con sacarosa se describen en la tabla 2. Cuando se utiliza un valor  $\Phi=1$ , se requiere una relación molar entre los nitratos trivalentes y la sacarosa de 5/16. La relación molar entre los nitratos divalentes y la sacarosa es 5/24.

Tabla 2. Sólidos sintetizados con sacarosa, tipo de ignición y nomenclatura

Sólido	Ignición	Nomenclatura	(La+Al)/(Sr+Ni)	Al/Ni
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_3$	Microonda	MS/06-01	1,5/0,5	9
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_3$	Horno	HS/06-01	1,5/0,5	9
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_3$	Microonda	MS/06-02	1,4/0,6	4
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_3$	Horno	HS/06-02	1,4/0,6	4
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_3$	Microonda	MS/06-03	1,3/0,7	2,33
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_3$	Horno	HS/06-03	1,3/0,7	2,33

## 2.2.- Técnicas de caracterización

La composición química de los óxidos mixtos sintetizados fue determinada mediante un microscopio FEI Quanta 200 FEG, equipado con un detector EDX SDD EDAX Apollo X (EDX). Las micrografías se realizaron en un microscopio FEI Quanta 200 FEG, provisto con un cañón de emisión de campo para mejorar la resolución espacial y un detector de electrones secundarios y retrodispersados (MEB). Las medidas de difracción de rayos-X, se realizaron en un difractor para polvo con un goniómetro marca Phillips modelo PW 1050/25 automatizado por Crystal Logic Inc (DRX). Para las medidas de área superficial específica por adsorción de nitrógeno, se empleó un QuantaSorb Jr Sorption system QJSR-2, 1986. Las medidas de reducibilidad del níquel en los sólidos se realizaron en un analizador TPD/TPR 2900 Micromeritics (RTP-H<sub>2</sub>), con un detector de conductividad térmica (TCD).

## 2.3.- Condiciones del pre-tratamiento y análisis TPR-H<sub>2</sub>:

En cada análisis se utilizaron 60 mg de los sólidos, el pre-tratamiento se realizó con un flujo de aire sintético de 30mL/min hasta 500°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. El análisis RTP-H<sub>2</sub> se realizó con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 1000°C, bajo un flujo total de 10% H<sub>2</sub>/Ar de 100mL/min, donde 50mL/min pasaron por la muestra y otros 50mL/min pasaron por la referencia.

## 3 Resultados y discusión

### 3.1.- Análisis químico por EDX

Los resultados del análisis químico por EDX de los sólidos sintetizados se muestran en la tabla 3 y tabla 4.

Tabla 3. Análisis químico elemental EDX para los sólidos sintetizados por la ruta con glicina.

Sólido	Elemento	Valor nominal	Valor experimental	Dif. % nominal	Sólido	Elemento	Valor nominal	Valor experimental	Dif. % nominal
MG/06-01	O	3,0	2,84	-5,3	HG/06-01	O	3,0	2,65	-11,7
	Ni	0,1	0,10	0,0		Ni	0,1	0,11	10,0
	Al	0,9	1,31	45,6		Al	0,9	1,26	40,0
	La	0,6	0,61	1,7		La	0,6	0,67	11,7
	Sr	0,4	0,28	-30,0		Sr	0,4	0,30	-25,0
MG/06-02	O	3,0	2,46	-18,0	HG/06-02	O	3,0	2,35	-21,7
	Ni	0,2	0,23	15,0		Ni	0,2	0,23	15,0
	Al	0,8	1,10	37,5		Al	0,8	1,01	26,3
	La	0,6	0,69	15,0		La	0,6	0,68	13,3
	Sr	0,4	0,34	-15,0		Sr	0,4	0,37	-7,5
MG/06-03	O	3,0	2,60	-13,3	HG/06-03	O	3,0	2,97	-1,0
	Ni	0,3	0,28	-6,7		Ni	0,3	0,28	-6,7
	Al	0,7	1,12	60,0		Al	0,7	1,02	45,7
	La	0,6	0,68	13,3		La	0,6	0,62	3,3
	Sr	0,4	0,31	-22,5		Sr	0,4	0,30	-25,0

Tabla 4. Análisis químico elemental EDX para los sólidos sintetizados por la ruta con sacarosa.

Sólido	Elemento	Valor nominal	Valor experimental	Dif. % nominal	Sólido	Elemento	Valor nominal	Valor experimental	Dif. % nominal
MS/06-01	O	3,0	2,97	-1,0	HS/06-01	O	3,0	2,85	-5,0
	Ni	0,1	0,11	10,0		Ni	0,1	0,10	0,0
	Al	0,9	1,25	38,9		Al	0,9	1,23	36,7
	La	0,6	0,59	-1,7		La	0,6	0,60	0,0
	Sr	0,4	0,27	-32,5		Sr	0,4	0,28	-30,0
MS/06-02	O	3,0	2,72	-9,3	HS/06-02	O	3,0	2,69	-10,3
	Ni	0,2	0,19	-5,0		Ni	0,2	0,16	-20,0
	Al	0,8	1,18	47,5		Al	0,8	1,29	61,3
	La	0,6	0,63	5,0		La	0,6	0,62	3,3
	Sr	0,4	0,30	-25,0		Sr	0,4	0,29	-27,5
MS/06-03	O	3,0	2,86	-4,7	HS/06-03	O	3,0	2,91	-3,0
	Ni	0,3	0,28	-6,7		Ni	0,3	0,29	-3,3
	Al	0,7	1,02	45,7		Al	0,7	1,00	42,9
	La	0,6	0,62	3,3		La	0,6	0,59	-1,7
	Sr	0,4	0,34	-15,0		Sr	0,4	0,35	-12,5

Todos los sólidos sintetizados tienen una relación estequiométrica muy similar a la propuesta nominalmente, sin embargo, los resultados obtenidos son sólo una aproximación de los resultados máxicos. El valor estequiométrico del aluminio es el que se desvía más del valor nominal. Estos valores de estequiometría se calcularon, suponiendo que los metales La, Sr, Ni, Al y el oxígeno ocupan sitios definidos en la estructura de la perovskita. En este caso la estequiometría nominal es  $La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O_3$ , ( $x=0,6$ ), ( $y=0,1; 0,2; 0,3$ ).

La desviación en los valores experimentales, respecto a los nominales puede atribuirse a la heterogeneidad de los sólidos. La mayor diferencia se presentó en los sólidos preparados empleando sacarosa como combustible (Garratt-Reed y col., 2003).

### 3.2.- Microscopia electrónica de barrido, MEB

Las imágenes MEB de los sólidos sintetizados empleando glicina y sacarosa como combustibles, se muestran

en la figura 1.a y 1.b respectivamente (microescala de  $5\mu m$ ), con el fin de estudiar la apariencia de los aglomerados de partículas que constituyen dichos sólidos.

En todas las micrografías, se observó la presencia de aglomerados de partículas mayores a  $30\mu m$ . La formación de estos aglomerados es común si los sólidos están constituidos por partículas muy pequeñas en el orden de los nanómetros. El efecto de la atracción entre las partículas, se debe a las fuerzas electrostáticas que existen entre ellas.

Los aglomerados de estas partículas no tienen una morfología definida. La apariencia de estos es esponjosa, e irregular. La apariencia esponjosa que se observa es común para materiales sintetizados por SCS (Patil y col., 1997). Los poros que se distinguen, se deben a la gran cantidad de gases que se forman durante el proceso de combustión en la SCS (Patil y col., 2002). Se conoce que este efecto inhibe el crecimiento de las partículas y se favorece la obtención de polvos muy finos (Varma y col., 2003).

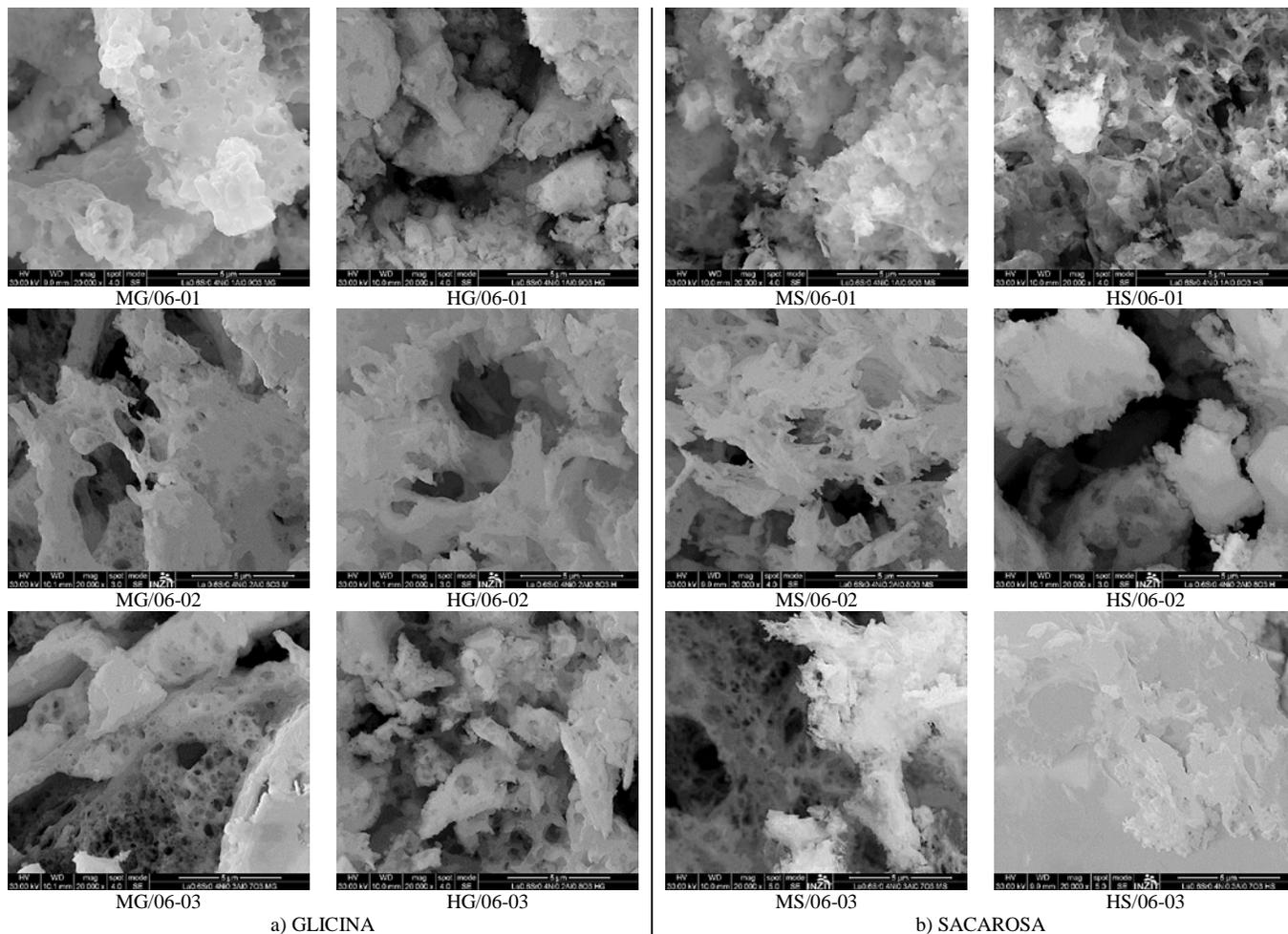


Fig. 1. Micrografías MEB de los sólidos tipo  $La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O_3$  con Glicina y Sacarosa (microescala  $5\mu m$ ).

Una aplicación alternativa fue combinar la imagen de electrones secundarios con el análisis químico por energía dispersiva de rayos-X (EDX). Este estudio se realizó para conocer la distribución superficial de los cationes en los sólidos mediante mapeos. En la figura 2 se muestran los mapas de distribución de los cationes y el oxígeno para los óxidos HG/06-01 y MG/06-01. En este análisis, el área de escaneo es  $1\text{mm}^2$ , es decir, 68,5 veces mayor que la que se

utilizó para realizar los análisis químicos puntuales por energía dispersiva de rayos-X (EDX).

Los mapeos muestran que existe la acumulación de aluminio (ver figura 2). Esto explica la diferencia que existe entre los valores experimentales y los nominales en los análisis químicos puntuales. Por otra parte, se muestra que el níquel se encuentra bien disperso en la superficie de los sólidos MG/06-01 y HG/06-01.

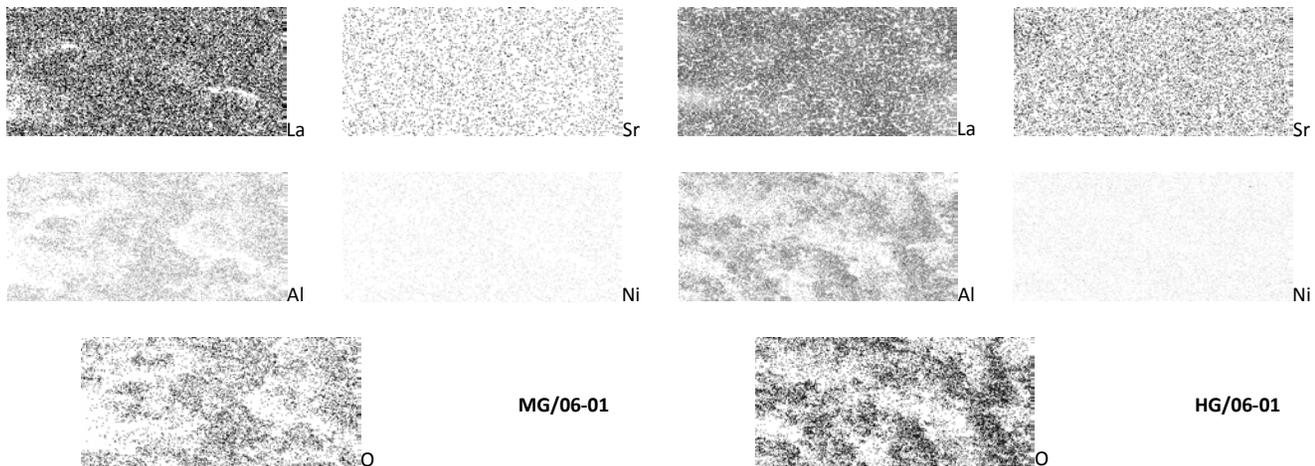


Fig. 2. Distribución de los cationes y el oxígeno en los sólidos MG/06-01 y HG/06-01.

### 3.3.- Difracción de rayos X, DRX

En la figura 3 y 4 se muestran los patrones de difracción de los sólidos sintetizados empleando glicina y sacarosa, respectivamente, como carburantes. Para poder identificar por comparación las fases presentes en los sólidos se utilizó el software X'Pert Highscore Plus 2.1 el cual permitió manejar la base datos PDF2-2004 de la ICDD.

perovskita (romboédrica) identificada por comparación con la ficha 01-083-0756 (Martínez-Lope y col., 1995). Se identificó además, una segunda fase que corresponde al óxido  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  en una menor proporción. La fase  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ , se identificó por comparación con la ficha 01-087-0221 (Medarde y col., 1997). La presencia de esta fase se favorece con el aumento de la concentración de níquel en los sólidos preparados por la ruta con sacarosa.

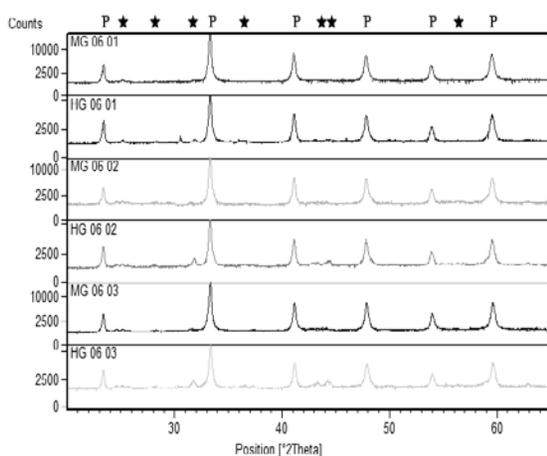


Fig. 3. Identificación de las fases presentes en los sólidos sintetizados empleando glicina. P = Perovskita ★ =  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ .

La fase que predomina en todos los sólidos es la fase

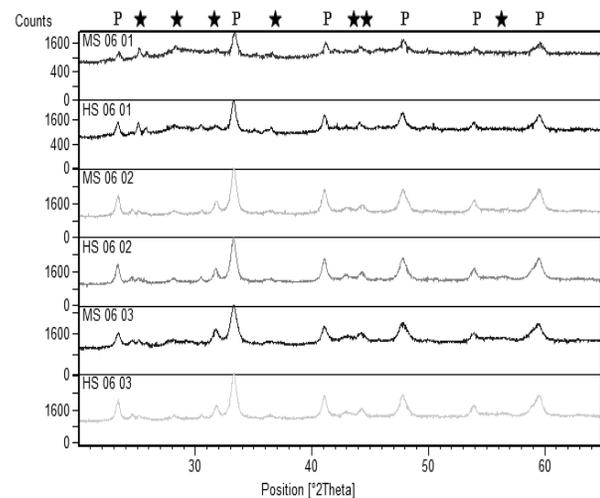


Fig. 4. Identificación de las fases presentes en los sólidos empleando sacarosa. P = Perovskita ★ =  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ .

La formación de la fase perovskita, se ve favorecida en los sólidos preparados por la ruta con glicina, si se compara con aquellos obtenidos por la ruta con sacarosa. Al utilizar glicina como combustible, se alcanzan mayores temperaturas durante el proceso de combustión, induciendo a la formación de la fase perovskita.

Tabla 5. Índices de Miller (hkl) para las fases presentes.

P = Perovskita		★ = La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub>	
hkl	2θ	hkl	2θ
012	23,204	011	24,133
104	33,214	101	24,331
006	41,187	004	28,335
024	47,434	110	32,991
116	53,675	112	36,021
214	58,920	006	43,078
		114	44,033
		123	57,885

A partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos-X, se determinó el tamaño promedio en todos los sólidos, utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 1) (Langford y col. 1978).

$$d(nm) = \frac{Kw \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad (1)$$

*Kw* = constante de Sherrer (0,9),

*λ* = longitud de onda (1,5406Å)

*FWHM* = ancho a la altura media del pico de difracción

*θ* = posición del pico de difracción/2

Se utilizaron tres métodos para estimar el tamaño de las partículas que conforman los sólidos: 1) calculando directamente el valor de FWHM al pico máximo de difracción correspondiente al plano (104), 2) mediante el ajuste y refinamiento de todos los picos que corresponde a la fase perovskita utilizando funciones pseudo-Voigt, corrigiéndose el valor FWHM originado por el instrumento, y 3) Ajustando el patrón con que se identificó la fase perovskita al patrón experimental. La deconvolución de los picos y ajustes también se realizan utilizando funciones pseudo-Voigt.

Los valores calculados por los tres métodos se muestran en la tabla 6.

Los métodos utilizados para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas, dependen del grado de exactitud del valor FWHM. En el método 1, 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).

Los valores estimados para el tamaño de las nanopartículas cuando se emplean los métodos 2 y 3 son muy similares (ver tabla 6 y figura 5). Ambos métodos, se emplean con éxito en picos de difracción que presentan ensanchamientos

asimétricos.

Tabla 6. Tamaño promedio de las nanopartículas en los sólidos, calculados a partir de los tres métodos.

Tamaño promedio de las nanopartículas (nm)			
Sólido	Método 1	Método 2	Método 3
MG/06-01	36,50	34,70	33,65
HG/06-01	35,30	33,80	32,90
MG/06-02	36,30	33,00	32,66
HG/06-02	34,70	32,10	32,26
MG/06-03	36,20	31,90	32,27
HG/06-03	34,00	31,10	31,76
MS/06-01	23,20	16,59	17,06
HS/06-01	23,10	17,20	17,85
MS/06-02	24,20	16,03	16,74
HS/06-02	20,60	17,10	18,17
MS/06-03	19,40	15,19	15,86
HS/06-03	20,80	17,10	17,93

El tamaño de las nanopartículas varía dependiendo de la ruta de síntesis. En general, aumenta de la siguiente manera:

$$MG > HG > HS > MS$$

Las altas temperaturas durante el proceso de combustión cuando se utiliza glicina, favorecen el aumento del tamaño de las partículas; esto se debe posiblemente a la sinterización de las partículas.

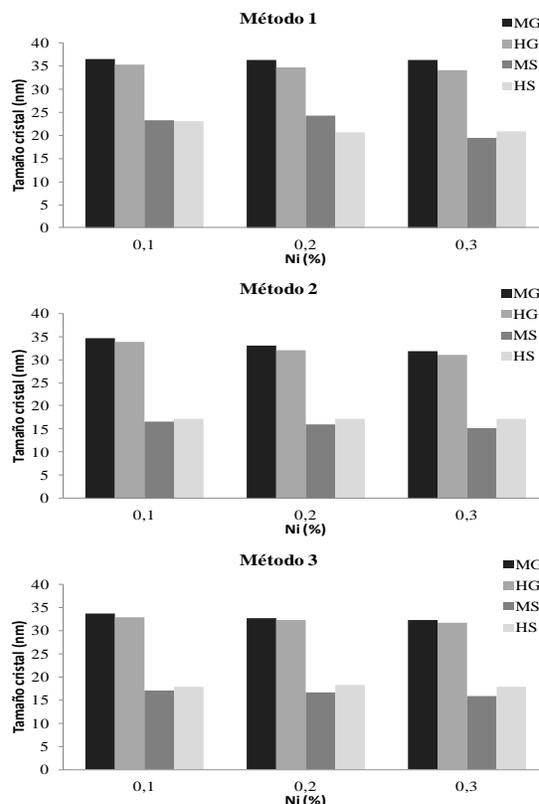


Fig. 5. Relación entre el Ni (%) presente en los sólidos y el tamaño de la partícula, para los tres métodos estimados del cálculo del tamaño del cristal.

El otro parámetro que varía en menor medida el tamaño de la partícula, es cuando se aumenta la relación Ni/Al en los sólidos, ver figura 5. Los sólidos sintetizados empleando sacarosa como carburante presentan el menor tamaño de partícula, en comparación con aquellos preparados con glicina. Además, se observa que independientemente del método utilizado, la variación del tamaño de la partícula es mínima para cada método.

La incorporación de níquel en el sólido, no parece afectar el tamaño de las partículas para cada método, es decir, el tamaño permanece casi inalterado para cada sólido sin importar la variación de níquel. Ahora, es posible que la sustitución de Al por Ni en la estructura le confiera a éstos sólidos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización de las partículas, lo que conllevaría a la formación de partículas más grandes.

### 3.4.- Área superficial específica por punto único

Las mediciones de área superficial específica 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).

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

$W$  = peso de la muestra (~300 mg),

$S$  = área superficial específica en  $m^2/g$

$S_t$  = área superficial en  $m^2$  (ecuación 3)

$$S_t = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \times \left(\frac{A}{A_c}\right) \times V_C \times \left(\frac{N A_{CS} P_a}{RT}\right) m^2 \quad (3)$$

$P$  = 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 Sorption system.QSJR-2)

$A_C$  = área 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  $m^2$ . ( $N_2 = 16,2 \times 10^{-20} m^2$ )

$P_a$  = presión ambiente (0,8225atm)

$R$  = constante de los gases ( $82,1 \text{ atm.cm}^3/\text{mol.K}$ )

$T$  = temperatura de la calibración ( $294^\circ K$ )

Las medidas de área superficial específica por adsorción de nitrógeno se muestran en la tabla 7. Dicho valor varía respecto a la ruta de síntesis. Los sólidos sintetizados por la ruta con sacarosa, presentaron un área superficial específica mayor que los sólidos sintetizados por la ruta con glicina. En general, los materiales tipo óxido no presentan porosidad en su estructura, por lo que el área superficial está relacionada directamente con la superficie externa.

Tabla 7. Medidas de área superficial específica por punto único

Sólidos	Área superficial específica ( $m^2/g$ )	Sólidos	Área superficial específica ( $m^2/g$ )
MG/06-01	6,5	MS/06-01	24,2
HG/06-01	7,1	HS/06-01	21,1
MG/06-02	7,3	MS/06-02	25,3
HG/06-02	8,4	HS/06-02	21,5
MG/06-03	9,2	MS/06-03	26,6
HG/06-03	10,4	HS/06-03	21,6

El estudio de área superficial específica presentó una relación inversa con los tamaños de la partícula (ver tablas 6 y 7); el valor del área superficial aumenta en el siguiente orden:

$$MS > HS > HG > MG$$

Esto indica que hay un mayor porcentaje de área expuesta en los sólidos preparados por la ruta con sacarosa.

### 3.5.- Reducción a temperatura programada, RTP- $H_2$

Los perfiles de reducción de los sólidos respecto a su estequiometría, se muestran en las figuras 6, 7 y 8. El grado de reducibilidad en todos los sólidos, está relacionado con el níquel, ya que es el único elemento reducible en el intervalo de temperatura en que se realizó el análisis.

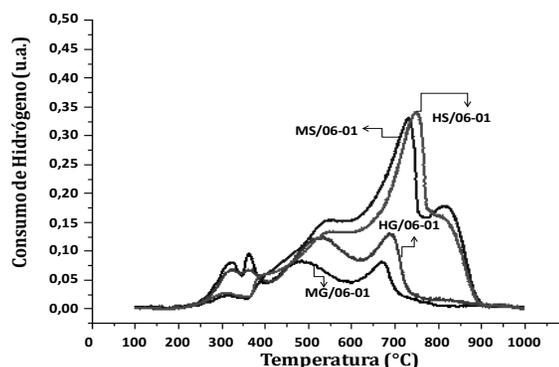


Fig. 6. Perfiles RTP- $H_2$  de los sólidos  $La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O_3$  ( $x = 0,6; y = 0,1$ ), por la ruta con glicina y sacarosa.

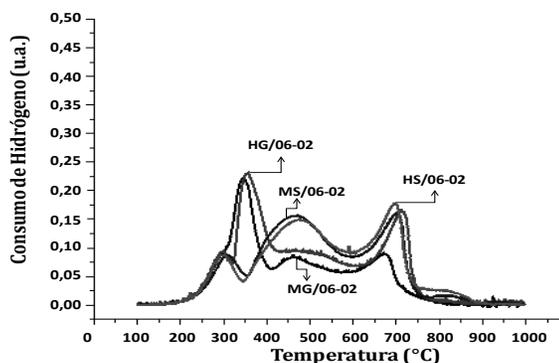


Fig. 7. Perfiles RTP- $H_2$  de los sólidos  $La_xSr_{1-x}Ni_yAl_{1-y}O_3$  ( $x = 0,6; y = 0,2$ ), por la ruta con glicina y sacarosa.

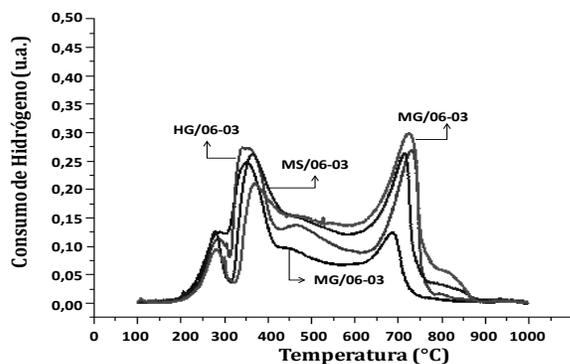


Fig. 8. Perfiles RTP-H<sub>2</sub> de los sólidos La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,6; y = 0,3), por la ruta con glicina y sacarosa.

Los perfiles de reducción en todos los sólidos se resuelven en dos zonas de temperaturas (ver tabla 8), relacionadas con la distribución de las diferentes especies del níquel (óxidos estequiométricos y no estequiométricos) así como la del níquel en estado de oxidación 2+ en la estructura propia de la perovskita.

Tabla 8. Etapas de reducción de los sólidos.

Características de los sitios Ni	Temperatura (°C)
Zona 1:	
Ni con débil interacción con la estructura, superficial.	200-500
Zona 2:	
Ni con fuerte interacción con la estructura, de la perovskita.	500-1000

A bajas temperaturas entre los 200 y 500°C se observan dos picos de reducción, asociados al Ni contenido en el óxido de níquel ( $T_{\text{reducción}} \cong 360^\circ\text{C}$ ), y especies de níquel 3+ presentes en la fase La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>. Por otro lado, la zona de temperaturas más elevadas, entre los 500 y 1000°C se observan dos picos relacionados con Ni en estado de oxidación 2+ correspondiente con la estructura propia de la perovskita (La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>). Es posible que existan picos a temperaturas de reducción ligeramente por encima de los 450°C, solapados, que son debido al segundo paso reductivo del óxido mixto (La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>), cuya reducción se inicia a bajas temperaturas.

La sustitución parcial de Al por Ni en la estructura, le confiere a los sólidos una mayor estabilidad térmica evitando la sinterización del níquel en condiciones de reacción y, además, limita la migración del níquel hacia la superficie (Parvary y col., 2001). De este modo, se disminuye el grado de reducibilidad del níquel en los sólidos, pues se ha reportado que la perovskita LaNiO<sub>3</sub> presenta un pico de reducción en 550°C (Gallego y col., 2006).

#### 4 Conclusiones

La Síntesis de Combustión en Solución (SCS) en gene-

ral, es una técnica innovadora en la síntesis rápida, eficiente y económica para preparar óxidos del tipo perovskita. Las dos rutas con glicina favorecen en mayor medida la formación de la fase perovskita, mientras que las rutas con sacarosa favorecen la producción de una segunda fase del tipo La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>.

Se estimó que el tamaño promedio de las partículas que constituyen los sólidos preparados por la ruta con glicina y sacarosa se encuentra entre 31-35nm y 15-18nm respectivamente. El tamaño aumenta de la siguiente manera: MG > HG > HS > MS, disminuyendo entre las series a medida que se aumenta la concentración de níquel.

La sustitución parcial de Al por Ni en la estructura de los sólidos, le confiere a éstos mayor estabilidad térmica, evitando la sinterización del níquel en las condiciones de reacción y limitando la migración del Ni en la superficie.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHTA-ULA por el apoyo en la elaboración de esta investigación mediante proyecto código: **C-1818-13-08-B**. Al profesor Eric Plaza del INZIT por los EDX y las micrografías. Al Laboratorio de Cristalografía Ciencias - ULA y al Profesor Fernando Pérez del LAIC por la automatización del TPD-TPR-2900.

#### Referencias

- Chick L A, Pederson L R, Maupin G D, Bates J L, Thomas L E, Exarhos G J, 1990, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, *Materials Letters*, vol. 10, pp. 6-12.
- 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.
- Das R.N, 2001, Nanocrystalline ceramics from sucrose process, *Materials Letters*, vol. 47, pp. 344-350.
- Ferri D, Forni L, 1998, Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 16, pp. 119-126.
- Gallego G, Mondragon F, Barrault J, Tatibouet J M, Batiot-Dupeyrat C, 2006, CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over La-Ni based perovskite precursors, *Applied Catalysis A: General*, vol. 311, pp. 164-171.
- Gao F, Hong R Z, Liu J J, Yao Y H, Tian C S, 2008, Effect of different templates on microstructure of textured Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics with RTGG method, *The Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 2063-2070.
- Garratt-Reed A J, Bell D C, 2003, Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope, IOS Scientific Publishers Limited, Oxford, UK.
- González A, Tamayo E M, Porter A B, Corberan V C, 1997, Synthesis of high surface area perovskite catalysts by non-conventional routes, *Catalysis Today*, vol. 33, pp. 361-369.

- González-Cortes, 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.
- F Isernia, Seminario Doctoral I, 2000, Área superficial y estructura porosa por Fisisorción en sistemas gas-sólido, ULA, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Cinética y Catálisis. Mérida, Venezuela.
- Langford J I, Wilson A J C, 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.
- Martínez-Lope M J, Casais M T, Alonso A, 1995, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, vol. 32, pp. 521.
- Mc Carty J G, Wise H, 1990, Perovskite catalysts for methane combustion, *Catalysis Today*, vol. 8, pp. 231-248.
- Medarde M, Rodríguez-Carvajal J, 1997, Oxygen vacancy ordering in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-8}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ): the crystal structure and defects investigated by neutron diffraction, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 102, N° 3, pp. 307-315.
- Moore J J, Feng H J, 1995, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters, *Progress in Materials Science*, vol. 39, pp. 243-273.
- Moore J J, Feng H J, 1995, Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modeling, *Progress in Materials Science*, vol. 39, pp. 275-316.
- 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.
- Prabhakaran K, Joseph J, Gokhale N M, Sharma S C, Lal R., 2005, Sucrose combustion synthesis of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.2$ ) powders, *Ceramics International*, vol. 31, pp. 327-331.
- Parvary M, Jazayeri S H, Taeb A, Petit C, Kienneman A, 2001, Promotion of active nickel catalysts in methane dry reforming reaction by aluminum addition, *Catalysis Communications*, vol. 2, pp. 357-362.
- Parvulescu V I, Grange P, Delmon B, 1998, Catalytic Removal of NO, *Catalysis Today*, vol. 46, pp. 233-316.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 2002, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, pp. 507-512.
- Patil K, Aruna S, Mimani T, 1997, Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 2, pp. 158-165.
- Pecchi G, Reyes P, Zamora R, Campos C, Caduus L E, Barbero B P, 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*, vol. 133, pp. 420-427.
- Peña M, Fierro J, 2001, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chemical Reviews*, vol. 101, pp. 1981-2017.
- Specchia S, Civera 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.
- Varma A, Rogachev A S, Mukasyan A S, Hwang S, 1998, Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications, *Advances in Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 79-226.
- Varma A, Mukasyan A S, 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.
- Wallin M, Cruise N, Klement U, Palmqvist A, Skoglundh B, 2004, Preparation of Mn, Fe and Co based perovskite catalysts using microemulsions, *Colloids and Surfaces A*, vol. 238, pp. 27-35.
- Wang Y G, Ren J W, Wang Y Q, Zhang F Y, Liu X H, Guo Y, 2008, Nanocasted synthesis of mesoporous  $\text{LaCoO}_3$  perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 15293-15298.
- Wang K J, Zhong P, Zhu J 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 X, Hong J M, Zhu J J, 2004, Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 87, pp. 149-153.

**Recibido:** 14 de noviembre de 2014

**Aceptado:** 20 de febrero de 2015

**Pérez C., Manuel A.** MSc. *Química Aplicada, mención Estudio de Materiales*, (2012); *Lic. Química de la Universidad de los Andes*, (2008)

**Lugo González Claudio Antonio**, MSc. *Química Aplicada, mención Estudio de Materiales* (2009). *Docente en ULA (Ordinario, Asistente) en el Laboratorio de Cinética y Catálisis* (2010). *Correo electrónico: claudiolugo@ula.ve claudiolugo2005@hotmail.com*

**Quintero V., Mahiceth C.** *Doctora en Química Aplicada, mención Estudio de Materiales*, (2015); *Lic. Química de la Universidad de los Andes*, (2008). *Correo electrónico: Mahiceth.quintero@gmail.com*

**Pérez Dávila, Patricia A.**, Estudiante de Doctorado en Química de Medicamentos, Facultad de Farmacia, ULA; Lic. Química de la Universidad de los Andes, Docente en ULA (Contratada, Instructor) en el Laboratorio de Polímeros (2015). Correo electrónico: patypow@hotmail.com

**Villarroel, Marlin**, MSc. Química Aplicada, mención Estudio de Materiales, (2014); Lic. Química de la Universidad de los Andes, (2004). Asistente de docente en el Laboratorio de Cinética y Catálisis, ULA. Correo electrónico: marlinvillarroel@ula.ve

**Rodríguez, Pedro** Estudiante de Doctorado en Química Aplicada mención Estudio de Materiales; Lic. Química de la Universidad de los Andes, Docente en ULA (Ordinario, Asistente) en el Laboratorio de Cinética y Catálisis (2014). Correo electrónico: pedrojrs@gmail.com

**Imbert, Fredy Emilio** Post-Doctorado en Química, Université de Poitiers, Francia, (1993), Docente en ULA (Jubilado) miembro del Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: fredy.imbert@gmail.com

**Del Castillo, Héctor L.**, Doctor en Química; Docente en ULA (Jubilado) miembro del Laboratorio de Cinética y Catálisis. Correo electrónico: delcasti@ula.ve

