

**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE PETROQUÍMICA**

**Tema:**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $\text{LANi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  Y  $\text{LA}_2\text{NITiO}_6$   
NANOPARTÍCULAS DE PEROVSKITA DOBLE**

**AUTOR: CORDOVA CALDERON, JOSE ANTONIO**

**DIRECTOR: ING. ROBALINO CACUANGO, MILTON JAVIER**



**INTRODUCCIÓN**

**OBJETIVOS**

**MATERIALES Y MÉTODOS**

**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

**CONCLUSIONES**



*materials*

an Open Access Journal by MDPI



# CERTIFICATE OF PUBLICATION



Certificate of publication for the article titled:

Synthesis and Characterization of  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  Double Perovskite Nanoparticles

Authored by:

José Córdova-Calderón; Pablo V. Tuza; Mariana M. V. M. Souza

Published in:

*Materials* 2022, Volume 15, Issue 7, 2411

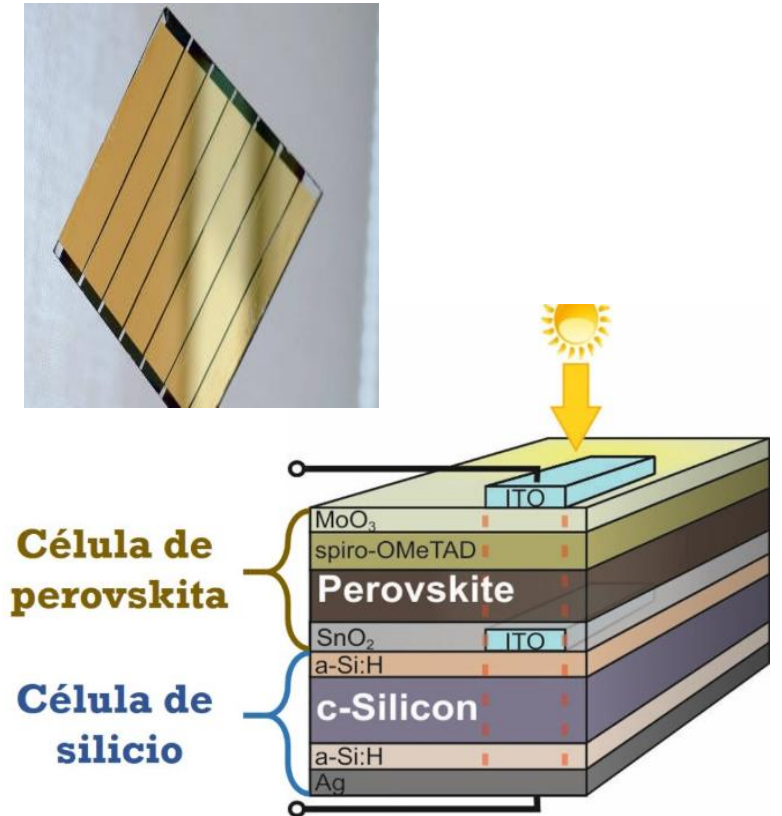
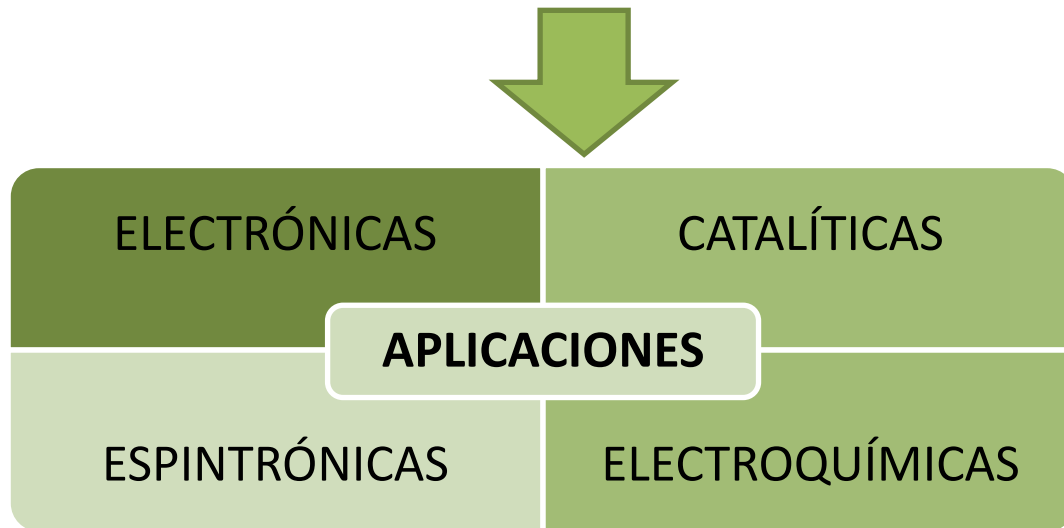


Academic Open Access Publishing  
since 1996

Basel, June 2022

# INTRODUCCIÓN

Las perovskitas son cristales inorgánicos, que presentan interesantes estructuras como: Electrónicas que van desde aislantes a metálicas, superconductividad, además poseen ordenamientos antiferromagnéticos, ferromagnéticos.



**Figura 1.** Célula solar de perovskita.  
Fuente: Helmholtz-Zentrum Berlin y École Polytechnique Fédérale de Lausanne

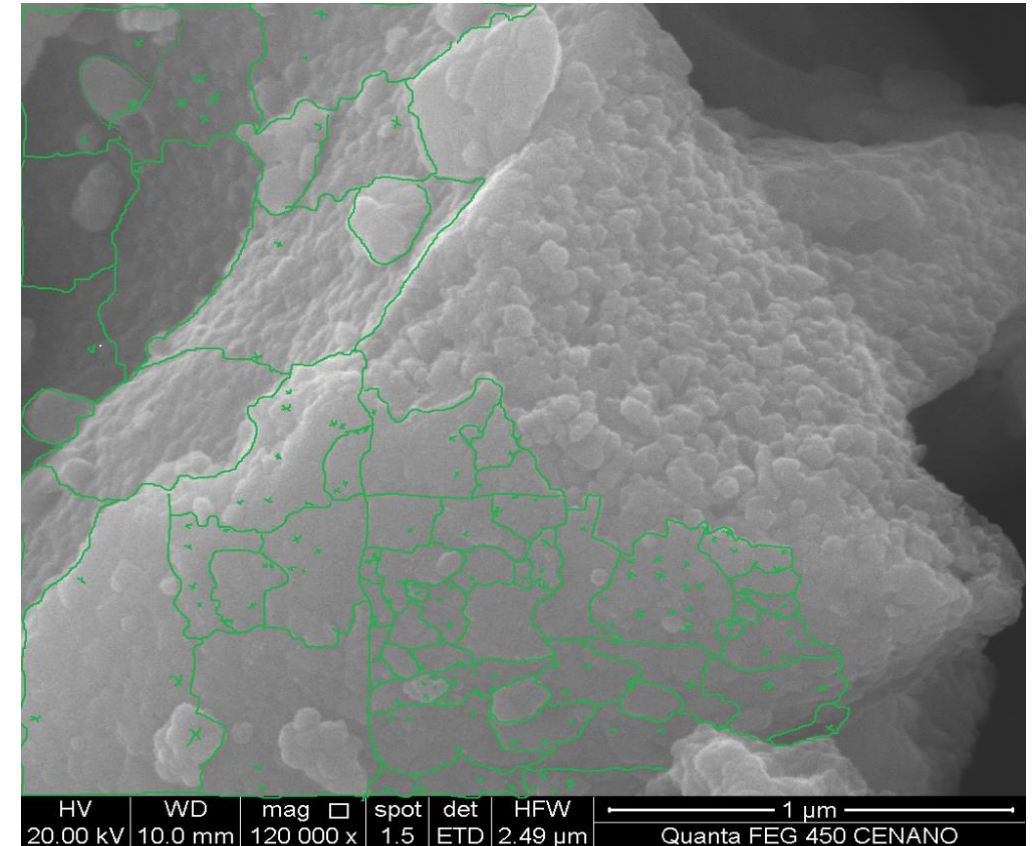
## MÉTODO DE PECHINI

Formación de compuestos estables

La polimerización de quelatos básicos

Formación de una resina de alto peso molecular

Tratamiento térmico



**Figura 2.** Imagen MEB de la muestra 2, después de ser sometida a tratamiento térmico.

# INTRODUCCIÓN

- Técnicas usadas frecuentemente para la caracterización de perovskitas

## Fluorescencia de rayos X (XRF)

- Permite conocer la composición química de las muestras en forma de óxido.

## Mediciones magnéticas

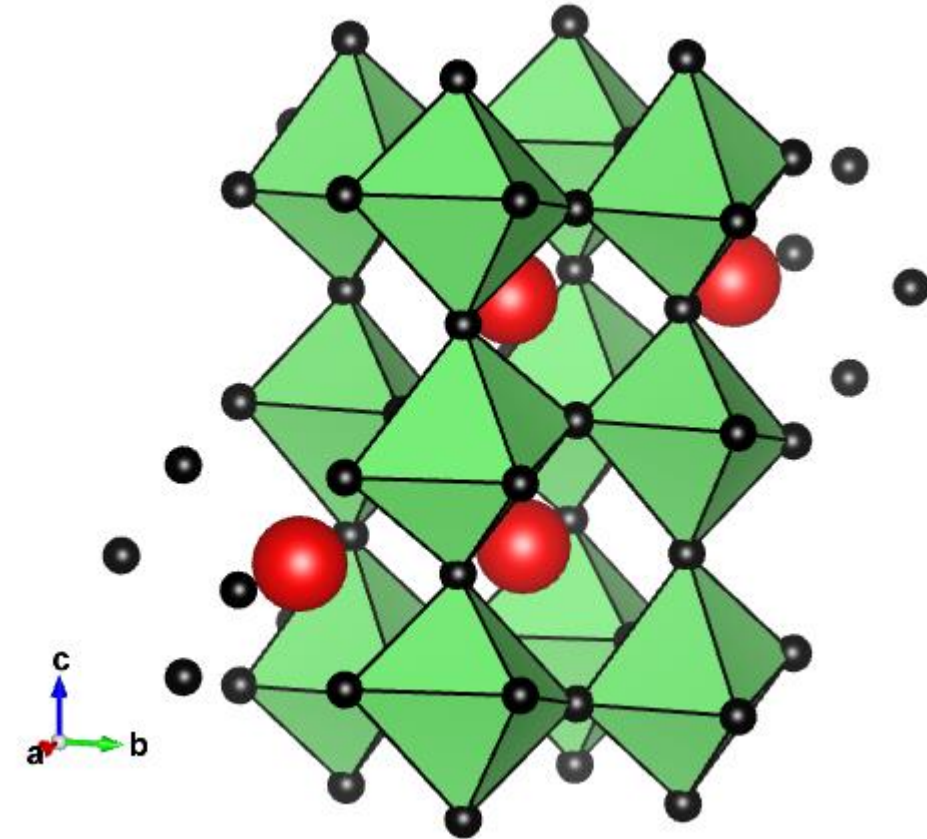
- Técnica usada para determinar comportamiento antiferromagnético en las muestras.

## Difracción de rayos X (XDR)

- Técnica para determinar la estructura cristalina de las muestras.

## Micrografía electrónica de barrido

- Técnica usada para determinar el tamaño promedio de partículas.



**Figura 3.** Estructura cristalina de perovskita doble.

**INTRODUCCIÓN**

**OBJETIVOS**

**MATERIALES Y MÉTODOS**

**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

**CONCLUSIONES**

## OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades estructurales y magnéticas de  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ , sintetizadas con una temperatura de calcinación inferior a las correspondientes condiciones térmicas reportadas para las mismas perovskitas dobles.



## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar las perovskitas dobles sintetizadas mediante el uso de fluorescencia de rayos x, difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido y análisis de magnetización.
- Determinar mediante un refinamiento de Rietveld propiedades del sistema cristalino de las perovskitas dobles sintetizadas.

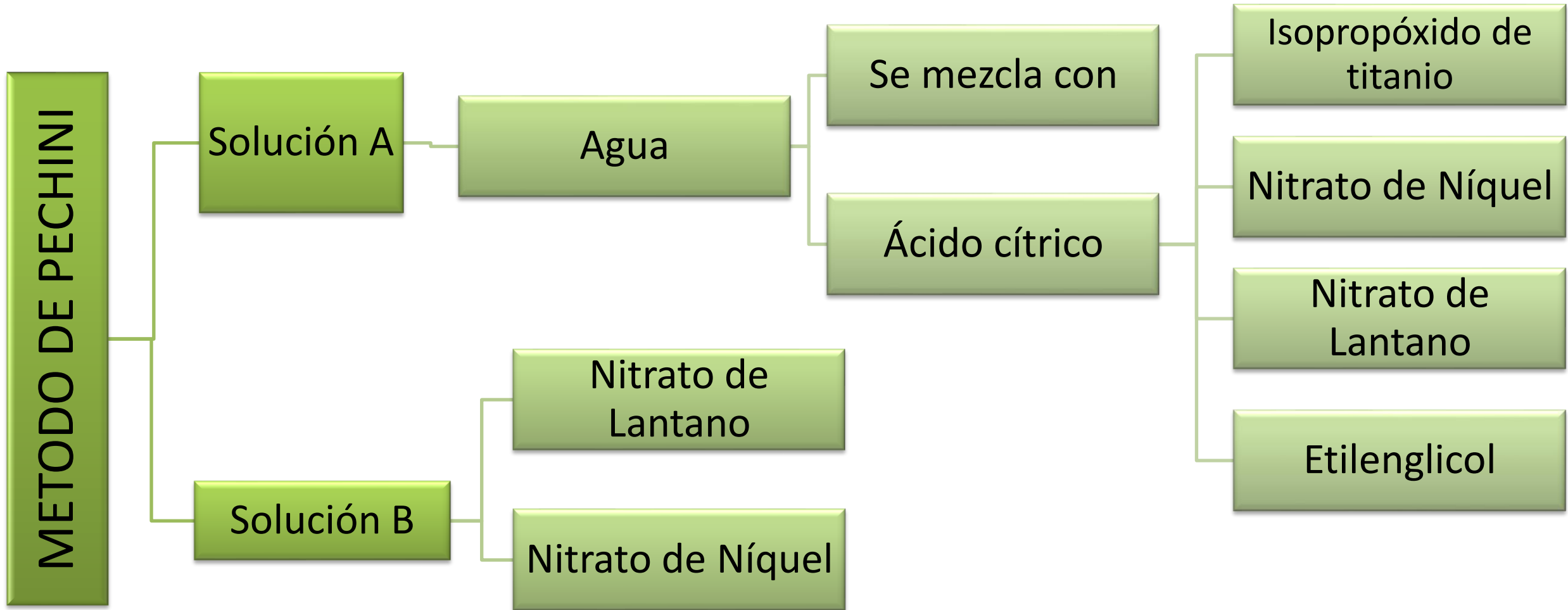
**INTRODUCCIÓN**

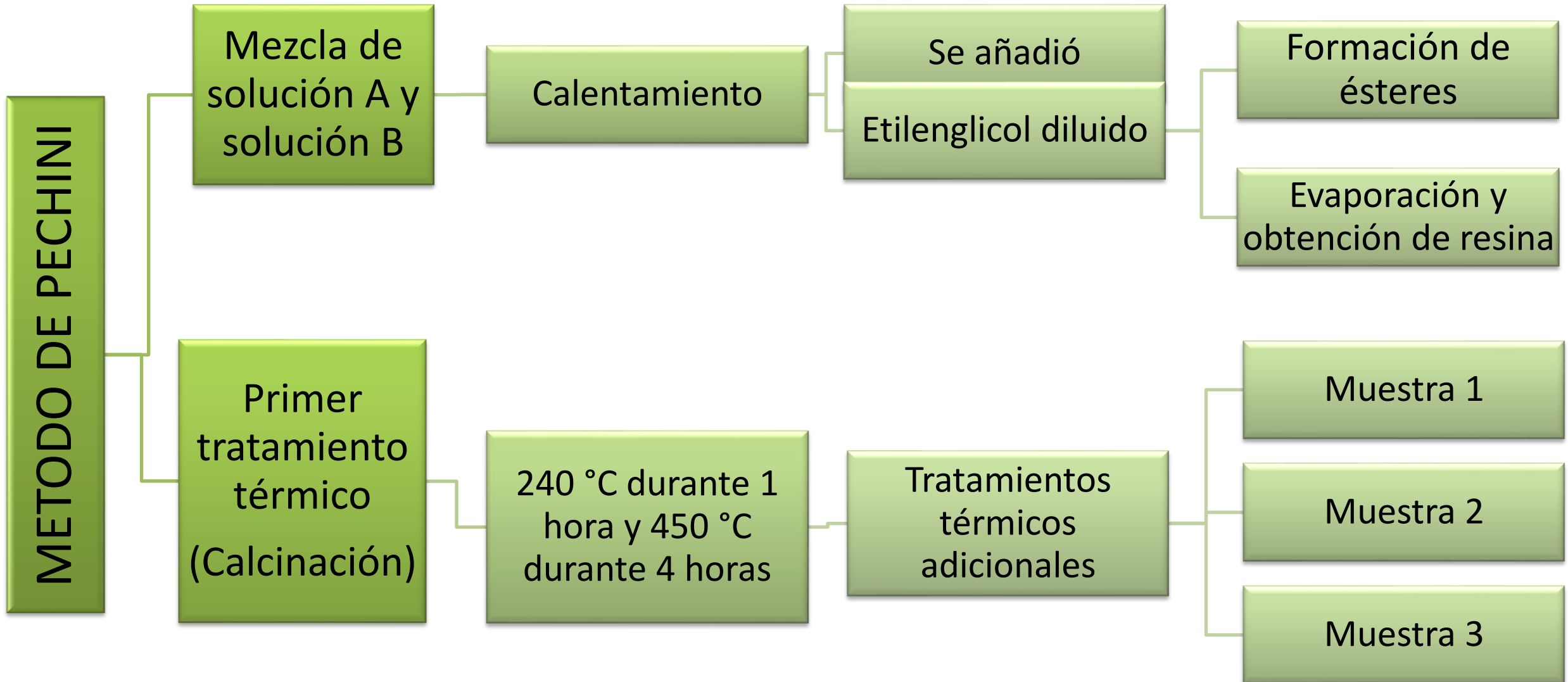
**OBJETIVOS**

**MATERIALES Y MÉTODOS**

**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

**CONCLUSIONES**





## Método de Rietveld

$$y_{c,i} = \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_h \{LAPCF^2\}_{\Phi,h} \Omega(T_i - T_{\Phi,h}) + b_i$$

$$\text{Funcion objetivo} = X^2 = \sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2$$

$$(y_{o,i} - |y_{o,i}|)^2 = \sigma^2 [y_{o,i}]$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2 [y_{o,i}]}$$

$\Phi$  = Fase cristalina

$h$  = Reflexión de Bragg

$S_{\Phi}$  = Factor de escala de fase cristalina  $\Phi$

$L$  = Factor de polarización y multiplicidad

$A$  = Corrección de absorción

$P$  = Función de orientación preferencial

$C$  = Factor de corrección especial

$F$  = Factor de estructura

$\Omega(T_i - T_{\Phi,h})$  = Función de perfil de las reflexiones

$b_i$  = Intensidad de background

$y_{o,i}$  = Datos experimentales observados en ángulo  $2\theta$

$w_i$  = Factor de ajuste ponderado

$X^2$  = Chi-cuadrado

$|y_{o,i}|$  = Valor esperado de los datos experimentales

$\sigma[y_{o,i}]$  = Incertidumbre estándar



**INTRODUCCIÓN**

**OBJETIVOS**

**MATERIALES Y MÉTODOS**

**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

**CONCLUSIONES**

## Fluorescencia de rayos X (XRF)

**Tabla 1.** Composición química basada en el óxido metálico de cada muestra

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	66.67	67.55	66.75
NiO (wt%)	16.79	16.41	16.58
TiO <sub>2</sub> (wt%)	16.54	16.04	16.67

# RESULTADOS Y DISCUSIONES

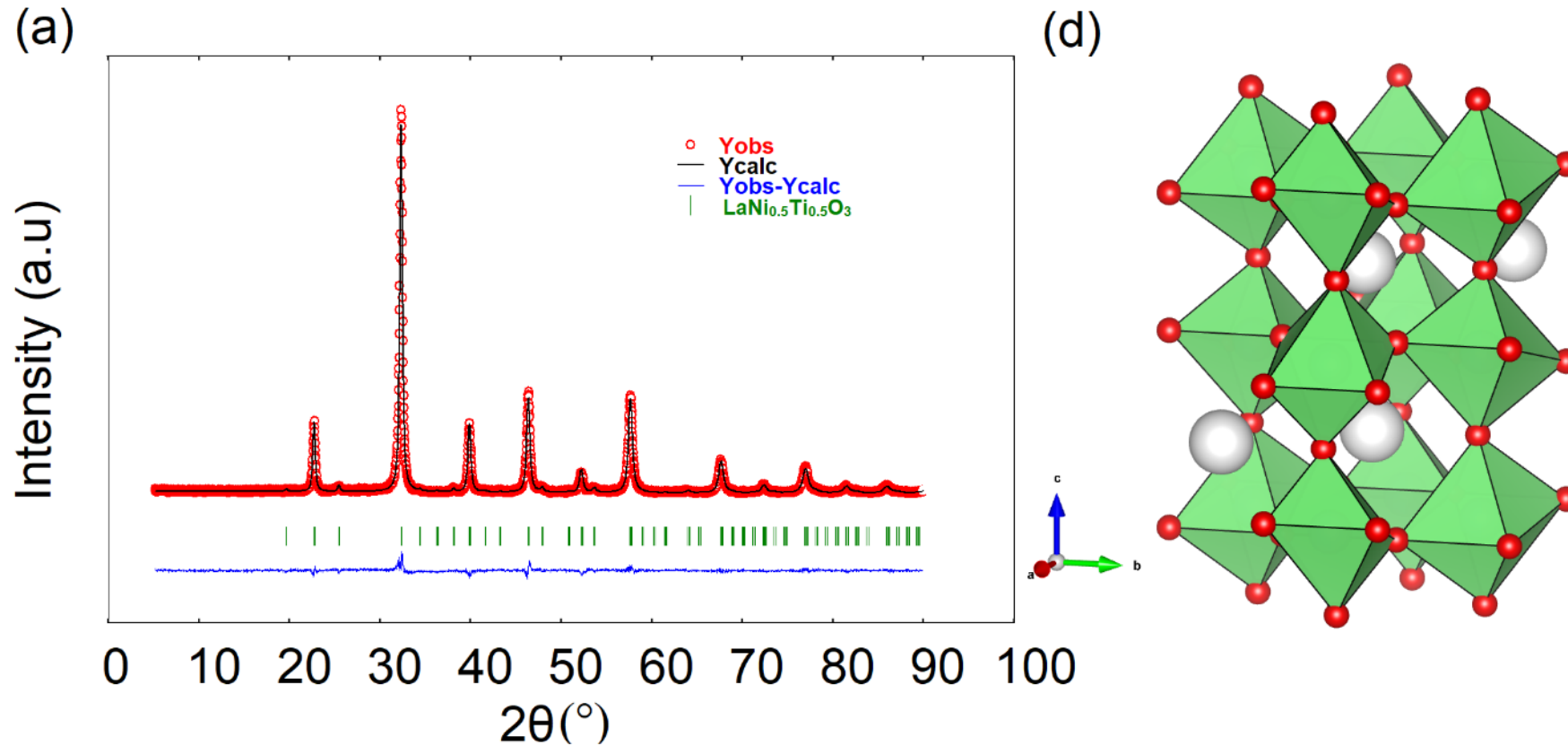
## Difracción de rayos X (XDR)

**Tabla 2.** Tamaño promedio de grano, parámetros estructurales, factores del refinamiento de Rietveld de los datos XDR

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	LaNi <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> (ICSD: 88851) <sup>b</sup>	La <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> (ICSD: 95977) <sup>b</sup>
Tamaño medio de cristalito (nm)	27.1	32.4	39.8		
Densidad de rayos X (g cm <sup>-3</sup> )	6.643	6.640	6.681	6.631	6.605
Grupo espacial	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>Pbnm</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
V(Å <sup>3</sup> )	240.2(1)	240.3(1)	239.9(1)	240.6	241.6
Chi-cuadrado ( $\chi^2$ )	1.68	1.59	1.64		
Rp/Rwp/R <sub>B</sub>	12.7/14.6/4.3	12.1/13.9/3.7	11/14.1/3.14		

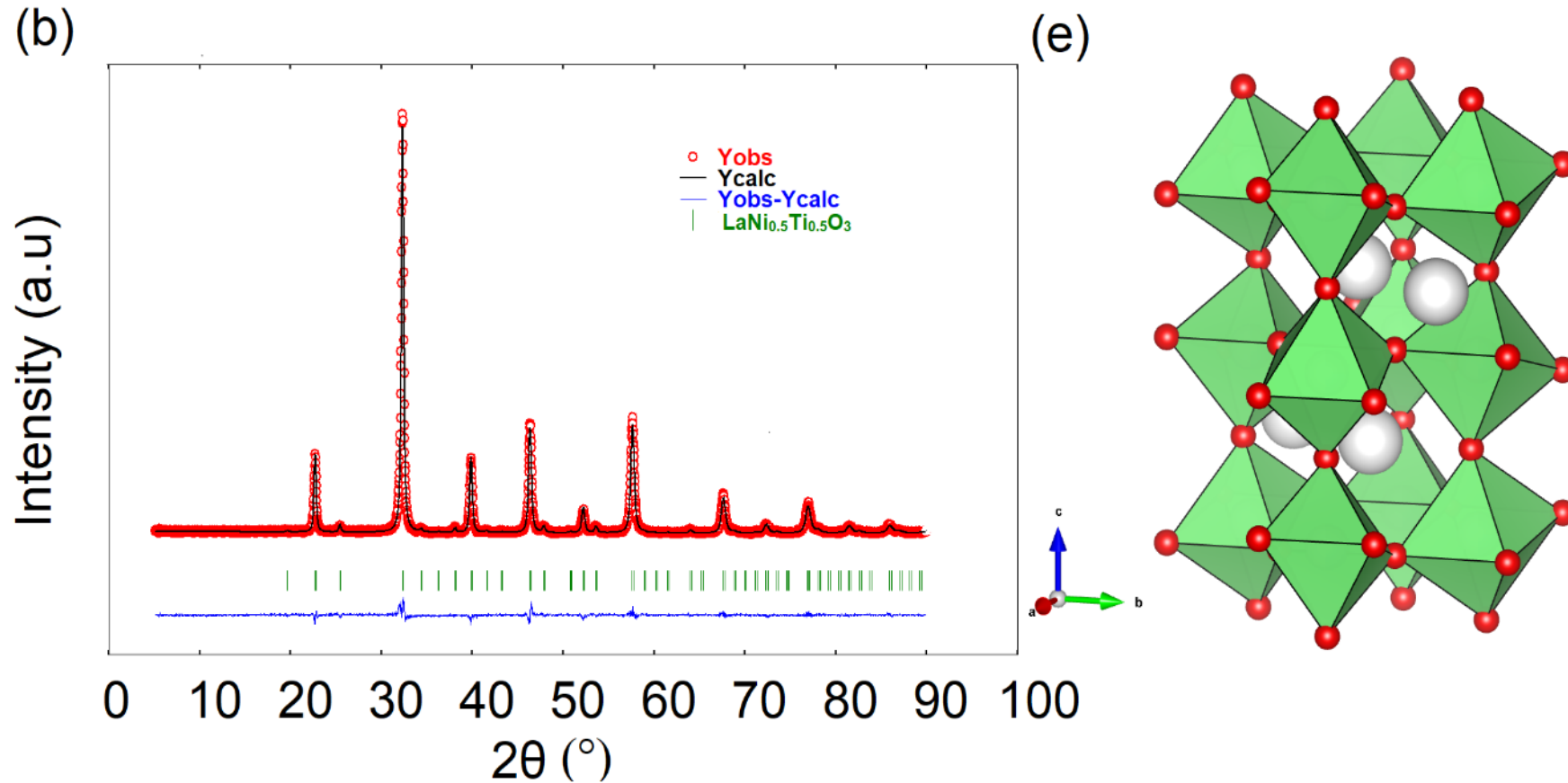


## Difracción de rayos X (XDR)



**Figura 4.** Difractograma correspondiente la perovskita  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  y su correspondiente estructura cristalina en 3D

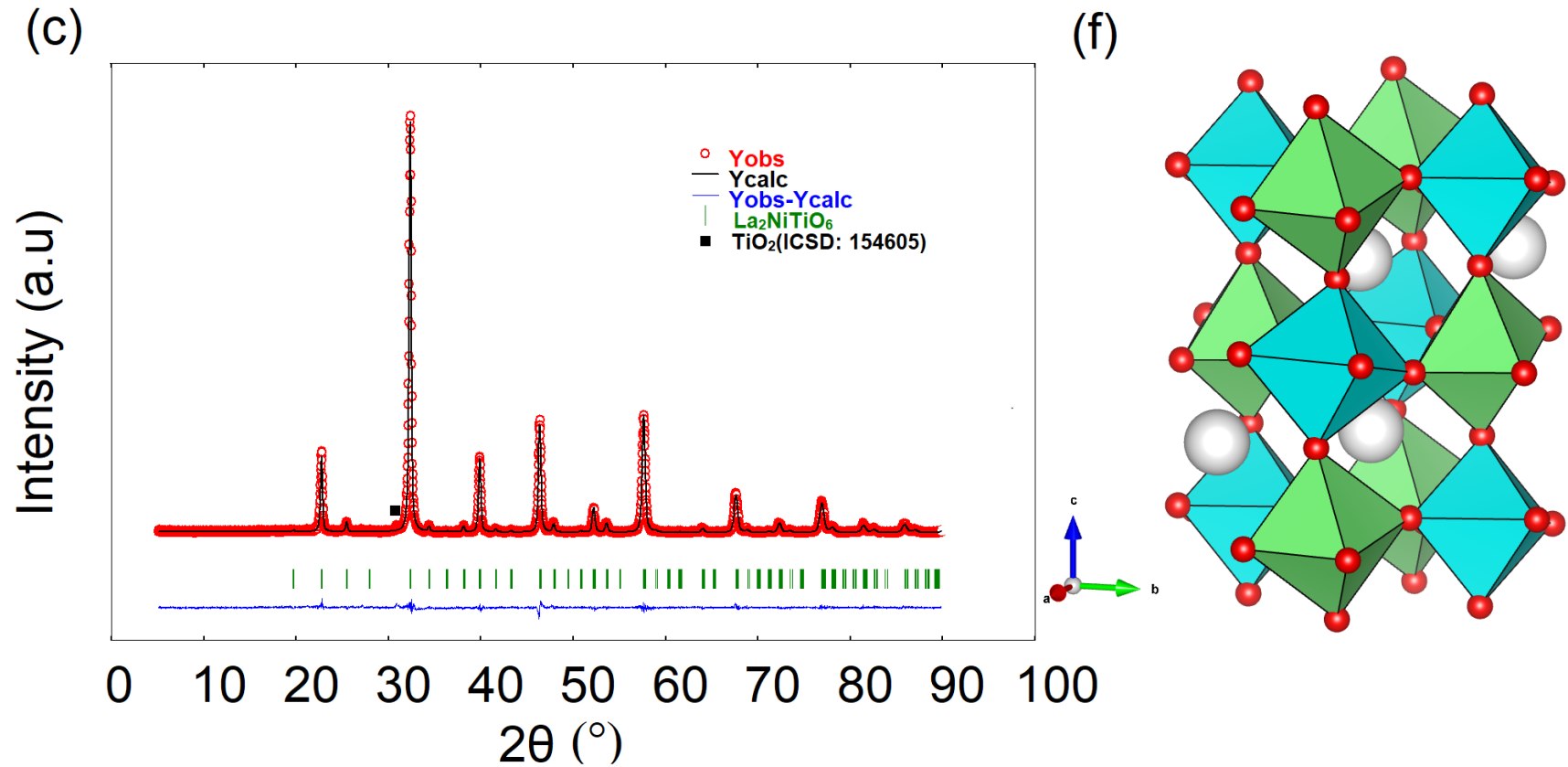
## Difracción de rayos X (XDR)



**Figura 5.** Difractograma correspondiente la perovskita  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  y su correspondiente estructura cristalina en 3D

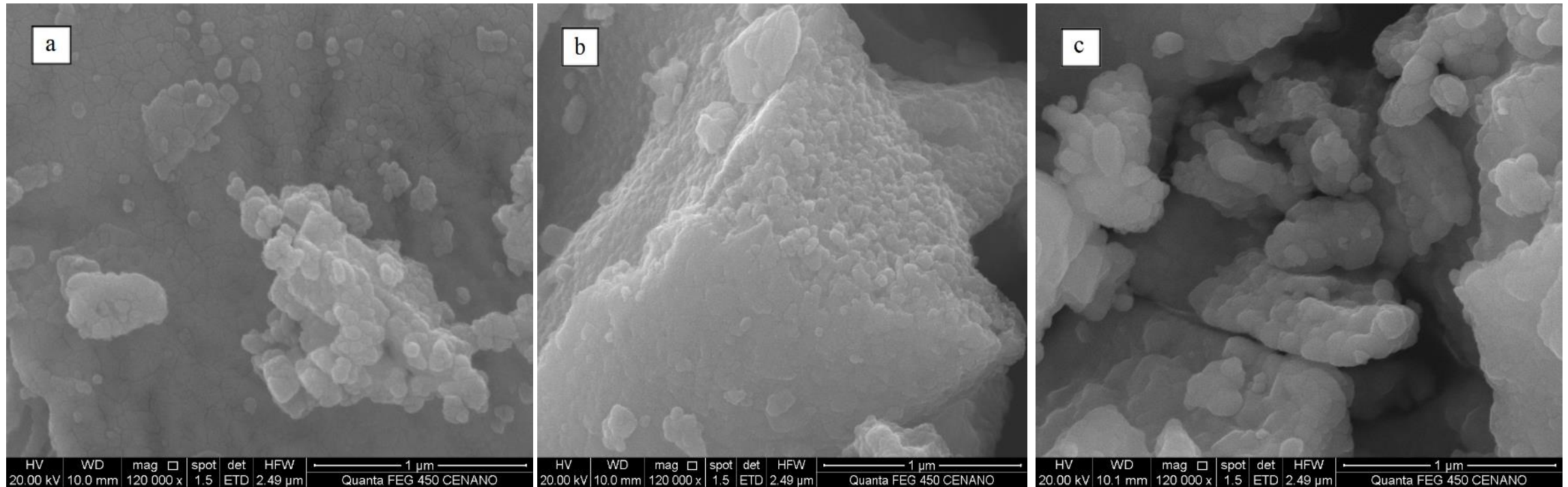
## Difracción de rayos X (XDR)

Se pueden observar un grupo espacial distinto a la muestra 1 y muestra 2, además de una notable impureza de Dióxido de Titanio



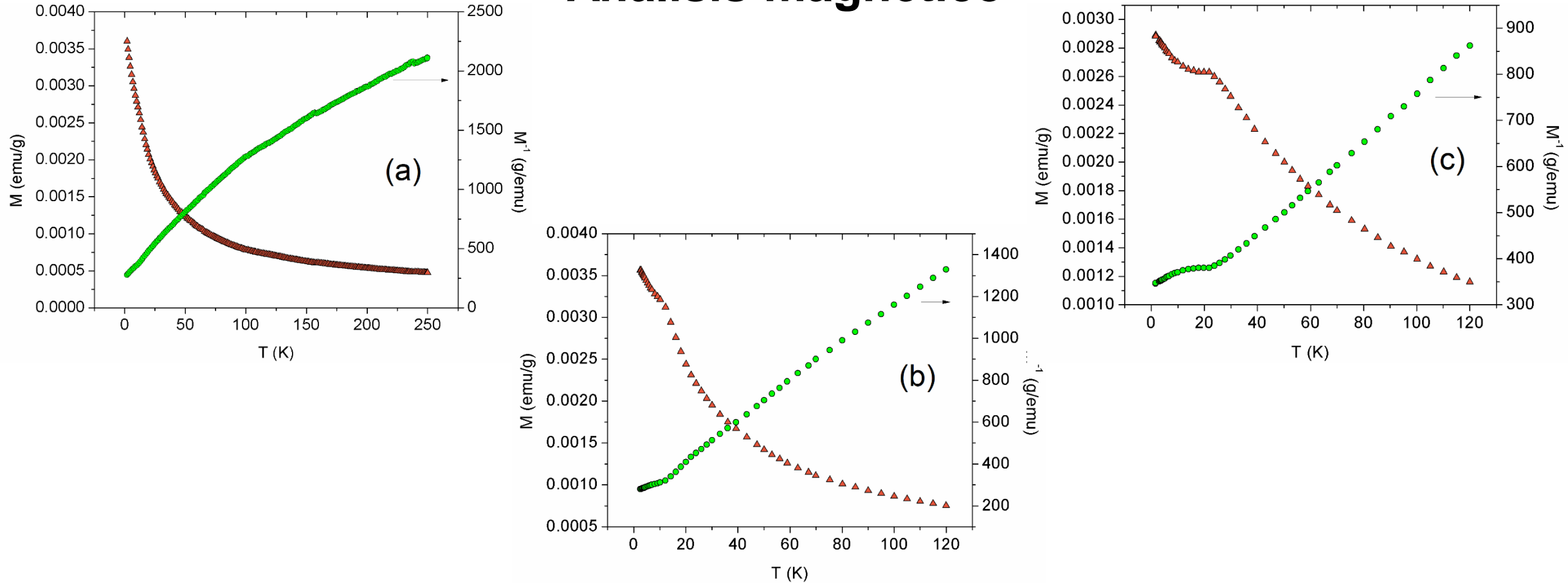
**Figura 6.** Difractograma correspondiente la perovskita  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  y su correspondiente estructura cristalina en 3D

## Microscopia electrónica de barrido (MEB)



**Figura 7.** Imágenes MEB de las muestra 1 (a), muestra 2 (b), muestra 3 (c)

## Análisis magnético



**Figura 8.** Variación de  $M$  junto con  $M^{-1}$  frente a la temperatura para (a) la muestra 1, (b) la muestra 2 y (c) la muestra 3.

## Análisis magnético

**Tabla 3.** Temperatura de Weiss ( $\vartheta$ ), constante de Curie (C), y momentos magnéticos efectivos ( $\mu_{eff}$ ) para las muestras 1, 2 y 3.

Sample	$\Delta T$ (K)	$\theta$ (K)	C (emu K Oe <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
1	14-40	-15	0.207456	1.29
2	14-40	-12	0.114417	0.96
3	33-120	-23	0.944706	2.75

**INTRODUCCIÓN**

**OBJETIVOS**

**MATERIALES Y MÉTODOS**

**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

**CONCLUSIONES**

# CONCLUSIONES

- Se sintetizaron nanopartículas de  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  mediante el método Pechini modificado.  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  se calcinó a 1073 K durante 17 h, mostrando una simetría ortorrómbica con grupo espacial Pbnm, con un tamaño medio de partícula igual a  $31,9 \pm 1$  nm, un valor de temperatura Néel en torno a 15 K y un momento magnético de  $1,29 \mu\text{B}$ .
- Cambiando el tiempo de calcinación de 17 h a 100 h, este material presentó la misma estructura cristalina y grupo espacial, con un tamaño medio de partícula igual a  $50,7 \pm 2$  nm, un valor de temperatura Néel de aproximadamente 12 K, y un momento magnético de  $0,96 \mu\text{B}$ .



## CONCLUSIONES

- Por otro lado,  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  mostró una estructura cristalina monoclinica, con grupo espacial  $P_21/n$  tamaño medio de partícula igual a  $80,0 \pm 5$  nm, valor de temperatura Néel alrededor de 23 K, y momento magnético de  $2,75 \mu\text{B}$ .
- El ordenamiento aleatorio de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  se verificó para la muestra de  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  sintetizada con el menor tiempo de calcinación. Además,, se confirmó el orden de sal de roca de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  para el  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ .

# BIBLIOGRAFÍA

- Subramani, T.; Voskanyan, A.; Jayanthi, K.; Abramchuk, M.; Navrotsky, A. A Comparison of Order-Disorder in Several Families of Cubic Oxides. In *Ordered and Disordered Cubic Systems: Pyrochlore to Fluorite, Now and the Horizon*; Thorogood, G. J., Finkeldei, S. C., Lang, M. K., Simeone, D., Eds.; Frontiers Media: Lausanne, Switzerland, 2022; pp. 34–54.
- Anderson, M.T.; Greenwood, K.B.; Taylor, G.A.; Poepelmeier, K.R. B-cation arrangements in double perovskites. *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 197–233.
- Zhang, Y.; Tao, Y.; Yu, Z.; Lu, J.; Lim, S.Y.; Shao, J. Structure and electrochemical properties of titanate perovskite with in situ exsolution as a ceramic electrode material. *J. Electroceram.* **2020**, *45*, 29–38.
- George, G.; Ede, S.R.; Luo, Z. *Fundamentals of Perovskite Oxides: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, USA, 2020; pp. 185-226.
- Kalanda, M.A.; Lobanovsky, L.S.; Gurskii, L.I.; Telesh, E.V.; Kotov, D.A.; Saad, A.; Adolphi, B.; Plötner, M. Structure and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ . In: *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*; Borisenko, V.E., Gaponenko, S.V., Gurin, V.S., Eds.; World Scientific: Hackensack, USA, 2009; pp. 248-251.
- Bian, Z.; Wang, Z.; Jiang, B.; Hongmanorom, P.; Zhong, W.; Kawi, S. A review on perovskite catalysts for reforming of methane to hydrogen production, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2020**, *134*, 110291.
- Souza, M.M.V.M.; Aranda, D.A.G.; Schmal, M. Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **2001**, *204*, 498–511.
- Budarin, V.; Shuttleworth, P.S.; Lanigan, B.; Clark J.H. Nanocatalysts for Biofuels. In: *Nanocatalysis Synthesis Applications*, Polshettiwar, V., Asefa T., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, USA, 2013; pp. 595–614.
- Tuza, P. V.; Souza, M.M.V.M. Steam Reforming of Methane Over Catalyst Derived from Ordered Double Perovskite: Effect of Crystalline Phase Transformation. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 47–53.

# BIBLIOGRAFÍA

- Tuza, P. V.; Souza, M.M.V.M. B-cation partial substitution of double perovskite  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  by  $\text{Co}^{2+}$ : Effect on crystal structure, reduction behavior and catalytic activity. *Catal. Commun.* 2017, 97, 93–97.
- Rodríguez, E.; Álvarez, I.; López, M.L.; Veiga, M.L.; Pico, C. Structural, Electronic, and Magnetic Characterization of the Perovskite  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1/2$ ). *J. Solid State Chem.* 1999, 148, 479–486.
- Rodríguez, E.; López, M.L.; Campo, J.; Veiga, M.L.; Pico, C. Crystal and magnetic structure of the perovskites  $\text{La}_2\text{MTiO}_6$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ). *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 798–2802.
- Pérez-Flores, J.C.; Ritter, C.; Pérez-Coll, D.; Mather, G.C.; García-Alvarado, F.; Amador, U. Synthesis, structures and electrical transport properties of the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiTiO}_{6-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) perovskite series. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 13195–13204.
- Yang, W.Z.; Liu, W.Z.; Lin, Y.Q.; Chen, X.M. Structure, magnetic, and dielectric properties of  $\text{La}_2\text{Ni}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_6$  ceramics. *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 084106.
- Yang, M.; Huo, L.; Zhao, H.; Gao, S.; Rong, Z. Electrical properties and acetone-sensing characteristics of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  perovskite system prepared by amorphous citrate decomposition. *Sens. Actuators, B* 2009, 143, 111–118.
- Pérez-Flores, J.C.; Ritter, C.; Pérez-Coll, D.; Mather, G.C.; Canales-Vázquez, J.; Gálvez-Sánchez, M.; García-Alvarado, F.; Amador, U. Structural and electrochemical characterization of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiTiO}_{6-\delta}$ . *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, 37, 7242–7251.
- Pérez-Flores, J.C.; Pérez-Coll, D.; García-Martín, S.; Ritter, C.; Mather, G.C.; Canales-Vázquez, J.; Gálvez-Sánchez, M.; García-Alvarado, U.; Amador, U. A- and B-Site Ordering in the A-Cation-Deficient Perovskite Series  $\text{La}_{2-x}\text{NiTiO}_{6-\delta}$  ( $0 \leq x < 0.20$ ) and Evaluation as Potential Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.* 2013, 25, 2484–2494.
- Pérez-Flores, J.C.; Castro-García, M.; Crespo-Muñoz, V.; Valera-Jiménez, J.F.; García-Alvarado, F.; Canales-Vásquez, J. Analysis of Performance Losses and Degradation Mechanism in Porous  $\text{La}_{2-x}\text{NiTiO}_{6-\delta}$ : YSZ Electrodes. *Materials* 2021, 14, 2819.

# BIBLIOGRAFÍA

- Souza, M.M.V.M.; Maza, A.; Tuza, P.V. 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 Diffr.* 2021, 36, 29–34.
- Vijatović, M.M.; Bobić, J.D.; Stojanović, B.D. History and challenges of barium titanate: Part I, *Sci. Sintering* 2008, 40, 155–165.
- Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B* 1993, 192, 55–69.
- ICSD, Inorganic Crystal Structure Database. Available online: <https://bdec.dotlib.com.br/> (accessed on 1 December 2017).
- Rodríguez-Carvajal, J., Fullprof Manual. Available online: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/> (accessed on 1 December 2017).
- Atfield, M., Barnes, P., Cockcroft, J.K., Driessen, H. Advanced Certificate in Powder Diffraction (School of Crystallography, Birkbeck College, University of London). Available online: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/refine1/case.htm> (accessed on 1 October 2021).
- Rasband, W., ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland. Available online: <https://imagej.nih.gov/ij> (accessed on 1 October 2021).
- Lidin, S. Quasicrystal Approximants. In *Handbook of Solid State Chemistry*; Dronskowski, R., Kikkawa, S., Stein, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2017; pp. 73–92.
- Le Bail, A. Monte Carlo indexing with McMaille. *Powder Diffr.* 2004, 19, 249–254.
- Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276.
- De Muro, I.G.; Insausti, M.; Lezama, L.; Pizarro, J.L.; Arriortua, M.I.; Rojo, T. Structural, Spectroscopic, Magnetic and Thermal Properties in the  $[\text{SrM}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M=Mn, Fe, Co, Ni) System: Precursors of  $\text{SrMO}_{3-x}$  Mixed Oxides. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 1999, 935–943.

# GRACIAS