

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

Tema:

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

AUTOR: GUAMÁN AYALA, MAYRA GABRIELA

DIRECTOR: MSC. ROBALINO CACUANGO, MILTON JAVIER



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

MARCO METODOLÓGICO

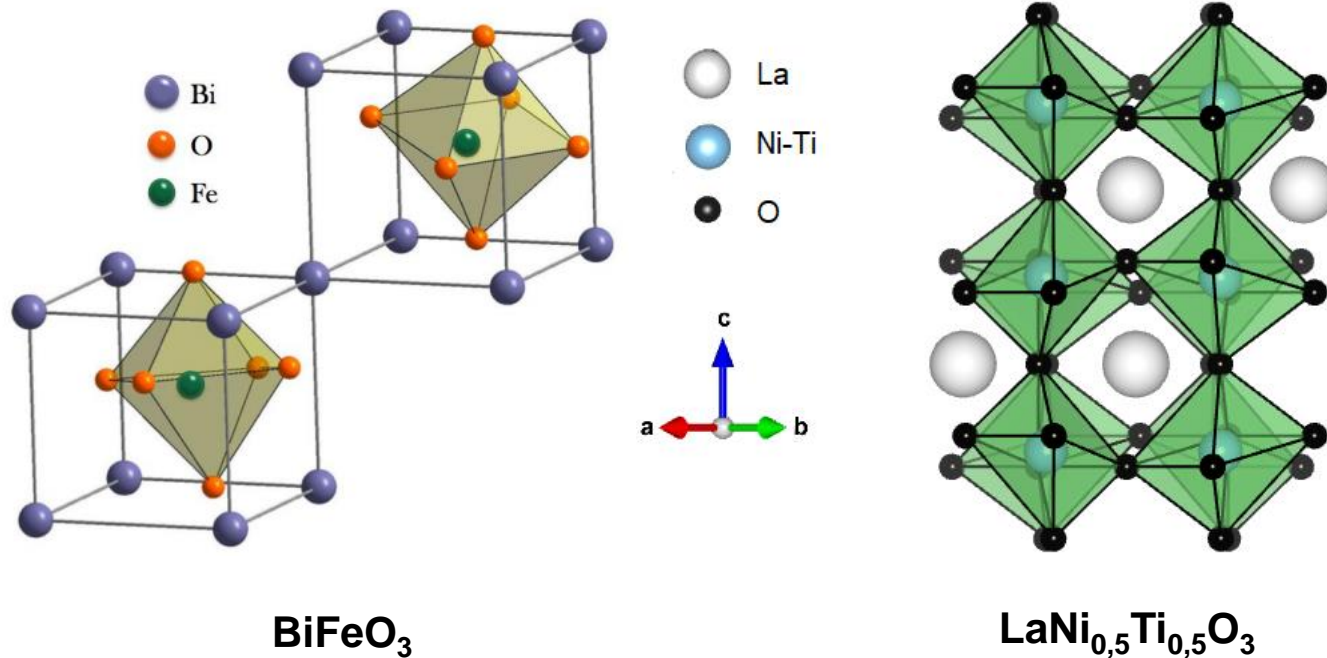
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

INTRODUCCIÓN PEROVSKITAS

Figura 1.

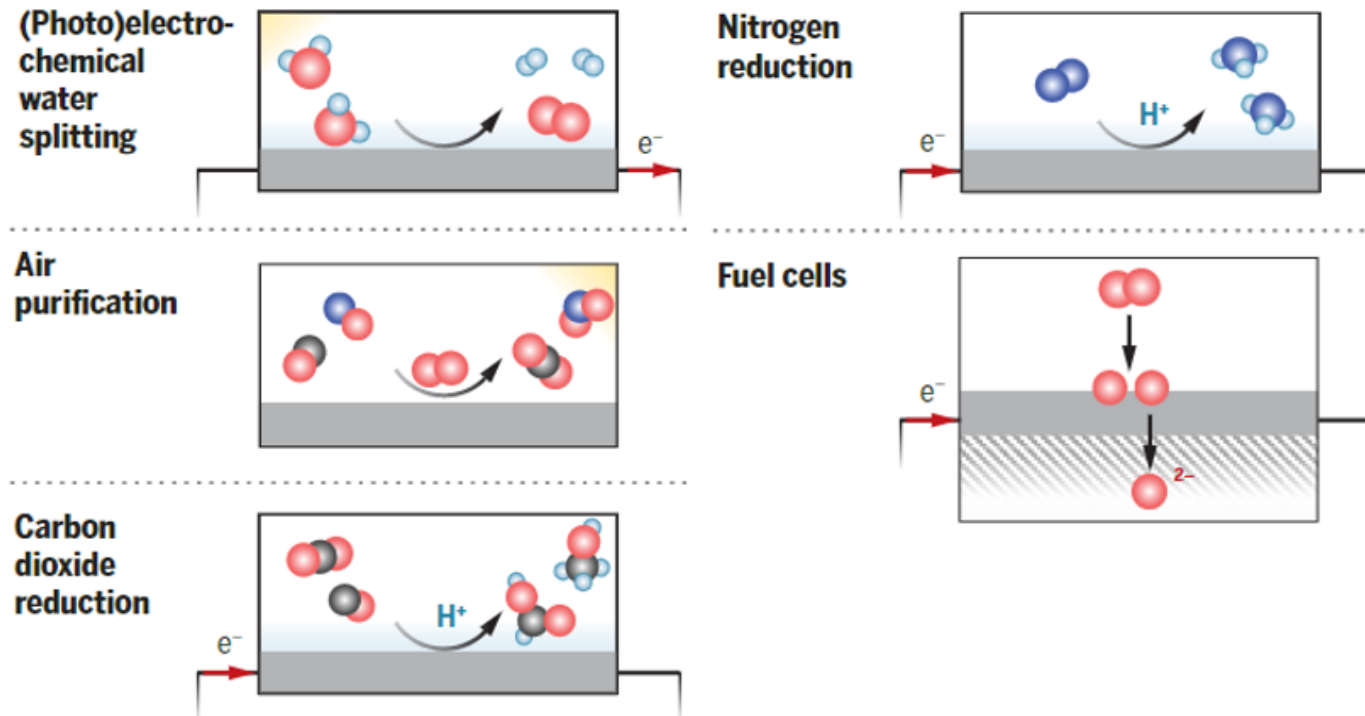
Celda unitaria de las perovskitas BiFeO_3 y $\text{LaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$



Las perovskitas ABO_3 y las perovskitas dobles ordenadas representadas como $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ tienen sitios en donde distintos metales B pueden ser parcialmente sustituidos alternativamente en la perovskita.

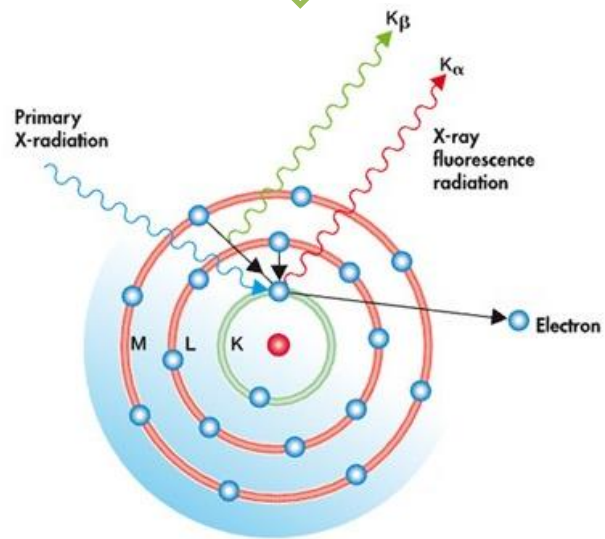
INTRODUCCIÓN PEROVSKITAS

Figura 2.
Aplicaciones de las perovskitas

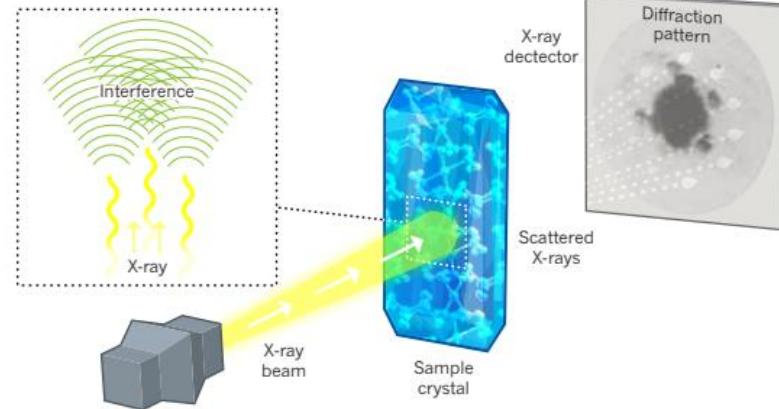


INTRODUCCIÓN TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

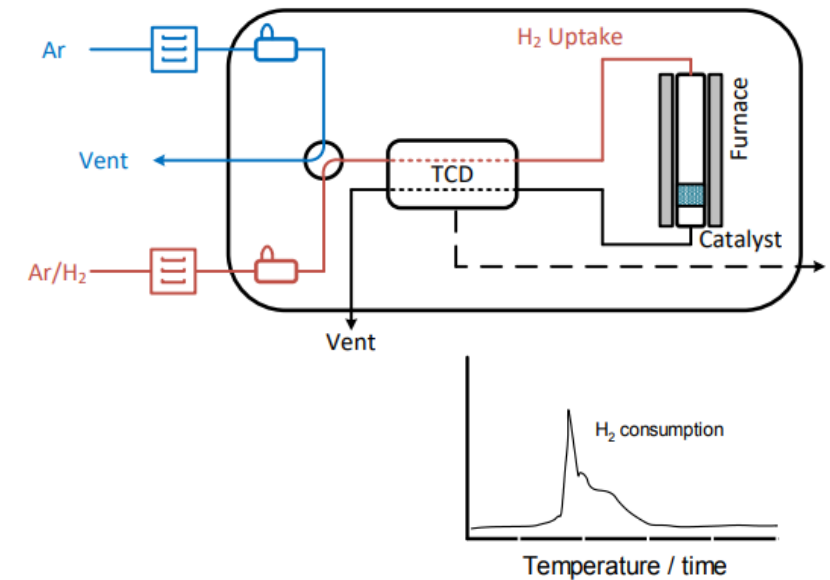
Fluorescencia de Rayos X, XRF



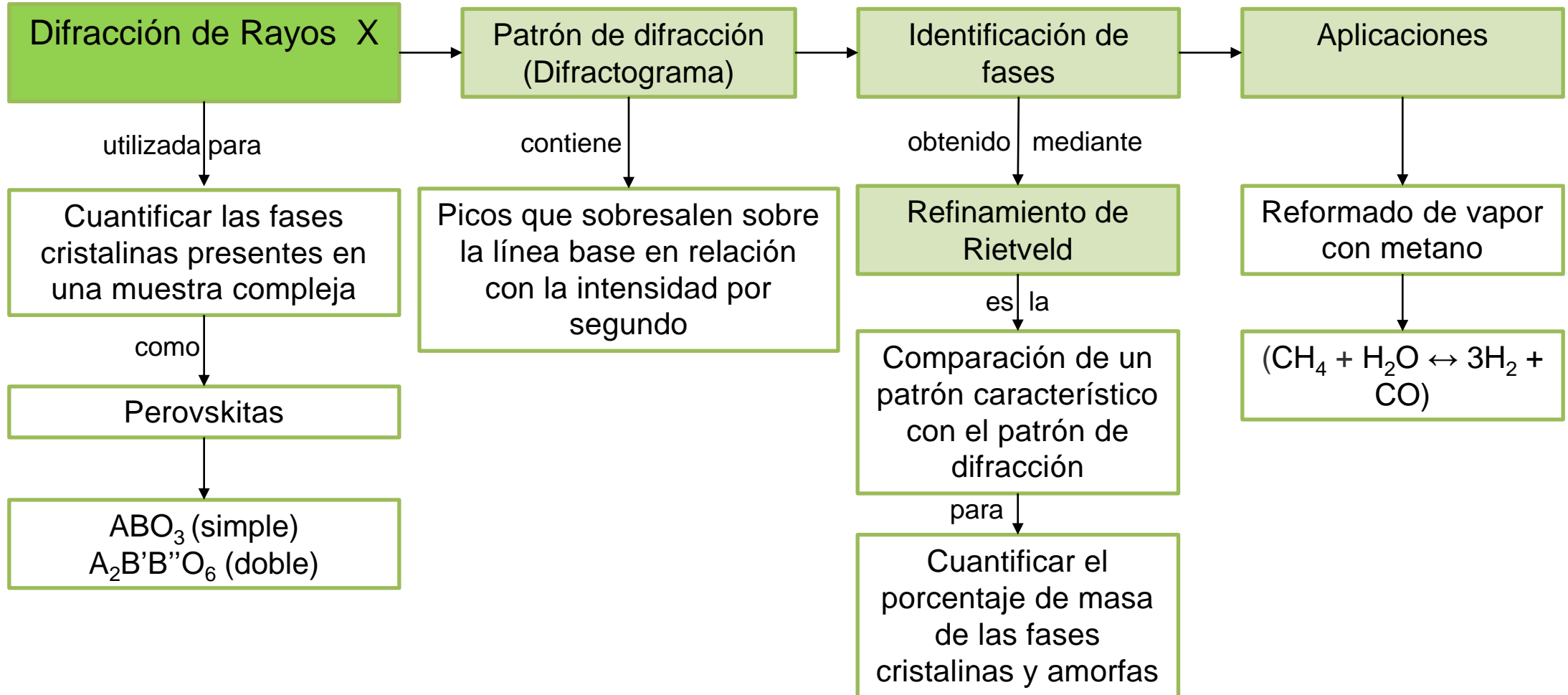
Difracción de Rayos X, XRD



Reducción a Temperatura Programada, TPR



INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

MARCO METODOLÓGICO

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar la reducción catiónica de las muestras de 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 $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ usando Difracción de Rayos X y el refinamiento de Rietveld.

OBJETIVOS

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 FullProfSuite.
- Obtener la gráfica del refinamiento de cada muestra.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

MARCO METODOLÓGICO

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

MARCO METODOLÓGICO SÍNTESIS DE LAS PEROVSKITAS

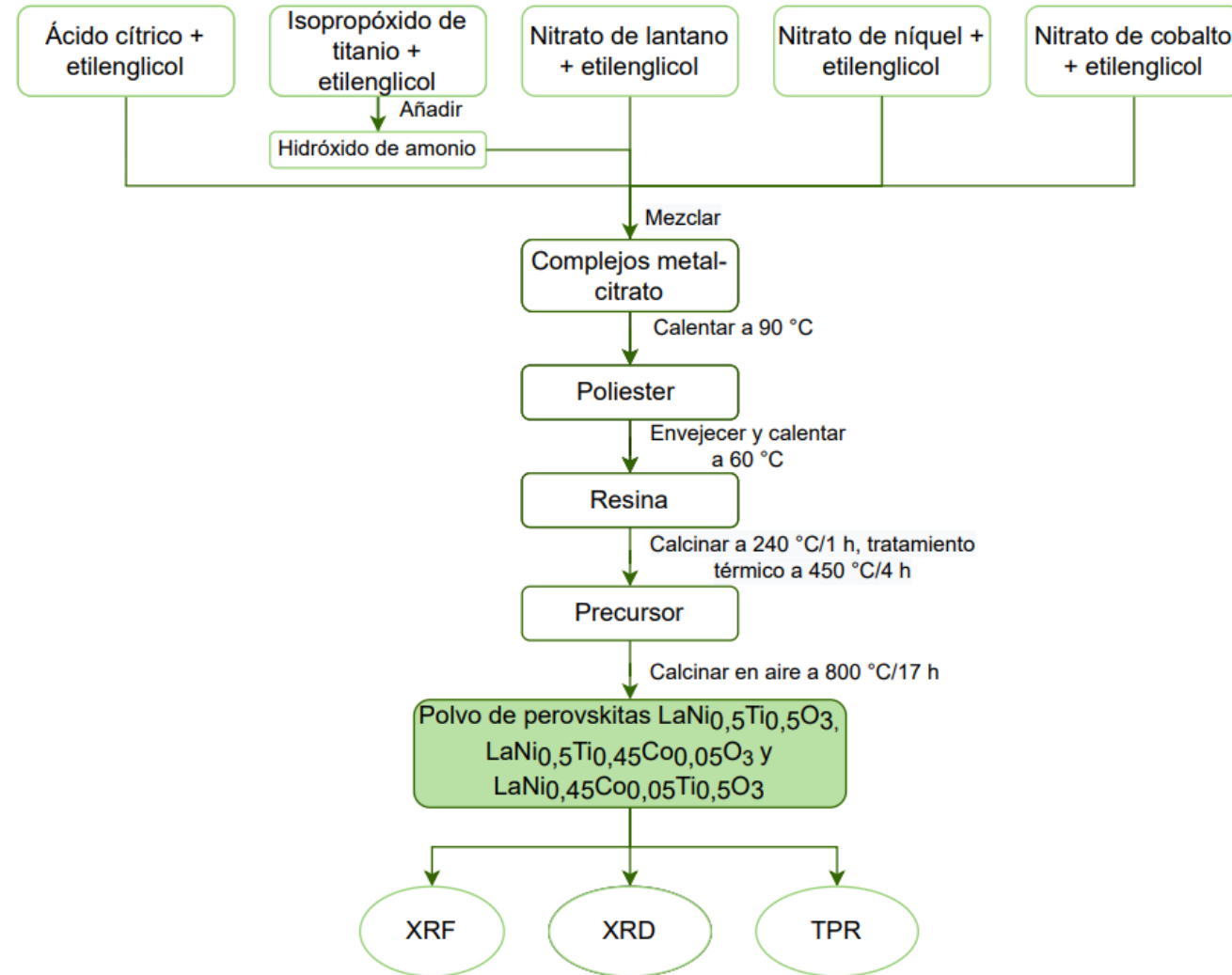
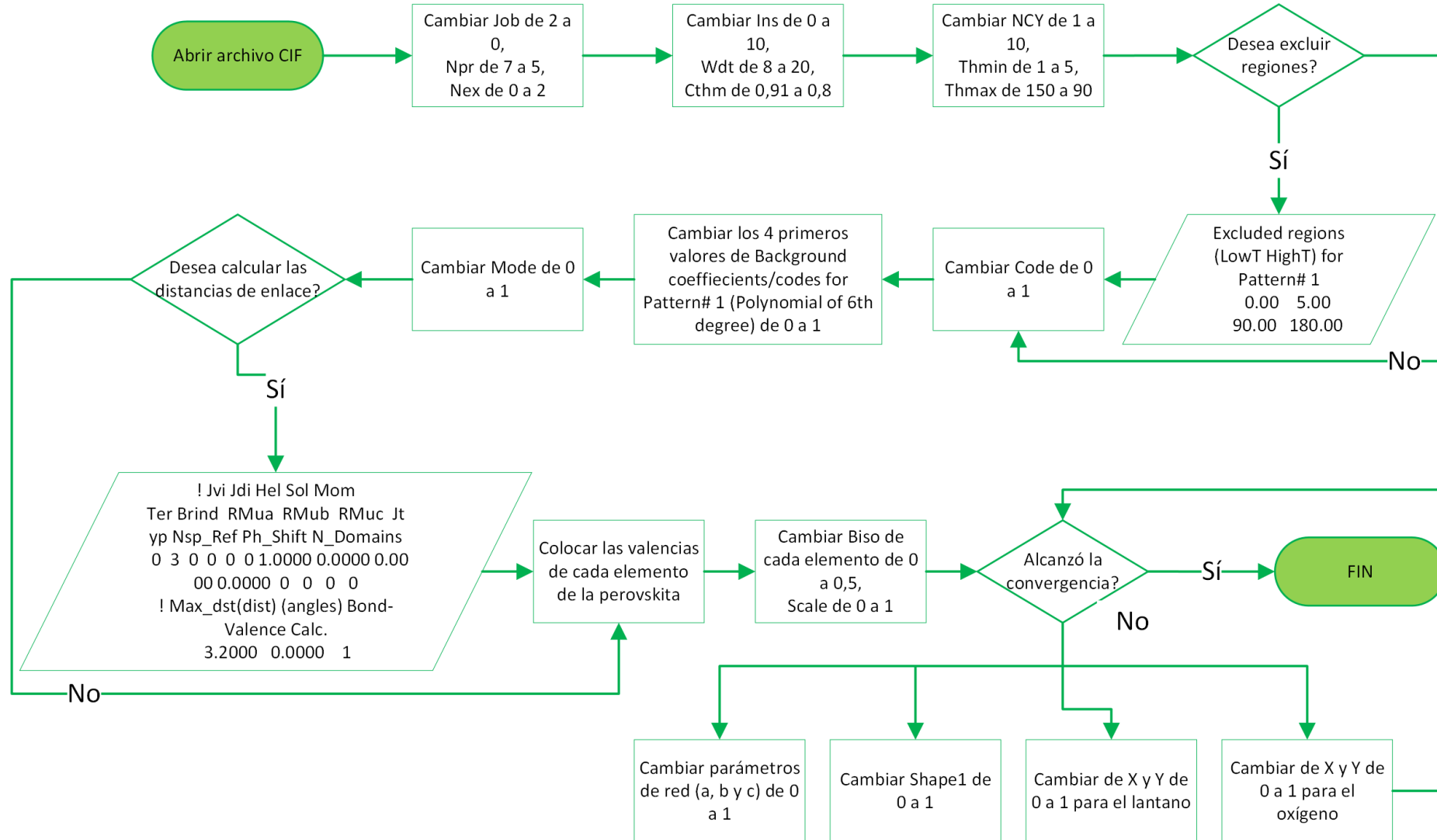


Figura 2
Síntesis de las perovskitas

Se utilizó el método modificado de Pechini similar al usado por Tuza & Souza (2016).

MARCO METODOLÓGICO REFINAMIENTO DE RIETVELD



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

MARCO METODOLÓGICO

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Tabla 1

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

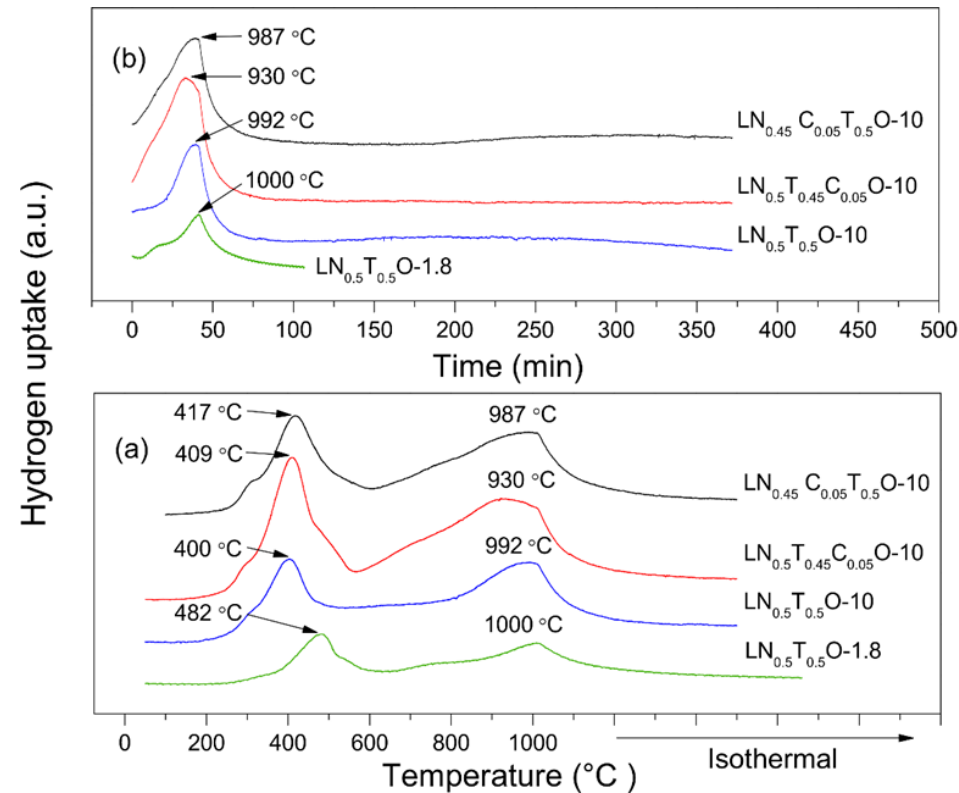
LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O		
Elemento	Valor Teórico	Valor Experimental
La (wt.%)	72,3	70,9
Ni (wt.%)	13,7	15,2
Ti (wt.%)	12,5	12
Co (wt.%)	1,5	1,9

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Figura 3

Absorción de H_2 (a) desde temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, junto con (b) período isotérmico igual a 45 min para $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-1,8}$, y 330 min para $LaNi_{0,5}Ti_{0,5}O_{3-10}$, $LaNi_{0,5}Ti_{0,45}Co_{0,05}O_{3-10}$ y $LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O_{3-10}$.



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Tabla 2

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 $LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O_{3-10}$.

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

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.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Tabla 3

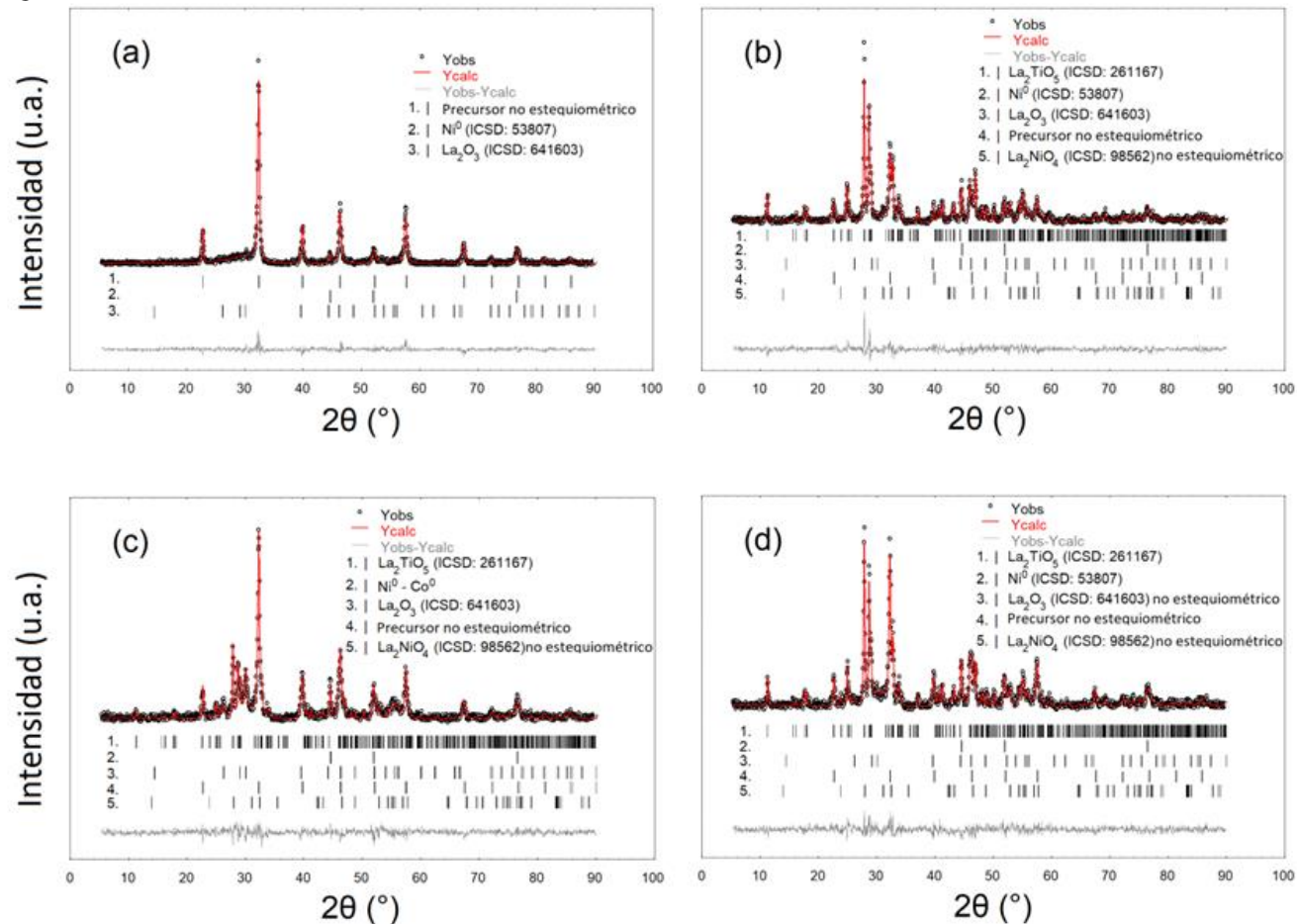
Reacciones de reducción de la perovskita La_2NiTiO_6 .

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

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Figura 4

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) $\text{LaNi}_{0,45}\text{Co}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-10}$.



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Tabla 4

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 $LaNi_{0,45}Co_{0,05}Ti_{0,5}O_{3-10}$.

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

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La₂TiO₅				
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

^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 x 10⁻⁴ para todas las perovskitas reducidas.

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 $Pm\bar{3}m$.
- 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

- 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.
- Shatokha, V. (2012). The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method. In *Sintering: Methods and products* (1st ed., p. 326). IntechOpen.
- 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>
- Guamán-Ayala, M., Tuza, P. V., & Souza, M. M. V. M. (2022). Cation reducibility of $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, and $\text{LaNi}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites from X-ray powder diffraction data using the Rietveld method. *Powder Diffraction*, 2(2), 1–7. <https://doi.org/10.1017/s0885715622000112>
- George, G. R. (2011). Influencia de los dopantes en los sitios A y B en la evolución estructural del multiferroico BiFeO_3 . *Centro de investigación en materiales avanzados*.

GRACIAS