



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Preparación y caracterización de perovskitas de cobalto y manganeso por los métodos citrato y atomización pirolítica (Spray Pyrolysis)

Luis Carlos Moreno Aldana

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias
Programa de Doctorado en Ciencias Químicas
Bogotá, D.C., Colombia
2014

Preparación y caracterización de perovskitas de cobalto y manganeso por los métodos citrato y atomización pirolítica (*spray pyrolysis*)

Luis Carlos Moreno Aldana

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ciencias - Química

Director:

Jesús Sigifredo Valencia Ríos, Dr. Sc.
Profesor Titular
Departamento de Química
Universidad Nacional de Colombia

Codirectora:

María Luisa Martínez Sarrión, Dr. Sc.
Profesora Emérita
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Barcelona

Línea de investigación:

Aplicaciones fisicoquímicas del estado sólido

Grupo de investigación:

Laboratorio de catálisis heterogénea

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias

Programa de Doctorado en Ciencias Química

Bogotá, D.C., Colombia

2014

A Carmen Elisa

A Mis Hijos:

Carlos Eduardo

Juan Camilo

Daniel Felipe

Agradecimientos

En este tiempo de entrega de los resultados de este arduo y prolongado trabajo, que me ha permitido crecer en lo personal e intelectual y que no hubiera sido posible sin la colaboración de muchas personas e instituciones, quiero agradecer:

Al Dr. Jesús Sigifredo Valencia Ríos, por su apoyo y colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A mi esposa, Carmen Elisa y a mis hijos Carlos Eduardo, Juan Camilo y Daniel Felipe, por su comprensión cuando me necesitaron y no pude estar con ellos.

A la Dra. Aida Liliana Barbosa, de la Universidad de Cartagena y a los integrantes del grupo de investigación en catálisis y nuevos materiales LICATUC, por su colaboración en la evaluación de los catalizadores.

A la Dra. María Luisa Martínez Sarrión, de la Universidad de Barcelona (España) por abrirme las puertas en este maravilloso sendero de las perovskitas

Agradezco de manera especial al Dr. Juan Bautista Carda, de la Universidad Jaume I de Castellón (España), por su inigualable colaboración y apoyo.

Al Dr. Jesús Díaz, por su apoyo y continuo impulso para lograr terminar este trabajo y por brindarme la oportunidad de trabajar en su laboratorio. A Nelson por su apoyo en las medidas de área.

A mi compañero y amigo, el profesor Eliseo Avella, por su apreciable colaboración.

A Rafael, por su apoyo y por compartir su genialidad en los aspectos gráficos de este trabajo.

Al compañero y amigo Julio Evelio, por ayudarme a ver un camino más claro en el desarrollo de este trabajo.

En especial, agradezco a mi amiga y colega Pilar Delgado Niño, por sus consejos, su ayuda, apoyo y compañerismo.

Agradezco a la Dra. Lourdes Mestres Vila, por su apoyo desde la Universidad de Barcelona.

A Carlos Eduardo Ostos, por su apoyo tanto personal como profesional en este trabajo.

A mi amigo y compañero Ángel Miguel Ardila, por compartir conmigo sus conocimientos en películas delgadas.

A los integrantes del grupo de Aplicaciones fisicoquímicas del estado sólido, a Julián Mauricio Rendón, Harold Lozano Zarto, Maritza Reyes Guzmán, Mery Carolina Pazos, Jairo Alberto Gómez, Oscar Arturo Gerena, José Jobanny Martínez, Ana Jazmín Medina, María Helena Brijaldo y Cecilia del Carmen Caballero, ya que de alguna u otra manera, entre todos, logramos superar muchos inconvenientes.

Hago extensivo este agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia, por la disponibilidad de equipos, espacios y tiempo, al personal técnico y administrativo por su apoyo durante todo este tiempo.

A Edgar Delgado, Carlos Alexander y demás compañeros del Departamento de Química, por ayudarme a hacer más llevadero este arduo trabajo

Agradezco finalmente a todas las personas que de una u otra forma me ayudaron y apoyaron para llevar a feliz término este trabajo.

Resumen

En este trabajo se prepararon óxidos mixtos con estructura perovskita, con fórmulas $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Me}_{1-y}\text{Ni}_y$ (TR = Ce, Pr, Nd, Gd, Sm y Er; M = Co, Mn) por los métodos de citrato amorfo y atomización pirolítica (*spray pyrolysis*). Se evaluaron las propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas de los óxidos obtenidos en función del método de preparación y la sustitución tanto de La como de M.

Se obtuvieron materiales con estructura perovskita en forma de película delgada y en forma de polvo conformado por partículas con forma esférica, con tamaños que varían entre 50 nm y 10 μm por el método de atomización pirolítica; por el método citrato amorfo se obtuvieron óxidos con partículas de forma y tamaño irregulares.

En la reacción de combustión de metano se encontró que el grado de conversión a diferentes temperaturas depende del grado de sustitución y de la forma de la partícula del óxido. Los óxidos con fórmula LaCoO_3 fueron los que presentaron un mejor desempeño como catalizadores en la reacción de combustión de metano.

Palabras clave: Perovskita, atomización pirolítica, citrato amorfo, perovskita de lantano, perovskita de manganeso, perovskita de cobalto, combustión de metano.

Abstract

In this work, mixed oxides with formula $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{M}_{1-y}\text{Ni}_y$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$ and Er ; $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) with perovskite structure were prepared by amorphous citrate and spray pyrolysis methods. Morphological, structural and catalytic properties of obtained oxides were evaluated as function of preparation method and La and M substitution.

Materials with perovskite structure thin films and powders were obtained by spray pyrolysis. Powders contained spherical particles ranging from 50 nm to 10 μm . Powders produced by the amorphous citrate route displayed irregular shape and size oxide particles.

Methane combustion conversion efficiency measured at various temperatures depends mainly on particle shape and composition. The LaCoO_3 perovskite exhibits the best catalytic activity in the methane combustion reaction.

Keywords: Perovskite, spray pyrolysis, amorphous citrate, lanthanum perovskite, manganese perovskite, cobalt perovskite, methane combustion.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas.....	XVIII
Introducción	1
1. Capítulo 1: Aspectos teóricos	7
1.1 Generalidades sobre perovskitas.....	7
1.2 Aspectos químicos de las perovskitas	9
1.3 Métodos de preparación de perovskitas	12
1.3.1 Método cerámico.....	14
1.3.2 Método citrato	15
1.3.3 Método de coprecipitación	16
1.3.4 Métodos de preparación de materiales empleando aerosoles.....	17
1.4 Aplicaciones catalíticas de las perovskitas.....	43
1.5 Aplicaciones de los óxidos con estructura perovskita en catálisis heterogénea.....	46
1.6 Aplicaciones del gas natural.	47
1.7 Conversión electro-catalítica de metano a gas de síntesis.....	50
1.8 Combustión catalítica de metano.....	51
2. Capítulo 2: Metodología	53
2.1 Síntesis de óxidos con estructura perovskita	53
2.1.1 Síntesis de óxidos por el método citrato.....	55
2.1.2 Síntesis por el método de atomización pirolítica.....	57
2.2 Caracterización de los sólidos.....	63
2.2.1 Análisis térmico	63
2.2.2 Adsorción física de N ₂	65
2.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	67
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido y transmisión.	69
2.2.5 Reducción a temperatura programada (RTP-H ₂).....	70
2.2.6 Ensayos catalíticos	70
3. Capítulo 3: Óxidos mixtos del sistema La_{1-x}TR_xCo_{1-y}Ni_yO₃.....	73
3.1 Resultados de películas delgadas de LaCoO ₃	73
3.2 Síntesis de óxidos simples de La, Ce, Co, Ni y Mn	85
3.3 Síntesis de óxidos de La _{1-x} TR _x Co _{1-y} Ni _y O ₃ por el método citrato y atomización pirolítica.....	88
3.3.1 Análisis térmico de las espumas precursoras.....	88

3.3.2	Análisis por difracción de rayos X de la estructura cristalina de óxidos mixtos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$	94
3.3.3	Microscopía electrónica de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.	112
3.3.4	Área superficial de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y atomización pirolítica.	118
3.3.5	Reducción a temperatura programada de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.....	121
4.	Capítulo 4: Óxidos mixtos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$	127
4.1	Resultados de películas delgadas de LaMnO_3	127
4.2	Análisis térmico de las espumas precursoras de manganitas.....	135
4.4	Microscopía electrónica de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.	149
4.4.1	Área superficial de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.	155
4.5	Reducción a temperatura programada de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.	157
5.	Capítulo 5 Ensayos catalíticos.....	161
5.1	Ensayos catalíticos para los óxidos simples en la reacción de combustión de metano.....	161
5.2	Ensayos catalíticos de óxidos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.....	164
5.3	Ensayos catalíticos de los óxidos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.	167
6.	Conclusiones	173
A.	Anexo:Óxidos con estructura perovskita preparados por el método citrato a diferentes condiciones	177
	Bibliografía	189

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Unidad estructural básica de los óxidos mixtos tipo perovskita	11
Figura 1-2 Ejemplo de un óxido mixto con estructura perovskita no ideal.....	11
Figura 1-3: Esquema representativo de un sistema de Atomización Piroclítica utilizado para preparación de partículas con tamaño micrométrico o nanométrico	20
Figura 1-4: Micrografía de un óxido obtenido en este trabajo donde se representa la relación entre partículas primarias y secundarias.	26
Figura 1-5: Esquema de las condiciones ideales para preparar nanopartículas a través de síntesis por aerosol	27
Figura 1-6: Proceso de formación de la estructura de las partículas.....	33
Figura 1-7 Esquema de las principales transformaciones de interés industrial con gas natural (metano) como materia prima.....	48
Figura 2-1: Diagrama de flujo del procedimiento de preparación de perovskitas por el método sol – gel con citratos.....	56
Figura 2-2: Esquema y dimensiones de la tobera de atomización	57
Figura 2-3: Esquema del reactor de atomización pirolítica con sus partes (dimensiones en mm).....	58
Figura 2-4: Perfil térmico del reactor de atomización pirolítica sin la aplicación de aire a presión.	59
Figura 2-5: Perfil térmico del reactor de atomización pirolítica con aplicación de aire a diferentes presiones.	59
Figura 2-6: Diagrama de flujo del procedimiento de preparación de perovskitas por el método de atomización pirolítica.	61
Figura 2-7: Esquema básico del reactor empleado para preparar películas delgadas	62
Figura 3-1: Patrones de difracción de rayos X de películas de LaCoO_3 preparadas a 500°C con diferentes volúmenes de disolución atomizada.....	74
Figura 3-2: Patrones de difracción de rayos X de películas de LaCoO_3 preparadas a 500°C con diferentes volúmenes de disolución y con tratamiento térmico posterior a 600°C durante dos horas.....	75
Figura 3-3: Patrones de difracción de rayos X de películas de LaCoO_3 preparadas con 5 mL de disolución precursora a 500°C y 600°C	78
Figura 3-4: Patrones de difracción de rayos X de muestras preparadas con diferente concentración de disolución precursora a 650°C y 700°C	79
Figura 3-5: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de una película preparada a 500°C con 0,5 mL de disolución precursora	80

Figura 3-6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de una película preparada a 500 °C y 2,0mL de disolución precursora.....	81
Figura 3-7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de una película preparada a 500 °C con un volumen de 10,0 mL, de disolución precursora.....	82
Figura 3-8: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de películas con composición $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$ preparadas a 500 °C, sin tratamiento térmico.	83
Figura 3-9: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de películas con composición $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ preparadas con 2,0 mL de disolución precursora sin tratamiento térmico posterior.....	84
Figura 3-10: Patrones de difracción de rayos X de óxidos simples preparados por el método citrato calcinados a 750 °C durante 1h.	86
Figura 3-11: Mecanismo de descomposición térmica del ácido cítrico	89
Figura 3-12: Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de la espuma precursora de cobaltita LaCoO_3	92
Figura 3-13: Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de la espumas precursoras de cobaltitas LaCoO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	93
Figura 3-14 Patrones de difracción de rayos X de perovskitas con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, sintetizadas por el método citrato (calcinación a 750 °C por 1 h y rocío pirolítico a 800 °C.	95
Figura 3-15: Figura Señales de difracción de rayos X de los planos (110) y (104) de cobaltitas con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, sintetizadas por el método citrato.....	97
Figura 3-16: Señales de difracción de rayos X del plano (024) de cobaltitas con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, sintetizadas por el método citrato (calcinación de 750 °C durante 1 h y por rocío pirolítico a 800 °C.....	98
Figura 3-17: Patrón de difracción de rayos X de LaCoO_3 con fase romboédrica correspondiente a la ficha JCPDS 048-0123 de la base de datos.....	99
Figura 3-18: Patrones de difracción de rayos X de óxidos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, preparados por el método citrato y tratamiento térmico posterior a 750 °C durante 5 h.....	100
Figura 3-19: Señal de los picos (110) y (104) de difracción de rayos X de óxidos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, preparados por el método citrato con tratamiento térmico posterior a 750 °C durante 5 h.	101
Figura 3-20: Señal del pico (024) de los difractogramas de óxidos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato con tratamiento térmico posterior a 750 °C durante 5 h.	101
Figura 3-21: Patrones de difracción de rayos X de muestras de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras, $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{CoO}_3$, calcinadas 750 °C durante 1 h.....	103
Figura 3-22: Señales de los planos (110) y (104) de los patrones de difracción de rayos X de muestras de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras, $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{CoO}_3$, calcinadas 750 °C durante 1 h.	104
Figura 3-23: Señal del plano (024) de los patrones de difracción de rayos X de muestras de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras, $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{CoO}_3$, calcinadas 750 °C durante 1 h.	104

Figura 3-24: Patrones de difracción de rayos X de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras y níquel.....	105
Figura 3-25: Señales de los planos (110) y (104) de los patrones de difracción de rayos X de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras y níquel.	106
Figura 3-26: Señal del plano (024) de los patrones de difracción de rayos X de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras y níquel.	107
Figura 3-27: Patrones de difracción de rayos X de de cobaltitas, LaCoO_3 , preparadas por rocío pirolítico a diferentes temperaturas.....	107
Figura 3-28: Patrones de difracción de rayos X de cobaltitas preparadas por aspersión pirolítica, a diferentes temperaturas, con y sin tratamiento térmico posterior ($750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h).....	108
Figura 3-29: Patrones de difracción de rayos X de cobaltitas con sustituciones de cerio, iones de tierras raras y níquel, preparadas por aspersión pirolítica a $800\text{ }^\circ\text{C}$	110
Figura 3-30: Patrones de difracción de rayos X de sistemas LaCoO_3 , con sustituciones de Ce y Ni, preparadas por aspersión pirolítica a $800\text{ }^\circ\text{C}$, con y sin tratamiento térmico posterior.	111
Figura 3-31: Imágenes de microscopia electrónica para el sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. a) Espuma precursora. b) Óxido calcinado $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h.....	112
Figura 3-32: Imágenes de microscopia electrónica de cobaltitas de lantano y cobalto, con sustituciones de cerio y níquel, sintetizadas por calcinación a $750\text{ }^\circ\text{C}$	113
Figura 3-33: Imágenes de microscopia electrónica de perovskitas LaCoO_3 calcinadas en atmósfera de aire.	114
Figura 3-34: Imágenes de microscopia electrónica de sistemas LaCoO_3 preparados por rocío pirolítico.....	116
Figura 3-35: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para sistemas LaCoO_3	117
Figura 3-36: Imagen de microscopía electrónica de transmisión para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, preparado por el método citrato.....	117
Figura 3-37: Isotherma de adsorción–desorción de nitrógeno, a 77 K , para el óxido LaCoO_3 preparado por el método citrato (precursor calcinado a $750\text{ }^\circ\text{C}$).....	118
Figura 3-38: Isotherma de adsorción–desorción de nitrógeno, a 77 K , para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ preparado por el método citrato (precursor calcinado a $750\text{ }^\circ\text{C}$) ..	119
Figura 3-39: Isotherma de adsorción–desorción de nitrógeno, a 77 K , para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ preparado por aspersión pirolítica a $800\text{ }^\circ\text{C}$..	120
Figura 3-40: Perfiles de reducción a temperatura programada de óxidos mixtos de lantano y cobalto.	122
Figura 3-41: Perfiles de reducción a temperatura programada de óxidos tipo $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	125
Figura 4-1: Patrones de difracción de rayos X de las películas preparadas a diferentes temperaturas de sustrato con un volumen de 5,0 mL ..	128
Figura 4-2: Patrones de difracción de rayos X de muestras de películas delgadas del sistema LaMnO_3 , obtenidas con 5,0 mL de disolución, a diferentes temperaturas de sustrato, con tratamiento térmico posterior a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.	129

Figura 4-3: Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de LaMnO_3 preparadas a 500 °C y diferentes cantidades de disolución precursora; con y sin tratamiento térmico posterior (600 °C, 2 horas).....	130
Figura 4-4: Patrones de difracción rayos X de películas delgadas de LaMnO_3 preparadas con 5,0 mL de disolución precursora, temperaturas de sustrato a 550 °C y 600 °C y tratamientos térmicos posteriores (sin tratamiento, 550 °C durante 5h y 600 °C por 2h).	131
Figura 4-5: Imágenes de microscopia electrónica de barrido de películas LaMnO_3	132
Figura 4-6: Imágenes de microscopia electrónica de barrido de películas de LaMnO_3 preparadas a 500 °C, sin tratamiento térmico posterior.....	133
Figura 4-7: Imágenes de microscopia electrónica de barrido de películas preparadas sobre un soporte a 600 °C, con un volumen de disolución precursora de 2,0 mL.	134
Figura 4-8: Análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de la espuma precursora de manganita LaMnO_3	135
Figura 4-9: Análisis térmico (ATG y ATD) de la espuma precursora de manganita $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	137
Figura 4-10: Análisis termogravimétrico de espumas precursoras de manganitas con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$	138
Figura 4-11: Patrones de difracción de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ sintetizadas por el método citrato con temperatura de calcinación de 750 °C durante 1 h y por aspersion pirolítica a 800 °C.....	140
Figura 4-12 : Señales de difracción de los planos (110) y (104) de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ sintetizadas por el método citrato con temperatura de calcinación de 750 °C durante 1 h y por aspersion pirolítica a 800 °C.....	141
Figura 4-13: Señales de difracción del plano (024) de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ sintetizadas por el método citrato con temperatura de calcinación de 750 °C durante 1 h y por aspersion pirolítica a 800 °C.	142
Figura 4-14: Patrón de rayos X de la muestra con estequiometría $\text{LaMnO}_{3,15}$. JCPDS 050-0298.....	143
Figura 4-15: Señal del plano (024) de los patrones de rayos X de muestras de manganitas sustituidas con elementos de tierras raras $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{MnO}_3$	144
Figura 4-16: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas sustituidas con elementos de tierras raras y níquel.....	145
Figura 4-17: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas LaMnO_3 preparadas por atomización pirolítica a diferentes temperaturas	146
Figura 4-18: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas preparadas por atomización pirolítica a diferentes temperaturas con y sin tratamiento térmico posterior a 750 °C durante 1h.	147
Figura 4-19: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas con sustituciones de La y Mn preparadas por atomización pirolítica a 800 °C.....	148
Figura 4-20: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas con sustituciones de La y Mn preparadas por atomización pirolítica a 800 °C con y sin tratamiento térmico posterior.....	149

Figura 4-21: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas preparadas por aspersión pirolítica..	150
Figura 4-22: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas preparadas por nebulización pirolítica a 800 °C, con presiones de aire de 1,0 atm, 2,0 atm y 3,0 atm. ...	152
Figura 4-23: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas preparadas por atomización pirolítica a 700 °C, con soluciones precursoras de concentraciones de lantano y manganeso	153
Figura 4-24: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas preparadas por atomización pirolítica a 700 °C, con diferentes flujos volumétricos	154
Figura 4-25: Isotermas de adsorción de nitrógeno para la muestra preparada por el método citrato a 750 °C con estequiometría $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	156
Figura 4-26: Isotermas de adsorción de nitrógeno para la muestra preparada por el método de rocío pirolítico a 800 °C con estequiometría $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	156
Figura 4-27: Perfiles de reducción a temperatura programada de óxidos $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	158
Figura 4-28: Perfiles de reducción a temperatura programada de óxidos LaMnO_3	159
Figura 5-1: Perfiles de conversión catalítica de metano para óxidos simples preparados por el método citrato, calcinados a 750 °C durante 1h.....	162
Figura 5-2 Perfiles de conversión catalítica de metano para cobaltitas preparadas por el método citrato, calcinadas a 750 °C durante 1h.	164
Figura 5-3: Perfiles de conversión catalítica de metano para cobaltitas preparadas por el método citrato, calcinadas a 750 OC durante 1h y por aspersión pirolítica a 800 °C.	166
Figura 5-4: Perfiles de conversión catalítica de metano para manganitas preparadas por el método citrato, calcinadas a 750 °C durante 1h.....	168
Figura 5-5: Perfiles de conversión catalítica de metano para manganitas preparadas por el método citrato, calcinadas a 750 °C durante 1h y por aspersión pirolítica a 800 °C. .	169
Figura 5-6: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ después de los ensayos catalíticos.....	171

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1: Composiciones de las disoluciones empleadas en las síntesis de óxidos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ con las correspondientes concentraciones (molaridad) de los cationes componentes en la mezcla acuosa.	54
Tabla 2-2 Composiciones de las disoluciones empleadas en las síntesis de óxidos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ con las correspondientes concentraciones (molaridad) de los cationes componentes en la mezcla acuosa.	55
Tabla 2-3: Condiciones del equipo durante el análisis.....	68
Tabla 3-1: Ancho de pico a media altura y tamaño de cristal de los óxidos LaCoO_3 preparados con diferentes volúmenes y con tratamiento térmico.....	76
Tabla 3-2: Ancho de pico a media altura y tamaño de cristal de los óxidos simples, calcinados a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h.....	87
Tabla 3-3: Datos de ancho de pico a media altura y tamaño de cristalito para los sistemas tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ sintetizados por el método citrato (calcinados a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h) y por aspersion pirolítica (a $800\text{ }^\circ\text{C}$).....	96

Introducción

Los materiales cerámicos oxídicos han jugado un papel importante en el avance de la humanidad y gracias a su desarrollo y a sus propiedades catalíticas, térmicas, ópticas, mecánicas, eléctricas, y magnéticas, hoy podemos fabricar una amplia variedad de dispositivos que podemos usar en las más diversas actividades para mejorar nuestro nivel de vida.

Los óxidos con estructura perovskita son un grupo de estos materiales que presentan muchas propiedades interesantes desde el punto de vista tecnológico, tales como superconductividad a alta temperatura, ferroelectricidad, ferromagnetismo, termoelectricidad, alta conductividad térmica, resistencia térmica a altas temperaturas y propiedades de transporte, apropiadas para generación de energía eléctrica a alta temperatura. Por sus propiedades, estos óxidos son considerados como materiales promisorios en los campos de la física de superconductores, semiconductores, dispositivos electrónicos, cerámicos y electrocerámicos, desarrollo de nuevos y mejores sensores, como catalizadores heterogéneos en diversos procesos químicos, así mismo como transductores piezoeléctricos, superconductores, cátodos o electrolitos en baterías, electrodos en celdas de combustible y detectores de gases entre otros.

Las perovskitas son minerales abundantes de la tierra y por sus propiedades eléctricas pueden ser aislantes, semiconductores, conductores iónicos (en los que los iones son los portadores de corriente a través del cristal), conductores semejantes a los metales y en los últimos años superconductores a alta temperatura. Las perovskitas constituyen hoy la materia prima de la industria electrocerámica que mueve muchos miles de millones de dólares al año a pesar de que aún no se les aplica industrialmente en todas sus posibilidades como superconductores [1–4].

Los óxidos con estructura perovskita se pueden representar con la fórmula general ABO_3 , donde A puede ser un catión metálico alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras, bismuto o plomo y B puede ser un catión de los elementos de transición que presentan un radio pequeño en relación con A.

Estos compuestos presentan una gran diversidad de propiedades porque los óxidos de aproximadamente un 90% de los elementos de la tabla periódica pueden formar perovskitas con estructura estable y por la posibilidad de sintetizar perovskitas multicomponentes sustituyendo tanto el catión A como el catión B formando compuestos con fórmula $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$. Por esto las perovskitas se pueden usar como catalizadores en una gran variedad de reacciones químicas. Otra característica importante en las perovskitas es la estabilidad de los diferentes estados de oxidación, incluso estados de oxidación poco usuales en estructuras cristalinas de los cationes componentes[5].

Los óxidos con estructura de perovskita presentan importantes propiedades catalíticas especialmente en las reacciones de combustión [6–10], reformado y oxidación parcial de metano [11,12], en la reducción de CO_2 , NO y SO_2 [13,14]. Algunos óxidos con esta estructura, que están formados por elementos de tierras raras y metales de transición como por ejemplo los óxidos mixtos de lantano con hierro ($LaFeO_3$), cromo ($LaCrO_3$), manganeso ($LaMnO_3$) y cobalto ($LaCoO_3$), se están usando cada vez más como materiales magnéticos, eléctricos y como catalizadores en reacciones de combustión [15].

El futuro desarrollo de estas tecnologías está íntimamente relacionado con la disponibilidad y desarrollo de nuevos métodos de síntesis de los materiales, que permitan obtenerlos con las propiedades deseadas mediante procesos lo más económicos y sencillos posible. En el caso de los óxidos tipo perovskita, los métodos más empleados consisten principalmente en síntesis en fase sólida o método cerámico y por métodos de coprecipitación, los cuales aún presentan deficiencias relacionadas con altas temperaturas y prolongados tiempos de calcinación y la obtención de materiales con fases impuras. Esta situación justifica el estudio y desarrollo de nuevos métodos de preparación que favorezcan la transferencia de masa y calor, para así disminuir las deficiencias de los métodos de síntesis antes mencionados.

Gracias a la creciente importancia tecnológica de las perovskitas, cada vez más se están investigando y desarrollando nuevos métodos de síntesis o mejorando los ya existentes, con el propósito de obtener estos materiales cerámicos con mejores propiedades para su posterior utilización ya sea como sólidos densos en aplicaciones como materiales magnéticos, eléctricos u optoelectrónicos, o como materiales porosos en aplicaciones como catalizadores másicos o como soportes catalíticos. Es importante hacer énfasis, en

que las propiedades y el uso final de las perovskitas dependen de su composición y del método de síntesis.

Con los nuevos métodos de síntesis se busca principalmente obtener óxidos micro y nano estructurados con estructura perovskita a menores temperaturas de síntesis, con fases puras y con las propiedades adecuadas para su posterior uso. Así se logrará un importante ahorro de energía y la obtención de los materiales con mejoras en sus propiedades.

Las perovskitas, especialmente las de lantano, han adquirido gran interés por sus aplicaciones como catalizadores o soportes catalíticos en reacciones de oxidación parcial y combustión de hidrocarburos, gracias a su estabilidad térmica y a la permanente actividad a las altas temperaturas de operación en estas reacciones [9]. Estos materiales se están estudiando con el fin de usarlos principalmente en las reacciones de combustión, reformado u oxidación parcial de metano y otros hidrocarburos livianos [16].

En los últimos años se ha dedicado gran atención a las perovskitas de fórmula general LnMeO_3 , con un elemento (Ln) de tierras raras y un metal (Me) de transición, debido a sus potenciales aplicaciones. Una importante aplicación de las perovskitas de manganeso LnMnO_3 y cobalto LnCoO_3 es su uso como catalizadores en reacciones de oxidación de monóxido de carbono (CO) [13,17–19], oxidación de hidrocarburos [20–22], combustión de metano [7,19,23], combustión de propano [24], oxidación parcial de metano [25,26] y otros hidrocarburos livianos para obtener gas de síntesis que es posteriormente empleado en la preparación de compuestos oxigenados [27–29] y otras sustancias de mayor peso molecular que pueden usarse como combustibles líquidos [16,30], oxidación de compuestos halogenados [31,32], descomposición de óxido de nitrógeno [29,33], tratamiento de gases contaminantes emitidos por automotores [34], hidrogenación de monóxido de carbono o conversión de gas de síntesis [27], hidrogenación de dióxido de carbono [35], hidrogenólisis de alcanos [36], oxidación fotocatalítica de monóxido de carbono [37] y descomposición de peróxido de hidrógeno [38]. Estas perovskitas también han sido usadas como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) [39–41]. Las perovskitas de cobalto y manganeso se están empleando cada vez más como detectores selectivos de gases contaminantes generados en procesos industriales como monóxido de carbono [42], metanol y peróxido de hidrógeno.

Uno de los desafíos de la catálisis heterogénea está en el diseño, preparación y caracterización de catalizadores que se puedan emplear en las reacciones de oxidación y combustión. Estos materiales deben tener buena estabilidad térmica y deben mantener su actividad catalítica a las altas temperaturas en que ocurren estas reacciones [9].

Algunos de los catalizadores empleados hasta ahora en estos procesos como el PdO son activos a bajas temperaturas pero no pueden resistir condiciones de proceso mayores de 800°C, por lo tanto deben ser protegidos del sobrecalentamiento. Los sistemas Ni/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pt/YSZ (circonia estabilizada con itrio) y hexa-aluminatos, son estables pero tienen baja actividad a altas temperaturas [9,43,44].

En años recientes un gran esfuerzo en la investigación se ha orientado al estudio de la combustión catalítica y la oxidación parcial usando óxidos con estructura perovskita. Algunos de estos materiales con fórmula general ABO₃ muestran una promisoría actividad a temperaturas moderadas y una muy buena resistencia al calor a temperaturas de hasta aproximadamente 2000°C [8,45]. El número de perovskitas con posibilidades de aplicación en estas reacciones de oxidación es muy grande debido al gran número de cationes A y B que pueden formar esta estructura y las posibles sustituciones isomórficas tanto de A como de B, que permiten obtener óxidos tipo perovskita de fórmula general A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃. Hasta ahora los mejores rendimientos con combustibles fósiles se obtienen usando perovskitas con cationes de La y La - Sr en la posición A y cationes Co, Fe o Mn en la posición B. La sustitución de La por un elemento con estado de oxidación +2 genera vacancias de oxígeno en la estructura y esto favorece la movilidad del oxígeno de la red y la interacción de la fase con el O₂ del medio. Se ha encontrado que la sustitución parcial del elemento de transición por níquel mejora el desempeño catalítico de estos óxidos en las reacciones de combustión y la sustitución de lantano por otros elementos de tierras raras mejora la estabilidad térmica de estos óxidos durante las reacciones de combustión.

Las perovskitas también se usan como soportes catalíticos de platino y otros metales nobles en procesos de control de emisiones, por su acción en la reducción de NO_x (óxidos de nitrógeno), oxidación de CO y oxidación completa de otros subproductos generados en los procesos de combustión. Sin embargo, la aplicación de estos materiales es aún limitada por su baja área superficial (en la mayoría de los casos menor a 20 m²/g) [6,25,46,47] y su alta tendencia a la sinterización. Por esto la investigación se

ha centrado en el diseño de nuevos óxidos y en innovar y/o mejorar los actuales métodos de preparación con el fin de producir en menor tiempo y a más bajas temperaturas óxidos con estructura perovskita que mantengan una buena actividad catalítica y una mayor área superficial aún a altas temperaturas de operación.

La gran variedad de potenciales aplicaciones de las perovskitas de manganeso LaMnO_3 y cobalto LaCoO_3 especialmente como catalizadores en una amplia variedad de reacciones como las enunciadas anteriormente, justifica la ejecución de este trabajo de investigación y desarrollo de los dos métodos de síntesis propuestos para la preparación de estas familias de perovskitas. Los resultados obtenidos en la preparación de estos materiales en forma de polvo se podrán aprovechar en un futuro próximo en la síntesis de otros óxidos especialmente por el método de atomización pirolítica.

Para continuar con el desarrollo de estas nuevas tecnologías es muy importante la obtención de nuevos materiales cerámicos con mejores propiedades para estas aplicaciones. Las perovskitas son, por sus excepcionales propiedades térmicas, eléctricas y catalíticas unos de los materiales con mejores perspectivas en estas aplicaciones.

Con este trabajo contribuimos al desarrollo de los métodos de preparación de perovskitas con estequiometrías LaCoO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Nd}$ y Er) con el objeto de obtenerlas con buenas propiedades catalíticas para que puedan ser usadas en reacciones de combustión. Estos materiales se prepararon por los métodos sol – gel con citratos y el método de atomización pirolítica (*spray pyrolysis*). Consideramos que se realizaron los mayores aportes en el estudio del último método porque en la literatura científica consultada hasta ahora existen muy pocas publicaciones relacionadas con la preparación de estos materiales por este método tanto en forma de polvo como en forma de capa o película delgada.

Debido a la variedad de condiciones de síntesis de los óxidos objeto de esta investigación por el método citrato reportadas en la literatura científica, se estudió el efecto del pH, tiempo de gelificación, relación citrato/catión y la concentración de nitratos en la solución sobre las propiedades estructurales, morfológicas y superficiales de los óxidos obtenidos. Por el método de atomización pirolítica se estudió el efecto de la temperatura del horno, la presión del gas de atomización y la concentración de los cationes en la disolución precursora sobre la estructura, la morfología de los óxidos

sintetizados en forma de películas o capas delgadas o en forma de polvo con microesferas y las propiedades superficiales de estas últimas.

Por el método citrato amorfo se prepararon perovskitas con estructura romboédrica a temperaturas mayores a 600 °C, en forma de partículas con forma indefinida y tamaño variable, con áreas superficiales mayores a 20 m²/g. El pH de la disolución precursora afecta el tamaño, la morfología y el área superficial de los óxidos obtenidos. A mayores valores de pH en general el área superficial es mayor.

Por el método de atomización pirolítica se obtuvieron óxidos con fórmulas LaMnO₃, La_{0,8}TR_{0,2}CoO₃ y La_{0,8}TR_{0,2}MnO₃ (Ln = Ce, Pr, Gd, Sm, Nd y Er), con estructura perovskita con forma de polvo y con partículas en su mayoría con morfología de microesfera, con diámetros distribuidos entre 1 y 10 μm a temperaturas superiores a 800 °C, en este método la temperatura del horno es el parámetro de síntesis que más afecta las propiedades cristalográficas, superficiales y morfológicas de las microesferas obtenidas. Con el fin de generar conocimientos y nueva experiencia [48] en este método de síntesis para aplicarlos al proceso de preparación de los óxidos en forma de polvo, se prepararon películas delgadas sobre sustratos de vidrio a temperaturas superiores a 500 °C, en la mayoría de casos es necesario un tratamiento térmico posterior para obtener la estructura perovskita.

Por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX), se encontró que por el método de atomización pirolítica a 800 °C (en contraste con las temperaturas entre 1000 y 1200 °C reportadas con otros métodos) se obtiene la fase perovskita pura con simetría romboédrica. Mediante análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó que los catalizadores producidos están conformados por partículas, en su mayoría de forma esférica y diámetro distribuido de entre 1 y 10 μm.

Los óxidos con mejor desempeño en la reacción de combustión de metano son los que presentan la estequiometría LaCoO₃. Estos óxidos favorecen la combustión de metano a menores temperaturas disminuyendo así la generación de óxidos de nitrógeno NO_x.

1. Capítulo 1: Aspectos teóricos

1.1 Generalidades sobre perovskitas

En su forma ideal las perovskitas que se describen por la fórmula general ABX_3 , constan de celdas cúbicas compuestas por cationes y aniones de tres elementos diferentes (A, B y X) presentes en una proporción de 1:1:3, donde A y B son cationes de elementos metálicos y X son aniones de elementos no metálicos.

Una forma de representar la unidad básica o celda unitaria de las perovskitas es cuando el catión B (el de menor radio iónico) está en el centro de cada cubo, los cationes A ocupan los vértices y los aniones X están localizados en los centros de cada una de las caras. Tiene igual validez representar la celda unitaria con un catión A en el centro, los cationes B en cada uno de los vértices y los aniones X en la mitad de cada una de las 12 aristas. En la mayoría de perovskitas de interés tecnológico el anión X es oxígeno.

En las perovskitas los iones A pueden ser de elementos de tierras raras, alcalinos, alcalinotérreos o iones grandes como Pb^{2+} y Bi^{3+} , los iones B pueden ser de metales de transición y los aniones X pueden ser de oxígeno o elementos halógenos. En general los sólidos con fórmula general ABX_3 cristalizan con esta estructura perovskita si el factor de tolerancia t tiene un valor entre 0,8 y 1,0; el valor de t puede calcularse mediante la ecuación 1:

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde R_A , R_B y R_X son los radios iónicos de A, B y X respectivamente.

No todas las perovskitas tienen estructura cúbica, por ejemplo el titanato de bario $BaTiO_3$ presenta una estructura tetragonal ($a = b = 3,98 \text{ \AA}$ y $c = 4,03 \text{ \AA}$). En esta estructura el ión bario está levemente desplazado del centro y esto hace que el material tenga

propiedades eléctricas especiales, concretamente la perovskita tetragonal es ferroeléctrica a temperatura ambiente.

Las perovskita de lantano y manganeso tiene estructura cúbica con grupo espacial $Pm3m$ (221) y parámetro de red $a = 3,88000 \text{ \AA}$, hexagonal con distorsión romboédrica con grupo espacial $3 - R_c$ (167) $a = b = 5,5219 \text{ \AA}$ y $c = 13,3327 \text{ \AA}$ o estructura ortorrómbica con grupo espacial $Pnma$ (62) y parámetros de red: $a = 5,74200 \text{ \AA}$, $b = 7,66800 \text{ \AA}$, $c = 5,53200 \text{ \AA}$.

La perovskita de lantano y cobalto presenta estructura hexagonal con distorsión romboédrica con grupo espacial $3 - R_c$ (167) y parámetro de red $a = b = 5,4445 \text{ \AA}$ y $c = 13,0936 \text{ \AA}$ o cúbica con grupo espacial $Pm3m$ (221) y parámetro de red $a = 3,82000 \text{ \AA}$.

Las perovskitas son una familia de materiales, que debido a sus propiedades son la clave del avance en múltiples campos de la ciencia y del desarrollo de la tecnología. El interés en su estudio se ve motivado por el inmenso potencial que tienen para convertirse en el fundamento de diversas formas de mejoramiento de la calidad de vida del ser humano, de allí que se hayan convertido en uno de los frentes de investigación que despertaron mayor interés en la pasada década.

Quizás la principal razón que hace que el estudio de las propiedades físicas y químicas de las perovskitas sea un terreno tan fértil para la búsqueda de nuevos desarrollos tecnológicos, es que cerca de un 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica cristaliza de manera estable en esta estructura. Si a esto se suma la posibilidad de intercambiar parcialmente los cationes A y B para obtener estructuras del tipo $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ se adquiere una idea de la magnitud del número de composiciones químicas diferentes susceptibles de ser obtenidas si se emplean diferentes metales y diferentes grados de sustitución. Si cada fórmula exhibe sus propiedades físicas y químicas características, quizás únicas, es fácil percibir la cantidad de aplicaciones de interés tecnológico que pueden llegar a desarrollarse con el tiempo.

En general, las perovskitas presentan muchas propiedades interesantes tales como ferroelectricidad, ferromagnetismo, ferromagnetismo débil, superconductividad a alta temperatura de Curie, alta conductividad térmica, fluorescencia compatible con acción láser y propiedades de transporte de interés para generación de potencia termoeléctrica

de alta temperatura. Debido a todo ello, los óxidos con estructura perovskita son materiales promisorios en los campos de la física de superconductores, semiconductores, dispositivos electrónicos y de telecomunicaciones, materiales cerámicos, desarrollo de dispositivos ópticos y piezoeléctricos, desarrollo de nuevos y mejores sensores, solo para mencionar unos cuantos dentro de los más prometedores y con mayor investigación.

Desde luego, uno de los campos en donde los óxidos tipo perovskita resultan ser materiales altamente promisorios es en el campo de la catálisis heterogénea. En lo que a éste se refiere, la atención en los últimos años se ha centrado en cierto grupo de perovskitas con lantano como metal A, debido a que exhiben unas excelentes propiedades de oxidación – reducción, alta movilidad de oxígeno y estabilidad estructural. Se trata de las perovskitas LaMO_3 con $M = \text{Cr, Fe, Mn, Co, Ni}$. Sus propiedades fisicoquímicas particulares, hacen de éstos sólidos, unos excelentes candidatos para ser usados como catalizadores para reacciones de oxidación, las cuales revisten un gran interés económico y tecnológico dentro de la industria química.

1.2 Aspectos químicos de las perovskitas

Las perovskitas, son materiales que tienen como fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos y B es pequeño en relación con A. El ion A es un metal alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras de coordinación dodecaédrica y B es un metal de transición con coordinación octaédrica. Por su parte los átomos X son aniones no metálicos; el caso más común es que se trate de átomos de oxígeno, pero en el sentido más estricto y general, los sitios X pueden estar ocupados también por miembros de la familia de los halógenos: flúor, cloro o bromo.

A pesar de esto último, los materiales que ocupan la atención del presente trabajo son los óxidos mixtos con estructura perovskita, es decir, aquellos materiales donde X es en todos los casos un átomo de oxígeno ABO_3 . Las perovskitas ideales tienen características estructurales importantes que suelen relacionarse con un alto grado de perfección y simetría, los cationes B forman cubos de aristas perfectas, los átomos de oxígeno están perfectamente centrados en dichas aristas, mientras que el catión A se halla perfectamente centrado en el cuerpo de dicho cubo. La consideración de idealidad también implica que no hay sustituciones de los elementos A y B y que todos los sitios en

la estructura están ocupados. Naturalmente, no todos los óxidos con esta estructura cumplen con estas características; de hecho existen múltiples fuentes de no-idealidades estructurales.

La figura 1-1 muestra la estructura ideal de éstos materiales; en esta figura en a) se representa una celda cúbica con un catión A en el centro y ocho cationes B más pequeños ocupando los vértices, 12 átomos de oxígeno están en los puntos medios de las aristas. Las perovskitas ideales tienen estructura cúbica perfecta mostrada en b) en donde los seis aniones de oxígeno que rodean a cada catión B forman los vértices de un octaedro (en amarillo). Un conjunto de ocho octaedros en los vértices de un cubo rodean a un catión A y el cristal es una red continua de tales agrupamientos mostrados en c). En d) se presentan varios agrupamientos de ocho octaedros alrededor de un catión A en una estructura perovskita.

Pueden existir óxidos mixtos con fórmula general ABO_3 y con estructura perovskita sin tener celdas cúbicas perfectas, desviaciones o distorsiones de este tipo de éste tipo pueden deberse a las diferencias de carga y/o radio iónico causadas por ocupación de sitios A o B por parte de cationes de diferente naturaleza. Otra posible causa de una distorsión o comportamiento similar es la polarización que sufren algunos cristales (por ejemplo $BaTiO_3$) en presencia de un campo eléctrico. En la figura 1-2 se representa un estructura perovskita distorsionada.

Los óxidos con estructura perovskita admiten una inmensa mayoría de los elementos de la tabla periódica. Así, cuando en ABO_3 se sustituye una fracción x del catión B por B' , se hace mención a la perovskita $AB_{1-x}B'_xO_3$. Las sustituciones pueden tener lugar también sobre el catión A o sobre los dos al tiempo y la fórmula general para este caso sería $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$.

En estos casos se habla de perovskitas dopadas o multimetálicas y constituyen desviaciones estructurales de la estructura ideal debido a la diferencia que existe entre la carga y/o radio iónico de los cationes dopantes y los huéspedes. Tales diferencias hacen que las aristas en diferentes planos sean de diferente longitud situación que genera distorsiones en la estructura cristalina.

Figura 1-1: Unidad estructural básica de los óxidos mixtos tipo perovskita (tomado de ref [49]).

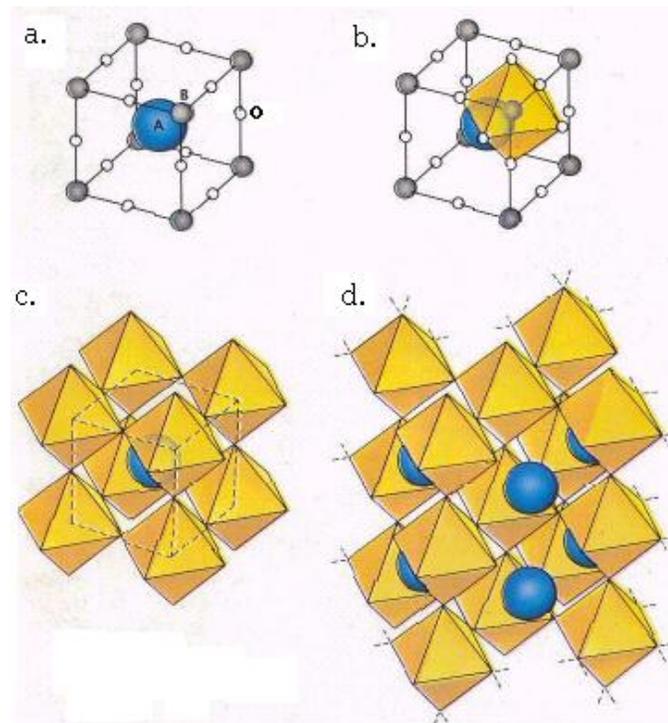
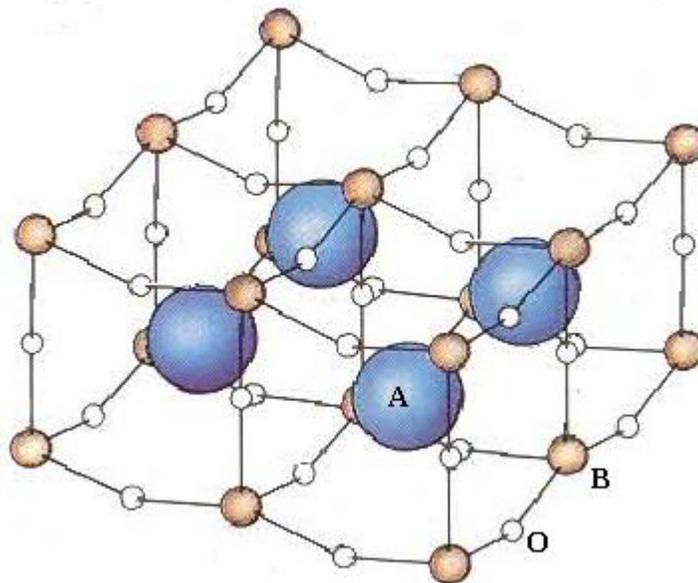


Figura 1-2 Ejemplo de un óxido mixto con estructura perovskita no ideal.(tomado de ref [49])



Otra fuente común de no-idealidades es la presencia de defectos puntuales en la estructura por deficiencias o vacancias, las cuales pueden ser de cualquiera de los

cationes A o B o de oxígeno. A éstos se les conoce se les conoce como perovskitas deficientes. Del mismo modo, pueden existir óxidos con exceso de oxígeno, pero cabe anotar que es una característica menos común que la deficiencia. A estos óxidos con excesos o deficiencias de cualquiera de sus componentes, se les suele llamar perovskitas no-estequiométricas.

1.3 Métodos de preparación de perovskitas

Los óxidos con estructura perovskita se pueden preparar por el tradicional método cerámico que consisten en realizar un adecuado tratamiento térmico, a mezclas perfectas de precursores como óxidos, hidróxidos o carbonatos; sin embargo como los materiales de partida tienen un tamaño de partícula grande es necesario repetir varias veces el mezclado y calentamiento a altas temperaturas para obtener un producto final con una fase cristalográfica única. Este método sigue usándose en varios laboratorios para la preparación de óxidos empleados por sus propiedades eléctricas o magnéticas, o como catalizadores.

En el desarrollo de procesos catalíticos, el método de preparación de los catalizadores es de suma importancia, pues un método de síntesis exitoso es el primer paso importante hacia el buen desempeño en la aplicación. De esta manera, el empleo de las perovskitas en aplicaciones de interés tecnológico, depende en gran medida de la disponibilidad de un método de preparación apropiado de los materiales deseados.

Respecto de la síntesis de óxidos con estructura perovskita, el método de preparación ideal es aquel que proporcione un sólido con estructura cristalina única y con un área superficial específica tan grande como sea posible, que además permita gobernar todas las propiedades de interés a través de la manipulación de las condiciones de síntesis a expensas del mínimo consumo de energía, el menor tiempo de preparación y la menor complejidad en las operaciones.

La necesidad de lograr mejores materiales con estructura perovskita con buenos desempeños en las diferentes aplicaciones ha impulsado el estudio de nuevos y mejores métodos de preparación de estos óxidos con aplicación de conocimientos tanto desde el punto de vista de la ciencia como de la ingeniería.

Los métodos clásicos de preparación de perovskitas incluyen:

La síntesis de sólidos con unas bien definidas propiedades fisicoquímicas es el primer paso importante que determina el éxito de la aplicación. Luego de definir las características físicas del material, el método de síntesis puede influenciar enormemente en su rendimiento ya sea directamente como catalizador en forma de polvo, o sinterizado para otras aplicaciones.

Varios métodos de síntesis más eficientes han sido propuestos y desarrollados en los últimos años. Los mejores resultados han sido obtenidos por métodos que emplean proceso de atomización, como el secado de precursores por atomización y enfriamiento (*spray – freezing/ Freeze - dryng SFFD*), secado de los precursores por atomización (*spray drying*). Sin embargo, entre estos el más popular es el método del citrato y últimamente el método de la explosión glicina – nitrato.

Con el fin de incrementar la poca área superficial de estos materiales y mejorar el control de la microestructura también se han usado precursores generados por los métodos de sol-gel y coprecipitación de iones metálicos con agentes de precipitación tales como iones hidróxido, cianuro, oxalato, carbonato, citrato, entre otros. Estos métodos requieren de una adecuada eliminación de los agentes de precipitación o de formación de compuestos de coordinación, que se lleva a cabo, comúnmente, por calcinación para evitar la contaminación del producto final.

Estos geles o precursores coprecipitados presentan una mezcla a nivel casi molecular y facilitan el posterior proceso de calentamiento y descomposición. Se están investigando y desarrollando nuevos métodos de preparación y tratamiento de los precursores con el fin de disminuir las temperaturas de calcinación del material, de esta manera se logran preparar catalizadores con mayores áreas superficiales por la menor sinterización del sólido final. Estos nuevos métodos son modificaciones de los métodos tradicionales involucran operaciones como secado en frío, atomización en frío y en caliente (*spray pyrolysis*) o atomización e hidrólisis con llama entre otros.

En resumen lo que se busca al escoger un método de síntesis de estos materiales es disminuir la temperatura y tiempo de calcinación final con el fin de evitar la sinterización y por lo tanto la disminución del área superficial del material resultante. Esto se logra mediante la adecuada mezcla de todos los componentes antes de la calcinación y la selección de un proceso muy preciso de calcinación que no requiera de altas

temperaturas y mucho tiempo, esto también evita situaciones de segregación y el desarrollo de nuevas fases diferentes al material buscado.

El método de síntesis que aplica citratos como precursores ha sido ampliamente usado y se ha encontrado mediante técnicas analíticas de termogravimetría, de difracción de rayos X y de infrarrojo que los precursores sufren descomposición en varias etapas antes la consolidación de la estructura perovskita. Estos pasos incluyen la descomposición de los complejos de citrato y la eliminación de iones CO_3^{2-} y NO_3^- y agua.

La atomización pirolítica se presenta como una excelente alternativa para la preparación de óxidos con estructura de perovskita y otros materiales cerámicos, gracias a que por sus características, en este método se logran mayores eficiencias en los procesos de transferencia de masa y calor en el proceso de calcinación y es alta la velocidad de reacción mediante la cual se forma la fase cristalográfica buscada y se eliminan los contaminantes.

Perovskitas de lantano y cobalto LaCoO_3 han sido preparadas por el método cerámico, método sol- gel con citratos, secado por congelamiento, oxalatos, sol-gel con isopropóxidos, método de autocombustión con glicina, método del ácido propiónico, método Pecchini, molienda reactiva, coprecipitación, por descomposición de maleatos, a partir de complejos heteronucleares y por microondas a partir de nitratos. Perovskitas de lantano y manganeso han sido sintetizadas por el método sol- gel con citratos, oxalatos [], método del ácido propiónico, coprecipitación combustión, soportadas sobre alúmina por el método de impregnación, por atomización pirolítica, por sol – gel con ácido poliacrílico y por microondas a partir de nitratos.

1.3.1 Método cerámico

Es el método más antiguo que se conoce para la síntesis de materiales cerámicos densos y sinterizados, siendo el más popular durante el auge de la obtención de materiales cerámicos superconductores durante la década de los 80's. Consiste en la obtención de la estructura perovskita por reacciones de estado sólido, sometiendo a calcinación mezclas homogéneas de precursores deshidratados como óxidos simples, hidróxidos y carbonatos, a temperaturas que oscilan entre los 1000 y 1300 °C por

periodos de tiempo prolongados. El tamaño de las partículas obtenidas es demasiado grande y por tanto no se obtiene un área superficial atractiva para la mayoría de las aplicaciones en catálisis. Además es necesario repetir varias veces el mezclado para obtener una fase cristalográfica única. En la práctica, en muchas ocasiones es inevitable la presencia de la fase óxido ser tratada simple o carbonato precursor junto con la estructura perovskita.

1.3.2 Método citrato

Por el método citrato se han preparado óxidos con diferentes estequiometrias gracias a que la mayoría de cationes se pueden mantener en disoluciones estables acomplejándolos con ácido cítrico. En la literatura científica se le han dado diferentes nombres por las diferentes variaciones que se le han realizado a este método de síntesis. Entre los nombres más conocidos se encuentran:

Método Pecchini o método citrato polimérico. En esta técnica se emplean ácido cítrico y etilenglicol (EG) para formar ésteres que mejoran la estabilidad y homogeneidad de la mezcla. En las metodologías del citrato amorfo, método de citrato precursor, método de auto combustión, en estos métodos solo se emplea ácido cítrico que actúa como ligando y a la vez como combustible en el momento de descomposición de las espumas resultantes luego del proceso de gelificación y secado de las disoluciones precursoras.

Por este método se preparan los materiales con diferentes estequiometrias partiendo de disoluciones generalmente acuosas que contienen los cationes de interés con diferentes concentraciones junto con el ácido cítrico; varios investigadores adicionan otros componentes como etilenglicol para estabilizar la disolución por formación de poliésteres entre el ácido cítrico y este polialcohol, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) para mejorar la solubilidad de algunos cationes y una base para modificar el pH del medio. La relación citrato/catión generalmente es de uno, que quiere decir que por cada mol de catión se adiciona una mol de ácido cítrico; en algunos casos es necesario aumentar esta relación para mejorar la estabilidad de la disolución precursora, pero esto genera inconvenientes a la hora de eliminar la materia orgánica proveniente del ácido.

Luego la disolución se puede tratar térmicamente, a una temperatura próxima a 100 °C, para conseguir la transformación de sol a gel y mejorar la estabilidad de la mezcla, posteriormente se realiza un proceso de secado hasta obtener una espuma y finalmente

esta se somete a un tratamiento térmico a temperaturas que por lo general superan los 600 °C. En la bibliografía especializada se han reportado diferentes valores de temperatura y tiempos de gelificación, secado y calcinación. Algunos componentes promueven la descomposición explosiva de la espuma, por eso es importante trabajar con poca muestra y controlar cuidadosamente el incremento de temperatura en el proceso de descomposición y calcinación de la espuma.

Por este método se han preparado óxidos con diferentes composiciones y con diferentes condiciones. En la tabla del anexo A se presentan algunos ejemplos de la gran variedad condiciones de síntesis de óxidos (la mayoría con estructura perovskita) con diferentes estequiometrías y preparados por el método citrato o una modificación de este.

Los óxidos mixtos con estructura perovskita presentan una muy baja área superficial y por este método se han logrado algunos de los mayores valores, en la tabla del anexo A se observa que a pesar de este beneficio del método, el área es muy baja si se compara con otros óxidos empleados en catálisis heterogénea.

1.3.3 Método de coprecipitación

Consiste en la precipitación cuidadosa de iones metálicos desde sus disoluciones, con el fin de formar geles que presentan un mezclado a nivel casi molecular. Estos precursores precipitados o coprecipitados requieren de una adecuada eliminación de los agentes de precipitación, lo que comúnmente se lleva a cabo por calcinación. Es durante ésta etapa de calentamiento y descomposición, que se eliminan estos agentes (típicamente de carácter orgánico) y se obtiene la estructura perovskita.

En general, se emplean estrategias de síntesis muy superiores al método cerámico y así se logra la obtención de polvos libres de aglomeración, con alta pureza, estequiometría y cristalinidad controlables y distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha. La gama de agentes de precipitación que pueden emplearse es muy amplia; generalmente se busca la precipitación como carbonatos, hidróxidos, nitratos, citratos, oxalatos, poliacrilatos cianuros, y estearatos, entre otros. Dependiendo del agente seleccionado, la temperatura de calcinación puede ser tan baja como 600 °C. No obstante, las áreas superficiales que se obtienen son, en general, aún muy bajas para la mayoría de las aplicaciones en catálisis. En el caso específico de la preparación de perovskitas de

lantano (LaMO_3 con $M = \text{Sr, K, Pb, Ce, Co, Ni, Mg, Li}$), se obtienen sólidos con áreas superficiales inferiores a los $17 \text{ m}^2/\text{g}$. El principal inconveniente de este método, es la precipitación incompleta de los cationes si no se controlan cuidadosamente las concentraciones, la adición lenta del agente de precipitación y el valor de pH óptimo.

1.3.4 Métodos de preparación de materiales empleando aerosoles

Son métodos novedosos que involucran operaciones de atomización bien sea en frío o en caliente, en procura de obtener materiales de gran área superficial específica y de cristalografía única.

Consisten en la atomización de soluciones precursoras de iones metálicos, en un ambiente que favorece la eliminación rápida del solvente y a la obtención de un sólido completamente homogéneo respecto a la composición de los diferentes metales.

Se da el nombre de aerosol a un material coloidal preparado generalmente por pulverización de un líquido, proceso que genera gotitas de muy pequeño tamaño suspendidas en un gas. La pulverización o atomización de un líquido tiene por objeto aumentar la superficie de una masa dada del líquido con el fin de acelerar algún proceso físico o químico que requiere la transferencia de calor o de masa entre las fases líquida y gaseosa; por ejemplo: en evaporación, secado, enfriamiento, combustión, humidificación, absorción y desorción. A veces se trata solamente de extender el líquido sobre una superficie, como en la pulverización de pinturas, insecticidas, y medicinas.

La atomización de un líquido aumenta enormemente el área superficial, esta área superficial se incrementa al disminuir el tamaño de las gotas en el aerosol. El área por unidad de volumen de una esfera es dado por $6/D_p$ (D_p es el diámetro de la gota), como consecuencia, si una esfera de un centímetro de diámetro de un líquido se dispersa en gotitas de $10 \mu\text{m}$ de diámetro, habrá aumentado su área mil veces; y si la velocidad de un proceso físico o químico por unidad de área permanece inalterable, la velocidad total habrá aumentado por el mismo factor. Como en la práctica, la velocidad del proceso por unidad de área se aproxima a un valor que es inversamente proporcional al diámetro de las gotas (permaneciendo constantes las demás condiciones), resulta que la velocidad total se multiplica por el cuadrado de mil, que es un millón. Por esta razón, la mezcla rápida del gas con el líquido pulverizado es tan importante como la pulverización misma.

Los métodos de síntesis de materiales empleado aerosoles precursores se han desarrollado para controlar características de las partículas como el tamaño, la morfología y la composición de manera reproducible, a bajo costo y alto rendimiento [50,51].

El término aerosol se usa para describir un sistema constituido por partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas [52]. Este es uno de los métodos que ha permitido la obtención de materiales funcionales con propiedades físicas y químicas específicas, a partir del procesamiento de uno o varios precursores [53].

Desde un punto de vista técnico podemos definir este método como un proceso de aerosol que atomiza una disolución dentro de un horno tubular para convertir a las gotas del aerosol en partículas sólidas [3]. El aerosol es arrastrado por un gas portador al horno tubular donde el disolvente se evapora de las gotas, formando las partículas sólidas [51]. Estas partículas se calientan en la zona de mayor temperatura del horno para formar los compuestos buscados. Dependiendo del tamaño de la gota y la concentración de la disolución, se obtiene un tamaño de partícula que va desde los nanómetros hasta algunos micrómetros [54]. Por este método también se pueden obtener películas delgadas, por deposición del aerosol, formado a partir de la solución precursora, sobre una superficie caliente llamado sustrato [55,56].

Estos métodos de síntesis comparados con otras técnicas, ofrecen un sin número de ventajas como son la generación de polvos finos, submicrométricos o de tamaño nanométrico, de composición simple o compleja a partir de una amplia variedad de disoluciones precursoras [57,58]. La diversidad de rutas de aerosol o atomización depende principalmente de la naturaleza del aerosol y la manera de transferir la energía al aerosol para su descomposición [59].

De acuerdo a las características del aerosol, se pueden obtener partículas sólidas a partir de un precursor o a partir de pequeñísimas gotas de un precursor líquido [51]; en esta última opción juega un papel importante el proceso de formación de un aerosol líquido y el control de la descomposición de los precursores [60].

La síntesis de materiales por atomización es un método simple para la formación de polvos de compuestos oxídicos, no oxídicos, metales y composites de composición compleja [61], que pueden ser amorfos, cristalinos o policristalinos. La química de las

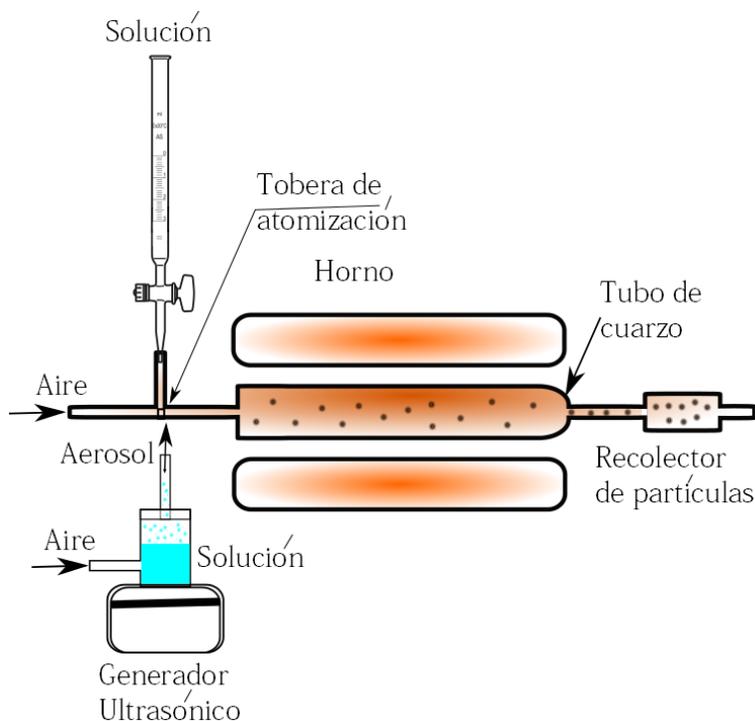
disoluciones precursoras para estos procesos permite un diseño de materiales a nivel molecular, con morfología de partículas esféricas compactas o huecas [62] y con una composición homogénea. [63].

Se pueden preparar partículas sólidas finamente divididas a partir de un vapor en un sistema de vacío (*PVD, Physical Vapor Deposition*) o por deposición de vapor de un precursor químico (*CVD, Chemical Vapor Deposition*). Estos procesos permiten la obtención de partículas con un tamaño pequeño (de pocos nanómetros a varias micras) y con una alta pureza [62].

El método de atomización o aspersion pirolítica, es un método con el que se pueden preparar partículas finas a partir de una disolución precursora inicial que se prepara disolviendo un soluto o compuesto precursor [64]. Las gotas se nebulizan a partir de la disolución inicial y se introducen en un horno generalmente tubular [3] o se depositan sobre una superficie caliente llamada sustrato [51,54]. Si las partículas finales se forman antes de entrar en contacto con una superficie caliente el material obtenido está formado por partículas finamente divididas. Si las gotas se depositan sobre una superficie caliente llamada sustrato en el cual el disolvente se evapora y se produce un sólido (película) sobre la superficie [65]. En estas dos alternativas, las condiciones que afectan el material obtenido son la temperatura del reactor o del sustrato, la presión del gas portador o de atomización, la concentración y flujo de la disolución precursora, la distancia del nebulizador al horno o al sustrato, la sustancia precursora, la composición química del gas portador, el entorno ambiental y la temperatura del horno o sustrato [55,66].

Un aspecto importante en el diseño del reactor y en el proceso mismo de la síntesis de las perovskitas, es el proceso de atomización y por lo tanto la geometría de la tobera de atomización y las propiedades físicoquímicas del líquido que se quiere atomizar. En los siguientes párrafos se tratan los conceptos básicos relacionados con el proceso de atomización; su dependencia de las propiedades físicoquímicas de la disolución precursora que se va a atomizar, como son la viscosidad, la tensión superficial y la densidad, la clase y la geometría de la tobera de atomización.

Figura 1-3: Esquema representativo de un sistema de Atomización Pirolítica utilizado para preparación de partículas con tamaño micrométrico o nanométrico



Un sistema típico utilizado en el método de aspersión pirolítica [67] utilizado para obtener materiales en forma de polvo consiste de un atomizador o nebulizador que convierte la disolución precursora en gotas, un gas portador, un horno o reactor tubular y un colector de partículas como se representa en la figura 1-3. La longitud del horno y el perfil térmico se selecciona para completar el proceso de descomposición y cristalización de las gotas/partículas durante el proceso de calentamiento.[52,59,129].

En el proceso de preparación de materiales en forma de polvo, las gotas del aerosol sufren diferentes procesos de evaporación del disolvente, precipitación, reacción y cristalización. Mediante este método se obtienen partículas esféricas nanoestructuradas, con mayores áreas superficiales, con una distribución muy estrecha de tamaño de partícula y con una composición homogénea.

El control del tamaño de partícula, de la morfología y de su composición química se puede realizar regulando las propiedades de la disolución precursora, y los parámetros del proceso [66], gracias a que los fenómenos de evaporación, precipitación y reacción tienen lugar en cada una de las gotas de aerosol (con tamaño submicrométrico) y estas generalmente tienen la misma estequiometría de la disolución precursora [59,63].

Para el caso de la preparación de películas, este método provee un fácil control del porcentaje de deposición y espesor, dopaje simple de los compuestos que conforman las capas y posible producción de películas con gradiente de concentración. En ninguna de las etapas se requiere de costosos sistemas de vacío y se pueden emplear sustratos de diferentes formas y dimensiones lo que hace a este método atractivo para la preparación de películas delgadas de diferentes materiales a escala industrial.

En los sistemas de síntesis por atomización pirolítica [52,57,59,68] la formación del material ocurre dentro de un reactor tubular que suministra el calor para la reacción y la formación de la partícula, la síntesis por flama (Flame Spray) usa la entalpia de combustión del vapor [69], mientras que las reacciones de llama autosostenida usan la entalpia de combustión de una fase oleosa o de un combustible dispersa en forma de emulsión [70]. En la síntesis por auto-combustión del aerosol, el calor es suministrado por la combustión de una disolución químicamente modificada [71,72], un reactor de flujo tubular caliente provee un buen perfil de temperatura controlada, mientras que en la síntesis por flama las temperaturas son superiores y el tiempo de residencia es más corto.

En la preparación de películas por aerosol asistido (proceso PiroSol o atomización ultrasónica) el aerosol se forma gracias a un transductor piezoeléctrico y la descomposición del precursor ocurre en la vecindad del sustrato caliente [73,74]. En comparación con los atomizadores neumáticos, el aerosol producido por atomización ultrasónica permite un mejor control del tamaño de la gota y mejor distribución de tamaño pero presenta el inconveniente que la composición del aerosol no siempre es igual a la composición de la disolución precursora.

En cuanto a métodos de atomización, existen algunas variantes del concepto básico: secado por atomización (*spray – drying*), atomización a la flama (*flame – spray pyrolysis*) y atomización pirolítica ultra sónica (*ultrasonic spray pyrolysis*).

Si el sólido obtenido no adquirió suficiente calor como para conducir a la formación de la estructura perovskita (atomización a baja temperatura o en frío) se habla de secado por atomización (*spray – drying*). En general se trata de un método que no ofrece ninguna ventaja sustancial frente a métodos de coprecipitación, debido a que los materiales que

se obtienen demandan calcinación posterior, la cual generalmente va en detrimento de los beneficios que ofrece la atomización especialmente al promover sinterización.

Si se atomizan precursores directamente a la llama de una combustión, bien sea de gas natural o de otro combustible, se habla de atomización a la flama (*flame – spray pyrolysis* o *combustión spray-pyrolysis*), la cual no suele requerir calcinación posterior de los materiales obtenidos, pero supone un fenómeno especialmente complicado, no solo por la complejidad de la evaporación en medio de una combustión (que de por sí compleja), sino porque el sólido formado interviene en las reacciones de combustión y por ende en la variabilidad de sus propias características..

Si se trata de atomización en aire caliente (sin la presencia de combustible alguno como fuente de calor ni de reacciones no asociadas a la formación del sólido), donde se forma un óxido con estructura definida sin que se requiera de tratamiento térmico posterior, se habla de atomización pirolítica (*spray – pyrolysis*). Una variante a la atomización pirolítica sencilla consiste en llevarla a cabo en presencia de ultrasonido, con el fin de que éste rompa las gotas del aerosol en gotitas más finas, para obtener así partículas de tamaño muy reducido. Esta técnica, aunque promisoria, supone un mayor grado de tecnificación, y la introducción de otras variables tales como la frecuencia del ultrasonido y el tiempo de exposición de las partículas al mismo, etc. En estos casos se habla de atomización pirolítica ultrasónica (*ultrasonic spray pyrolysis*) [59].

Es deseable y necesario agotar el estudio de la atomización pirolítica en ausencia de ultrasonido y de combustibles, a la espera de que los materiales así preparados tengan las características deseables en un catalizador sin que sea necesaria la introducción de éstos. Más aún, la comprensión completa de la técnica sin estas variantes abre paso al entendimiento de otras técnicas más complejas: *flame-spray pyrolysis* y *ultrasonic spray pyrolysis*. Por tanto, el presente estudio se aparta de estas variaciones de la técnica; lo que ocupará el interés del presente trabajo, es el método de atomización pirolítica (*spray-pyrolysis*) en ausencia de combustibles o de ultrasonido.

El método de atomización pirolítica consiste en atomizar una disolución generalmente acuosa de una sal precursora que contiene el catión o el ión de interés sobre un sustrato caliente, si se quiere obtener un material en forma de película delgada o dentro de un horno si se quiere obtener un material en forma de polvo. Esta técnica ha permitido la

preparación de materiales en forma de película delgada con buena calidad y a bajo costo. En los últimos años este método se ha empezado a promover como una alternativa interesante para preparar óxidos y otros materiales cerámicos en forma de polvo.

El método de atomización pirolítica (o también conocido como “*spray calcination*”) está asociado con el método de secado por aspersion (*Spray Dryng*) porque ambos permiten obtener materiales con una buena homogeneidad gracias los procesos de transferencia de calor y masa en partículas finamente divididas [75]. Si el equipo de secado por atomización permite aumentar la temperatura hasta un valor suficiente para que ocurra la reacción entre las especies atomizadas se puede hablar del método de atomización pirolítica o calcinación por atomización.

Mediante la atomización pirolítica (o *spray pyrolysis*) se han preparado óxidos con estructura perovskita de titanato de bario en forma de película delgada y polvos de óxidos simples. Se han preparado también perovskitas de titanato de estroncio dopadas con aluminio y praseodimio, galatos de lantano con estructura perovskita mediante una modificación del tradicional método de atomización pirolítica (*ultrasonic spray pyrolysis*) a partir de nitratos [76], perovskitas de niobio, plomo y magnesio por el método de *Spray Dryng* con posterior calcinación [77].

- **Síntesis de materiales en forma de partículas finamente divididas por aspersion pirolítica.**

Esta síntesis se basa en la descomposición activada a altas temperaturas de los componentes de las gotas de un aerosol dentro de un reactor de flujo tubular y la formación de las partículas del producto final a través de sucesivas etapas como evaporación de gotas, secado, precipitación y descomposición [78]. En el sistema de aerosol tiene lugar una reacción heterogénea gas-liquido-solido en cada gota de tamaño micrométrico, se previene la segregación provocada por los cambios bruscos de temperatura ($20-300\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$), gracias a la buena transferencia de masa y calor en un área superficial grande [79]. Durante la descomposición, las gotas del aerosol sufren procesos de evaporación/secado, precipitación y termólisis en una sola etapa. Como resultado se obtienen partículas esféricas, sólidas, libres de aglomerados, submicrométricas o nanoestructuradas, a través de un mecanismo de coalescencia, colisión y sinterización de nanopartículas.

El proceso comienza con la formación de muy pequeñas gotas de la disolución precursora en forma de aerosol, que luego se descomponen por activación térmica. En estos métodos de síntesis los precursores pueden estar en forma de disoluciones, coloides o emulsiones. Estos precursores se pueden modificar agregando aditivos como glicerina, urea [91] y sacarosa, que pueden alterar tanto la morfología de las partículas, como el tamaño de grano, la distribución de partículas y su estado de agregación [78]. Algunas propiedades fisicoquímicas (tensión superficial, viscosidad, densidad, concentración y pH) de la disolución, además del proceso de descomposición de los precursores tienen una gran influencia en la morfología de la gota/partícula [80,81].

Una de las formas más frecuentes de formar el aerosol es por ultrasonido [82], de alta frecuencia [103] que actúa en la interface gas-líquido y la atomización depende principalmente de las propiedades de la disolución (viscosidad, tensión superficial, concentración, densidad etc.) como también de la frecuencia del ultrasonido [83].

Usando atomizadores de *Electrospray* se pueden obtener partículas sólidas con tamaños en un rango muy estrecho [84,85]. Empleando las técnicas de atomización ultrasónica o neumática el tamaño de partícula varía en un rango más amplio. El tamaño de la gota y la distribución de tamaño dependen del tipo de atomización y de las propiedades del precursor.

El tamaño de la gota está relacionado con las propiedades de la disolución de acuerdo a la ecuación empírica [59]:

$$D_d = \frac{585}{V} \left(\frac{\gamma}{\rho} \right)^{0.5} + 597 \left(\frac{\mu}{(\gamma\rho)^{0.5}} \right)^{0.45} \left(\frac{1000F_L}{F_G} \right)^{1.5} \quad (\text{ecuación 2})$$

Donde:

D_d = diámetro de la gota (μm)

V = velocidad relativa entre el gas de arrastre y la disolución a la salida de la tobera (m/s)

γ = tensión superficial de la disolución (10^3 N/m)

μ = viscosidad de la solución (Pa.s)

ρ = densidad de la solución (g cm^{-3})

F_G = flujo del gas de arrastre (cm^3s^{-1})

F_L = flujo de la solución (cm s^{-1})

La relación entre el tamaño de la gota y el tamaño de la partícula se puede establecer con la siguiente ecuación [81].

$$D_p = D_d \left(\frac{c^* M_s}{\rho_p M_p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{ecuación 3})$$

D_p = diámetro de la partícula [μm]

c^* = concentración de la solución inicial [g/cm^3]

M_s = masa molecular del componente del polvo resultante [g/mol]

M_p = masa molecular del precursor [g/mol]

ρ_p = densidad del polvo [g/cm^3]

En la preparación de materiales en forma de polvo, el aerosol es conducido por el gas de arrastre dentro del reactor de flujo tubular a alta temperatura. Existen diferentes equipos para medir el tamaño de las partículas en el aerosol y la distribución de tamaños [84].

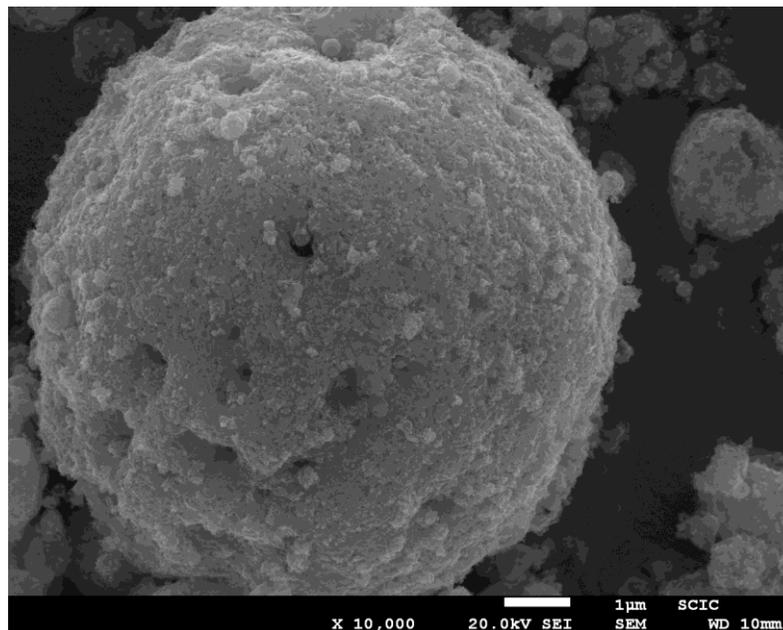
La presión (o flujo) del gas portador representa uno de los parámetros más importantes del proceso, por lo tanto es muy importante un control de flujo del aerosol y un control del tiempo de residencia de las gotas [86]. Durante el proceso principal, o de descomposición de las partículas de aerosol, las gotas del aerosol sufren un proceso de evaporación, secado y precipitación de soluto por un mecanismo de transferencia de masa y calor dentro de cada gota y entre ellas, como también en el gas circundante. Este mecanismo permite una reacción con alta área superficial de contacto, retención de la estequiometría de la disolución y disminución de la segregación de las gotas o partículas finales. Así se obtienen partículas esféricas, sólidas, libres de aglomerados, a escala nano- o submicrométrica con nanoestructura interna [1,87–92].

Luego de las etapas de evaporación/secado del disolvente, precipitación y descomposición del soluto, que ocurre a nivel de la gota, cristalitos que son denominados partículas primarias son sometidas a un proceso de cristalización. Como resultado de este proceso se forman partículas a través de crecimiento y agregación hasta formar las partículas secundarias que están principalmente influenciados por las características del

generador del aerosol y de las disoluciones precursoras [93]. En la figura 1-4 se representa la relación entre las partículas primarias y secundarias.

Los materiales obtenidos por estos métodos están formados por partículas primarias y partículas secundarias, estas últimas se forman mediante un mecanismo de coalescencia de partículas primarias con tamaños generalmente en el orden de las decenas de nanómetros, las partículas secundarias así formadas tiene tamaños promedio menores a 1 μm , este proceso juega un papel importante en la formación del tamaño de partícula y su morfología. La selección del precursor, su comportamiento térmico y su

Figura 1-4: Micrografía de un óxido obtenido en este trabajo donde se representa la relación entre partículas primarias y secundarias.



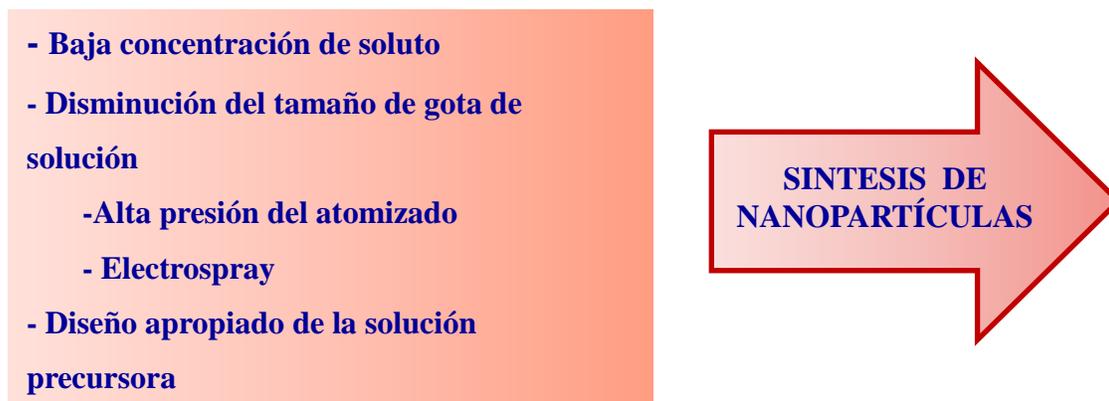
descomposición juegan un papel muy importante en la síntesis de nanopartículas [52,72,94,95] especialmente en el proceso de formación de partículas secundarias a partir de partículas primarias. Se puede mejorar la obtención de partículas primarias a escala nanométrica por modificación de la química de la disolución adicionando sales y previniendo la formación de agregados duros de partículas primarias en las partículas secundarias [52].

La temperatura del reactor, el tiempo de residencia y la composición de la disolución precursora influyen en el tamaño de las partículas primarias. A bajas temperaturas y

tiempos cortos de residencia la coalescencia de la partícula procede lentamente, produciéndose aglomerados débiles que tienen alta área superficial específica. Por el contrario, a altas temperaturas y para aerosoles con gotas pequeñas, la coalescencia de las partículas es el proceso dominante que da como resultado aglomerados fuertes y materiales con baja área superficial específica [96].

Controlando las propiedades de la solución precursora, el tamaño de la gota del aerosol inicial, el mecanismo de colisión y coalescencia de las gotas, el excesivo crecimiento de grano y la formación de granos amorfos [97], con este método se pueden producir nanopartículas con unos pocos miles de iones. Como resultado, es posible obtener directamente nanopartículas desde gotas de tamaño manométrico u obtener partículas de tamaño submicrométrico, que ofrecen un material compuesto de partículas con estructura de nanograno [52,90,91]. En la figura 1-5 se representa las condiciones que permiten producir directamente nanopartículas por rocío pirolítico.

Figura 1-5: Esquema de las condiciones ideales para preparar nanopartículas a través de síntesis por aerosol



Según los conceptos básicos de la nebulización pirolítica, para los cuales una partícula se deriva de una gota y que el tamaño de partícula depende de la concentración de la solución y el tamaño de la gota, la producción directa de nanopartículas se puede realizar a partir de disoluciones diluidas [93] y de un aerosol de gotas pequeñas[79]. Partículas de menor tamaño se pueden obtener con un aspersor de *Electrospray*, que produce directamente partículas a escala nanométrica o por la modificación de las condiciones de nebulización o del equipo de aspersión [52,85]. Por otra parte la atomización pirolítica con autocombustión, en la cual se lleva a cabo la modificación química del precursor usando reactivos exotérmicos o adicionando disolventes combustibles, que hacen que

las gotas-partículas se descompongan por el calor adicional y exploten durante el proceso, permitiendo la síntesis directa de nanopartículas [72,98].

La morfología de la partícula es un factor importante para la aplicación de estas metodologías en la síntesis de materiales avanzados [99]. Los métodos que usan aerosol permiten la síntesis de partículas con varias morfologías, sean estas esferas huecas (capsulas) o densas. Se supone que la morfología de la partícula se estructura durante la etapa de evaporación-secado, en los procesos de evaporación y difusión del disolvente y el soluto, donde cambia la temperatura de la gota y se forma la corteza de la partícula final. Estos procesos están gobernados por las leyes básicas de transferencia de calor y masa; se han desarrollado varios modelos que explican estos procesos que se pueden aplicar en la predicción de la morfología de la partícula [100–102]. Los problemas concernientes a la colisión de gotas y consecuentemente coalescencia de las mismas o la formación de aglomerados de partículas están más estudiados para la técnica de atomización pirolítica con ultrasonido, en la cual se reduce el tamaño de gota significativamente y se incrementa la probabilidad de colisión [79]. Los aglomerados de partículas son indeseables especialmente en un posterior proceso de sinterización, que provoca la formación de aglomerados duros, con un crecimiento local de grano y no homogéneos.

Los inconvenientes antes mencionados no ocurren en la formación de partículas a partir de sales inorgánicas o en la síntesis de partículas sólidas obtenidas a partir de alcóxidos metálicos [103] o de disoluciones de compuestos orgánicos que ocurren bajo un proceso de polimerización según los reportes en la literatura [88,92].

La transferencia de iones hacia la fase gaseosa es otro factor que afecta fuertemente la morfología de la partícula cuando se usan precursores volátiles [104]. En este caso las partículas se forman desde la fase gaseosa como también desde la fase líquida (o sólida), situación que favorece una amplia distribución de tamaño y diferentes morfologías en las partículas. Cuando se sintetizan partículas con estequiometría de sistemas multicomponentes, se deben controlar cuidadosamente los factores que afectan el proceso.

Las partículas se pueden obtener amorfas o cristalinas dependiendo de los parámetros del proceso, precursor, temperatura y tiempo de residencia [105,106]; ajustando estos

parámetros se pueden obtener partículas con escala nanométrica, policristalinas o en forma de monocristal controlando los mecanismos de crecimiento de grano y sinterización [1,79].

Por este método, se han obtenido numerosos materiales en forma de película delgada o partículas nanoestructuradas como óxidos metálicos, mezcla de óxidos metálicos, materiales no oxídicos y metales [57,58,79,83,98,105,107,108].

El potencial de las técnicas con aerosol para preparar materiales de estado sólido a nivel manométrico es virtualmente ilimitada, dando la posibilidad de sintetizar materiales para aplicaciones nuevas y únicas en electrónica [109], optoelectrónica, catálisis, sistemas de conversión de energía, liberación controlada de medicamentos. También se han reportado materiales para electrodos de celdas de combustible de óxido sólido [110,111], materiales fosforescentes [107,112], síntesis de nanocompuestos metal-cerámica y cerámica-cerámica en condiciones ambientales [113,114] y bajo microgravedad [115].

Por otra parte el Proceso Piroso para la síntesis de películas delgadas a través de aerosol está bien desarrollado. Con base en esta técnica es factible preparar partículas finas, esféricas y submicrométricas, cristalinas o amorfas, de óxidos [103], metales y materiales no oxídicos de ZnO [94][116], ZnO-Pt(IV) [117], ZnO-Ru(III) [59], BaTiO₃, espinela ZnO-Cr₂O₃ [91], cerámicas Al₂O₃ [118], Ni-NiO, SiC[119], Q-TiO₂ [97], nanocompuestos de Ag:(Bi,Pb) [72,120], materiales fosforescentes, Gd₂O₃:Eu [121], Y₂O₃:Eu [122], (GdY)₂O₃:Eu [122], Y₃Al₅O₁₂:Ce [121,123], LiFePO₄[124]. Estos sólidos tienen aplicación en electrónica, optoelectrónica, ingeniería cerámica, catálisis y biomateriales, entre otras.

▪ Factores que afectan la síntesis de materiales por aspersión pirolítica

Son varios los factores que influyen en las características y propiedades de los materiales sintetizados mediante el método de nebulización pirolítica. Dichos factores son: la naturaleza del solvente, la naturaleza de los precursores, la concentración de la disolución [125], sus propiedades fisicoquímicas (condiciones de pH, tensión superficial, viscosidad, velocidad de flujo); existen parámetros adicionales como la temperatura del reactor, la presión y naturaleza del gas transportador, la velocidad de flujo de la disolución, la temperatura del reactor durante la etapa de descomposición de cada una de las gotas y las dimensiones del horno; en el caso de nebulización ultrasónica es

importante la frecuencia de trabajo del dispositivo piezoeléctrico; todos estos factores afectan el tamaño de las gotas, la forma y el tamaño de las partículas y la fase cristalina de los materiales sintetizados.

▪ **Sistemas de pulverización de líquidos**

Existen nebulizadores o pulverizadores que permiten producir gotas con diámetros que varían desde menos de 5 μm hasta 500 μm .

La tobera de pulverización más sencilla es aquella en que se inyecta la disolución precursora en un gas a través de un orificio. Al principio gotea el líquido en la punta de la tobera y luego se forma un chorro que sufre diversos procesos de fragmentación, un tobera de atomización de orificio puede contener varios orificios que permiten atomizar simultáneamente varias disoluciones precursoras. Otros nebulizadores utilizan la fuerza neumática para pasar una corriente de gas (aire) a alta velocidad sobre un cuerpo líquido para producir aerosol, generalmente el gas se aplica a alta presión y el líquido entra en contacto con el gas a una velocidad relativamente lenta de flujo. Los aerosoles de aire son los más utilizados; en ellos, una corriente de líquido se nebuliza con la ayuda de aire comprimido.

Los pulverizadores a presión [126] usan la fuerza y energía cinética de los fluidos para forzar a un líquido a alta presión a atravesar un orificio, cuando un líquido excede cierta velocidad este se rompe en pequeñas gotas, es decir se nebuliza. Las pequeñas gotas atomizadas pueden hacerse pasar a través de un horno tubular caliente para producir materiales en forma de polvo o distribuirse en un sustrato caliente para producir una película delgada.

Los pulverizadores de choque producen la aspersion dirigiendo un chorro de líquido a presión contra un obstáculo o contra un chorro similar. En el caso más sencillo, el chorro es transformado por el obstáculo o el otro chorro en una lámina de líquido en forma de cono hueco, de abanico o de disco según la orientación y la forma del obstáculo, o según el tamaño, velocidad y dirección de los chorros. Estas toberas que pueden dar una aspersion muy fina se emplean para lavado de gases, para humidificación y para reacciones químicas entre una disolución precursora y un gas como en el caso de la atomización pirolítica.

En las toberas con remolino a presión se introduce un líquido o disolución precursora tangencialmente en una cámara en la cual gira en forma de cono hueco y en esta forma es lanzado por un orificio produciéndose la aspersion.

Los atomizadores giratorios de aspas y de disco son apropiados para disoluciones o suspensiones con alta viscosidad, el líquido es introducido cerca del eje del disco y es lanzado por la periferia del mismo después de acelerado centrífugamente a alta velocidad. En el disco rotatorio las gotas se forman fuera del borde del disco, son gotas de tamaño uniforme cuya dimensión queda determinada por la velocidad de flujo del líquido y la velocidad de rotación del disco.

Los nebulizadores ultrasónicos utilizan ondas de ultrasonido [125,127]. El sistema de aspersion ultrasónica produce un aerosol ultra fino con un tamaño de gotas variable generalmente desde menos de 5 μm hasta 100 μm . Una de las modificaciones de este proceso se conoce con el nombre de "Proceso Piroso" para referirse a la pirolisis de un aerosol que es transportado por un gas a baja presión [128].

Los nebulizadores electrostáticos aplican una gran diferencia de potencial a una superficie de un líquido, produciendo gotas con distribución de tamaños estrecha del orden de los micrómetros. Se han diseñado atomizadores que utilizan una combinación de dos o más técnicas para mejorar la eficiencia del proceso de atomización

Características de las gotas del aerosol

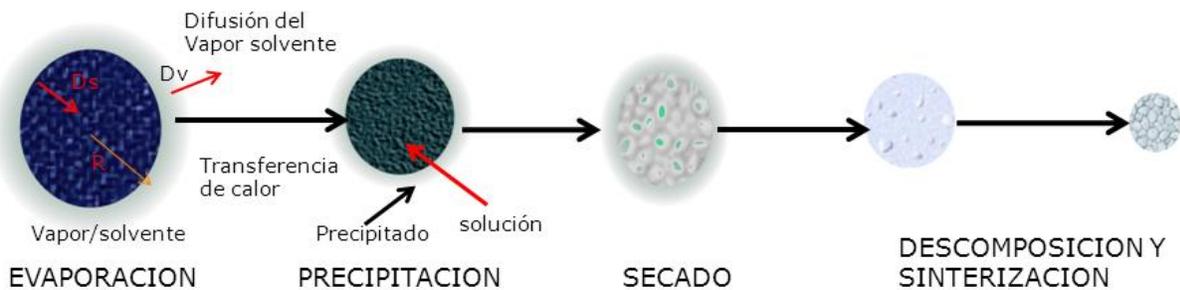
El tamaño final de las partículas y su distribución depende de factores como las características del aspersor, del reactor y la concentración inicial de la solución precursora, la densidad de la solución, la viscosidad y la tensión superficial [79]. Es importante establecer el tamaño inicial de la gota del aerosol para controlar su proceso de evolución hasta la partícula sólida final [59,129].

La formación de la partícula a partir de la gota de aerosol ocurre a través de los siguientes procesos: La difusión del vapor del solvente, la evaporación, incluyendo la evaporación del solvente desde la superficie, la difusión del soluto dentro de la gota, los gradientes de temperatura dentro de la gota, el cambio en el tamaño de la gota, la precipitación, el secado, la descomposición térmica, la formación de cristales y la sinterización [59].

En la Figura 1-5 se representan las diferentes etapas del proceso de aspersión pirolítica estudiados por algunos autores [79]. Las principales etapas son evaporación, precipitación, secado, descomposición, cristalización y sinterización.

Durante el proceso de formación de la partícula sólida, van sucediendo varias transformaciones de las cuales depende la formación de partículas huecas o densas. Se pueden explicar estas transformaciones mediante modelos matemáticos [130–132] que consideran los procesos que ocurren durante la formación de la partícula. Al comienzo de la formación de la partícula, la gota va quedando con una alta concentración de soluto por la evaporación del solvente. La velocidad de evaporación y difusión del solvente de la gota depende de la temperatura del reactor, de la transferencia de calor entre esta y los gases circundantes y de la humedad alrededor de la gota, luego de esta etapa ocurre la precipitación del soluto en la partícula. El tamaño de la partícula final y su espesor es afectado por la temperatura del reactor, la presión y la concentración de la solución inicial.

figura 1-5: Etapas durante el proceso de atomización (adaptado de ref [79])



La preparación de materiales en forma de polvo por atomización pirolítica requiere de un buen control de la formación de la gota, el proceso de evaporación, la coagulación, la precipitación y descomposición [79].

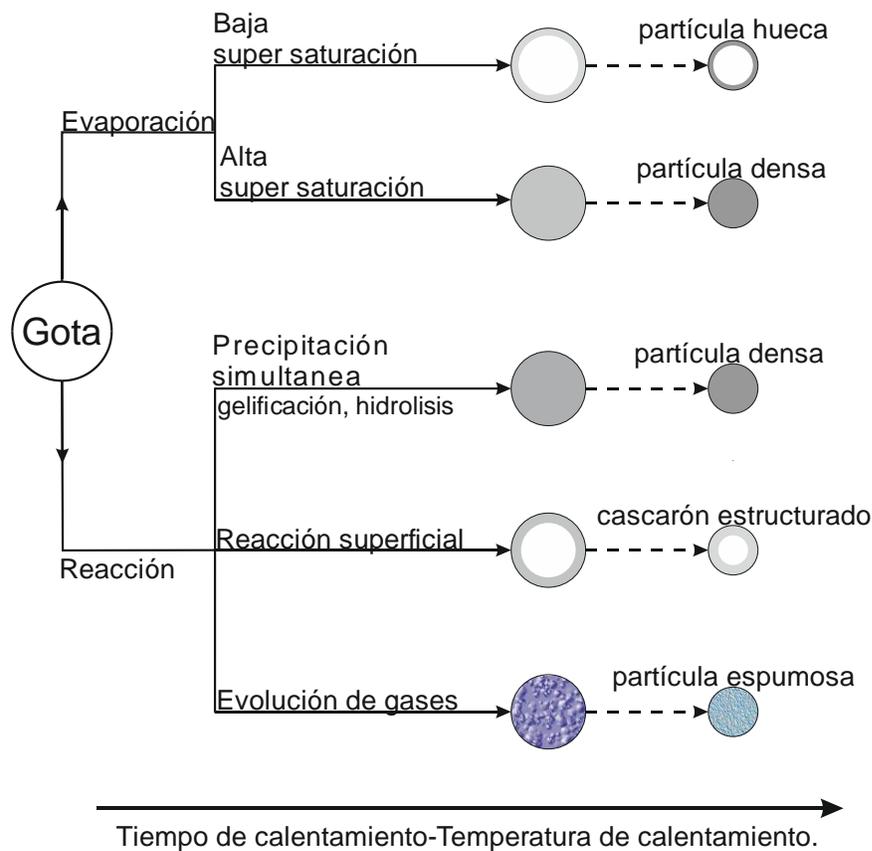
El tamaño de la gota en los atomizadores neumáticos depende de la temperatura del reactor, del flujo y presión del gas, del flujo de la disolución, de la concentración de la disolución precursora y de su densidad, viscosidad y tensión superficial. La mayoría de los atomizadores ultrasónicos [127], electrostáticos y los nebulizadores han sido

diseñados para obtener un aerosol con una distribución pequeña de gotas, procurando la formación de las partículas del producto final con tiempos de residencia cortos y bajas velocidades de la gota dentro del reactor.

Se han realizado estudios relacionados con el efecto de las propiedades de los líquidos o de las disoluciones precursoras sobre la producción de aerosoles mediante ultrasonido [133].

La evaporación del disolvente de la superficie de la gota, la difusión de los vapores del disolvente, la disminución del tamaño de la gota, el cambio en la temperatura de la gota y la concentración de soluto hacia el centro de la gota. Estos procesos están relacionados con la temperatura de las gotas, la difusión del soluto en la gota y la condensación del soluto [79].

Figura 1-6: Proceso de formación de la estructura de las partículas (adaptado de la ref. [3]).



Algunos investigadores [3] han estudiado los procesos que afectan a la formación de la partícula, los cuales se representan en la figura 1-6, en este caso se observa el efecto de las transformaciones dentro de la gota sobre la forma de las partículas durante el proceso de secado. En la forma final de las partículas influye el efecto de la evaporación y los cambios dentro de cada gota. De acuerdo como sea el mecanismo de transformación de la gota y la cinética de precipitación y cristalización del soluto se obtendrán partículas con morfologías muy diferentes [59].

Una vez son formadas las gotas en un nebulizador neumático o de ultrasonido y son arrastradas dentro del reactor caliente, sufren una serie de cambios que tienen que ver con la geometría del horno, el tubo utilizado, la temperatura y su velocidad dentro del reactor. El tiempo de permanencia o residencia dentro el tubo depende de la longitud total del tubo, de la zona caliente y de la velocidad de flujo, el radio del tubo, y el flujo volumétrico.

Características de la disolución precursora

Las características del precursor que se emplea para la preparación de la solución precursora son uno de los factores que afectan la composición y morfología de la partícula final. Generalmente se utilizan nitratos, carbonatos, cloruros y acetatos como precursores. Agua o alcoholes de bajo peso molecular son los disolventes más utilizados [52]. La disolución precursora se debe preparar con la concentración estequiométrica de los precursores que aseguren la composición de las partículas que se quieren preparar. Las sales precursoras afectan el pH de la solución y por lo tanto al producto final [134,135]. La evaluación de las propiedades fisicoquímicas y térmicas de la disolución precursora (la tensión superficial, viscosidad, densidad, concentración, fuerza iónica y pH) y de cada uno de los precursores (solubilidad, temperatura de descomposición, pureza, y subproductos) permiten controlar el proceso de formación de cada una de las gotas y por lo tanto regular la morfología y el tamaño de las partículas formadas.

El tamaño de la gota y su morfología depende principalmente de la viscosidad y la tensión superficial de las disoluciones precursoras. Se han realizado experimentos con nanopartículas sintetizadas por rocío pirolítico [136], en los cuales se prepararon óxidos empleando disoluciones acuosas y disoluciones con mezclas de etanol y agua como disolventes. Las gotas generadas a partir de soluciones alcohólicas son más pequeñas y

fragmentadas porque el etanol presenta un punto de ebullición inferior, una menor tensión superficial, y una mayor presión de vapor. Debido a la apreciable velocidad de secado a alta temperatura, hace que las partículas se fragmenten en múltiples nanopartículas, que realmente corresponden a cristales primarios. Las gotas de disolución pueden aglomerarse dependiendo de las propiedades del precursor, de los aditivos y de los disolventes [137].

Características de las partículas

La evaporación de los disolventes, la precipitación y descomposición de los precursores, la nucleación, la cristalización y la sinterización de las fases formadas son etapas complejas dentro del proceso de formación de una partícula sólida a partir de una gota de solución por rocío pirolítico. Los procesos dentro de las gotas, las reacciones dentro de las partículas y la sinterización producen una gran variedad de estructuras en las partículas obtenidas mediante atomización pirolítica [3], como se observa en la figura 1-7.

Los factores que más afectan la morfología de las partículas son las propiedades del precursor, la velocidad de flujo del gas portador, el tiempo de residencia en la zona de calentamiento o velocidad de evaporación del disolvente y la temperatura del reactor [52,67]. Varios autores [3,52,57,79], han realizado investigaciones relacionadas con el mecanismo de formación y crecimiento de las nanopartículas, los cuales comprenden los procesos de nucleación, crecimiento y agregación.

La posibilidad de sintetizar partículas huecas y no huecas, evento que depende del gradiente de concentración en el momento de la precipitación [79]. Si el manto que se forma inicialmente permite remover los remanentes de disolvente, se puede obtener una partícula hueca (Egg Shell) con una corteza compacta y poco porosa. La formación de partículas compactas se favorece al reducir el tiempo de residencia y controlar el gradiente de temperatura dentro del horno.

La forma de las partículas sólidas densas depende directamente de la evaporación del disolvente [67], la contracción de la gota [58], la difusión y descomposición del soluto y la temperatura de la gota, se sugiere que cada partícula se genera de una gota de líquido en el aerosol sin que exista colisión entre ellas. La formación de partículas sólidas compactas esta favorecida por una alta solubilidad de los precursores, una baja velocidad de evaporación, gotas de líquido pequeñas, soluciones con bajas

concentraciones de solutos precursores que formen cortezas permeables y regulando los tiempos de residencia [57].

A partir de factores como la densidad de la solución (ρ , expresada en 10^{-3}Kg.m^{-3}), la concentración de la solución precursora (c , expresada en 10^{-3}Kg.m^{-3}), la masa molar del compuesto resultante (M_{oxido} en g.mol^{-1}), la masa molar de la sal precursora (M_{prec} en g.mol^{-1}) y el diámetro de la gota (D_o), se puede determinar el tamaño de las partículas obtenidas de acuerdo con la siguiente relación:

$$D_p = \left(\frac{M_{\text{oxido}} \cdot c}{M_{\text{prec}} \cdot \rho} \right)^{0.33} \times D_o \quad (\text{ecuación 4})$$

▪ **Métodos de preparación de partículas por aspersion pirolítica [129]**

Tecnológicamente estos métodos de preparación se diferencian en la fuente de energía térmica y como se transfiere esta al pt al precursor. En la literatura relacionada con este tema [58] se describen cada uno de estos procesos [83,129].

Para preparar partículas de óxidos por el método de aspersion pirolítica con llama o flama (APF) [137,138] se necesita un sistema que consta de un generador de aerosol, un pulverizador de llama, un reactor de cuarzo o de otro material resistente a los cambios bruscos de temperatura y a la corrosión y un colector de partículas. Los procesos de formación de la gota, secado, evaporación, descomposición (reacción) y cristalización, se realizan durante el paso a través de la llama. Generalmente se utiliza propano metano, gas natural o butano y oxígeno o aire como combustible para generar la llama [139]. La APF permite ajustar la velocidad de producción, la temperatura de la llama, el tiempo de residencia de las partículas en la llama y el tamaño de las partículas [54,140,141].

En el método de aspersion pirolítica con un reactor tubular (AP) la disolución precursora es nebulizada y conducida hacia un reactor caliente donde las gotas de aerosol son sometidas a los procesos de evaporación, concentración del soluto, secado, descomposición de las partículas precipitadas y finalmente sinterización para formar partículas densas [79]. Las partículas obtenidas se forman a partir de cada gota de líquido atomizada mediante un mecanismo de precipitación, nucleación y crecimiento cristalino.

En un equipo de aspersión pirolítica de aerosol con llama, la energía térmica es aportada por una flama que se genera por la combustión de hidrogeno, metano o propano y aire u oxígeno, la combustión mantiene la zona caliente donde se forman las partículas sólidas a partir de las gotas de solución. La solución precursora se nebuliza directamente hacia la llama en donde ocurre la reacción endotérmica de descomposición del precursor.

En un sistema de combustión de emulsión, se usa una dispersión coloidal que se prepara mezclando la disolución acuosa precursora y un aceite o hidrocarburo [142], luego, la emulsión se nebuliza y se lleva a ignición con lo cual los precursores se descomponen y reaccionan [143].

Varios autores han descrito los procesos de aspersión y sus variaciones por medio de los cuales se puede realizar la síntesis de partículas nanoestructuradas, las fuentes utilizadas para la descomposición del aerosol y de la distribución del tamaño de partículas o las gotas del aerosol [69,79,85,129,136].

▪ **Ventajas y desventajas del método de aspersión pirolítica (AP)**

Una de las principales ventajas de la aspersión pirolítica se encuentra en la posibilidad de formar nanopartículas con composición uniforme y apropiada estequiometria respecto a la disolución precursora [83]. Si se parte de una solución precursora homogénea, se garantiza la homogeneidad en la composición y en las propiedades funcionales finales de los materiales obtenidos.

Distintos autores [3,57,79,127,129] han encontrado virtudes en el método, entre las cuales se destacan: Formación de partículas con tamaño submicrométrico, partículas muy homogéneas con composición estequiometrica, mejor control del tamaño de las partículas finas obtenidas, alta pureza del producto final, control de la morfología en función de la naturaleza del precursor y las condiciones experimentales de síntesis, obtención de partículas densas, compactas o huecas, se pueden obtener partículas con forma de esfera, facilidad para la síntesis de materiales multicomponentes de alta homogeneidad en su composición, alta velocidad de producción, su operación es sencilla y se puede operar en continuo, no requiere un sistema costoso de ultra alto vacío y excelente control de la estequiometría y uniformidad en la composición química en el caso de óxidos mixtos.

Algunos inconvenientes del método son [144]: Fenómenos de segregación en los materiales multicomponentes, diferencia en la solubilidad de los reactivos precursores, dificultad en la síntesis de materiales con diferentes velocidades de reacción química, dificultad de síntesis a partir de componentes con diferentes presiones de vapor, dificultad de síntesis en condiciones de diferentes velocidades de nucleación y crecimiento cristalino, formación de posibles aglomerados en la fase gaseosa y en algunos casos bajas velocidades de producción.

Diferentes autores [79,144,145] han desarrollado algunos métodos para mejorar el método de AP mediante la utilización de aditivos como en el caso del método de nebulización pirolítica asistida por sales para disminuir la aglomeración de cristales. En este método se incorporan sales tales como NaNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 y KCl para promover la nucleación, prevenir la aglomeración de las partículas, lo que da lugar a nanopartículas de tamaño poco variable que va desde varios nanómetros hasta decimas de micrómetro [146]. Otra alternativa es el desarrollo de un método de atomización pirolítica de baja presión o la utilización de reactores de aerosol de flujo laminar [60,145].

▪ **Síntesis de materiales en forma de película delgada por rocío pirolítico.**

En las últimas décadas se han incrementado los estudios relacionados con la síntesis y el procesamiento de materiales en forma de película delgada por la técnica de rocío pirolítico. Esta es una técnica atractiva para la preparación de películas delgadas de elementos metálicos o compuestos como óxidos metálicos simples, óxidos mixtos, perovskitas, espinelas o calcogenuros debido a la simplicidad de los equipos y a la buena productividad de esta técnica a gran escala. La preparación de películas o capas delgadas por aspersión pirolítica presenta un gran número de ventajas como:[83]

- ✓ Ofrecer un método fácil para depositar películas o capas delgadas de una gran variedad de materiales con estequiometría regulada, controlando las propiedades de la disolución precursora.
- ✓ No requerir del uso de equipos de alto vacío y permitir el uso de diferentes tipos de sustratos; por eso es ideal para ser usado a nivel industrial.
- ✓ El espesor o grosor de la película y su velocidad de deposición pueden controlarse fácilmente controladas en un amplio rango, al variar los parámetros de nebulización.

- ✓ Funcionar a temperaturas moderadas (100 – 500°C).
- ✓ La posibilidad de depositar películas de grandes áreas.
- ✓ Al cambiar la composición de la disolución precursora, durante el proceso de preparación, permite depositar capas de películas con un gradiente de composición a través del espesor de la película.
- ✓ La factibilidad de obtener películas delgadas con buenas características superficiales, compactas, uniformes y sin efectos secundarios debidos al sustrato.

Empleando la técnica de rocío pirolítico se han preparado películas delgadas de óxidos simples y óxidos tipo perovskita con un amplio rango de aplicaciones[147–150], óxidos tipo espinela, óxidos superconductores y calcogenuros binarios y ternarios. En este sentido, las películas delgadas de compuestos semiconductores de calcogenuros tipo II-VI y III-V que se sintetizan por nebulización pirolítica han encontrado aplicación en la fabricación de diodos láser, en sistemas de registro óptico, dispositivos electroquímicos, artefactos fotoelectroquímicos, componentes optoelectrónicos y montajes termoeléctricos [2,151,152].

También se han obtenido películas delgadas del compuesto YBaCuO que tiene aplicaciones en dispositivos eléctricos y en dispositivos que requieren de materiales superconductores de alta temperatura.

Varios autores han realizado revisiones bibliográficas acerca de la técnica de aspersion pirolítica y la preparación de películas delgadas; algunas de estas revisiones tratan sobre conductores transparentes [151], otras sobre la clasificación de los procesos de atomización pirolítica según la clase reacción y algunos se han concentrado en la formación de películas delgadas de CdS y su aplicación en dispositivos semiconductores [55].

En la literatura científica se encuentran publicaciones sobre la preparación por esta técnica de películas delgadas para celdas solares [151], y de dióxido de titanio antireflectivo como cubierta para celdas solares de silicio [154].

▪ **Formación de películas delgadas por el método de aspersión pirolítica**

En el proceso de deposición de películas delgadas por nebulización pirolítica, una disolución precursora se pulveriza o atomiza con la ayuda de un gas transportador (*v. gr.* aire, nitrógeno, gas inerte) para formar una dispersión coloidal (aerosol) que se rocía sobre un soporte (placa) caliente; los constituyentes de la disolución reaccionan para formar el compuesto deseado que queda adherido al sustrato. Las sustancias precursoras se seleccionan de tal manera que los productos indeseados sean volátiles a la temperatura de deposición. En la parte experimental de este trabajo se presenta un esquema básico de aspersión pirolítica para preparación de películas delgadas. Este sistema consiste principalmente de una tobera de nebulización, una solución precursora, un controlador de flujo volumétrico, un calentador del sustrato, un control de temperatura, un compresor de aire y un regulador de presión.

Con cierta frecuencia la tobera de aspersión se sitúa sobre el sustrato, en forma perpendicular o inclinada, estacionaria o con movimiento, para mejorar la homogeneidad de la película depositada. En la actualidad se utilizan sistemas de desplazamiento bidimensional ($x-y$), con motores de paso para mover el sistema de aspersión o el soporte, con lo cual se obtienen películas con mayor grado de homogeneidad y espesor controlado.

Las propiedades de la película dependen del catión y el anión, del flujo o caudal de la solución precursora nebulizada, la concentración de la disolución, la temperatura del sustrato, el gas portador, el tamaño de la gota y de la velocidad de enfriamiento después de la deposición. Estos factores también afectan el grosor de la película obtenida, pero el parámetro que más incide en el espesor de la capa es el volumen de la disolución precursora aspersada y aplicada sobre el sustrato.

La formación de la película depende también del proceso de formación de la gota, del tipo de reacción de descomposición de los precursores, de las propiedades fisicoquímicas de la disolución precursora y de la evaporación del disolvente. Las condiciones de deposición ideal se obtienen cuando la gota se aproxima al sustrato y el disolvente se evapora subitamente al entrar en contacto con el sustrato caliente. Dependiendo de la velocidad de la gota y la dirección del flujo, la gota puede aplanarse y dirigirse a la superficie del sustrato o flotar y perder movimiento [155].

▪ **Técnicas de rocío pirolítico para la preparación de películas delgadas**

Las fases críticas en la técnica de aspersión pirolítica son la obtención de gotas uniformes y finas y la descomposición térmica controlada de las gotas en términos de ambiente, localización y tiempo. Es muy común utilizar aspersores comerciales para nebulizar disoluciones precursoras; sin embargo, con estos dispositivos no se obtiene reproducibilidad del tamaño (micrométrico o submicrométrico) de las gotas y el control de la distribución del tamaño de las gotas es particularmente difícil. Esta situación ha obligado a realizar ajustes “de laboratorio” en la vía de lograr películas uniformes y de espesor controlado. Algunas de tales modificaciones son las siguientes:

Para obtener una distribución uniforme de gotas con un tamaño micrométrico o submicrométrico, se utiliza un nebulizador ultrasónico [148,156]. La disolución precursora se trata con un nebulizador ultrasónico (con una potencia del generador ultrasónico de alrededor de 100 W que es operado a una frecuencia de 2,56 MHz). En este proceso (pirosol), el vapor o aerosol generado por las ondas ultrasónicas se aplica, es llevado sobre sobre el sustrato a la temperatura de síntesis con el gas portador (aire), a través de un tubo; el disolvente se evapora en la medida en que la gota se aproxima a la placa, luego los precursores se difunden y sobre la superficie del sustrato tienen lugar las reacciones que favorecen la formación de una película delgada sólida. La principal ventaja de este método es que el flujo del gas portador es independiente del flujo del aerosol, lo que no ocurre en el caso de la nebulización neumática.

La limitación de la técnica convencional de atomización pirolítica neumática para preparación de películas delgadas es su baja eficiencia de deposición, definida como la relación entre átomos depositados sobre el sustrato y los átomos proporcionados desde la solución precursora. Recientemente la eficiencia de la deposición ha sido mejorada por la aplicación de una descarga eléctrica en forma de corona para orientar el transporte de las gotas en el aerosol hacia el sustrato. De esta manera se han reportado rendimientos superiores al 80%[157,158]. Esta técnica permite efectuar un mejor control sobre la aplicación del rocío pirolítico hacia el sustrato debido a que las gotas con carga eléctrica siguen las líneas del campo eléctrico; la eficiencia en el uso de la disolución precursora es mayor ya que todas las gotas impactan la superficie del sustrato.

Las gotas pueden ser cargadas electrostáticamente por una lámina colocada cerca de donde se produce el flujo del aerosol. Una descarga eléctrica en forma de corona se

produce cerca del borde de la lámina dando como resultado una corriente iónica que carga las gotas en su trayectoria. El voltaje aplicado está en un rango de 20 a 60kV. Esta lamina en ocasiones se utiliza en conjunto con otra lámina metálica para dirigir las gotas cargadas hacia el sustrato [157].

El aerosol se puede generar usando un transductor ultrasónico[159]. Utilizando nitrógeno como gas portador este distribuye el aerosol hacia la cámara de atomizado a través de un nebulizador de vidrio, donde luego se orienta hacia el sustrato que se encuentra a la temperatura de síntesis.

El rocío pirolítico electrostático o RPE tiene por lo general un arreglo horizontal y utiliza una configuración tubo capilar-lámina metálica para depositar películas con formas predefinidas. La lámina metálica (acero), con forma de disco, también se utiliza como sustrato. Al nebulizador (aguja hipodérmica o tubo capilar) se le aplica un voltaje cercano a los 12,5kV; luego, el aerosol emerge eléctricamente cargado. La fuerza electrostática orienta las gotas del aerosol hacia el sustrato, a la temperatura de síntesis, donde ocurre la pirólisis y fijación de la película. La distancia entre el nebulizador y el soporte es muy pequeña, alrededor de 6 μ m [160]. Las ventajas de esta técnica son la obtención de capas, con control morfológico, que pueden resultar densas o porosas dependiendo del tiempo de deposición.

Para obtener películas delgadas de alta calidad (uniformes y consolidadas) es necesario preparar aerosoles de gotas muy pequeñas, con tamaño uniforme. Para cumplir estas condiciones se ha desarrollado un nuevo nebulizador y una cámara de deposición que permite seleccionar (por tamaño) las gotas que entran en contacto con el sustrato. La principal ventaja de este sistema de aspersión pirolítica es selectividad frente al tamaño de la gota [161].

Actualmente se producen equipos comerciales para la preparación de materiales en forma de polvo o en forma de películas delgadas, recientemente se han diseñado un sistemas de control electrónico, de bajo costo y alta eficiencia, que controlan el movimiento lineal y armónico del aspersor o atomizador. Este sistema es capaz de ajustar y controlar parámetros como flujo volumétrico de disolución, magnitud de corriente en las láminas, distancia del soporte y espesor de las capas. Tal ajuste

experimental es particularmente importante para la deposición de películas delgadas de grandes áreas y con gran uniformidad.

1.4 Aplicaciones catalíticas de las perovskitas

Las perovskitas son compuestos que presentan una amplia variedad de propiedades gracias a la innumerable cantidad de estos materiales que se pueden encontrar en la corteza terrestre o que se pueden sintetizar sustituyendo tanto el catión A como el catión B. En el contexto de las cerámicas avanzadas y porosas, los óxidos metálicos con estructura tipo perovskita tienen aplicaciones como catalizadores heterogéneos en un gran espectro de reacciones químicas. Algunas de tales transformaciones, como la oxidación-reducción, dependen de la capacidad de estos sólidos para adsorber oxígeno. Así, por ejemplo, al realizar medidas de la retención de oxígeno sobre perovskitas tipo LaMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$), se ha encontrado que las que más adsorben oxígeno son las perovskitas de Mn, Co y Ni; estos resultados que coinciden con la actividad catalítica de esta serie de catalizadores.

La adsorción de oxígeno y la reducción de las perovskitas son dos características que inciden directamente en la actividad catalítica de estos materiales en las reacciones de oxidación. Se ha observado que las perovskitas que se pueden reducir más fácilmente (LaNiO_3 , LaCoO_3 y LaMnO_3) son mejores catalizadores que los óxidos más difíciles de reducir (LaCrO_3). La estabilidad térmica en atmósferas reductoras depende tanto del catión A como del catión B, se ha encontrado por ejemplo que en atmósfera de hidrógeno la cantidad de Co reducido en perovskitas LnCoO_3 aumenta al disminuir el radio iónico del elemento lantánido o de tierras raras incorporado. La mayoría de investigaciones indican que la estabilidad de la estructura aumenta al incrementar el radio iónico del elemento lantánido. Los óxidos con estructura perovskita pueden ser oxidados y reducidos reversiblemente a condiciones inferiores a la temperatura de sinterización de la especie oxidada o reducida; por ejemplo para perovskitas LaCoO_3 , la reoxidación a 673K de Co^0 y La_2O_3 reducido previamente restablece la estructura.

Por reducción a temperatura programada se ha determinado la temperatura mínima necesaria para que ocurra la reducción completa de perovskitas de lantano y los resultados son los siguientes: LaCrO_3 1000 °C, LaMnO_3 740 °C, LaFeO_3 1000 °C, LaCoO_3 625 °C, LaRhO_3 600 °C, LaNiO_3 , 425 °C. Estos resultados indican que la

perovskita más fácil de reducir es la de Ni pero presenta el problema de que el elemento reducido se evapora a las temperaturas de reacción de combustión o de oxidación de hidrocarburos. En este trabajo se sustituye Co y Mn por Ni en bajas proporciones.

Las perovskitas de manganeso LnMnO_3 y cobalto LnCoO_3 , manganitas y cobaltitas que son objeto de este trabajo, se han empleado como catalizadores en reacciones de oxidación, combustión, descomposición de óxido de nitrógeno, tratamiento de gases contaminantes emitidos por automotores, hidrogenación, hidrogenólisis de alcanos, oxidación fotocatalítica de monóxido de carbono y descomposición de peróxido de hidrógeno.

Dos de las reacciones que pueden ser catalizadas por perovskitas de cobalto y manganeso son la combustión total o la oxidación parcial de metano u otro hidrocarburo de bajo peso molecular para convertirlo a gas de síntesis y la descomposición de peróxido de hidrógeno. En este trabajo se estudia la actividad catalítica de las perovskitas sintetizadas frente a la reacción de combustión de metano.

Las perovskitas LaCoO_3 y LaMnO_3 han mostrado ser buenos catalizadores en reacciones de oxidación parcial de metano o hidrocarburos livianos gracias a su estabilidad térmica a la temperatura de operación durante la transformación; en gran medida esta actividad catalítica se explica en virtud de la movilidad de oxígeno de la red, de la presencia de Co o Mn reducidos con alta dispersión sobre sesquióxidos de lantano La_2O_3 y por ende de la disminución de la formación de coque, que es el principal problema de otros catalizadores que se preparan por impregnación de un metal noble o de iones de elementos de transición.

En esta investigación se evalúa la actividad de las perovskitas a altas temperaturas en una reacción de oxidación de un hidrocarburo. Las perovskitas son buenos catalizadores para esta reacción principalmente por la presencia de altos estados de oxidación de los cationes componentes y las vacancias de oxígeno del material. Esto se ha confirmado con perovskitas que contienen Ni.

Según la literatura especializada en el tema, el metano se puede oxidar parcialmente para convertirse a gas de síntesis directamente cuando el tiempo de contacto con el catalizador es muy bajo, del orden de los ms; en la mayoría de los casos el metano se

convierte a gas de síntesis pasando por una etapa intermedia de combustión total y producción de CO_2 y H_2O y el posterior reformado de metano con CO_2 o H_2O . En ambos casos se produce calor que puede afectar la estabilidad térmica del catalizador. Los mejores catalizadores empleados para esta reacción son metales nobles y elementos de transición soportados, pero generalmente quedan soportados en forma de partículas grandes o estas se forman durante el ciclo catalítico por procesos de movilidad y sinterización que disminuyen la actividad del catalizador; además se deposita coque. Las perovskitas permiten una buena dispersión del elemento de transición que se reduce y se oxida reguladamente durante la reacción.

Las perovskitas que contienen lantanidos presentan buena estabilidad térmica y dependiendo de la composición regeneran continuamente el metal de transición reducido con buena dispersión. Las propiedades redox de estas perovskitas se pueden modificar por sustitución del lantánido o del catión de la posición B.

En el caso de la descomposición de H_2O_2 el mecanismo se basa en una transferencia cíclica de electrones en el cual un electrón es transferido desde un sitio reducido sobre la superficie del catalizador a un ion peróxido para producir un radical OH^\bullet y otro electrón es transferido desde el ion peróxido a un sitio oxidado en la superficie de la perovskita para producir un radical HO_2^\bullet [8]

En la oxidación parcial catalítica la formación de metano disminuye si se usa oxígeno molecular de buena pureza; esto requiere de procesos de separación de oxígeno del aire e implica riesgo en cuanto a la manipulación de mezclas de metano y oxígeno.

Las perovskitas de lantano ofrecen características interesantes como soportes para catalizadores metálicos; la reducción controlada de estos materiales puede dar como resultado la dispersión de partículas finas del metal de transición sobre sesquióxidos La_2O_3 ; para el caso de perovskitas de lantano y cobalto la reducción da como resultado partículas de cobalto dispersas sobre óxido de lantano. La sustitución de lantano por otros iones de elementos de tierras raras de menor radio iónico disminuye la estabilidad y baja la temperatura a la cual ocurre la reducción. Dependiendo del ión sustituyente puede suceder o no la reoxidación del elemento de transición. La producción de gas de síntesis se ve favorecida por la presencia de sustituyentes de lantano que disminuyan la reoxidación. En perovskitas de LnCoO_3 se ha encontrado mayor actividad y selectividad

en la oxidación parcial de metano a gas de síntesis cuando el elemento lantánido es Gd y Sm debido a la mayor estabilidad del cobalto reducido sobre los sesquióxidos Gd_2O_3 y Sm_2O_3 .

1.5 Aplicaciones de los óxidos con estructura perovskita en catálisis heterogénea.

En el contexto de la ciencia y tecnología de los materiales cerámicos, las perovskitas son sólidos oxídicos policatiónicos que resultan de gran interés; sin embargo, el enfoque de este trabajo está dirigido hacia la utilidad de sistemas $LnCoO_3$ y $LnMnO_3$ en catálisis heterogénea. El interés que despiertan estos materiales en este campo, se debe a su alto potencial como catalizadores en procesos de oxidación.

Tratándose de procesos de oxidación en general, los óxidos metálicos siempre ocupan un importante lugar para su uso como catalizadores. La oxidación de SO_2 , la oxidación de alcoholes para la producción de compuestos carbonílicos y la oxidación de gases de exhosto en automóviles son tan sólo algunas de las aplicaciones concretas que muestran la importancia de los óxidos metálicos en catálisis heterogénea.

La razón principal del éxito de los óxidos metálicos radica en la capacidad que poseen muchos de ellos incluidos los de estructura perovskita, para promover la oxidación de la molécula de interés con oxígeno proveniente de la superficie del catalizador. La deficiencia de oxígeno superficial así creada, se compensa con oxígeno proveniente del interior del sólido, cuya deficiencia es a su vez suplida por oxígenos estructurales vecinos que se difunden dentro del sólido de modo sucesivo, haciendo que haya un desplazamiento neto de la deficiencia dentro del cristal, hasta que en otro punto de la superficie se adsorbe oxígeno molecular proveniente de la corriente gaseosa, supliéndose así la deficiencia neta de oxígeno inicialmente generada. Este proceso de oxidación – reducción sucesiva en ausencia neta de cambios estructurales y morfológicos del óxido metálico, constituye un mecanismo de reacción llamado “Mecanismo Mars – Van Krevelen”. Por ejemplo en la oxidación de monóxido de carbono, una molécula de CO se adsorbe y se convierte en CO_2 con un átomo de oxígeno de la superficie del sólido, la deficiencia de oxígeno se difunde por el sólido y la vacancia que queda se neutraliza en otro punto de la superficie por adsorción de oxígeno gaseoso.

Esta concepción de la catálisis heterogénea frente a la oxidación ha abierto paso a una de las líneas de investigación de mayor actividad en la actualidad, la cual busca el desarrollo de materiales con alta movilidad de oxígeno capaces de actuar por largos periodos de tiempo sin detrimento de la actividad catalítica o de la estructura del óxido metálico.

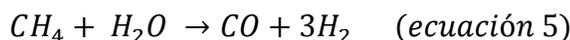
Muchos óxidos con estructura perovskita han demostrado tener muy buena movilidad de oxígenos y se reportan en la literatura como altamente eficientes para la oxidación de CO e hidrocarburos ligeros como metano y propano; sin embargo se trata de una tecnología que aún está en desarrollo, que exige más estudio antes de que su aplicación sea una realidad.

Con el fin de ilustrar la pertinencia del desarrollo de rutas óptimas de síntesis de materiales catalíticos como las perovskitas de lantano, a continuación se describen algunas aplicaciones de gran interés tecnológico.

1.6 Aplicaciones del gas natural.

El gas natural es uno de los recursos naturales más importantes de los que dispone la humanidad. En contraste con las cada día más escasas reservas mundiales de petróleo, el gas natural presenta mayor disponibilidad y abundancia, tanto en Colombia como en el resto del planeta [16]. Se trata de un recurso empleado ampliamente como combustible y con gran potencial para ser utilizado como el punto de partida de múltiples síntesis de amplio interés industrial, las cuales tienen la capacidad de conferirle mucho mayor valor del que supone su uso directo como fuente de energía. El principal componente del gas natural es el metano (CH₄). Un aprovechamiento óptimo del gas natural supone entonces desarrollar procesos químicos altamente eficientes que usen ese gas como materia prima y que sean altamente generadores de valor añadido. Pero el metano es una molécula orgánica de unas características químicas tales que su transformación en productos de interés económico y con alto rendimiento, exige el desarrollo de catalizadores y de procesos catalíticos heterogéneos para los cuales aún falta mucho por investigar.

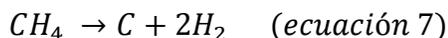
La tecnología comúnmente usada para la conversión de metano es el reformado catalítico con vapor (*Steam Reforming*) para la producción de gas de síntesis:



Paralelamente a esta reacción, se da la reacción conocida como “*water gas shift reaction*” (WGSR):

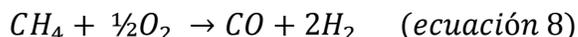


Así como la deshidrogenación del metano para producir carbón:



En la figura 1-9 se muestra un esquema resumido de algunas de las más importantes alternativas de transformación del metano, vía gas de síntesis.

A pesar de que el reformado de metano con vapor (*Steam Reforming*) es un proceso relativamente bien conocido, en años recientes se ha venido incrementando el interés y la investigación para la obtención de gas de síntesis a través de oxidación parcial:

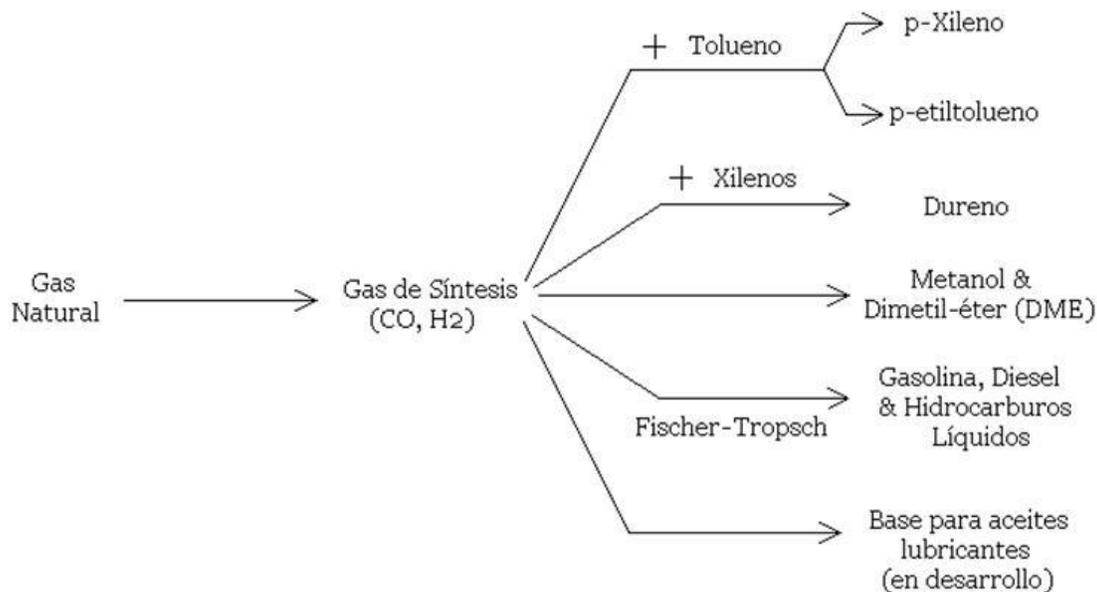


La naturaleza química del metano hace que procesos de oxidación parcial como éste, no hayan sido posibles hasta ahora en la industria. El éxito de tales síntesis demanda el desarrollo de catalizadores capaces de ofrecer alta selectividad, principalmente para la producción de hidrógeno.

Existen muchas razones que hacen deseable la oxidación parcial de metano por encima del reformado con vapor. La primera de ellas es que la reacción de oxidación parcial produce un gas de síntesis con una relación H₂:CO más apropiada para ser empleada en la síntesis de Fischer – Tropsch, para la producción de hidrocarburos pesados, lo cual a su vez es una alternativa tecnológica viable ante una eventual escasez de combustibles líquidos.

En segundo lugar, mientras que el reformado con vapor es una reacción que consume cantidades considerables de energía ($\Delta H_r^0 = 53,87 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_r^0 = -8,31 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_r^0 = -21,40 \text{ kcal mol}^{-1}$), la oxidación parcial, además de ser exotérmica ($\Delta H_r^0 = -8,60 \text{ kcal mol}^{-1}$), comúnmente se da a alta velocidad, lo cual permitiría llevar a cabo la

Figura 1-7 Esquema de las principales transformaciones de interés industrial con gas natural (metano) como materia prima



reacción en reactores adiabáticos de tamaño reducido, diseñados para operar en régimen auto-térmico, lo cual significaría una cuantiosa reducción en el consumo de energía frente al reformado con vapor.

Hasta ahora, en la investigación de este proceso se han reportado resultados interesantes empleando catalizadores monolíticos basados en óxidos complejos de estructura tipo perovskita-fluorita, promovidos por pequeñas cantidades de metales nobles. En general los óxidos con estructura perovskita son catalizadores muy promisorios para hacer del proceso de oxidación parcial de metano a gas de síntesis una realidad industrial.

Uno de los factores que en la actualidad más está impulsando la producción de gas de síntesis, es la importancia del desarrollo de tecnologías apropiadas para la producción de hidrógeno.

El hidrógeno no sólo es un gas de altísima demanda en instalaciones de refinación de petróleo, sino que es uno de los vectores energéticos de mayor importancia para el futuro cercano en todo el mundo. En efecto, tanto por motivos ambientales como económicos y políticos, la sociedad moderna está llamada a dejar de pensar su futuro desarrollo en la solo en la combustión de hidrocarburos a la mayor brevedad posible, especialmente en

automóviles y demás vehículos, por ser éstos los de mayor impacto sobre el consumo. El desarrollo de automóviles impulsados por celdas de combustible (dispositivos electroquímicos que generan una corriente eléctrica útil a expensas de reacciones de oxido-reducción en sus electrodos) constituye una de las alternativas más atractivas para buscar solución a esta problemática. Una de las celdas de combustible de mayor interés en la actualidad es aquella que aprovecha la energía de formación del agua a partir del hidrógeno y el oxígeno, puesto que presenta una elevada productividad (alta densidad de corriente eléctrica por mol reactante) y agua pura como único subproducto de desecho.

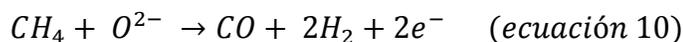
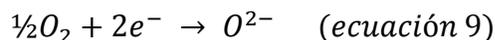
Si bien el oxígeno se encuentra disponible fácilmente en el aire, un suministro de hidrógeno seguro y económico es el principal reto tecnológico. El mayor impedimento, actualmente radica en que, de implementarse la masificación del transporte movido por celda de hidrógeno, se requeriría desarrollar toda una infraestructura alrededor del suministro de este gas así como toda una industria automotriz productora de vehículos compatibles con esa fuente de energía. Esto, requiere un desarrollo armónico de las industrias energética y automotriz que es difícil de conseguir en la práctica. O bien, la industria de los combustibles comienza por crear infraestructura de masificación del hidrógeno sin que haya aún vehículos que lo demanden, o la industria automotriz comienza por producir automóviles que aún no cuentan con suficiente abastecimiento de combustible.

Una alternativa consiste en la producción catalítica del hidrógeno vía la reacción in situ, en los vehículos, a partir de metano. Si se usa esta ruta, por un lado se puede tomar oxígeno atmosférico sin que sea necesario introducir agua ni calor en el sistema, como sí lo sería en caso de que se aplicara la reacción de conversión de metano a gas de síntesis. Las perovskitas de lantano (especialmente las manganitas y las cobaltitas) son una familia de materiales altamente promisorios para hacer de esto una realidad en un futuro no muy lejano.

1.7 Conversión electro-catalítica de metano a gas de síntesis.

Algunas investigaciones plantean el uso de perovskitas como electrodos en dispositivos electroquímicos y algunos autores reportan actividad específica para la oxidación electroquímica de metano a gas de síntesis.

Lo que se busca en estos casos es propiciar la conversión del metano sin que entre en contacto directo con el oxígeno gaseoso, lo cual permite inhibir reacciones colaterales indeseables. Al igual que en la celda de hidrógeno, se produce potencia eléctrica útil. Las reacciones en cada electrodo son las siguientes:

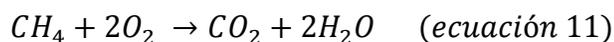


Los óxidos con estructura perovskita han mostrado una alta actividad electro-catalítica, para ésta y otras reacciones electroquímicas de oxidación. Su utilidad como electrodos radica en las ventajas que éstos materiales presentan para el transporte del ion óxido O^{2-} dentro de la estructura sólida, fenómeno íntimamente ligado con la movilidad de oxígeno que favorece los procesos de oxidación no electroquímicos a través del mecanismo Mars – Van Krevelen. De modo particular, se ha reportado actividad electro-catalítica de varias manganitas de lantano ($LaMn_{1-x}M_xO_3$ con M un metal dopante) en la conversión electro-catalítica de metano a gas de síntesis.

Adicionalmente, se ha reportado el uso de manganitas de lantano y estroncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) como electrodos de celdas de combustible de hidrógeno; es decir que, las manganitas de lantano son materiales altamente promisorios para electrocatálisis en celdas de combustible tanto de hidrógeno como de hidrocarburos livianos.

1.8 Combustión catalítica de metano

No sólo la obtención de gas de síntesis por oxidación parcial es un objetivo atractivo. También lo es el aprovechamiento del metano como combustible con el mínimo impacto ambiental a través de una combustión catalítica completa de metano:



Y no sólo de ese gas sino de otros hidrocarburos livianos con alto potencial de ser empleados como combustible. El interés en el desarrollo de catalizadores para combustión es eminentemente ambiental, pues la combustión catalítica tiene la expectativa de ser completa, reduciéndose así las emisiones de material particulado, hidrocarburos no convertidos y monóxido de carbono, al tiempo que supone un aprovechamiento superior del recurso energético. Una aplicación en esta dirección es

muy promisorio para mitigar el impacto ambiental de hornos y calderas industriales que trabajan a altas temperaturas de combustión y que generan óxidos de nitrógeno por la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno del aire. Con el empleo de catalizadores apropiados se pueden bajar las temperaturas de combustión y así disminuir la emisión de estos gases contaminantes.

Por otro lado, en la industria del gas natural, la reacción de combustión de metano puede constituir una respuesta a la necesidad de suministro de calor asociada a la explotación del gas natural del subsuelo o del fondo marino en forma de hidratos de metano. En efecto, hay situaciones en las que los yacimientos de gas natural no entregan metano en cantidades apreciables; lo que se encuentra por lo común es una mezcla de múltiples hidratos de metano, los cuales deben ser descompuestos *in situ*, para que su utilización sea eficiente.

Las ventajas que tiene la combustión catalítica en este proceso son muy importantes: además de ofrecer alta eficiencia del combustible, es segura, e implica un mínimo impacto ambiental en virtud de sus esencialmente nulas emisiones de CO, óxidos de nitrógeno e hidrocarburo no convertido. En adición a ello, la catálisis de la oxidación total de hidrocarburos livianos, es también de importancia en el campo de los convertidores catalíticos para el tratamiento de emisiones de automóviles, y en el tratamiento de gases de combustión en general, lo cual constituye un gran interés de carácter ambiental.

Es por todo esto que la combustión catalítica total de metano constituye otro frente de investigación importante en materia de procesos de oxidación, en el cual el uso de perovskitas como catalizadores, particularmente manganitas de lantano y cobaltitas de lantano, promete ser una alternativa viable.

2. Capítulo 2: Metodología

Este capítulo de la tesis incluye varias etapas, primero la descripción de los métodos de síntesis empleados, luego el establecimiento de las condiciones de síntesis más adecuadas atendiendo los sistemas objeto de estudio. Una vez realizadas estas dos etapas es necesario evaluar los resultados de la caracterización física y química de los sólidos preparados y por último la realización de las pruebas catalíticas.

2.1 Síntesis de óxidos con estructura perovskita

Las rutas de síntesis de rocío pirolítico y el método citrato se escogieron para la preparación de las cobaltitas de lantano y manganitas de lantano, óxidos con estructura perovskita como se mencionó antes, cuyas fórmulas $La_{1-x}TR_xCo_{1-y}Ni_yO_3$ y $La_{1-x}TR_xMn_{1-y}Ni_yO_3$ donde TR hace referencia a la adición de un elemento de la primera serie de tierras raras o lantánidos de en este caso en particular cerio, gadolinio, praseodimio samario, neodimio y erbio ; x e y se variaron entre 0 y 0,2.

Para aplicar estos métodos, se prepararon disoluciones acuosas de los precursores nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de manganeso hexahidratado ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). Todos estos precursores son de la casa comercial Merck con un grado de pureza superior al 99%. Se prepararon disoluciones iniciales (madre) con concentraciones 1,0 M que se valoraron por titulación con Na_2EDTA (sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético) empleando los indicadores negro de eriocromo T para manganeso (pH 10) y murexida para para cobalto (pH 9) y níquel pH 10); la disolución de cerio se vasloró por retroceso con Na_2EDTA titulando el exceso con sulfato de zinc, en presencia de 1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN) como indicador

Las disoluciones de nitrato de lantano, gadolinio, praseodimio samario, neodimio y erbio se prepararon a partir de los óxidos correspondientes de la marca Merck con pureza de 99,99%, Los óxidos exactamente pesados, calcinados previamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h

para eliminar carbonatos e hidróxidos, se disolvieron en cantidades estequiométricas de solución de ácido nítrico, la concentración de las soluciones fue de 1,0 M para nitrato de lantano y 0,5 M para gadolinio, samario y neodimio.

La disolución de citrato se preparó a partir de ácido cítrico monohidratado, $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, marca Merck, con una pureza del 99%. Esta disolución tuvo una concentración 1,0 M y su título se verificó con disolución de NaOH (valorada frente a biftalato de potasio), en presencia de fenolftaleína como indicador. Para la obtención de óxidos en forma de películas delgadas por aspersion pirolítica en forma de polvo por el método citrato y por aspersion pirolítica, los precursores se prepararon por dilución a partir de las disoluciones madre. En las tablas 2-1 y 2-2 se presenta un resumen con las composiciones y concentraciones más usadas.

Tabla 2-1: Composiciones de las disoluciones empleadas en las síntesis de óxidos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ con las correspondientes concentraciones (molaridad) de los cationes componentes en la mezcla acuosa.

Composición	$[\text{La}^{3+}]$ (M)	$[\text{TR}^{3+}]$ (M)	$[\text{Co}^{2+}]$ (M)	$[\text{Ni}^{2+}]$ (M)
LaCoO_3	0,10	0,00	0,10	0,00
$\text{La}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{CoO}_3$	0,09	0,01	0,10	0,00
$\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{CoO}_3$	0,08	0,02	0,10	0,00
$\text{LaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	0,10	0,00	0,09	0,01
$\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	0,10	0,00	0,08	0,02
$\text{La}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	0,09	0,01	0,09	0,01
$\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	0,08	0,02	0,08	0,02
Concentración de ácido cítrico 0,2M relación citrato /catión = 1				

Se prepararon disoluciones adicionales con concentraciones $[\text{La}^{3+} + \text{TR}^{3+}]$ y $[\text{M}^{2+} + \text{Ni}^{2+}]$ ($\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) de 0,01 M; 0,05M, y 0,50M para sintetizar algunos óxidos en forma de película delgada o en forma de polvo por ambos métodos. En algunas disoluciones precursoras para el método citrato se varió la relación citrato:catión en los valores 2 y 4; también se ajustó el pH de las disoluciones, entre 1 y 10, adicionando disolución acuosa de amoníaco. Se decidió no variar el pH de las disoluciones precursoras de los óxidos

Tabla 2-2 Composiciones de las disoluciones empleadas en las síntesis de óxidos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ con las correspondientes concentraciones (molaridad) de los cationes componentes en la mezcla acuosa.

Composición	$[\text{La}^{3+}]$ (M)	$[\text{TR}^{3+}]$ (M)	$[\text{Mn}^{2+}]$ (M)	$[\text{Ni}^{2+}]$ (M)
LaMnO_3	0,10	0,00	0,10	0,00
$\text{La}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{MnO}_3$	0,09	0,01	0,10	0,00
$\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{MnO}_3$	0,08	0,02	0,10	0,00
$\text{LaMn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	0,10	0,00	0,09	0,01
$\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	0,10	0,00	0,08	0,02
$\text{La}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	0,09	0,01	0,09	0,01
$\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	0,08	0,02	0,08	0,02
Concentración de ácido cítrico 0,2M relación citrato /catión = 1				

con sustituciones porque varios de ellos precipitan a diferentes valores de pH; en este caso, todas las disoluciones se prepararon con el pH natural, que osciló entre 1 y 2 para la mayoría de los iones.

2.1.1 Síntesis de óxidos por el método citrato

Los óxidos mixtos con estructura perovskita con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{M}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ (M = Co, Mn) fueron preparadas de acuerdo a la siguiente rutina:

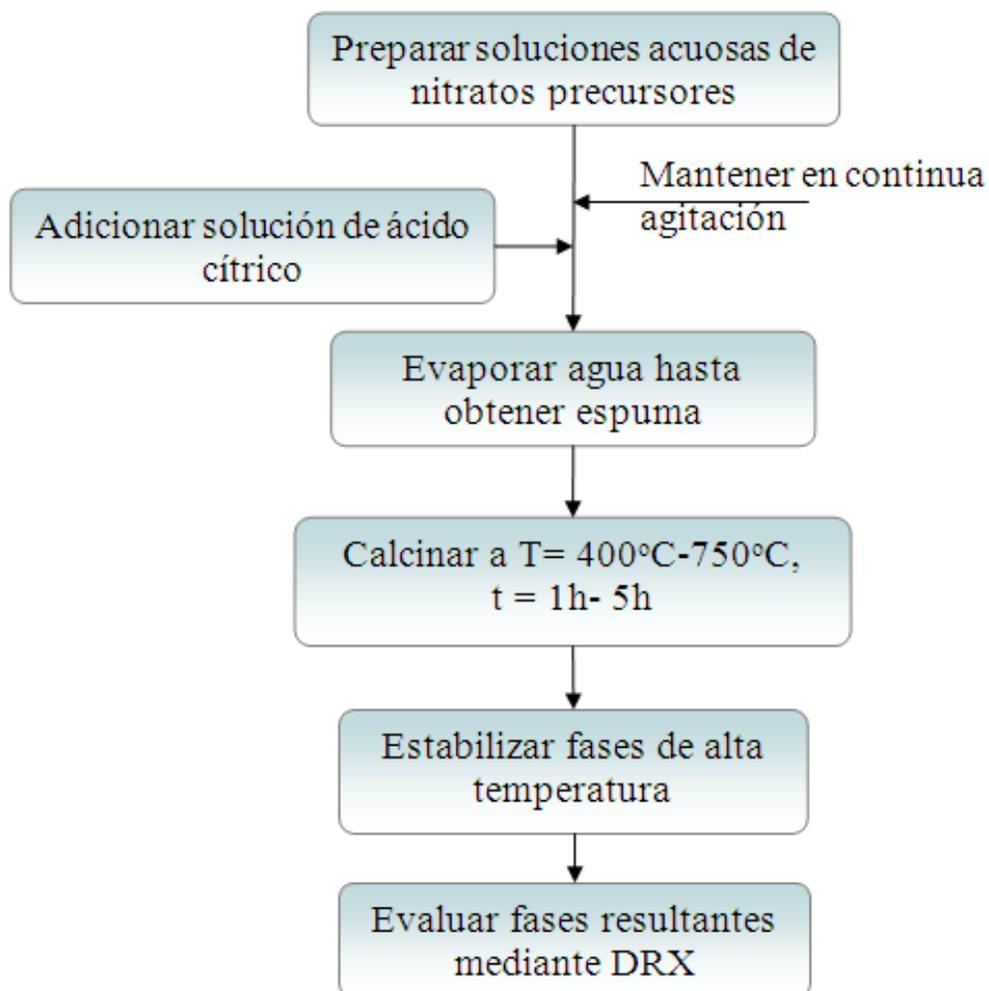
- Se preparó una solución en agua desionizada con los nitratos correspondientes y concentraciones 0,10 M para $[\text{La}^{3+}+\text{TR}^{3+}]$ y $[\text{M}^{2+}+\text{Ni}^{2+}]$ ($\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$); se adicionó ácido cítrico con una concentración de 0,20 M (relación citrato/catión = 1:1). Estas fueron las concentraciones de las disoluciones más empleadas para preparar óxidos mixtos por este método. A algunas disoluciones se les ajusto el pH adicionando disolución acuosa de amoníaco.
- La disolución así obtenida se sometió a un proceso de gelificación y secado a 100 °C en una estufa hasta obtener una espuma.
- La espuma fue sometida a un tratamiento térmico a 200 °C en un horno durante 1 h para terminar de secar la espuma, luego a 400 °C, para descarboxilar o descomponer controladamente las especies de ácido cítrico y finalmente a una temperatura de

calcinación a 600 °C o 750 °C para eliminar la materia orgánica remanente y consolidar la estructura cristalina.

En la figura 2-1 se muestra el diagrama de flujo con los pasos seguidos para preparar los óxidos por el método citrato.

La concentración de los precursores La +TR fue de 0,10 M, al igual que para el sistema M + Ni 0,10 M. Todos los cationes sustituyentes se adicionaron a las disoluciones en las proporciones estequiométricas correspondientes.

Figura 2-1: Diagrama de flujo del procedimiento de preparación de perovskitas por el método sol – gel con citratos.



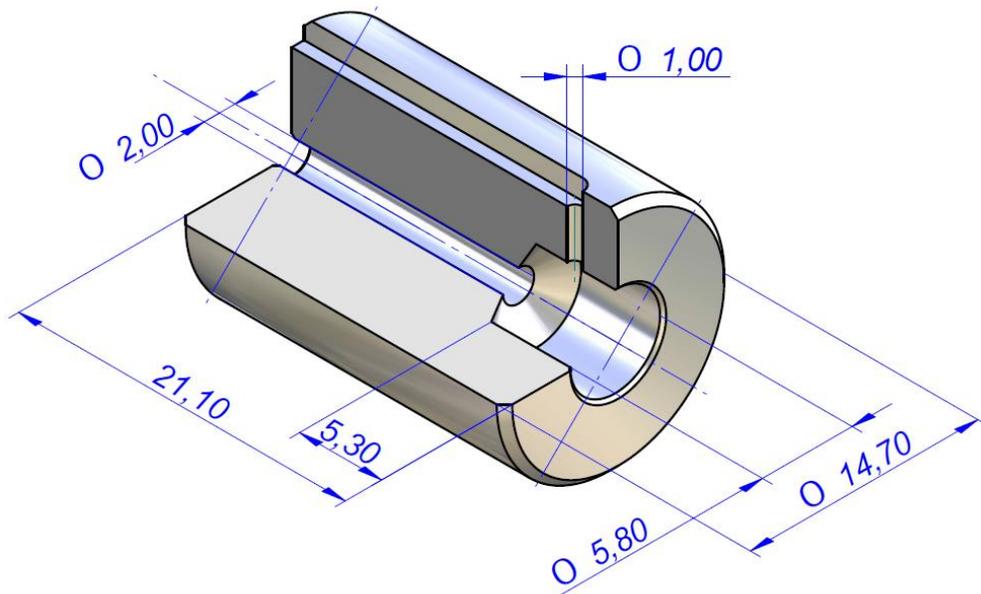
2.1.2 Síntesis por el método de atomización pirolítica.

- **Características técnicas de los reactores.**

Para la síntesis de los óxidos objeto de este trabajo se diseñaron y construyeron 2 reactores, uno para preparar los óxidos en forma de película delgada y otro para los óxidos en forma de polvo.

Una de las partes más importantes de los dos reactores es la tobera de nebulización que es el dispositivo que atomiza la disolución precursora cuando esta entra en contacto con una corriente de aire (gas empleado para la aspersion y transporte del aerosol hasta la zona caliente donde ocurre la reacción o descomposición de los precursores y cristalización. En la tobera diseñada y construida en este trabajo el aire a una presión de 2,0 atm (para la mayoría de las muestras) entra en contacto con la solución en la tobera, el punto de nebulización está localizado en los dos extremos de los tubos que conducen los fluidos y que están situados a un ángulo de 90° entre ellos.

Figura 2-2: Esquema y dimensiones de la tobera de atomización

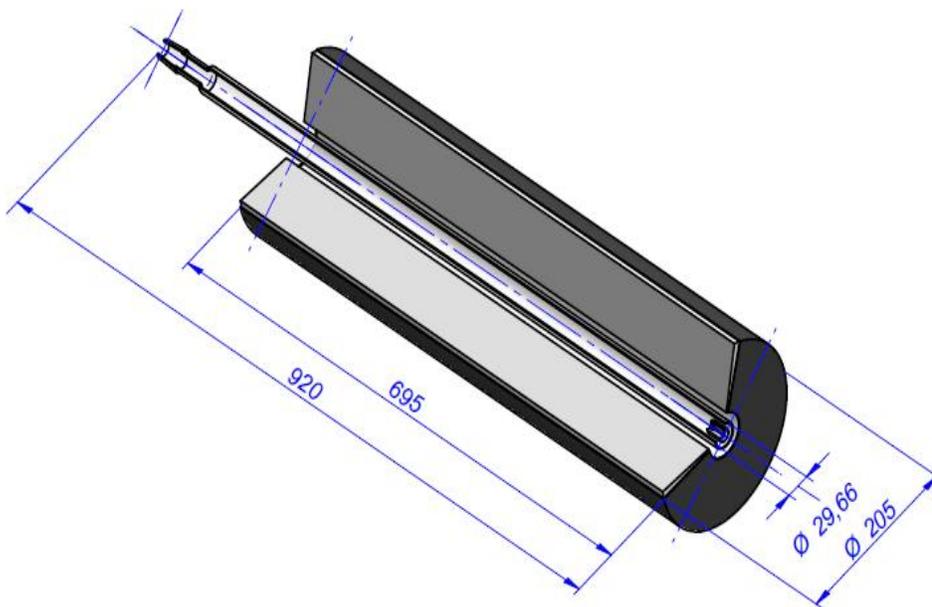


La tobera se diseñó de tal forma que permitió colocar y ajustar los dos tubos en una posición óptima para lograr producir un aerosol de buena calidad con tamaño

relativamente uniforme. Se construyeron toberas en aluminio y en Teflón®; los tubos que conducen la solución son de acero inoxidable y polipropileno con diámetro interno de 0,8 mm para la disolución y 1,0 mm de diámetro interno para el aire. La posición de los dos tubos se ajustó por ensayo y error alejando y aproximando los extremos de los dos tubos y evaluando la calidad del aerosol con un láser rojo por efecto Tyndall. En la figura 2-2 se muestran las principales dimensiones de la tobera de atomización.

Un horno tubular con sistema de calentamiento por resistencias eléctricas fue empleado para suministrar la energía necesaria para la evaporación del disolvente, la precipitación descomposición de los precursores y cristalización. En el interior del horno se ajustó un tubo de cuarzo con diámetro externo de 3,0 cm en el cual se transportó el aerosol y se formaron las partículas de los óxidos mixtos con forma esférica. En la figura 2-3 se describen las dimensiones más importantes del reactor, en ella, se muestra un corte del horno tubular, se indica la posición del tubo de cuarzo y se señala la posición de la tobera de aspersión. El horno tiene una longitud aproximadamente de 70 cm un diámetro de 20 cm y una zona de aproximadamente 5 cm donde están localizadas las resistencias de calentamiento; el centro de esta zona está localizado a 23 cm de extremo donde se colocó la tobera de nebulización (o atomizador).

Figura 2-3: Esquema del reactor de atomización pirolítica con sus partes (dimensiones en mm)



El eje longitudinal del horno tubular y el tubo de cuarzo se pusieron a un ángulo de 15° con respecto a la horizontal con el fin de mejorar el desplazamiento de las partículas de óxido formado hacia una malla colectora y evitar el sobrecalentamiento de la tobera ya que esta situación conlleva a un taponamiento del ducto de la disolución por efectos de secado.

Las propiedades de los óxidos sintetizados por este método resultan afectadas por la temperatura y las dimensiones de la zona caliente dentro de reactor durante el proceso de síntesis. Con el fin de evaluar el comportamiento térmico del reactor, empleado en la síntesis de óxidos en forma de polvo objeto de esta tesis, se realizaron medidas de temperatura en diferentes zonas situadas a diferentes distancias desde la entrada del tubo de cuarzo, empleando un termopar tipo K encaquetado en acero inoxidable que se iba desplazando en el interior del tubo. En la Figura 2-4 se muestra el perfil de temperatura cuando el punto más caliente dentro del reactor es de 600°C y sin presencia de corrientes de aire. El efecto de aire a diferentes presiones fue medido de forma similar midiendo la temperatura dentro del tubo de cuarzo cuando se aplicó aire a diferentes presiones. En la figura 2-5 se muestra el comportamiento térmico del horno en esas condiciones.

Figura 2-4: Perfil térmico del reactor de atomización pirolítica sin la aplicación de aire a presión.

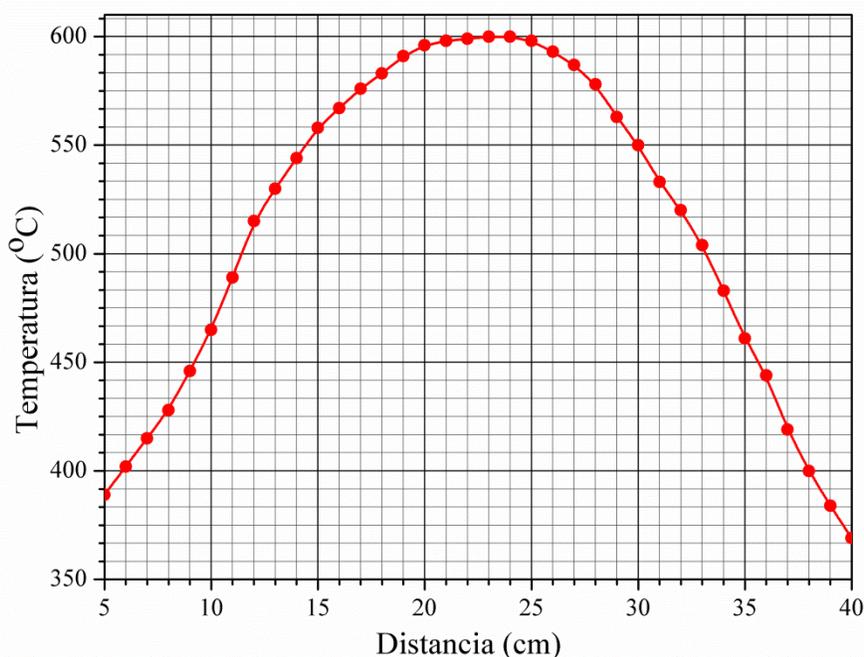
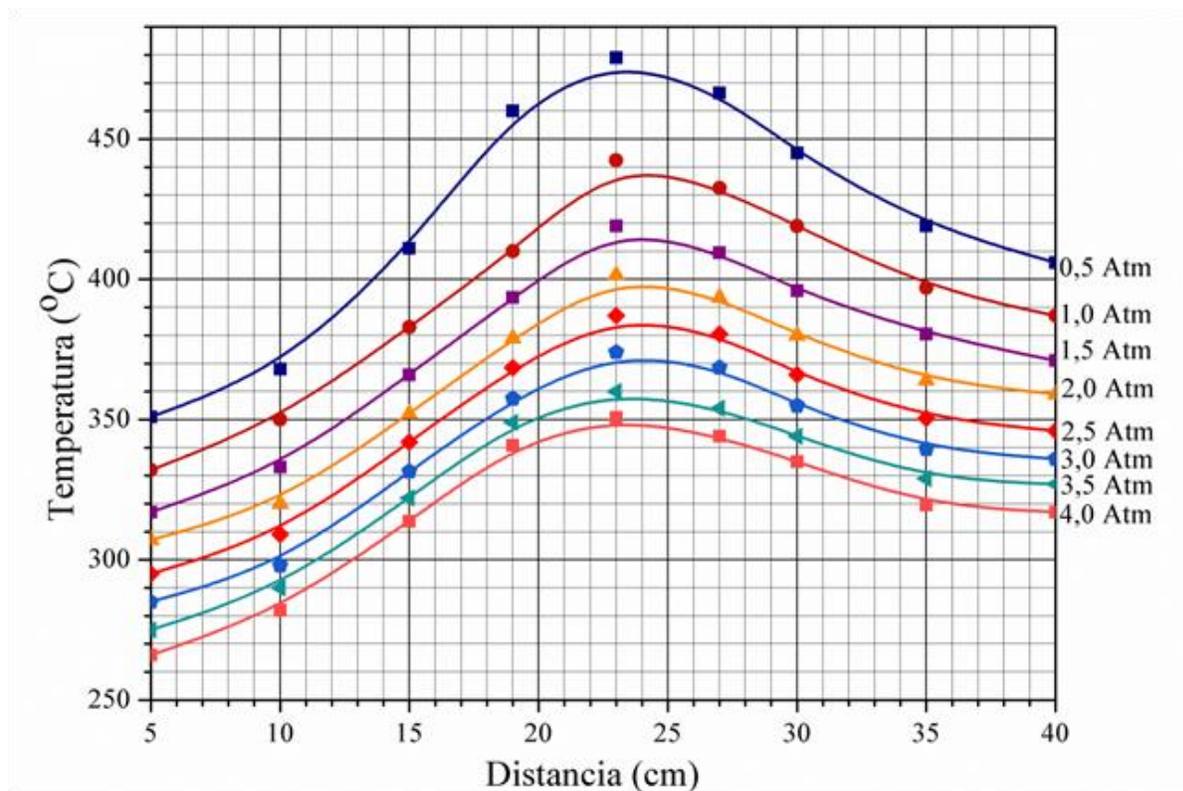


Figura 2-5: Perfil térmico del reactor de atomización pirolítica con aplicación de aire a diferentes presiones.

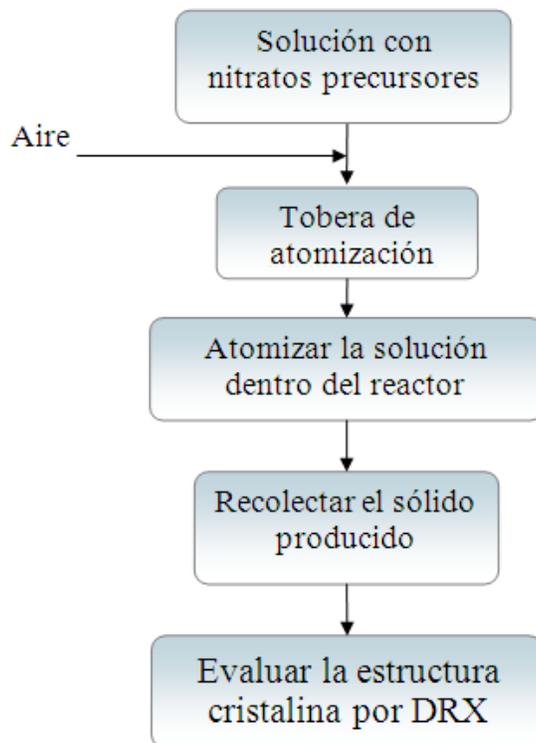


En esta figura se puede apreciar el comportamiento térmico del horno para el caso en que la temperatura en la zona más caliente del horno es de 400 °C, para una presión de 2,0 atm de aire. Al aumentar la presión de aire, la temperatura va disminuyendo en todas las zonas del reactor; también se observa que a mayor presión menores son los gradientes térmicos entre las diferentes zonas del horno.

- **Síntesis de óxidos en forma de película delgada y polvo por el método de rocío pirolítico**

Los óxidos en forma de partículas finamente divididas se prepararon aplicando un aerosol de las soluciones acuosas con los precursores de lantano, tierras raras, ión metálico (cobalto o manganeso) e iones níquel, en las relaciones estequiometrias apropiadas, dentro del tubo de cuarzo localizado dentro del horno tubular, a la temperatura de síntesis. En la figura 2-6 se muestra el diagrama de flujo con la rutina empleada para esta síntesis.

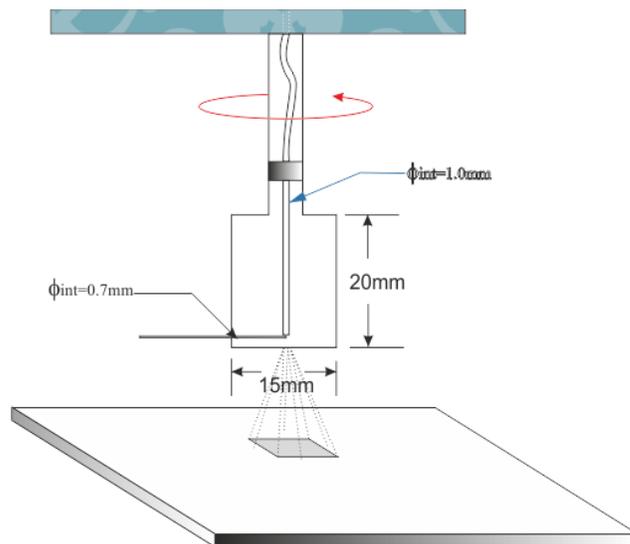
Figura 2-6: Diagrama de flujo del procedimiento de preparación de perovskitas por el método de atomización pirolítica.



Previo al diseño, construcción del reactor y preparación de los óxidos en forma de polvo se armó un montaje para preparar películas delgadas de óxidos LaMnO_3 y LaCoO_3 , y se sintetizaron varias muestras con el fin de obtener información que pudiera ser aplicada al sistema y procedimiento utilizado para preparar los óxidos en forma de polvo.

Para la preparación de las películas se emplearon sustratos de vidrio (laminas) sometidos a un previo proceso de limpieza. Las películas se prepararon por el método de rocío pirolítico pulsado, en el cual el aerosol se extendió sobre el sustrato de vidrio caliente; como resultado de la evaporación del disolvente y la descomposición de los precursores y la reacción se obtuvieron capas de óxido con espesores que variaron según el volumen nebulizado de disolución. En la figura 2-7 se muestra el esquema básico del reactor empleado para preparar películas delgadas de cobaltitas de lantano y manganitas de lantano (la tobera de atomización se presenta a una escala mayor que los demás componentes)

Figura 2-7: Esquema básico del reactor empleado para preparar películas delgadas



Las películas se prepararon a partir de disoluciones de nitrato de lantano 0,1 M y nitrato de manganeso (o cobalto) 0,1 M. En algunas pocas preparaciones se hizo sustitución parcial del La por Ce y Nd. La temperatura del soporte se varió entre 450 °C y 600 °C; el aerosol se aplicó sobre el sustrato durante 10 segundos para luego calentar, durante 1 minuto, en el interior del horno a la temperatura deseada para consolidar las fases. Esta operación se repitió tantas veces como fue necesario para obtener una película con el grosor deseado luego de aplicar el volumen apropiado de disolución precursora. Se prepararon películas con volúmenes que fueron variados entre 0,50 y 10,0 mL. La disolución se aspersó con un flujo volumétrico de 2,0 mL/min y aire seco como gas de transporte a una presión de 2,0 atm.

El procedimiento para preparar los óxidos en forma de polvo consistió en aplicar un aerosol producido a partir de las disoluciones precursoras a través de un tubo de cuarzo de 3,0 cm de diámetro externo y de 92 cm de longitud, que se encontraba dentro de un horno tubular a la temperatura de reacción. Los sólidos obtenidos fueron recolectados en una malla metálica No 325 US Standard colocada en el extremo de tubo. La presión del aire seco empleado como gas de atomización y de arrastre fue de 1,0 y 2,0 atm; el caudal volumétrico de la disolución atomizada se varió entre 1,0 y 3,0 mL/min y la temperatura del reactor entre 500°C y 900°C.

2.2 Caracterización de los sólidos.

En este apartado se hace una breve presentación de las técnicas analíticas empleadas en la caracterización fisicoquímica de los sólidos preparados en esta investigación; para cada una de ellas se incluye una referencia acerca del equipo usado, el fundamento de la técnica, las condiciones de operación y la información que a partir del análisis de los resultados se obtiene.

2.2.1 Análisis térmico

Bajo la denominación de análisis térmico se encuentra una serie de técnicas analíticas que permiten la caracterización de materiales, por lo regular en estado de agregación sólido, midiendo las variaciones de propiedades como masa, temperatura, entalpía, ópticas, mecánicas, eléctricas y transición de fase entre otras; en función de un calentamiento realizado en una rutina de trabajo específica. Es una técnica destructiva que permite, unida a otros métodos de análisis, examinar la evolución de los productos obtenidos durante el ensayo.

En el análisis termogravimétrico (ATG) se mide la variación de la masa en función de la temperatura, se registran los cambios de masa que sufre la muestra durante el calentamiento; el análisis se puede realizar en una atmósfera oxidante, reductora o inerte dependiendo del gas en el que se realiza; la variación de la atmósfera de análisis permite evaluar el comportamiento del sólido estudiado, atendiendo a su reactividad y de esta forma seguir la evolución de las reacciones o descomposiciones que justifican las pérdidas de masa. En los equipos modernos es posible regular la velocidad de calentamiento mediante la programación precisa de gradientes, esto permite evaluar con mayor precisión el comportamiento térmico de la muestra analizada. Los productos de reacción o descomposición pueden establecerse cuando al equipo de análisis térmico es se le acopla un espectrómetro de masas o un equipo de espectroscopia infrarroja.

El análisis termogravimétrico aporta información que permite evaluar la estabilidad térmica de sustancias con miras a su utilización, almacenamiento o disposición final; se puede usar para determinar la cinética de una reacción o determinar la energía de activación. Esta técnica es útil para establecer la identidad o composición de un amuestra problema a partir de su comportamiento térmico

En el análisis térmico diferencial (ATD) se mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material usado como referencia, las dos sustancias se someten a un mismo proceso de calentamiento. Un proceso endotérmico durante el calentamiento, tal como una transición de fase, ocasiona una demora en el incremento de temperatura de la muestra en relación a la de la referencia; por el contrario, en un proceso exotérmico la respuesta será en sentido inverso. El material usado como referencia debe cumplir con algunos requerimientos especiales, como ser térmicamente estable en el intervalo de temperatura estudiado; su capacidad calorífica y conductividad térmica han de ser en lo posible semejantes a las de la muestra y no interactuar con el material del porta-muestras entre otras. Por lo regular se suele utilizar un porta-muestras desocupado como referencia; otros sólidos usados pueden ser alúmina o carburo de silicio.

Las aplicaciones del análisis térmico diferencial cubren el estudio de materiales tanto orgánicos como inorgánicos; una de sus principales utilidades es la determinación de diagramas de fases y el estudio de las transiciones; es muy útil en la determinación precisa de puntos de fusión, ebullición y descomposición. determinación de la humedad, establecimiento del número de aguas de cristalización, pureza, calores específicos, caracterización de catalizadores y en la industria farmacéutica, entre otras aplicaciones.

Esta técnica analítica permite la determinación de la entalpía de un proceso, establecer la pureza del analito, determinar su estabilidad química en la atmósfera de análisis: es de especial aplicación en el estudio de polímeros, en particular en la determinación de la temperatura de transición vítrea, en catálisis heterogénea y en la industria farmacéutica.

En este trabajo el estudio por ATG/ATD de las diferentes muestras de espumas precursoras de óxidos por el método citrato da información sobre diversos procesos, tales como la cantidad de agua adsorbida, la eliminación de grupos -OH e impurezas, la temperatura de descarboxilación de los citratos y la eliminación de la materia orgánica proveniente del ácido cítrico adicionado en el proceso así como de las transformaciones de fases que tienen lugar en dichas muestras con el aumento de la temperatura. Adicionalmente facilita la evaluación del efecto de las sustituciones en el comportamiento térmico de las muestras.

El análisis termogravimétrico ATG se llevó a cabo en un equipo comercial Perkin-Elmer TGA-7. El equipo dispone de una balanza con diseño de punto nulo que consigue

detectar cambios de masa de hasta 0,1 mg. Dispone de un microhorno cilíndrico que permite alcanzar temperaturas de hasta 1000°C y velocidades de calentamiento de hasta 5°C/min. Se tomó una fracción exactamente pesada de 10 mg, de muestra y se introdujo en un portamuestras de platino.

Las muestras se analizaron con una velocidad de calentamiento lineal de 5°C/min. Los equipos usados en esta prueba pertenecen al departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad Jaume I en Castellón (España).

2.2.2 Adsorción física de N₂

La adsorción de gases se usa ampliamente para determinar a partir de isotermas el área superficial de sólidos finalmente divididos o porosos [219]. De la isoterma se obtiene información de la capacidad de la monocapa (V_m), expresada como un volumen de gas adsorbido en condiciones normales. El área superficial del sólido se obtiene multiplicando el valor del número de moléculas de la monocapa por la sección transversal de la molécula de absorbible, de acuerdo a la ecuación:

$$A = \frac{V_m * a_m * N \times 10^{-18} m^2 g^{-1}}{22.414} \quad (\text{ecuación 18})$$

Donde:

- V_m es el volumen de la monocapa en $cm^3(\text{STP}) g^{-1}$
- a_m es el área de la molecula de absorbato en nm^2
- N es el número de Avogadro.
- 22.414 es el volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales en $cm^3 g^{-1}$
- A es el área superficial.

Para un sistema gas/ sólido mantenido a temperatura constante, el volumen V de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente varia con la presión relativa P/P^0 (P^0 es la presión de saturación del gas). Existen 5 tipos de isotermas de la clasificación original de Brunauer, Deming y Teller y una adicional propuesta por la IUPAC que representan el comportamiento de un gas al ser adsorbido o desorbido sobre un adsorbente [188].

En circunstancias favorables, el área superficial de un sólido se puede estimar directamente de las isothermas tipo II y IV a partir del punto B en el que se considera que se ha completado el recubrimiento de la superficie por una capa del adsorbato. Los valores determinados para el recubrimiento de monocapa para la isoterma tipo I son demasiado altos debido a que incluyen el llenado de microporos, para la isoterma tipo III y tipo V el área superficial no se puede determinar a partir del punto B.

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido, a partir de la isoterma de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [14]. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con las moléculas del adsorbible, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre los sitios libres es igual a la velocidad de condensación de las moléculas en los sitios ocupados. La ecuación que describe este estado se escribe normalmente como:

$$\frac{p}{V(p^o - p)} = \frac{1 + (c - 1)}{V_m c} \times \frac{p}{p^o} \quad (\text{ecuación 19})$$

Donde:

- V_m es la capacidad de la monocapa.
- c es una constante.
- p es la presión en equilibrio.
- p^o es la presión de saturación del vapor.

V_m y c se pueden obtener de la representación del primer término de la ecuación $p/V(p^o - p)$ contra p/p^o , donde V es el volumen de gas absorbido a una presión relativa (p/p^o) expresada en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ a condiciones normales. Esta representación tiene una parte lineal y un rango limitado de presiones relativas en el que se produce la adsorción de una monocapa. Se usa la pendiente (s) y el valor de la ordenada en el origen de la curva para calcular la capacidad de la monocapa V_m y la constante c :

$$V_m = \frac{1}{s + i} c = \frac{S}{i} + 1 \quad (\text{ecuación 20})$$

Donde

- s es la pendiente.
- i es la ordenada en el origen.

El rango de linealidad puede variar considerablemente dependiendo de la naturaleza del sólido. El rango lineal para las isothermas de tipo II y IV está entre 0.05 y 0.35 de presión relativa, mientras que para las de tipo I suele estar a presiones relativas entre 0.02 y 0.12.

Las isothermas de adsorción de N₂ se realizaron en un analizador de área superficial y porosidad Micromeritics Gemini 2375. Previo a la obtención de las isothermas, las muestras se desgasificaron a 300°C durante 3 h para eliminar contaminantes gaseosos y líquidos retenidos en los poros y superficie externa. Se determinó el área BET con isothermas de 7 puntos y también se obtuvieron isothermas de adsorción-desorción para algunas muestras determinando el volumen de adsorbato adsorbido para 115 puntos de presión relativa.

2.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva que permite extraer información cualitativa y cuantitativa de la composición de un material sólido, estructura cristalina, fases presentes, posiciones atómicas, cristalinidad, entre otras. Los sólidos en los que los átomos forman estructuras periódicas se denominan cristalinos. Estos sólidos dan lugar a patrones de difracción que pueden emplearse para su identificación. Físicamente la difracción de rayos X por los cristales es en esencia, un proceso de dispersión coherente, producido por las nubes electrónicas que rodean los átomos del cristal.

Las mediciones de difracción de rayos X de los sólidos, en sus diferentes etapas de preparación, se verificaron en un difractómetro de rayos X, equipado con un ánodo de cobre, marca PANalytical modelo X'Pert MPD. Este equipo posee un sistema óptico de última generación con un detector X-celerator, que permite un mayor número de conteos por segundo. La verificación de fases se realizó con la ayuda del programa High Score Plus, conectado a la base de datos PDF (*Powder Diffraction Files*) del ICDD (*International Center for Diffraction Data*). El equipo fue calibrado periódicamente con un estándar de Si cuyo parámetro de red a es de 5,431065 Å. Los resultados de difracción de rayos X fueron posteriormente procesados con ayuda de los programas High Score Plus, PowderX, X Powder, Dicvol 06 y DRXWIN.

Las condiciones del equipo durante los análisis de las muestras fueron:

Tabla 2-3: Condiciones del equipo de difracción de rayos X durante el análisis

Parámetro	Configuración
Equipo	Panalytica, modelo X'Pert Pro MPD.
Posición de inicio	10(°2θ)
Posición final	80(°2θ)
Modo de barrido	Continuo
Paso de barrido	0,02 (°2θ)
Tiempo de barrido	45 (s)
Modo de rendija de divergencia	Fija
Tamaño de rendija divergencia	0,01 (°2θ)
Tamaño de rendija receptora	0,10 (°2θ)
Material del ánodo	Cu
Longitud de onda $K_{\alpha 1}$	1,54060 Å
Longitud de onda $K_{\alpha 2}$	1,54443 Å
Longitud de onda $K_{\beta 1}$	1,39225 Å
Potencia de radiación	30mA, 45kV
Monocromador	Ge
Modo de brazo θ	Giratorio

La determinación del tamaño del cristalito se realizó utilizando las señales de difracción de mayor intensidad sin interferencia, mediante la ecuación de Scherrer tomando el valor de ancho de pico a media altura y empleando una constante de 0,89 [162].

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido y transmisión.

La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, que proporciona información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales.

Un microscopio electrónico de barrido emplea dos tipos de haces de electrones: secundarios y retrodispersados; los primeros, sirven para obtener una imagen de la morfología tridimensional de la muestra, mientras que los segundos revelan las diferencias en la composición química. En este trabajo se presentan micrografías con el detector de electrones secundarios.

Para el análisis de los sólidos sinterizados se hizo un recubrimiento de aproximadamente 20 nm con película de oro-paladio. El estudio de las muestras se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA 200 que consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de vacío, electrónica de detección y registro de imagen. Las muestras se analizaron con un voltaje de aceleración de 30 kV.

También se analizaron muestras en un microscopio LEO 440 (Leica-Zeis), provisto de con un cañón de electrones y un espectrómetro que mide la dispersión de energías de rayos X, ubicado en el Servicio Central de Instrumentación Científica de la Universidad Jaume I en Castellón (España). Las imágenes se obtuvieron con una distancia del foco de 10 a 25 mm, un voltaje de aceleración de 20 kV y una intensidad de sonda de 100-200 pA, tiempo de medida de 100 segundos y velocidad de recuento de 1,2 *kcps*. Las muestras se colocaron sobre una cinta de grafito adherida a un porta-objetos de aluminio y se se recubrieron con platino para obtener una mejor resolución en las imágenes.

El estudio por microscopía electrónica de transmisión de algunas muestras de óxidos se realizó en un equipo JEOL 2100 equipado con un cañón termoiónico de LaB₆ operado con un voltaje de aceleración de 200 kV y con un sistema CCD de adquisición de imágenes, ubicado en el Servicio Central de Instrumentación Científica de la Universidad Jaume I en Castellón (España). Para el análisis, las muestras se molieron hasta la obtención de polvos finos, que se tamizaron en una malla número 200 y se dispersaron en un tubo de ensayo con 5,0 mL de acetona, cada muestra analizada se preparó adicionando una gota a una rejilla de cobre que se dejó secar a 45 °C.

2.2.5 Reducción a temperatura programada (RTP-H₂).

La reducción a temperatura programada con hidrógeno es una técnica sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido oxidado. La reducción se realiza haciendo pasar un flujo de H₂ sobre la muestra a las condiciones de temperatura programadas. En el presente trabajo se analizaron varias muestras en un equipo Chembet 3000 (Quantachrome) equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para este fin, se colocaron 100,0 mg de cada muestra en un tubo de cuarzo en "U" y se desgasificaron a 400 °C durante 1 hora con un flujo de argón, manteniendo constante esta temperatura durante 30 min. Luego de enfriadas las muestras se redujeron en función de la temperatura empleando una mezcla de H₂ (99,99%) al 10% V/V en argón, a un flujo de 30 mL min⁻¹. La temperatura y las señales del detector de conductividad térmica se registraron continuamente durante el calentamiento a 10°C min⁻¹, desde 25 hasta 1000°C, para obtener los correspondientes perfiles de reducción

2.2.6 Ensayos catalíticos

Los estudios de actividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo (PFR) con muestras de 150 mg. Los productos gaseosos fueron analizados en línea en un cromatógrafo de gases equipado con un detector TCD.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable con diámetro interno de 12,0 mm. En el lecho catalítico se ubicó un termopar para revisar la temperatura durante el transcurso de la reacción. Se aplicó un flujo total de mezcla de reacción de 99,59 cm³ de los cuales 23,25 cm³min⁻¹ consistían de una mezcla de metano-argón y los restantes 76,34 cm³min⁻¹ fueron de aire sintético. Se mantuvo una concentración de CH₄ en aire cercana al 3%, por debajo del límite inferior de inflamabilidad (5% de metano en aire). Los gases de reacción se alimentaron al reactor mediante controladores de flujo másico. El reactor se calibró continuamente empleando un catalizador de óxido de hierro Fe₂O₃ en iguales condiciones de reacción y cromatografía.

La cuantificación de los gases productos de reacción fue realizada con un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890N, equipado con detector TCD y con una columna

Carboxen 1000 con fase estacionaria de tamiz molecular de carbón. Se usó Helio como gas portador.

Cuando el reactor alcanzó la temperatura del ensayo catalítico, con el flujo de mezcla de gases, se emplearon las siguientes condiciones en la columna del cromatógrafo para la cuantificación de metano y dióxido de carbono a la salida del reactor: Temperatura inicial temperatura de 40 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ hasta una temperatura final de 225 °C. El detector TCD operó a una temperatura de 250°C y se empleó como gas de arrastre helio puro a un flujo de 30 mL/min. Con estas condiciones los tiempos de retención fueron:

Sustancia	CH ₄	CO ₂
Tempo de retención de Retención (min.)	4.1	6.7

Durante los ensayos catalíticos no se detectó presencia de monóxido de carbono en los gases producto de reacción.

La conversión de metano en cada punto se calculó empleando los datos de área bajo la curva de los picos cromatográficos, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{conversión de } CH_4 = \frac{\text{moles } CH_4 \text{ alimento} - \text{moles } CH_4 \text{ salida}}{\text{moles } CH_4 \text{ alimento}} \times 100 \quad (\text{ecuación 21})$$

$$\% \text{conversión de } CH_4 = \frac{\text{Área } CH_4 \text{ alimento} - \text{Área } CH_4 \text{ salida}}{\text{Área } CH_4 \text{ alimento}} \times 100 \quad (\text{ecuación 22})$$

Como se ensayaron muestras de cobaltitas de lantano y manganitas de lantano con diferentes composiciones y por lo tanto diferentes densidades, no se ajustaron los parámetros para establecer una velocidad espacial constante.

La velocidad espacial para las condiciones de flujo de 99,59 cm³/min se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad espacial} = 39836 \times \rho_{\text{cat}} \text{ (g cm}^{-3}\text{) h}^{-1},$$

Para el catalizador LaCoO₃ la velocidad espacial fue de 39.836 x 6,08 (g cm⁻³) h⁻¹ = 242.203 (g cm⁻³) h⁻¹.

Para el catalizador LaMnO₃ la velocidad espacial fue de 39.836 x 5,74 (g cm⁻³) h⁻¹ = 228.659 (g cm⁻³) h⁻¹.

3. Capítulo 3: Óxidos mixtos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los óxidos mixtos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ (TR = elementos de tierras raras). Se presentan y analizan los resultados de los óxidos con estructura perovskita obtenidos por rocío pirolítica en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio y óxidos en forma de polvo obtenidos por el método citrato y por nebulización pirolítica.

Se analizan las condiciones de síntesis de las películas delgadas preparadas por el método de aspersión pirolítica que pueden ser empleadas para el diseño del sistema de reacción y la ejecución de la metodología para preparar cobaltitas de lantano sustituidas en forma de partículas finamente divididas por este mismo método. Se comparan los resultados de estructura cristalina, morfología y actividad catalítica de los óxidos en forma de polvo sintetizados por el método de rocío pirolítico [163,164] y método citrato ampliamente empleado en la síntesis de estos óxidos [165–173].

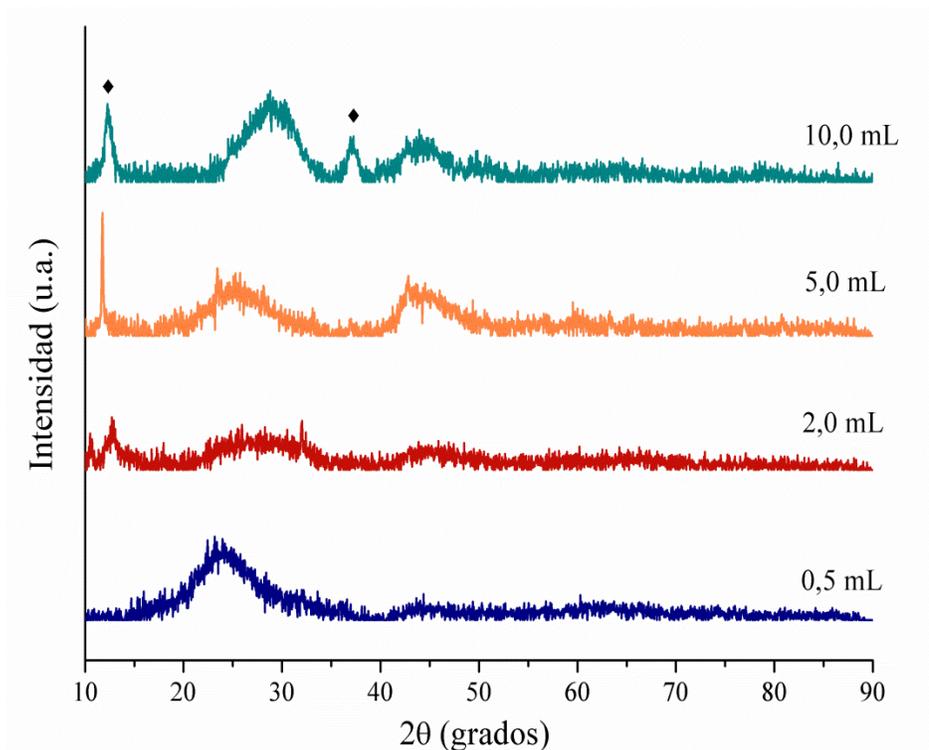
Adicionalmente se presentan resultados de la síntesis de óxidos simples de lantano, cerio, cobalto, níquel y manganeso y su desempeño como catalizadores en la reacción de combustión de metano [174] para compararlos con los resultados de actividad de los óxidos mixtos y obtener información que permita evaluar el efecto de la presencia de lantano y su sustitución por elementos de tierras raras en la actividad catalítica frente a esta reacción.

3.1 Resultados de películas delgadas de LaCoO_3

Uno de los propósitos de este trabajo fue el diseñar y construir un reactor para preparar películas delgadas de óxidos mixtos con el propósito de explorar y adquirir información para aplicarla en el sistema de síntesis de los óxidos mixtos en forma de polvo por el método de aspersión pirolítica. En este apartado se analizan los resultados de difracción

de rayos X y de microscopía electrónica (MEB) de películas delgadas de LaCoO_3 , y de algunos sólidos con sustituciones de cerio y neodimio. En todos los casos, a menos que se informe de condiciones diferentes, las muestras de películas se prepararon con una presión de aire de 2,0 atm, con una concentración de disolución precursora de 0,1 M y con flujo volumétrico de $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Figura 3-1: Patrones de difracción de rayos X de películas de LaCoO_3 preparadas a 500°C con diferentes volúmenes de disolución atomizada ($\blacklozenge\text{Co}_3\text{O}_4$)

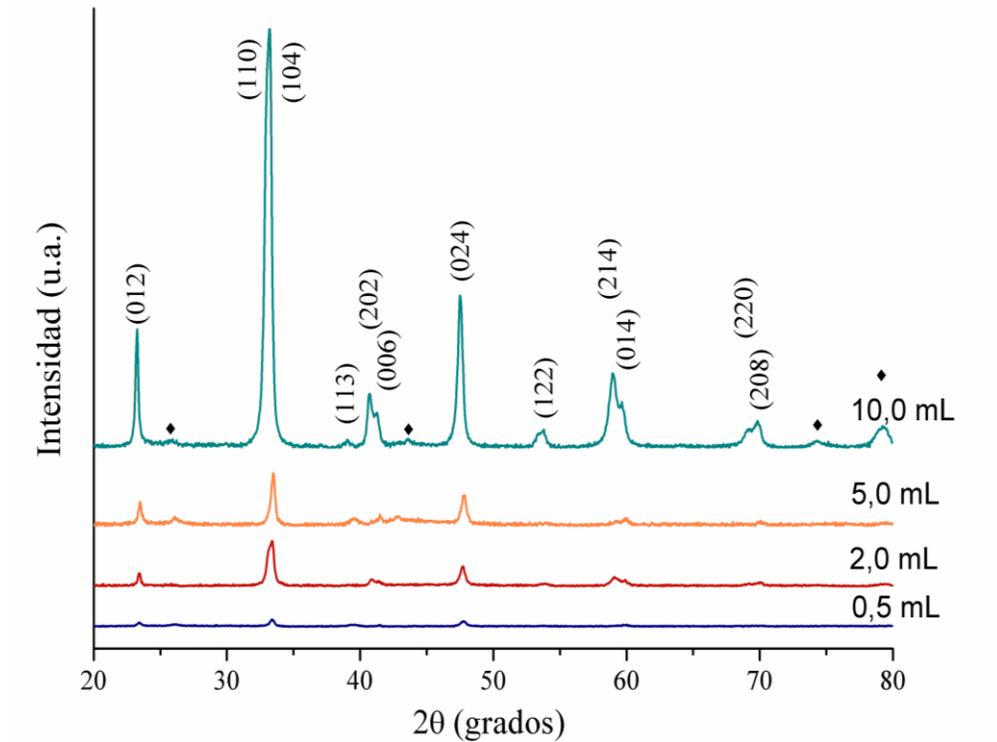


En la figura 3-1 se aprecian los patrones de difracción de rayos X de muestras de películas delgadas preparadas a una temperatura de sustrato de 500°C y con diferentes volúmenes de disolución precursora atomizada. Se observa que en ninguna de las muestras preparadas a estas condiciones; presentan señales correspondientes a óxidos con estructura perovskita; a medida que aumenta el volumen de disolución atomizada se van presentando señales correspondientes al óxido de cobalto Co_3O_4 [175] con fase cubica, grupo espacial Fd-3m (227).

La formación de esta fase se presenta en películas preparadas con mayores volúmenes de disolución porque al aumentar el volumen, se incrementa el tiempo de calentamiento de la muestra; sin embargo, la temperatura y el tiempo de exposición no son suficientes

para generar la fase perovskita. Los componentes de todas estas muestras tienen muy baja cristalinidad, con señales anchas lo que indica que el tamaño de cristal es muy pequeño, por falta de picos de difracción de mayor intensidad es difícil calcular este parámetro.

Figura 3-2: Patrones de difracción de rayos X de películas de LaCoO_3 preparadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con diferentes volúmenes de disolución y con tratamiento térmico posterior a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas. (♦ La_2O_3)



En la figura 3-2 se enseñan los patrones de difracción de rayos X de películas preparadas a una temperatura de sustrato de $500\text{ }^\circ\text{C}$, con las mismas condiciones de las muestras de la figura 3-1, A estas muestras se les realizó un tratamiento térmico posterior $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas. En todas estas muestras se observan señales que indican la presencia de la fase mayoritaria correspondiente a la perovskita LaCoO_3 con simetría romboédrica [176,177] con grupo espacial R-3c (167) en concordancia con la tarjeta JCPDS 048-0123 de la base de datos de la ICDD (*International Crystallographic Diffraction Data*). La intensidad de los picos se incrementa al aumentar el volumen aspersado lo que aumenta el espesor de la película y por lo tanto un mayor número de cristales que dispersan los rayos X en los planos característicos de esta fase. Los óxidos en estas películas presentan una orientación preferencial en los planos (110) y

(104)[178]. Al aumentar el volumen de la disolución precursora también se observan señales de muy baja intensidad correspondientes al óxido de lantano La_2O_3 [179], con fase hexagonal, correspondiente al JCPDS 040-1279 que indica que posiblemente existe evaporación o sublimación de óxido de cobalto durante el proceso de formación de la película. Estos resultados indican que mediante este procedimiento se pueden obtener películas delgadas con la fase perovskita de LaCoO_3 , pura o con muy pocas impurezas si el volumen nebulizado es igual o mayor a 10,0 mL.

En la tabla 3-1 se muestran los tamaños de cristalito de los óxidos de LaCoO_3 preparados con diferentes volúmenes de disolución y tratados térmicamente, estos datos se calcularon con los valores de ancho de pico a media altura, según la ecuación de Scherrer, luego de realizar las correcciones de ruido y eliminar las señales correspondientes a la longitud de onda $\text{CuK}_{\alpha 2}$ con la banda correspondiente al plano (024) que es el tercer plano que más difracción produce en la mayoría de las muestras y que no tiene interferencias [162].

Tabla 3-1: Ancho de pico a media altura y tamaño de cristal de los óxidos LaCoO_3 preparados con diferentes volúmenes y con tratamiento térmico

Muestra	APMA (FWHM) ($^{\circ}$)	Tamaño de cristal (nm)
0,5 mL	0,31	23
2,0 mL	0,34	21
5,0 mL	0,54	15
10,0 mL	0,62	53

Los datos de la tabla indican que a medida que aumenta el espesor de la película el tamaño de cristalito disminuye progresivamente hasta el volumen de 5,0 mL; luego se presenta un aumento para el volumen de 10,0 mL; esta situación confirma que al incrementar el volumen de la disolución, crece el espesor de la película y también lo hace la cantidad de calor suministrado a la muestra por estar está más tiempo expuesta a calentamiento, lo que facilita una mayor sinterización en beneficio del crecimiento cristalino.

En La figura 3-3 se aprecian los difractogramas de muestras de películas de LaCoO_3 preparadas con volúmenes de disolución de 5,0 mL y temperatura de sustrato de 500 $^{\circ}\text{C}$

y 600 °C. De estos resultados se infiere que si se preparan películas a estas dos temperaturas no se obtiene la fase pura de perovskita sin tratamiento térmico posterior. Cuando la temperatura de sustrato es de 500°C; no se observan señales de ninguna fase cristalográfica, mientras que a temperatura de sustrato de 600°C se registran señales de una fase poco cristalina de Co_3O_4 [175,177] con simetría cubica de grupo espacial $fd-3m$ (227); compatible con la tarjeta al JCPDS 042-1467. Luego del tratamiento térmico, posterior a 600 °C durante 2h, las películas desarrollan la fase cristalográfica perovskita con fórmula LaCoO_3 , con simetría romboédrica [176,177], del grupo espacial $R-3c$ (167), JCPDS 01-048-0123.

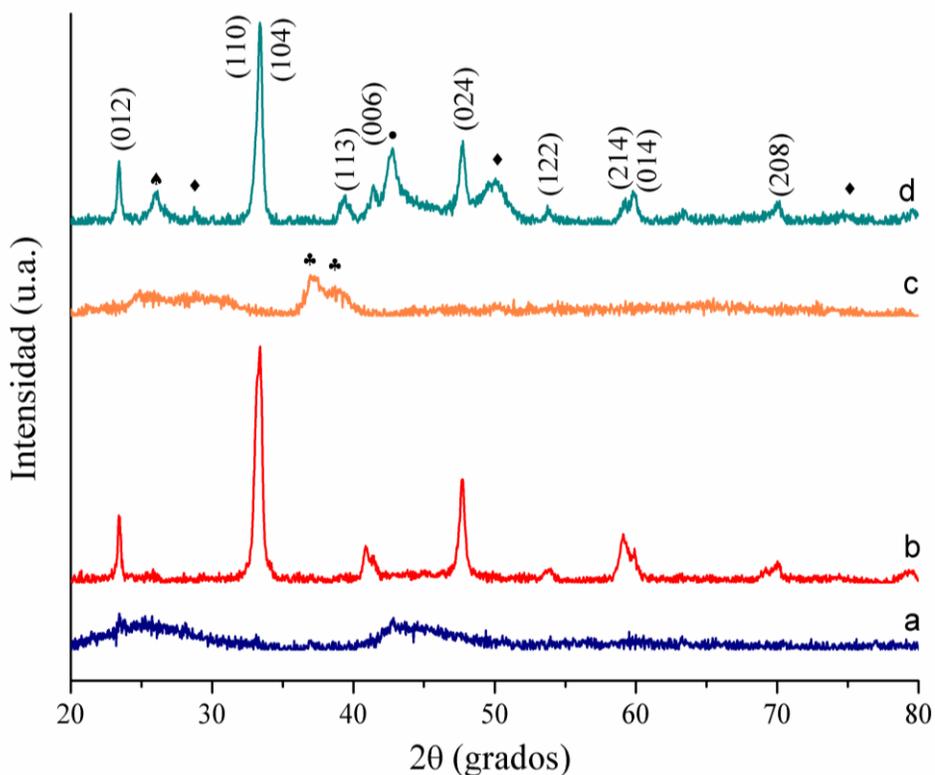
Para la muestra preparada a 600 °C, con tratamiento térmico posterior, d) en la figura 3-3, se muestran señales compatibles con impurezas de La_2O_3 [179] (simetría cúbica, grupo espacial $Im-3m$ (229), JCPDS 040-1284), CoO (simetría ortorrómbica, grupo espacial $Fm-3m$ (225), JCPDS 01-074-2392) y una fase ternaria, $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_4$ (simetría ortorrómbica, grupo espacial $Fmmm$ (69), JCPDS 01-089-0742). Estas impurezas posiblemente tienen origen en la evaporación (sublimación) de algunos componentes del medio de reacción, hecho que afecta la estequiometría de la capa obtenida a 600 °C. Se espera que el tamaño de cristalito, en los sólidos sometidos a tratamiento térmico posterior, sea mayor para los materiales preparados a 600 °C por el hecho experimentar mayor sinterización; los tamaños de cristalito fueron de 15 nm y 26 nm, para las muestras depositadas a 500 °C y 600 °C, respectivamente.

En virtud de lo expuesto se colige que para obtener películas delgadas de LaCoO_3 con simetría romboédrica, con pocas impurezas, se deben preparar a temperatura de sustrato de 500°C, con tratamiento térmico posterior a 600°C, si las condiciones de la solución y la presión de aire se mantienen inalteradas.

Con el fin de evaluar el efecto de la concentración de la disolución precursora sobre las propiedades cristalográficas de los óxidos obtenidos, se prepararon películas delgadas con disoluciones 0,05 M, a 650°C con un volumen de 5,0 mL y, 0,5 M a 700°C con volumen de 2,0 mL.

En la figura 3-4 se aprecia el efecto de la concentración de la disolución sobre las propiedades cristalográficas de las películas obtenidas. El sólido preparado a 650°C con la disolución 0,05 M presenta una estructura cristalina con estructura perovskita con una

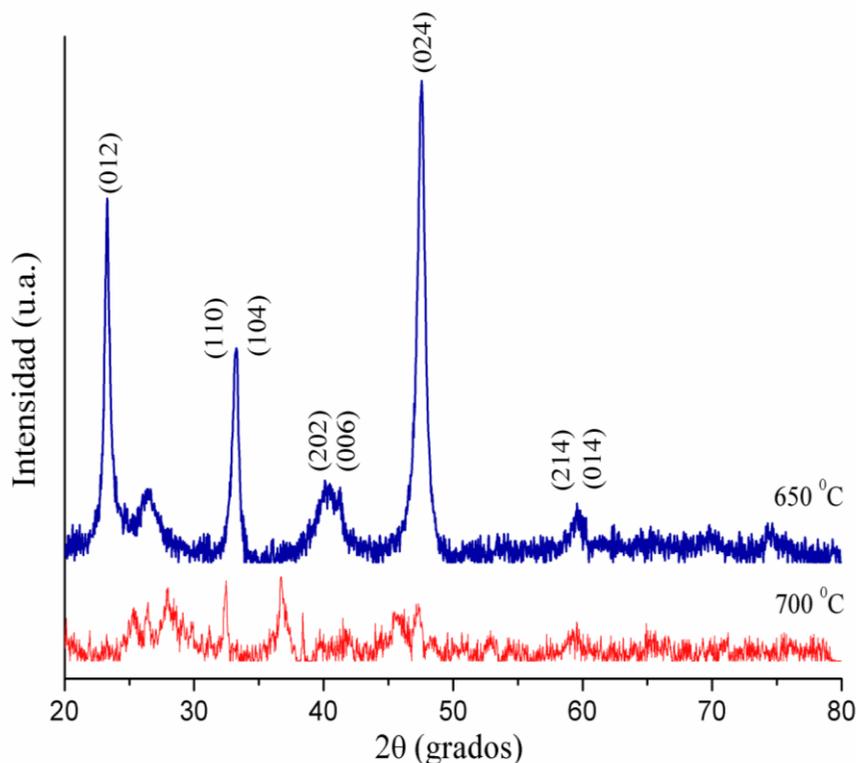
Figura 3-3: Patrones de difracción de rayos X de películas de LaCoO_3 preparadas con 5 mL de disolución precursora a 500°C y 600°C , con y sin tratamiento térmico posterior a 600°C durante 2h. a) 500°C sin tratamiento térmico, b) 500°C con tratamiento térmico, c) 600°C sin tratamiento térmico, d) 600°C con tratamiento térmico. (\blacklozenge La_2O_3 , \blacktriangle $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_4$, \bullet CoO , \clubsuit Co_2O_3)



orientación preferencial en el plano (024) que es diferente a las preparadas a 500°C . capa preparada con una disolución de concentración 0,5 M, diez veces más concentrada, es poco cristalina, hecho que pone en evidencia que la energía térmica suministrada no es suficiente para producir la descomposición del precursor y lograr la cristalización del óxido, ya que en este caso se aplica mayor cantidad de precursor por unidad de tiempo. El tamaño de cristalito para la muestra preparada a 650°C es de 14 nm, similar al de las muestras preparadas a 500°C con tratamiento térmico posterior a 600°C durante 2h y con el mismo volumen (5,0 mL); esto permite postular que el tamaño de cristalito depende principalmente de las temperaturas de sustrato y del tratamiento térmico; a mayor temperatura mayor tamaño de cristalito.

De este último resultado podemos deducir que para obtener óxidos de LaCoO_3 con estructura perovskita se deben usar soluciones con baja concentración de precursores si la temperatura del sustrato es de 600°C .

Figura 3-4: Patrones de difracción de rayos X de muestras preparadas con diferente concentración de disolución precursora a 650°C y 700°C .



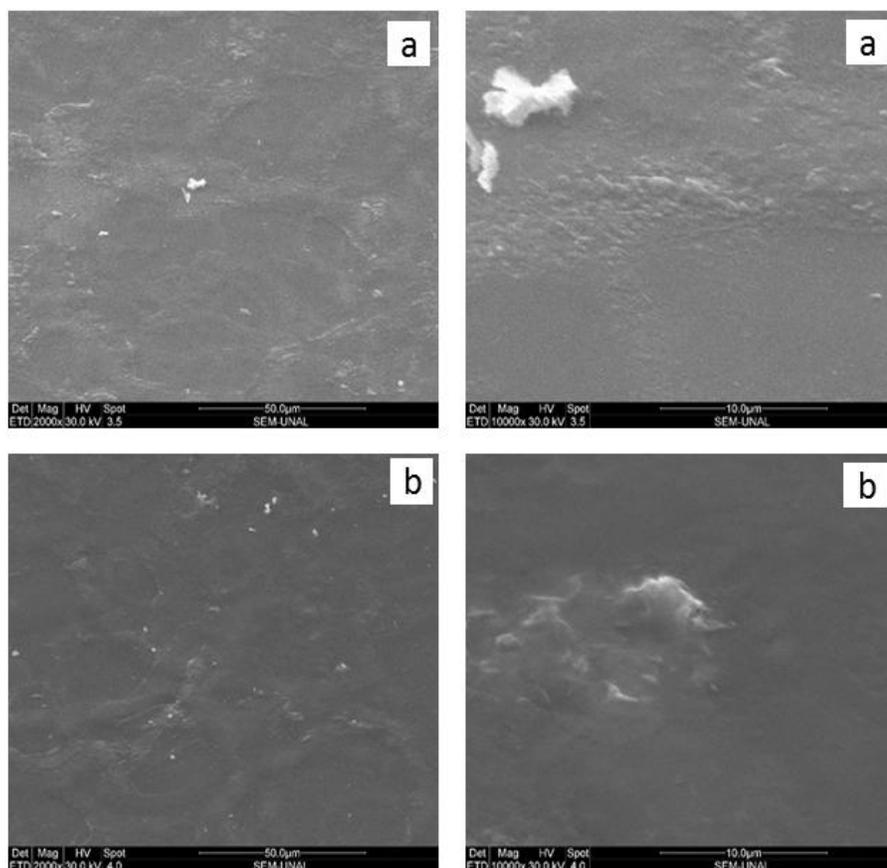
A partir de estas últimas observaciones se sigue que para obtener óxidos de LaCoO_3 con estructura perovskita, depositados en forma de capas delgadas, se deben usar disoluciones de baja concentración para temperaturas de 600°C . El resultado que mejor se puede ajustar a la metodología para preparar óxidos en forma de polvo, por aspersion pirolítica, es el del efecto de la temperatura sobre la estructura cristalina y la morfología del producto final, sobretudo el del tratamiento térmico posterior para obtener la fase perovskita deseada si esta no se logra directamente durante el proceso de síntesis de los óxidos.

Luego, es factible preparar óxidos de lantano y cobalto, con estructura cristalina tipo perovskita, en forma de partículas finamente divididas, por nebulización pirolítica a temperaturas cercanas a 600°C , con disoluciones de baja concentración o aplicando un tratamiento térmico posterior a temperaturas superiores de 600°C .

El análisis morfológico de las películas delgadas de LaCoO_3 se realizó mediante microscopía electrónica de barrido MEB aplicada a muestras preparadas con diferentes volúmenes, con y sin tratamiento térmico posterior de las capas.

En la figura 3-5 se presentan algunas micrografías tomadas a muestras de películas delgadas de LaCoO_3 preparadas a 500°C , con y sin tratamiento térmico. En esta figura se observa que las capas tienen una superficie poco rugosa, con algunas protuberancias y sin grietas.

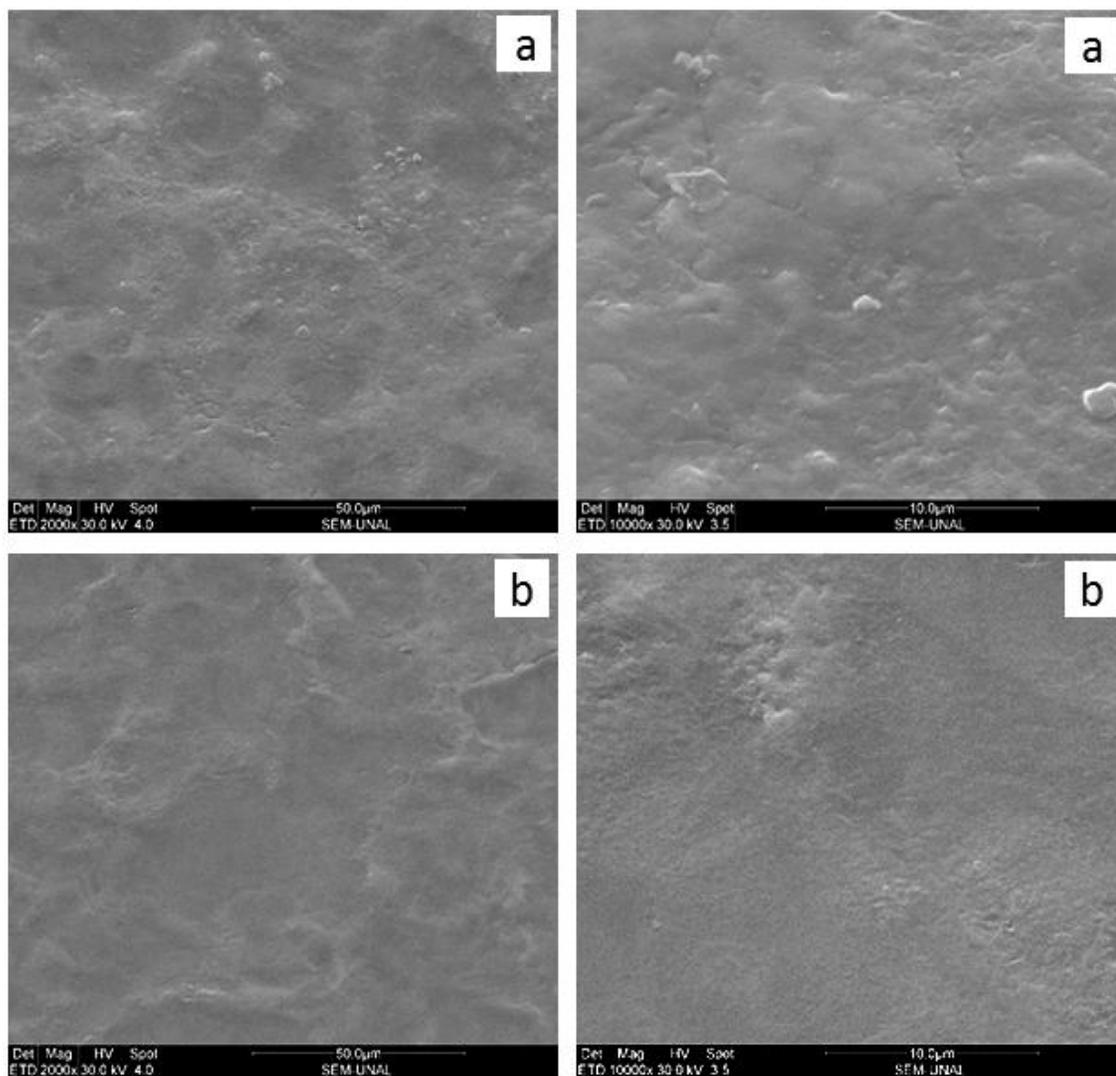
Figura 3-5: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de una película preparada a 500°C con 0,5 mL de disolución precursora, a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico posterior a 600°C durante 2 h .



También se distinguen gránulos adheridos a la superficie que se van integrando a la película luego del calentamiento a 600°C durante 2h; este tratamiento térmico también disminuye la rugosidad de la película y mejora el grado de sinterización de la muestra y como se observó por difracción de rayos X, aumenta la cristalinidad del sólido y consolida la estructura perovskita.

En la figura 3-6 se observan algunas microfotografías de películas de LaCoO_3 obtenidas con 2,0 mL de volumen de disolución precursora, a las mismas condiciones de presión de aire, de flujo y de concentración que los sólidos de la figura 3-5.

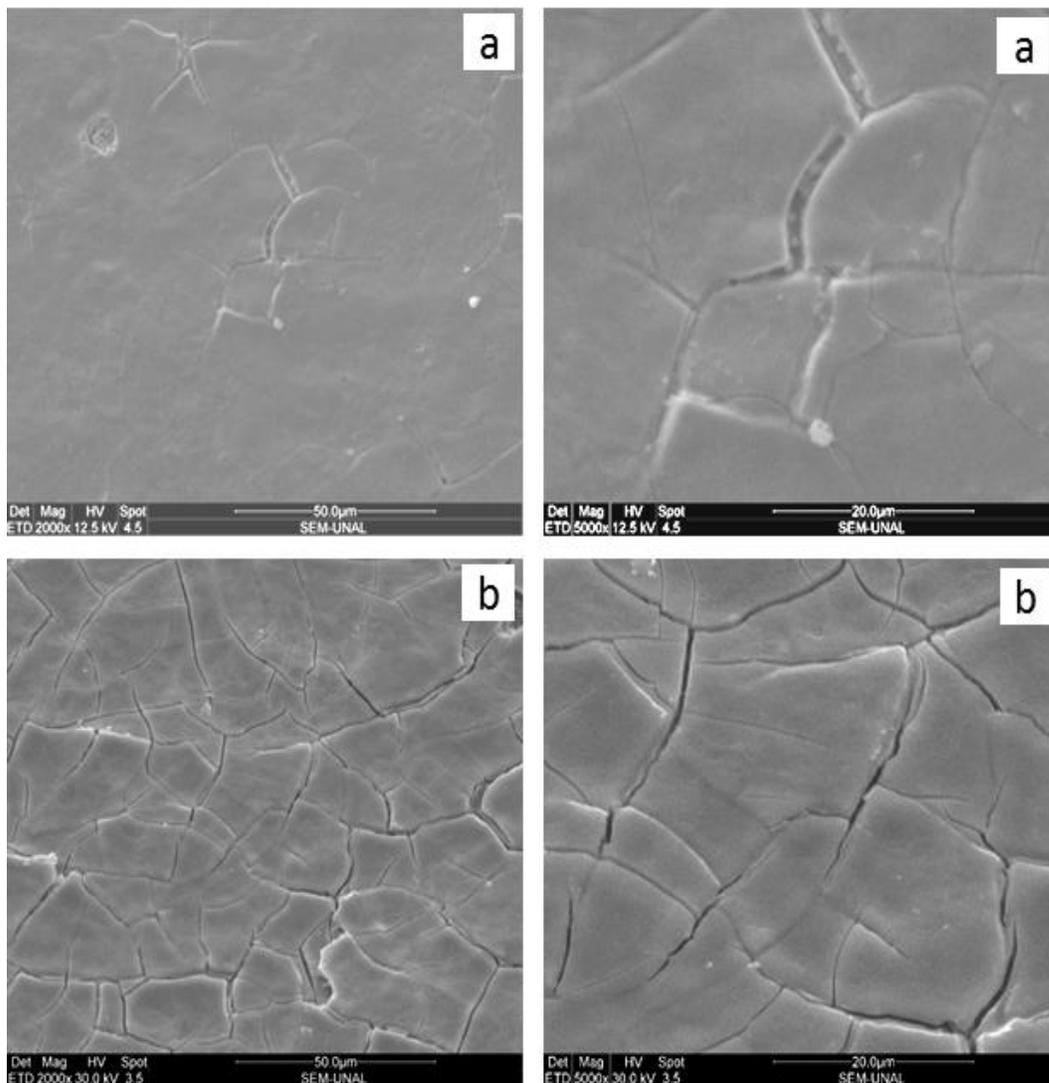
Figura 3-6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de una película preparada a 500 °C y 2,0mL de disolución precursora. a) Sin tratamiento térmico. b) Con tratamiento térmico posterior a 600 °C durante 2 h



Es evidente que cuando la película se prepara con un mayor volumen de disolución la película resulta menos rugosa, no contiene partículas adheridas y no presenta grietas; la muestra tratada térmicamente se aprecia más pulimentada y con una mejor sinterización que la muestra preparada con 0,5 mL de disolución precursora. Esta figura confirma lo observado de los resultados de difracción de rayos X en el sentido de que entre más

gruesa la película, más tiempo de calentamiento experimental y esto suministra más energía para los procesos endotérmicos de descomposición de los precursores sinterización y consolidación de la estructura cristalina.

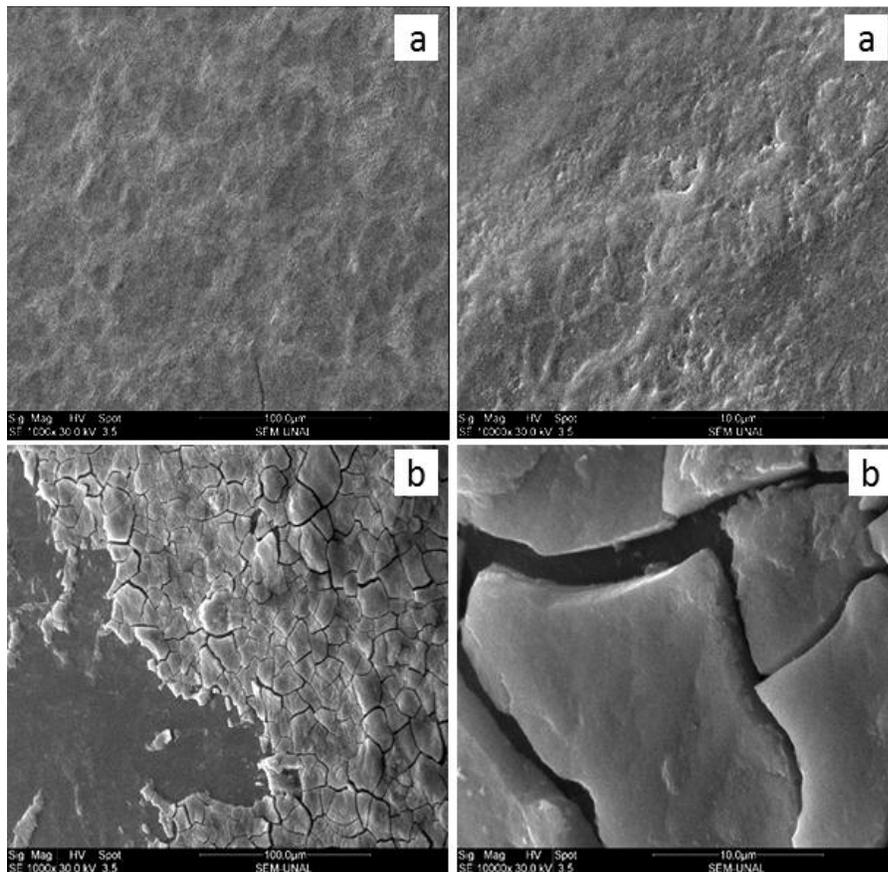
Figura 3-7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de una película preparada a 500 °C con un volumen de 10,0 mL, de disolución precursora. a) Sin tratamiento térmico. b) Con tratamiento térmico posterior a 600 °C durante 2 h.



En la figura 3-7 se muestran imágenes, obtenidas por microscopía electrónica de barrido, de capas delgadas de LaCoO_3 preparadas con 10,0 mL a 500°C de disolución precursora, con y sin tratamiento térmico posterior.

Estas imágenes permiten apreciar las capas delgadas de LaCoO_3 , preparadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, con $10,0\text{ mL}$ de disolución precursora, si bien tienen superficies lisas, presentan una gran cantidad de grietas (a manera de “shrinkage”), con canales amplios que tienden a disminuir con el calentamiento a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. En el proceso de secado de dispersiones coloidales (geles) estas grietas o contracciones se producen por efecto de la evaporación súbita del disolvente o la salida de gases (burbujas) que quedan atrapados en estructuras capilares, tal como lo describe la ecuación de Young–LaPlace; allí, la tensión superficial del disolvente juega un papel importante. En el caso de las películas de LaCoO_3 , la formación grietas recibe contribuciones de las diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica del sustrato y el sólido y, de la salida de los productos de descomposición (NO_x) de los precursores y la evaporación muy rápida y descontrolada de agua acumulada en las primeras capas depositadas [180]. Se observa una disminución de grietas y canales luego del tratamiento térmico.

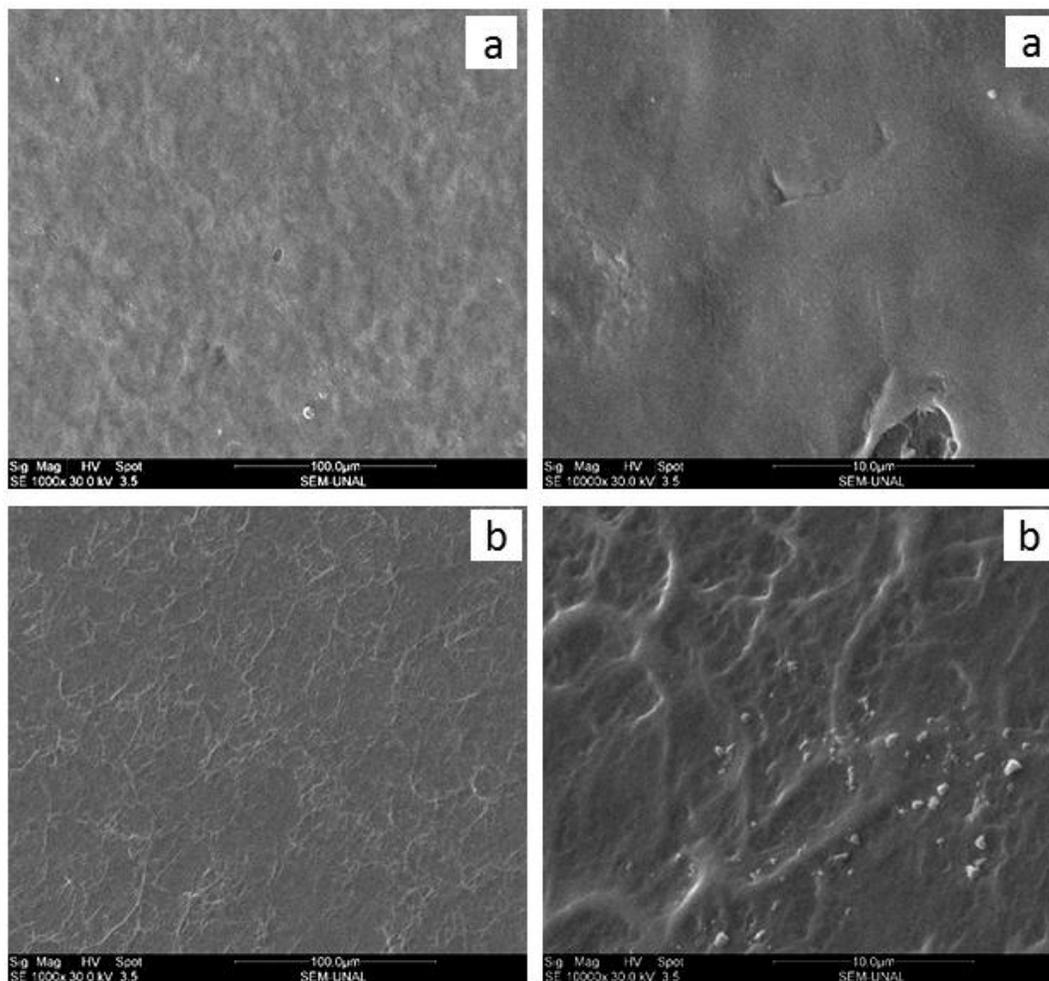
Figura 3-8: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de películas con composición $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$ preparadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, sin tratamiento térmico. a) $1,0\text{ mL}$ de disolución precursora. b) $5,0\text{ mL}$ de disolución precursora.



En las figuras 3-8 y 3-9 se observa el efecto de la composición de las disoluciones precursoras y del lantánido adicionado sobre la morfología de las películas obtenidas.

Para las muestras que contienen neodimio ($\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$), obtenidas con 1,0 mL de disolución precursora, se observan superficies homogéneas a 500 °C; con 5,0 mL y aún sin tratamiento térmico, la superficie se contrae drásticamente y se ve fracturada. A pesar de la sustitución de lantano por neodimio, el fenómeno observado del agrietamiento de las películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ se reproduce con otras muestras y volúmenes de disolución precursora mayores a 5,0 mL.

Figura 3-9: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de películas con composición $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ preparadas con 2,0 mL de disolución precursora sin tratamiento térmico posterior. a) 500 °C. b) 600 °C.



Para los sólidos cuyas micrografías se destacan en la figura 3.9, con composición $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$, se observa una superficie mucho menos rugosa que lo obtenido para los sistemas LaCoO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$, tanto a 500 °C como a 600 °C. La morfología obtenida a 600 °C es de apariencia fibrilar con partículas adheridas a la superficie y con un contorno más rugoso con relación a lo observado a 500 °C. De estos últimos resultados morfológicos se puede establecer que la textura de las películas delgadas de sólidos tipo $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{CoO}_3$ resulta afectada por la temperatura del soporte, la temperatura del tratamiento térmico posterior, el volumen de la disolución precursora, la composición de la disolución precursora y la estequiometría del óxido que se deposita sobre el sustrato. La profusión de grietas en las películas de cobaltitas depende principalmente del volumen de la disolución precursora. La presencia de grietas se puede reducir preparando películas con bajos volúmenes de solución precursora o evaporando cuidadosamente el solvente durante el proceso de formación de las diferentes capas

Estos resultados en películas delgadas nos permiten inferir, que para preparar óxidos mixtos de lantano y cobalto, en forma de polvo, por aspersion pirolítica, haciendo pasar un aerosol de la disolución precursora a través de un reactor tubular, la estructura cristalina, la composición de las partículas de óxido y la morfología de las partículas dependen principalmente de la composición de la disolución precursora y de la temperatura del reactor. También es importante tener en cuenta el efecto del flujo de la disolución nebulizada, de la presión del aire como gas de transporte y de la concentración de la disolución precursora.

3.2 Síntesis de óxidos simples de La, Ce, Co, Ni y Mn

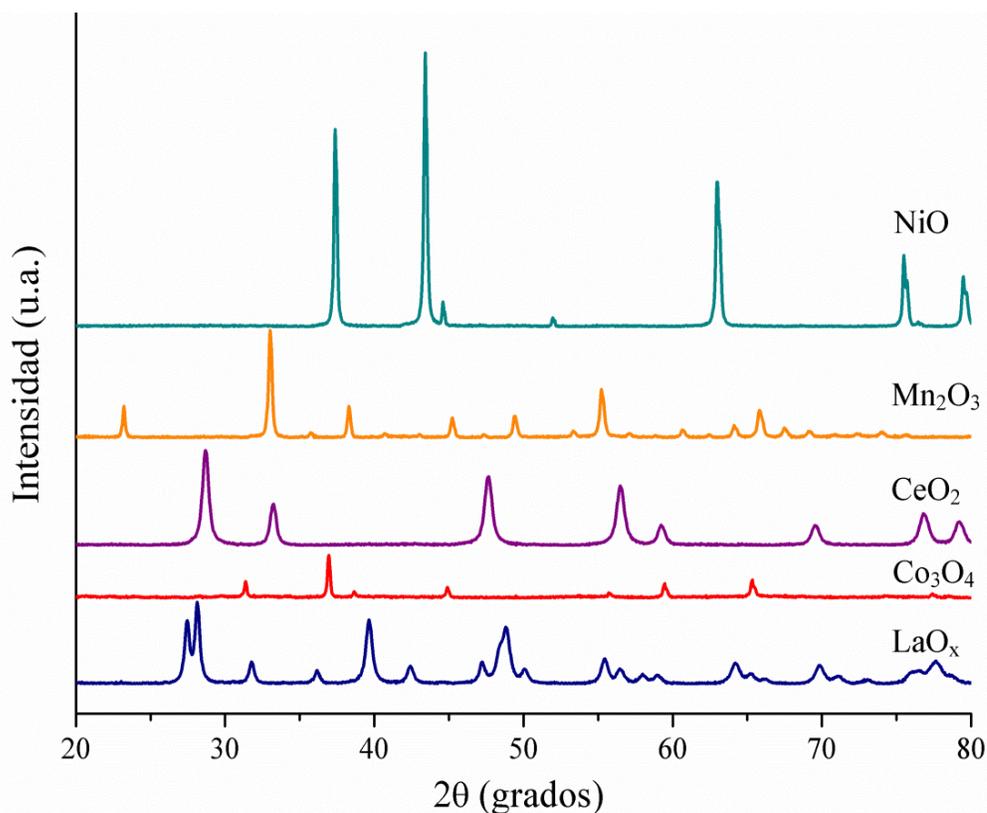
En este trabajo se prepararon óxidos de lantano, cerio, cobalto, níquel y manganeso, por el método citrato, con el propósito de determinar la fase cristalográfica característica de estos compuestos y con ello determinar su presencia, como impurezas, en los óxidos mixtos con estructura perovskita sintetizados a la misma temperatura. Estas sustancias también se usaron como blancos en la evaluación de la actividad catalítica de las manganitas y cobaltitas, en la vía de apreciar el efecto de la presencia de cationes de tierras raras en los materiales catalíticos.

En la figura 3-10 se observan los patrones de difracción de rayos X de los óxidos simples de lantano, cerio, cobalto, níquel y manganeso, que son los elementos constituyentes de

los óxidos mixtos con estructura cristalina tipo perovskita y que también fueron evaluados como catalizadores en la reacción de combustión de metano. Estos óxidos se prepararon por el método citrato, calcinando las espumas sólidas a 750 °C durante una hora.

En términos generales los difractogramas muestran reflexiones que corresponden a un alto grado de cristalinidad como lo indican las intensidades de los diferentes picos; cabe anotar que el óxido de níquel es el sólido que presenta un mayor grado de cristalinidad; las estimaciones del tamaño de cristalito, aun con las señales de baja intensidad, así lo confirman.

Figura 3-10: Patrones de difracción de rayos X de óxidos simples preparados por el método citrato calcinados a 750 °C durante 1h.



En la serie estudiada, el óxido de lantano muestra bandas correspondientes a fases de La₂O₃ y La(OH)₃, este último debido a la reacción con la humedad del ambiente luego del proceso de síntesis; bajo las condiciones de preparación aquí adoptadas, el lantano se encuentra en una fase cristalográfica de La₂O₃ con simetría hexagonal, grupo espacial *p63/m* (176), tarjeta JCPDS 036-1481 y, otra fase de La(OH)₃ que también tiene simetría

hexagonal, grupo espacial $p-3m1$ (164) y correspondencia con la tarjeta JCPDS 073-2144. Las señales de hidróxido de lantano se explican por la fuerte tendencia que presenta el óxido para absorber agua; sin embargo, a la temperatura de los ensayos catalíticos el hidrato se descompone, con lo que la fase predominante es La_2O_3 .

El difractograma correspondiente al óxido de cobalto muestra señales de la fase Co_3O_4 con simetría cúbica, grupo espacial $Fd-3m$ (227), JCPDS 042-1467. Este sólido es el que presenta señales con menor intensidad relativa, lo cual sugiere un menor grado de cristalinidad. Una de las razones para presentar este comportamiento es que la estequiometría del Co_3O_4 es compleja (quizás deba ponerse en la forma $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$), con tres iones de cobalto que deben acomodarse en la estructura cúbica, lo que da lugar a un mayor número de distorsiones estructurales o a la presencia de otras fases dispersas que están en concentraciones menores o son amorfas y por tanto no detectables por difracción de rayos X.

Por otra parte, el óxido de CeO_2 cristaliza en una fase cúbica, grupo espacial $Fm-3m$ (225), tarjeta JCPDS 081-0792.

En la figura 3-10 se observa que el óxido de manganeso, Mn_2O_3 , tiene una estructura cristalina cúbica, grupo espacial $Ia-3$ (206), JCPDS 041-1442. Este óxido es el sólido que tiene el tamaño de cristalito más pequeño, 35 nm, tal como se muestra en la tabla 3-1.

Tabla 3-2: Ancho de pico a media altura y tamaño de cristal de los óxidos simples, calcinados a 750 °C durante 1h.

Muestra	APMA(FWHM) (°)	Tamaño de cristal (nm)
CeO_2	0,477	17
Co_3O_4	0,118	55
LaO_x	0,338	21
NiO	0,162	53
Mn_2O_3	0,216	35

El difractograma correspondiente al NiO muestra señales características de una fase cúbica, grupo espacial $Fm-3m$ (225), JCPDS 065-2901. Este óxido presenta la mayor intensidad en todas las bandas de difracción, con picos angostos; esto indica que el

sólido tiene un alto grado de cristalinidad y un alto grado de sinterización; el tamaño de cristalito es de 53 nm.

La tabla 3-1 contiene los datos de ancho de pico a media altura y tamaño de cristalito de los óxidos simples. El tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación de Scherrer, aplicada al pico más intenso, normalizado luego de realizar las correcciones de ruido y eliminar las señales correspondientes a la longitud de onda $\text{CuK}_{\alpha 2}$. A mayor valor de ancho de pico a media altura, menor es el tamaño de cristalito. Los óxidos de los elementos de transición cobalto, níquel y manganeso son los sólidos que presentan el mayor tamaño de cristalito comparado con el tamaño de cristalito de los óxidos de los elementos lantánidos lantano y cerio. Estos resultados sugieren que los óxidos de tierras raras son los que tienen un menor grado de sinterización bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico. El óxido con mayor tamaño de cristalito es el óxido de cobalto y el de menor tamaño de cristalito es el óxido de cerio. Esta es una de las propiedades de los óxidos de tierras raras que se aprovechan para mejorar la estabilidad térmica de algunos óxidos mixtos. El difractograma correspondiente al NiO muestra señales correspondientes a la fase cúbica con grupo espacial fm-3m (225) del JCPDS 065-2901. Este óxido presenta la mayor intensidad en todas las señales con un bajo ancho de pico, esto indica que este óxido tiene un alto grado de cristalinidad y un alto grado de sinterización con un tamaño de cristalito de 53 nm.

3.3 Síntesis de óxidos de $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ por el método citrato y atomización pirolítica.

3.3.1 Análisis térmico de las espumas precursoras.

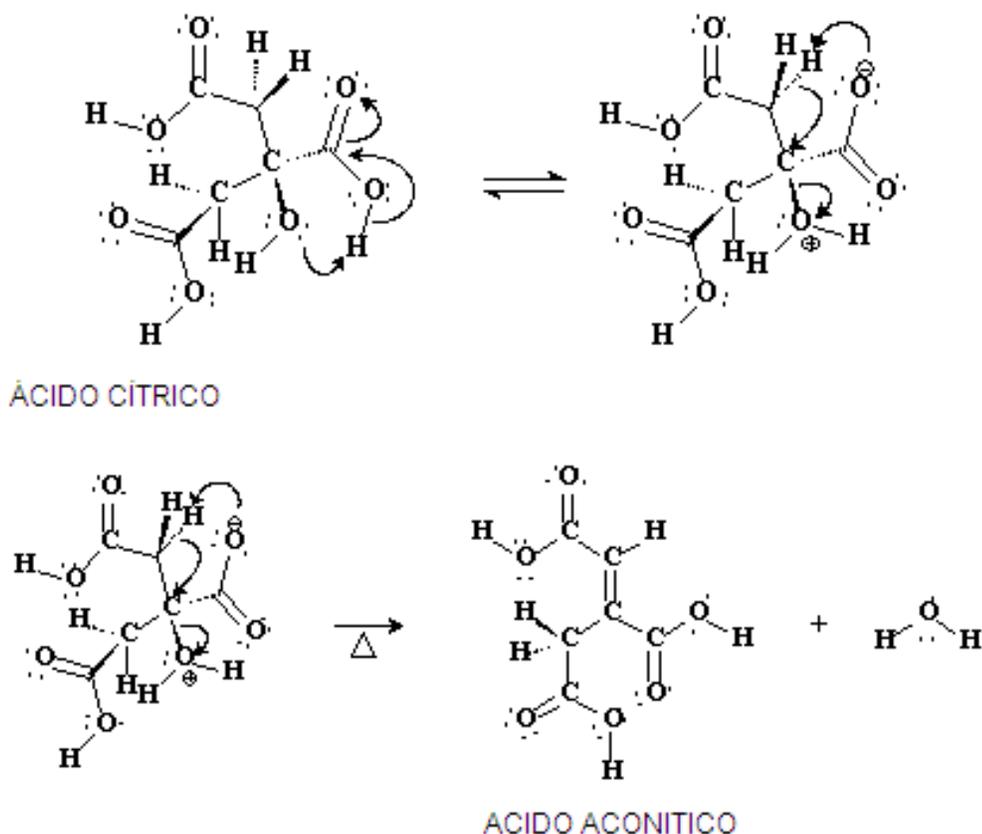
La disolución precursora empleada para la síntesis de óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ por el método citrato, que contenía ácido cítrico, nitrato de lantano, nitrato de cobalto, nitrato de cerio, nitrato de níquel y nitratos de tierras raras, con la estequiometría y composición indicadas en la parte experimental, se sometió a un proceso de gelificación y posteriormente a una operación de secado hasta la obtención de una espuma sólida.

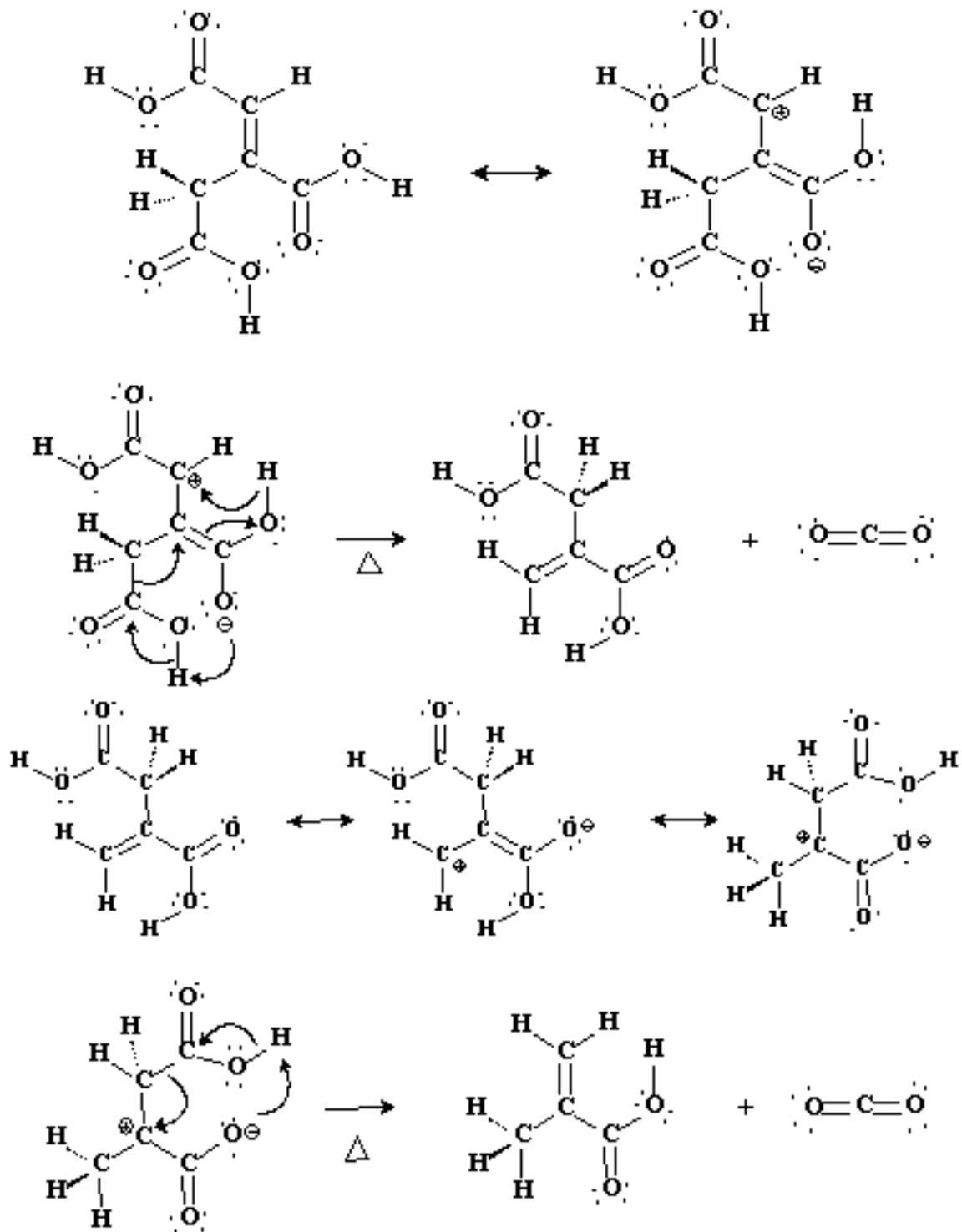
En la figura 3-11 se presenta un posible mecanismo de descarboxilación de las especies de ácido cítrico presentes en la espuma; esta secuencia ilustra las etapas sucesivas de deshidratación con formación de dobles enlaces carbono-carbono y descarboxilación.

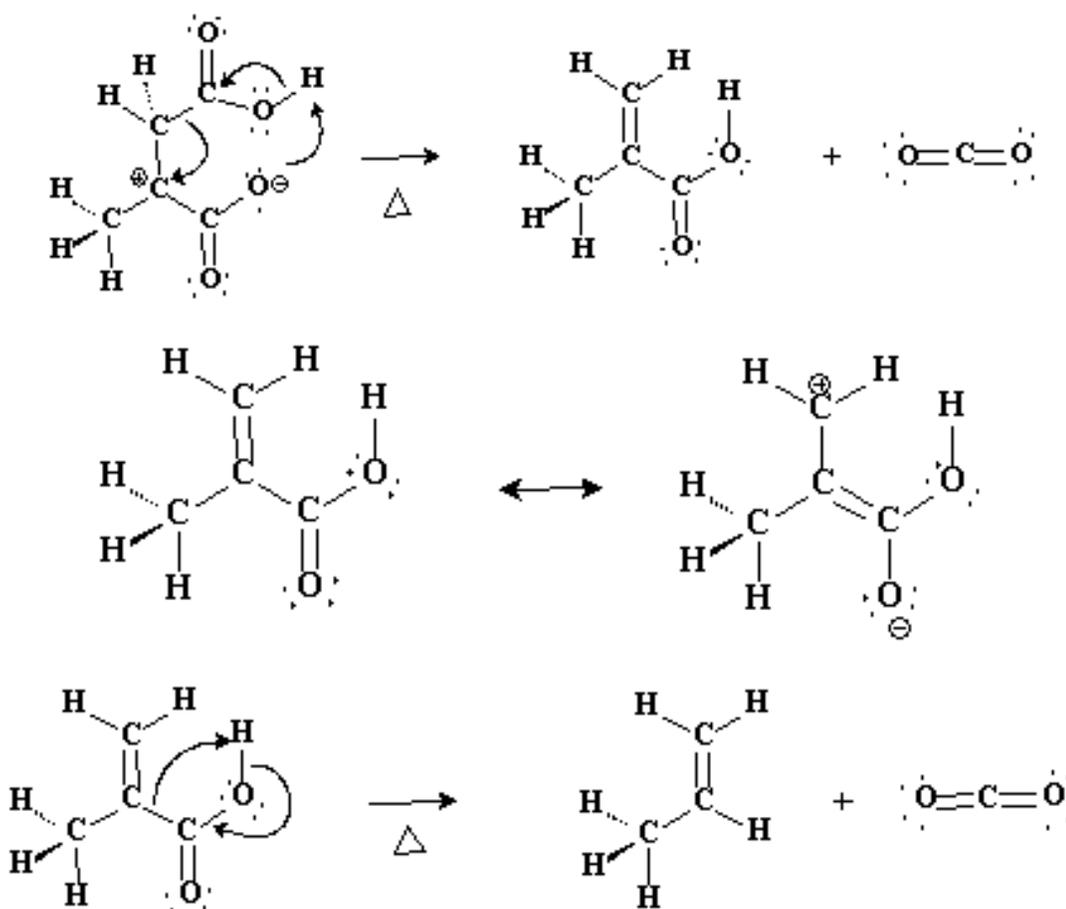
En términos de la teoría de las entidades de coordinación, el ácido cítrico es un ligando polidentado, capaz de formar compuestos de coordinación con una amplia variedad de iones de elementos representativos y de transición.

Dada la importancia de los compuestos de citrato-iones metálicos para diversos campos de aplicación como la biología, la bioquímica, la química analítica y los alimentos, se han realizado numerosos estudios que buscan establecer condiciones de preparación, aislamiento y purificación, estructura y propiedades de tales compuestos. Ciertamente se trata de entidades muy estables y solubles, por lo que su uso como intermediarias en la preparación de sólidos estructurados plantea la ventaja de la homogeneidad a nivel molecular con prevención de la precipitación hidrolítica de las especies metálicas.

Figura 3-11: Mecanismo de descomposición térmica del ácido cítrico





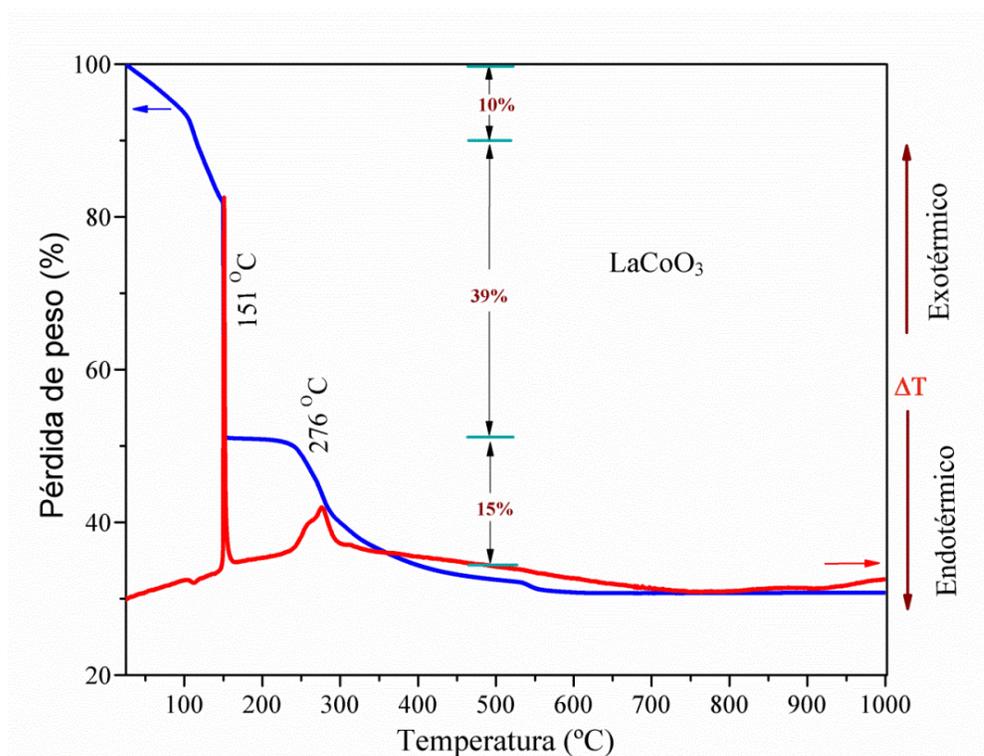


El patrón de descomposición del ácido cítrico hace suponer que el tratamiento térmico de los citratos metálicos (compuestos de coordinación), aún en atmósfera de aire, conlleva una secuencia de eliminación de agua fisisorbida, pérdida de agua de cristalización, deshidratación para formar aconitatos, descarboxilación (para dar itaconitatos, oxalatos y carbonatos) y salida de gas carbónico para óxidos metálicos, íntimamente mezclados, que interactúan para generar la estructura deseada del óxido policatiónico (perovskita, espinela, ilmenita o pirocloro). Por estos motivos, los termogramas de los compuestos de coordinación citrato-iones tienen una apariencia complicada.

Es así como a las espumas obtenidas en esta investigación se les realizó análisis térmico, diferencial (ATD) y gravimétrico (ATG), entre 25°C y 1000 °C. En la figura 3-12 se ilustran los termogramas correspondientes al gel precursor de la perovskita LaCoO₃. Entre los 25 °C y 150 °C la deriva termogravimétrica se traduce en una pérdida gradual (10%) de masa que se atribuye a la evaporación de agua (disolvente), la salida agua de

cristalización (hidratos) y otros gases adsorbidos físicamente por la espuma. A 151 °C se observa una señal intensa, exotérmica, que corresponde a la descomposición, por descarboxilación, de especies de ácido cítrico y descomposición de iones nitrato; esta disminución de masa representa un 39% del peso inicial. A 276 °C ocurre una nueva transición exotérmica que se ajusta a la descomposición de especies carboxiladas intermedias de lantano y cobalto; en este punto, la disminución de masa es de 15%. Finalmente, la pérdida de masa que se visualiza cerca de los 530 °C corresponde a la

Figura 3-12: Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de la espuma precursora de cobaltita LaCoO_3

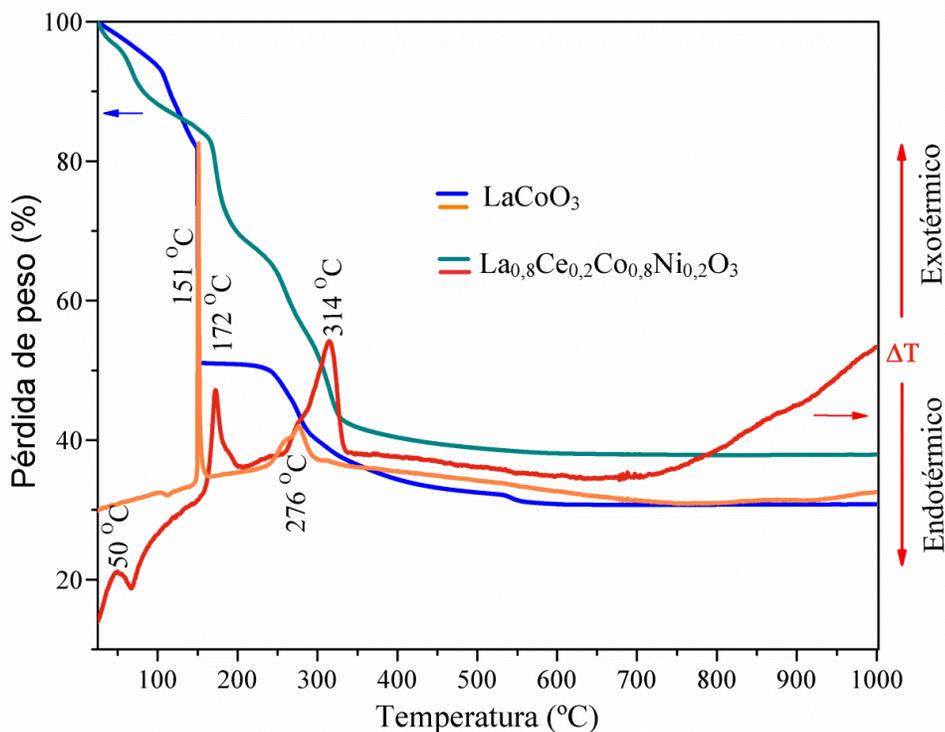


desaparición de grupos carbonato u oxocarbonato que dejan especies óxidos uniformemente distribuidas. A partir de los 800 °C, termograma ATD sugiere, por la evolución de procesos exotérmicos, que la fase de óxido tipo perovskita se consolida. El paso determinante en la morfología del óxido resultante es el proceso exotérmico que se asocia a la descomposición de las especies carboxilato y la evolución de gases de óxidos de carbono y de nitrógeno y vapor de agua (producto de la deshidroxilación) que abren poros y definen el área superficial del sólido.

Estos resultados de análisis permitieron seleccionar temperaturas a 600 °C para fines de calcinar los óxidos mixtos preparados por el método citrato, gracias a que como se observa en los termogramas de la figura 3-12, después de 550 °C no existen pérdidas significativas de masa por descomposición de sustancias remanentes o por sublimación de componentes del sólido. Con observancia a este hallazgo, la mayoría de las espumas obtenidas en este trabajo se calcinaron entre 600 °C y 750 °C.

En la figura 3-13 se observan los resultados del análisis térmico de las espumas precursoras de LaCoO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. Los termogramas muestran el efecto de las sustituciones de cerio y níquel por lantano y cobalto, respectivamente, toda vez que la deriva termogravimétrica indica que en este material la descomposición sucede a mayores temperaturas con relación al sólido obtenido muestra sin sustituciones.

Figura 3-13: Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de la espumas precursoras de cobaltitas LaCoO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$



Dada la composición del medio de reacción es de suponer la formación de especies de coordinación de citrato con iones lantano, cerio, cobalto y níquel (el estado de oxidación de algunas especies de cerio y cobalto depende entre otras causas del pH). Durante el

proceso de evaporación y secado, estos compuestos forman dispersiones coloidales (soles y geles) que atrapan humedad e incorporan agua de cristalización. Luego, el sistema objeto de análisis está constituido por sustancias que poseen ordenamientos moleculares diferentes y distintas constantes de estabilidad, unos más lábiles frente al tratamiento térmico que otros. Este hecho se refleja en la apariencia que tiene el termograma ATD entre 25 y 200 °C. El pico de 50 °C se asocia a la salida de agua retenida en la red coloidal y posiblemente a la deshidratación de algunas especies citrato. Entre los 75 y los 160 °C se desprende una gran cantidad de sustancias (agua, gases de carbono, gases de nitrógeno) que es compatible con la presencia de distintas especies citrato y ácido cítrico libre en la espuma sólida.

El termograma ATD muestra picos exotérmicos a 172 °C y a 314 °C. Estos resultados sugieren que los cationes de cerio y de níquel introducen especies que son más difíciles de deshidratar y de descarboxilar; esto es, se forman entidades de coordinación más estables. La pérdida de masa por humedad, gases adsorbidos y salida de agua de cristalización (hidratos) tiene un comportamiento similar al observado para el sistema LaCoO_3 . Cabe resaltar el comportamiento exotérmico a temperaturas mayores de 700 °C, tal como lo destaca la curva de ATD; es evidente la evolución de fases en la vía de consolidación de estructuras que sin duda son promovidas por la presencia de cerio y de níquel.

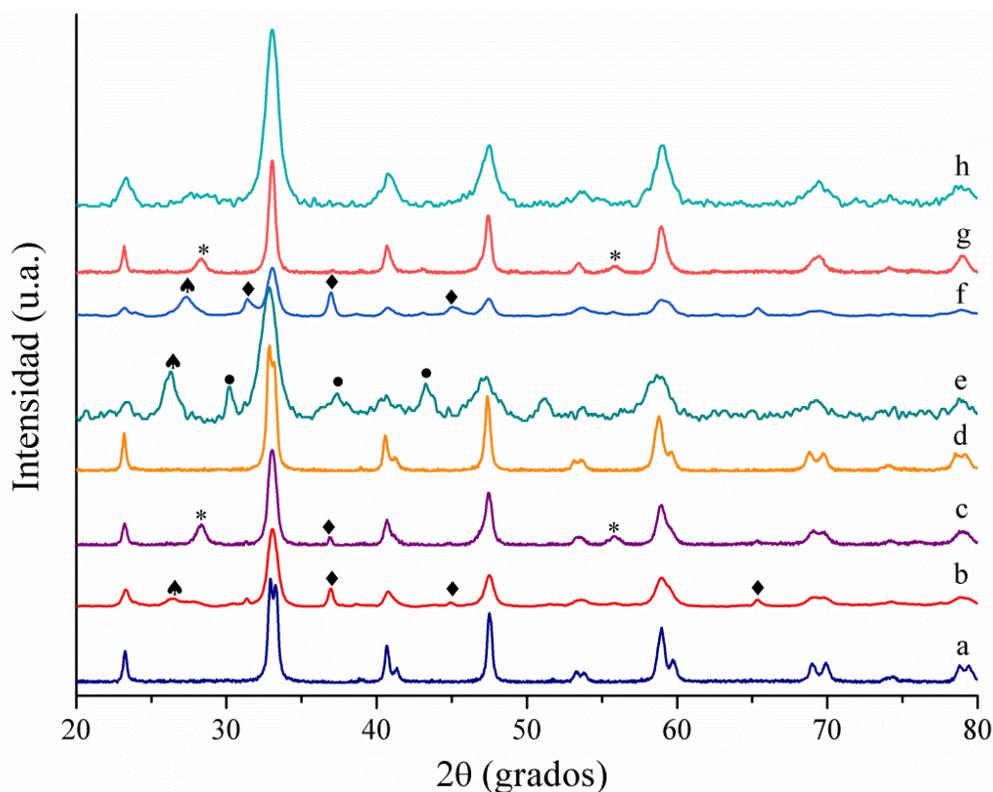
3.3.2 Análisis por difracción de rayos X de la estructura cristalina de óxidos mixtos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

Los óxidos mixtos de lantano sin sustitución y con la incorporación de tierras raras y níquel, $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, se evaluaron por difracción de rayos X con el fin de determinar las principales fases cristalográficas, establecer la presencia de impurezas y estimar el tamaño de cristalito. En la figura 3-14 se muestran los patrones de difracción de rayos X de muestras preparadas por el método citrato (calcinadas a 750 °C durante 1 h) y por rocío pirolítico (a 800 °C). Estos óxidos se sintetizaron a partir de disoluciones precursoras con concentraciones 0,1 M de la mezcla de lantano y del metal de tierras raras y 0,10 M de la mezcla de cobalto y níquel; la concentración del ácido cítrico fue de 0,20 M. Para los sólidos preparados por nebulización pirolítica no se usó ácido cítrico.

El difractograma de la muestra con estequiometría LaCoO_3 (a) indica que el sólido está constituido por una fase de simetría romboédrica, grupo espacial $R\text{-}3c$ (167), ficha 048-0123, con parámetros de red $a = b = 5,4438 \text{ \AA}$, $c = 13,1119$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. A pesar de algunos leves desajustes con el patrón PDF, el sólido obtenido corresponde cristalográficamente con la perovskita cobaltita de lantano.

La sustitución de lantano por cerio, difractogramas (b) y (c), promueve la presencia de impurezas de La_2O_3 y Co_3O_4 en el sistema $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ y, de CeO_2 y Co_3O_4 en el

Figura 3-14 Patrones de difracción de rayos X de perovskitas con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, sintetizadas por el método citrato (calcinación a 750°C por 1 h) y rocío pirolítico (800°C). a) LaCoO_3 (citrato). b) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ (citrato). c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ (citrato). d) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). e) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). f) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (citrato). g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). h) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). ♦ Co_3O_4 , * CeO_2 , • NiO , ▲ La_2O_3 .



sólido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. En la muestra $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, (d), preparada por el método citrato, no se observan impurezas, mientras que en el sólido que se obtiene por aspersion pirolítica, (e), se detecta NiO y La_2O_3 . En los patrones de difracción de los sólidos que incorporan níquel, (f), (e) y (h), que corresponden a las estequiometrias $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, se aprecian señales de La_2O_3 y

Co₃O₄ cuando la proporción es de 0,1 en níquel y de CeO₂ cuando la razón es de 0,2 en níquel. El sistema La_{0,8}Ce_{0,8}Ni_{0,2}O₃, preparado por rocío pirolítico no muestra impurezas detectables, pero los picos son más anchos lo cual es señal de la presencia de cristalitas más pequeños, tal como se observa en la tabla 3-3.

El sólido con mayor tamaño de cristalito corresponde a LaCo_{0,8}Ni_{0,2}O₃, obtenido por el método citrato. Este hecho guarda cierta relación con el valor de tamaño de cristalito del óxido de níquel, situación que sugiere que la inclusión de níquel en la estructura favorece el proceso de sinterización. De los materiales preparados en presencia de níquel, por el método citrato, aquellas que presentan los mayores tamaño de cristalito tienen estequiometrías LaCo_{0,8}Ni_{0,2}O₃ y La_{0,8}Ce_{0,2}Co_{0,8}Ni_{0,2}O₃; este hecho corrobora la observación sobre el efecto del níquel.

Tabla 3-3: Datos de ancho de pico a media altura y tamaño de cristalito para los sistemas tipo perovskita La_{1-x}Ce_xCo_{1-y}Ni_yO₃ sintetizados por el método citrato (calcinaados a 750 °C durante 1 h) y por aspersión pirolítica (a 800 °C).

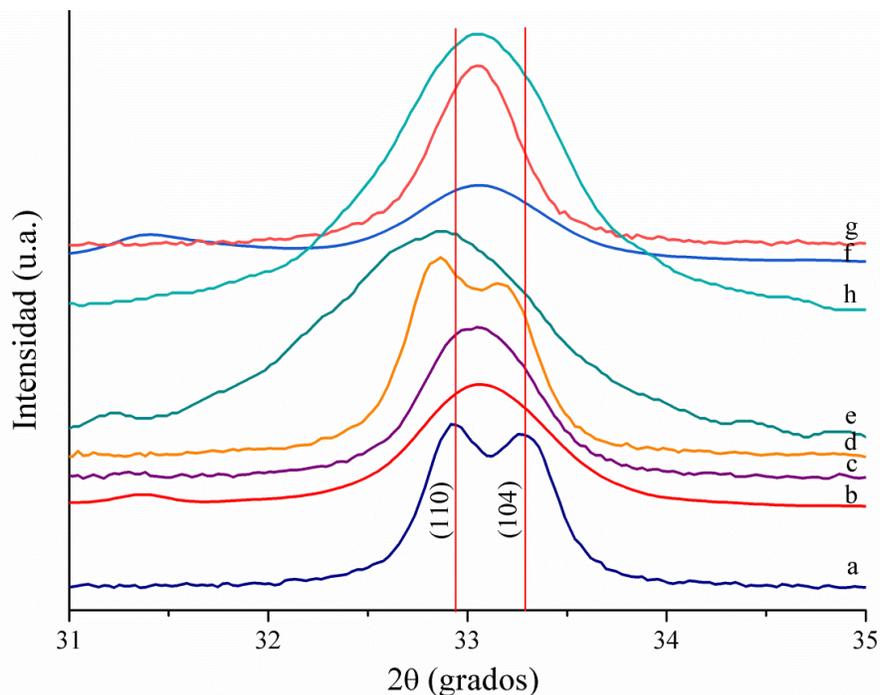
Muestra	(APMA) FWHM (°)	Tamaño de cristal (nm)
LaCoO ₃ Citr.	0,25	38
La _{0,9} Ce _{0,1} CoO ₃ Citr.	0,51	19
La _{0,8} Ce _{0,2} CoO ₃ Citr.	0,36	27
LaCo _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ Citr.	0,23	42
LaCo _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ A. P.	0,45	18
La _{0,9} Ce _{0,1} Co _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ Citr.	0,58	17
La _{0,8} Ce _{0,2} Co _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ Citr.	0,31	31
La _{0,8} Ce _{0,2} Co _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ A.P.	0,89	11

Estos resultados también sugieren que el cerio se incorpora a la estructura LaCoO₃, segregando Co₃O₄ y reemplazando lantano, cuando las proporciones no son mayores a 0,1, al menos en las condiciones de síntesis aquí utilizadas. En este sentido, es importante resaltar el logro de preparar óxidos con estructura perovskita, con sustituciones (cerio y níquel), por el método de aspersión pirolítica que es la técnica que se está probando y se quiere implementar a partir de estos resultados.

Con el objeto de explorar el efecto de la adición de cerio y níquel sobre el cambio de dimensiones de la celda unitaria en estos materiales, en las figuras 3-15 y 3-16 se muestran las señales correspondientes a los planos (110) (104) y (024), que son los picos más intensos para las cobaltitas. Para todas las muestras que tienen sustituciones de lantano por cerio, con valores 0,1 y 0,2, en la figura 3-16 se observa la unificación de las señales de los planos (110) y (104) del sistema LaCoO_3 . Es evidente que la inclusión del cerio favorece la transición de la fase hexagonal, con distorsión romboédrica, a una fase cristalográfica de mayor simetría.

El sólido $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, obtenido por aspersion pirolítica, no presenta la separación de las líneas (110) y (104), esto debido a la presencia de cristalitos muy pequeños, tal como se observa en la tabla 3-2; pero por otra parte, el ensanchamiento de la banda envolvente no deja ver las señales, ni siquiera a través de un proceso de descomposición (deconvolución) con la ayuda de DRXWin®. Los sistemas $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (cittrato) y

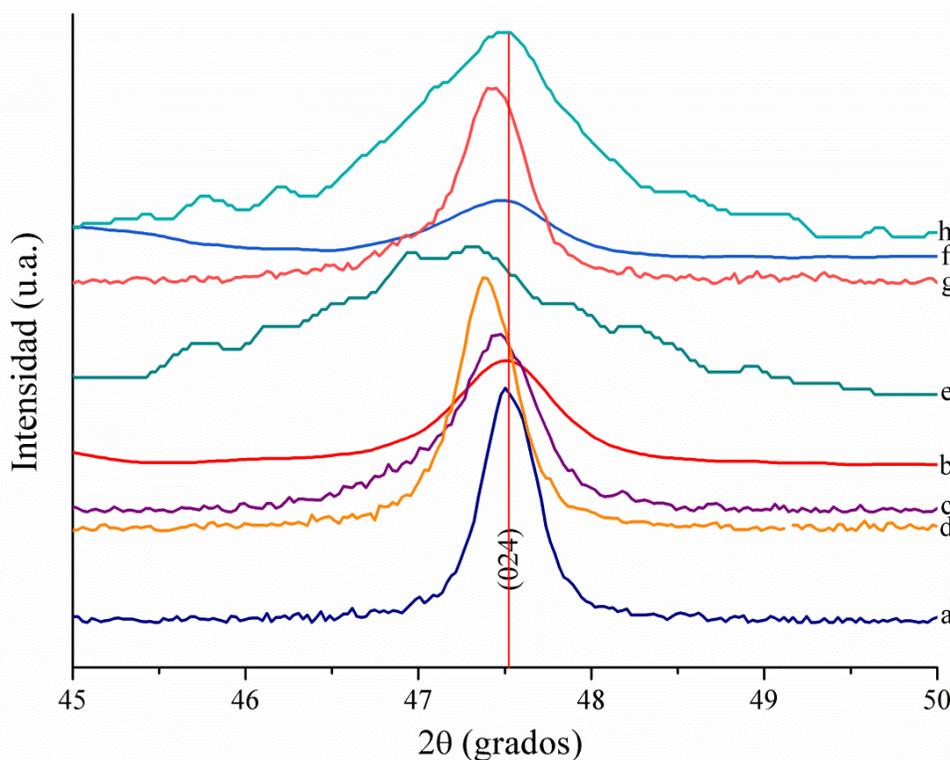
Figura 3-15: Señales de difracción de rayos X de los planos (110) y (104) de cobaltitas con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, sintetizadas por el método citrato (calcinción de 750°C durante 1 h) y por rocío pirolítico (a 800°C). a) LaCoO_3 (citrato). b) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ (citrato). c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ (citrato). d) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). e) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersion pirolítica). f) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (citrato). g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). h) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersion pirolítica)



$\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica), presentan un corrimiento de las señales (110) y (104) hacia valores de 2θ más pequeños, lo cual indica que existe un aumento en el tamaño de la celda unitaria ocasionado por la inclusión de níquel. La adición de cerio, por el contrario, disminuye el desplazamiento. Para aclarar esta situación de transición de fases es pertinente calcinar los sólidos a condiciones de temperatura y tiempo mayores y luego, tomar los difractogramas con tiempos de exposición más largos.

En la figura 3-16 se observa un corrimiento similar de la señal correspondiente al plano (024) para los sólidos preparados con sustitución de cobalto por níquel. Este hecho significa que el aumento en las dimensiones de la celda unitaria es isotrópico.

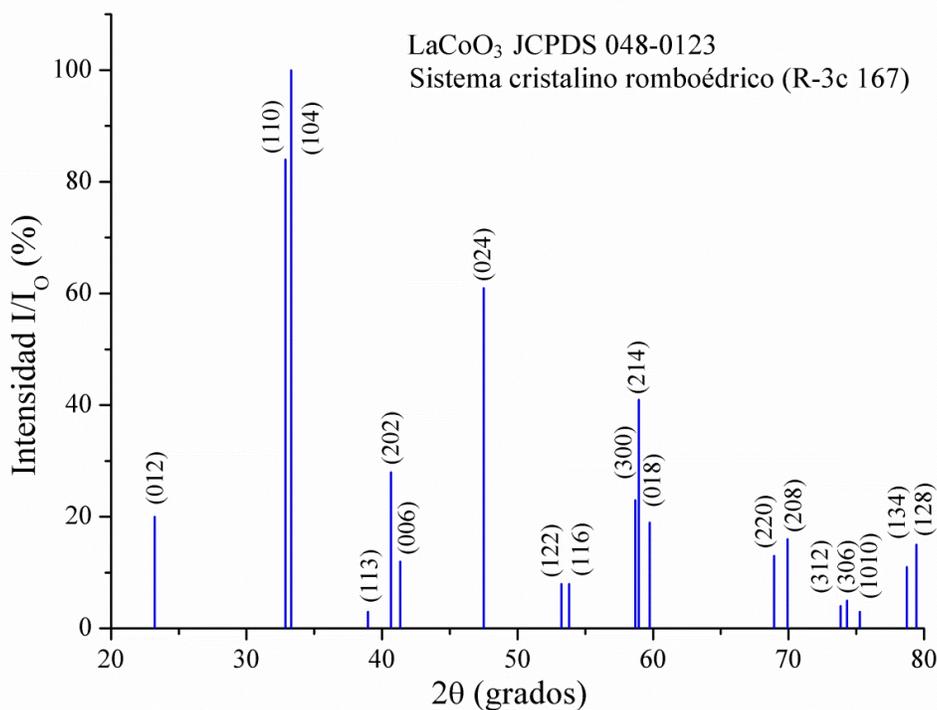
Figura 3-16: Señales de difracción de rayos X del plano (024) de cobaltitas con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, sintetizadas por el método citrato (calcínación de $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h) y por rocío pirolítico (a $800\text{ }^\circ\text{C}$). a) LaCoO_3 (citrato). b) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ (citrato). c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ (citrato). d) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). e) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). f) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (citrato). g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). h) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica).



En la figura 3-17 se muestran las líneas de difracción de rayos X para la perovskita LaCoO_3 , en correspondencia con la tarjeta JCPDS 048- 0123 de la base de datos ICDD. La orientación preferencial de los cristales ocurre en el plano (104) que técnicamente se

sobrepone con la señal del plano (110). La tercera reflexión más intensa, corresponde al plano (024). La incorporación de cerio o de níquel a la estequiometría del sólido y la distorsión causada en la estructura explican el cambio de forma de las líneas (110) y (104), que en términos de ángulos de difracción se sitúan 32,8780 y 33,2790 grados 2θ , con distancias interplanares de 2,7220 y 2,6887 Å, respectivamente.

Figura 3-17: Patrón de difracción de rayos X de LaCoO_3 con fase romboédrica correspondiente a la ficha JCPDS 048-0123 de la base de datos

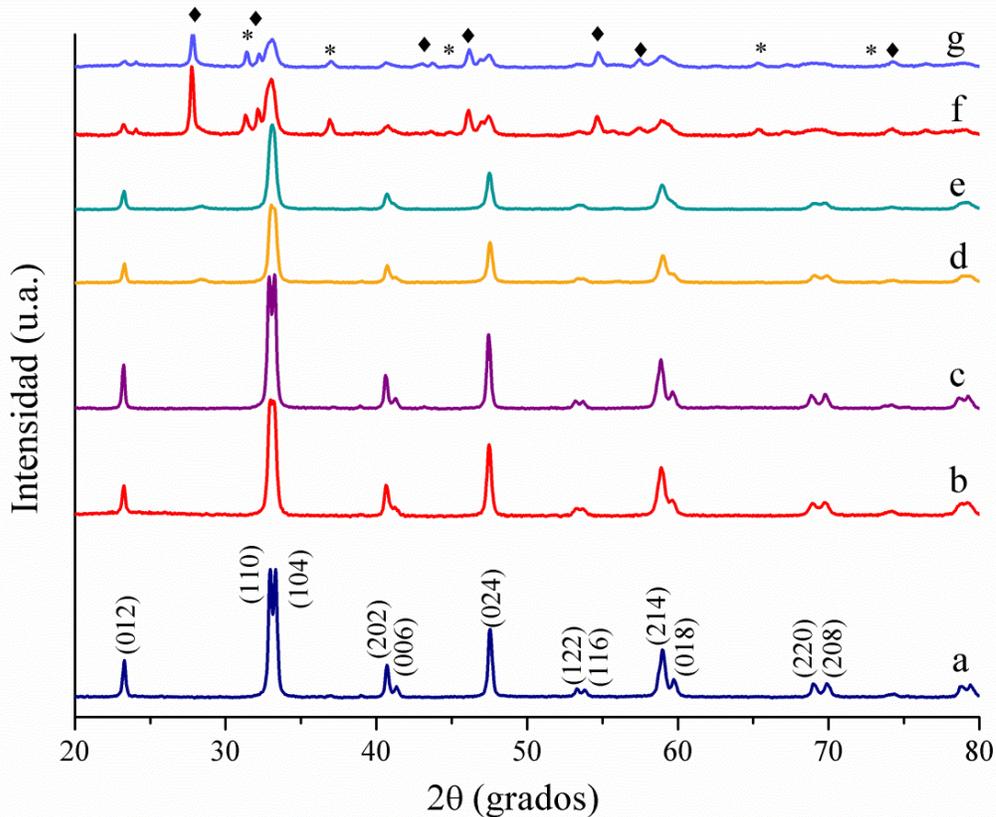


En un intento por mejorar la cristalinidad de los óxidos tipo perovskita con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, las espumas precursoras se calcinaron a 750 °C por tiempos más prolongados (5 h). En la figura 3-18 se observan los difractogramas obtenidos. Es evidente que el tiempo de calcinación contribuye, en ajuste con las observaciones que corresponden a reacciones del estado sólido, al alcance de mayor cristalinidad, una propiedad se traduce en señales de difracción más intensas y angostas.

El patrón de difracción de la cobaltita no sustituida, (a), destaca la presencia de una fase pura, con simetría romboédrica, que coincide con el patrón mostrado en la figura 3-18. Todas las muestras sustituidas con níquel y las que tienen sustituciones de cerio, con

valores de 0,1, (b), (c), (d) y (e), no presentan impurezas detectables las condiciones del análisis cristalográfico.

Figura 3-18: Patrones de difracción de rayos X de óxidos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, preparados por el método citrato y tratamiento térmico posterior a 750°C durante 5 h. a) LaCoO_3 . b) $\text{LaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$. c) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. d) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$. e) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. ♦ Ce_4O_7 , * Co_3O_4



En la figuras 3-19 y 3-20, se registra el comportamiento de las señales de difracción correspondientes a los planos (110), (104) y (024). En la figura 3-19 se observa una mejor definición para las señales (110) y (104), pero las muestras que contienen cerio, (d), (e) y (f), son las que presentan menos resolución entre estas dos líneas; tal situación confirma que la adición de cerio efectivamente modifica la simetría de la estructura tipo perovskita de las cobaltitas. Con el incremento de la carga de cerio se observa una mayor superposición de las señales (110) y (104), hecho que pone en evidencia la transición de simetría romboédrica a simetría cúbica. Con relación a su posición inicial, las señales (110) y (104) no presentan desplazamientos importantes en función de las sustituciones; sin embargo, la línea (024), tal como se ve en la figura 3-20, se mueve paulatinamente hacia menores valores 2θ .

Figura 3-19: Señal de los picos (110) y (104) de difracción de rayos X de óxidos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, preparados por el método citrato con tratamiento térmico posterior a 750°C durante 5 h. a) LaCoO_3 . b) $\text{LaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$. c) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. d) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$. e) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$

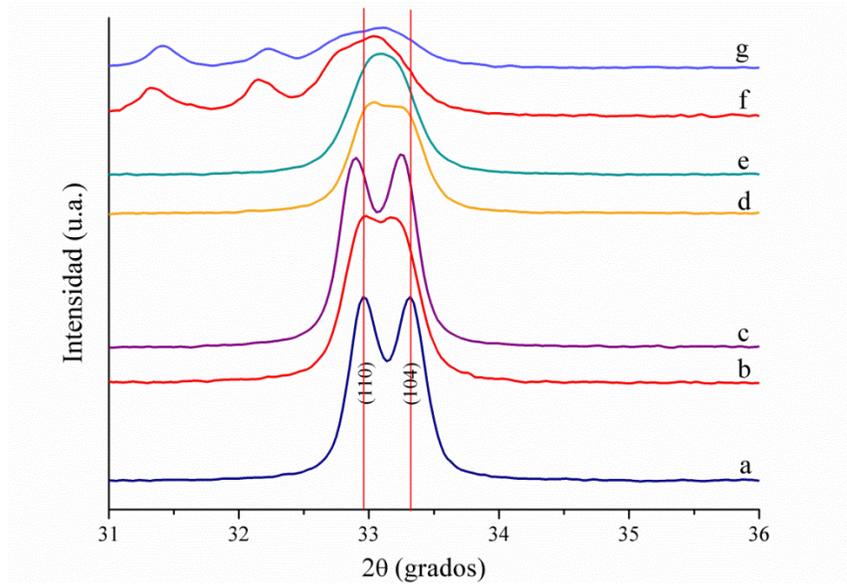
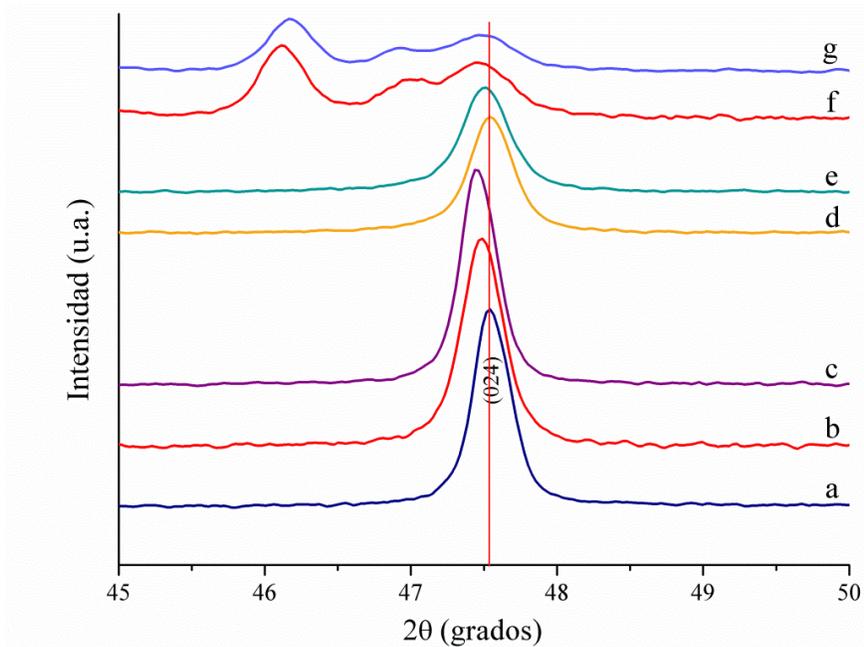


Figura 3-20: Señal del pico (024) de los difractogramas de óxidos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato con tratamiento térmico posterior a 750°C durante 5 h. a) LaCoO_3 , b) $\text{LaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, d) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$, e) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$, f) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$, g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$



En la tabla 3-4 se muestran las posiciones 2θ de la señal (024) y la distancia interplanar para las cobaltitas sustituidas. De otro lado, los resultados confirman que la adición de níquel al sistema LaCoO_3 , genera un incremento en los parámetros de la celda unitaria; la adición de cerio y níquel restablece los valores de los parámetros de red, en concordancia con los patrones de difracción de rayos X de los sistemas $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$.

Las líneas (110), (104) y (024) de los sólidos $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ también ponen en evidencia que un tratamiento térmico más prolongado disminuye el grado de cristalinidad de las perovskitas sustituidas con cerio a contenidos mayores de 0,1; estos materiales tienen impurezas de Co_3O_4 y Ce_4O_7 . Es claro que el cerio no se integra a la estructura perovskita y que además su presencia genera segregaciones de fase y desmejora la cristalinidad.

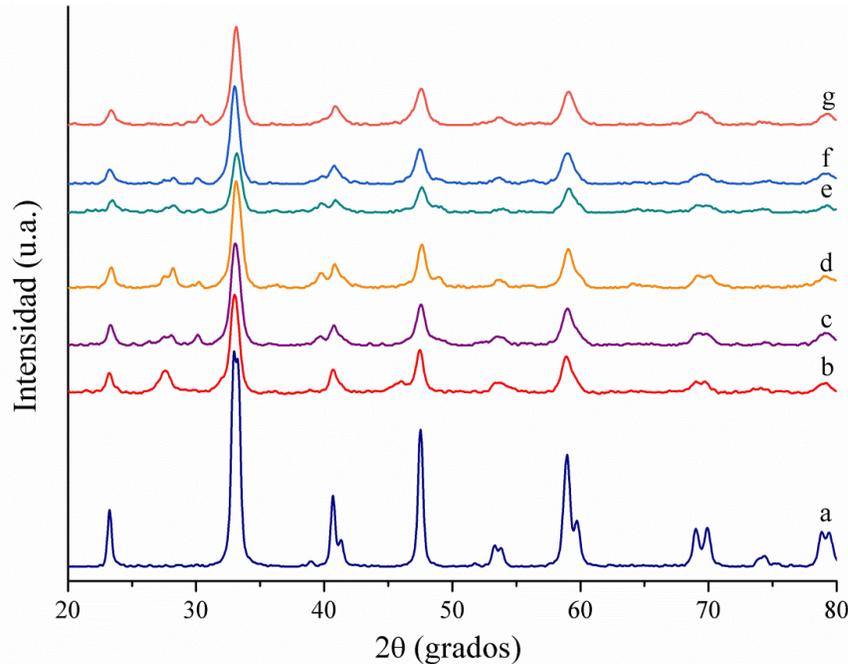
Los óxidos mixtos de lantano y cobalto, con sustituciones de elementos de tierras raras, se prepararon calcinando las espumas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. En la figura 3-21 se observan los difractogramas tomados a estas muestras. En todos los casos se encontraron señales que se ajustan al patrón mostrado en la figura 3-17, con la tarjeta JCPDS 048-0123.

Tabla 3-4: Valores del ángulo de difracción y de la distancia interplanar para el plano (204) de las cobaltitas sustituidas con níquel

Muestra	2θ ($^\circ$)	d (Å)
LaCoO_3	32,948	2,7186
	33,325	2,6887
$\text{LaCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	32,928	2,7202
	33,271	2,6929
$\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	32,871	2,7247
	33,269	2,6931

Pero además se observan señales debidas a la presencia de óxidos simples de tierras raras, entre 28 y 31 grados 2θ . Aunque la línea más notable de los óxidos simples se atribuye al CeO_2 , tal parece que la intensidad disminuye con el incremento en el radio iónico de TR^{3+} ; este comportamiento es similar en todos los difractogramas de los óxidos sustituidos. Esto hecho significa que a composiciones mayores de 0,1 los óxidos de tierras no se incorporan fácilmente a la estructura perovskita tal como se había observado previamente para el óxido de cerio. De otra parte, no se observan señales correspondientes a óxidos de cobalto.

Figura 3-21: Patrones de difracción de rayos X de muestras de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras, $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{CoO}_3$, calcinadas 750°C durante 1 h. a) LaCoO_3 . b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{CoO}_3$. d) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CoO}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{CoO}_3$. g) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{CoO}_3$



En las figuras 3-22 y 3-23 se observan con mayor detalle las señales correspondientes a los planos (110), (104) y (024). Para estas señales se detecta un corrimiento gradual hacia mayores valores de 2θ , lo cual indica que la longitud de la arista de la celda unitaria decrece desde el cerio, con la disminución del radio iónico del catión, en el sentido Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} (sistemas $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{CoO}_3$); para el sólido $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{CoO}_3$, se presenta un leve desplazamiento en sentido contrario. El desplazamiento descrito aumenta de la misma manera en las

señales mostradas en las figuras 3-22 y 3-23; por lo tanto, los parámetros de red crecen de manera isotrópica.

Figura 3-22: Señales de los planos (110) y (104) de los patrones de difracción de rayos X de muestras de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras, $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{CoO}_3$, calcinadas $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. a) LaCoO_3 . b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{CoO}_3$. d) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CoO}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{CoO}_3$. g) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{CoO}_3$

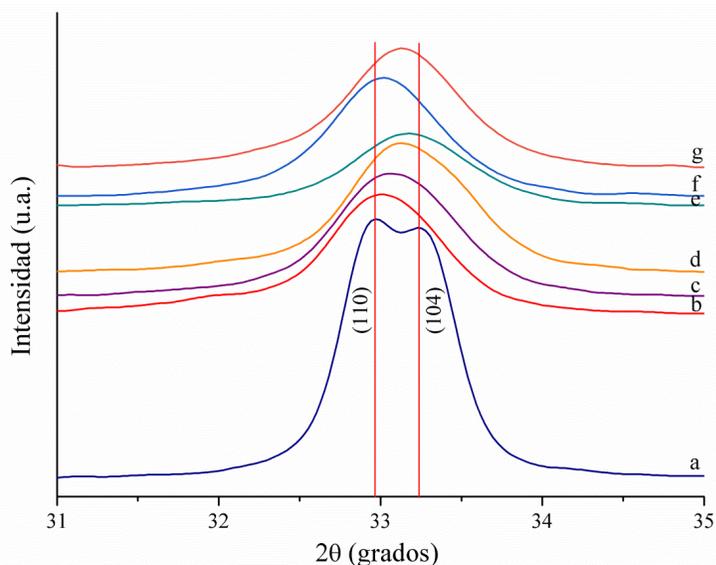
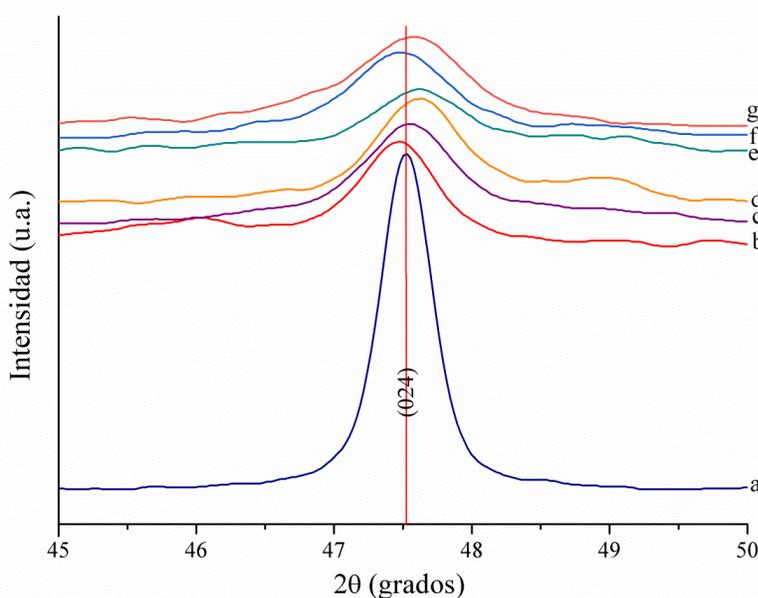


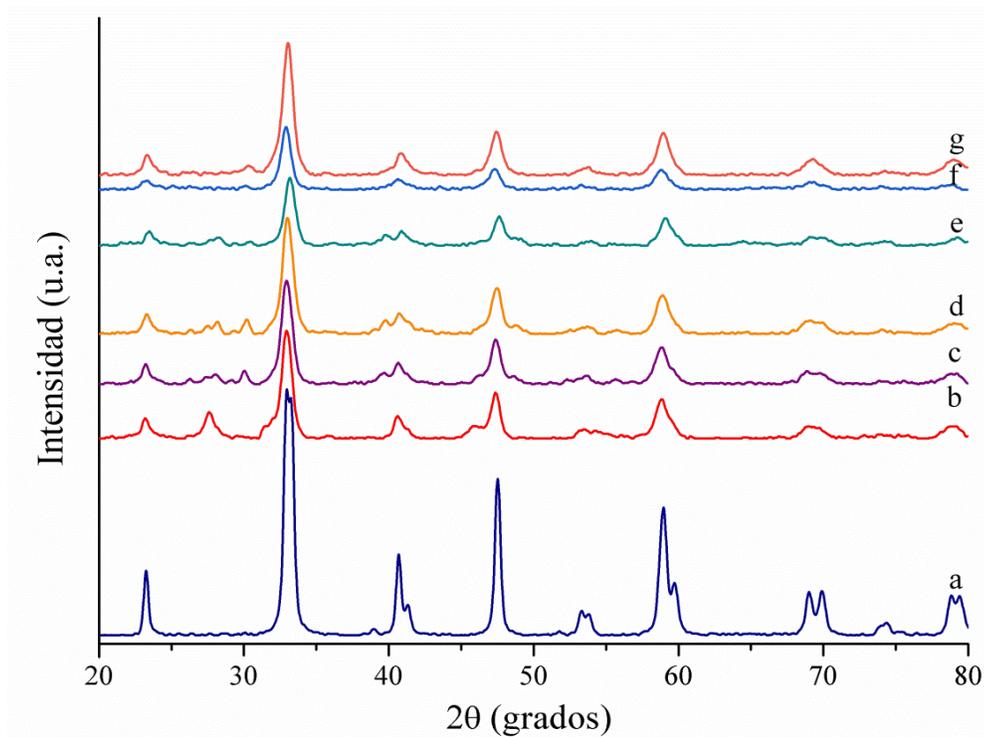
Figura 3-23: Señal del plano (024) de los patrones de difracción de rayos X de muestras de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras, $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{CoO}_3$, calcinadas $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. a) LaCoO_3 . b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{CoO}_3$. d) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CoO}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{CoO}_3$. g) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{CoO}_3$



En los difractogramas de los sólidos tipo $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{CoO}_3$ se observa una fuerte disminución en intensidad de las reflexiones con respecto a la perovskita LaCoO_3 ; en consecuencia, la adición de tierras raras ocasiona un decremento en el grado de cristalinidad de los óxidos.

Para evaluar el efecto de la sustitución de lantano y cobalto, por cationes de tierras raras y de níquel, sobre las propiedades cristalográficas y morfológicas de los óxidos obtenidos, se preparó (por el método citrato) una serie de óxidos con composición de 0,2 para cada ión. Las espumas correspondientes se calcinaron a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y los resultados (DRX) se reúnen en figura 3-24.

Figura 3-24: Patrones de difracción de rayos X de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras y níquel. a) LaCoO_3 . b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. d) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. g) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$

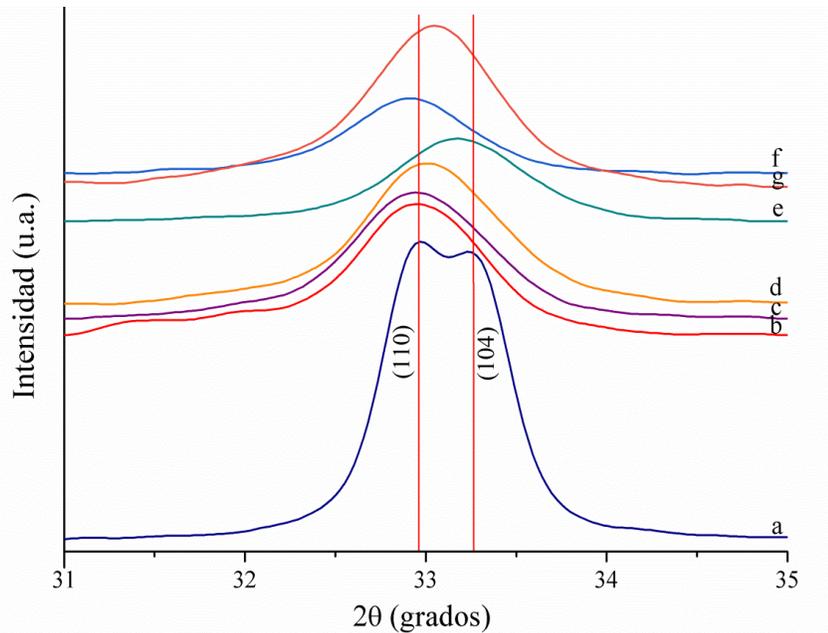


En todos los casos, los difractogramas revelan señales características de la fase romboédrica. También la presencia de señales de óxidos de lantánidos entre 27 y 31 grados 2θ . En el sólido que contiene cerio, (b), se observan bandas muy débiles para el óxido de cobalto y el óxido de cerio; en los materiales que contienen praseodimio, neodimio y samario, a $39,74$ grados 2θ , se detecta un pequeño pico que corresponde a

La_2O_3 . La cristalinidad en todos los óxidos sustituidos es mucho menor que en cobaltita sin sustituir.

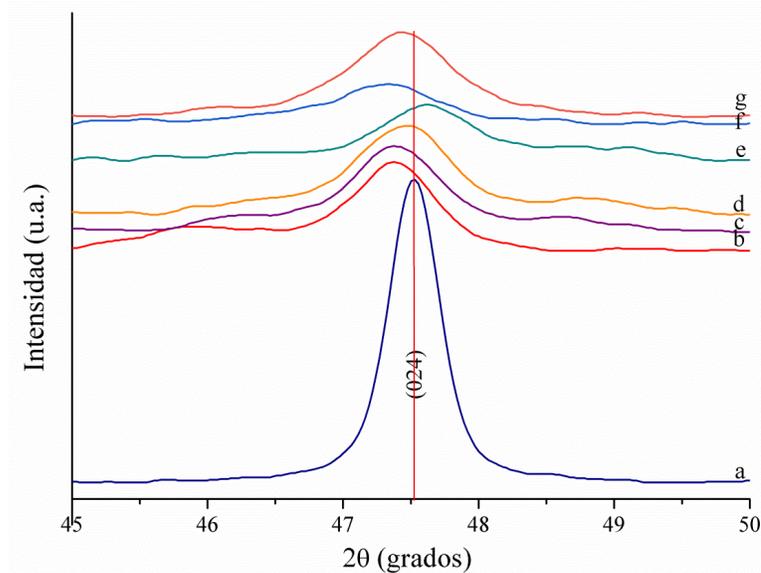
En las figuras 3-25 y 3-26 se observa un desplazamiento de las líneas (110), (104) y (024) muy similar al detectado en los óxidos adicionados únicamente con tierras raras; esto significa que la presencia de níquel no ejerce un efecto importante en los parámetros de red de los óxidos con iones de elementos de tierras raras.

Figura 3-25: Señales de los planos (110) y (104) de los patrones de difracción de rayos X de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras y níquel. a) LaCoO_3 . b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. d) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. g) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$



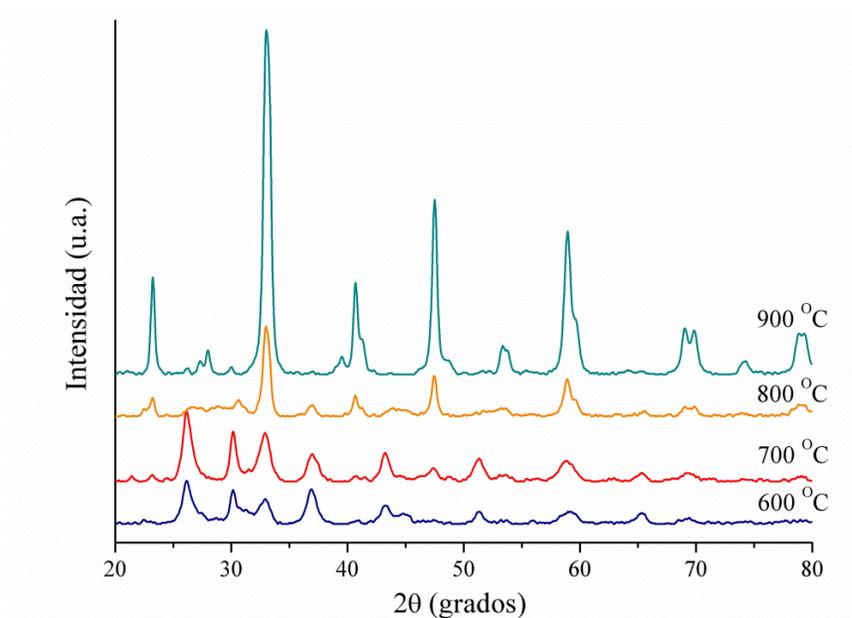
Con el propósito de estudiar el efecto de la temperatura sobre las propiedades cristalográficas y morfológicas de los óxidos de cobalto y lantano, obtenidos por el método de aspersión pirolítica, se preparó un conjunto de sólidos a partir de disoluciones de $(\text{La}^{3+} + \text{TR})$ 0,10 M y (cobalto + níquel) 0,1 M, con aire a 2,0 atm de presión, flujo volumétrico de $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (estas son las condiciones de síntesis por este método de todas las muestras presentadas en este trabajo, si no se mencionan condiciones diferentes) y diferentes temperaturas dentro del reactor.

Figura 3-26: Señal del plano (024) de los patrones de difracción de rayos X de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras y níquel. a) LaCoO_3 . b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. d) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. g) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$



En la figura 3-27 se observan los patrones de difracción de muestras de LaCoO_3 preparadas a temperaturas comprendidas entre 600 °C y 900 °C. Se observa que a menos de 800 °C no se obtiene un óxido con estructura perovskita, se observan señales de óxidos de lantano La_2O_3 y cobalto CoO y Co_3O_4 .

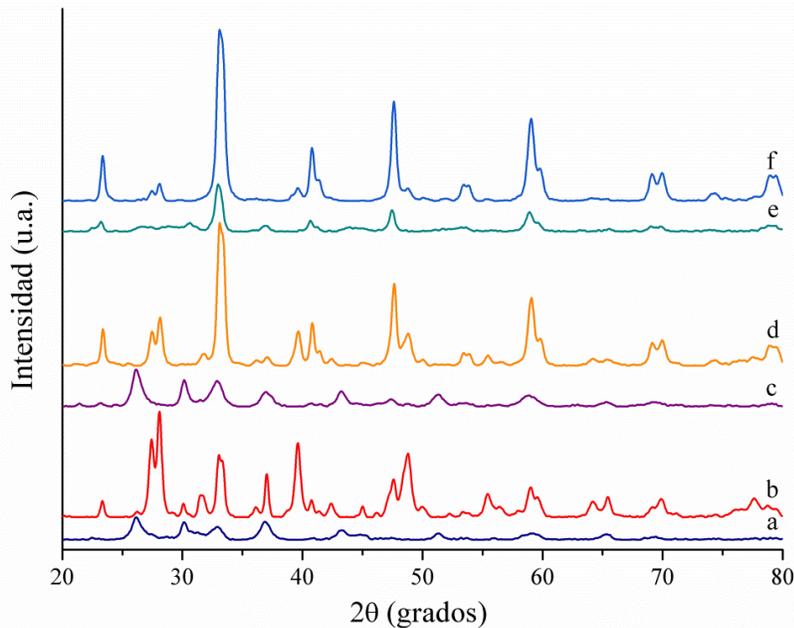
Figura 3-27: Patrones de difracción de rayos X de de cobaltitas, LaCoO_3 , preparadas por rocío pirolítico a diferentes temperaturas



El difractograma del sólido preparado a 800 °C presenta las señales características de la fase romboédrica, tarjeta JCPDS 048-0123, descrita para los sistemas que se obtuvieron por el método citrato. En el sólido sintetizado a 900 °C, se observan señales intensas que se atribuyen a una estructura con distorsión romboédrica, pero acompañados por pequeñas bandas de óxido de lantano. De estos resultados se infiere que por la metodología de aspersión pirolítica no es muy factible sintetizar directamente óxidos de lantano y cobalto (LaCoO_3), con fase perovskita pura, en forma directa, a ninguna de las temperaturas y condiciones estudiadas.

En la figura 3-28 se presentan los patrones de difracción de rayos X de sistemas LaCoO_3 , preparadas a diferentes temperaturas, con tratamiento térmico posterior a 750 °C que es la misma condición a la cual se calcinaron la mayoría de sólidos preparados por el método citrato.

Figura 3-28: Patrones de difracción de rayos X de cobaltitas preparadas por aspersión pirolítica, a diferentes temperaturas, con y sin tratamiento térmico posterior (750 °C durante 1 h). a) y b) 600 °C. c) y d) 700 °C. e) y f) 800 °C



En ninguno de los casos se observan las reflexiones correspondientes a la fase romboédrica pura. Los sistemas preparados a 600 °C, (a) y a 700 °C, (c), son los que muestran menor consolidación de la fase romboédrica luego del calentamiento posterior; además, durante este tratamiento se favorece la segregación y la formación de las fases

de óxido de lantano, en particular en las muestras sintetizadas a las temperaturas más bajas. La muestra obtenida a 800 °C es el sólido que presenta la fase romboédrica de la perovskita con pocas impurezas de La_2O_3 ; por lo tanto se puede plantear que la posibilidad obtener una fase pura de cobaltita de lantano, por el método de rocío pirolítico, a 800 °C, queda limitada a tratamiento térmico posterior, a 750 °C, durante un tiempo mayor a 1h.

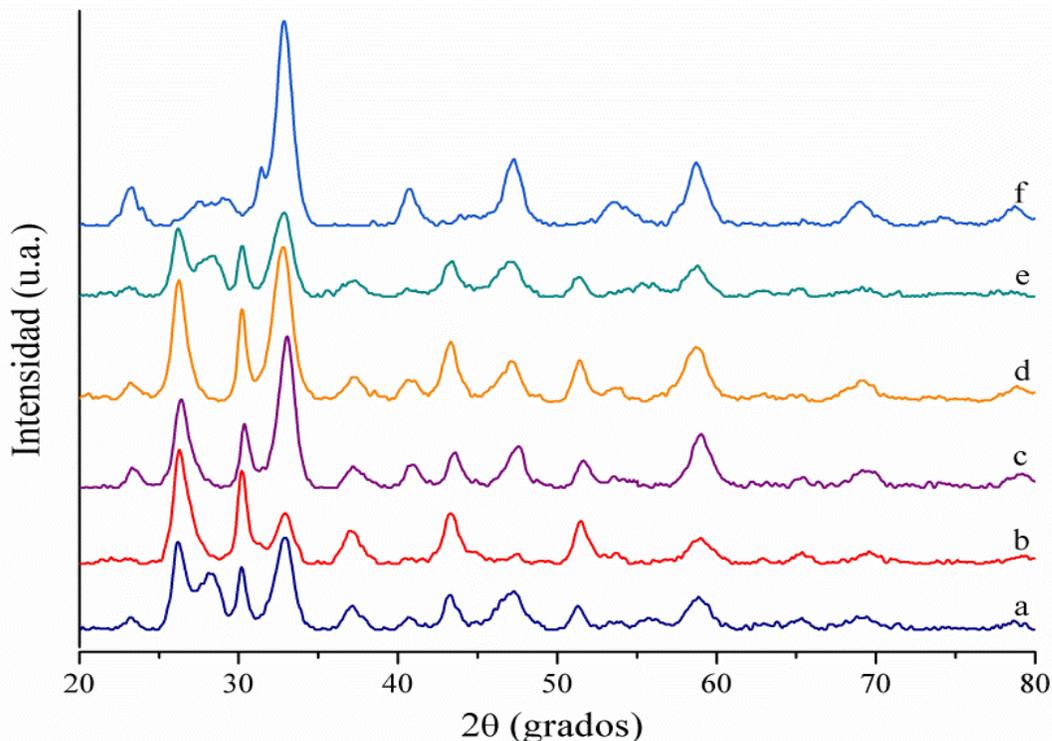
Con relación a la información contenida en la figura 3-2, donde se mostraron los patrones de difracción de rayos X para películas delgadas con la misma composición de los sistemas destacados en la figura 3-28, donde sí se logró una fase pura incluso a menores temperaturas de tratamiento térmico, se sigue que para preparar estas cobaltitas en forma de partículas finamente divididas se hace necesario incrementar el tiempo de residencia durante el proceso, empleando un horno que posea una zona de calentamiento de mayor longitud a la del horno empleado en el desarrollo de este trabajo.

Por el método de rocío pirolítico se prepararon óxidos tipo LaCoO_3 sustituidos con cerio, otras tierras raras y níquel (sistemas $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$) para evaluar el efecto de la adición de los cationes sustituyentes en las características estructurales y morfológicas de las perovskitas.

En la figura 3-29 se observan los patrones de difracción de rayos X de estos óxidos con adición de cerio, neodimio y samario. Es evidente que bajo las condiciones de síntesis adoptadas, en ninguno de los sólidos preparados a 800 °C se obtiene la fase perovskita cristalográficamente pura; con excepción del sistema que contiene neodimio, (c), las señales características de la estructura perovskita se sitúan a 23,98 grados 2θ , seguidas de dos bandas de mayor intensidad, pero ensanchadas a 32,9 y 33,4 grados 2θ ; luego sigue un tercer pico a 47,52 grados 2θ y otra señal intensa a 59,7 grados 2θ ; en todos los difractogramas se detectan señales de óxidos de tierras raras, óxidos de lantano y óxidos de cobalto.

Con observancia del análisis térmico (ATD y ATG) mostrado en las figuras 3-12 y 3-13, al sistema incorporado con cerio y níquel se adicionó ácido cítrico (concentración 0,2 M en el medio de reacción), con lo cual, luego de secar y calcinar a 800 °C, se obtuvo un patrón de difracción, (f), en el cual se destaca una mayor definición de las señales de la

Figura 3-29: Patrones de difracción de rayos X de cobaltitas con sustituciones de cerio, iones de tierras raras y níquel, preparadas por aspersión pirolítica a 800 °C. a) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. b) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{CoO}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CoO}_3$. d) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (Ac. cítrico)

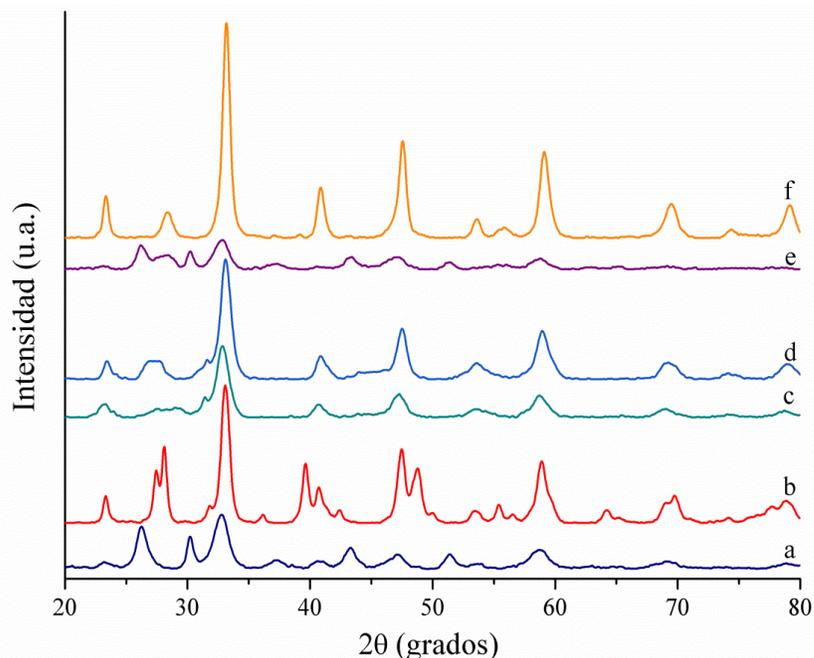


fase perovskita y también una mayor cristalinidad. Este hallazgo sugiere que las entidades de coordinación y los procesos energéticos involucrados en la descomposición las especie citrato contribuyen a consolidar la fase perovskita, si bien, la persistencia de bandas ensanchadas implica la presencia de cristalitas muy pequeños. Tal parece que la adición al medio de reacción de ciertos agentes, con descomposición exotérmica (alcoholes, glicoles, ácidos carboxílicos, aminoácidos), promueve la formación directa de la perovskita con un alto grado de pureza.

Para mejorar la estructura cristalina de los sistemas $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato) y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, se les aplicó un tratamiento térmico posterior a la síntesis, a 750°C , durante una hora.

En la figura 3-30 se aprecian los difractogramas obtenidos, patrones b, d y f. Es evidente que la cristalinidad mejora ostensiblemente para el sólido sustituido con cerio y níquel (espectro f) aunque también se observan las señales más importantes de las impurezas

Figura 3-30: Patrones de difracción de rayos X de sistemas LaCoO_3 , con sustituciones de Ce y Ni, preparadas por aspersión pirolítica a 800°C , con y sin tratamiento térmico posterior. a) y b) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. c) y d) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (cittrato). e) y f) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$



de óxido de cerio (a $27,6$ y $55,5$ grados 2θ), de la misma forma como ocurrió para las perovskitas, con la misma composición, preparadas por el método citrato.

En el sólido que se adicionó ácido cítrico (patrón d), también se observa una importante mejora en la estructura cristalina luego del tratamiento térmico posterior; sin embargo, la calidad cristalográfica es menor que la muestra que no tuvo adición de ácido cítrico; esto puede deberse a que el ácido promueve fases hidroxiladas o carbonatadas, no detectables por difracción, que permanecen en el sólido sin tratamiento posterior (patrón c). Para el sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, obtenido por rocío pirolítico, el tratamiento térmico posterior mejora sustancialmente la cristalinidad (patrón f) y la consolidación de la fase perovskita; aún así, son visibles algunas impurezas de óxido de cerio y óxido de cobalto.

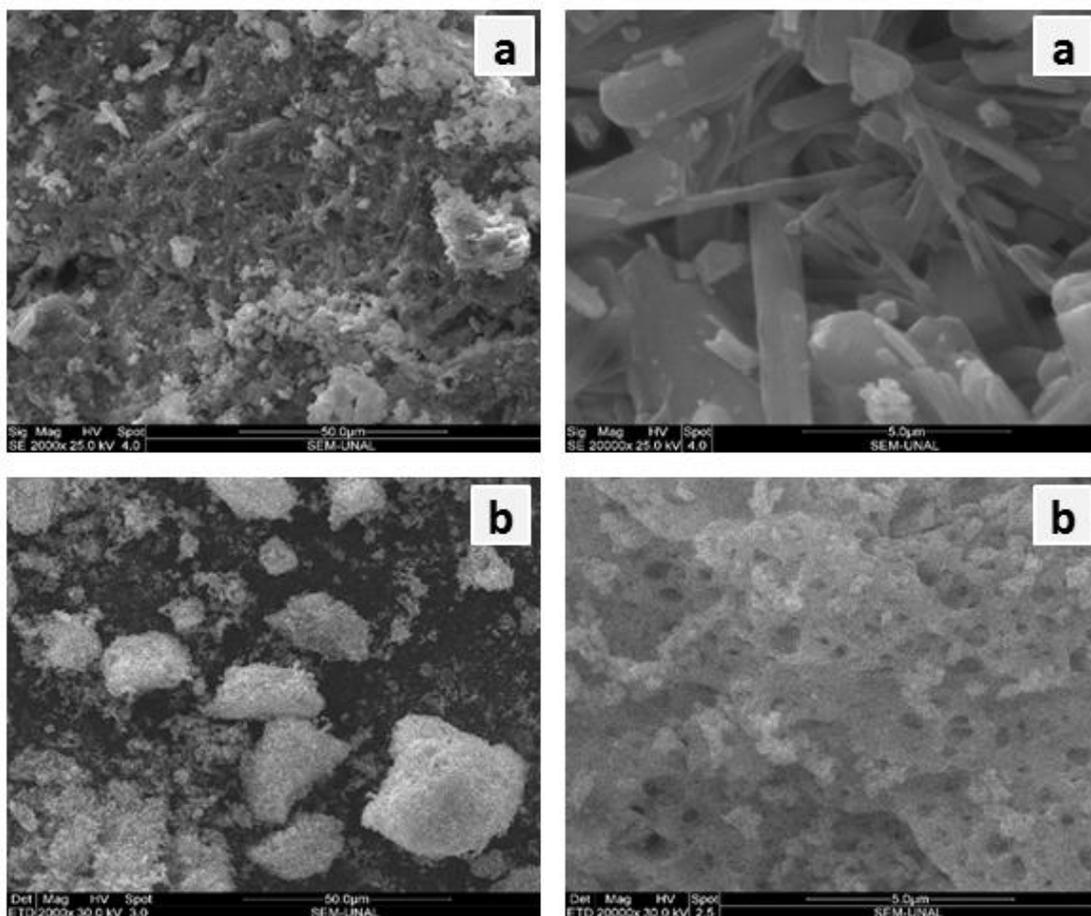
De los resultados de difracción rayos X, obtenidos para los óxidos sintetizados por nebulización pirolítica, se colige que es difícil consolidar directamente la fase perovskita bajo las condiciones empleadas en este trabajo; para obtener la fase con alto grado de pureza, es necesario realizar tratamientos térmicos posteriores, pero para que estos tratamientos sean efectivos, los sistemas se deben preparar a temperaturas superiores a

los 800 °C. En los sólidos obtenidos, ya sea por el método citrato o por aspersión pirolítica, no fue posible suprimir la presencia de óxidos remanentes de los elementos de tierras raras; en consecuencia, la preparación de cobaltitas con sustituciones de lantánidos impone el requisito de disminuir el grado de sustitución para evitar procesos de segregación de fases indeseadas.

3.3.3 Microscopia electrónica de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersión pirolítica.

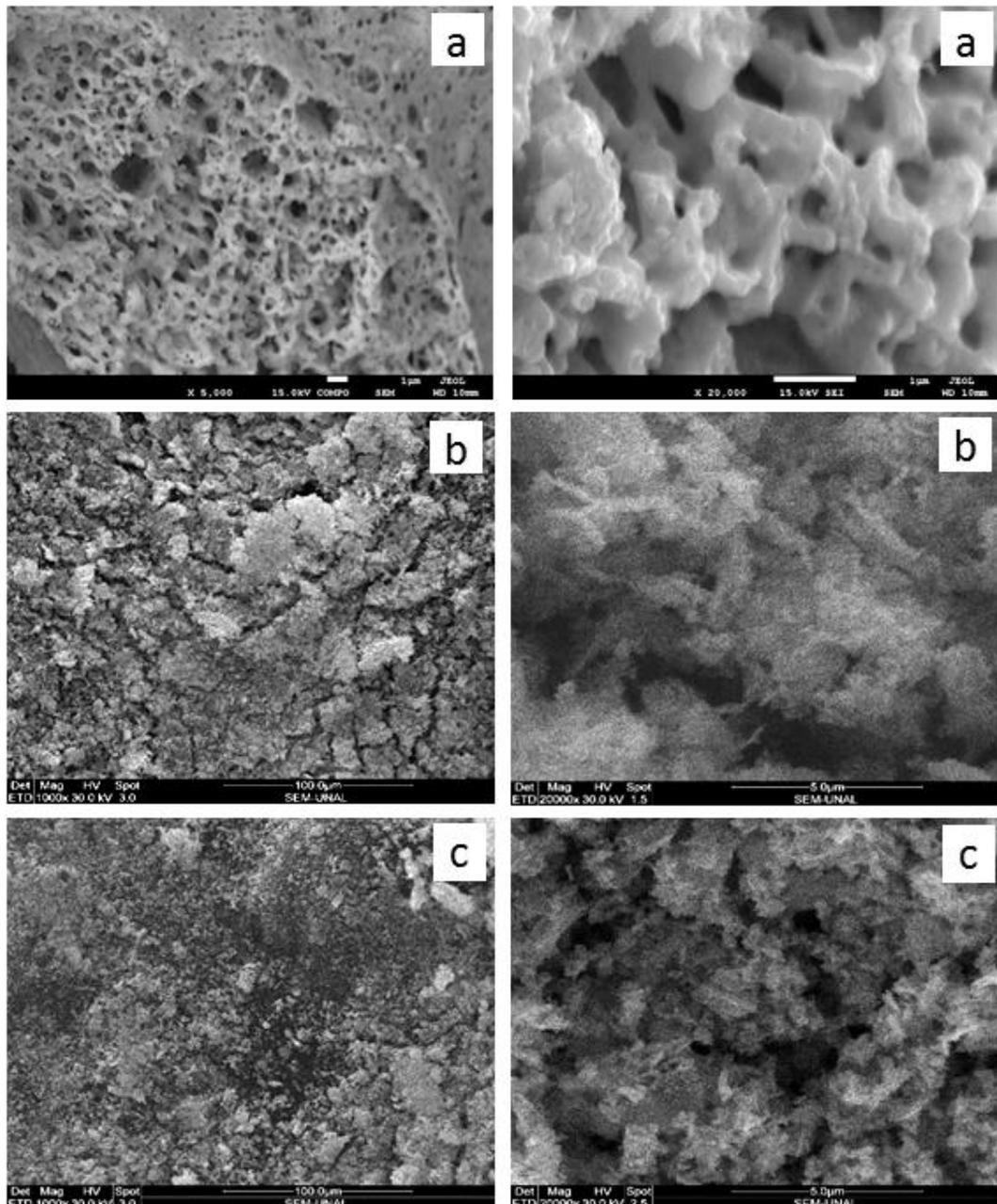
La micromorfología de las espumas precursoras (método citrato) y de los óxidos preparados aspersión pirolítica se examinó por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET). En este sentido, en la figura 3-31 se

Figura 3-31: Imágenes de microscopia electrónica para el sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. a) Espuma precursora. b) Óxido calcinado 750 °C durante 1 h



enseñan las micrografías correspondientes al gel precursor y al óxido con estequiometría $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. La espuma, imágenes a (2000X y 20.000X), de aspecto esponjoso, deja entrever partículas cristalinas en forma de prismas alargados o varillas de diferentes dimensiones submicrométricas en toda la extensión del material; sobre la superficie también se observan agregados irregulares.

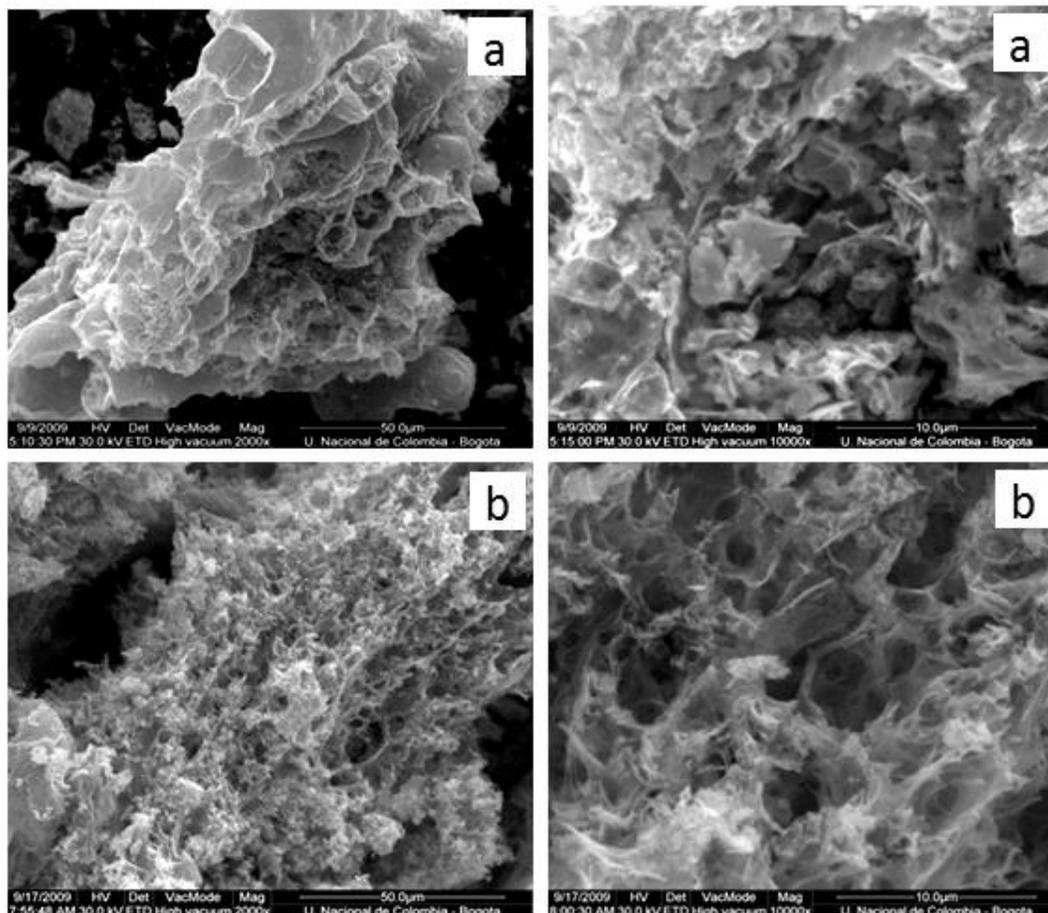
Figura 3-32: Imágenes de microscopía electrónica de cobaltitas de lantano y cobalto, con sustituciones de cerio y níquel, sintetizadas por calcinación a 750 °C. a) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$. b) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$



En la muestra del material obtenido luego de descomponer la espuma y calcinar a 750 °C durante una hora, se observan partículas de forma irregular, con apariencia homogénea, interconectadas y aglomeradas. Al interior de las partículas se distinguen cavidades que se originaron por la salida de gases (óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua) generados en la descomposición de los precursores tal como lo confirma el análisis térmico. Estas observaciones permiten destacar la ventaja del método citrato para preparar materiales oxídicos mesoporosos con alta área superficial.

Para las cobaltitas sustituidas, las micrografías de la figura 3-32 muestran que la sustitución de lantano por cerio (imágenes *a*) favorece la formación de agregados irregulares con superficie suave y con gran cantidad de huecos y canales. En los sólidos que tienen sustituciones de cobalto por níquel (imágenes *b*), los aglomerados tienen

Figura 3-33: Imágenes de microscopia electrónica de perovskitas LaCoO_3 calcinadas en atmósfera de aire. a) 600 °C. b) 750 °C



forma irregular pero no muestran bordes de superficie lisos; esta textura también se extiende a la perovskita en la cual se hizo una inclusión simultánea de cerio y níquel (imágenes c). Es evidente que las propiedades de textura (área superficial, porosidad y densidad aparente) se favorecen con la adición de níquel.

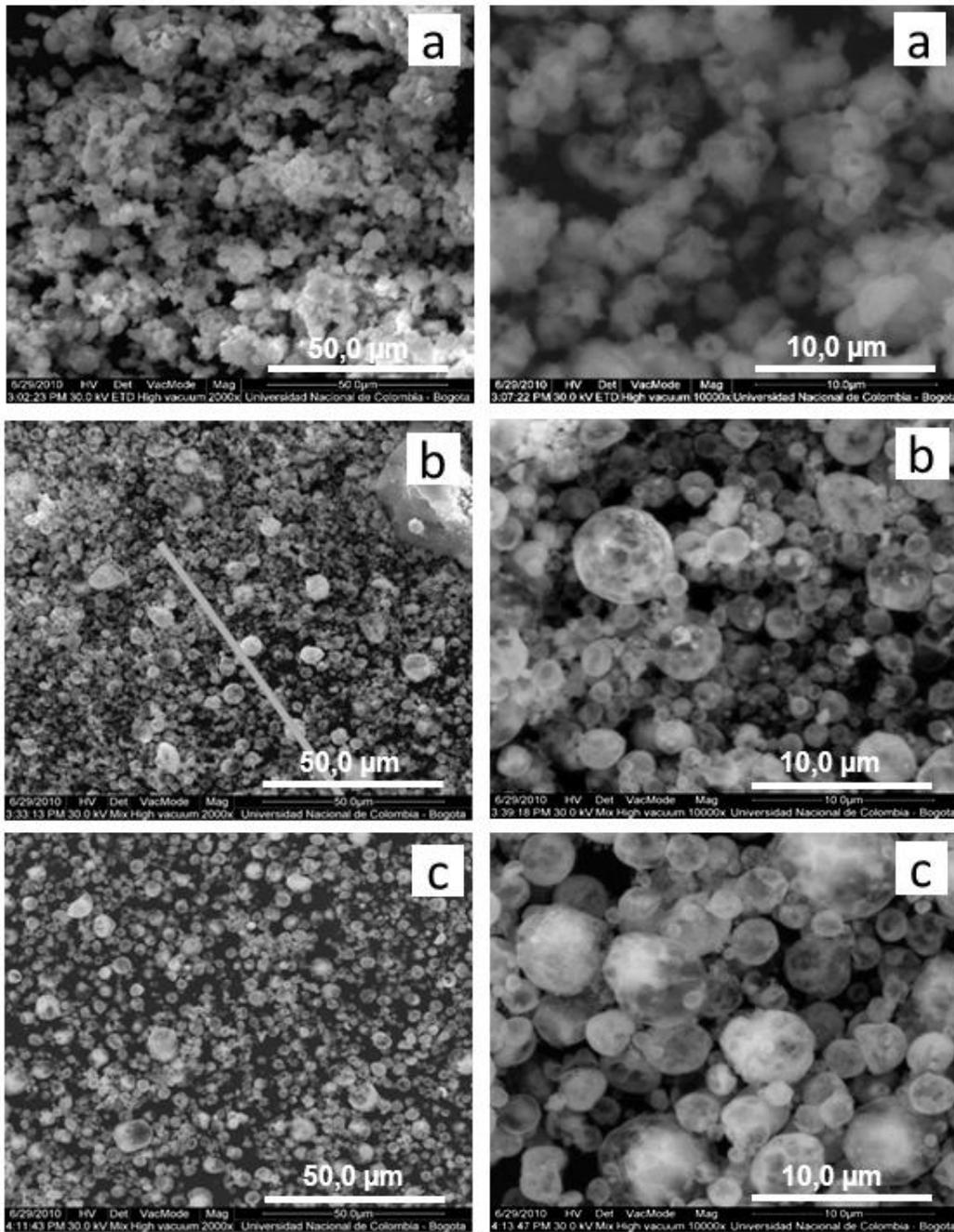
En la figura 3-33 se presentan imágenes MEB de muestras de cobaltitas de lantano (LaCoO_3) obtenidas por el método citrato, con precursores (espumas sólidas) tratados a 600 °C y 750 °C en atmósfera de aire. La apariencia de los aglomerados es la de corales esponjosos, con cavidades irregulares interconectadas y limitadas por paredes laminares delgadas (a manera de membranas, cutículas, hojuelas o pétalos). Morfológicamente no existen marcadas diferencias en términos de textura entre calcinar a 600 °C y someter el precursor a 750 °C; en todo caso los materiales se ven francamente mesoporosos (el aspecto visual es el de un mendrugo de pan tostado).

En la figura 3-34 se enseñan algunas imágenes de microscopia electrónica de barrido obtenidas para óxidos LaCoO_3 sintetizados por nebulización pirolítica, a temperaturas entre 600 y 900 °C.

El sólido obtenido a 600 °C, (a), se representa a través de aglomerados de contornos irregulares, constituidos por partículas esféricas (a manera de mórulas), en los cuales la acrecencia y juntura de granos puede deberse a la baja velocidad relativa de eliminación del disolvente durante el desplazamiento de las partículas a lo largo del tubo del reactor. El tamaño de las partículas oscila entre 1 y 10 μm .

En los sólidos tratados a 750 y 900 °C se aprecia una morfología esférica, conformada por gránulos separados y esferas dentro de globos. Al interior de muchos gránulos se observan partículas, a manera de burbujas, inmersas en una envoltura transparente; se trata de partículas esferoides, la mayoría compactas pero muchas huecas, con tamaños basales que oscilan entre 1 y 10 μm . La formación de cuerpos esféricos a partir de gotas supone, en función de efectos de la tensión superficial, la eliminación uniforme del disolvente. Los resultados de rayos X y de microscopia electrónica indican, que para producir óxidos de LaCoO_3 con forma esferoidal, con contracción homogénea de la superficie de las partículas y con estructura perovskita, estos deben ser preparados a temperaturas superiores a 750 °C.

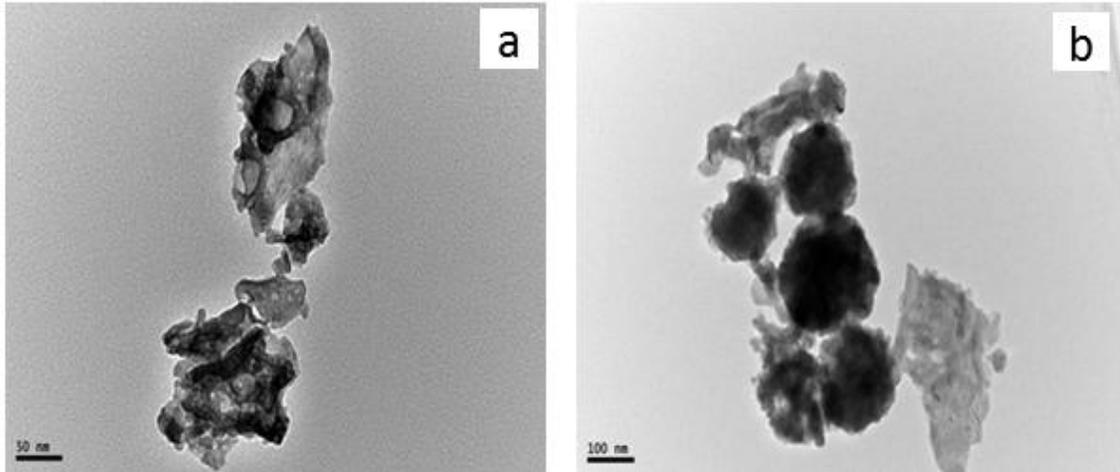
Figura 3-34: Imágenes de microscopía electrónica de sistemas LaCoO_3 preparados por rocío pirolítico. a) 600 °C. b) 750 °C. c) 900 °C



En la figura 3-35 se observan imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) para sólidos tipo LaCoCO_3 , preparados por el método citrato y aspersion pirolítica. En estas imágenes, (a), se aprecia la presencia agregados irregulares que tienen 50 y 200

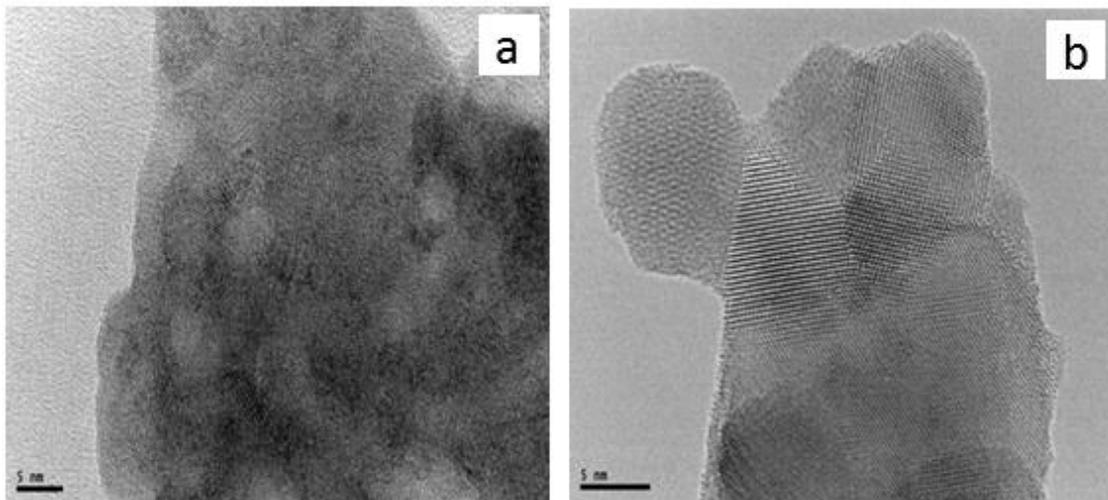
nm para el sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ (método citrato, 600 °C) y partículas amorfas o con apariencia esferoide, (b), con diámetros promedio de 200 nm.

Figura 3-35: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para sistemas LaCoO_3 . a) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ (citrato), 600 °C. b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica)



En la figura 3-36 (imagen MET de alta resolución), se observa que la conformación del cristalito es mejor en el sistema obtenido a 750 °C (micrografía b). En los gránulos de este sólido, aunque se aprecian defectos coplanares de alto y bajo ángulo, los “dominios” cristalográficos tienen tamaños de entre 10 y 15 nm, situación que concuerda con los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos X a través de ecuación de Scherrer.

Figura 3-36: Imagen de microscopía electrónica de transmisión para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, preparado por el método citrato. a) 600 °C. b) 750 °C



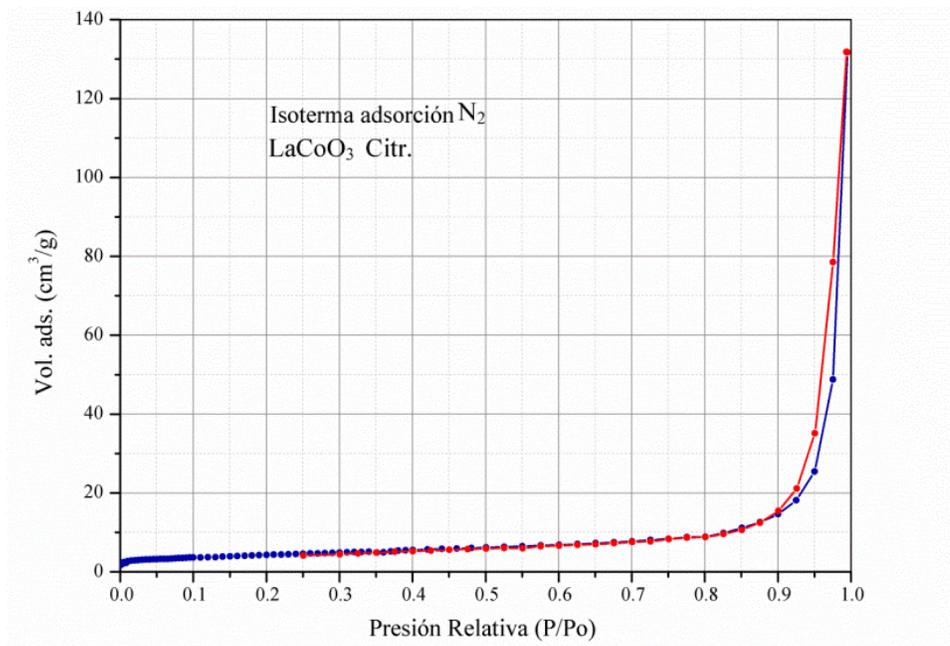
De la figura 3-36 se puede deducir, en forma complementaria con los análisis estructurales, que los óxidos cuyos precursores se calcinaron a temperaturas mayores o iguales a 750 °C, presentan un mayor grado de cristalinidad. Para otros sistemas, tratados a temperaturas menores, inclusive por tiempos de exposición prolongados, no se obtuvieron formaciones cristalinas consolidadas.

3.3.4 Área superficial de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y atomización pirolítica.

La determinación del área superficial varios óxidos tipo LaCoO_3 se realizó a partir medidas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K (–196 °C).

En la figura 3-37 se muestra la isoterma de adsorción–desorción de nitrógeno para el óxido LaCoO_3 obtenido por el método citrato. La isoterma es del tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, con una histéresis del tipo H3 muy estrecha, evento que sugiere una distribución muy estrecha (monomodal) de tamaños de poros. En términos de textura el sólido es macroporoso, con muy baja capacidad de adsorción.

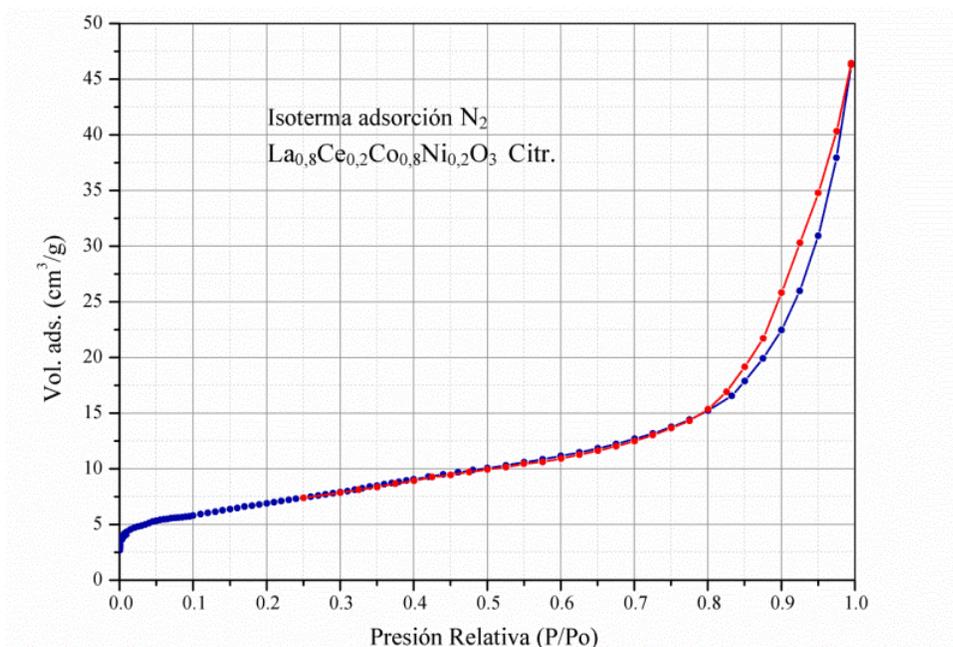
Figura 3-37: Isotherma de adsorción–desorción de nitrógeno, a 77 K, para el óxido LaCoO_3 preparado por el método citrato (precursor calcinado a 750 °C)



En la figura 3-38 se ilustra la isoterma adsorción–desorción de nitrógeno, a 77 K, del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, obtenido por el método citrato, calcinado a 750 °C.

En líneas generales, la isoterma obtenida es el tipo IV con un bucle de histéresis un poco más pronunciado que el de la isoterma registrada para el óxido LaCoO_3 . A presiones relativas menores a 0,6 la tendencia de la adsorción no es muy uniforme hecho que sugiere una distribución no monomodal de poros, con alguna microporosidad residual, si

Figura 3-38: Isotherma de adsorción–desorción de nitrógeno, a 77 K, para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ preparado por el método citrato (precursor calcinado a 750 °C)



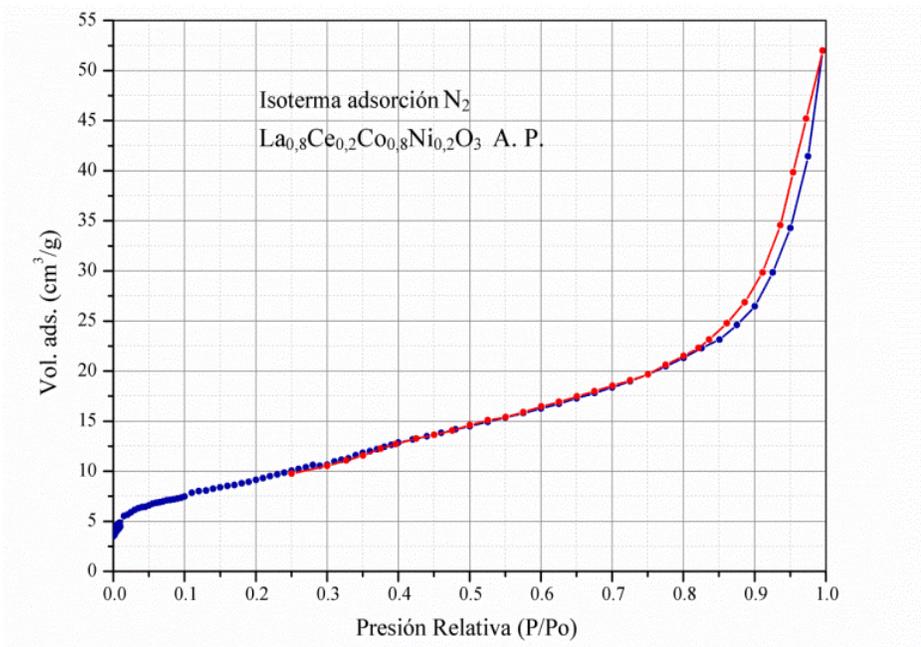
bien a partir de la ecuación de Halsey no se pudo confirmar este hecho. Aunque la textura es esencialmente mesoporosa, el volumen de monocapa aumenta ligeramente y esto hace suponer una mayor área superficial; tal parece que la inclusión de cerio y níquel mejora la textura de los óxidos. También se observa que el fenómeno de la condensación capilar, que se ve como la coincidencia de las isotermas de desorción y adsorción, se desplaza a presiones relativas más bajas con relación al sólido LaCoO_3 .

En la figura 3-39 se ilustra la isoterma adsorción–desorción de nitrógeno, a 77 K, del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, obtenido por aspersion pirolítica, a 800 °C.

Con relación a los sistemas LaCoO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (sintetizado por el método citrato), la técnica de aspersion pirolítica introdujo cierta mejoría en la capacidad de

adsorción a pesar de que la síntesis se condujo a 800 °C. La isoterma, del tipo IV, presentó una mayor pendiente y un anillo de histéresis (H3) estrecho que se ajusta a distribución de tamaños de poros muy angosta en la región de los mesoporos; seguramente esta observación se ajusta a la conformación, relativamente uniforme, de partículas esferoidales.

Figura 3-39: Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno, a 77 K, para el óxido $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ preparado por aspersión pirolítica a 800 °C



En la tabla 3-4 se muestran los resultados de área superficial de los sólidos porosos tipo cobaltita de lantano, preparados por los métodos citrato y nebulización pirolítica. Se le determinó esta propiedad a varias muestras de cobaltitas preparadas por los dos métodos y en todos los casos se obtuvieron valores superiores a $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En primer lugar se destaca, en comparación con otros métodos de síntesis (reacción de estado sólido, precipitación, procesamiento sol-gel con secado ordinario), que el método citrato produce sistemas LaCoO_3 con alta área superficial, una propiedad que es importante en la perspectiva de las aplicaciones catalíticas de los óxidos. En segundo lugar, se observa que los parámetros de textura (área superficial, distribución de tamaños de poro, porosidad y densidad aparente) varían ostensiblemente al modificar la técnica de síntesis, del método citrato a la aspersión pirolítica; por lo tanto, la nebulización pirolítica

se convierte, sin duda, en una herramienta muy importante para la preparación de este tipo de catalizadores y la obtención por demás, de membranas cerámicas permeables.

En este trabajo se obtuvieron óxidos mixtos de lantano y cobalto con altas áreas superficiales, si se comparan con los valores de esta propiedad comúnmente obtenidas para óxidos con estructura perovskita preparados por el método citrato como se observa en el anexo, considerando que este es uno de los métodos más ampliamente usados para preparar óxidos con las mejores áreas superficiales. Adicionalmente se logró un importante incremento en esta propiedad en los óxidos preparados por aspersión pirolítica,

Tabla 3-4: Valores de área superficial (BET) para cobaltitas preparadas por el método citrato y aspersión pirolítica

SÓLIDO	Área superficial BET (m^2g^{-1})
LaCoO_3 (citrato)	15,1
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	24,5
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica)	33,2

De otra parte, sobre las propiedades de textura, no se descarta el efecto de la sustitución de lantano y cobalto por cerio y níquel. La sola comparación del avance del área superficial entre el óxido LaCoO_3 y el sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, con observancia el método de síntesis, pone en evidencia que la incorporación de cerio y níquel mejora sustancialmente la textura. Ciertamente aquí se sugiere realizar un estudio más detallado que permita separar no solo los efectos del método de preparación sino también la influencia de los mismos iones.

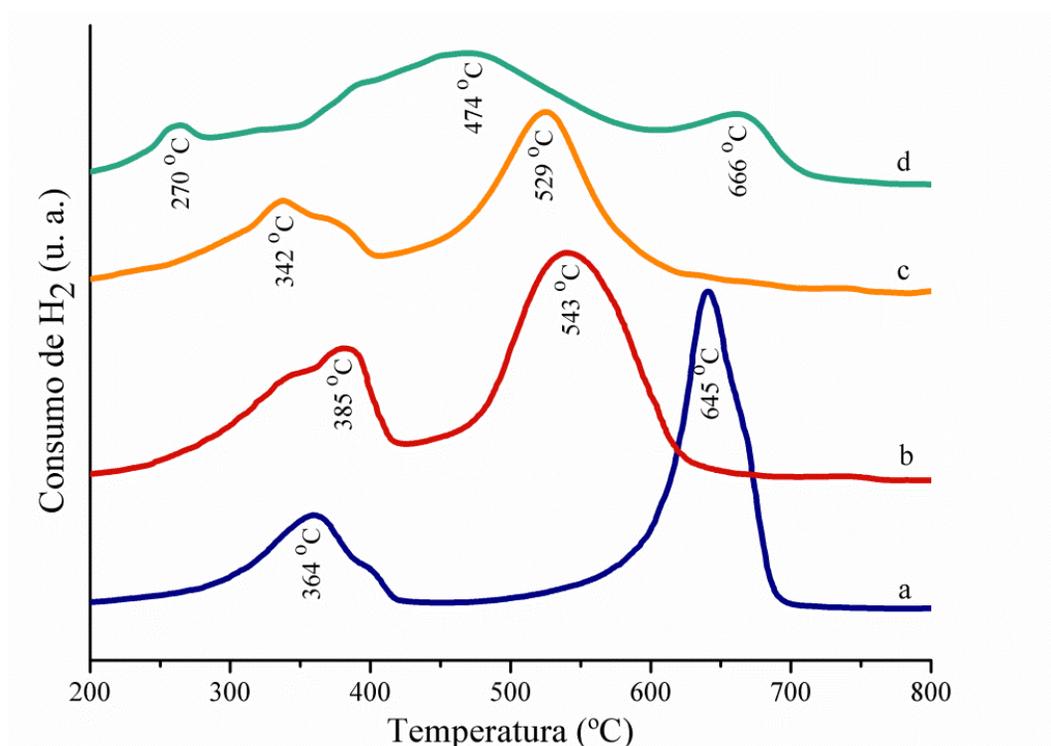
3.3.5 Reducción a temperatura programada de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersión pirolítica

El comportamiento de oxidación–reducción en metales de transición, presentes en óxidos mixtos, es una de las características que hay tomar en consideración para emplearlos como catalizadores heterogéneos. La reducibilidad de los iones de metales de transición

en el estado sólido es un factor primordial frente la promoción de las reacciones de combustión. En el comportamiento de los óxidos evaluados en este trabajo, en atmósfera de hidrógeno, frente a la temperatura, se estudió mediante procesos (análisis térmico) de reducción a temperatura programada (RTP).

En la figura 3-40 se muestran los perfiles de reducción, en atmósfera de hidrógeno, obtenidos para la cobaltita de lantano, con diferentes sustituciones, preparada por los dos método citrato y aspersión pirolítica.

Figura 3-40: Perfiles de reducción a temperatura programada de óxidos mixtos de lantano y cobalto. a) LaCoO_3 (citrato). b) $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). d) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica)



Existen varios eventos que se utilizan para explicar las transiciones que se observan en un perfil de reducción a temperatura programada: 1. La existencia de especies (iones) reducibles sobre la superficie. 2. La pérdida de oxígenos de red. 3. La reducción de especies iónicas (La^{3+} , Co^{3+} , Ce^{3+} , Ni^{2+}) en la estructura del sólido. 4. La presencia de inclusiones o sustituciones (v. gr. iones de tierras raras) en las posiciones A de las perovskitas. Adicionalmente, a pesar de la complejidad que suelen mostrar los espectros TPR de sistemas oxidicos, para efectos de interpretación conviene tener en cuenta el tipo

de óxidos presentes en el sólido, tal como si existieran en una simple mezcla mecánica; así, esta sobre simplificación conduce a que la perovskita LaCoO_3 pueda tratarse como un sistema que contiene una mezcla estequiométrica de La_2O_3 y Co_2O_3 .

El óxido de lantano se ha utilizado como componente, menor o mayor (soporte), en la formulación de distintos óxidos destinados a la evaluación de la actividad catalítica frente a reacciones de oxidación o reducción y aunque se trata de un compuesto estable, la reducibilidad puede estar limitada a la formación de especies $\text{La}_2\text{O}_{3-x}$; este fenómeno se traduce en señales que en un TPR aparecen entre 360 y 450 °C.

Las especies conocidas de óxido de cobalto son cinco: CoO_2 , Co_2O_3 , CoO(OH) , Co_3O_4 y CoO . El trióxido de cobalto es un efectivamente reducible y es claro que en función de la naturaleza de la atmósfera y del grado de humedad, que una muestra de óxido de cobalto puede contener distintas especies; sin embargo, los TPR de las especies más oxidadas típicamente presentan dos bandas de consumo de hidrógeno, una a 300 °C (para la transformación $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) y otra a 367 °C (para la reducción $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$).

El sistema oxídico con estequiometría $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ puede visualizarse como una mezcla de La_2O_3 , Co_2O_3 y NiO . Los perfiles de reducibilidad del óxido de níquel dependen de la temperatura de preparación del óxido; cuando el sólido se calienta a 800 °C, el espectro TPR presenta dos señales ensanchadas, una a 389 °C y otra a 511 °C. El óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ contiene además CeO_2 . El óxido de cerio es un material reducible y se ha demostrado que los perfiles TPR presentan al menos tres señales dependiendo del área superficial; para un sólido de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, se obtiene un pico en la región de 300 a 600 °C y un segundo pico entre 700 y 1000 °C.

En la figura 3-40, el perfil del sólido LaCoO_3 , (a), presenta dos regiones de reducción, una entre 300 y 420 °C, centrada en 364 °C (con un hombro hacia la derecha), que se atribuye a la reducción $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$, otra, entre 600 y 700 °C, centrada en 645 °C, con un hombro a la derecha, que seguramente se asocia a la reducción de especies de lantano. Cuando se adiciona níquel, (b), el espectro presenta dos zonas de reducción muy ensanchadas; la primera entre 375 y 420 °C, sobresaliente en 385 °C, con un hombro a la izquierda y la segunda, entre 480 y 625 °C, centrada en 543 °C. Ciertamente aquí existen muchas especies cuya capacidad de reducción con hidrógeno se sobreponen.

El perfil TPR obtenido para el sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato) muestra dos zonas de reducción; una entre 250 y 400 °C, centrada en 342 °C, con hombro ensanchado hacia la derecha y, otra entre 450 y 620 °C que se ve relativamente simétrica. Es claro que uno de los efectos de adicionar níquel al sistema LaCoO_3 es el de disminuir la temperatura de reducción del lantano y de potenciar la reacción $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. La adición de cerio no solo desplaza la reducción del lantano hacia temperaturas más bajas sino que también disminuye la temperatura de reducción de las especies de cobalto.

El espectro TPR del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica), (d), tiene una apariencia complicada, bandas ensanchadas y poco definidas. El pico centrado en 270 °C podría deberse a especies del cobalto, la señal en 474 puede atribuirse a especies del níquel y el cerio, mientras que la banda de 666 °C ajustaría con la reducción de especies de lantano.

En la tabla 3-5 se presentan las temperaturas para las principales señales de reducción de estos de los óxidos LaCoO_3 (citrato), $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato), $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato) y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). Con alguna frecuencia el desplazamiento de la reducibilidad de ciertos óxidos hacia temperaturas menores, tal como ocurre con el La_2O_3 , por la adición de metales (como el níquel), se ha interpretado como un efecto de “spillover”.

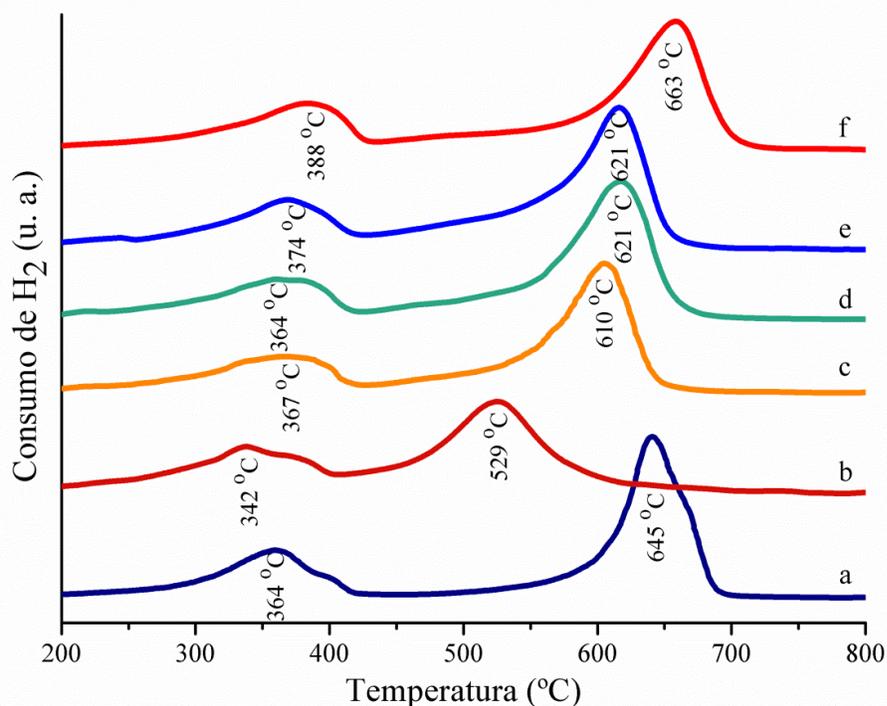
Tabla 3-5: Valores de temperatura de reducción con hidrógeno de óxidos mixtos de lantano y cobalto preparados por el método citrato y atomización aspersion pirolítica

SÓLIDO	PICOS DE REDUCCIÓN (°C)		
LaCoO_3 (citrato)	364	645	
$\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	385	543	
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	342	529	
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica)	270	474	666

En la figura 3-41 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada obtenidos para sistemas LaCoO_3 en los cuales el lantano se ha sustituido por iones de elementos de tierras raras (cerio, neodimio, samario, gadolinio, erbio) y el cobalto se ha reemplazado por níquel.

Los estudios por TPR del óxido de neodimio (Nd_2O_3), muestra una señal de poca intensidad, achatada, centrada hacia los 500 °C y una banda, intensa y ensanchada, en 493 °C. El óxido de gadolinio (Gd_2O_3) despliega un pequeño pico de reducción hacia 590 °C y una banda ensanchada, centrada en 740 °C. Aunque los datos de literatura son escasos, el espectro TPR del óxido de erbio (Er_2O_3) parece mostrar (por descomposición de bandas) tres señales: Hacia 380, a 475 y 625 °C; aún así este óxido parece francamente irreducible. Adicionalmente se destaca que en algunos estudios de reducción a temperatura programada en los cuales se ha introducido el óxido de samario (Sm_2O_3) como material de referencia, se ha podido verificar que se trata una sustancia muy difícil de reducir en presencia de hidrógeno molecular.

Figura 3-41: Perfiles de reducción a temperatura programada de óxidos tipo $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. a) LaCoO_3 . b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. d) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$



Frente al sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, el reemplazo del cerio por neodimio produce un espectro TPR, (c), que muestra dos zonas de reducción; una centrada en 367 °C (ensanchada) y otra en 610 °C. Con relación al cerio, (b), la introducción de neodimio incrementa las temperaturas reducción, pero con respecto al lantano, (a), el máximo de la segunda señal cae de 645 a 610 °C. Los termogramas de los sistemas $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, se ven sobrepuestos

y con igual apariencia de las señales; a partir de este hecho se sigue que el mecanismo de reducción de los componentes de estos óxidos es prácticamente el mismo; en estos casos, el pico de alta temperatura se desplaza hacia la izquierda con relación a la posición encontrada para el sistema LaCoO_3 .

Tabla 3-6: Valores de temperatura de reducción para óxidos de cobalto y lantano incorporados con óxidos de tierras raras

SÓLIDO	PICO DE REDUCCIÓN (°C)	
LaCoO_3 (citrato)	364	645
$\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	385	543
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	342	529
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica)	474	666
$\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	367	610
$\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	364	621
$\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	374	621
$\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	388	663

Como una prueba de la irreducibilidad del óxido de erbio, el espectro TPR del sistema $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, (f), se caracteriza por dos señales que se centran en 388 y 663 °C. En este sentido, con respecto a la naturaleza del ión de tierras raras adicionado, la reducibilidad de la perovskita LaCoO_3 se favorece en el sentido $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{Sm} = \text{Gd} > \text{Er}$. En la tabla 3-6 se resumen las principales bandas de reducción para cada uno de los óxidos evaluados por TPR- H_2 .

4. Capítulo 4: Óxidos mixtos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

En este apartado se presentan los resultados de los óxidos mixtos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ (TR = elementos de tierras raras), con estructura perovskita, obtenidos por aspersion pirolítica en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio y óxidos en forma de polvo, obtenidos por el método citrato y por nebulización pirolítica. En este contexto, se evalúan aquellos parámetros de síntesis de las películas delgadas que son susceptibles de adoptar frente al rediseño del reactor y a la obtención de manganitas de lantano en forma de partículas finamente divididas; de igual manera, se comparan propiedades de estructura cristalina, comportamiento térmico, morfología, textura y actividad catalítica de los óxidos en forma de polvo frente a la oxidación de metano. Los estudios de reducibilidad se realizaron mediante reducción con hidrógeno molecular a temperatura programada (TPR).

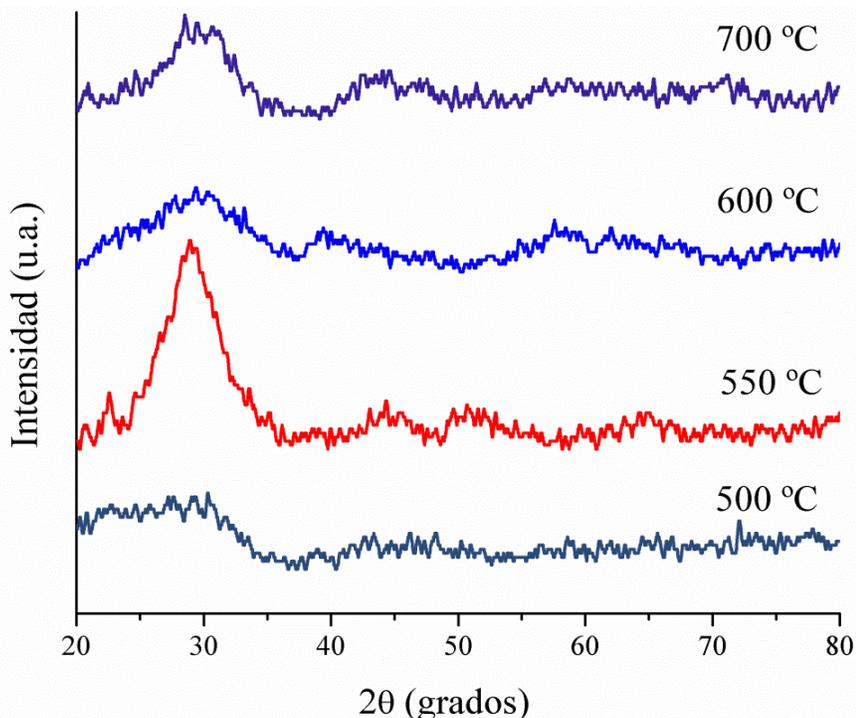
4.1 Resultados de películas delgadas de LaMnO_3

En la figura 4-1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de óxidos mixtos de lantano y manganeso obtenidos a partir de una disolución 1,0 M, aplicada a un flujo volumétrico de $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, con aire seco a una presión de escape de 2,0 atm, y diferentes temperaturas de sustrato.

Todos los difractogramas, entre 500 y 700 °C, muestran una línea base cargada de mucho ruido, sin señales definidas y poco intensas. Evidentemente los cristales, si se forman, son muy pequeños y la estructura perovskita no aparece muy consolidada; la banda débil y ensanchada, que surge a 550 °C y que se centra en $29,5^\circ$ grados 2θ , se atribuye a MnO_2 (simetría tetragonal, grupo espacial $P42/mnm$ (136), tarjeta JCPDS 072-1984); la intensidad de este pico disminuye con el incremento de la temperatura y esto

sugiere que la interacción entre el óxido de lantano y el dióxido de manganeso tiene lugar para paso, seguramente al sistema LaMnO_3 . A los sólidos así obtenidos se les realizó un tratamiento térmico posterior, a 600 °C, durante 2 horas y los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 4-2.

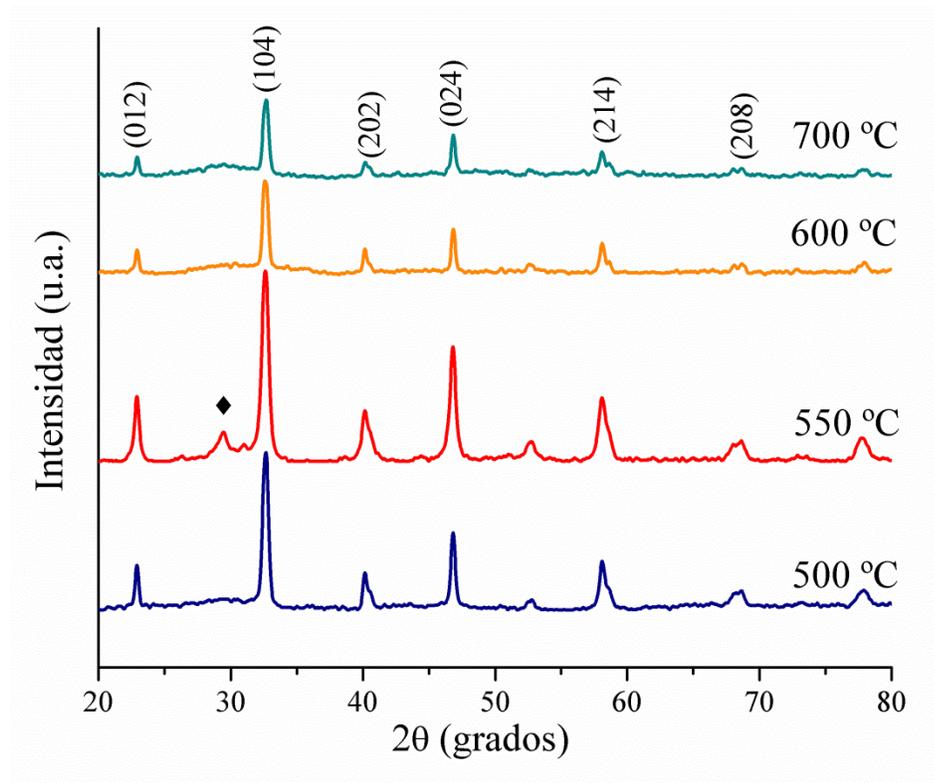
Figura 4-1: Patrones de difracción de rayos X de las películas preparadas a diferentes temperaturas de sustrato con un volumen de 5,0 mL



Los patrones de difracción mostrados en la figura 4.2 son compatibles con la presencia, en todos los sólidos, de una fase pura hexagonal con distorsión romboédrica, grupo espacial $R-3c$ (167), que se ajusta a la ficha JCPDS 050-0298. Claramente en la sustancia obtenida a 550 °C se destaca la presencia de MnO_2 a 29,5 grados 2θ ; sin embargo, este sistema es el que presenta la mayor intensidad en las señales de difracción; a temperaturas mayores la intensidad de los picos tiende a disminuir y puesto que la intensidad es un factor que depende del tamaño de cristalito en alguna dirección, se colige que el tamaño de los cristalitos disminuye con la temperatura del sustrato. Con excepción del sólido obtenido a 550 °C los óxidos restantes corresponden con el sistema LaMnO_3 tipo perovskita cristalizado en una fase de alta pureza.

Para mejorar las condiciones de síntesis, se prepararon películas delgadas manteniendo la temperatura del sustrato en 500 °C pero variando el volumen de la disolución precursora entre 2,0 y 10,0 mL y sometiendo los sólidos a calentamiento posterior, a 600 °C, durante 2 horas, en atmósfera de aire. Los patrones de difracción de las capas obtenidas se muestran en la figura 4.3.

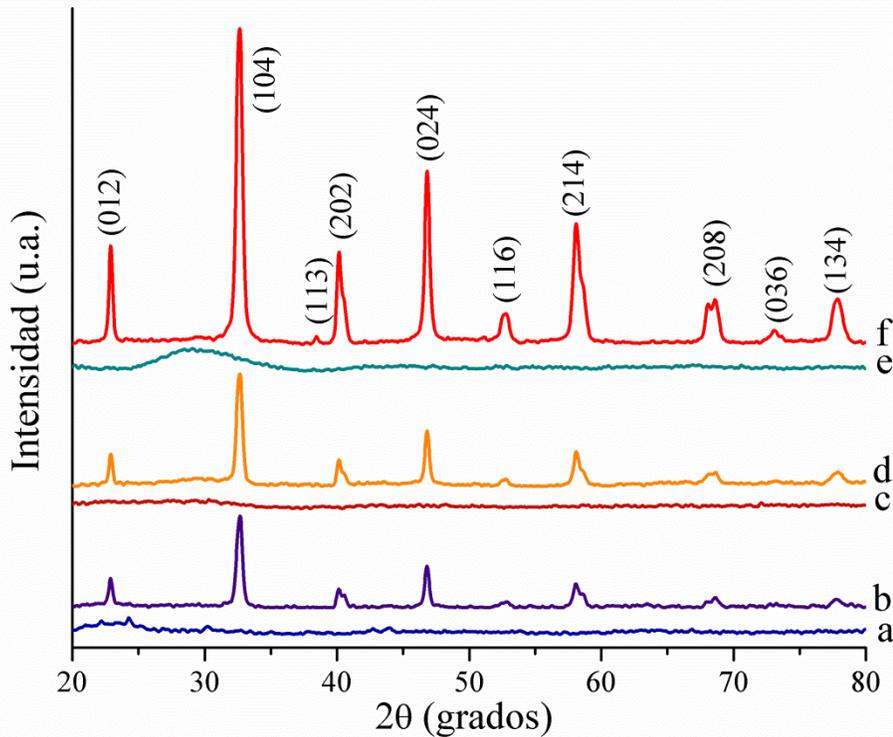
Figura 4-2: Patrones de difracción de rayos X de muestras de películas delgadas del sistema LaMnO_3 , obtenidas con 5,0 mL de disolución, a diferentes temperaturas de sustrato, con tratamiento térmico posterior a 600 °C durante 2 h. \blacklozenge MnO_2



Como era de esperarse, los difractogramas (a), (c) y (e) no muestran señales que indiquen cristalinidad; por el contrario, los patrones de difracción (b), (d) y (f), no solo destacan la presencia de la fase perovskita (LaMnO_3) sino que también permiten verificar que la cristalinidad aumenta con el volumen de la disolución precursora y que el tratamiento térmico posterior consolidan la manganita de lantano orientada en el plano (104). En ninguno de los sólidos se observaron fases residuales detectables por difracción de rayos X. En virtud a que a mayor volumen de disolución sobre una misma área de soporte se deposita mayor cantidad de óxido, se sigue que la intensidad de las señales es un factor que depende tanto del tamaño de los cristalitos como del espesor de la película.

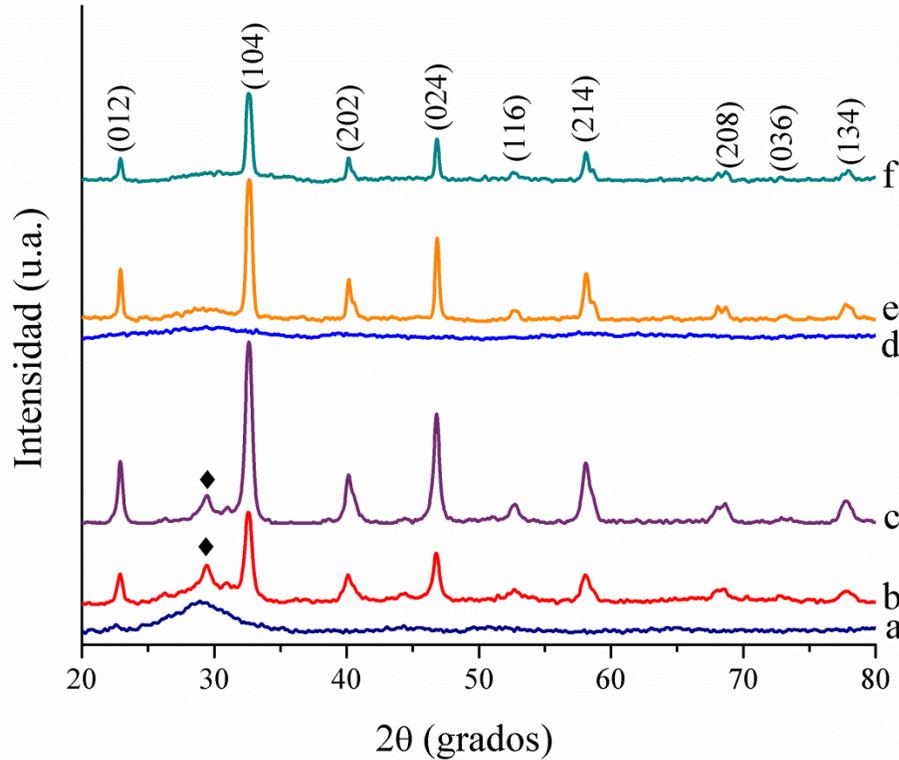
Se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico en dos muestras preparadas con 5,0 mL, a 550 y 600 °C. Los patrones de difracción (b) y (c) de la figura 4-4 para estas muestras destacan la presencia de residuos de MnO_2 a pesar de la extensión de los calentamientos a 550 y 600 °C para la película preparada a 550 °C. La temperatura de sustrato de 550 °C no es suficiente para completar la reacción entre

Figura 4-3: Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de LaMnO_3 preparadas a 500 °C y diferentes cantidades de disolución precursora; con y sin tratamiento térmico posterior (600 °C, 2 horas). a) y b) 2,0 mL. c) y d) 5,0 mL. e) y f) 10,0 mL



La_2O_3 y MnO_2 . Los difractogramas (e) y (f) muestran señales intensas, no se aprecian residuos de MnO_2 y las fases corresponden con la estructura perovskita (LaMnO_3) orientada en la dirección (104). En consecuencia la obtención de óxidos mixtos, del tipo $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_2$, con estructura perovskita por el método de aspersión pirolítica requiere de unas condiciones mínimas que coinciden con una disolución precursora de concentración 0,1 M, un flujo de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura de sustrato de 600 °C y calentamiento posterior a 600 °C por 2 horas. El tratamiento a 550 °C es suficiente para formar la fase perovskita pura, solo en la muestra preparada a 600 °C.

Figura 4-4: Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de LaMnO_3 preparadas con 5,0 mL de disolución precursora, temperaturas de sustrato a 550 °C y 600 °C y tratamientos térmicos posteriores (sin tratamiento, 550 °C durante 5h y 600 °C por 2h). a), b) y c) 550 °C, d), e) y f) 600 °C. \blacklozenge MnO_2

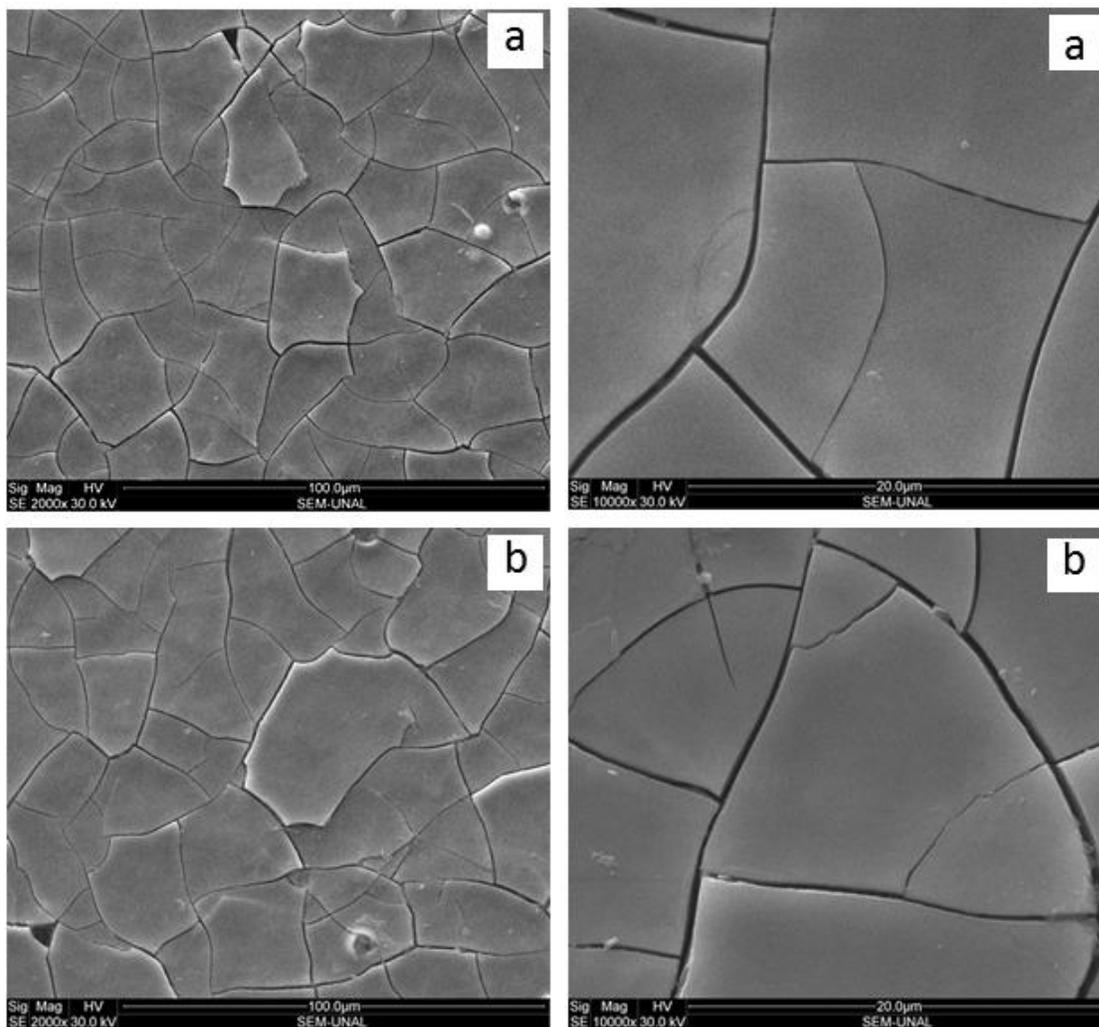


La morfología y textura de las películas delgadas de LaMnO_3 se estudió mediante microscopía de barrido (MEB). En la figura 4-5 se observan las micrografías de dos muestras de capas delgadas preparadas, la primera (a) con un volumen de 10,0 mL de disolución precursora y temperatura de sustrato de 500 °C y la segunda (b) con un volumen de 5,0 mL de disolución precursora y temperatura de sustrato de 600 °C; ambas capas sin tratamiento térmico posterior.

En las microfotografías se aprecia que los sólidos no experimentan un cambio importante de morfología o de textura al modificar la temperatura del sustrato o el volumen de disolución nebulizado. Ambas capas, de apariencia uniforme, con poca rugosidad, presentan contracción y grietas. La adhesión de la película a la superficie del soporte no solo está limitada por la incompatibilidad entre la capa y el sustrato sino también por fenómenos de capilaridad durante el proceso de secado. Tal como ya se mostró, los óxidos tipo cobaltita (LaCoO_3), que se prepararon a condiciones similares, tenían

contornos más rugosos y el fracturamiento de las capas (profusión de grietas) se incrementaba con el volumen de la disolución precursora.

Figura 4-5: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas LaMnO_3 . a) Obtenida a 500 °C con un volumen de 10,0 mL, sin tratamiento térmico posterior. b) Obtenida a 600 °C con un volumen de 5,0mL, sin tratamiento térmico posterior

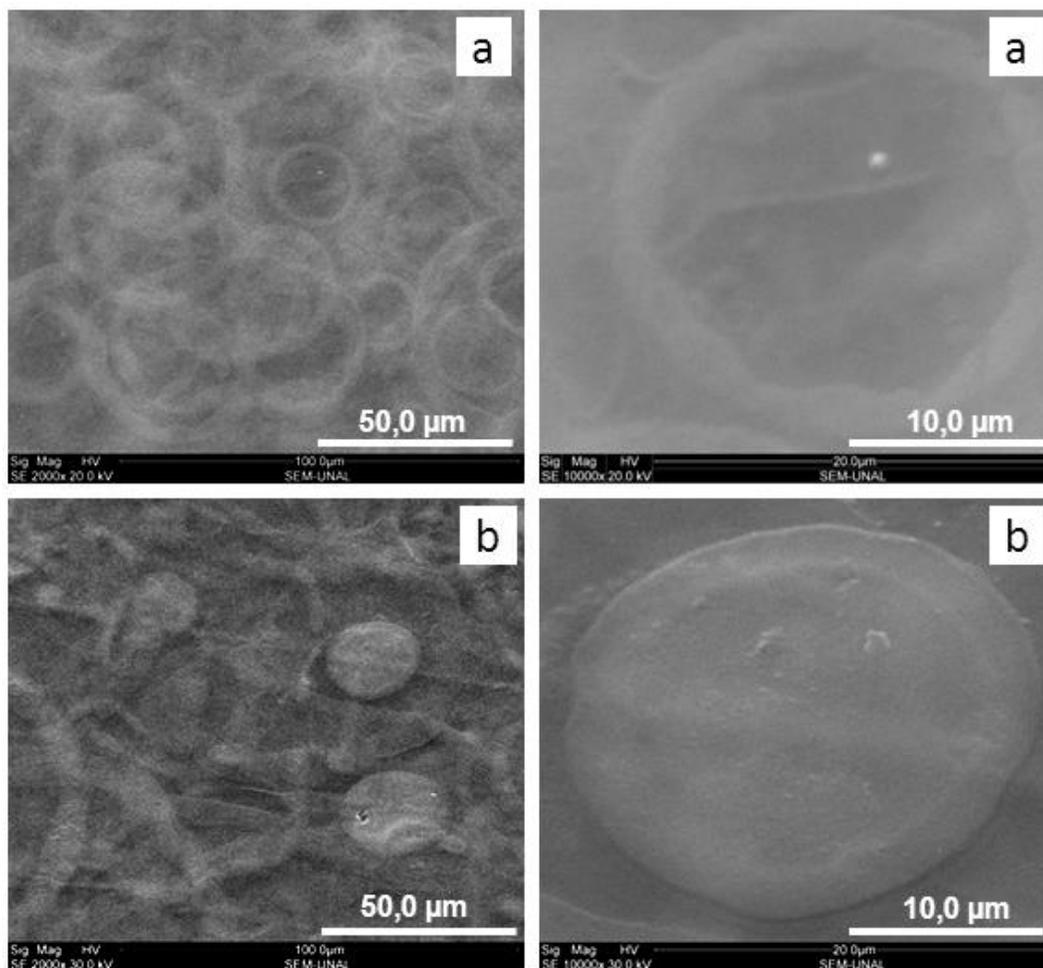


En la figura 4-6 se muestran imágenes MEB de capas delgadas sintetizadas con volúmenes de disolución precursora menores a 2,0 mL, aspersada sobre un sustrato a 500 °C.

Las micrográficas muestran formas anulares superpuestas, a manera de cráteres, mesetas circulares y crestas de ondas que confieren una textura rugosa, hecho que sugiere que a estas condiciones las gotas se posan sobre el sustrato, se expanden (a

consecuencia de la evaporación del disolvente) y colapsan sobre la superficie de la de la película previamente formada.

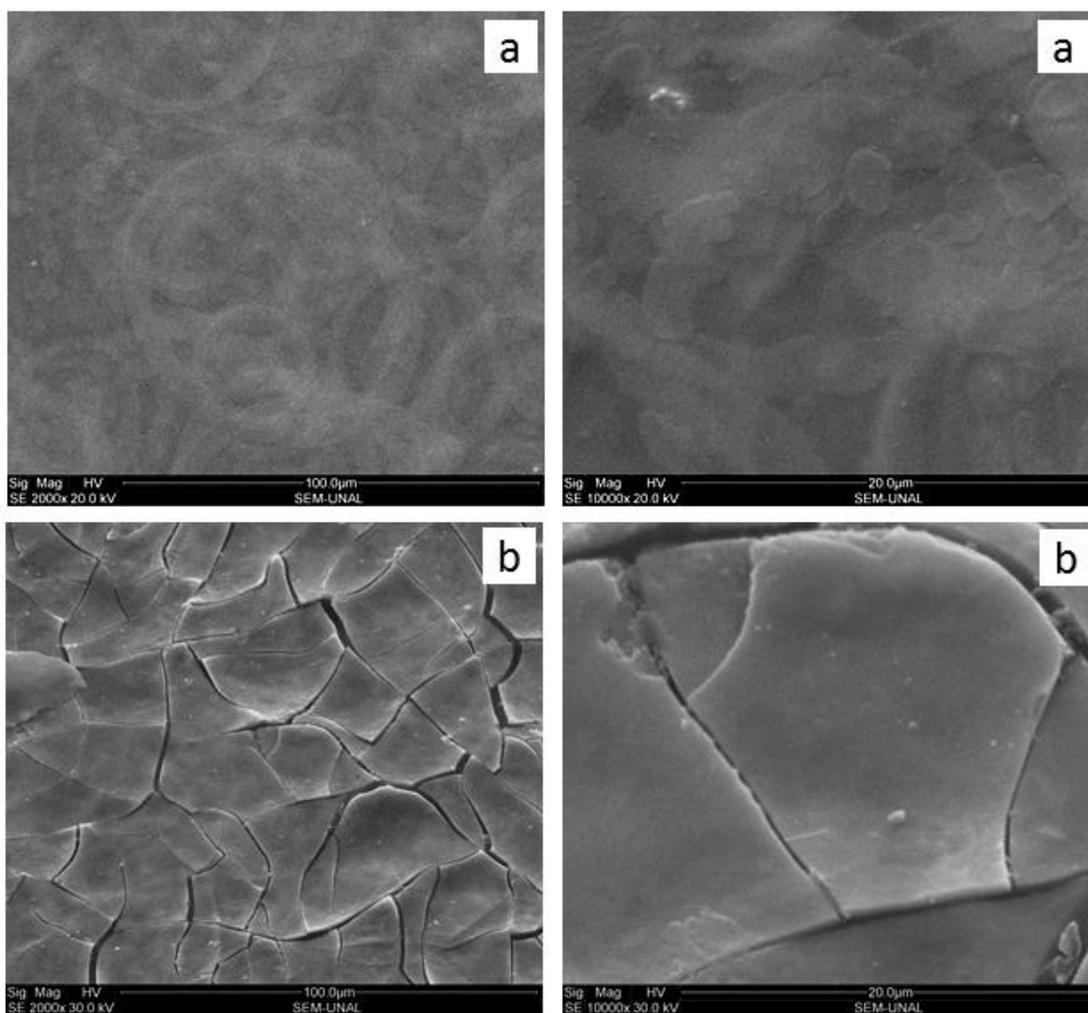
Figura 4-6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas de LaMnO_3 preparadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, sin tratamiento térmico posterior. a) 1,0 mL de disolución precursora. b) 2,0 mL de disolución precursora



La importancia de esta observación estiba en que la formación de la capa delgada se puede explicar a través de un mecanismo de impacto de gota, formación de burbuja (con sólido suspendido) por evaporación de disolvente y colapso de burbuja con depósito de sólidos; la agregación de la capa y su engrosamiento ocurre por impacto de gotas y partículas esferoidales que al alcanzar el soporte se extienden dando lugar a la descomposición de los precursores y formando un mezcla de óxidos que posteriormente interactúan por activación térmica para generar la estructura perovskita.

En la figura 4-7 se observa la morfología de una muestra de película delgada preparada con un volumen de 2,0 mL, sometida a calentamiento a 600 °C durante 2 horas. En la capa no sometida a calentamiento se aprecia una superficie de aspecto rugoso, formada por sobreposición de líneas, discos y plaquetas circulares.

Figura 4-7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas preparadas sobre un soporte a 600 °C, con un volumen de disolución precursora de 2,0 mL. a) Sin tratamiento térmico posterior. b) Con tratamiento térmico posterior



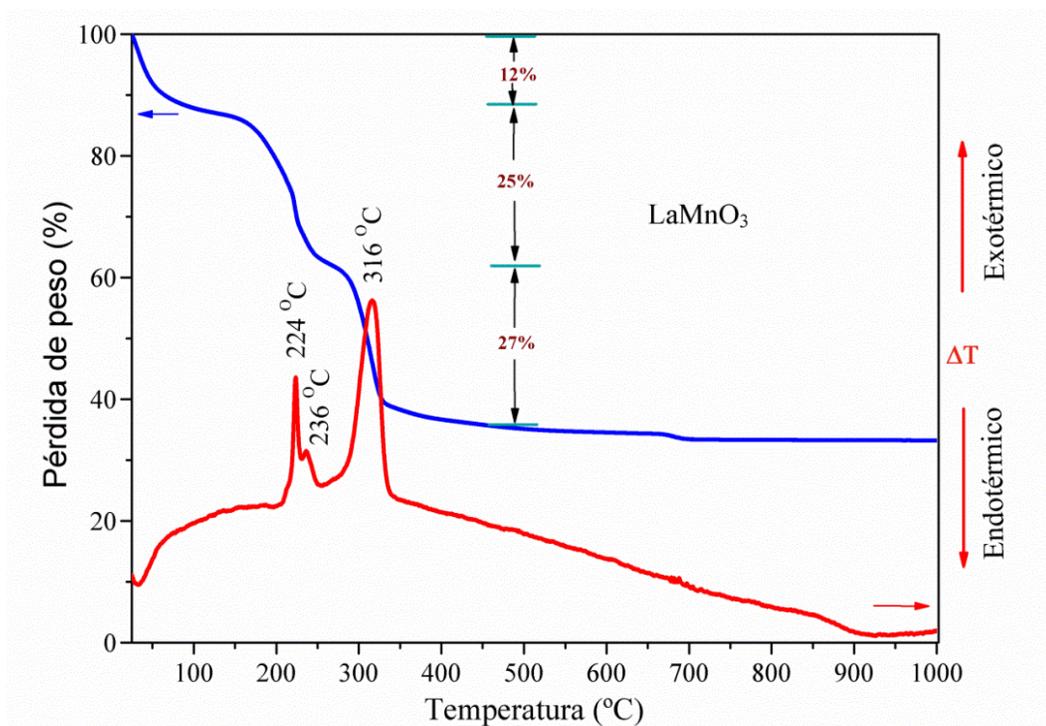
El tratamiento térmico produce una fuerte contracción, fractura y desprendimiento de la capa. La mayor temperatura del sustrato y luego, el tratamiento térmico introducen desquebrajamiento y grietas. Estos resultados permiten concluir que las películas de óxidos mixtos de lantano y manganeso, con estructura perovskita y fase hexagonal con distorsión romboédrica, son susceptibles de preparar a temperaturas de soporte mayores

de 550 °C y tratamientos térmicos posteriores a 600 °C por 2 horas. Las películas así obtenidas presentan una superficie menos rugosa, con menos grietas que las películas de cobaltitas obtenidas a condiciones similares. Las capas delgadas de LaMnO_3 se forman a través de un mecanismo de impacto de micro gotas que se van descomponiendo, incorporando y sinterizando con las capas previamente formadas sobre el sustrato. Para disminuir el grado de agrietamiento es necesario preparar las películas a unas condiciones de temperatura que favorezca la evaporación controlada del disolvente acumulada en las primeras capas depositadas [180].

4.2 Análisis térmico de las espumas precursoras de manganitas.

A las espumas precursoras de manganitas, obtenidas por el método citrato, se le evaluó su comportamiento mediante análisis térmico (ATG y ATD), entre 25 y 1000 °C. En la figura 4-8 se muestran los termogramas del sistema LaMnO_3 .

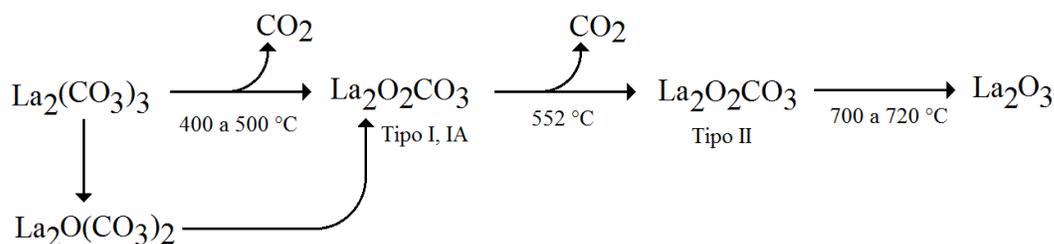
Figura 4-8: Análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de la espuma precursora de manganita LaMnO_3



Entre 200 y 350 °C el comportamiento térmico de los citratos metálicos está gobernado en gran medida por el patrón de descomposición del ácido cítrico. En atmósfera inerte,

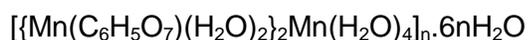
cuando se calienta por encima de los 175 °C, el ácido cítrico forma ácido aconítico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido acetondicarboxílico, dióxido de carbono y agua como se indicó en la figura 3-11. De acuerdo con los constituyentes del medio de reacción las espumas sólidas que se obtienen por el método citrato en la vía de sintetizar LaMnO₃ deben contener citrato de lantano y citrato de manganeso, además de ácido cítrico libre.

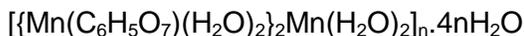
Con relación al termograma ATG de la figura 4-8, la pérdida de masa que se observa entre 25 y 100 °C (del 12%) se asigna a agua retenida en la red coloidal y humedad fisisorbida; la pérdida de masa (del 25%) que se ve entre 100 y 275 °C se atribuye a la salida de agua de cristalización (ya que, tal parece que el citrato de lantano que se obtiene por la ruta sol-gel tiene la fórmula [La(C₆H₅O₇(H₂O)₂].H₂O)), y a la descomposición de especies precursoras tipo nitrato; luego, entre 275 y 450 tienen lugar reacciones de deshidratación y descarboxilación de especies citrato, aconitato e itaconato, que representan un descenso de masa de 27% y que dejan una mezcla de óxidos y óxidos hidroxilados que con el tratamiento ulterior desarrollan la fase perovskita. El termograma ATD destaca la presencia de tres transiciones endotérmicas que se centran en 224, 236 y 316 °C. Las perturbaciones que se aprecian en cercanías a 675 °C pueden deberse a la descomposición de oxicarbonatos ya que, la interacción entre los óxidos de carbono y el La₂O₃ conduce a la formación de La₂(CO₃)₃, que descompone térmicamente de acuerdo con el siguiente patrón:



El dioxicarbonato de lantano existe en tres fases polimórficas, tipo I (tetragonal), tipo IA (monoclínico) y tipo II (hexagonal) con estructura sesquióxido.

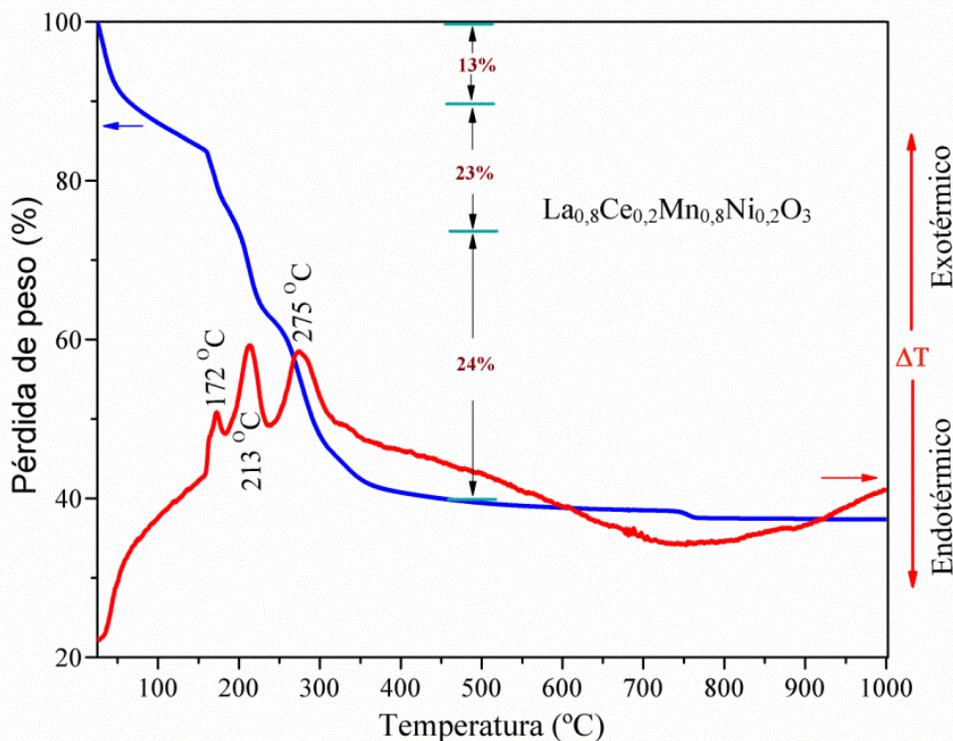
Con relación a la interacción Mn²⁺-ácido cítrico, se conocen tres tipos de compuestos de coordinación de naturaleza polimérica:





Todos estos procesos hacen que los termogramas ATD y ATG de la espuma sólida precursora del sistema LaMnO_3 sean difíciles de interpretar. Por otro lado, la presencia de carbonato de manganeso tiene un patrón de descomposición que corresponde con el proceso $\text{MnCO}_{3(s)} \rightarrow \text{MnO}_{2(s)} + \text{CO}_{(g)}$ (300 a 520 °C); sin embargo, a 550 °C también tiene lugar (en presencia de aire) la reacción $\text{MnCO}_{3(s)} + \text{MnO}_{2(s)} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CO}_{2(g)}$.

Figura 4-9: Análisis térmico (ATG y ATD) de la espuma precursora de manganita $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$

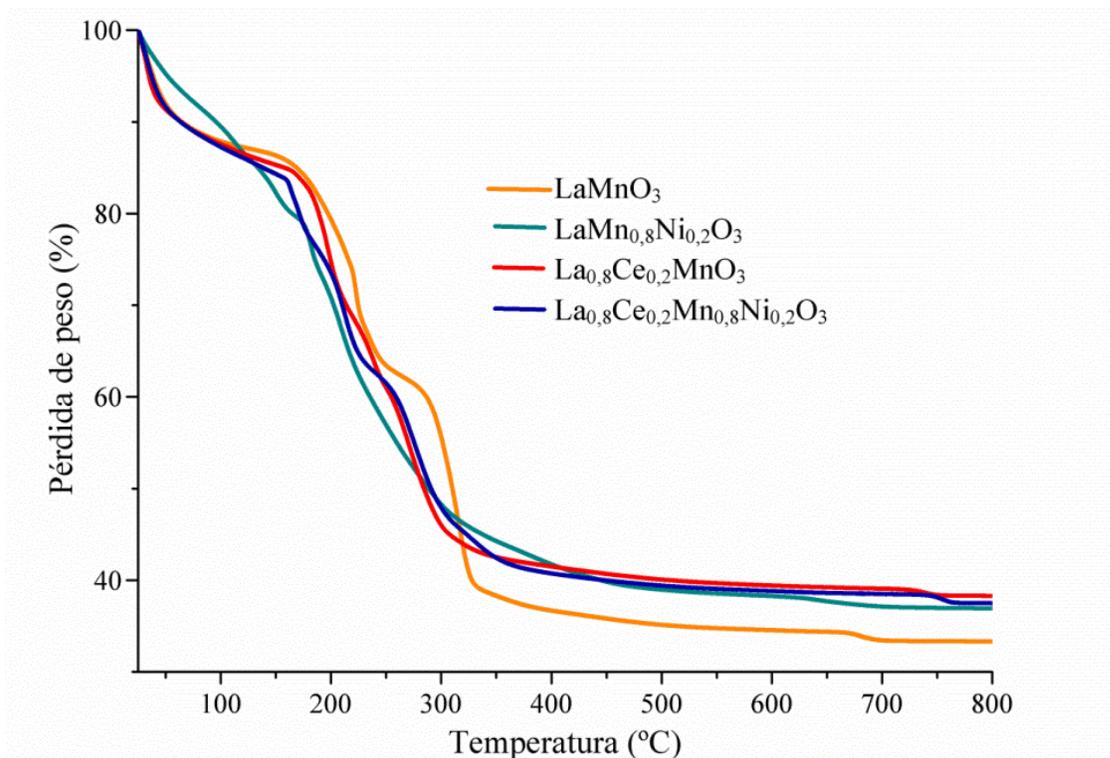


La principal diferencia en el comportamiento térmico de las espumas precursoras de cobaltitas y manganitas, está en la señal exotérmica de descarboxilación que para las cobaltitas ocurre a 151 °C mientras que para las manganitas tiene lugar a 316 °C, con un segundo pico exotérmico e intenso, a 224 °C; adicionalmente, se observa que en las manganitas se presenta descomposición (seguramente de carbonato) hasta los 680 °C. Esto permite inferir que en las cobaltitas la descomposición de las especies de ácido cítrico y carbonatos suceden a temperaturas más bajas que en el caso de las manganitas.

En la figura 4-9 se observa los termogramas de una espuma precursora para una manganita con sustitución de lantano por cerio y manganeso por níquel. En función de los componentes del sistema es lógico suponer que la espuma precursora, además de los citratos de lantano y manganeso, contenga citrato de cerio y citrato de níquel; el cerio puede formar las especies citrato $[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ce}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; el níquel forma el complejo $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Con relación al sistema LaMnO_3 , la descarboxilación del gel precursor del óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ se desplaza hacia los 275°C , no así la descomposición de las especies carbonato que tienen lugar hacia los 750°C .

En la figura 4-10 se comparan el comportamiento termogravimétrico de las espumas precursoras de la perovskitas LaMnO_3 preparadas en este trabajo. Se observa las sustituciones de lantano y manganeso en las manganitas favorecen el proceso de

Figura 4-10: Análisis termogravimétrico de espumas precursoras de manganitas con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$



descarboxilación, direccionándolo hacia temperaturas menores con relación a la manganita de lantano, siendo el Ni^{2+} el ión que más disminuye la temperatura de esta transformación.

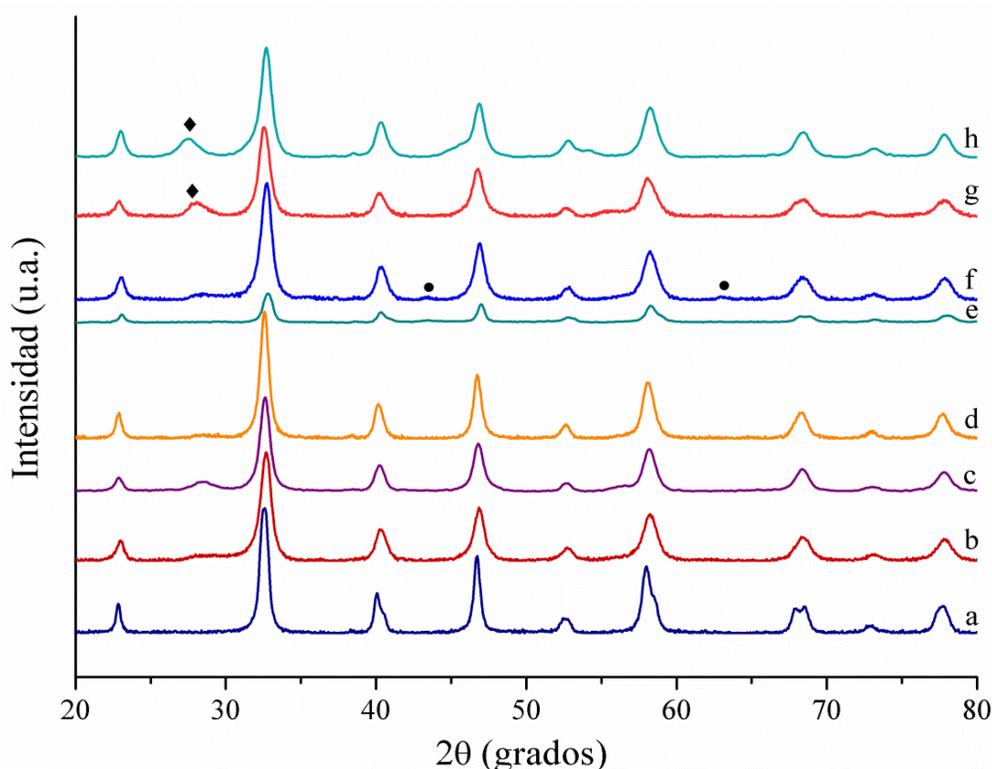
Las diferencias que se observan en las tendencias de pérdida de masa, se remiten a la complejidad en la mezcla de las espumas precursoras; por eso, las disminuciones más pequeñas se observan para el precursor del sistema LaMnO_3 . La presencia de varios componentes supone la existencia de hidratos, citratos, carbonatos y oxicarbonatos, además de agua ocluida, que modifican no solo las tendencias de los termogramas sino también las pérdidas relativas de masa.

4.3 Difracción de rayos X de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.

En la figura 4-11 se muestran los patrones de difracción de rayos X de sólidos preparados por el método citrato y calcinadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y por aerosol pirolítico, a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Estos óxidos se sintetizaron a partir de disoluciones precursoras de $(\text{La}^{3+} + \text{TR}^{3+})$ 0,10 M y $(\text{Mn}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ 0,10 M; la concentración del ácido cítrico fue de 0,20 M. Para la mayoría de manganitas sintetizadas por el método citrato en este trabajo, se emplearon disoluciones con las mismas concentraciones mientras no se indiquen condiciones diferentes.

El difractograma de la muestra con estequiometría LaMnO_3 , (a), representa la existencia de una fase pura con simetría romboédrica, grupo espacial $R-3c$ (167), que corresponde con la tarjeta JCPDS 050-0298 que tiene parámetros de red $a = b = 5,5219\text{ \AA}$, $c = 13,3327$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. La sustitución de lantano por cerio, difractogramas (g) y (h), favorece la presencia de impurezas remanentes de óxido de lantano cuando los subíndices para el cerio y el níquel son 0,2, tanto por la vía citrato como por nebulización pirolítica. Todas las otras muestras presentan una fase perovskita pura, seguramente no estequiométrica, con fórmula $\text{LaMnO}_{3,15}$. Estos datos permiten afirmar que se lograron sintetizar óxidos con estructura perovskita de manganitas sustituidas y no sustituidas por aspersion pirolítica, que es el método que se está probando y se quiere implementar a partir de estos resultados.

Figura 4-11: Patrones de difracción de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ sintetizadas por el método citrato con temperatura de calcinación de 750 °C durante 1 h y por aspersión pirolítica a 800 °C. a) LaMnO_3 (citrato). b) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$ (citrato). c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ (citrato). d) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). e) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). f) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (citrato) g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). h) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). •NiO, ♦ La_2O_3 .



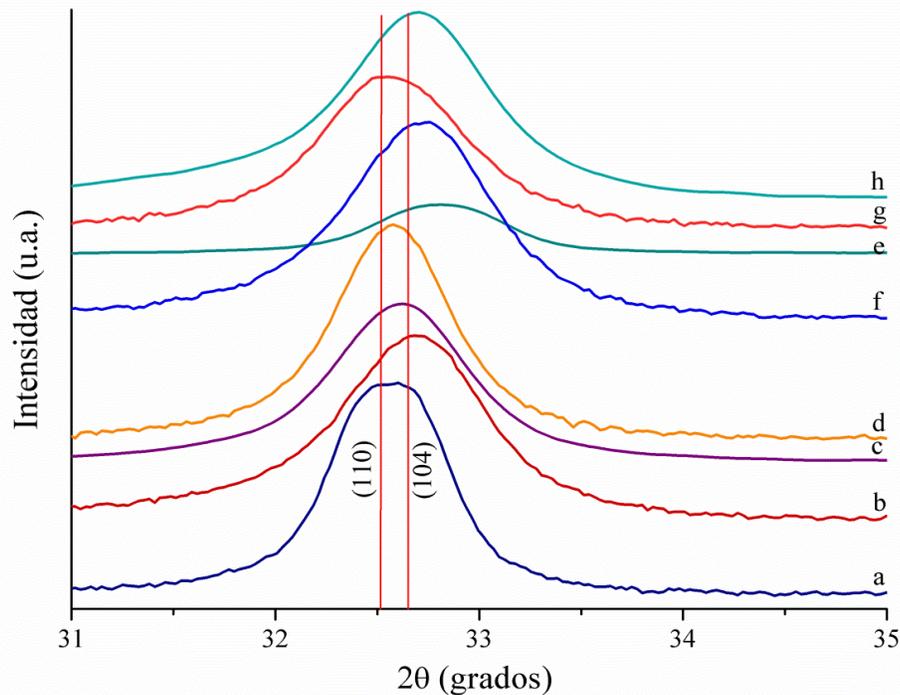
En las figuras 4-12 y 4-13 se destacan las señales (110), (104) y (024) de los patrones de difracción de rayos X, con el objeto de explorar el efecto de la adición de cerio y níquel sobre las dimensiones (parámetros de red) de la celda unitaria.

Con respecto al patrón de difracción, (a), a excepción del sistema (g), se observa que las señales (110) y (104) se desplazan hacia mayores valores de 2θ , hecho que sugiere una disminución de los parámetros de red; este comportamiento también se observa para la sustitución de lantano por cerio con un valor de x de 0,1, (b).

En la figura 4-13 se observa que, para todos los sistemas estudiados, la reflexión (024) se desplaza hacia mayores valores de 2θ . Esto significa que en términos de medir el efecto de las sustituciones sobre los parámetros de red, la línea (024) de los sistemas

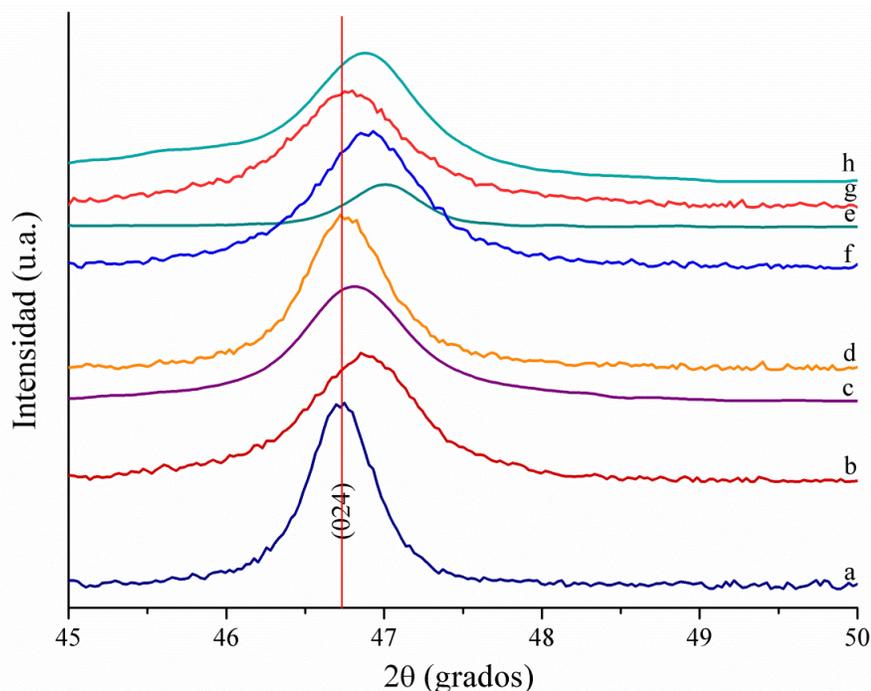
oxídicos LaMnO_3 resulta más sensible que las señales (110) y (104) que en estos casos aparecen sobrepuestas

Figura 4-12 : Señales de difracción de los planos (110) y (104) de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ sintetizadas por el método citrato con temperatura de calcinación de 750 °C durante 1 h y por aspersión pirolítica a 800 °C. a) LaMnO_3 (citrato). b) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$ (citrato). c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ (citrato). d) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). e) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). f) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (citrato) g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). h) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica)



Para efectos de comparación, en la figura 4-14 se despliega el patrón de difracción de rayos X, de la fase romboédrica del LaMnO_3 , registrado en la base de datos del ICDD con el número JCPDS 050-0298. Según estudios detallados de difracción de rayos X, la fase hexagonal con distorsión romboédrica, predomina en óxidos recocidos en aire desde los 560 °C hasta los 850 °C, cuando transita hacia una fase ortorrómbica. En este patrón, obtenido seguramente para un sólido sintetizado por la técnica de reacción en estado sólido (vía seca, método cerámico), se observa que las bandas más intensas corresponden a los planos (110), (104), (024) y (202); pero además es evidente que en función de las condiciones experimentales y de la resolución del instrumento, los picos (110) y (104) se sobrepone. Una muestra bien cristalizada del sistema LaMnO_3 , con alta

Figura 4-13: Señales de difracción del plano (024) de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ sintetizadas por el método citrato con temperatura de calcinación de 750 °C durante 1 h y por aspersión pirolítica a 800 °C. a) LaMnO_3 (citrato). b) $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$ (citrato). c) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ (citrato). d) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). e) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). f) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica) g) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato). h) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica)



resolución de línea, debe estar orientada en el plano (110). Existen otros métodos de química suave como la combustión con glicina, el procesamiento sol-gel y la síntesis solvotérmica, en las que también se obtienen sólidos que replican el patrón de difracción de rayos X del método citrato.

En la tabla 4-1 se resumen los datos de ancho de pico a media altura y tamaño de cristalito, estimado con la ecuación de Scherrer para la señal (024) que es el pico más intenso y sin interferencias, para los sistemas LaMnO_3 y $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$. Los sólidos con mayor tamaño de cristalito y por lo tanto con mayor grado de cristalinidad son los óxidos sin sustitución (29 nm); mientras tanto, las manganitas en las cuales se ha reemplazado manganeso por níquel ($\text{Ni}_{0,2}$), preparadas por la vía citrato y por rocío

pirolítico, tienen valores de tamaño de cristalito de 21 y 24 nm. En líneas generales, los sistemas que contienen cerio, son los óxidos que tienen el menor tamaño de cristalito.

Figura 4-14: Patrón de rayos X de la muestra con estequiometría $\text{LaMnO}_{3,15}$. JCPDS 050-0298.

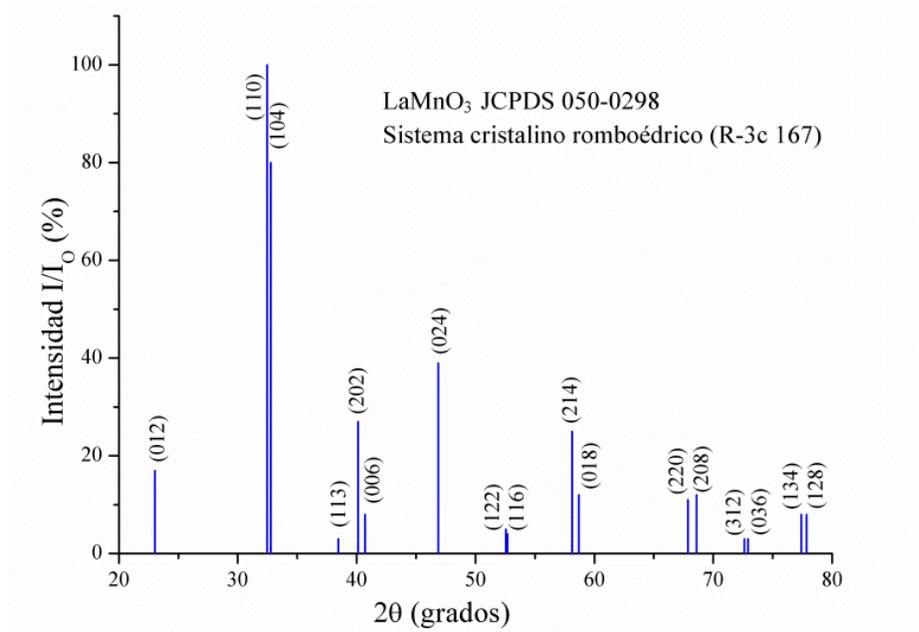


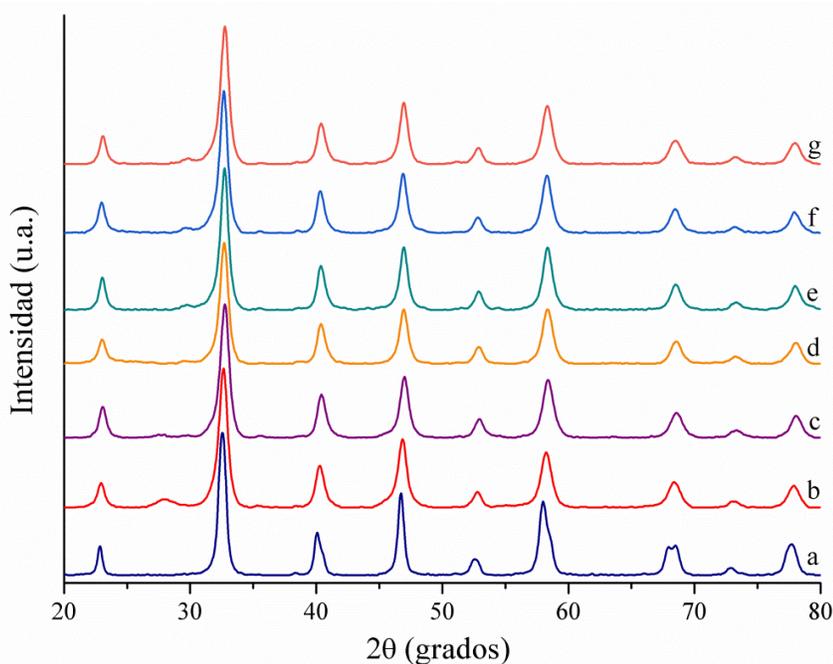
Tabla 4-1: Datos de ancho de pico a media altura y tamaño de cristalito para las muestras de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ sintetizadas por el método citrato y calcinadas a 750 °C durante 1 h y por aspersion pirolítica a 800 °C.

Muestra	(APMA) FWHM (grados)	Tamaño de cristal (nm)
LaMnO_3 (citrato)	0,33	29
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$ (citrato)	0,66	14
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ (citrato)	0,58	17
$\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	0,46	21
$\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersion pirolítica)	0,41	24
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ (citrato)	0,60	16
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato)	0,68	14
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersion pirolítica)	0,59	16

Se prepararon óxidos mixtos de lantano y manganeso, con sustituciones de elementos de tierras raras, calcinando las espumas a 750 °C durante 1 h. En la figura 4.15 se observan los difractogramas tomados a estas muestras. En todos los casos se observan señales que concuerdan con el patrón mostrado en la figura 4-14, con la ficha JCPDS 050-0298.

Además se observan señales debidas a la presencia del óxido simple CeO_2 ($27,5^\circ$) en la muestra sustituida con cerio (b) y praseodimio (c), y MnO_2 ($29,7^\circ$) en las muestras con sustituciones de, neodimio (d), samario (e), gadolinio (f) y erbio (g). La baja intensidad de estas señales de las impurezas, indica que en el caso de las perovskitas de lantano y manganeso hay mejor solubilidad de los iones de tierras raras, en comparación con las cobaltitas sustituidas con los mismos iones y en las mismas proporciones. En Estas manganitas no se observa un cambio apreciable en el grado de cristalinidad, generado por la sustitución con los diferentes iones de tierras raras.

Figura 4-15: Patrones de rayos X de muestras de manganitas sustituidas con elementos de tierras raras $\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{MnO}_3$. a) LaMnO_3 , b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$, c) $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{MnO}_3$, d) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{MnO}_3$, e) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$, f) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$, g) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{MnO}_3$

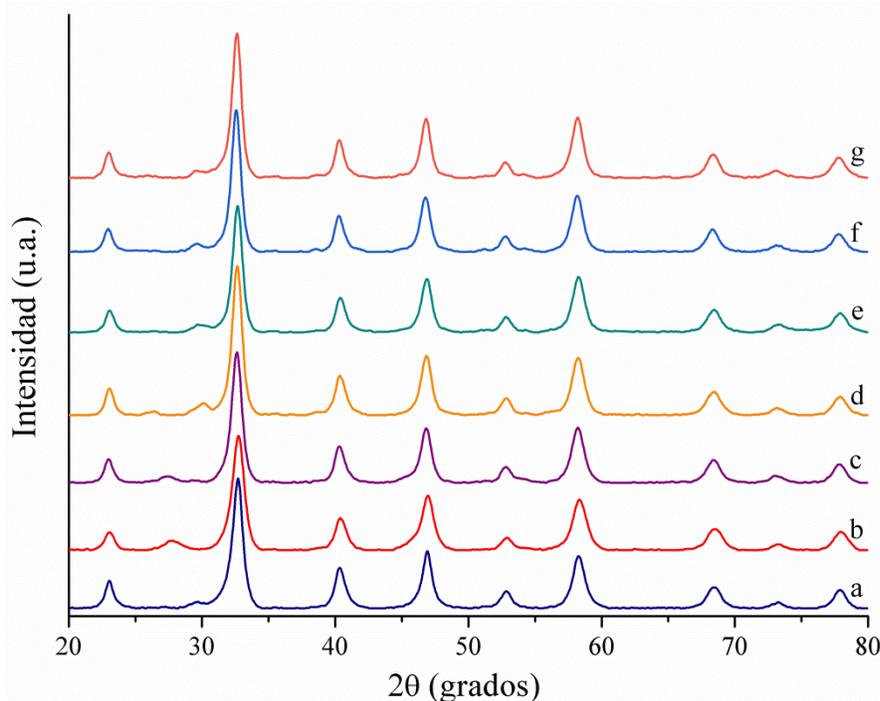


Con el objeto de evaluar el efecto de la sustitución de lantano y manganeso, por cationes de tierras raras y de níquel, sobre las propiedades cristalográficas y morfológicas de los óxidos obtenidos, se prepararon (por el método citrato) óxidos mixtos de lantano y

manganeso con composición de 0,2 para cada ión de níquel y tierras raras ($\text{La}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$). Las espumas correspondientes se calcinaron a 750 °C durante 1 h y los resultados de difracción de rayos X se enseñan en la figura 4-16.

Para todas las muestras, los difractogramas revelan señales características de la fase romboédrica. También se observa la presencia de óxido de cerio en la muestra con sustitución de cerio (b) y praseodimio (c), y MnO_2 en las muestras con sustituciones de neodimio (d), samario (e), gadolinio (f) y erbio (g) de igual manera que la muestras sin sustitución de níquel de la figura 4-15. En todas estas muestras se aprecia que la presencia de níquel no incrementa la segregación de fases, tampoco favorece la eliminación de impurezas. De igual manera se muestra una mayor cristalinidad y menor cantidad de impurezas que en las cobaltitas con sustituciones similares, cuyos difractogramas se muestran en la figura 3-24.

Figura 4-16: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas sustituidas con elementos de tierras raras y níquel. a) LaMnO_3 b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, c) $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, d) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, e) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, f) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, g) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$

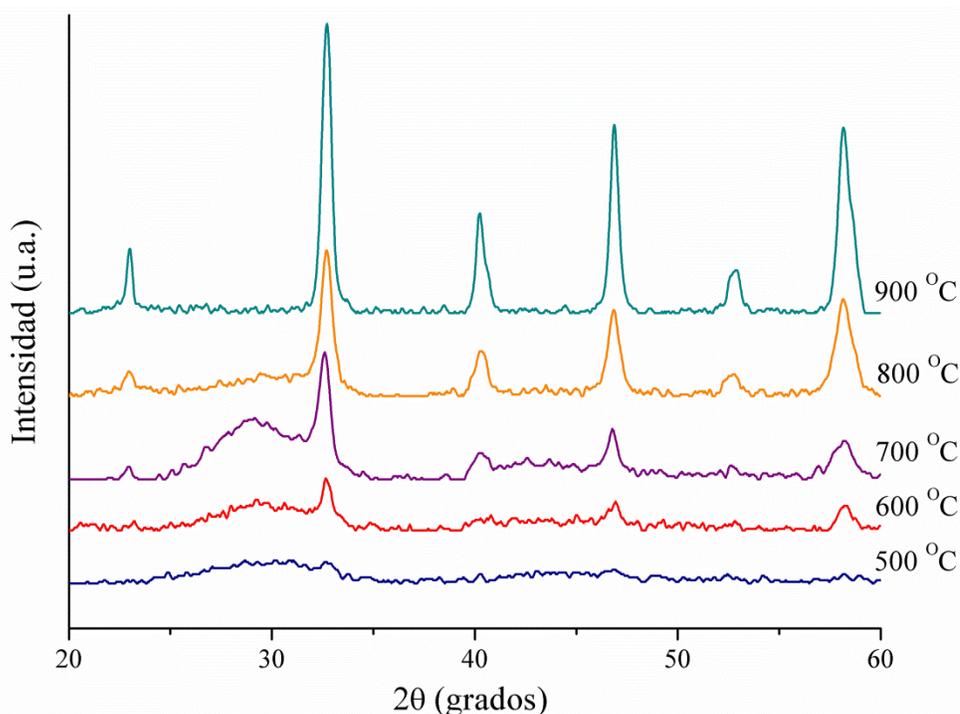


Se estudió el efecto de la temperatura sobre las propiedades cristalográficas y morfológicas de los óxidos de manganeso y lantano, preparados por el método de aspersión pirolítica, Para esto se prepararon sólidos con concentración para lantano y

manganeso 0,1 M, con aire a 2,0 atm de presión, flujo volumétrico de $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (estas son las condiciones de síntesis por este método de todas las muestras presentadas en este trabajo, si no se mencionan condiciones diferentes) y diferentes temperaturas dentro del reactor. Los resultados de difracción de rayos X se presentan en la figura 4-17.

Los patrones de difracción de muestras de LaMnO_3 preparadas a temperaturas comprendidas entre $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $900 \text{ }^\circ\text{C}$, señalan que a temperaturas superiores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ solo se encuentran señales de la estructura hexagonal con distorsión romboédrica (JCPDS 050-0298), no se observan señales de óxidos simples, como si se observó para las cobaltitas preparadas a las mismas condiciones. Se colige que la cristalinidad de los óxidos se incrementa apreciablemente al aumentar la temperatura del reactor.

Figura 4-17: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas LaMnO_3 preparadas por atomización pirolítica a diferentes temperaturas

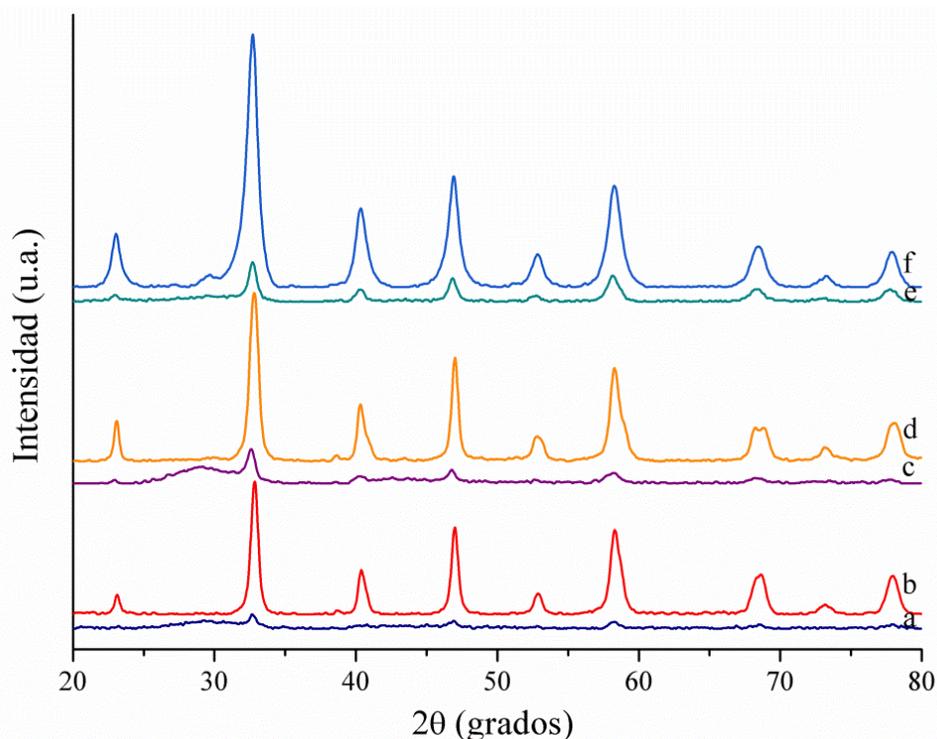


Luego de un tratamiento térmico a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora a los óxidos de lantano y manganeso (las mismas condiciones de calcinación de las espumas del método citrato) se logra un incremento apreciable de la cristalinidad, sin segregación de fases. Los difractogramas de estas muestras se aprecian en la figura 4-18. Este comportamiento

cristalográfico en función del tratamiento térmico, es similar al mostrado por las películas delgadas con la misma estequiometría, preparadas por atomización pirolítica.

De estos resultados se puede deducir que óxidos de LaMnO_3 con estructura perovskita y fase pura se pueden preparar por aspersión pirolítica y que se puede mejorar la cristalinidad sin la formación de impurezas, con un tratamiento térmico posterior a 750°C . Este mismo tratamiento, produjo cobaltitas LaCoO_3 con impurezas y segregación de fases.

Figura 4-18: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas preparadas por atomización pirolítica a diferentes temperaturas con y sin tratamiento térmico posterior a 750°C durante 1h. a) y b) 600°C , c) y d) 700°C e) y f) 800°C .

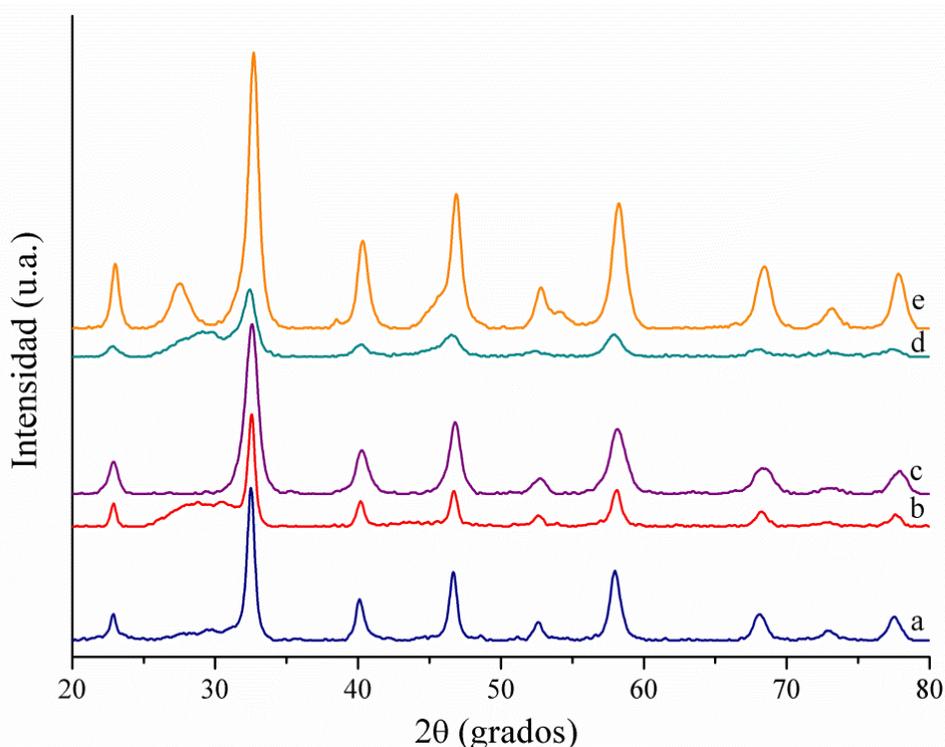


Para evaluar el efecto de la adición de cationes sustituyentes en las características estructurales y morfológicas de las perovskitas preparadas por el método de rocío pirolítico, se prepararon óxidos de LaMnO_3 sustituidos con cerio, samario y níquel.

En la figura 4-19 se observan los patrones de difracción de rayos X de estos óxidos; se aprecia que bajo estas condiciones de síntesis adoptadas, la adición de cerio y samario favorece la formación de impurezas de óxidos simples de tierras raras, la muestra preparada con sustitución solamente con níquel (c), no presenta ninguna impureza. La

adición de ácido cítrico con una concentración 0,2 M a la solución precursora en la muestra con sustitución de cerio y níquel, mejora apreciablemente la cristalinidad del óxido obtenido, y la aparición. Los resultados obtenidos en estas muestras, confirman la formación de óxidos simples por efecto de la adición de iones de elementos de tierras raras con un valor de x de 0,2. Este efecto se observa tanto en manganitas como cobaltitas preparadas por los dos métodos.

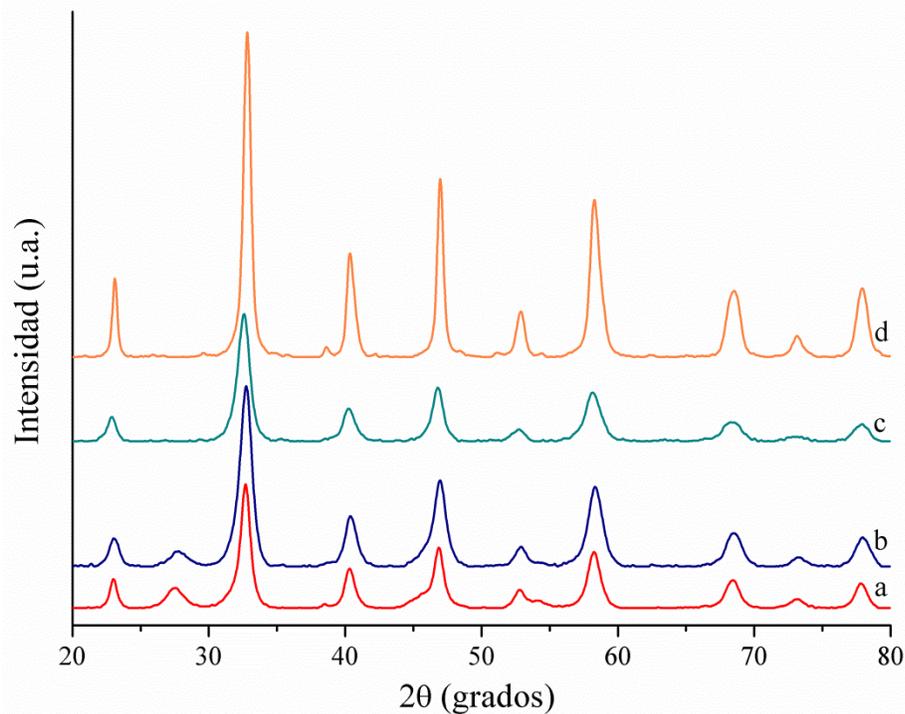
Figura 4-19: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas con sustituciones de La y Mn preparadas por atomización pirolítica a 800 °C. a) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$, b) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$, c) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, d) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, e) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ ac. cítrico.



A los óxidos de los sistemas $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, se les aplicó un tratamiento térmico posterior a la síntesis, a 750 °C, durante una hora, para mejorar la estructura cristalina. En la figura 4-20 se aprecian los difractogramas obtenidos, patrones (b) y (d); es evidente que la cristalinidad mejora ostensiblemente para el sólido sustituido con níquel (difractograma d) sin la generación de impurezas. El óxido que tienen sustituciones de cerio y níquel mejora en menor grado la cristalinidad, pero mantiene las impurezas de óxido de cerio.

De los resultados de difracción rayos X, obtenidos para los óxidos sintetizados por rocío pirolítico, se colige que, por este método se pueden preparar perovskitas de lantano y manganeso LaMnO_3 y con sustituciones de níquel ($x = 0,2$) con fase romboédrica pura a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y con tratamiento térmico posterior a $750\text{ }^\circ\text{C}$ para mejorar la cristalinidad; la adición de cerio y otros elemento de tierras raras genera impurezas en los óxidos obtenidos.

Figura 4-20: Patrones de difracción de rayos X de muestras de manganitas con sustituciones de La y Mn preparadas por atomización pirolítica a $800\text{ }^\circ\text{C}$ con y sin tratamiento térmico posterior. a) y b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, c) y d) $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$

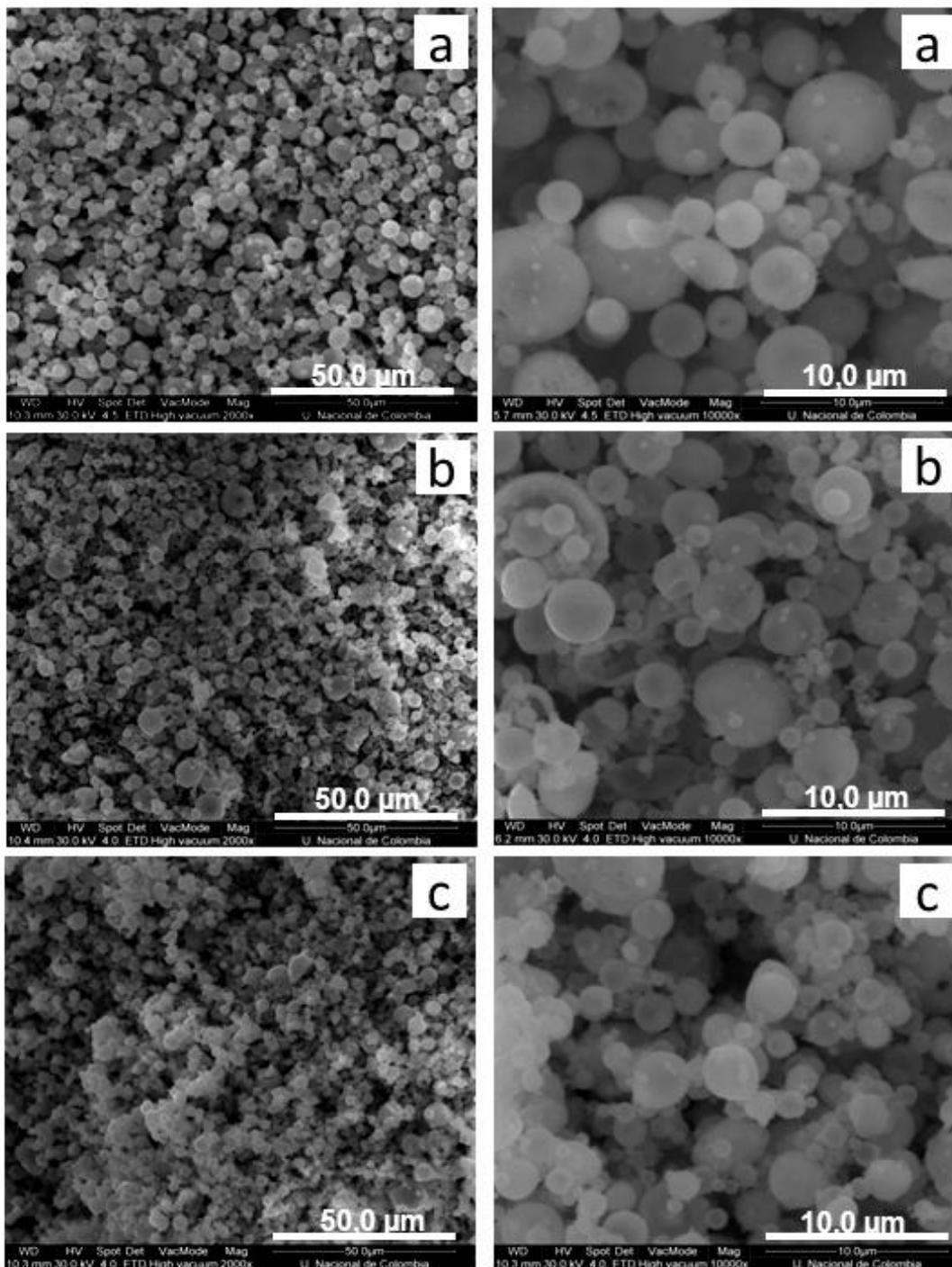


4.4 Microscopía electrónica de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersión pirolítica.

En la Figura 4-21 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) obtenidas para sistemas LaMnO_3 preparados por aspersión pirolítica, en función de la temperatura de síntesis. La morfología se ajusta a partículas esféricas y compactas, con tamaños que fluctúan entre 1 y $10\text{ }\mu\text{m}$; la superficie externa de las partículas es uniforme. La macroporosidad observable se atribuye al empaquetamiento de las partículas que en la mayoría de los casos se ven separadas, sin aglomeraciones. La temperatura de

síntesis no parece afectar ni la forma ni la distribución de tamaño de las partículas. Se observa una mayor aglomeración y menor tamaño de las partículas en la muestra

Figura 4-21: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas preparadas por aspersión pirolítica. a) 600 °C. b) 700 °C. c) 800 °C.



preparada a 800 °C (c). En este trabajo se obtuvieron óxidos de LaMnO_3 en forma de partículas compactas con forma esférica bien definida usando el método de rocío pirolítico de manera económica y rápida. En algunos procesos de autocombustión de mezclas de nitrato de lantano y cloruro de manganeso (II), en presencia de ácido esteárico, se han obtenido partículas esféricas de LaMnO_3 ; de igual manera, el método del ácido cítrico, modificado con etilenglicol, a partir de nitrato de lantano y acetato de magnesio, produce nano partículas esferoidales (aunque colapsadas) de manganita de lantano ($\text{LaMnO}_{3-\delta}$) en una situación que es similar a la de las microemulsiones reversas.

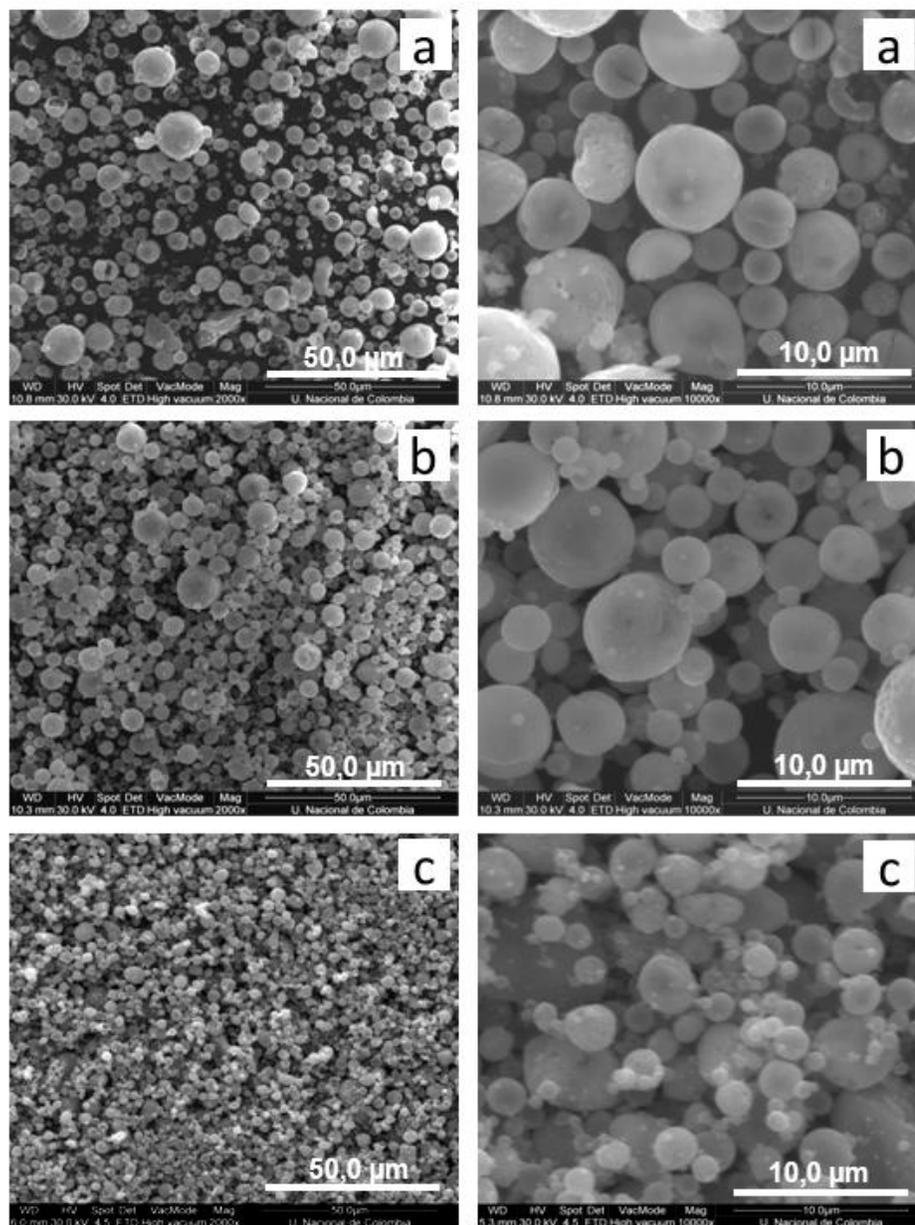
Mediante combustión autosostenida de geles de nitratos de lantano y manganeso, formados en presencia de alcohol polivinílico y nitrato de amonio, ha sido posible obtener partículas esféricas de LaMnO_3 que se aglomeran formando láminas. La descomposición térmica (a 450 °C) de mezclas de nitratos de lantano y manganeso, humedecidas con sales (NaNO_3 y KNO_3), tal parece que también produce partículas esféricas pero aglomeradas.

La producción de LaMnO_3 de morfología esferoidal también se ha ensayado nebulizando geles de nitratos y ácido cítrico (relación 1:2) en un aspersor ultrasónico, e inyectando el aerosol en un horno, a temperaturas comprendidas entre 800 y 1000 °C. Este método de combustión ultrasónica (CUS) no solo genera partículas esféricas sino también huecas y porosas. Tal parece que la inclusión del ácido cítrico en el medio precursor facilita la posibilidad de producir esferas no densas, rugosas y porosas.

En la figura 4-21 se observa el efecto de la temperatura de síntesis sobre la morfología de las partículas de LaMnO_3 . En primer lugar, se aprecia que las partículas (esféricas y densas) surgen más sueltas, sin aglomeración; la rápida evaporación del disolvente, la cristalización y la súbita contracción de los sólidos contenidos en la gota, hace que se forme una partícula poco porosa, con contornos lisos; en segundo lugar, como consecuencia del choque térmico, las partículas no se rompen y no son huecas; por último, las partículas tienden a tener menor tamaño y una distribución más estrecha de diámetros con el incremento de la temperatura del reactor.

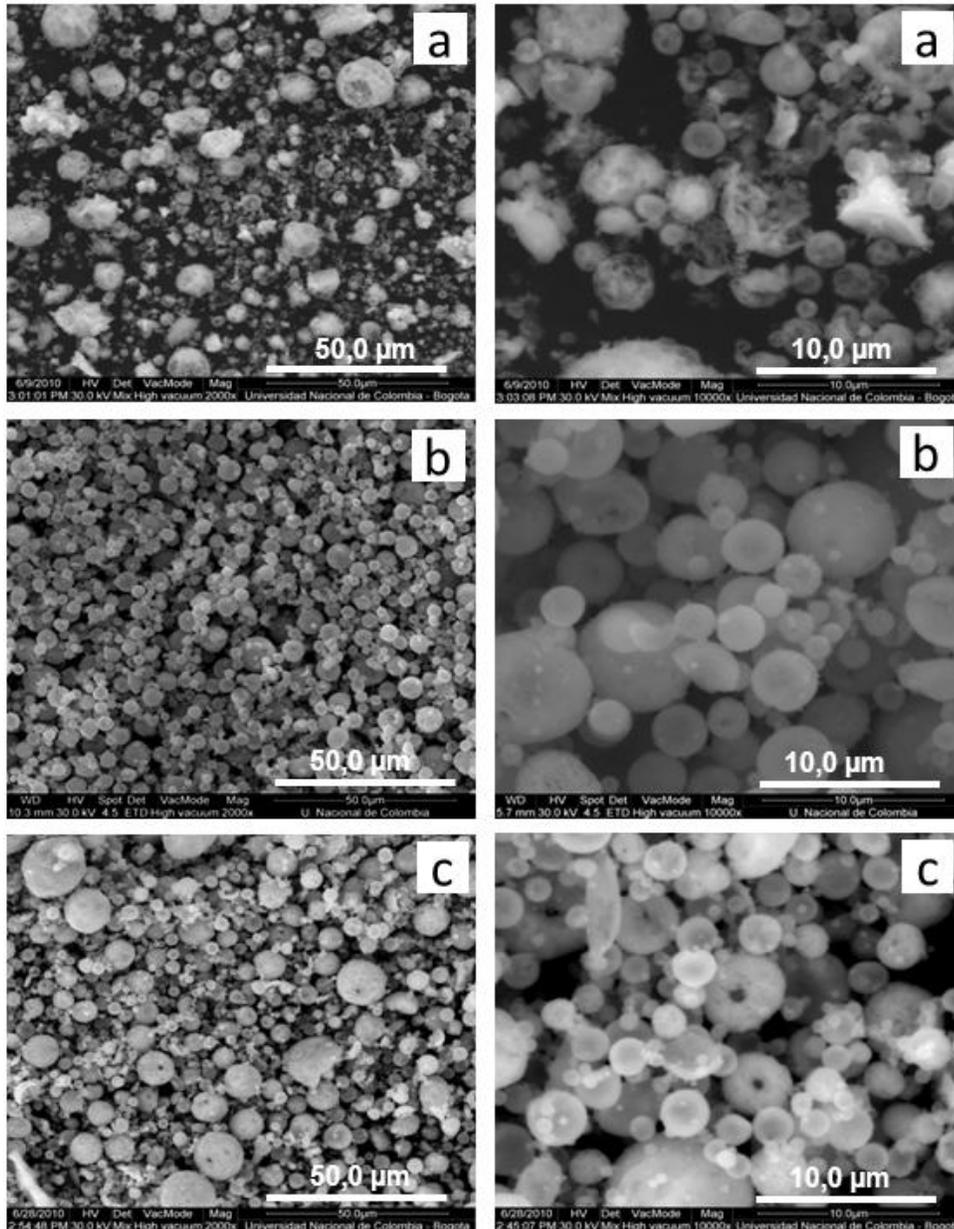
En la figura 4-22 se visualiza el efecto de la presión de aplicación del gas portador (aire). Es claro que a medida que aumenta la presión de aire se aprecia cierta tendencia de disminución de tamaño de las partículas, un incremento en las partículas rotas y de

Figura 4-22: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas preparadas por nebulización pirolítica a 800 °C, con presiones de aire de a) 1,0 atm, b) 2,0 atm, c) 3,0 atm.



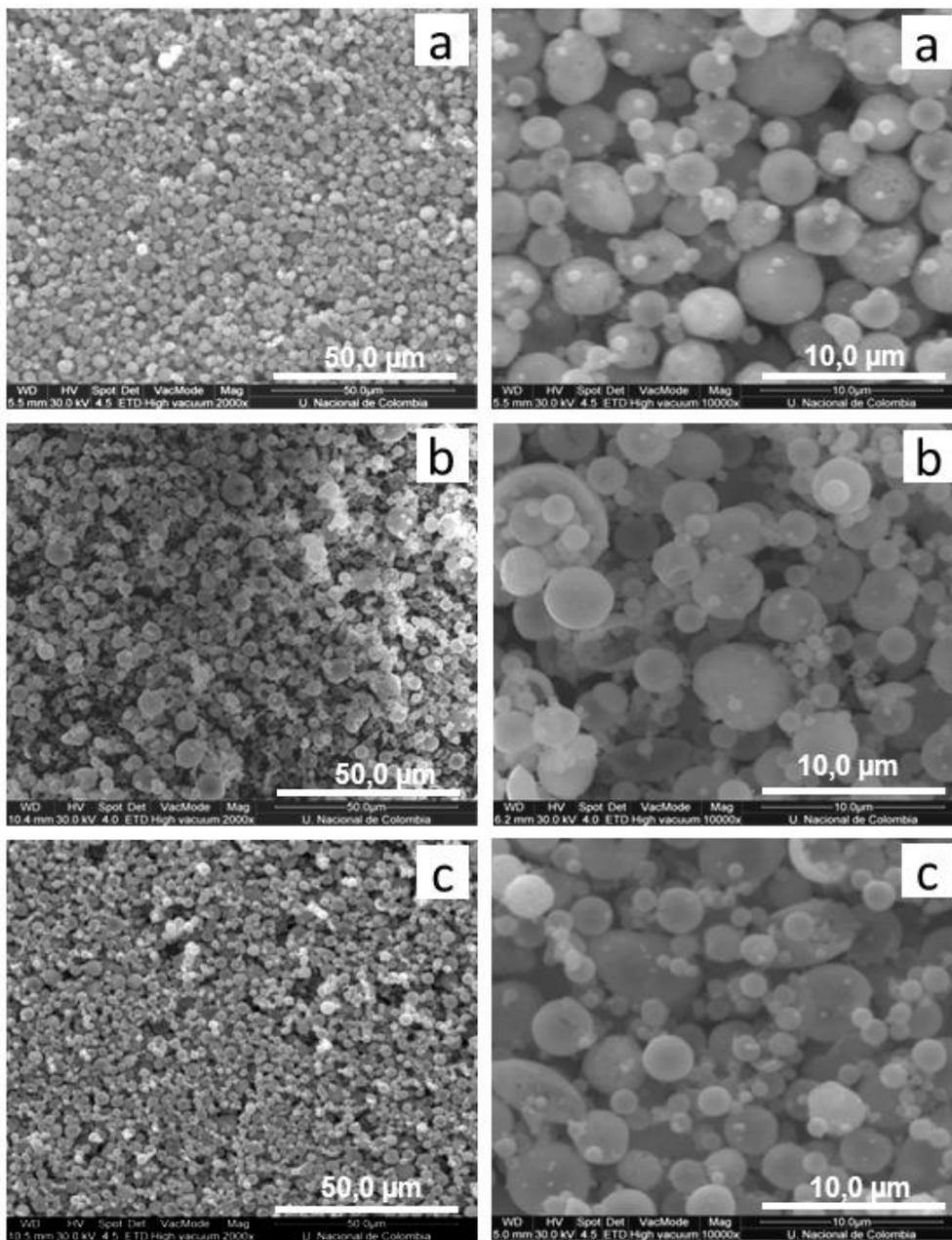
esferas con tamaño submicrométrico; se sigue entonces que las bajas presiones y altas temperaturas permiten consolidar partículas esféricas de LaMnO_3 , densas, no aglomeradas y con distribución estrecha de tamaño. En el óxido preparado a presión de 3,0 atm (c) se observa una disminución apreciable del tamaño de las esferas, pero también una mayor tendencia a la aglomeración.

Figura 4-23: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas preparadas por atomización pirolítica a 700 °C, con soluciones precursoras de concentraciones de lantano y manganeso a) 0,01 M, b) 0,10 M, c) 0,50 M



El efecto de la concentración sobre la morfología de las partículas esféricas de manganitas de lantano preparadas por atomización pirolítica se observa en la figura 4-23, los óxidos preparados con soluciones de concentración 0,01 M (a) para lantano y manganeso, presentan partículas más pequeñas como lo explican las teorías de aspersión pirolítica, pero también se presenta mayor cantidad de partículas aglomeradas, rotas y con forma irregular: Al parecer, hay un valor crítico

Figura 4-24: Imágenes de microscopia electrónica de manganitas preparadas por atomización pirolítica a 700 °C, con flujos volumétrico de a) 0,50, b) 2,0 y c) 3,0 mL min⁻¹



mínimo en el tamaño de las partículas y en la masa de las mismas, para evitar que predominen estos procesos de aglomeración. Para los óxidos preparados con la solución más concentrada, 0,50 M (c); se observa la formación de partículas esféricas con un hueco central que atraviesa la partícula dándoles una apariencia de “donuts”.

En la figura 4-24 se observa el efecto del flujo volumétrico sobre la morfología de las partículas esferoidales de manganitas obtenidas por el método de aspersión pirolítica. Los óxidos preparados con un flujo de $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ (a) revelan partículas con forma esférica mejor definida, con superficie menos rugosa y con tamaños en un intervalo entre 4 y $7 \mu\text{m}$ para la mayoría de partículas esféricas. Este intervalo de tamaños es más estrecho, que el intervalo para las muestras preparadas a mayores flujos.

Estos resultados de microscopía electrónica, señalan que la forma y el tamaño de las partículas preparadas por atomización pirolítica son principalmente afectados por la concentración y el flujo de la disolución precursora. Al incrementar la temperatura del reactor y la presión de aire, se observa una tendencia en el incremento de la aglomeración y un aumento en el tamaño de las partículas.

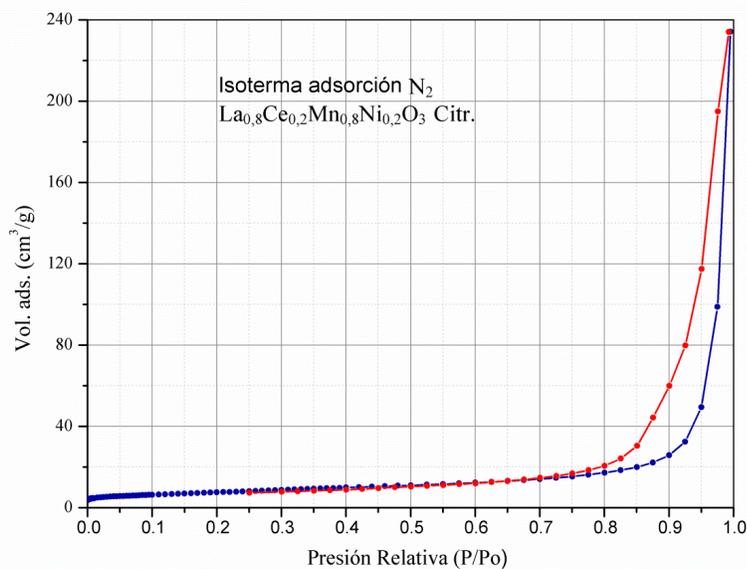
4.4.1 Área superficial de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersión pirolítica.

Las isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K indican que los sistemas LaMnO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$, $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, obtenidos por los métodos citrato y aerosol pirolítico, son mesoporosas y tienen áreas superficiales relativamente bajas. En la figura 4-25 se despliega la isoterma para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato).

En efecto, la isoterma, del tipo IV, presenta baja capacidad de adsorción y, hasta la región de condensación capilar ($P/P^0 = 0,7$), se desplaza en forma casi paralela con el eje de presiones relativas. El anillo de histéresis (del tipo H_3) se ve ensanchado y esto corresponde con una distribución amplia de tamaños de poro en la región mesoporosa. El área superficial BET para este óxido es de $22,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

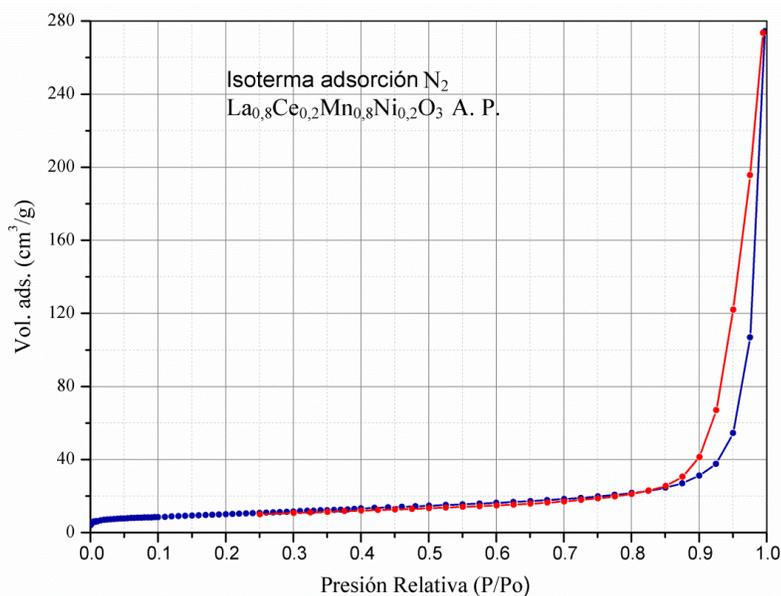
En la figura 4-26 se muestra la isoterma adsorción–desorción de nitrógeno, a 77 K, para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersión pirolítica). Es evidente que aunque las partículas son esféricas y pequeñas, el hecho de que densas (compactas) deprime su capacidad de adsorción. No se observan modificaciones sustanciales, en términos de textura, con respecto a las partículas obtenidas por el método citrato. La isoterma es del tipo IV, con

Figura 4-25: Isotermas de adsorción de nitrógeno para la muestra preparada por el método citrato a 750 °C con estequiometría $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$.



un anillo de histéresis (tipo H₃) estrecho. El fenómeno de la condensación capilar se da presiones relativas cercanas a 0,85 el área superficial BET para este óxido es de 41,4m²g⁻¹, superior al área superficial de la perovskita con la misma composición obtenida por el método citrato.

Figura 4-26: Isotermas de adsorción de nitrógeno para la muestra preparada por el método de rocío pirolítico a 800 °C con estequiometría $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$.



En virtud de sus potenciales aplicaciones en catálisis, en el campo de los sensores, en la fabricación de membranas porosas y en la conformación de electrodos para celdas de combustibles, el área superficial de las manganitas de lantano llama fuertemente la atención en el sentido de adoptar métodos de síntesis que desarrollen propiedades de textura. Sin duda, los métodos de la denominada química suave son las técnicas que revisten esta perspectiva, pero dentro de ellos, la aspersion pirolítica de disoluciones precursoras con adición de ácido carboxílico, el procesamiento sol-gel con la ayuda de polímeros, la combustión autosostenida y la síntesis hidrotérmica en presencia de directores de estructura, constituyen fuertes posibilidades para preparar partículas porosas de manganitas de lantano con alta área superficial.

4.5 Reducción a temperatura programada de los óxidos del sistema $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.

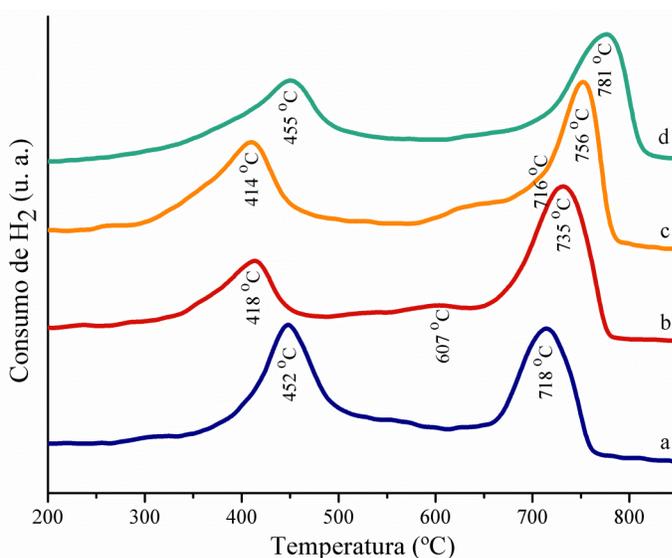
En términos de la composición química, la principal diferencia que existe entre los sistemas $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, objeto de esta investigación, es la presencia de manganeso. Entonces, para efectos de interpretar los resultados de la reducción a temperatura programada de los sistemas de manganitas, conviene examinar el problema de la reducibilidad de los óxidos de manganeso.

El manganeso es un elemento que en distintas circunstancias puede formar los siguientes óxidos: MnO , Mn_3O_4 ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$), Mn_2O_3 , MnO_2 y Mn_2O_7 , siendo los compuestos más comunes el MnO y el Mn_2O_3 . En atmósfera de aire (800 °C), el MnO se oxida a $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ de estructura cúbica; cuando el $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se deshidrata, se produce la fase $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ de estructura tipo espinela. Cuando el MnO_2 o el Mn_2O_3 se calienta por encima de los 1000 °C, se forma Mn_3O_4 de estructura espinélica. En algunos sistemas la difracción de rayos X detectó la presencia de MnO_2 residual, pero también se puede interpretar que la estructura perovskita contiene iones Mn^{3+} . El espectro TPR de un óxido tipo Mn_2O_3 es complicado; típicamente se traduce por una banda ensanchada que parte de los 280 °C, alcanza un máximo en cercanías de los 525 °C y termina en 565 °C; en estas mismas condiciones el MnO_2 se reduce a través de dos etapas, una centrada en 386 °C y otra, localizada hacia los 500 °C. En la figuras 4-27 se muestran los perfiles de

reducción con H_2 , en función de la temperatura, de varias manganitas preparadas por el método citrato y rocío pirolítico.

La baja reducibilidad del La^{3+} hace que el espectro TPR del sistema $LaMnO_3$ se atribuya al comportamiento del manganeso. El óxido $LaMnO_3$, (a), muestra dos bandas, ensanchadas y en cierto modo simétricas, localizadas en 425 y 718 °C; la primera señal suele contener dos picos, que se atribuyen a los procesos $LaMnO_{3+\delta(s)} + H_{2(g)} \rightarrow LaMnO_{3(s)} + H_2O_{(g)}$ y $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$. La banda de 718 °C se asigna a la reducción $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$. La leve señal que aparece en 607 °C puede deberse a la reducción $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$; esta banda también se insinúa en el sistema $La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O_3$, (c), pero localizada hacia los 625 °C.

Figura 4-27: Perfiles de reducción a temperatura programada de óxidos $La_{0,8}TR_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O_3$. a) $LaMnO_3$ (citrato). b) $LaMn_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ (citrato). c) $La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ (citrato). d) $La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ (aspersión pirolítica).

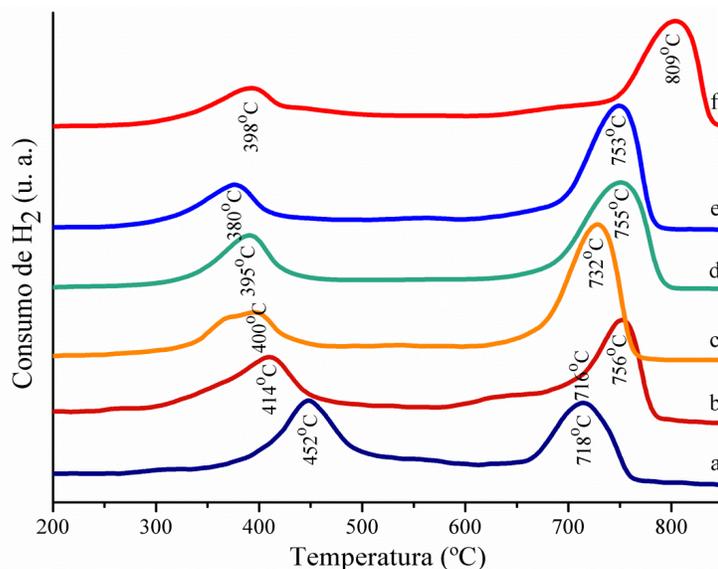


La banda localizada a 414 °C en el espectro TPR del sistema $La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ por el método citrato, (c), se aprecia con un hombro hacia la izquierda por efectos de la reducción del exceso de oxígeno en la estructura perovskita en conjunto con la transformación $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$; en este sólido, la incorporación de cerio hace que el pico que se asocia a la reducción $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ se desplace hacia los 756 °C. Para el óxido sustituido con cerio y níquel, pero obtenido por aspersion pirolítica, (d), nuevamente se

modifica la posición de las bandas TPR; la señal de baja temperatura aparece muy ensancha y centrada en 455 °C, el pico de alta temperatura surge, igualmente ensanchado y situado en 781 °C. Es posible que la posición y la apariencia de estas señales esté asociada con a la cantidad exceso de oxígeno que adquiere la manganita de lantano cuando se prepara por la vía citrato o cuando se obtiene por aerosol pirolítico ya que, esta síntesis se realizó en presencia de aire como gas portador de la disolución precursora.

En la figura 4-28 se encuentran los termogramas TPR de sistemas LaMnO_3 en los cuales el se ha sustituido parcialmente lantano, por iones de elementos de tierras raras (en relación 0,2) y manganeso por níquel (en proporción 0,2). Con excepción del óxido $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ en el cual la banda de 400 °C sugiere la existencia de dos picos, todos los espectros se caracterizan por presentar dos zonas de reducción bien diferenciadas, entre 320 y 500 °C y entre 660 y 900 °C.

Figura 4-28: Perfiles de reducción a temperatura programada de óxidos LaMnO_3 . a) LaMnO_3 . b) $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. c) $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. d) $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. e) $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$. f) $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$.



La primera observación que da es que la presencia del ión de tierras raras disminuye la temperatura de la primera zona de reducción en la secuencia $\text{Gd}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Ce}^{4+}$; el Er^{3+} causa el mismo efecto pero en una magnitud similar a la del samario. En todos los casos es evidente que la segunda zona de reducción se desplaza a mayores temperaturas con respecto a LaMnO_3 ; en este caso la secuencia es $\text{Er}^{3+} > \text{Ce}^{4+} > \text{Sm}^{3+} >$

$Gd^{3+} > Nd^{3+}$. De todos estos iones es claro que el óxido más fácilmente reducible es el CeO_2 ($Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$, $E^0 = 1,61$ V); el Ni^{2+} por su parte (NiO) tiene un potencial de reducción de $-0,25$ V. Los lantánidos aquí estudiados tienen los siguientes potenciales de reducción de $-3,0$ V (Er^{3+}), $-2,379$ V (La^{3+}), $-2,304$ V (Sm^{3+}), $-2,279$ V (Gd^{3+}) y $-2,1$ V (Nd^{3+}); no es posible sin embargo correlacionar la reducibilidad de los iones de tierras raras con el desplazamiento de la segunda zona de reducción en los espectros TPR de las manganitas, salvo por el potencial de electrodo más negativo del erbio y el potencial menos negativo del neodimio.

5. Capítulo 5 Ensayos catalíticos

Una de las potenciales aplicaciones de los óxidos tipo perovskita sintetizados en este trabajo es como catalizadores en reacciones de combustión de metano y otros hidrocarburos livianos, con el fin de disminuir las temperaturas de reacción, hacer más eficiente el proceso y controlar la emisión de gases tipo NO_x que afectan negativamente al medio ambiente. En este capítulo se presentan los resultados de actividad, evaluada como conversión total ($\% \text{CH}_4$), de los óxidos La_2O_3 , Co_3O_4 , CeO_2 , Mn_2O_3 y NiO , óxidos tipo $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ y óxidos con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$. Para interpretar los perfiles de conversión y el desempeño de los catalizadores, se aplica el concepto de temperatura para una isoconversión al 50% de metano.

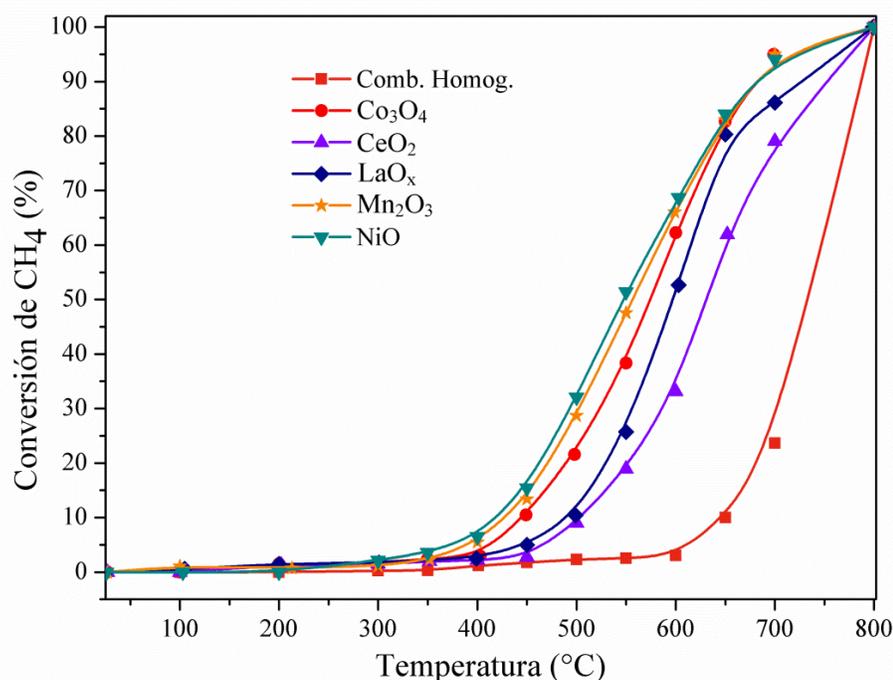
5.1 Ensayos catalíticos para los óxidos simples en la reacción de combustión de metano.

Con el fin de realizar ensayos blanco que permitieran analizar el efecto de los óxidos tipo perovskita y de las sustituciones, se prepararon óxidos simples de lantano, cobalto, cerio, manganeso y níquel, como constituyentes de los óxidos mixtos $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{M}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$). Las pruebas se realizaron en un reactor tipo flujo tapón, bajo las mismas condiciones de temperatura, masa de catalizador, tamaño de partícula y composición de gases de entrada.

En la figura 5-1 se muestran los perfiles de actividad de los óxidos simples estudiados en función de la temperatura del reactor. Con respecto al reactor sin catalizador, todas las tendencias se expresan a través de curvas sigmoideas y a $800\text{ }^\circ\text{C}$ la conversión es completa. La actividad, por ejemplo a una isoconversión del 10% (punto límite arbitrario para considerar un comportamiento diferencial del reactor), avanza en la dirección $\text{NiO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$. El óxido de níquel, másico o soportado, se ha utilizado ampliamente como catalizador en la combustión limpia de metano y otros hidrocarburos

livianos a baja temperatura; en menor proporción se ha usado la fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ al igual que mezclas $\text{MnO}_x\text{-NiO}$ para los mismos propósitos. La espinela de cobalto, Co_3O_4 , como fase única o mezclada con otros óxidos también se utiliza para promover la combustión del metano. El papel más común que desempeña el lantano en los catalizadores de combustión es de intervenir como soporte de fases activas que bien pueden ser óxidos metálicos o metales nobles. El óxido de cerio, en muchos casos como soporte y en otros como aditivo (dopante) de fases activas, también se estudiado extensamente frente a la combustión de metano.

Figura 5-1: Perfiles de conversión catalítica de metano para óxidos simples preparados por el método citrato, calcinados a 750 °C durante 1h.



En la Tabla 5-1 se muestran las temperaturas a las cuales se convierte el 50% de metano, T_{50} , para los óxidos evaluados; de acuerdo con estos datos, la mitad de la carga de metano se oxida a temperaturas que siguen el siguiente orden: $\text{NiO} < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Co}_3\text{O}_4 < \text{LaO}_x < \text{CeO}_2$; lógicamente esta secuencia es compatible con la tendencia observada para la isoconversión al 10%. El óxido con mejor desempeño, NiO , tiene T_{50} de 549 °C y el óxido menos activo, CeO_2 , tiene T_{50} de 633 °C. Estos resultados sugieren que los óxidos que se reducen más fácilmente son más activos como catalizadores en la reacción de combustión de metano. Con alguna frecuencia, la presencia de óxidos de

cobalto y de cerio en los catalizadores de combustión se visualiza como depósito de oxígeno.

Tabla 5-1: Valores T_{50} de los óxidos simples en la reacción de combustión de metano.

ÓXIDO	T_{50} (°C)
NiO	548
Mn ₂ O ₃	558
Co ₃ O ₄	571
CeO ₂	631
LaO _x	593

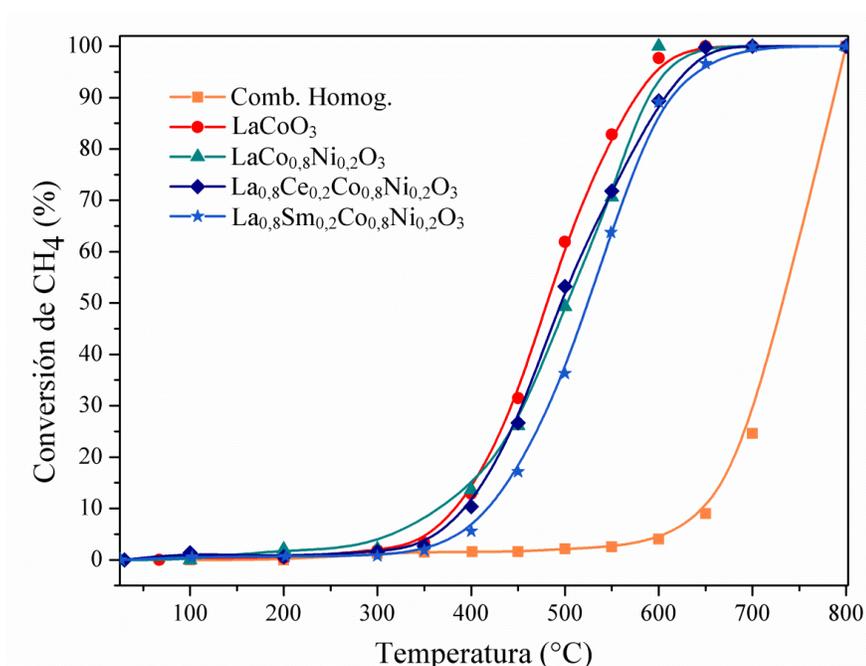
La mayoría de óxidos metálicos aquí estudiados son prácticamente inactivos a temperaturas menores a 350 °C. Los datos de conversión obtenidos a estas temperaturas son prácticamente semejantes a los entregados por el reactor sin catalizador. En la bibliografía consultada hasta ahora, son relativamente escasos los estudios reportados para la combustión de metano con los óxidos aquí ensayados; algunas de tales investigaciones se han realizado depositando los óxidos sobre soportes de NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, LaAlO₃ y Al₂O₃, con actividad creciente en el orden NiO > Mn₃O₄ > Mn₂O₃.

De otra parte, es de anotar que los óxidos simples que tienen mayor cristalinidad son los que presentan mejor actividad; es posible que exista una relación entre el tamaño de cristal y la actividad catalítica; sin embargo, es necesario puntualizar que el fenómeno catalítico es un fenómeno de superficie y el sitio activo, lugar donde ocurre la adsorción y la reacción, puede estar caracterizado no solo por el tamaño de cristal sino también por defectos, vacancias, inclusiones y estados de oxidación. En esencia, conviene aceptar que frente a un catalizador de naturaleza oxidica, la actividad es un parámetro que puede depender de factores estructurales (defectos, vacancias, tamaño de cristal), electrónicos y químicos (v. gr. el comportamiento ácido-base).

5.2 Ensayos catalíticos de óxidos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.

En la figura 5-2 se muestra los perfiles de combustión de metano para óxidos LaCoO_3 , preparados por el método citrato. Es evidente, con respecto a la combustión homogénea, que todos los sólidos despliegan una actividad catalítica considerable. Las tendencias son sigmoideas y esencialmente se destaca que la sustitución de cobalto por níquel y de lantano por cerio no mejora sustancialmente la conversión con respecto a LaCoO_3 .

Figura 5-2 Perfiles de conversión catalítica de metano para cobaltitas preparadas por el método citrato, calcinadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h.



El comportamiento catalítico de LaCoO_3 , dopada o soportada con diversos óxidos (MgO , ZrO_2 , CaO , SrO , CeO_2 , SiO_2 , SBA-15) y adicionada con metales nobles (Pd , Ag , Rh , Ru), ha sido objeto de numerosos estudios frente a la combustión de metano. En este trabajo, de toda la serie de cobaltitas evaluadas, la que presenta la mayor actividad es LaCoO_3 , sin sustitución de lantano por cerio ni de cobalto por níquel. En términos de isoconversión al 10%, las actividades de LaCoO_3 y los sistemas adicionados con níquel y cerio son prácticamente las mismas, ya que se requieren cerca de $390\text{ }^\circ\text{C}$ para dar la misma

conversión; cuando el lantano se sustituye por samario, la temperatura necesaria para lograr un 10% de conversión se incrementa a 425 °C.

En la tabla 5-2 se muestran las temperaturas de isoconversión de metano al 50% para cada una de las especies estudiadas. Con relación a los óxidos simples, la actividad aumenta significativamente. Nuevamente se confirma que la menor actividad corresponde al óxido sustituido con samario y que la cobaltita de lantano es el sólido de mayor actividad catalítica para la combustión de metano; entre los sistemas que contienen cerio y níquel no se distinguen diferencias significativas de actividad.

Tabla 5-2: Valores T_{50} en la reacción de combustión de metano de cobaltitas preparadas por los métodos citrato y rocío pirolítico.

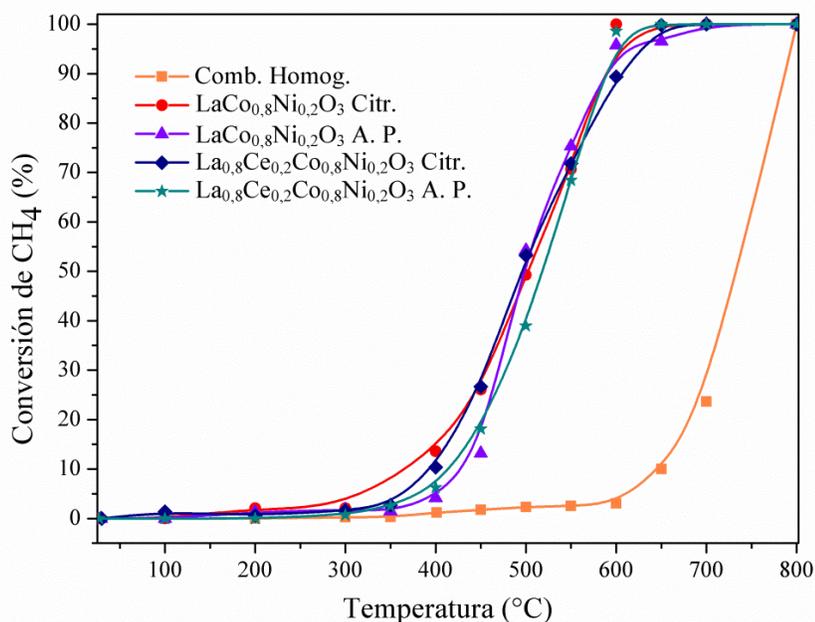
Muestra	T_{50} (°C)
LaCoO ₃ (citrato)	481
LaCo _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (citrato)	490
La _{0,8} Ce _{0,2} Co _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (citrato)	497
LaCo _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (aspersión pirolítica)	499
La _{0,8} Ce _{0,2} Co _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (aspersión pirolítica)	518
La _{0,8} Sm _{0,2} Co _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (citrato)	523

Al examinar los espectros de reducción (TPR) de las cobaltitas, se deduce que al aumentar la posición del pico de reducción en la región de alta temperatura para los óxidos preparados por el método citrato, disminuye el valor de T_{50} ; por ejemplo, LaCoO₃ que muestra la mayor actividad catalítica para la combustión de metano presenta la mayor temperatura de reducción, con una banda centrada en 645 °C y la muestra con mayor valor de T_{50} (497 para La_{0,8}Ce_{0,2}Co_{0,8}Ni_{0,2}O₃), muestra una señal de reducción a 529 °C. Con respecto a la zona de reducción de baja temperatura, no hay una relación clara entre la temperatura de reducción y la conversión del metano.

En la figura 5-3 se presentan las curvas de actividad catalítica de cobaltitas sustituidas con cerio y níquel, preparadas por la vía citrato y aspersion pirolítica. El sólido con sustitución de cobalto por níquel (citrato) es el que presenta la menor T_{50} , con un valor de 490 °C; la perovskita que tiene el menor grado de conversión de metano y por lo tanto el

valor T_{50} (518 °C) es el óxido que tiene la estequiometría $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, que se preparó por aspersion pirolítica; los sistemas restantes, no presentan diferencias notables en los valores de T_{50} .

Figura 5-3: Perfiles de conversión catalítica de metano para cobaltitas preparadas por el método citrato, calcinadas a 750 °C durante 1h y por aspersion pirolítica a 800 °C.



Para precisar los efectos de las sustituciones, se hace un corte con isoconversión al 10%; este hecho minimiza eventos como la acción secundaria de productos de la reacción, la sinterización térmica de los sitios activos y el impacto negativo de la deposición de carbón. En este caso, la secuencia de actividad frente a la combustión de metano es $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato) > $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato) > $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersion pirolítica) > $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (aspersion pirolítica). A pesar del tamaño de partícula, llama la atención la menor actividad de los óxidos obtenidos por rocío pirolítico con respecto a los sólidos preparados por el método citrato, pero el hecho de que por microscopía electrónica se vean partículas esféricas densas y con superficies lisas explica el hecho de no solo existe baja área superficial sino también pocos sitios activos. En este sentido, a partir de los perfiles de conversión de metano y de los valores T_{50} (o T_{10}), leídos para las cobaltitas sustituidas, se puede afirmar que los óxidos sintetizados por la técnica del ácido cítrico son más activos para la combustión de metano y que la

sustitución de lantano por cerio disminuye la actividad catalítica cuando la proporción (de cerio y de níquel) es de 0,2 para ambos elementos.

Si bien el sólido $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, preparado por aerosol pirolítico, ostenta el mayor valor de T_{50} (518 °C), por encima de 600 °C la tendencia en los perfiles de conversión de metano es idéntica para todos los óxidos. A partir de los datos de difracción de rayos X, en cuanto al tamaño de los cristalitos y de la información obtenida sobre la reducibilidad de los óxidos se sigue que en la combustión de metano la presencia de especies reducidas sobre la superficie del catalizador puede jugar un papel importante; así las cosas, la presencia de cerio y de níquel favorecen la reducción del cobalto y por ende tiende a mejorar la actividad catalítica.

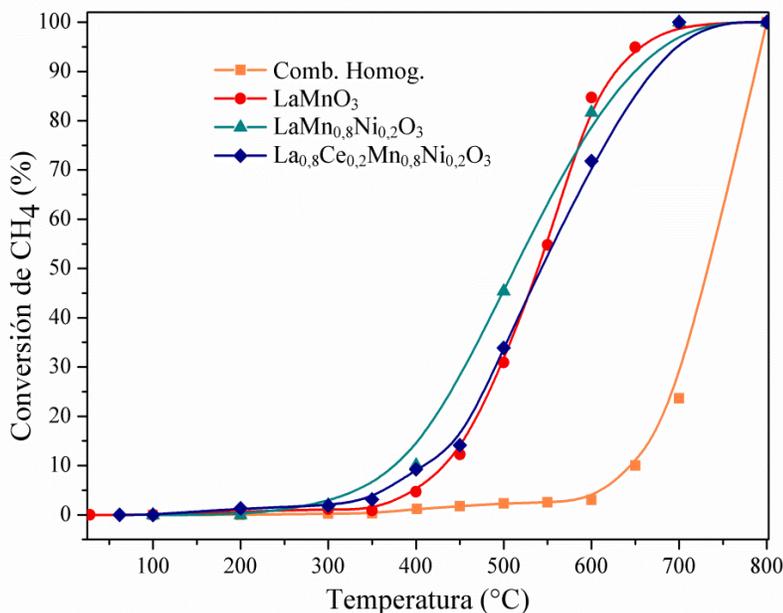
5.3 Ensayos catalíticos de los óxidos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ preparados por el método citrato y aspersion pirolítica.

Los sistemas catalíticos $\text{La}_{1-x}\text{TR}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ se examinan con referencia a los óxidos simples y a la manganita de lantano (LaMnO_3). La perovskita LaMnO_3 se ha utilizado ampliamente, másica y soportada, dopada y adicionada con óxidos metálicos y metales nobles, para realizar estudios de la actividad, mecanismos y cinética de la combustión de metano. En la figura 5-4 se ilustran los perfiles de conversión de metano, en función de la temperatura del reactor, para una serie de manganitas obtenidas por el método citrato.

Con relación al sistema LaMnO_3 , se ve claramente que la inclusión de níquel mejora la actividad. La sustitución de lantano y cobalto por cerio y níquel no promueve la conversión de metano de manera importante. A isoconversiones del 10%, el óxido $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato) es más activo que el sistema $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato) y este a su vez más ligeramente más activo que la perovskita LaMnO_3 (citrato).

A isoconversiones del 50% la secuencia de actividad se altera, pues si bien el sistema $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ (citrato) es el más activo ($T_{50} = 513$ °C), la manganita de lantano y el óxido que contiene cerio y níquel presentan la misma conversión ($T_{50} = 540$ °C). Tal como ya se ha mencionado, el hecho de determinar las temperaturas necesarias para lograr el 50% la conversión de metano es un evento que no está exento de problemas de sinterización, pérdida de sitios activos y carbonización (deposición de coque) de la superficie de los catalizadores.

Figura 5-4: Perfiles de conversión catalítica de metano para manganitas preparadas por el método citrato, calcinadas a 750 °C durante 1h.



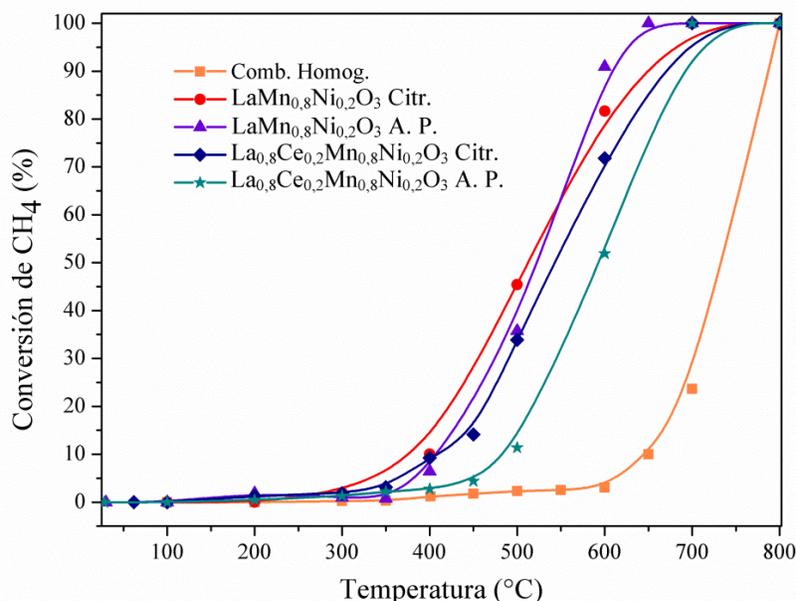
En la figura 5-5 se muestran los perfiles de la combustión de metano, catalizada por perovskitas tipo LaMnO₃, obtenidas por la vía citrato y por aspersion pirolítica, en las cuales se sustituye lantano y manganeso por cerio y níquel. Las tendencias están representadas por curvas sigmoideas con relación a la deriva de la combustión homogénea (reactor sin catalizador).

En primer lugar, es visible que los sistemas LaMn_{0,8}Ni_{0,2}O₃ despliegan la mayor actividad con relación a los sistemas La_{0,8}Ce_{0,2}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O₃, sin considerar el método de preparación. Los valores de T₁₀ y T₅₀ para la perovskita sustituida con níquel (citrato) son 370 °C y 513 °C, respectivamente; los mismos datos para el sólido preparado por aspersion pirolítica son 410 °C y 530 °C. Para el sistema adicionado con cerio y níquel (citrato), T₁₀ y T₅₀ son 405 °C y 550°C; para igual óxido (aerosol pirolítico), T₁₀ y T₅₀ son 485 °C y 580 °C.

En segundo lugar, es evidente que el efecto de la sustitución de lantano por cerio es similar tanto en cobaltitas como en manganitas; este hecho sugiere el nivel de sustitución de cerio es un parámetro importante para controlar la conversión de metano toda vez que para x = 0,2 se observa una disminución en la actividad catalítica. Para los óxidos

preparados por la vía citrato o por nebulización pirolítica, con las mismas composiciones de cerio y de níquel, se encontró que las perovskitas obtenidas por el método del ácido cítrico son la que tienen la mayor actividad para la combustión de metano.

Figura 5-5: Perfiles de conversión catalítica de metano para manganitas preparadas por el método citrato, calcinadas a 750 °C durante 1h y por aspersión pirolítica a 800 °C.



En forma comparativa, en las cobaltitas la sustitución de cobalto por níquel desmejora la actividad catalítica en la combustión de metano; en las manganitas, la sustitución de manganeso por níquel incrementa la conversión de metano. La inclusión de cerio afecta negativamente la actividad catalítica tanto de las cobaltitas como de las manganitas; la inclusión de níquel promueve la actividad catalítica de LaCoO₃ y LaMnO₃.

En la tabla 5-3 se resumen los resultados de temperatura de isoconversión al 50% para las manganitas de lantano, sustituidas con cerio y níquel, preparadas por el método citrato y aspersión pirolítica. En todos los casos, los altos valores de T₅₀ se traducen en actividades sustancialmente disminuidas.

En su conjunto, los resultados de microscopía electrónica, de difracción de rayos X y de los ensayos catalíticos nos permiten afirmar que en el desempeño de catalizadores tipo LaCoO₃ y LaMnO₃, en la reacción de combustión de metano, tiene un efecto importante la forma de las partículas, la cristalinidad, el tamaño de los cristales, la textura, el grado

de oxidación (tratamientos térmicos posteriores a la síntesis), la reducibilidad de los componentes y el nivel de sustitución de lantano y cobalto o de lantano y manganeso.

Tabla 5-3:: Valores T_{50} en la reacción de combustión de metano de cobaltitas preparadas por los métodos citrato y aspersion pirolítica.

MUESTRA	T_{50} (°C)
LaMnO ₃ (citrato)	537
LaMn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (citrato)	513
LaMn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (aspersion pirolítica)	523
La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (citrato)	543
La _{0,8} Ce _{0,2} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₃ (aspersion pirolítica)	592

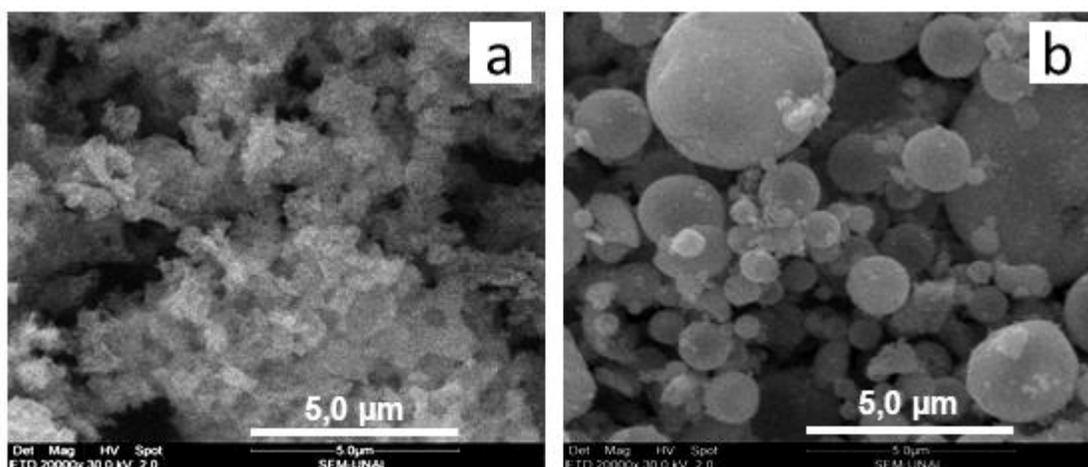
Un resultado importante, obtenido en este trabajo y que configura un aporte significativo al conocimiento, en la preparación de materiales cerámicos con aplicación catalítica, es que por aspersion pirolítica es factible sintetizar cobaltitas de lantano y manganitas de lantano, con distintos niveles de sustitución de lantano y del elemento de transición, con propiedades cristalográficas definidas, morfología de partículas, textura (área superficial), comportamiento en atmósferas reductoras y desempeño catalítico, frente a la reacción de combustión de metano, similar al de sólidos que con las mismas composiciones se preparan por el método citrato, que es una técnica de amplio uso en la obtención perovskitas para aplicaciones catalíticas; mediante aerosol pirolítico los óxidos se obtienen de forma rápida, con morfología esférica y en muchos casos con alta área superficial.

Con el objeto de evaluar el comportamiento de la morfología de los óxidos luego de los ensayos catalíticos, se analizaron algunas muestras por microscopía electrónica de barrido y se encontró que los óxidos presentan una superficie más rugosa luego de su desempeño en la conversión de metano y que las partículas esféricas preparadas por el método de atomización pirolítica mantienen su forma luego de ser sometidas a la prueba catalítica en la reacción de combustión de metano, como se observa para muestras con estequiometría LaMn_{0,8}Ni_{0,2}O₃, en la figura 5-6. Las muestras preparadas por el método

citrato, luego de este ensayo, presentan una morfología de partículas con forma irregular pero con menor porosidad.

Una conclusión importante obtenida de estos resultados es que por el método de atomización pirolítica se pueden sintetizar cobaltitas de lantano y manganitas de lantano con diferentes grados de sustitución de lantano y del elemento de transición con propiedades cristalográficas, comportamiento en atmósferas reductoras y desempeño catalítico en la reacción de combustión de metano similar al de las muestras con las mismas composiciones preparadas por el método citrato que es un método ampliamente usado para preparar perovskitas para aplicaciones catalíticas. Las muestras se pueden preparar por este método de manera más rápida, y sobre todo con forma de partícula esférica y en muchos casos con mayores valores de área superficial. Las partículas

Figura 5-6: Imágenes de microscopía electrónica de manganitas $\text{LaMn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ después de los ensayos catalíticos preparadas por los métodos a) citrato, b) atomización pirolítica



esféricas mantienen su forma luego de una prueba como catalizadores en la reacción de combustión de metano, esto permite deducir que estas muestras tienen una estabilidad igual o superior a la de las muestras preparadas por el método citrato

6. Conclusiones

Por el método de atomización pirolítica se pueden sintetizar cobaltitas de lantano y manganitas de lantano con diferentes grados de sustitución de lantano y del elemento de transición, con propiedades cristalográficas, comportamiento en atmósferas reductoras y desempeño catalítico en la reacción de combustión de metano similar al de las muestras con las mismas composiciones preparadas por el método citrato, que es un método ampliamente usado para preparar perovskitas para aplicaciones catalíticas.

El área superficial de la mayoría de los óxidos preparados por aspersion pirolítica, es mayor al área superficial de los óxidos con la misma composición preparados por el método citrato.

Se prepararon óxidos de LaCoO_3 y LaMnO_3 en forma de película delgada con estructura hexagonal y distorsión romboédrica por aspersion pirolítica, luego de un tratamiento térmico posterior a 600°C durante 2 h, estos resultados ayudaron al diseño y construcción del reactor para producir los óxidos mixtos en forma de polvo y al mejoramiento de la metodología para prepararlos.

Se pueden preparar óxidos mixtos con sustituciones de lantano y cobalto o lantano y manganeso por cationes de tierras raras y níquel en forma de película delgada con buenas propiedades cristalográficas y morfológicas sobre sustratos de vidrio de manera directa realizando pequeños ajustes a las condiciones de preparación usadas en este trabajo sobre todo las relacionadas con la solución precursora.

Películas de óxidos mixtos de lantano y cobalto y de lantano y manganeso con estructura perovskita y de fase hexagonal con distorsión romboédrica se pueden preparar a temperaturas superiores a 550°C con tratamiento térmico posterior a 600°C durante tiempos mayores o iguales a dos horas. Las películas de LaMnO_3 presentan una superficie menos rugosa, con menos grietas que las películas de cobaltitas obtenidas a condiciones similares.

El estudio morfológico de los óxidos de manganeso y cobalto, preparados en forma de películas y en forma de partículas esféricas por aspersion, muestra que la superficie de las películas y

partículas de óxidos mixtos de lantano y manganeso con sustituciones o sin sustituciones presentan una superficie menos rugosas y con menor agrietamiento.

Se encontró una relación en la morfología de la superficie de las partículas y de las películas delgadas para los óxidos preparados en este trabajo por el método de atomización pirolítica. Con óxidos con partículas esferoidales poco rugosas, se pueden obtener películas delgadas con la superficie también poco rugosa.

Se prepararon cobaltitas en forma de polvo con diferentes sustituciones de La y Co por Ce y Ni respectivamente por el método de aspersion pirolítica y citrato con poca cantidad de impurezas. Estas impurezas son generadas principalmente por la sustitución de lantano por cerio, u otros elementos de tierras raras.

Las espumas precursoras de las perovskitas sin sustitución y con sustitución se descomponen y pierden toda la materia orgánica por calentamiento a temperaturas cercanas a 550 °C como lo indican los resultados de análisis térmico.

En los óxidos mixtos de manganeso y cobalto, sustituidas con cerio y otros elementos de tierras raras con valores superiores a 0,1; se encontró insolubilidad de estos iones, esta sustitución favoreció una disminución en los parámetros de red de la celda unitaria, con la sustitución de níquel se observó un crecimiento de estos parámetros..

Por los métodos citrato y atomización pirolítica se prepararon cobaltitas con sustituciones de lantano por cationes de tierras raras con radio iónico decreciente, disminuye los parámetros de red de la celda unitaria para la mayoría de cationes, estos óxidos presentan baja cristalinidad y segregación de fases de óxidos de tierras raras. En los óxidos mixtos de lantano y manganeso, se encontró menor cantidad de impurezas de óxidos simples, incluso si son preparadas a menores temperaturas.

El calentamiento de espumas precursoras de óxidos mixtos de lantano y cobalto promueve dos procesos exotérmicos con pérdida de un gran porcentaje de masa por descomposición de especies de ácido cítrico a través de reacciones consecutivas de deshidratación y descarboxilación. Este proceso es retrasado por la presencia de iones cerio y níquel en la espuma precursora.

La descomposición de las especies carboxiladas y de nitratos favorecen la formación de cavidades o poros en los óxidos preparados por el método citrato como se observó por microscopía electrónica. De estos procesos depende el área superficial de los óxidos obtenidos por este método.

De los resultados de rayos X de las muestras en forma de polvo, sintetizadas por aspersion pirolítica se puede deducir que es difícil obtener directamente óxidos mixtos de lantano y cobalto con fase perovskita pura por este método con las condiciones empleadas en este trabajo, para obtener esta fase pura es necesario realizar un tratamiento térmico a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante periodos superiores a una hora, pero para que este tratamiento sea efectivo las muestras se deben preparar a temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para las muestras de cobaltitas con sustituciones se debe disminuir el grado de sustitución de los elementos de tierras raras para disminuir el procesos de segregación de fases debida a la insolubilidad de los óxidos de tierras raras en la estructura perovskita con sustitución de 0.2. La presencia de fases de óxidos simples de tierras raras se observó tanto para las muestras preparadas por el método citrato y para el método de atomización pirolítica.

Se pueden preparar óxidos mixtos de lantano y manganeso en forma de polvo con partículas más lisas en la superficie, con forma esférica y si la temperatura del reactor no es suficiente, con tratamiento térmico posterior a temperaturas superiores a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La forma y el tamaño de las partículas preparadas por atomización pirolítica son principalmente afectados por la concentración y el flujo de la disolución precursora. Al incrementar la temperatura del reactor y la presión de aire, se observa una tendencia en el incremento de la aglomeración y un aumento en el tamaño de las partículas.

La temperatura de reducción y los parámetros de red de cobaltitas sustituidas con elementos de tierras raras, aumenta al aumentar el radio del catión del elemento de tierras.

Una ventaja importante encontrada en este trabajo para el método de aspersion pirolítica, es la posibilidad de obtener partículas con forma esférica, huecas o compactas dependiendo de las aplicaciones, y lo más importante con una ganancia importante en el área superficial para estos óxidos.

Los óxidos obtenidos por los dos métodos con valores de sustitución de lantano por tierras raras con un valor para x igual 0,2 favorecen procesos de segregación de fases y formación de impurezas debido a la poca solubilidad de estos óxidos de tierras raras en la estructura perovskita.

Se encontraron resultados que permiten proponer de manera preliminar un mecanismo de formación de películas delgadas de óxidos por el método de atomización pirolítica. Estas películas se forman a partir de partículas con forma esferoidal que van impactando el sustrato caliente o la película

previamente formada, luego se van descomponiendo, agregando y sinterizando con las capas previamente formadas.

En las espumas precursoras de las cobaltitas hay descomposición de las especies de ácido cítrico y de especies carbonatadas a menores temperaturas que en el caso de las manganitas.

De las muestra de óxidos con estructura perovskita, sin sustituciones y con sustituciones con valores en x y y de 0,2, las cobaltitas son las que muestran un mejor desempeño como catalizadores en la reacción de combustión de metano, la sustitución de lantano por cerio afecta negativamente el desempeño de los catalizadores.

De los óxidos preparados en este trabajo, el que presento mejor desempeño catalítico en la reacción de combustión de metano es al que tiene estequiometría LaCoO_3 preparado por el método citrato. El valor T_{50} para esta muestra es de $490\text{ }^\circ\text{C}$.

En las cobaltitas la sustitución de cobalto por níquel empeora la actividad catalítica de los óxidos, en las manganitas la sustitución de manganeso por níquel mejora la conversión de metano.

Todas las muestras de óxidos con estructura perovskita estudiadas en la combustión de metano presentaron mejor desempeño catalítico que las muestras de óxidos simples de La, Ce, Co, Mn, y Ni. Óxidos de cerio y/o lantano presentes en los materiales catalíticos mejoran el desempeño de los sitios activos de especies reducidas durante el proceso de combustión de metano.

Los resultados de microscopía electrónica, de difracción de rayos X y de los ensayos catalíticos nos permiten concluir que en el desempeño de los catalizadores en la reacción de combustión de metano, tiene un efecto importante la forma de las partículas y la cristalinidad de las muestras, este es un resultado importante de este trabajo pero aun falta ensayar mas muestras, sobre todo las preparadas por aspersión pirolítica y con diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico posterior.

Se pueden preparar óxidos mixtos de lantano con cobalto o manganeso, con sustituciones o sin sustituciones por el método de atomización pirolítica de manera más rápida, y sobre todo con forma de partícula esférica y en muchos casos con mayores valores de área superficial.

A. Anexo: Óxidos con estructura perovskita preparados por el método citrato a diferentes condiciones

composición	[catión] (M)	Cit/cat	Tgel (°C)	tgel (h)	Tsecado (°C)	Tcalc (°C)	tcalc (h)	a (m ² g ⁻¹)	Ref
Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	1400-1600	2-6	-----	
La _{1-x} Ce _x Co(Mn)O ₃	0.1 M	10 % exceso	173 °C	16	100	700	5	10 - 31	[97]
AFeO ₃ (A = La, Nd, Sm), LaFe _{1-x} Mg _x O ₃	1:1	180	170	800	5	2,3 -9,7	[75]
AFeO ₃ (A = La, Nd, Sm), LaFe _{1-x} Mg _x O ₃ (x = 0-0,5)	1:1	180	113	150- 800	1 , 5	[72]
LaRu _x Ni _{1-x} O ₃ (0,0 < x < 1,0)	10 M	10 M	70 ,10 Torr	70 96h	800 -1000	4	[140]
La _{1-x} Ce _x CoO ₃ (x = 0- 0,4)	10% exceso	80	100	700	2	9-12	[126]
La _{2-x} Sr _x NiO _{4-λ} (x = 0 - 0,5)Ni/La ₂ O ₃		1	105	24	350,1h	900	[65]
La _{1-x} Ce _x CoO ₃ (x = 0-0,2)	1	2	700y 1250	1, 5 y 32	0,7 - 8	[51]
Bi _{4-x} La _x Ti ₃ O ₁₂	Cat/AC/E G 1:4:16.	700	2	

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	70	800	4 h	0,8- 2,2	[88]
LaMnO_3	4-20	[166]
$\text{LaNiO}_y\text{LaSrNiO}$,	ac. cit exceso	300	600 y 900	1 y 12	4-5	[22]
LaCoO_3	0,25:0,12	80	6	300	500 - 600	5	23,7	[154]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$	150	20	1000 °C	[24]
$\text{LaCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$	100-120	800	6	4,7	[171]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	pH 3 ±1	Pirolisis a 250	1200	8	
$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (x = 0 - 0.5)	1100	15	[100]
$\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (x = 0- 0.15)	3:2, pH 7	80	1100	10	[41]
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_4$ (x ≤1,2)	[41]
$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$	[8]
$\text{LaMn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3.5}$	10% exceso	70	0,25	700 C	6	[11]
LaCrO_3	80-90	10	200 - 1000	5	[116]
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$	2-3 %	70	70 y 90 mbar	750	[111]
$\text{Ce}_{0,9}(\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (x=0- 0,7)	0.4.	4.5.	80	120	550	6.	[115]

$\text{LaNi}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{O}_3$	1	75	5	100 C ,	750	5		
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	50%	90 -110	3-4	120	1250	20	
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	100% exceso	110	950	20	[151]
LaCoO_3	60	18	300	500-800	[5]
LaMeO_3 (Me = Co, Mn, Ni, Fe, Cu)	17 ± 2 wt. %	200-250	900 - 1100	4	~4,	
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	80	500-700	2-3	[89]
LaMnO_3	-----	1:1	350	900		
$\text{La}_2\text{CoO}_{4\pm\delta}$	1000	15	[54]
$\text{La}_{0,67}\text{Dy}_{0,33}\text{MnO}_3$	pH 6,5, 7	160-180	700	4	[37]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$	2.9	0.18 - 0.23	60	12	[74]
$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	2- 5	85-90	4	85-300	550	25	[158]
LaCoO_3	1	60	80 -200	600	8	[45]
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	3:1, EG	60 -110	8	110	900	[168]
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	1:1.5:0.5.	60	700	5	[52]
$\text{LaFe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$	20% exceso	80	5	120	500-750	3-5	[123]
$\text{LaFeO}_{3+\delta}$	60	2	90	500-900	6	[80]
$\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{MnCoO}_6$	950 - 1300	48	[31]

$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	700	0,5	
LaMnO_3	700	10	[26]
LaCoO_3	1	24	60 - 80	600,	8	[138]
$\text{LaFe}_{0,65}\text{Co}_{0,3}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$	EG	80	500 y 900	3	[145]
LaNiO_3	90-110	500	6	[1]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$	863 923	4 -12	10	[23]
$\text{LaAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	1	80	1073	4- 33	[6]
LaCrO_3	30%	120 - 180	1100	15-20	[182]
LaMnO_3	25 -30%	120	800-1200	[59]
LaMnO_3	120	180	900	24	[99]
LaBO_3 (B = Co, Mn, Fe)	1:5	80	700	8	
LaCoO_x	10%	60-65	600	8	6.2	
LaBO_3 (B = Cr, Co, Ni, Mn,)	100	700 - 900	4	[183]
LaCoO_3	1	1:1:2	120	600 - 900	20	[142]
LaNiO_3	1:4:16, 1:4:20,	100	700	0,5	[78]
LaAlO_3	0.0025	60 -110	200	2	[7]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3-\delta}$	1	1:1.05	60-80	8 - 30	[70]
LaCoO_3	2	100	600 - 700	[159]

LaMnO ₃	65 -70	600 700	2 y 48	[55]
LaBO ₃ (B:Co, Mn)	-----	----	----	----	250	590	2	30	[50]
La _{0,85} Sr _{0,15} MnO ₃	0.15	85 - 80	800 - 1200	16	
LaNiO ₃	0.2 y 0.1	1:4	600 - 800	0,5	[179]
SmCoO ₃ , PrCoO ₃	0.5	60	600	28	[128]
LaSrNiO	[15]
La _{1-x} A _x BO ₃ (A = Sr,Ce, B = Co, Mn)	80	200 - 600	[55]
LaMnO ₃	1:2	500 - 850	2-5	[17]
LaCu _{1-x} Pd _x O ₃	1, pH 6-7	90-95	450 - 700	2	13-17	[57]
La _{1-x} M _x CoO ₃ (M = Ce, Eu)	0.5/1	950 - 1050	[86]
La _{0,9} Sr _{0,1} FeO ₃	20% exceso	80 K	5	120	750	5	[117]
La _{0,8} Sr _{0,2} CrO ₃	100	850	12	[52]
La _{1-x} Ca _x Ru _{1-x} NiO ₃	4, EG	60	48	150	700.	5	2 ,17	[169]
LaCo _{1-x} Fe _x O ₃	600	24		[165]
La _{1-x} Ca _x MnO _{3-y}	723	700	24	
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	97C	1000	6	
LaNiO ₃	0.1 mol	3	80–120	[157]
LaMnO _{3,15}	85	0,5	45 - 60	

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	1	110	48	550	900	10	
$\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$	1	90	---	70 - 180	600 - 1000	2	[119]
$\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	10% exceso	70	0,25	70	973	6	[39]
$\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-y}\text{NiO}_3$	1100	15	[150]
LaMnO_3	10%exces o	6	1	70	973	5	[134]
LaNiO_3	[64]
LaCoO_3	[4]
$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$	120	1350	2	[90]
LaCoO_3	700	5	40	[143]
$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	400	1000	8	[61]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$)	1	2-5	373	673- 973	2-5	[135]
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	10% exceso	250	75	700	2	[20]
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$	1:1.5:1. pH 4,9	80120	400 -900	2	[110]
LaNiO_3	
$\text{La}_x\text{Nd}_{1-x}\text{NiO}_{3\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	1:1.5	300	800	12	[30]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	1.5:0.5:1	110 - 250	[25]
La_2NiO_4	1:1.5	50	0,5.	130	850	10	[68]
$\text{YCoO}_{3-\delta}$	0.1	90	300 - 900	[84]

LaMnO _{3+δ}	1.5:4:20	90	5	450	500-900	6	20.2	[71]
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	1:1	80	800 -1050	2	[113]
LaAlO ₃	0.40	80 - 90	2	----	[103]
LaAlO ₃	1	750–1000	2	[133]
LaCoO ₃	90	7	60	500 - 900	6	[120]
(La _{1-x} Ca _x)FeO ₃ (0 ≤ x ≤ 0.2)	90	6	6.8–9.4	
LaGaO ₃ , LaFeO ₃ , LaCoO ₃	1	80	---	500	900	3	[124]
SrCe _{1-x} M _x O _{3-δ} (x=0.05, M=Yb, Y, In, Ga, La)	90	200-300	900 - 1200	4	[42]
LaCo _{1-y} Fe _y O _{3±λ}	10% exceso	75	200	700	2	[60]
LaMn _x Fe _{1-x} O ₃	pH 2	70	110,	[162]
PLZST(PbLaZrSrTi)	200	[92]
LaNiO ₃ , (LNO)	1:4, pH 7	[176]
LaMnO ₃	0.5 - 3	130	24	[96]
LaCoO ₃	1:3. EG	90	3	

Bibliografía

- [1] T. González-Carreño, M.P. Morales, C.J. Serna, Preparation of uniform Fe₂O₃ particles with nanometer size by spray pyrolysis, *Mater. Lett.* 18 (1993) 151–155.
- [2] J. George, M.K. Radhakrishna, Electrical conduction in coevaporated antimony trisulphide films, *Solid State Commun.* 33 (1980) 987–989.
- [3] S. Che, O. Sakurai, K. Shinozaki, N. Mizutani, Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis, 29 (1998) 271–278.
- [4] V. Chaitra, K.S. Shamala, V. Uma, Construction of Versatile Advanced Micro Processor based Controller for Spray Pyrolysis Unit and Study of Characterization of Nano Crystalline Tin Oxide (SnO₂) Thin Films, 3 (2011) 77–80.
- [5] M. a Peña, J.L. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides., *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2017.
- [6] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, 83 (2003) 199–211.
- [7] D. Ferri, L. Forni, Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides, 16 (1998) 119–126.
- [8] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 26 (1986) 265–276.
- [9] S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, M. Turco, Methane combustion on perovskites-based structured catalysts, 59 (2000) 19–31.
- [10] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, Preparation of high surface area La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH₄ oxidation, *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 213–221.
- [11] M.. Goldwasser, M.. Rivas, E. Pietri, M.. Pérez-Zurita, M.. Cubeiro, L. Gingembre, et al., Perovskites as catalyst precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln = La, Sm, Nd), *Appl. Catal. A Gen.* 255 (2003) 45–57.
- [12] R. Lago, G. Bini, M.A. Peña, F. J.L.G., Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO₃ perovskites as catalyst precursors, in: *3rd World Congr. Oxid. Catal.*, 1997: pp. 721–730.

- [13] K. Tabata, Y. Hirano, E. Suzuki, XPS studies on the oxygen species of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3+\delta}$, *Appl. Catal. A Gen.* 170 (1998) 245–254.
- [14] Y. Teraoka, H. Nii, S. Kagawa, K. Jansson, M. Nygren, Influence of the simultaneous substitution of Cu and Ru in the perovskite-type (La , Sr) MO_3 ($M = \text{Al}$, Mn , Fe , Co) on the catalytic activity for CO oxidation and CO – NO reactions, 195 (2000) 35–41.
- [15] S. Nakayama, M. Okazaki, Y. Lin, M. Sakamoto, Preparations of perovskite-type oxides LaCoO_3 from three different methods and their evaluation by homogeneity, sinterability and conductivity, 158 (2003) 133–139.
- [16] J.H. Lunsford, Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, 63 (2000) 165–174.
- [17] C. Xiulan, L. Yuan, New methods to prepare ultrafine particles of some perovskite-type oxides, 78 (2000) 205–209.
- [18] B.G. Tilset, H. Fjellv, A. Kjekshus, Properties of $\text{LaCO}_{1-t}\text{Cr}_t\text{O}_3$ III. Catalytic activity for CO oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 147 (1996) 189–205.
- [19] K.S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G.K.C. author contact Information, Catalytic carbon monoxide oxidation over strontium, cerium and copper-substituted lanthanum manganates and cobaltates, *Appl. Catal. A Gen.* 107 (1994) 201–227.
- [20] A.M.A. Sr, F. Buciuman, F. Patcas, J. Menezes, J. Barbier, T. Hahn, et al., Catalytic properties of $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Sr}$, Ba , K , Cs) and $\text{LaMn}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ ($B = \text{Ni}$, Zn , Cu) perovskites-1. Oxidation of hydrogen and propene, *Appl. Catal. B Environ.* 35 (2002) 175–183.
- [21] D.N. Srivastava, N. Perkas, G.A. Seisenbaeva, Y. Koltypin, Preparation of porous cobalt and nickel oxides from corresponding alkoxides using a sonochemical technique and its application as a catalyst in the oxidation of hydrocarbons, 10 (2003) 1–9.
- [22] T. Nitadori, M. Misono, Catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$ ($A' = \text{Sr}$, Ce) y $\text{La}_{1-x}\text{CexCoO}_3$, *J. Catal.* 93 (1985) 459–466.
- [23] T. Arakawa, N. Ohara, J. Shiokawa, Reduction of perovskite oxide LnCoO_3 ($\text{La} = \text{La-Eu}$) in hydrogen atmosphere.pdf, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1824–1827.
- [24] K.S. Song, D. Klvana, J. Kirchnerova, Kinetics of propane combustion over $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ perovskite, *Appl. Catal. A Gen.* 213 (2001) 113–121.
- [25] R. Lago, G. Bini, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO_3 Perovskites as Catalyst Precursors, *J. Catal.* 167 (1997) 198–209.

- [26] T. Hayakawa, H. Harihara, A. Andersen, K. Suzuki, H. Yasuda, T. Tsunoda, et al., Sustainable Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ catalyst prepared in situ for the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Appl. Catal. A Gen.* 149 (1997) 391–410.
- [27] J.A.B. Bourzutschkya, N. Homsa, A.T. Bella, Conversion of synthesis gas over LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+λ} perovskites and related copper catalysts, *J. Catal.* 124 (1990) 52–72.
- [28] M.L. Rojas, J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, A.T. Bella, Preparation and characterization of LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+λ} perovskite oxides, *J. Catal.* 124 (1990) 41–51.
- [29] Y. Yokoi, H. Uchida, Catalytic activity of perovskite-type oxide catalysts for direct decomposition of NO : Correlation between cluster model calculations and temperature-programmed desorption experiments, 42 (1998) 167–174.
- [30] J.L.G. Fierro, Hydrogenation of carbon oxides over Perovskite-Type oxide, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992) 321–326.
- [31] K. Poplawski, J. Lichtenberger, F.J. Keil, K. Schnitzlein, M.D. Amiridis, Catalytic oxidation of 1, 2-dichlorobenzene over ABO₃-type perovskites, 62 (2000) 329–336.
- [32] D. Kieûling, R. Schneider, P. Kraak, M. Haftendorn, G. Wendt, Perovskite-type oxides ± catalysts for the total oxidation of chlorinated hydrocarbons, 19 (1998).
- [33] A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, G.S. Armatas, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, Kinetics investigation of NO + CO reaction on La–Sr–Mn–O perovskite-type mixed oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 263 (2004) 227–239.
- [34] L. Simonot, F. Garin, G. Maire, A comparative study of LaCoO₃, Co₃O₄ and a mix of LaCoO₃-Co₃O₄ II. Catalytic properties for the CO + NO reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1997) 181–191.
- [35] M.A. Ulla, R.A. Migone, J.O. Petunchi, E.A. Lombardo, Surface chemistry and catalytic activity of La_{1-y}MyCoO₃ perovskite (M = Sr or Th) 2. Hydrogenation of CO₂, *J. Catal.* 105 (1987) 107–119.
- [36] K. Ichimura, Y. Inoue, I. Yasumori, Hydrogenation and hydrogenolysis of hydrocarbons on perovskite oxides, in: *Prop. Appl. Perovskite-Type Oxides*, 1993: pp. 235–271.
- [37] S. Sato, T. Kadowaki, Photocatalytic activities of metal oxide semiconductors for oxygen isotope exchange and oxidation reactions, *J. Catal.* 106 (1987) 295–300.
- [38] Y. Ng, R.M. Lago, J. Luis, G. Fierro, J. González, Hydrogen peroxide decomposition over Ln_{1-x}A_xMnO₃ (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites, 215 (2001) 245–256.

- [39] M. Feng, J.B. Goodenough, K. Huang, C. Milliken, Fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte, 63 (1996) 47–51.
- [40] T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Takita, Doped PrMnO₃ Perovskite Oxide as a New Cathode of Solid Oxide Fuel Cells for Low Temperature, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1519–1524.
- [41] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, Ln_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells, Solid State Ionics. 117 (1999) 277–281.
- [42] E.L. Brosha, R. Mukundan, D.R. Brown, F.H. Garzon, J.H. Visser, M. Zanini, et al., CO/HC sensors based on thin films of LaCoO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} metal oxides, Sensors Actuators B. 69 (2000) 171–182.
- [43] J. Zhu, J.G. van Ommen, L. Lefferts, Reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over yttrium-stabilized zirconia, J. Catal. 225 (2004) 388–397.
- [44] M. Lyubovsky, L.L. Smith, M. Castaldi, H. Karim, B. Nentwick, S. Etemad, et al., Catalytic combustion over platinum group catalysts : fuel-lean versus fuel-rich operation, 83 (2003) 71–84.
- [45] J.L. Fierro, J. Tascon, L.G. Tejuca, Structure-and-Reactivity-of-Perovskite-Type-Oxides, Adv. Catal. 36 (1989) 237–328.
- [46] D. Berger, V. Fruth, I. Jitaru, J. Schoonman, Synthesis and characterisation of La_{1-x}Sr_xCoO₃ with large surface area, Mater. Lett. 58 (2004) 2418–2422.
- [47] N. Yamazoe, Y. Teraoka, Oxidation catalysis of perovskites --- relationships to bulk structure and composition (valency, defect, etc.), Catal. Today. 8 (1990) 175–199.
- [48] G. Gordillo, L.C. Moreno, W. de la Cruz, P. Teheran, Preparation and characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors, Thin Solid Films. 252 (1994) 61–66.
- [49] R.M. Hazen, Perovskitas, in: Física Del Estado Sólido,, Prensa Científica S.A, Barcelona, España, 1993: pp. 98–105.
- [50] C.Y. Chen, T.K. Tseng, S.C. Tsai, C.K. Lin, H.M. Lin, Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis, 34 (2008) 409–416.
- [51] L. Madler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, J. Aerosol Sci. 33 (2002) 369–389.

- [52] K. Okuyama, I.W. Lenggoro, Preparation of nanoparticles via spray route, 58 (2003) 537–547.
- [53] M. Eslamian, M. Ahmed, N. Ashgriz, Modelling of nanoparticle formation during spray pyrolysis, 1674 (2006).
- [54] M. Minnermann, H.K. Grossmann, S. Pokhrel, K. Thiel, M. Bäumer, L. Mädler, Double flame spray pyrolysis as a novel technique to synthesize alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts, *Catal. Today.* (2013) 1–10.
- [55] J. Mooney, S. Radding, Spray pyrolysis processing, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 12 (1982) 81–101.
- [56] M. Liu, M.L. Zhou, L.H. Zhai, D.M. Liu, X. Gao, W. Liu, A newly designed ultrasonic spray pyrolysis device to fabricate YBCO tapes, 386 (2003) 366–369.
- [57] P. Taylor, A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym, Y. Xiong, *Aerosol Processing of Materials*, (1993).
- [58] L. Madler, Liquid-fed aerosol reactors for one-step synthesis of nano-structured particles.pdf, *KONA Powder Part. J.* 22 (2004) 107–120.
- [59] O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabanal, L.S. Gomez, K. Marinkovic, *Aerosol route in Processing of Nanostructured Functional Materials*, 27 (2009) 84–106.
- [60] I. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden, K. Okuyama, An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 733–743.
- [61] L. Liu, G.-Y. Kim, A. Chandra, Fabrication of solid oxide fuel cell anode electrode by spray pyrolysis, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7046–7053.
- [62] S.-J. Shih, Y.-Y. Wu, C.-Y. Chen, C.-Y. Yu, Controlled Morphological Structure of Ceria Nanoparticles Prepared by Spray Pyrolysis, *Procedia Eng.* 36 (2012) 186–194.
- [63] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method : Effect of molarity of precursor solution, 120 (2007) 551–559.
- [64] D.S. Jung, S.K. Hong, H.J. Lee, Y.C. Kang, Effect of boric acid flux on the characteristics of (CeTb) $MgAl_{11}O_{19}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis, 398 (2005) 309–314.
- [65] K. Myojin, T. Ogihara, N. Ogata, N. Aoyagi, H. Aikiyo, T. Ookawa, et al., Synthesis of non-stoichiometric lithium manganate fine powders by internal combustion-type spray pyrolysis using gas burner, *Adv. Powder Technol.* 15 (2004) 397–403.

- [66] M. Eslamian, N. Ashgriz, Effect of precursor , ambient pressure , and temperature on the morphology , crystallinity , and decomposition of powders prepared by spray pyrolysis and drying, 167 (2006) 149–159.
- [67] N. Reuge, J. Dexpert-ghys, M. Verelst, B. Caussat, Y_2O_3 : Eu micronic particles synthesised by spray pyrolysis : Global modelling and optimisation of the evaporation stage, 47 (2008) 731–743.
- [68] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, K. Nogi, Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO / YSZ composite particles, 23 (2003) 2963–2967.
- [69] S.E. Pratsinis, S. Vemury, Particle formation in gases: a review, Powder Technol. 88 (1996) 267–273.
- [70] T. Tani, N. Watanabe, K. Takatori, Emulsion combustion and flame spray synthesis of zinc oxide/silica particles, J. Nanoparticle Res. (2003) 39–46.
- [71] S. Lee, T. Son, J. Yun, H. Kwon, G.. Messing, B. Jun, Preparation of BaTiO₃ nanoparticles by combustion spray pyrolysis, Mater. Lett. 58 (2004) 2932–2936.
- [72] L. Mancic, O. Milosevic, B. Marinkovic, M.F. de Silva Lopes, F. Rizzo, The influence of urea on the formation process of BiPbSrCaCuO superconducting ceramics synthesized by spray pyrolysis method, Mater. Sci. Eng. B. 76 (2000) 127–132.
- [73] A. Smith, Pyrosol deposition of ZnO and SnO₂ based thin films : the interplay between solution chemistry , growth rate and film morphology, (2000).
- [74] A. Tucic, Z.V. Marinkovic, L. Mancic, M. Cilense, O. Milosevic, Pyrosol preparation and structural characterization of SnO₂ thin films, J. Mater. Process. Technol. 143-144 (2003) 41–45.
- [75] K.L. Chopra, S. Majora, D.K. Pandya, Transparent conductors—A status review, Thin Solid Films. 102 (1983) 1–46.
- [76] M.O. Abou-helal, W.T. Seeber, Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst, 195 (2002) 53–62.
- [77] E. Djurado, M. Labeaub, D.P. Matcriaux, I.N.P. De, Second Phases in Doped Lanthanum Perovskites Gallate, 18 (1998) 1397–1404.
- [78] P. Bombicz, M. Okuya, S. Kaneko, Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu I / , Zn II / , and Sn II / chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films, (2001) 2–9.
- [79] G.L. Messing, S.C. Zhang, G.V. Jayanthi, Ceramic Powder synthesis by spray pyrolysis, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2707–2726.

- [80] R.J. Lang, Ultrasonic Atomization of Liquids, *J. Acoust. Soc. Am.* 34 (1962) 6–8.
- [81] K.M. Liu T.Q., Sakurai O., Mizutani N., Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization technique, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 3698–3702.
- [82] C. Luangchaisri, S. Dumrongrattana, P. Rakkwamsuk, *Procedia Engineering*, Effect of heat treatment on electrical properties of fluorine doped tin dioxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique, (2012) 663-669.
- [83] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Mater. Chem. Phys.*, 59 (1999) 185-198.
- [84] H. Chang, K. Okuyama, Optical properties of dense and porous spheroids consisting of primary silica nanoparticles, 33 (2002) 1701–1720.
- [85] I.W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Fernández de la Mora, N. Tohge, Preparation of ZnS nanoparticles by eletrospray pyrolysis, *J. Aerosol Sci.* 31 (2000) 121–136.
- [86] S. Kaneko, I. Yagi, K. Murakami, M. Okuya, Thermal decomposition of di- n - butyltin IV / diacetate as a precursor for the spray pyrolysis deposition of oriented SnO 2 thin films, (2001) 463–470.
- [87] Y.C. Kang, S. Bin Park, Y.W. Kang, Preparation of high surface area nanophase particles by low pressure spray pyrolysis, *NanoStructured Mater.* 5 (1995) 777–791.
- [88] J.H. Lee, S.J. Park, Preparation of spherical SnO₂ powders by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1993.
- [89] Morphology and Performance of SOFC Anode Fabricated from NiO/YSZ Composite Particles, 34 (2001) 2001.
- [90] R. Maric, T. Fukui, S. Ohara, Powder prepared by spray pyrolysis as an electrode material for solid oxide fuel cells, 5 (2000) 1397–1404.
- [91] Z.V. Marinkovic, L. Mancic, R. Maric, O. Milosevic, Preparation of nanostructured Zn–Cr–O spinel powders by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2051–2055.
- [92] Y. Senzaki, J. Caruso, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, L.M. Wang, Preparation of Strontium Ferrite Particles by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2976.
- [93] J. Heui, J. Hyun, H. Young, Y. Na, Y. Chan, J. Lee, Nanosized LiMn₂O₄ powders prepared by flame spray pyrolysis from aqueous solution, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2858–2862.

- [94] Z.V. Marinković, L. Mančić, O. Milošević, The nature of structural changes in nanocrystalline ZnO powders under linear heating conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1929–1933.
- [95] T.C. Pluym, Q.H. Powell, A.S. Gurav, T.L. Ward, T.T. Kodas, L.M. Wang, et al., Solid silver particles production by spray pyrolysis, *J. Aerosol Sci.* 24 (1993) 383–392.
- [96] W. Koch, S.K. Friedlander, Particle Growth by Coalescence and Agglomeration Abstract, *J. Aerosol Sci.* 8 (1991) 86–89.
- [97] I. Oja Acik, a. Junolainen, V. Mikli, M. Danilson, M. Krunks, Growth of ultra-thin TiO₂ films by spray pyrolysis on different substrates, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 1391–1394.
- [98] J.J. Helble, Combustion aerosol synthesis of nanoscale ceramic powders, 29 (1998) 721–736.
- [99] J. Sang, S. Rhee, Formation mechanism of nano-sized hydroxyapatite powders through spray pyrolysis of a calcium phosphate solution containing polyethylene glycol, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 233–241.
- [100] G. V. Jayanthi, S.C. Zhang, G.L. Messing, Modeling of Solid Particle Formation During Solution Aerosol Thermolysis : The Evaporation Stage, *Aerosol Sci. Technol.* 19 (1993) 478–490.
- [101] O. Milogevid, V. Gagid, J. Vodnik, A. Mitrovid, L. Karanovid, B. Stojanovid, et al., Synthesis and deposition of ZnO based particles by aerosol spray pyrolysis, 296 (1997) 44–48.
- [102] Y. Xiong, T.T. Kodas, Droplet evaporation and solute precipitation during spray pyrolysis Abstract, *J. Aerosol Sci.* 24 (1993) 893–908.
- [103] T. Ogi, D. Hidayat, F. Iskandar, A. Purwanto, K. Okuyama, Direct synthesis of highly crystalline transparent conducting oxide nanoparticles by low pressure spray pyrolysis, *Adv. Powder Technol.* 20 (2009) 203–209.
- [104] Y. Xiong, S.W. Lyons, T.T. Kodas, S.E. Pratsinis, Volatile Metal Oxide Evaporation during Aerosol Decomposition Abstract, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 78 (1995) 2490–2496.
- [105] A. Nakaruk, D. Ragazzon, C.C. Sorrell, Anatase thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 88 (2010) 98–101.
- [106] S. Shih, I. Chien, Preparation and characterization of nanostructured silver particles by one-step spray pyrolysis, *Powder Technol.* 237 (2013) 436–441.

- [107] S. Jung, Æ.Y. Chan, K.Æ. Jung, H. Kim, Generation of phosphor particles for photoluminescence applications by spray pyrolysis, (2007) 9783–9794.
- [108] Molecular Designing of Fine Particles Using Aerosol Synthesis, in: Adv. Dielectr. Mater. Electron. Devices Proc. 107th Annu. Meet. Am. Ceram. Soc. Balt. Maryland, USA 2005, Ceram. Trans. Vol. 174 Ed., 2005: pp. 1–14.
- [109] K.S. Shamala, L.C.S. Murthy, M.C. Radhakrishna, K.N. Rao, Characterization of Al₂O₃ thin films prepared by spray pyrolysis method for humidity sensor, 135 (2007) 552–557.
- [110] T. Fukui, S. Ohara, K. Mukai, Long-Term Stability of Ni-YSZ Anode with a New Microstructure Prepared from Composite Powder, Electrochem. Solid-State Lett. 1 (1998) 120–122.
- [111] T. Fukui, T. Oobuchi, Y. Ikuhara., S. Ohara, K. Kdera, Synthesis of (La,Sr)MnO₃-YSZ Composite Particles by Spray Pyrolysis, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 261–263.
- [112] O. Milosevic, R. Maric, S. Ohara, T. Fukui, Aerosol Synthesis of Phosphor Particles Based on Eu Activated Gadolinium Oxide Matrices, Ceram. Trans. 112 (2001) 101–106.
- [113] M. Matsumoto, K. Kaneko, Y. Yasutomi, S. Ohara, T. Fukui, Y. Ozawa, Synthesis of TiO₂-Ag Composite Powder by Spray Pyrolysis., J. Ceram. Soc. Japan. 110 (2002) 60–62.
- [114] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, K. Nogi, Synthesis of NiO – YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis, 132 (2003) 52–56.
- [115] J.F. Cribier, S. Ohara, T. Fukui, Preparation of ZnO based Particles in a microgravity environment, J. Mater. Sci. Lett. 22 (2003) 37–40.
- [116] O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, B. Yang, P. Townsend, Structural and Luminescence Properties of Gd₂O₃: Eu₃₊ and Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ Phosphor Particles Synthesized via Aerosol, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) G707–G713.
- [117] V.M. Djinovic, L.T. Mancic, G. a. Bogdanovic, P.J. Vulic, G. Del Rosario, T.J. Sabo, et al., Aerosol Synthesis of Pure and Pt-Doped ZnO Particles Using Nitrate and Pdda-Pt(IV) Complex Solutions, J. Mater. Res. 20 (2011) 102–113.
- [118] D. Janackovic, V. Jokanovic, L. Kostic-Gvozdenovic, L. Zivkovic, Synthesis, morphology, and formation mechanism of mullite particles produced by ultrasonic spray pyrolysis Abstract, J. Mater. Res. 11 (1996) 1706–1716.

- [119] L.S. Čerović, S.K. Milonjić, L. V. Zivković, D.P. Uskoković, Synthesis of Spherical β -Silicon Carbide Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2215–2217.
- [120] L. Mancic, O. Milosevic, B. Marinkovic, M.D.F. Silva, F. R, Rapid formation of high Te phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system, 348 (2000) 503–504.
- [121] O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, B. Yang, P. Townsend, Structural and Luminescence Properties of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Phosphor Particles Synthesized via Aerosol, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) G707–G713.
- [122] K. Marinković, L. Gomez, Aerosol route in processing of nanostructured phosphor materials, *Process.* 4 (2010) 135–145.
- [123] G. Del Rosario, S. Ohara, L. Mancic, O. Milosevic, Characterisation of YAG : Ce powders thermal treated at different temperatures, 238 (2004) 469–474.
- [124] D. Jugović, D. Uskoković, A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders, *J. Power Sources.* 190 (2009) 538–544.
- [125] C. Goulart, E. Djurado, Synthesis and sintering of Gd-doped CeO₂ nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 769–778.
- [126] a Stoermer, J. Rupp, L. Gauckler, Spray pyrolysis of electrolyte interlayers for vacuum plasma-sprayed SOFC, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 2075–2079.
- [127] K.H. Kim, J.K. Park, C.H. Kim, H.D. Park, H. Chang, S.Y. Choi, Synthesis of SrTiO₃:Pr,Al by ultrasonic spray pyrolysis, *Ceram. Int.* 28 (2002) 29–36.
- [128] A. Smith, J. Laurent, D.S. Smith, J. Bonnet, R. Rodriguez, Relation between solution chemistry and morphology of SnO₂, -based thin films deposited by a pyrosol process, 266 (1995) 20–30.
- [129] L.S. Gomez, Sintesis y caracterization de oxidos nanoestructurados degadolino e ytrio dopados con europio obtenidos mediante el metodo de spray pirolisis, Ph D tesis, Universidad Carlos III, Madrid (España), 2009.
- [130] M. Eslamian, N. Ashgriz, Modeling of particle formation by spray pyrolysis using droplet internal circulation, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 33 (2006) 863–871.
- [131] J. Mukhopadhyay, H.S. Maiti, R.N. Basu, Processing of nano to microparticulates with controlled morphology by a novel spray pyrolysis technique : A mathematical approach to understand the process mechanism, *Powder Technol.* 239 (2013) 506–517.

- [132] L. J. I. Validzic, Designing of hollow AgI spheres by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Aerosol Sci.* 54 (2012) 13–20.
- [133] J. Sears, K. Huang, S. Ray, H. Fairbanks, Effect of Liquid Properties on the Production of Aerosols with Ultrasound, (1977) 131–133.
- [134] C.W. Bates, K.F. Nelson, C.R. Abernathy, M. Uekita, J.B. Mooney, Effect of pH on the production of chalcopyrite CuInSe_2 prepared by spray pyrolysis *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 851–852.
- [135] A. Maldonado, R. Asomoza, J. Can, E.P. Zironi, R. Patin, Effect of the pH on the physical properties of ZnO : In thin films deposited by spray pyrolysis, 57 (1999) 331–344.
- [136] W. Wang, I.W. Lenggoro, Y. Terashi, T. Oh, K. Okuyama, One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors, 123 (2005) 194–202.
- [137] S.H. Lee, J.H. Yi, J.H. Kim, Y.N. Ko, Y.C. Kang, Characteristics of Eu^{2+} -doped $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ phosphor powders prepared by spray pyrolysis process, *Opt. Mater. (Amst.)* 33 (2011) 538–542.
- [138] G. Liu, R. Yue, Y. Jia, Y. Ni, J. Yang, H. Liu, et al., Particuology Catalytic oxidation of benzene over Ce – Mn oxides synthesized by flame spray pyrolysis, *Particuology*. 11 (2013) 454–459.
- [139] D.J. Seo, Y.C. Kang, S.B. Park, The synthesis of $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles by flame spray pyrolysis with LiCl flux, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 77 (2003) 659–663.
- [140] C. Chiang, K. Aroh, S.H. Ehrman, Copper oxide nanoparticle made by flame spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting e Part I . CuO nanoparticle preparation 5, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2011) 4871–4879.
- [141] A. Camenzind, R. Strobel, S.E. Pratsinis, Cubic or monoclinic $\gamma\text{-TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles by one step flame spray pyrolysis, 415 (2005) 193–197.
- [142] Y. Hu, H. Ding, C. Li, Particuology Preparation of hollow alumina nanospheres via surfactant-assisted flame spray pyrolysis, *Particuology*. 9 (2011) 528–532.
- [143] I. Oja Acik, V. Kiisk, M. Krunks, I. Sildos, a. Junolainen, M. Danilson, et al., Characterisation of samarium and nitrogen co-doped TiO_2 films prepared by chemical spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 735–741.
- [144] B. Bin Xia, W. Lenggoro, K. Okuyama, Novel route to nanoparticle synthesis by salt-assisted aerosol decomposition, *Adv. Mater.* (2010) 1579–1582.

- [145] I.W. Lenggoro, Y. Itoh, K. Okuyama, Nanoparticles of a doped oxide phosphor prepared by direct-spray pyrolysis, (2004).
- [146] S. Yang, S. Kim, Characterization of silver and silver / nickel composite particles prepared by spray pyrolysis, 146 (2004) 185–192.
- [147] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, Growth of textured ZnO:In thin films by chemical spray deposition, *Thin Solid Films*. 229 (1993) 196–200.
- [148] C.S. Huang, C. Tao, C. Lee, Nebulized Spray Deposition of Pb (Zr, Ti)O₃ Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3556–3561.
- [149] Z. Jarzebski, J. Marton, Physical Properties of SnO₂ Materials: I . Preparation and Defect Preparation and Defect Structure, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 199C–205C.
- [150] Z.M. Jarzebski, J.. Marton, Physical Properties of SnO₂ Materials: III . Optical Properties, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1976.
- [151] R. Krishnakumar, V. Subramanian, Y. Ramprakash, A.S. Lakshmanan, Thin film preparation by spray pyrolysis for solar cells, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 16 (1987) 385–395.
- [152] E. Montrimas, A. Pažėra, Charge carrier transport and space charge in thin films of antimony trisulphide, *Thin Solid Films*. 34 (1976) 65–68.
- [153] J.C. Viguié, J. Spitz, Chemical vapor conditions and materials produced at low temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 585–588.
- [154] K. Kern, E. Tracy, Titanium dioxide antireflection coating for silicon solar cells by spray deposition, *RCA Rev.* 41 (1980) 133–180.
- [155] C.M. Lampkin, Aerodynamics of nozzles used in spray pyrolysis, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1 (1979) 405–416.
- [156] S.P.. Arya, H.. Hintermann, Growth of YBaCuO superconducting thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 193-194 (1990) 841–846.
- [157] W.M. Sears, M.A. Gee, Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide, *Thin Solid Films*. 165 (1988) 265–277.
- [158] W. Siefert, Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process, *Thin Solid Films*. 120 (1984) 275–282.
- [159] G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde, Thin layers deposited by the pyrosol process, *Thin Solid Films*. 77 (1981) 81–90.

- [160] C.H. Chen, A.A.J. Buysman, E.M. Kelder, J. Schoonman, SOLID Fabrication of LiCoO₃ thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis, 80 (1995) 1–4.
- [161] M. Miki-Yoshida, E. Andrade, Growth and structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique, *Thin Solid Films*. 224 (1993) 87–96.
- [162] B.D. Hall, D. Zanchet, D. Ugarte, Estimating nanoparticle size from diffraction measurements, *Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 1335–1341.
- [163] G. Chiarello, J. Grunwaldt, D. Ferri, F. Krumeich, C. Oliva, L. Forni, et al., Flame-synthesized LaCoO₃-supported Pd1. Structure, thermal stability and reducibility, *J. Catal.* 252 (2007) 127–136.
- [164] J. Mastin, M. Einarsrud, T. Grande, Structural and Thermal Properties of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6047–6053.
- [165] C.I.T.; P.G. Dujardin, An Operando Spectroscopic Investigation of the NO/H₂ Reaction on LaCoO₃ and Pd-modified LaCoO₃ Influence of O₂ on Catalyst Performances and Structure of, *J. Phys.* 112 (2008) 17192.
- [166] D.A. Kumar, S. Selvasekarapandian, H. Nithya, J. Leiro, Y. Masuda, S.-D. Kim, et al., Effect of calcium doping on LaCoO₃ prepared by Pechini method, *Powder Technol.* 235 (2013) 140–147.
- [167] E. V. Makshina, S. V. Sirotnin, V. V. Yushchenko, G.N. Mazo, M.W.E. Berg, K. V. Klements'ev, et al., Nanocomposites based on LaCoO₃ and mesoporous molecular sieves: Preparation and physicochemical and catalytic properties, *Kinet. Catal.* 47 (2006) 49–53.
- [168] P. Femina, P. Sanjay, LaCoO₃ perovskite catalysts for the environmental application of Auto motive CO oxidation, 1 (2012) 178–184.
- [169] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-mariadassou, P. Beaunier, et al., Influence of preparation methods of LaCoO₃ on the catalytic performances in the decomposition of N₂O, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 596–604.
- [170] P. Khamma, C. Thanachayanont, T. Seetawan, Synthesis on the Nanoparticle of LaCoO₃ Thermoelectric Material, *Procedia Eng.* 8 (2011) 146–148.
- [171] J.M.R. Ramírez, L.C.M. Aldana, J.S.V. Ríos, Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO₃ por el método citrato, *Rev. Colomb. Física.* 38 (2006) 906–909.

- [172] O. Haas, C. Ludwig, A. Wokaun, Determination of the Bulk Cobalt Valence State of Impurities, *Anal. Chem.* 78 (2006) 7273–7277.
- [173] J.M. Rendón, J.S. Valencia, L.C. Moreno, Structural and morphological characterization of LaCoO_3 and LaMnO_3 perovskites prepared by the citrate method a b, *Nternational Conf. Adv. Mater.* (2009).
- [174] Y. Wang, J. Ren, F. Zhang, Nanocasted synthesis of mesoporous LaCoO_3 perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion, *J.* 112 (2008) 15293–15298.
- [175] H. Seim, M. Nieminen, L. Niinisto, H. Fjellvag, Growth of LaCoO_3 thin films from b - diketonate precursors, (1997) 243–250.
- [176] M. Popa, J.M. Calderón-Moreno, Lanthanum cobaltite thin films on stainless steel, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 1530–1533.
- [177] P.H.T. Ngamou, N. Bahlawane, Influence of the Arrangement of the Octahedrally Coordinated Trivalent Cobalt Cations on the Electrical Charge Transport and Surface Reactivity, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4158–4165.
- [178] A. Cortes, D. Reyes, W. Lopera, P. Prieto, Magnetic , structural and morphological study of LaCoO_3 thin films, 1 (2009) 1051–1054.
- [179] M.R. Catalano, R.G. Toro, A. Gulino, G. Malandrino, Perovskite LaCoO_3 thin films on single crystal substrates: MOCVD growth and characterization, *Surf. Coatings Technol.* 230 (2013) 174–179.
- [180] C.H. Chen, E.M. Kelder, J. Schoonman, Effects of additives in electro spraying for materials preparation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1439–1443.
- [181] K.N. Kim, S. Kim, Nickel particles prepared from nickel nitrate with and without urea by spray pyrolysis, 145 (2004) 155–162.
- [182] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [183] A.M. Durand, D.P. Belanger, F. Ye, S. Chi, C.H. Booth, M. Bhat, Magnetism in nanoparticle LaCoO_3 , (2013) 1–5.
- [184] Z. Jarzebski, Marton J., Physical Properties of SnO_2 Materials: II . Electrical Properties Abstract, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 299C–310C.