



Difracción de Rayos X para estudio de la Reducción de Precursores Catalíticos

Guamán Ayala, Mayra Gabriela

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de integración curricular, previo a la obtención del título de Petroquímica

Msc. Robalino Cacuango, Milton Javier

15 de agosto de 2022

Latacunga

Reporte de verificación de contenidos



TESIS FINAL sin documentos.pdf

Scanned on: 19:28 August 15, 2022 UTC



Overall Similarity Score



Results Found



Total Words in Text

| | |
|--------------------------|------|
| Identical Words | 70 |
| Words with Minor Changes | 0 |
| Paraphrased Words | 0 |
| Omitted Words | 2458 |



Firmado electrónicamente por:
MILTON JAVIER
ROBALINO
CACUANGO

.....

Msc. Robalino Cacuango, Milton Javier

C.C.: 1724579345



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

Certificación

Certifico que el trabajo de integración curricular: “**Difracción de Rayos X para estudio de la Reducción de Precursores Catalíticos**” fue realizado por la señorita **Guamán Ayala, Mayra Gabriela**, el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizada en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Latacunga, 15 de agosto de 2022



Firmado electrónicamente por:
**MILTON JAVIER
ROBALINO
CACUANGO**

.....
Msc. Robalino Cacuango, Milton Javier

C.C.: 1724579345



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

Responsabilidad de Autoría

Yo, **Guamán Ayala, Mayra Gabriela**, con cédula de ciudadanía n° 1150180378, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de integración curricular: **“Difracción de Rayos X para estudio de la Reducción de Precursores Catalíticos”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 15 de agosto de 2022

.....
Guamán Ayala, Mayra Gabriela

C.C.: 1150180378



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

Autorización de Publicación

Yo, **Guamán Ayala, Mayra Gabriela**, con cédula de ciudadanía n°1150180378, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de integración curricular: **“Difracción de Rayos X para estudio de la Reducción de Precursores Catalíticos”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 15 de agosto de 2022

.....
Guamán Ayala, Mayra Gabriela

C.C.: 1150180378

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres, Alonso y Mayra por ser mi ejemplo a seguir y mi motivo de superación personal.

Agradecimiento

A Dios por darme la vida y cuidar de mi en cada paso que doy.

A mis hermanos, Daniela, Soledad y Diego quienes siempre me han impulsado a superarme y han demostrado su amor y apoyo incondicional en tiempos difíciles.

A mis amigos María Cristina y José con quienes nos apoyamos día a día en la vida universitaria.

Al PhD. Pablo Tuza quien fue un admirable profesor y ejemplo a seguir y con quien pude realizar el paper publicado sobre este estudio.

A mi director de proyecto Msc. Milton Robalino por su paciencia y exigencia para poder concluir con éxito el presente trabajo de titulación.

A Ricardo por apoyarme y contagiarme la felicidad diaria.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

| | |
|---|----|
| Carátula..... | 1 |
| Reporte de verificación de contenidos..... | 2 |
| Certificación..... | 3 |
| Responsabilidad de Autoría..... | 4 |
| Autorización de Publicación..... | 5 |
| Dedicatoria..... | 6 |
| Agradecimiento..... | 7 |
| Índice de contenidos..... | 8 |
| Índice de tablas..... | 10 |
| Índice de figuras..... | 11 |
| Resumen..... | 13 |
| Abstract..... | 14 |
| Capítulo I: Introducción..... | 15 |
| Antecedentes..... | 15 |
| Planteamiento del problema..... | 16 |
| Justificación del problema..... | 18 |
| Objetivos..... | 18 |
| <i>Objetivo general</i> | 18 |
| <i>Objetivos específicos</i> | 19 |
| Hipótesis..... | 19 |
| Variables de la investigación..... | 19 |
| <i>Variable dependiente</i> | 19 |
| <i>Variable independiente</i> | 19 |
| Capítulo II: Fundamentación teórica..... | 20 |
| Perovskita..... | 20 |
| Técnicas para la caracterización de catalizadores..... | 21 |
| <i>Espectroscopía de Difracción de Rayos X, XRD</i> | 21 |
| <i>Fluorescencia de Rayos X, XRF</i> | 22 |
| <i>Reducción a Temperatura Programada, TPR</i> | 23 |
| Refinamiento de Rietveld..... | 24 |
| <i>Fracción de peso de fase</i> | 28 |
| <i>Ley de Bragg</i> | 30 |

| | |
|---|----|
| Capítulo III: Metodología | 31 |
| Introducción | 31 |
| Síntesis | 31 |
| <i>Método modificado de Pechini</i> | 31 |
| Caracterización | 32 |
| <i>Fluorescencia de rayos X, XRF</i> | 32 |
| <i>Difracción de rayos X, XRD</i> | 33 |
| <i>Reducción a temperatura programada, TPR</i> | 33 |
| Refinamiento de Rietveld usando el programa FullProf | 34 |
| Capítulo IV: Análisis y discusión de resultados | 43 |
| Caracterización de las perovskitas | 43 |
| <i>Fluorescencia de Rayos X</i> | 43 |
| <i>Reducción a Temperatura Programada, TPR</i> | 44 |
| <i>Difracción de Rayos X, XRD</i> | 46 |
| Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones | 55 |
| Conclusiones | 55 |
| Recomendaciones | 56 |
| Bibliografía | 57 |
| Anexos | 64 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1 <i>Significado de los parámetros encontrados en el archivo PCR.....</i> | 36 |
| Tabla 2 <i>Comparación de la composición química de las perovskitas obtenidas mediante XRF y el valor Teórico.....</i> | 43 |
| Tabla 3 <i>Absorción de hidrógeno para los diferentes picos y grado de reducción del TPR (RD_{TPR}) para $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}$, $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-10}$, $LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O_{3-10}$, y $LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O_{3-10}$.....</i> | 46 |
| Tabla 4 <i>Reacciones de reducción de la perovskita La_2NiTiO_6.....</i> | 47 |
| Tabla 5 <i>Tamaño promedio de cristalito, análisis de fase, factores de discrepancia convencionales del refinamiento de Rietveld de los datos de XRD del polvo, absorción de H_2, RD calculado usando el refinamiento de Rietveld (RD_{RR}) para $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}$, $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-10}$, $LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O_{3-10}$, y $LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O_{3-10}$.....</i> | 51 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 <i>Aplicaciones de las perovskitas</i> | 21 |
| Figura 2 <i>Información extraíble de un difractograma de rayos X</i> | 22 |
| Figura 3 <i>Identificación de elementos mediante la fluorescencia de rayos X</i> | 23 |
| Figura 4 <i>Perfiles TPR de consumo de hidrógeno versus la temperatura (K) y el tiempo (min)</i> | 24 |
| Figura 5 <i>Mensaje del programa Fullprof indicando que se alcanzó la convergencia</i> | 28 |
| Figura 6 <i>Parámetros del archivo PCR a ser modificados para alcanzar la convergencia en una estructura cúbica $Pm\bar{3}m$</i> | 35 |
| Figura 7 <i>Procedimiento para realizar el refinamiento de una perovskita con grupo espacial Pbnm</i> | 38 |
| Figura 8 <i>Creación de archivos PCR a partir de archivos CIF</i> | 39 |
| Figura 9 <i>Interfaz editor de archivos PCR, botón de guardar y botón de visualizar el archivo PCR que se modifica conforme cambian los parámetros</i> | 39 |
| Figura 10 <i>Archivo PCR antes de las modificaciones en donde se observa el valor de parámetros iniciales</i> | 40 |
| Figura 11 <i>Línea de código insertada en el archivo PCR para excluir regiones</i> | 41 |
| Figura 12 <i>Línea de código insertada en el archivo PCR para calcular la distancia de enlace</i> | 42 |
| Figura 13 <i>Absorción de H₂ (a) desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, junto con (b) período isotérmico igual a 45 min para LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}, y 330 min para LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃₋₁₀, LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃₋₁₀ y LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃₋₁₀</i> | 45 |
| Figura 14 <i>Espectroscopía de Difracción de Rayos X (XRD) observados (círculos negros), calculados por FullProf (línea roja) y de diferencia (línea inferior gris) para (a) LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}, (b)</i> | |

| | |
|--|----|
| <i>LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃₋₁₀, (c) LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃₋₁₀, y (d) LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃₋₁₀.....</i> | 50 |
|--|----|

Resumen

En el presente trabajo de titulación se utilizó la difracción de rayos X acoplada con el método de Rietveld para evaluar la reducción de 3 perovskitas dobles ordenadas: $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$. El software empleado fue Fullprof Suite Program de uso libre. Los patrones utilizados para comparar los gráficos se obtuvieron de la base de datos ICSD. Las perovskitas fueron sintetizadas mediante el método modificado de Pechini. Se utilizó la fluorescencia de rayos X para determinar la correcta sintetización de las muestras. Se utilizó la Reducción de Temperatura Programada para corroborar la correcta reducción de las muestras. El software utilizado para mostrar los resultados del TPR fue Originpro 8. Los productos de reducción de las muestras de perovskitas dependieron del porcentaje de mezcla reductiva y fueron Ni^0 , $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$ (para las perovskitas que contienen Co), La_2O_3 , La_2TiO_5 y La_2NiO_4 no estequiométrico. Se utilizaron dos medios de reducción 1,8% H_2/Ar y 10% H_2/Ar . El grado de reducción obtenido para $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ con mezcla reductiva del 1,8% y 10% fue 36,5% y 95,3% respectivamente. Además, para las muestras de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ con mezcla reductiva 10% fue de 71,9 y 93,9% respectivamente. No se observó sinterización de níquel para $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ en donde se aumentó el porcentaje de 1,8 a 10% de mezcla reductiva.

Palabras clave: difracción de rayos X, perovskita, mezcla reductiva, método de Rietveld.

Abstract

In the present work, X-ray diffraction coupled with the Rietveld method was used to evaluate the reduction of 3 ordered double perovskites: $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$. The software used was Fullprof Suite Program, free to use. The patterns used to compare the graphs were obtained from the ICSD database. Perovskites were synthesized by the modified Pechini method. X-ray fluorescence was used to determine the correct synthesis of the samples. The Programmed Temperature Reduction was obtained to corroborate the correct reduction of the samples. The software used to display the TPR results was Originpro 8. The reduction products Ni^0 , $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$ (for Co containing perovskites), La_2O_3 , La_2TiO_5 y and non-stoichiometric La_2NiO_4 of the perovskite samples depended on the percentage of reductive mixture. Two reductive mixtures 1,8% H_2/Ar and 10% H_2/Ar were used. The degree of reduction obtained for $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ with a reductive mixture of 1,8% and 10% was 36,5% and 95,3%, respectively. In addition, for the $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ and $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ samples with a 10% reductive mixture, it was 71,9 and 93,9%, respectively. Nickel sintering was not founded for $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, where the percentage of reductive mixture was increased from 1,8 to 10%.

Keywords: X-ray diffraction, perovskite, reductive mixture, Rietveld method.

Capítulo I

Introducción

Antecedentes

La Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica utilizada para cuantificar las fases cristalinas presentes en una muestra compleja como es un catalizador de perovskita. La cuantificación de las fases es importante porque ayuda a determinar las características del material con el fin de controlar su proceso de fabricación para que no ocurra por ejemplo la sinterización. El patrón de difracción es obtenido debido a los picos que sobresalen sobre la línea base en relación con la intensidad por segundo. Estos picos son rayos de difracción colectados después de la incidencia de la radiación sobre la muestra. La identificación de fases es obtenida mediante la comparación de un patrón característico con el patrón de difracción (Shatokha, 2012).

Según Yongtao et al. (2009) y Mahieux et al (2010) el refinamiento de Rietveld consiste en ajustar i veces el patrón de difracción obtenido, incluyendo el fondo, con el teóricamente calculado a fin de que esta diferencia cuadrática sea mínima en cada paso. Bish & Howard (1988) utilizaron este método para cuantificar el porcentaje de masa de las fases cristalinas y amorfas (restando 1 del porcentaje total de las fases cristalinas) de una muestra mediante el refinamiento de Rietveld. Además, resulta un método rápido y útil debido a su simplicidad y su coherencia con otros métodos con los cuales muestra resultados equivalentes (Mahieux et al., 2010).

Una técnica útil para reportar el grado de reducción es la Reducción por Temperatura Programada (TPR) en la cual el catalizador se expone a un gas reductible en medio de gas inerte mientras la temperatura aumenta gradualmente. Se determina el hidrógeno consumido en la reacción y se calcula el grado de reducción a partir de la integración de los picos y del periodo isotérmico (Tuza & Souza, 2017a).

Las perovskitas se pueden representar como ABO_3 , en donde A es un alcalino térreo o un ion de tierras raras y B es un metal, son estructuras inorgánicas que pueden contener gran cantidad de iones metálicos los cuales pueden ser parcialmente sustituidos para dar lugar a óxidos con propiedades únicas (Wang et al., 2010). Algunas de sus aplicaciones se derivan de sus propiedades dieléctricas (Kim et al., 2010), fotocatalíticas para los compuestos que contienen titanio en su estructura (Yao et al., 2004) y ya que poseen una estructura eléctricamente activa sus propiedades magnéticas complejas (Decorse-Pascanut et al., 2009). Las perovskitas dobles ordenadas representadas como $A_2B'B''O_6$ tienen sitios en donde distintos metales B pueden ser parcialmente sustituidos alternativamente en la perovskita (Kato et al., 2002). Según (Kobayashi et al., 1998) la estructura de la perovskita doble ordenada es de octaedro con oxígeno intermedio uniendo los átomos B' y B'' formando $B'O_6$ y $B''O_6$. Los cationes dopantes afectan y cambia los parámetros de red de la celda unitaria. Por ejemplo, los iones dopantes de aluminio son libres de moverse en la red debido a su pequeño tamaño adoptando la estructura del óxido de donde proviene, por otro lado, para dopantes de mayor tamaño producen la distorsión de red (Lucid et al., 2016).

Según Sumathi et al. (1998) y Tuza & Souza (2016) para las perovskitas, la reacción de reducción depende de la presión parcial del oxígeno y la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno de la mezcla.

Planteamiento del problema

Se ha reportado en la literatura la reducción de las especies en las perovskitas y su comportamiento redox mediante el uso de análisis termogravimétricos (Vasala et al., 2010). Algunos autores reportan el uso de la difracción de rayos X para determinar la composición química de las fases aluminosas del cemento Clinker y el uso del refinamiento de Rietveld para este propósito (Guirado et al., 2000). Así como Scrivener et al. (2004) que reporta el uso de la difracción de Rayos x para determinar la composición de las fases del cemento de Portland después de la deshidratación sometida.

Ghogia et al. (2020) reporta el uso del método de refinamiento de Rietveld con la configuración de Bragg-Brentano para determinar el grado de reducción mediante la cuantificación de las diferentes fases cristalinas contenidas en catalizadores de cobalto soportados en carbono después de la reducción con la técnica TPR. Zhang et al. (2015) también reporta el método de refinamiento de Rietveld para determinar el grado de reducción del catalizador $\text{Ni/Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ donde se prueba la precisión del método refinando una sección del espectro de XRD superpuesta, sin embargo, resulta difícil realizar el ajuste por el método Rietveld debido a la gran incertidumbre en la composición de fase. Rayner et al. (2014) determina el grado de reducción del catalizador Fe/TiO_2 mediante el método de refinamiento de Rietveld, se obtiene el parámetro chi-cuadrado más cercano a la unidad para lograr el ajuste correcto del perfil de selección.

Autores como Bish & Howard (1988) afirman que la Difracción de Rayos X junto con el refinamiento de Rietveld produce resultados precisos para cuantificar las fases y en concordancia con esto, Yongtao et al. (2009) afirma que la técnica de XRD se usa para determinar la composición química de una muestra luego de la precipitación.

Por otra parte, la técnica de reducción de temperatura programada (TPR) ayuda a determinar el porcentaje de los iones reducidos sin embargo no ayuda a identificar y reportar los detalles de las fases resultantes luego de la reducción. Además, para un sistema multicomponente no se puede obtener el preciso grado de reducción debido a que las reacciones compiten entre sí y se da la formación de nuevas moléculas (Reiche et al., 2000). Finalmente, no ha sido reportado el grado de reducción mediante el uso de la difracción de rayos X.

Justificación del problema

Las perovskitas dobles ordenadas se utilizan para la reacción de reformado de metano (Tuza & Souza, 2016) en donde el hidrógeno producido puede ser utilizado para procesos industriales importantes como la producción de amonio, reformado de nafta, etc.

El refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de una muestra es utilizado para determinar el grado incompleto de reducción en el que no se produce una reducción completa de las muestras, de esta forma se reporta el grado de reducción de las muestras de catalizadores de cobalto con soporte de carbono (Ghogia et al., 2020), catalizador de Ni/Mg_{1-x}Ni_xO (Zhang et al., 2015).

Para el caso de materiales con fuerte interacción material-soporte, con la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) se necesitan altas concentraciones de H₂. Por tanto, para detectar el consumo de H₂ se necesita incrementar la cantidad de masa de la muestra, así como el flujo del gas reductor incrementando el costo del análisis.

El programa Fullprof se usa para realizar análisis de Rietveld de los datos de difracción de rayos x de la señal de intensidad en un ángulo de 2 teta. La interfaz WinPLOTR grafica los patrones obtenidos del refinamiento de Rietveld, así como los datos sin refinar (*Fullprof Suite Program 3.0*, 2006).

Por tanto, el uso del programa FullProf y su interfaz WinPLOTR mediante el refinamiento de Rietveld permiten la obtención del grado de reducción de las muestras de perovskita y abre campos para la investigación y desarrollo de catalizadores en Ecuador.

Objetivos

Objetivo general

Determinar la reducción catiónica de las muestras de las perovskitas LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃, LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃ y LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃ usando los datos de la Difracción de Rayos X y el refinamiento de Rietveld.

Objetivos específicos

- Colectar información sobre la reducción de perovskitas dobles ordenadas reportadas en la literatura.
- Determinar el grado de reducción mediante el refinamiento de Rietveld y el Software FullProf Suite.
- Obtener la gráfica del refinamiento de cada muestra.

Hipótesis

¿Es posible obtener el grado de reducción de una perovskita doble ordenada usando el método de Rietveld?

Variables de la investigación**Variable dependiente**

- Tiempo
- Temperatura
- Grado 2 teta
- Altura de pico
- Intensidad
- Absorción de hidrógeno

Variable independiente

Chi² de los refinamientos

Capítulo II

Fundamentación teórica

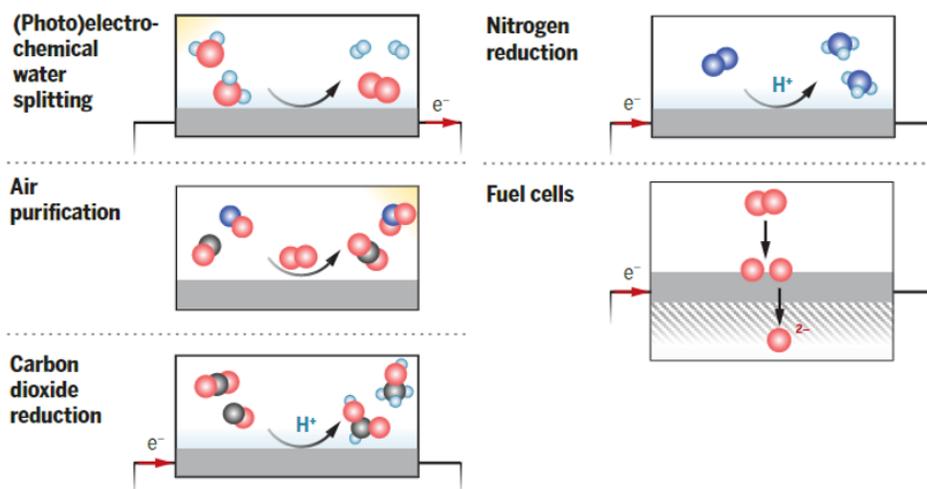
Perovskita

Las perovskitas con fórmula general ABX_3 son estructuras inorgánicas en donde B son metales iónicos de transición. Los iones B comparten esquinas con los aniones X en formando octaedros (Hwang et al., 2017). Los cationes A tienen un número de coordinación de 12 con X y según King & Woodward (2010) se encuentran en cavidades cubo-octaédricas.

Según Hwang et al. (2017) la estructura y las características químicas de las perovskitas sirven para el diseño de catalizadores selectivos, activos y estables. Además, el mismo autor menciona que las aplicaciones más importantes son la división fotoelectroquímica del agua, purificación del aire, reducción del dióxido de carbono y nitrógeno y las celdas de combustible. La estructura eléctricamente activa (Smyth, 2009) y las propiedades magnéticas (Decorse-Pascanut et al., 2009) son algunas características importantes de las perovskitas.

Figura 1

Aplicaciones de las perovskitas.



Nota. Recuperado de Perovskites in catalysis and electrocatalysis, Hwang et al., 2017.

Técnicas para la caracterización de catalizadores

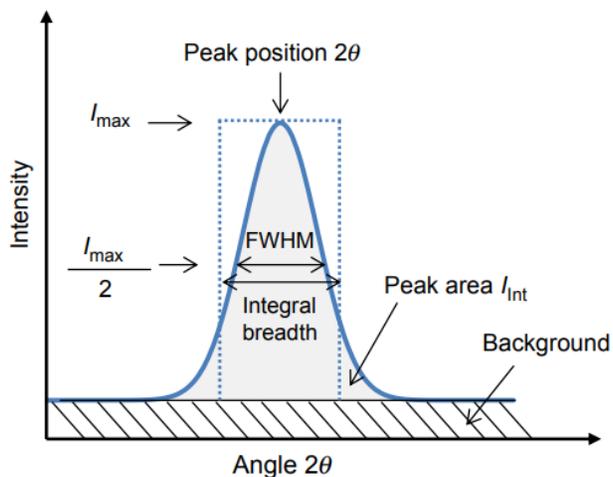
Espectroscopía de Difracción de Rayos X, XRD

Según Moram & Vickers (2009) la difracción de rayos X consiste en bombardear a un material con electrones de rayos X de longitud de onda λ , producidos por un metal generalmente el Cu, en un tubo al vacío. Los electrones que rodean a la muestra cristalina dispersan los rayos X y se produce una interferencia constructiva que se puede describir mediante la Ley de Bragg.

La ley de Bragg relaciona la distancia d entre los átomos “espejo” de los planos de difracción con el ángulo del haz difractado. Distintos ángulos inciden sobre la muestra, el equipo se encarga de recoger las intensidades obtenidas de los rayos reflejados. Se utiliza una base de datos para lograr la correcta identificación de los picos generados. La Figura 2 muestra la información de un difractograma de rayos X.

Figura 2

Información extraíble de un difractograma de rayos X.



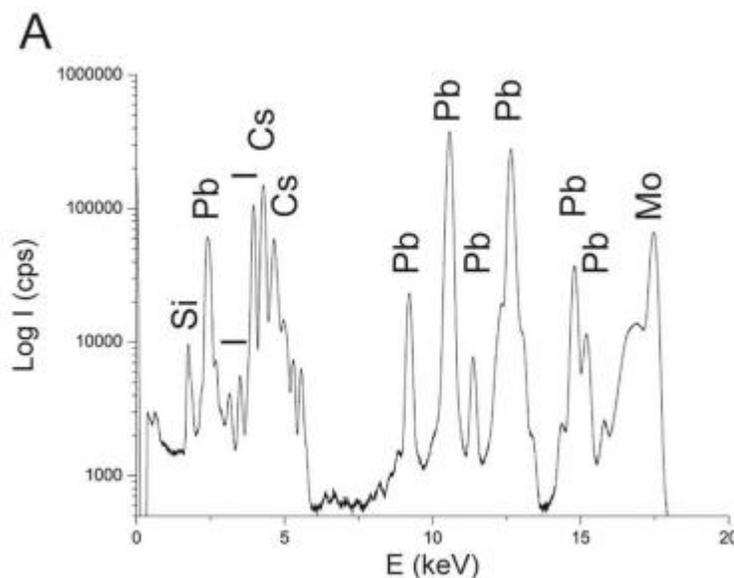
Nota. Recuperado de X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization (p. 85), por Epp, 2016, Foundation Institute of Materials Science.

Fluorescencia de Rayos X, XRF

La Fluorescencia de Rayos X es una técnica que se utiliza para cuantificar los elementos de una muestra. Fotones con alta energía se irradian sobre los sólidos produciendo la ionización de los electrones de la muestra. Al volverse inestable la configuración electrónica, los elementos buscan estabilizarse moviéndose hacia un orbital más externo desprendiendo un gradiente de energía o “fluorescencia” en forma de rayos X secundarios. La intensidad de la fluorescencia se mide y transforma en la concentración del elemento medido (Potts & Webb, 1992). Un espectro de fluorescencia de rayos X se puede mostrar en la Figura 3.

Figura 3

Identificación de elementos mediante la fluorescencia de rayos X.



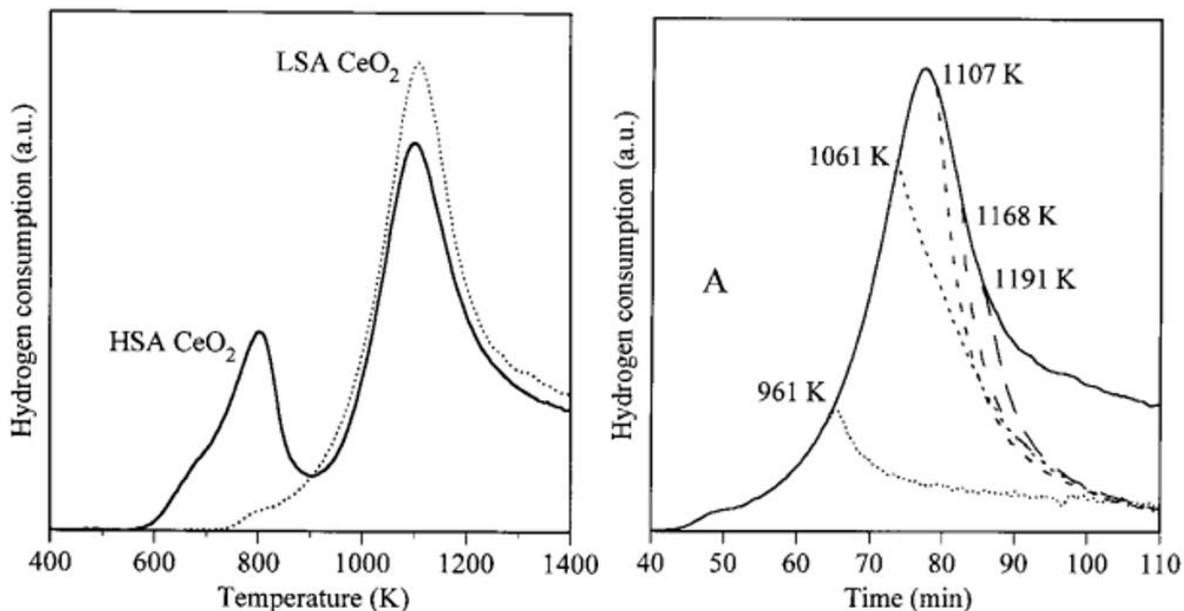
Nota. Recuperado de Chemical analysis of cesium lead-halide perovskite nanocrystals by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy, por Allegretta et al., 2020, Spectrochimica Acta Part B.

Reducción a Temperatura Programada, TPR

La Reducción a Temperatura Programada (TPR) se utiliza para caracterizar la reducción de sólidos como catalizadores. Los sólidos se exponen a un flujo de mezcla de gases reductibles por ejemplo H_2 en un gas inerte mientras que la temperatura aumenta gradualmente. Para calcular la reducción se toma en cuenta la cantidad de hidrógeno consumido en la reacción y, mediante estequiometría determinar el estado de oxidación del sólido después de la reducción (Reiche et al., 2000).

Figura 4

Perfiles TPR de consumo de hidrógeno versus la temperatura (K) y el tiempo (min).



Nota. Recuperado de A Model for the Temperature-Programmed Reduction of Low and High Surface Area Ceria. Giordano et al., 2000. Journal of Catalysis.

Refinamiento de Rietveld

El refinamiento de Rietveld es un método que ayuda a caracterizar una muestra mediante la reducción de la diferencia de mínimos cuadrados de las intensidades observadas y calculadas. Para ello, se modifican valores de parámetros de la estructura cristalina para que ambos patrones, el experimental y el calculado, minimicen la función objetivo. Como resultado, se obtienen parámetros característicos de la muestra como son las dimensiones de la celda, tamaño de cristalito, coordenadas atómicas, cuantificación de las fases, micro deformación en la red cristalina, entre otras (Al-Jubouri et al., 2018).

La función objetivo corresponde a la diferencia de mínimos cuadrados y puede ser representada mediante la Eq (1) (Mahieux et al., 2010):

$$M = \sum_{i=1}^n w_i [y_{i(obs)} - y_{i(calc)}]^2 = \text{función objetivo} \quad (1)$$

Donde,

M = factor de diferencia de mínimos cuadrados,

w_i = peso de cada paso i ,

$y_{i(calc)}$ = intensidad calculada en cada paso i y,

$y_{i(obs)}$ = intensidad observada en cada paso i

Además, el mismo autor afirma que, la intensidad calculada se obtiene mediante la Eq (2):

$$y_{i(calc)} = \sum_f S_f \sum_k p_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) P_k + y_i(bkg) \quad (2)$$

Donde,

S_f = factor de escala,

L_k = factor de polarización de Lorentz para la k -ésima reflexión de Bragg,

F_k = factor de estructura,

p_k = factor de multiplicidad,

P_k = función de orientación preferida,

θ_{ik} = ángulo de Bragg para la k -ésima reflexión,

$G(\Delta\theta_{ik})$ = función de perfil de reflexión, y

$y_i(bkg)$ = fondo refinado

Además, según Al-Jubouri et al. (2018), para evaluar la correcta concordancia entre las intensidades calculadas y observadas se obtienen valores de R y X respectivamente:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum_i y_{i(obs)}} \quad (3)$$

$$R_e = \sqrt{\frac{n - p}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2}} \quad (4)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2}} \quad (5)$$

$$X^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (6)$$

Donde,

R_p = factor R-Bragg

R_{wp} = función que se minimiza, debe estar bajo el 12% para que el refinamiento esté correcto,

R_e = índice R esperado para n observaciones con p parámetros, y

X^2 = chi cuadrado, relaciona R_{wp} y R_e para definir el correcto ajuste, la cual debe ser la unidad o no mayor a 1,7.

Aunque R_{wp} tiene sus bases en a criterios estadísticos, R_e y X^2 no lo hacen y son una medida de la calidad del refinamiento (Toby, 2006).

Como punto de partida para realizar el refinamiento, se toma la base de datos de archivos disponibles CIF que contienen información detallada de las características del material. A partir de esto se varían parámetros para lograr un buen refinamiento, estos son las coordenadas atómicas (x, y, z),

parámetros de red (a , b , c , α , β , γ), ocupación de sitios, orientación preferida, factor escala, función de fondo, entre otros (Mahieux et al., 2010).

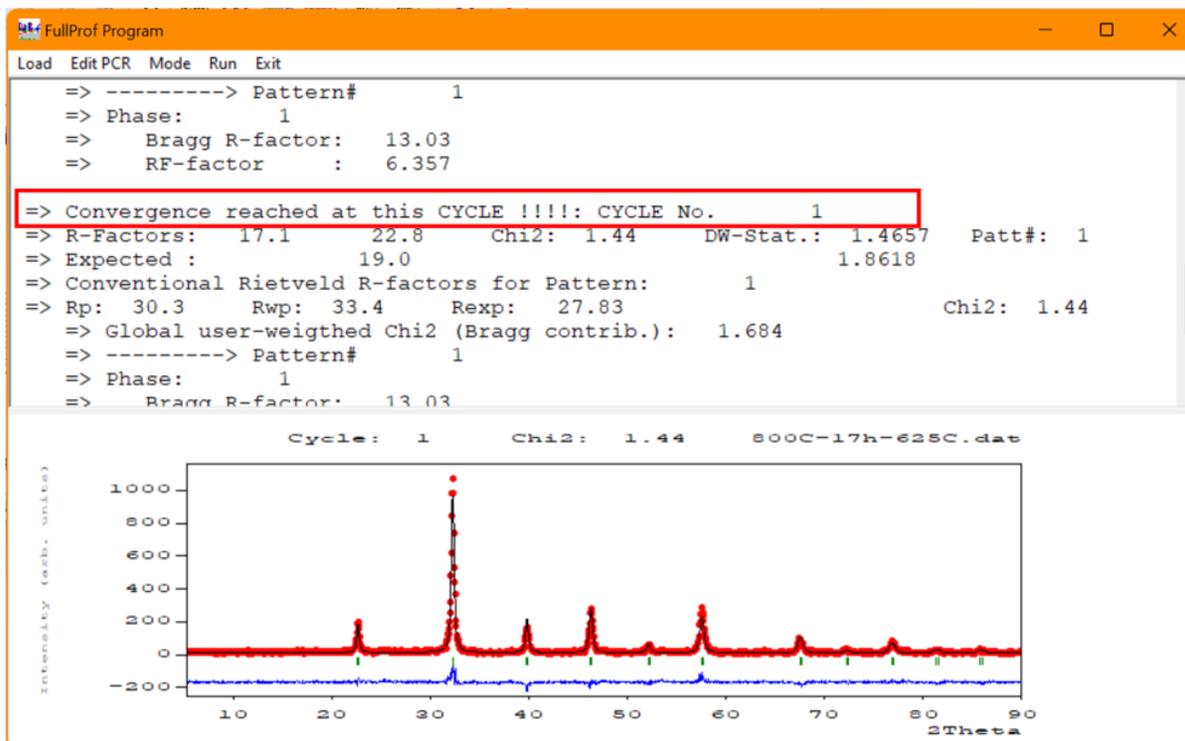
Por otro lado, Tuza & Souza (2017b) afirman que para realizar una correcta identificación de fases se utiliza la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas ICSD junto con el código de red.

Toby (2006) afirma que para lograr una buena discrepancia entre el modelo experimental y el calculado por el análisis de Rietveld se debe no sólo evaluar los parámetros de R_{wp} , R_e y X^2 sino también la concordancia entre la estructura cristalina de la muestra y la obtenida por el análisis adicional al correcto ajuste entre las curvas de las intensidades calculadas con las experimentales en el difractograma de rayos X.

Finalmente, en el programa FullProf debe aparecer un mensaje de convergencia en la parte superior de la ventana del archivo que indique que se ha alcanzado la convergencia entre los parámetros experimentales y los calculados por el programa.

Figura 5

Mensaje del programa Fullprof indicando que se alcanzó la convergencia.



Fracción de peso de fase

Según Guirado et al. (2000) el factor escala se refina individualmente para cada fase de la mezcla y esta se relaciona con la fracción de peso de cada fase (W), ese concepto puede ser descrito mediante la ecuación 7:

$$S_{\alpha} = \frac{W_{\alpha} \rho_m K}{V_{\alpha}^2 \rho_{\alpha} \mu_m} \quad (7)$$

Donde,

ρ_m = densidad de la mezcla,

μ_m = coeficiente de absorción de rayos X lineal de la mezcla,

K = constante que incluye todos los factores constantes geométricos y físicos que afectan la intensidad,

V_α = volumen de la celda unitaria de la fase alfa.

La fracción en peso de cada fase se representa mediante la ecuación 8:

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha(ZMV)_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^n S_\alpha(ZMV)_\alpha} \quad (8)$$

Donde,

Z = unidades de fórmula por celda unitaria,

M = masa de la unidad de fórmula, y

V = volumen de celda unitaria

Sin embargo, esta fórmula sólo es válida para el caso en el que no haya fases amorfas presentes.

Para el caso de existir fases amorfas, se hace el uso de un peso conocido (W_s) de patrón interno cristalino. La fórmula anterior quedaría reescrita como la ecuación 9:

$$W_\alpha = \frac{W_s S_\alpha(ZMV)_\alpha}{S_s(ZMV)_s} \quad (9)$$

Donde,

W_s = peso estándar conocido

Finalmente, la fracción de peso amorfa (W_a) se calcula mediante la ecuación 10:

$$W_a = 1 - W_s - \sum_{\alpha=1}^n W_\alpha \quad (10)$$

Ley de Bragg

Según Epp (2016) la ley de Bragg interpreta geométrica de la difracción de rayos X y se satisface para un sistema policristalino. La ley de Bragg se puede expresar mediante la ecuación 11:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (11)$$

Donde,

n = orden de difracción,

λ = la longitud de onda del haz incidente en nm,

d_{hkl} = separación de la red en nm, y

θ = ángulo del haz difractado en grados

Esto quiere decir que existirá una distancia constante entre la muestra y los ángulos teta difractados en el detector (Epp, 2016).

Capítulo III

Metodología

Introducción

Para la ejecución del presente trabajo de titulación se utilizó el software FullProf Suite Program para el refinamiento de Rietveld de las muestras de perovskitas obtenidas de la Difracción de Rayos X (Tuza & Souza, 2017a). Se obtuvieron los difractogramas, parámetros de red, perfiles de pico y fondo de cada muestra.

Criterios como el ajuste del χ^2 cercano a la unidad se tomaron en cuenta para cada muestra analizada para determinar si el ajuste de parámetros se realizó correctamente.

La correcta síntesis de las muestras se corroboró utilizando la fluorescencia de rayos X (Guirado et al., 2000).

Para la Reducción a Temperatura Programada se utilizó el programa Origin Pro para generación de la gráfica (Guamán-Ayala et al., 2022). Para determinar el grado de reducción se integraron los picos a alta temperatura y el período isotérmico.

Síntesis

Para la síntesis de las muestras se utilizó el método modificado de Pechini similar al utilizado por Tuza & Souza (2016) en donde se empleó relaciones molares de metal a ácido cítrico y del ácido cítrico a etilenglicol de 1:2 y de 1:4, respectivamente. Lin et al (2006) empleó el mismo método para sintetizar una muestra de NiTiO_3 y CoTiO_3 similares al presente trabajo.

Método modificado de Pechini

Cantidades adecuadas de reactivos de Sigma-Aldrich fueron utilizadas, como el nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NiO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NiO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100%), nitrato

de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NiO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,5%) e isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$ Ti, 97%) se emplearon. Se utilizó relaciones molares de metal a ácido cítrico y del ácido cítrico a etilenglicol de 1:2 y de 1:4.

Los reactivos de níquel, cobalto y lantano fueron disueltos en agua. En el caso del reactivo de titanio, este fue disuelto en una solución 3,4 M de ácido nítrico previo al calentamiento a 60 °C para la evaporación del isopropóxido. Seguido a eso se añadió un volumen hidróxido de amonio cercano al volumen de ácido nítrico a la solución para obtener el citrato de titanio. Esta solución fue envejecida durante la noche a temperatura ambiente.

Los citratos de lantano, cobalto y níquel se prepararon de la misma forma que el citrato de titanio excepto que se omite la adición de hidróxido de amonio. Una vez obtenidos los citratos, se mezclaron formando una solución la cual se calentó hasta 90 °C para luego añadir etilenglicol. Posteriormente se dejó envejecer la solución durante la noche a temperatura ambiente y se evaporó a una temperatura de 60 °C donde se obtuvo una resina.

Finalmente, la resina se sometió a calcinación en un horno a 240 °C durante 1 h y luego a 450 °C durante 4 h a una velocidad de 2 °C min^{-1} . Se obtuvo un material poroso el cual fue calcinado en aire a 800 °C durante 17 h a una velocidad de 10 °C min^{-1} . El producto de esta última calcinación fue un polvo negro el cual se molió en un mortero de ágata.

Caracterización

Fluorescencia de rayos X, XRF

Para caracterizar la composición química de los materiales sintetizados se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X, el equipo utilizado fue un espectrómetro Rigaku Primi equipado con un tubo de rayos X de Pd que funciona a 50 W (40 kV, 1,25 mA) junto con un paquete de software ZSX.

Aproximadamente 200 mg de muestra se empaquetaron en una copa de muestra de polietileno cubierta con una película delgada de polipropileno que luego se fijó con un anillo.

Difracción de rayos X, XRD

Para recolectar los datos de la reducción con la técnica de difracción de rayos X (XRD), se utilizó un difractómetro Rigaku Miniflex II equipado con un monocromador de grafito de haz incidente de hendidura fija, con radiación Cu K α (30 kV y 15 mA) y un detector de centello. En la hendidura se colocaron 300 mg de muestra empaquetada más una fina capa de muestra de compuesto en polvo. El rango 2θ de medición de la intensidad de pico fue de 5 a 90° con un tamaño de paso de 0,02° y velocidad de paso de 6s⁻¹ para el caso del LaNiTiO₃, para las otras muestras el tamaño y velocidad de paso fue de 0,05° y 1s⁻¹ respectivamente. Los valores de tamaño y de velocidad de paso de conteo se emplearon después en el análisis TPR.

Reducción a temperatura programada, TPR

Para determinar el contenido de Ni⁰ (perovskitas libres de Co) (Zhang et al., 2015) o Ni⁰-Co⁰ (perovskitas que contienen Co) (Huang et al., 2005) en las perovskitas después de la reducción se utilizó la reducción a temperatura programada (TPR). El TPR se llevó a cabo en un equipo convencional con detector de conductividad térmica y reactor de tubo de cuarzo de microflujo. Se utilizó Ar como gas de referencia con 30 ml min⁻¹ de caudal al igual que el de la mezcla reductora.

Para la perovskita LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃ con 1,8% H₂/Ar se realizó la reducción en dos pasos: (1) deshidratación de 350 mg de LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃ a 150 °C durante 1 h bajo flujo de Ar, y (2) reducción de temperatura ambiente a 1000 °C seguido de un período isotérmico a 1000 °C durante 45 min.

Para las perovskitas LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃, LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃ y LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃ con 10% H₂/Ar en lugar de 1,8% H₂/Ar, se empleó una cantidad de muestra igual a 1400 mg, un caudal de 55 ml min⁻¹ y un

período isotérmico igual a 330 min. El grado de reducción RD se calculó mediante la integración del pico máximo alrededor de 1000 °C y el período isotérmico.

Refinamiento de Rietveld usando el programa FullProf

Se empleó el software Fullprof Suite Program (Rodríguez-Carvajal, 1993) para realizar el refinamiento de las muestras. Para los materiales sintetizados, se refinaron parámetros de fondo, factor de escala, coeficientes de la línea base, parámetros de red y perfil de pico y posiciones atómicas del La^{3+} y O^{2-} excepto la coordenada x para poder alcanzar la convergencia. El desplazamiento isotrópico (Biso) se mantuvo en 0,5 Å tal como lo hace Attfield et al. (2004). Además, la fracción de ocupación de sitio (Occ) no se refinó para poder alcanzar la convergencia y se empleó la función pseudo-Voigt para describir los picos de los patrones XRD.

En el caso de las perovskitas luego de la reducción se definieron los parámetros de fondo mediante un polinomio de cuarto orden en 2θ y se refinaron simultáneamente la escala, los parámetros de perfil, los parámetros estructurales, Sycos y los parámetros de asimetría. Para obtener el análisis cuantitativo de fases se emplearon los modelos estructurales de Ni^0 (ICSD: 53807, (ICSD, 2017)), La_2O_3 (ICSD: 641603, (ICSD, 2017)), La_2TiO_5 (ICSD: 261167, (ICSD, 2017)), and La_2NiO_4 (ICSD:98562, (ICSD, 2017)).

Para las perovskitas no estequiométricas se utilizó un modelo de estructura cúbica en donde los picos se modelan utilizando la función Pseudo-Voigt convolucionada de Thompson-Cox-Hastings con una función de asimetría de divergencia axial. El desplazamiento isotrópico para el La, Ni, Ti, O se mantiene constante según Yang et al. (2012) igual que el Co según Panfilov et al. (2020). Los pequeños picos de la perovskita $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-10}$ se modelaron utilizando La_2O_3 o La_2NiO_4 no estequiométrico (Guamán-Ayala et al., 2022).

Los parámetros identificados en la Figura 6 se pueden describir en la Tabla 1:

Tabla 1

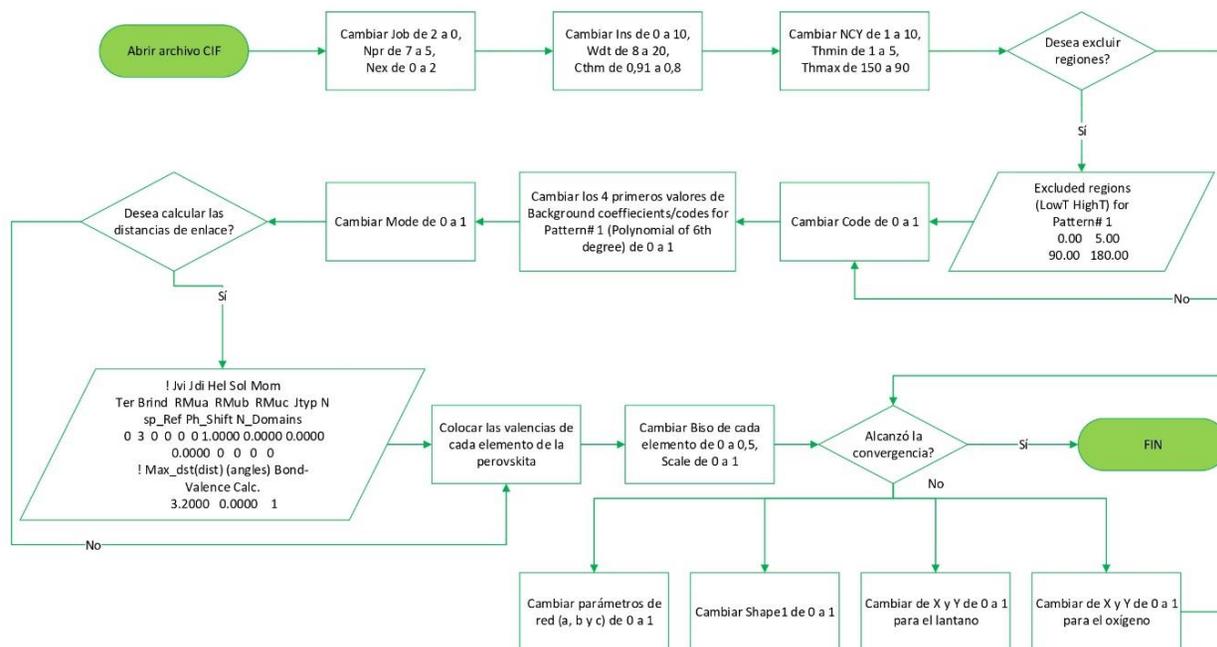
Significado de los parámetros encontrados en el archivo PCR

| Parámetro | Significado/ Uso (Rodríguez-Carvajal, 2001) |
|--|--|
| Job | Permite realizar el refinamiento. |
| Npr | Indica el tipo de algoritmo que va a simular el pico. |
| Nph | Indica el número de fases que se refinaron para simular el difractograma de rayos X. |
| Nex | Indica el número de regiones del difractograma que no se mostraron o graficaron. |
| Ins, Wdt, Cthm, Sycos, Code | Parámetros que permitieron realizar el refinamiento. |
| NCY | Número de ciclos o veces en que se realizó el refinamiento. |
| Thmin y Thmax | Valor mínimo y valor máximo del ángulo 2θ . |
| Background coefficients/ codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree) | 6 parámetros relacionados con la línea base del difractograma que permitió realizar el refinamiento. |

| Parámetro | Significado/ Uso (Rodríguez-Carvajal, 2001) |
|-------------------------------------|--|
| More | Parámetro que cambió de 0 a 1 para calcular la distancia de en la ce entre los metales y el oxígeno. |
| Scale | Escala que permitió obtener la altura exacta del difractograma de rayos X. |
| a, b, c, Alpha, beta y gamma | Parámetros de red de la celda relacionada con la estructura cristalina del material refinado. |
| U, V, W, X y Shape1 | Parámetros de pico que permitieron simular el pico del difractograma de rayos X. |
| Biso | Parámetro de desplazamiento isotrópico. |
| Occ | Grado de ocupación de los elementos. |

Figura 7

Procedimiento para realizar el refinamiento de una perovskita con grupo espacial $Pbnm$.



En el caso de una perovskita con grupo espacial $Pm\bar{3}m$, se sigue el mismo procedimiento sin embargo se mantiene los parámetros de Npr, Nph. Además, se cambiaron los valores de la columna Biso para el lantano de 0 a 1,5 y para el titanio, níquel y oxígeno de 1,0. No se cambiaron los valores de los parámetros de X, Y o Z para el lantano, titanio y níquel. A diferencia del material con la estructura Pbnm, en este caso no se libera el valor de Shape1.

Figura 8

Creación de archivos PCR a partir de archivos CIF.

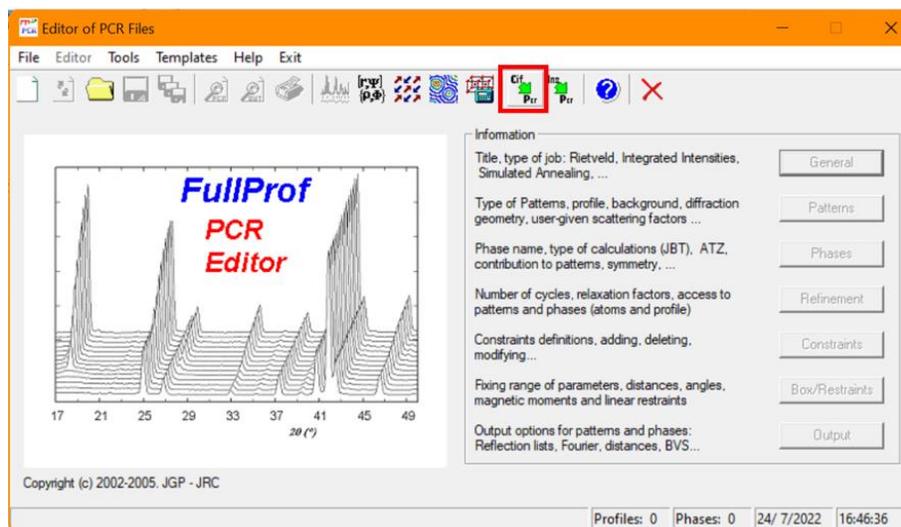


Figura 9

Interfaz editor de archivos PCR, botón de guardar y botón de visualizar el archivo PCR que se modifica conforme cambian los parámetros.

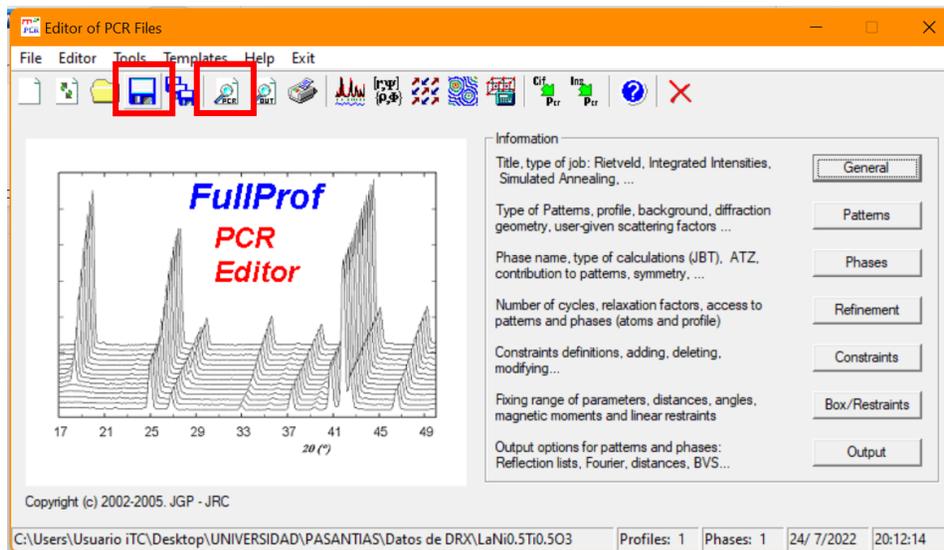


Figura 12

Línea de código insertada en el archivo PCR para calcular la distancia de enlace.

```

LA2NIT1_teste2.pcr: Bloc de notas
Archivo  Editar  Ver
!
! Zero   Code   SyCos   Code   SySin   Code Lambda   Code MORE ->Patt# 1
! 0.00000 0.0 -0.00124 61.0 0.00000 0.0 0.00000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
! 12.627 -3.641 -0.671 1.462 0.000 0.000
! 11.00 21.00 31.00 41.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 13.0525
!-----
Crystal and magnetic structure of the perovskites La2 M Ti O6 (M = Co, Ni)
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
! 4 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 240.144 0 7 1
!
!Jvi Jdi HeI Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
! 0 3 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0 0
!
! Max_dst(dist) (angles) Bond-Valence Calc.
! 3.2000 0.0000 1
!
P m -3 m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
La1 La+3 0.00000 0.00000 0.00000 1.50000 0.02083 0 0 0 0
Ti1 Ti+4 0.50000 0.50000 0.50000 1.00000 0.01042 0 0 0 0
Ni1 Ni+2 0.50000 0.50000 0.50000 1.00000 0.01042 0 0 0 0
O1 O-2 0.50000 0.50000 0.00000 1.00000 0.06250 0 0 0 0
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 -----> Phase # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
! 0.8351011E-03 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
! 51.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
Ln 1, Col 1 | 100% | Windows (CRLF) | UTF-8

```

Los detalles del refinamiento de cada muestra se observan a detalle en el Anexo 1.

Capítulo IV

Análisis y discusión de resultados

Caracterización de las perovskitas

Las perovskitas fueron caracterizadas mediante tres métodos. Mediante la fluorescencia de rayos X, XRF, se determinó la composición química de las muestras. La reducción a temperatura programada TPR, para obtener el grado de reducción de las muestras. La Difracción de rayos X en conjunto con el método de Rietveld determinó las fases cristalinas presentes y el grado de reducción de las muestras.

Fluorescencia de Rayos X

Se aplica la fluorescencia de Rayos X a las perovskitas para corroborar su correcta sintetización. Para comprobar que el método es eficiente, se compara los valores teóricos de la composición química de los elementos con los valores obtenidos por la fluorescencia de rayos X. Los valores experimentales son cercanos a los valores teóricos. Es importante señalar que la diferencia entre los valores teórico y experimental se debe a errores experimentales.

Tabla 2

Comparación de la composición química de las perovskitas obtenidas mediante XRF y el valor teórico.

| LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O | | |
|--|----------------------|---------------------------|
| Elemento | Valor Teórico | Valor Experimental |
| La (wt.%) | 72,3 | 71,1 |
| Ni (wt.%) | 15,3 | 16,5 |
| Ti (wt.%) | 12,4 | 12,4 |
| LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O | | |

| Elemento | Valor Teórico | Valor Experimental |
|--|---------------|--------------------|
| La (wt.%) | 72,1 | 71,3 |
| Ni (wt.%) | 15,2 | 16,6 |
| Ti (wt.%) | 11,2 | 10,3 |
| Co (wt.%) | 1,5 | 1,8 |
| LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O | | |
| Elemento | Valor Teórico | Valor Experimental |
| La (wt.%) | 72,3 | 70,9 |
| Ni (wt.%) | 13,7 | 15,2 |
| Ti (wt.%) | 12,5 | 12 |
| Co (wt.%) | 1,5 | 1,9 |

Souza et al. (2021) reportó el tamaño promedio de los cristalitas, los datos XRD de las perovskitas preparadas y los resultados del refinamiento de Rietveld de las perovskitas sintetizadas.

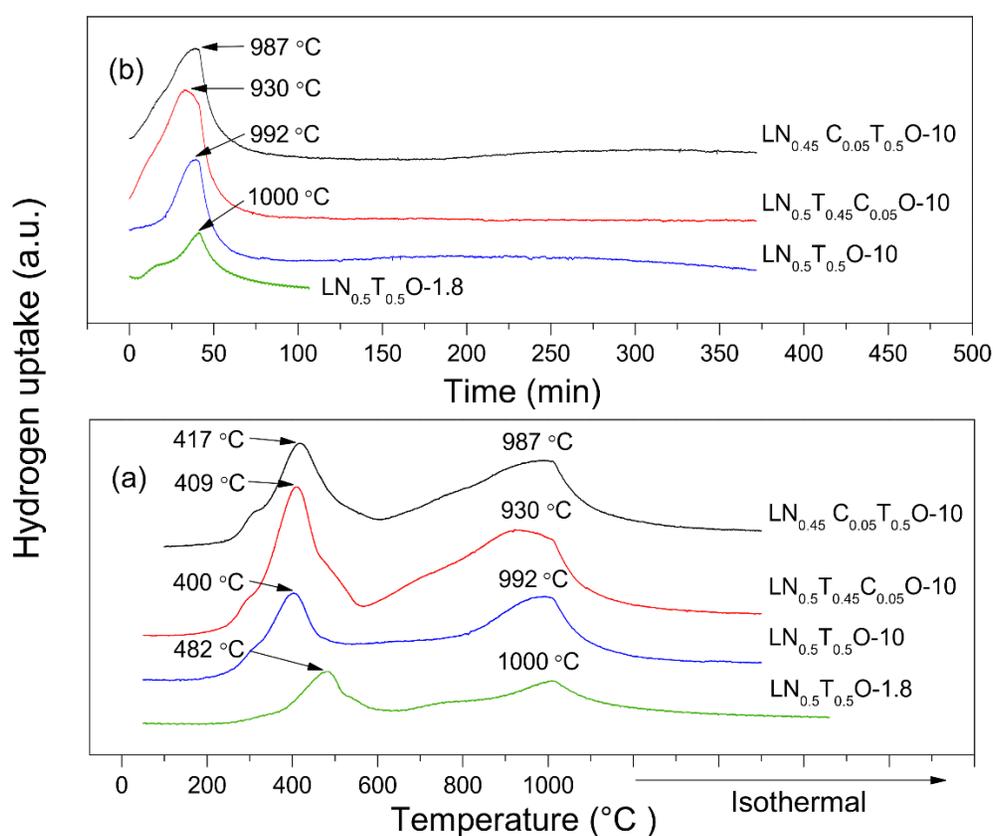
Reducción a Temperatura Programada, TPR

Los perfiles de TPR de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 13. Los picos a temperaturas más bajas se atribuyen a la reducción de Ni³⁺ a Ni²⁺, Co³⁺ a Co²⁺ para el caso de perovskitas que contienen cobalto y oxígeno adsorbido en la superficie de la muestra. Esta absorción de H₂ está de acuerdo con la ausencia de níquel metálico de LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-1,8 a 625 °C, como se indica en el Anexo 4. La valencia de Ni igual a 3+ junto con el oxígeno en la superficie de LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃ fue propuesta por Yang et al. (2009). Los picos de alta temperatura están asociados con la reducción de Ni²⁺ a Ni⁰⁺, o Ni²⁺ y Co²⁺ a Ni⁰ –Co⁰ para el caso de las perovskitas que contienen cobalto. La absorción de H₂ para cada perovskita reducida (Tabla 3) es mayor que el valor teórico esperado. Este aumento podría estar relacionado con la

reducción de NiO (perovskitas libres de Co) o NiO y CoO (perovskitas que contienen Co) de la oxidación del vapor de agua, como consecuencia del bajo caudal utilizado en el análisis (Satterfield, 1991).

Figura 13

Absorción de H₂ (a) desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, junto con (b) período isotérmico igual a 45 min para LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-1,8, y 330 min para LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-10, LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃-10 y LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃-10.



Nota. Recuperado de Cation reducibility of LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃, LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃, and LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃ perovskites from X-ray powder diffraction data using the Rietveld method, Guamán-Ayala et al., 2022.

Tabla 3

Absorción de hidrógeno para los diferentes picos y grado de reducción del TPR (RD_{TPR}) para $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}$, $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-10}$, $LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O_{3-10}$, y $LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O_{3-10}$.

| | $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}$ | $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-10}$ | $LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O_{3-10}$ | $LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O_{3-10}$ |
|--|-------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| | | | 10 | -10 |
| Absorción de H₂ | $8,2 \times 10^{-4}$ | ^c $3,818 \times 10^{-4}$ | ^c $6,045 \times 10^{-4}$ | ^c $4,649 \times 10^{-4}$ |
| (mol H₂g⁻¹) | | ^d $8,962 \times 10^{-4}$ | ^d $1,249 \times 10^{-3}$ | ^d $9,219 \times 10^{-4}$ |
| | | ^e $1,376 \times 10^{-3}$ | ^e $1,538 \times 10^{-3}$ | ^e $1,165 \times 10^{-3}$ |
| RD_{TPR} | 39,4 | ^f 43 | ^f 54,7 | ^f 44,3 |
| | | ^g 66,1 | ^g 67,3 | ^g 56 |

Nota. Absorción de H₂ para el pico a ^cbaja temperatura, ^dalta temperatura y ^eperíodo isotérmico. RD calculado a partir de la integración del ^fpico a alta temperatura y el ^gperíodo isotérmico.

Difracción de Rayos X, XRD

Las condiciones experimentales de la Difracción de rayos X fueron presentadas en el Capítulo III – Metodología. El software empleado para graficar los resultados experimentales fue FullProf mediante la interfaz WinPLOTR y se presentan en la Figura 12.

De acuerdo con la composición de fases obtenidas en este trabajo, La_2TiO_5 , Ni, La_2O_3 , y La_2NiO_4 están relacionados con La_2NiTiO_6 ($2LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ o $4La_{0,5}Ni_{0,25}Ti_{0,25}O_{1,5}$), por ende, se pueden plantear las reacciones que describen la reducción en la Tabla 4.

Tabla 4

Reacciones de reducción de la perovskita La_2NiTiO_6 .

| Reacción | N° |
|---|------------|
| $La_2TiO_5 + NiO \rightarrow La_2NiTiO_6$ | Reacción 1 |
| $La_2O_3 + NiO + TiO_2 \rightarrow La_2NiTiO_6$ | Reacción 2 |
| $La_2NiO_4 + TiO_2 \rightarrow La_2NiTiO_6$ | Reacción 3 |
| $La_2O_3 + TiO_2 \rightarrow La_2TiO_5$ | Reacción 4 |
| $La_2O_3 + NiO \rightarrow La_2NiO_4$ | Reacción 5 |

En la Figura 12a,b se observa que después de la reducción de la perovskita $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ con distintas mezclas reductoras, la composición de las fases fue diferente.

Para el caso de la mezcla 1,8% H_2/Ar las fases de mayor proporción fueron La_2O_3 y el precursor no estequiométrico mientras que la fase Ni^0 (níquel metálico) se presentó en menor proporción. La Reacción 2 explica la presencia de La_2O_3 y Ni^0 después del tratamiento de reducción. Sin embargo, en la Figura 12a, no se pudo observar ningún pico relacionado con la existencia de un compuesto que contenga Ti diferente del $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ no estequiométrico. Por lo tanto, $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}$ presenta TiO_2 amorfo. Este compuesto, junto con La_2O_3 , puede formar La_2TiO_5 a través de la Reacción 4. La presencia de TiO_2 amorfo no influyó en el valor de composición de fase de Ni^0 porque TiO_2 se contabilizó junto con el La_2O_3 amorfo usando el La_2O_3 (ICSD: 641603), según se indica en el siguiente procedimiento:

Para el caso de $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}$, las fases Ni^0 y La_2O_3 muestran valores de composición de fase iguales a 4,46(43)% y 31,67(2,23)% (Tabla 5), respectivamente, por lo tanto,

$$4,46 \text{ g Ni} = 4,46 \text{ g Ni} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{58,69 \text{ g Ni}} = 0,075993 \text{ mol Ni} = 0,075993 \text{ mol NiO}$$

$$0,075993 \text{ mol NiO} = 0,075993 \text{ mol TiO}_2 \text{ (Reacción 2)}$$

Dado que el valor de la fase de composición de La_2O_3 comprenderá todas las fases amorfas en $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-1,8}$, este valor de composición de fase representará la cantidad de La_2TiO_5 porque este último compuesto se puede formar a partir de La_2O_3 y TiO_2 (Reacción 4), por lo tanto,

$$31,67 \text{ g La}_2\text{TiO}_5 = 31,67 \text{ g La}_2\text{TiO}_5 \times \frac{1 \text{ mol La}_2\text{TiO}_5}{405,69 \text{ g La}_2\text{TiO}_5}$$

$$31,67 \text{ g La}_2\text{TiO}_5 = 0,078 \text{ mol La}_2\text{TiO}_5 = 0,078 \text{ mol TiO}_2 \text{ (Reacción 4)}$$

Por otro lado, antes del tratamiento de reducción:

$$100 \text{ g La}_2\text{NiTiO}_6 = 100 \text{ g La}_2\text{NiTiO}_6 \left(\frac{1 \text{ mol La}_2\text{NiTiO}_6}{480,38 \text{ g La}_2\text{NiTiO}_6} \right)$$

$$100 \text{ g La}_2\text{NiTiO}_6 = 0,208169 \text{ mol La}_2\text{NiTiO}_6$$

Del porcentaje de valor de composición de fase de 63,87 (1,65)% (Tabla 5):

$$63,87 \text{ g La}_2\text{NiTiO}_6 = 63,87 \text{ g La}_2\text{NiTiO}_6 \left(\frac{1 \text{ mol La}_2\text{NiTiO}_6}{480,38 \text{ g La}_2\text{NiTiO}_6} \right)$$

$$63,87 \text{ g La}_2\text{NiTiO}_6 = 0,132957 \text{ mol La}_2\text{NiTiO}_6$$

$$\text{La}_2\text{NiTiO}_6 \text{ consumido} = (0,208169 - 0,132957) \text{ mol La}_2\text{NiTiO}_6$$

$$\text{La}_2\text{NiTiO}_6 \text{ consumido} = 0,075212 \text{ mol La}_2\text{NiTiO}_6 = 0,075212 \text{ mol TiO}_2 \text{ (Reacción 2)}$$

Por tanto, la masa de TiO_2 de la composición de fase de Ni^0 es aproximado a la masa de TiO_2 de la composición de fase de La_2O_3 que a su vez se aproxima a la masa de TiO_2 de la composición de fase de $\text{La}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_{1,5}$.

$$0,075993 \text{ mol TiO}_2 \approx 0,078 \text{ mol TiO}_2 \approx 0,075212 \text{ mol TiO}_2$$

Dado que la cantidad de masa de TiO_2 concordó con los valores de composición de fase para $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-1,8}$, los valores están en balance de materia, lo que explica su magnitud en la Tabla 5. Además, TiO_2 es una fase amorfa y se consideró con el La_2O_3 amorfo por la fase La_2O_3 (ICSD: 641603) para el refinamiento según el Anexo 2 y 3.

Por otro lado, con la mezcla 10% H_2/Ar las fases de mayor proporción fueron La_2TiO_5 y el precursor no estequiométrico mientras que la fase La_2O_3 se presentó en menor porcentaje. Además, con 10% H_2/Ar de mezcla reductiva, aumentó el número de fases de la perovskita.

Como se observa en la Tabla 5, los tamaños promedio de los cristalitas no superaron los 39,8 nm, lo que demuestra que estos materiales están compuestos por nanoestructuras.

Los parámetros de celda unitaria fueron similares a los reportados para $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ (ICSD, 2017). Las distancias de enlace metal-oxígeno fueron cercanas a los valores encontrados en (ICSD, 2017), excepto las distancias de enlace $B\text{-O1}$ y $B\text{-O2}$ para la perovskita obtenida a partir de la sustitución parcial de Ti^{4+} por Co^{2+} en 0,05 mol. Estos resultados se atribuyeron a diferentes distancias de enlace de metal a oxígeno para cationes B con dos valencias diferentes (Ni^{2+} , Ni^{3+} , Ti^{4+} , y Co^{1+}) asumidas para lograr la electroneutralidad. Por lo tanto, los datos XRD del polvo muestran que la simetría de las perovskitas preparadas es ortorrómbica, con el grupo espacial Pbnm.

Los perfiles XRD experimentales y calculados para $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-1,8}$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-10}$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-10}$, y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-10}$ se representan en la Figura 14. Además, los resultados de refinamiento correspondientes se indican en la Tabla 5.

Figura 14

Espectroscopía de Difracción de Rayos X (XRD) observados (círculos negros), calculados por FullProf (línea roja) y de diferencia (línea inferior gris) para (a) $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-1,8}$, (b) $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-10}$, (c) $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-10}$, y (d) $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-10}$.

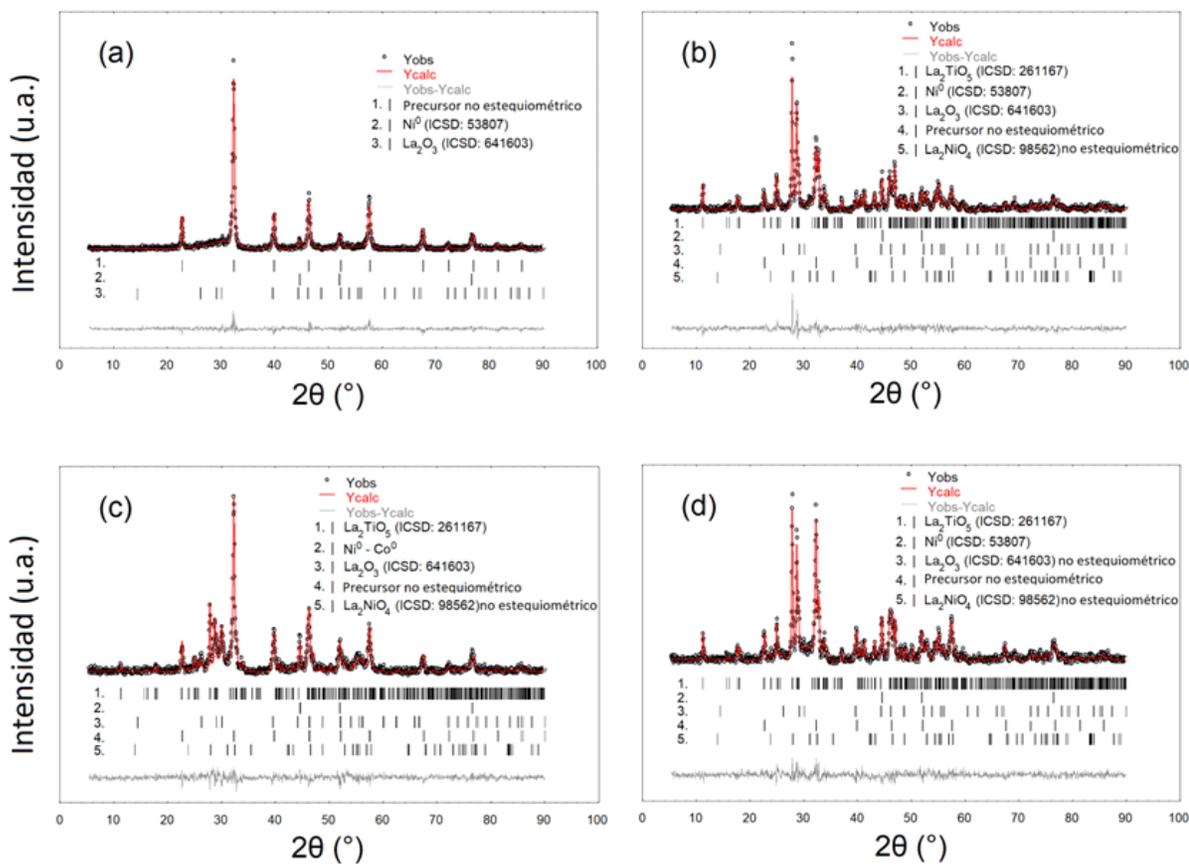


Tabla 5

Tamaño promedio de cristalito, análisis de fase, factores de discrepancia convencionales del refinamiento de Rietveld de los datos de XRD del polvo, absorción de H₂, RD calculado usando el refinamiento de Rietveld (RD_{RR}) para LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-1,8, LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-10, LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃-10, y LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃-10.

| Parámetro | LaNi _{0,5} Ti _{0,5} O ₃ -1,8 | LaNi _{0,5} Ti _{0,5} O ₃ -10 | LaNi _{0,5} Ti _{0,45} Co _{0,05} O ₃ - 10 | LaNi _{0,45} Co _{0,05} Ti _{0,5} O ₃ - 10 |
|--|---|--|--|--|
| Tamaño promedio del cristalito (nm) ^a | 32,09 | 29,71 | 20,71 | 27,68 |
| Ni⁰ | | | | |
| Factor de escala (1 x 10 ⁴) | 0,64438(6096) | 1,45680(136) | 1,10998(1808) | 1,43199(141) |
| Composición (wt.%) | 4,46(43) | 11, 65(13) | 9,64(20) | 11,48(15) |
| Rbragg (%) | 4,3 | 5,91 | 10,1 | 10,8 |
| La₂O₃ | | | | |
| Factor de escala (1 x 10 ⁵) | 17,4565(1,1636) | 0,7172(1158) | 7,8510(2178) | 10,5043(12154) |
| Composición (wt.%) | 31,67(2,23) | 1,50(24) | 17,79(55) | 5,49(64) |
| Rbragg (%) | 9,85 | 10,9 | 10,2 | 9,76 |
| La₂TiO₅ | | | | |

| Parámetro | LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-1,8 | LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-10 | LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃- | LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃- |
|---|--|---|---|---|
| | | | 10 | 10 |
| Factor de escala (1 x 10 ⁶) | | 9,517(136) | 3,161(84) | 7,629(141) |
| Composición (wt.%) | | 59,20(1,06) | 21,31(63) | 47,49(1,06) |
| Rbragg (%) | | 8,95 | 14,4 | 9,64 |
| Precursor no estequiométrico^b | | | | |
| Factor de escala (1 x 10 ³) | 2,609499(31172) | 0,613126(22146) | 1,437841(28372) | 0,897189(22910) |
| Composición (wt.%) | 63,87(1,65) | 17,34(65) | 44,33(1,05) | 25,42(72) |
| Rbragg (%) | 5,02 | 7,7 | 5,30 | 5,86 |
| La₂NiO₄ no estequiométrico | | | | |
| Factor de escala (1 x 10 ⁵) | | 3,3861(136) | 2,0976(1808) | 3,3186(141) |
| Composición (wt.%) | | 10,31(12) | 6,94(61) | 10,12(13) |
| Rbragg (%) | | 8,57 | 13,3 | 10,3 |
| Rp (%) | 20,6 | 23,3 | 25,7 | 24,2 |
| Rwp (%) | 26,6 | 29,4 | 31 | 30,5 |
| | 1,23 | 1,35 | 1,33 | 1,31 |
| RD _{RR} | 36,5 | 95,3 | 71,9 | 93,9 |

Nota. ^aTamaño promedio de cristalita de Ni⁰ para perovskitas libres de Co y de Ni⁰-Co⁰ para perovskitas que contienen Co. Además, el valor de la deformación fue igual a 3867×10^{-4} para todas las perovskitas reducidas.

^bEl precursor no estequiométrico para LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-1,8 es el mismo para el caso de LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-10. Por otro lado, el precursor no estequiométrico de LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-10/LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃-10/LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃-10 es LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃ no estequiométrico/ LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃ no estequiométrico/ LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃ no estequiométrico.

Los precursores no estequiométricos después de la reducción mostraron una simetría cúbica con grupo espacial Pm $\bar{3}$ m. Estos resultados difieren de las correspondientes perovskitas preparadas (simetría ortorrómbica, grupo espacial Pbnm, Souza et al. (2021). En condiciones reductoras, la transformación de fase de perovskita de simetría ortorrómbica a cúbica se muestra en Bahout et al. (2020) y Périllat-Merceroz et al. (2011).

Después de la reducción, las fases cristalinas reportadas en la literatura de perovskitas basadas en LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃ fueron similares a las observadas en este trabajo. Arrivé et al. (2013) redujo la perovskita La_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O₃ con 15 l h^{-1} de 2% H₂/Ar a 1300 °C por 2 h. Esta perovskita reducida presentó las mismas fases cristalinas observadas para la LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-10, con la mayor cantidad atribuida al precursor no estequiométrico.

Además, según la composición de fase de LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-10, LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃-10 y LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃-10, la reducción de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ no ocurre. Esta ausencia de Ti con una valencia igual a 3+ concuerda con la temperatura de inicio de reducción de Ti⁴⁺ de al menos 1500 °C (Arrivé et al., 2013).

En relación con LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-1,8 y LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O₃-10, el grado de reducción RD de Ni²⁺ a Ni⁰ calculada usando XRD acoplada al método de Rietveld fue igual a 36,5% y 95,3%, respectivamente. Para el caso de los LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O₃-10 y LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O₃-10, la reducción de Ni²⁺ y Co²⁺ a Ni⁰-Co⁰

calculado a partir de los datos XRD fue igual al 71,9% y al 93,9%, respectivamente. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos usando TPR ($\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -1,8: 39.4 %; $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -10, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ -10 y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -10: alrededor del 100 %, Tabla 3) y con el contenido de cationes oxidables del vapor de agua. Por lo tanto, aunque en la literatura se reporta el registro de patrones de XRD con conteos superiores a 10 000 (Rodríguez et al., 1999), el RD obtenido de TPR concuerda con el refinamiento de Rietveld de los patrones de XRD de cada perovskita.

La composición de fase de las perovskitas reducidas es evidencia de la modificación de la reducibilidad catiónica de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ con sustitución de cobalto de Ni^{2+} o Ti^{4+} en 0,05 mol. Esto está de acuerdo con la absorción de H_2 a 409 °C ($6,045 \times 10^{-4}$ mol H_2 g^{-1} , Tabla 3) para $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ -10, cuando se compara con el correspondiente para $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -10 ($3,818 \times 10^{-4}$ mol H_2 g^{-1} , Tabla 3) y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -10 ($4,649 \times 10^{-4}$ mol H_2 g^{-1} , Tabla 3).

El contenido de H_2 en el gas reductor no afectó el tamaño de cristalito promedio de Ni^0 (32,09 nm de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -1.8 vs. 29,71 nm de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ -10, Tabla 5), lo cual es opuesto a la tendencia esperada descrita por Schimpf & Muhler (2009) y Schmal (2016).

En cuanto a materiales reducidos con 10% H_2/Ar , y considerando valores de radios covalentes similares para níquel (1,24 Å) y cobalto (1,26 Å) (Cordero et al., 2008), valores de tamaños de cristalitos de Ni^0 - Co^0 son menores que los de solo Ni^0 lo que indica una interacción metal-soporte más débil de níquel reducido que la de Ni^0 - Co^0 en las perovskitas correspondientes después de la reducción. El soporte está formado por La_2TiO_5 , La_2O_3 , y compuestos no estequiométricos (el precursor y La_2NiO_4).

Capítulo V

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- Las perovskitas $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ se sintetizaron mediante el método de Pechini modificado. El refinamiento de Rietveld aplicado a estas perovskitas permitió evidenciar su simetría ortorrómbica y grupo espacial Pbnm . Después de la reducción, las estructuras no estequiométricas de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, mostraron simetría cúbica, con grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}m$.
- La población de Ni^{3+} y Co^{3+} del material $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ fue mayor que la observada en las otras perovskitas.
- La composición de la fase fue diferente para cada material preparado. Para el caso de la perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 con 1,8% H_2/Ar y 10% H_2/Ar fue igual a 36,5% y 95,3%, respectivamente. Además, la reducción de Ni^{2+} y Co^{2+} a $\text{Ni}^0\text{-Co}^0$ a partir de $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ usando 10% H_2/Ar fue igual a 71,9% y 93,9%, respectivamente.

Recomendaciones

- Para continuar con la investigación del grado de reducción de las perovskitas, emplear otro simulador con amplias bases de datos y modelos rigurosos que permita realizar el refinamiento de Rietveld.
- Evaluar las perovskitas estudiadas en este trabajo bajo diferentes porcentajes de mezcla reductora para permitir conocer que grupo espacial presenta.
- Evaluar la perovskita obtenida bajo condiciones experimentales en una reacción como por ejemplo el reformado de vapor con metano.

Bibliografía

- Al-Jubouri, S. M., Waisi, B. I., & Holmes, S. M. (2018). Rietveld texture refinement analysis of linde type a zeolite from X-ray diffraction data. *Journal of Engineering Science and Technology*, *13*(12), 4066–4077.
- Allegretta, I., Giannelli, R., Grisorio, R., Suranna, G. P., & Terzano, R. (2020). Chemical analysis of cesium lead-halide perovskite nanocrystals by total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, *164*. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105750>
- Arrivé, C., Delahaye, T., Joubert, O., & Gauthier, G. (2013). Exsolution of nickel nanoparticles at the surface of a conducting titanate as potential hydrogen electrode material for solid oxide electrochemical cells. *Journal of Power Sources*, *223*, 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.062>
- Attfield, M., Barnes, P., Cockcroft, J. K., & Driessen, H. (2004). *Advanced Certificate in Powder Diffraction (School of Crystallography, Birkbeck College, University of London)*.
- Bahout, M., Managutti, P. B., Dorcet, V., Le Gal La Salle, A., Paofai, S., & Hansen, T. C. (2020). In situ exsolution of Ni particles on the PrBaMn2O5 SOFC electrode material monitored by high temperature neutron powder diffraction under hydrogen. *Journal of Materials Chemistry A*, *8*(7), 3590–3597. <https://doi.org/10.1039/c9ta10159d>
- Bish, D. L., & Howard, S. A. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, *21*(2), 86–91. <https://doi.org/10.1107/S0021889887009415>
- Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A. E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., & Alvarez, S. (2008). Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, *21*, 2832–2838. <https://doi.org/10.1039/b801115j>

- Decorse-Pascanut, C., Berthon, J., Pinsard-Gaudart, L., Dragoe, N., & Berthet, P. (2009). Magnetic properties of low-doped bulk Sr(Ti, Co)O_{3-δ} perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(20), 3526–3531. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.06.065>
- Epp, J. (2016). X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81–124). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Fullprof Suite Program 3.0.* (2006). <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- Ghogia, A. C., Cayez, S., Machado, B. F., Nzihou, A., Serp, P., Soulantica, K., & Pham Minh, D. (2020). Hydrogen Spillover in the Fischer-Tropsch Synthesis on Carbon-supported Cobalt Catalysts. *ChemCatChem*, 12(4), 1117–1128. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901934>
- Giordano, F., Trovarelli, A., De Leitenburg, C., & Giona, M. (2000). A Model for the Temperature-Programmed Reduction of Low and High Surface Area Ceria. *Journal of Catalysis*, 193(2), 273–282. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2900>
- Guamán-Ayala, M., Tuza, P. V., & Souza, M. M. V. M. (2022). Cation reducibility of LaNi_{0.5}Ti_{0.5}O₃, LaNi_{0.5}Ti_{0.45}Co_{0.05}O₃, and LaNi_{0.45}Co_{0.05}Ti_{0.5}O₃ perovskites from X-ray powder diffraction data using the Rietveld method. *Powder Diffraction*, 2(2), 1–7. <https://doi.org/10.1017/s0885715622000112>
- Guirado, F., Galí, S., & Chinchón, S. (2000). Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases. *Cement and Concrete Research*, 30(7), 1023–1029. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00289-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00289-1)
- Huang, L., Bassir, M., & Kaliaguine, S. (2005). Reducibility of Co³⁺ in perovskite-type LaCoO₃ and promotion of copper on the reduction of Co³⁺ in perovskite-type oxides. *Applied Surface Science*,

243(1–4), 360–375. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.079>

Hwang, J., Rao, R. R., Giordano, L., Katayama, Y., Yu, Y., & Shao-Horn, Y. (2017). Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, *358*(6364), 751–756. <https://doi.org/10.1126/science.aam7092>

ICSD. (2017). *Inorganic Crystal Structure Database*. <https://bdec.dotlib.com.br/>

Kato, H., Okuda, T., Okimoto, Y., Tomioka, Y., Takenoya, Y., Ohkubo, A., Kawasaki, M., & Tokura, Y. (2002). Metallic ordered double-perovskite Sr₂CrReO₆ with maximal Curie temperature of 635 K. *Applied Physics Letters*, *81*(2), 328–330. <https://doi.org/10.1063/1.1493646>

Kim, C. Y., Sekino, T., & Niihara, K. (2010). Optical, mechanical, and dielectric properties of Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ thin film synthesized by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *55*(3), 306–310. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2250-5>

King, G., & Woodward, P. M. (2010). Cation ordering in perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(28), 5785–5796. <https://doi.org/10.1039/b926757c>

Kobayashi, K. I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., & Tokura, Y. (1998). Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, *395*(6703), 677–680. <https://doi.org/10.1038/27167>

Lin, Y. J., Chang, Y. H., Yang, W. D., & Tsai, B. S. (2006). Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ prepared by a modified Pechini method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *352*(8), 789–794. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.001>

Lucid, A. K., Keating, P. R. L., Allen, J. P., & Watson, G. W. (2016). Structure and Reducibility of CeO₂ Doped with Trivalent Cations. *Journal of Physical Chemistry C*, *120*(41), 23430–23440. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08118>

- Mahieux, P. Y., Aubert, J. E., Cyr, M., Coutand, M., & Husson, B. (2010). Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes - Contribution of the Rietveld method. *Waste Management, 30*(3), 378–388. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.023>
- Moram, M. A., & Vickers, M. E. (2009). X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics, 72*(3). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/3/036502>
- Panfilov, A. S., Lyogenkaya, A. A., Grechnev, G. E., Pashchenko, V. A., Vasylechko, L. O., Hreb, V. M., & Kovalevsky, A. V. (2020). Effects of Temperature and Pressure on the Magnetic Properties of La_{1-x}Pr_xCoO₃. *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics, 257*, 2000085. <https://doi.org/10.1002/pssb.202000085>
- Pérrillat-Merceroz, C., Gauthier, G., Roussel, P., Huve, M., Gelin, P., & Vannier, R. N. (2011). Synthesis and Study of a Ce-Doped La / Sr Titanate for Solid Oxide Fuel Cell Anode Operating Directly on Methane edric P. *Chemistry of Materials, 23*, 1539–1550. <https://doi.org/10.1021/cm103316b>
- Potts, P. J., & Webb, P. C. (1992). X-ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration, 44*, 251–296. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90052-a](https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90052-a)
- Rayner, M. K., Billing, D. G., & Coville, N. J. (2014). In-situ X-ray diffraction activation study on an Fe/TiO₂ pre-catalyst. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 70*(3), 498–509. <https://doi.org/10.1107/S2052520614011238>
- Reiche, M. A., Maciejewski, M., & Baiker, A. (2000). Characterization by temperature programmed reduction. *Catalysis Today, 56*(4), 347–355. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00294-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00294-1)
- Rodríguez-Carvajal, J. (2001). *Fullprof Manual*. <http://www.ill.eu/sites/fullprof>
- Rodríguez-Carvajal, Juan. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter, 192*(1–2), 55–69.

[https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)

Rodríguez, E., Álvarez, I., López, M. L., Veiga, M. L., & Pico, C. (1999). Structural, Electronic, and Magnetic Characterization of the Perovskite $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1/2$). *Journal of Solid State Chemistry*, *148*(2), 479–486. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8483>

Schimpf, S., & Muhler, M. (2009). Methanol Catalysis. In K. P. De Jong (Ed.), *Synthesis of Solid Catalysis* (First, pp. 329–352). Wiley-VCH.

Schmal, M. (2016). *Heterogeneous catalysis and its Industrial Applications*. Springer.

Scrivener, K. L., Füllmann, T., Gallucci, E., Walenta, G., & Bermejo, E. (2004). Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, *34*(9), 1541–1547. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.014>

Shatokha, V. (2012). The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method. In *Sintering: Methods and products* (1st ed., p. 326). IntechOpen.

Smyth, D. M. (2009). Perovskite: The electrically active structure. *Ferroelectrics*, *380*(1 PART 1), 1–13. <https://doi.org/10.1080/00150190902869855>

Souza, M. M. V. M., Maza, A., & Tuza, P. V. (2021). X-ray powder diffraction data of $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, and $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites. *Powder Diffraction*, *36*(1), 29–34. <https://doi.org/10.1017/S0885715620000767>

Sumathi, R., Johnson, K., Viswanathan, B., & Varadarajan, T. K. (1998). Selective oxidation and dehydrogenation of benzyl alcohol on $\text{AB}'\text{O}_3$ (A=Ba, B=Pb, Ce, Ti and B'=Bi, Cu, Sb)-type perovskite oxides-temperature programmed reduction studies. *Applied Catalysis A: General*, *172*(1), 15–22. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00119-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00119-7)

- Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . *Powder Diffraction*, 21(1), 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
- Tuza, P. V., & Souza, M. M. V. M. (2016). Steam Reforming of Methane over Catalyst Derived from Ordered Double Perovskite: Effect of Crystalline Phase Transformation. *Catalysis Letters*, 146(1), 47–53. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1617-1>
- Tuza, P. V., & Souza, M. M. V. M. (2017a). B-cation partial substitution of double perovskite La₂NiTiO₆ by Co²⁺: Effect on crystal structure, reduction behavior and catalytic activity. *Catalysis Communications*, 97, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.030>
- Tuza, P. V., & Souza, M. M. V. M. (2017b). B-cation partial substitution of double perovskite La₂NiTiO₆ by Co²⁺: Effect on crystal structure, reduction behavior and catalytic activity. *Catalysis Communications*, 97, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.030>
- Vasala, S., Lehtimäki, M., Huang, Y. H., Yamauchi, H., Goodenough, J. B., & Karppinen, M. (2010). Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides, Sr₂MMoO_{6-δ} (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). *Journal of Solid State Chemistry*, 183(5), 1007–1012. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.004>
- Wang, Y., Xu, Y., Luo, L., Ding, Y., & Liu, X. (2010). Preparation of perovskite-type composite oxide LaNi_{0.5}Ti_{0.5}O₃-NiFe₂O₄ and its application in glucose biosensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 642(1), 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.02.001>
- Yang, M., Huo, L., Zhao, H., Gao, S., & Rong, Z. (2009). Electrical properties and acetone-sensing characteristics of LaNi_{1-x}Ti_xO₃ perovskite system prepared by amorphous citrate decomposition. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 143(1), 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.003>
- Yang, W. Z., Liu, X. Q., Lin, Y. Q., & Chen, X. M. (2012). Structure, magnetic, and dielectric properties of

La₂Ni(Mn_{1-x}Ti_x)O₆ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 111(8).

<https://doi.org/10.1063/1.4704392>

Yao, W. F., Xu, X. H., Wang, H., Zhou, J. T., Yang, X. N., Zhang, Y., Shang, S. X., & Huang, B. B. (2004).

Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52(2),

109–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.002>

Yongtao, Z., Haibo, H., Ledo, M., Hanqian, Z., & Jinfu, L. (2009). Quantitative carbide analysis using the

Rietveld method for 2.25Cr-1Mo-0.25V steel. *Materials Characterization*, 60(9), 953–956.

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.03.009>

Zhang, M., Ma, H., & Gao, Z. (2015). Phase composition of Ni/Mg_{1-x}Ni_xO as a catalyst prepared for selective methanation of CO in H₂-Rich gas. *Journal of Nanomaterials*, 2015(1).

<https://doi.org/10.1155/2015/790857>

Anexos