



Síntesis y caracterización de materiales tipo perovskita basados en La, Ca, Mn y Ni con potencial aplicación en catálisis

Juan Diego Ortega Mesa

Informe correspondiente a la modalidad de trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

Ingeniero Químico

Asesores

Sandra Liliana Amaya Bustos, Doctora en Ingeniería

Edwin Alexis Alarcón Durango, Doctor en Ciencias Químicas

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería

Departamento de ingeniería química

Medellín, Colombia

2022

Cita	(Ortega Mesa, 2022)
Referencia	Ortega Mesa, J. D. (2022). <i>Síntesis y caracterización de materiales tipo perovskita basados en La, Ca, Mn y Ni con potencial aplicación en catálisis</i> [Trabajo de grado]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Grupo de catálisis ambiental (GCA)

Sede de investigación universitaria (SIU)



Centro de documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla

Jefe departamento: Lina María González Rodríguez

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Tabla de contenido

Resumen	9
Abstract	10
Introducción	11
1 Planteamiento del problema	15
1.1 Antecedentes	16
2 Justificación	19
3 Objetivos	20
3.1 Objetivo general	20
3.2 Objetivos específicos	20
4 Marco teórico	22
4.1 Perovskita	22
4.2 Combustión en solución	23
4.3 Técnicas de caracterización de los materiales	26
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	26
5.3.2 Espectroscopía Raman	27
5.3.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	29
4.4 Catálisis y conceptos relacionados	29
4.4.1 Catálisis	30
4.4.2 Catalizador y características	30
4.4.3 Catálisis heterogénea	30
5 Metodología	32
5.1 Búsqueda bibliográfica	32
5.2 Síntesis de perovskitas	32

5.3 Tratamiento térmico	32
5.4 Caracterización de los sólidos obtenidos	33
5.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	33
5.4.2 Espectroscopía Raman	34
5.4.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	35
6 Resultados y discusión	36
6.1 Materiales tipo perovskita obtenidos	36
6.1.1 Perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	37
6.1.2 Perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$	37
6.1.3 Perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$	38
6.1.4 Perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	38
6.2 Caracterización de las perovskitas obtenidas	41
6.2.1 Difracción de rayos X	41
6.2.2 Espectroscopía Raman	43
6.2.3 Espectros Infrarrojo con Transformada de Fourier	46
6.3 Evaluación catalítica	48
6.3.1 Epoxidación de limoneno	48
6.3.2 Obtención de nopol a partir de beta pineno	49
7 Conclusiones	51
8 Recomendaciones	52
Referencias	53

Lista de tablas

Tabla 1. Condiciones de síntesis y masas de reactivos obtenidas	39
Tabla 2. Factor Φ para el proceso de combustión en solución	39
Tabla 3. Masa de materiales obtenidos	39
Tabla 4. Evaluación catalítica mediante epoxidación de limoneno	49
Tabla 5. Resultados para las pruebas 2 y 3.	49

Lista de figuras

Figura 1. Emisiones de NOx en Nueva Inglaterra.	12
Figura 2. Energía eléctrica producida por diferentes fuentes renovables (MW) 2000-2019.	13
Figura 3. Aspecto y estructura del mineral perovskita.	22
Figura 4. Estructura cristalina de la perovskita. (A) Estructura cúbica ideal representada como octaedros y (B) Estructura ortorrómbica real con octaedros inclinados.	23
Figura 5. Síntesis por combustión en solución CaB ₆	24
Figura 6. Condición geométrica para la difracción de planos de red.	27
Figura 7. Esquema que representa la dispersión de Rayleigh y Raman. En (a) la radiación incidente hace que el momento dipolar inducido de la molécula oscile a la frecuencia del fotón. En (b) la vibración molecular puede cambiar la polarizabilidad, alfa, que cambia la amplitud de la oscilación del momento dipolar. El resultado, como se muestra en (c), es una oscilación de momento dipolar modulada en amplitud. La imagen (d) muestra los componentes con amplitudes constantes que pueden emitir radiación electromagnética.	28
Figura 8. Tratamiento térmico de los materiales sintetizados.	33
Figura 9. Difractómetro de rayos X PANalytical X'pert PRO MPD y portamuestras.	34
Figura 10. Espectrómetro Raman Thermofisher scientific DXR TM 2.	35
Figura 11. Apariencia y almacenamiento de los materiales obtenidos	40
Figura 12. Patrón de difracción para perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	41
Figura 13. Patrón de difracción para perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$	42
Figura 14. Patrón de difracción perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$	42
Figura 15. Patrón de difracción perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	42
Figura 16. Espectro Raman perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$.	44
Figura 17. Espectro Raman perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$.	44
Figura 18. Espectro Raman perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$	45
Figura 19. Espectro Raman perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	45
Figura 20. Espectro Infrarrojo de la perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$.	46

Figura 21. Espectro Infrarrojo de la perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$.	47
Figura 22. Espectro Infrarrojo de la perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$.	47
Figura 23. Espectro Infrarrojo de la perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	48

Siglas, acrónimos y abreviaturas

NO_x	Óxidos de nitrógeno
DRX	Difracción de rayos X
UdeA	Universidad de Antioquia
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Resumen

El presente trabajo de grado muestra la importancia de los nuevos materiales haciendo enfoque especial en los óxidos mixtos tipo perovskita compuestos por La, Ca, Mn y Ni y sus diferentes aplicaciones, así como en su síntesis, caracterización y evaluación catalítica. Se pretende establecer las condiciones de síntesis para el método de combustión en solución de las perovskitas con base a la búsqueda bibliográfica para posteriormente caracterizarlas por diferentes técnicas de análisis como difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopías infrarroja con transformada de Fourier y para evaluar su actividad catalítica en diferentes reacciones como epoxidación de limoneno y obtención de nopol a partir de β -pineno; todo esto, siguiendo una metodología ordenada de actividades consecutivas. Se obtienen los materiales propuestos comprobando su fase con las diferentes técnicas de análisis y se evalúa su actividad catalítica para las reacciones previamente mencionadas, obteniéndose una baja o nula actividad catalítica para estas, sin embargo, se recomienda la evaluación de los materiales obtenidos para la reducción de óxidos de nitrógeno (NOx) y para el craqueo de n-alcanos, ya que, para estas reacciones se muestran como promisorios según la literatura.

Palabras clave: perovskita, catálisis, caracterización, difracción de rayos X, espectroscopía, combustión en solución, nopol, epoxidación, actividad catalítica, craqueo.

Abstract

The current work shows the importance of new materials with a special focus on perovskite-type mixed oxides composed of La, Ca, Mn and Ni and their different applications, as well as their synthesis, characterization and catalytic evaluation. It is intended to establish the synthesis conditions of perovskites for the solution combustion method based on the bibliographic search to later characterize them by different analysis techniques such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, and to evaluate their catalytic activity in different reactions such as epoxidation of limonene and obtaining nopol from β -pinene; all this, following an orderly methodology of consecutive activities. The proposed materials are obtained by checking their phase with the different analysis techniques and their catalytic activity is evaluated for the previously mentioned reactions, obtaining a low or null catalytic activity. The evaluation of the materials obtained for the reduction of nitrogen oxides (NO_x) and for the cracking of n-alkanes is recommended, since they are potential catalyst from the literature review for these reactions.

Keywords: perovskite, catalysis, characterization, X-ray diffraction, spectroscopy, solution combustion, nopol, epoxidation, catalytic activity, cracking.

Introducción

La síntesis de materiales es uno de los aspectos más importantes en el esfuerzo de la humanidad por descubrir y crear nuevos materiales para aplicaciones energéticas. Una estrategia para adaptar los materiales con las funciones deseadas de manera racional es saber cómo se relacionan las funciones con la estructura, las variables sintéticas, la disposición de los átomos y las moléculas, y cómo evolucionan las funciones durante la síntesis. Para acelerar la síntesis, el descubrimiento y la optimización de materiales, es necesario integrar herramientas computacionales y de caracterización (Sutter-Fella, 2021).

La sociedad moderna se enfrenta a un desafío importante: ¿cómo garantizar suficiente energía y recursos para el crecimiento industrial y demográfico y al mismo tiempo preservar el medio ambiente? La respuesta está en el desarrollo de tecnologías novedosas basadas en materiales ecológicos y de bajo coste. En el campo de los nuevos materiales, los óxidos de perovskita destacan por sus múltiples propiedades contenidas en un único material. Las más importantes son las propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas que son la base de sus aplicaciones prácticas (Žužić, 2022).

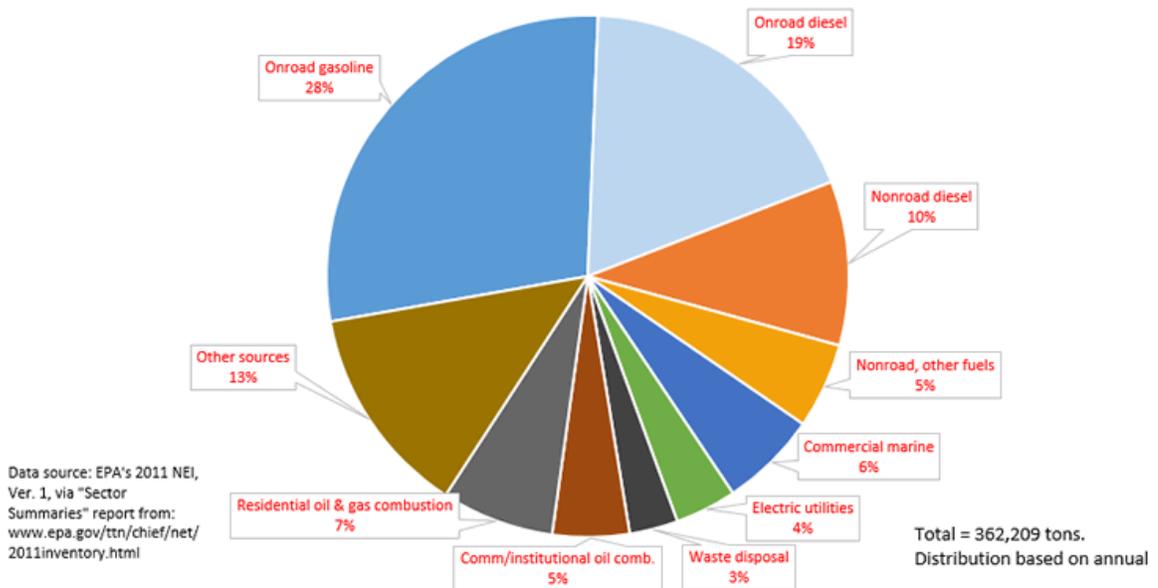
El enfoque de este trabajo se centrará en el estudio de aplicaciones catalíticas de los óxidos tipo perovskita, específicamente basados en La, Ca, Mn y Ni. Respecto a esto, se tienen diferentes tipos de procesos en los cuales se pueden utilizar óxidos de perovskita como catalizador, principalmente con miras a la mitigación de diferentes impactos ambientales provocados por la actividad humana.

Mientras el mundo y particularmente la comunidad científica hacen su mayor esfuerzo por revertir el cambio climático provocado principalmente por los gases de efecto invernadero, se realizan investigaciones (Gómez-García et al., 2005) y desarrollo de prototipos alimentados con fuentes de energía renovables. De dichas investigaciones destacan aquellas enfocadas en catalizadores cuyo objetivo radica en mitigar el efecto de los gases emanados a la atmósfera y que

provocan el calentamiento global mediante su transformación en otras sustancias inocuas o significativamente más amigables con el aire y la atmósfera en general. Entre los principales gases de efecto invernadero se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), que provocan generación de ozono, material particulado y calentamiento global, es decir, son un gran contaminante ambiental y al mismo tiempo un gran problema de salud pública (Erickson et al., 2020). La contaminación por NO_x es emitida por automóviles, camiones y diversos vehículos que no son de carretera (p. ej., equipos de construcción, barcos, etc.), así como por fuentes industriales como centrales eléctricas, calderas industriales, hornos de cemento y turbinas (*Reglamento de Control de Óxidos de Nitrógeno (NO_x)*, 2022). La figura 1 muestra la distribución de emisión de NO_x según la fuente, y allí se puede observar cómo los vehículos y medios de transporte en general son los principales aportantes a la contaminación atmosférica por este tipo de gases. A pesar de que la figura 1 no muestra la distribución para las fuentes de emisión de NO_x en Colombia, da un estimado y ratifica la afirmación de que las fuentes móviles son las encargadas de emitir la mayor cantidad de NO_x .

Figura 1. Emisiones de NO_x en Nueva Inglaterra.

Fuente: (*Reglamento de Control de Óxidos de Nitrógeno (NO_x)*, 2022)

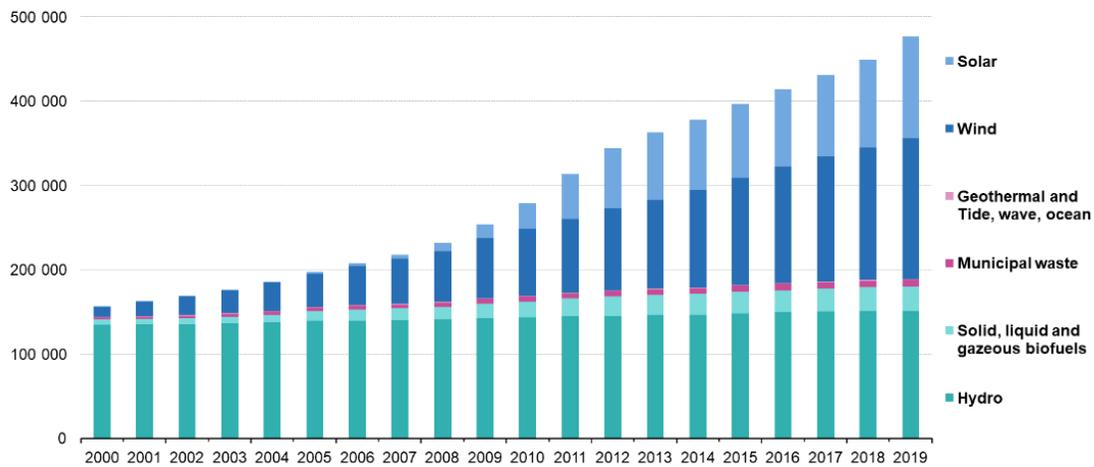


Continuando por la misma línea de propiedades catalíticas, se tiene que el craqueo al vapor de nafta es una tecnología comercialmente probada para la producción de olefinas ligeras y la principal fuente de etileno en los mercados de Europa y Asia-Pacífico (Dudek et al., 2019). Sin embargo, su importante consumo de energía y su alta intensidad de CO₂ (hasta 2 ton CO₂/ton C₂H₄), derivadas de reacciones de craqueo endotérmico y separaciones complejas de productos, hacen que este proceso de última generación sea cada vez más indeseable desde el punto de vista ambiental (Dudek et al., 2019). Es por ello que Dudek et al (2019) proponen un enfoque de craqueo oxidativo redox (ROC) por sus siglas en inglés como una vía alternativa para la conversión de nafta.

Adicionalmente, derivada de la problemática de los gases de efecto invernadero aparece la tendencia sobre la utilización de fuentes de energía renovable como la energía solar fotovoltaica, que junto a otros tipos de energía de fuentes renovables podrían dar por solucionado o mitigado el gran problema de emisión de gases de efecto invernadero a causa de la obtención de energía por medio de fuentes fósiles como el petróleo o el carbón. La figura 2 muestra el uso de diferentes formas de energía, entre ellas la fotovoltaica, allí se observa el incremento de esta hasta el año 2019.

Figura 2. *Energía eléctrica producida por diferentes fuentes renovables (MW) 2000-2019.*

Fuente: (eurostat, 2022).



Source: Eurostat (nrg_inf_epcrw)

eurostat

La energía solar fotovoltaica, como su nombre lo indica, es un tipo de energía resultante del aprovechamiento de la energía irradiada por el sol. Para el aprovechamiento de la energía solar se usan materiales fotovoltaicos que conforman sistemas (matrices) que finalmente entregan energía a la red eléctrica (Energy, 2022a).

Por lo anteriormente mencionado, se tiene que, es urgente y apremiante innovar en la síntesis de nuevos materiales que estén a la vanguardia y que, además, cuenten con las características necesarias para suplir las necesidades en diferentes ámbitos o en el ámbito específico en donde se quiere innovar. Los nuevos materiales hacen parte de una de las principales líneas de investigación porque con base a estos, se pueden solucionar o mitigar muchas de las problemáticas ambientales y de eficiencia energética que han hecho del medio ambiente algo sensible a un final cercano sin retorno (BBC, 2022).

Entre los materiales fotovoltaicos que se estudian en la actualidad se encuentran las perovskitas en forma de haluro. Las perovskitas de haluro son una familia de materiales que han demostrado potencial para alto rendimiento y bajos costos de producción en células solares. El nombre "perovskita" proviene del apodo de su estructura cristalina, aunque otros tipos de

perovskitas que no son haluros (como óxidos y nitruros) se utilizan en otras tecnologías energéticas, como pilas de combustible y catalizadores (Energy, 2022b).

En este trabajo se sintetizarán óxidos tipo perovskita (ABO_3) basados en La, Ca, Mn y Ni para posteriormente proceder con su caracterización y adecuación para evaluaciones del comportamiento catalítico frente a la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con metano. La caracterización se lleva a cabo mediante técnicas de análisis como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja con transformada de fourier donde se espera encontrar patrones de difracción y espectros consistentes que demuestren la formación de la fase deseada (perovskita). Los óxidos tipo perovskita se sintetizarán por medio del método de solución en combustión utilizando glicina como combustible.

1 Planteamiento del problema

Considerando las diferentes problemáticas medioambientales actuales y las diferentes necesidades de la industria, se hace de carácter urgente la síntesis de nuevos materiales que puedan suplir la diferentes necesidades y que, además, sean de bajo coste de producción. Entre los nuevos materiales previamente mencionados se encuentran los materiales tipo perovskita que entre sus muchos usos se encuentra su actividad catalítica para diferentes procesos.

Las problemáticas ambientales actuales en las cuales los materiales tipo perovskita pueden ser de gran utilidad van desde la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno (NO_x) (Lombardo & Ulla, 1998) hasta el craqueo catalítico de n-alcenos (Dudek et al., 2019) y producción y almacenamiento de energía (Narayanan et al., 2021).

La creciente demanda mundial de energía requiere el desarrollo coordinado de materiales de conversión y almacenamiento de energía. Las perovskitas de halogenuros metálicos han surgido como fuertes candidatos a semiconductores para ambas aplicaciones (Narayanan et al., 2021).

Además, de manera consecuente, por el uso de energías provenientes de energía fósil se hace necesario el tratamiento de los gases de combustión provenientes de dichos combustibles.

(España, 2021)(EPA, 2021)Considerando lo anteriormente mencionado, se hace necesario profundizar en la investigación sobre la aplicabilidad de mejoras en cuanto a la síntesis de nuevos materiales capaces de solucionar el problema no solo parcialmente. (Lombardo & Ulla, 1998). Se sintetizarán y caracterizarán perovskitas a base de La, Ca, Mn y Ni. De forma general, la metodología empleada para la síntesis y caracterización de los materiales tipo perovskita ya mencionados consiste en síntesis del material, tratamiento térmico para garantizar única fase en la muestra, caracterización para distinguir la fase por difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

1.1 Antecedentes

A pesar de que las perovskitas fueron descubiertas hace muchas décadas, solo hasta los años 90's comenzó el auge de su utilización para evaluar su comportamiento catalítico a través de diferentes métodos de síntesis, condiciones y composición en reacciones como reducción catalítica de óxidos de nitrógeno y otras aplicaciones de carácter ambiental. En 1992 se publica una revisión que trata el estudio de diferentes reacciones catalizadas con perovskitas, como la reducción catalítica de monóxido de nitrógeno (*NO*) sobre dichos materiales y utilizando cationes metálicos de Bario (*Ba*), Cobre (*Cu*), Itrio (*Y*), Lantano (*La*), Boro (*B*), entre otros (Viswanathan, 1992). Allí se pudo constatar que efectivamente existe una actividad catalítica pero no superior al 40% para la conversión de monóxido de nitrógeno (Viswanathan, 1992). De igual manera, en 1994 se evaluó la actividad catalítica de las perovskitas de la forma $La_{1-x}Sr_xMO_3$ donde M representa un catión metálico, ya sea hierro (*Fe*) o cobalto (*Co*) a parte del lantano (*La*) y el estroncio (*Sr*) presentes en

la estructura para la reducción de monóxido de nitrógeno (Lindstedt et al., 1994). Dicha perovskita se evaluó utilizando hidrógeno y monóxido de carbono como reductores, concluyéndose finalmente que la perovskita dopada con hierro y cobalto funciona para la reducción del monóxido de nitrógeno a altas temperaturas y que, además, en presencia de oxígeno, el catalizador sufre envenenamiento (Lindstedt et al., 1994). De forma similar se evaluó la estructura tipo perovskita con contenido de lantano (*La*), Estroncio (*Sr*) y Boro (*B*) para la reducción de monóxido de nitrógeno por medio de hidrógeno como reductor (Ferri et al., 1998) y la reducción catalítica de monóxido de nitrógeno con monóxido de carbono sobre perovskitas formadas por lantano (*La*), cobalto (*Co*), cobre (*Cu*), hierro (*Fe*) y manganeso (*Mn*) (Zhang et al., 2006). También se evaluó la actividad catalítica de perovskitas sobre la reducción de óxidos de nitrógeno partiendo de Hierro (*Fe*) y Cesio (*Cs*) (Teraoka et al., 1996) (Y. Teraoka, K. Kanada, 2001). Muchos han sido los cationes metálicos de transición utilizados para la síntesis de perovskitas y su posterior evaluación del poder catalítico para la reducción de óxidos de nitrógeno, sin embargo, aún no se han realizado aplicaciones a gran escala debido a que no se han alcanzado los resultados esperados para las condiciones de operación de los catalizadores.

También se tiene información acerca del proceso de craqueo oxidativo redox (ROC) por sus siglas en inglés habilitado por catalizadores redox a base de óxido de perovskita, el proceso ROC convierte la nafta (representada por *n* hexano) en un modo redox cíclico autotérmico. La adición de 20 % en peso de Na_2WO_4 a SrMnO_3 y CaMnO_3 creó catalizadores redox altamente selectivos capaces de lograr mejores rendimientos de olefina a partir del oxicraqueo de *n* hexano (Dudek et al., 2019).

En este estudio se logró un rendimiento de CO_x tan bajo como 1,7%, demostrándose así la efectividad de las perovskitas para determinados procesos catalíticos (Dudek et al., 2019).

Existen otras aplicaciones en donde según diferentes autores, podría ser útil el uso de óxidos mixtos para la epoxidación de limoneno, considerando que las perovskitas hacen parte de los óxidos mixtos, es importante considerar dicha aplicación. En 1995, se propusieron óxidos mixtos de titanio y silicio para obtener epóxido de limoneno y diferentes olefinas (Hutter, 1995), de forma

similar, en 2002 se hace referencia a la actividad catalítica que pueden tener los óxidos mixtos para la epoxidación de alquenos (Grigoropoulou et al., 2003).

Adicionalmente, respecto a almacenamiento de energía, celdas solares y evaluación de propiedades magnetocalóricas, se tienen diversos reportes en donde se concluye la utilidad de dichos materiales en cada uno de los campos evaluados (Gómez, Chavarriaga, et al., 2019a; Gómez, Chavarriaga, Supelano, Parra, & Morán, 2018; Gómez, Izquierdo, et al., 2019; Morán et al., 2019a; Narayanan et al., 2021).

En cuanto al método de síntesis, a pesar de que existen diferentes métodos y formas como estado sólido, hidrotérmico, se seleccionó el método por combustión en solución, ya que, por este método se obtienen propiedades en el material final como pureza y, además, es un método sencillo (Gómez, Chavarriaga, Supelano, Parra, & Morán, 2018). De este método se tienen reportes muy actualizados y con múltiples objetivos enfocados al estudio de propiedades físicas (térmicas, eléctricas y magnéticas) (Gómez, Chavarriaga, et al., 2019a; Gómez, Chavarriaga, Supelano, Parra, & Morán, 2018; Gómez, Chavarriaga, Supelano, Parra, & Moran, 2018; Gómez, Izquierdo, et al., 2019; Morán et al., 2019a). En 2013, se evaluaron las propiedades electrocatalíticas de un compuesto tipo perovskita basado en lantano (La) y dopando el segundo catión metálico con hierro (Fe), cobalto (Co) y manganeso (Mn) sintetizado por el método de solución en combustión con glicina como combustible; se obtuvieron catalizadores con estructura tipo perovskita; sin embargo, para la perovskita de hierro, se pudo observar que la obtención se basó en combustión de un solo paso, mientras que para las demás, se requirió un paso adicional de sinterización para obtener los resultados deseados, finalmente, se pudieron evaluar las propiedades electrocatalíticas del material obtenido (Zhu et al., 2013).

En 2017 se sintetizó un compuesto tipo perovskita basada en lantano (La) y hierro (Fe) por el método de combustión en solución usando urea como combustible con el objetivo de evaluar su poder de purificación de los gases producto de combustión de los motores. Allí concluyeron que el

método de síntesis no implicó una mejora en la purificación; sin embargo, sugieren que el método es de fácil aplicación y optimiza los recursos energéticos (Dhal et al., 2017).

En 2021 se sintetizaron compuestos tipo hidrotalcita basados en lantano (La), estroncio (Sr) y manganeso por el método de solución en combustión usando glicina como combustibles con el fin de evaluar la separación termoquímica de CO₂ obteniéndose resultados prometedores para la obtención de combustibles aportando una mayor eficiencia de conversión de energía solar a combustible (Takalkar et al., 2021).

2 Justificación

La aplicabilidad de la ciencia de los nuevos materiales para la resolución de diversas problemáticas se hace más relevante con el pasar del tiempo, debido a los diversos problemas ocasionados por el agotamiento de recursos y baja eficiencia energética y que derivan en una crisis ambiental creciente.

Desde charcos de agua manchados por la minería de metales hasta puntos negros carbonizados en selvas tropicales taladas para la agricultura, la sed de recursos naturales ha dejado cicatrices en los paisajes. Por supuesto, la humanidad necesita materiales para mantener las sociedades en funcionamiento, para hacer de todo, desde casas hasta teléfonos (BBC, 2022), es por

ello que en todo tipo de industria se hace cada día un mayor esfuerzo por minimizar los impactos que se producen por medio del cambio de materiales del que están hechos sus productos.

Con base en lo anterior, este trabajo se enfoca en la obtención de un nuevo material (perovskita basada en La, Ca, Mn y Ni) con el fin de aportar o contribuir al desarrollo de nuevos materiales que impliquen la resolución de una u otra problemática ambiental; todo, con la ayuda de diferentes métodos de caracterización para confirmar la obtención del material deseado. Si bien, el objetivo del presente trabajo no se enfoca en profundizar sobre la evaluación catalítica de algún material en específico, la importancia radica principalmente en que se pueda obtener la fase deseada para una posterior evaluación del material obtenido como catalizador.

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar materiales tipo perovskita basados en La, Ca, Mn y Ni con potencial aplicación en catálisis

3.2 Objetivos específicos

- Establecer las mejores condiciones de síntesis para la obtención de perovskitas.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos.
- Acondicionar los materiales obtenidos evaluando su desempeño catalítico en diferentes reacciones.

4 Marco teórico

4.1 Perovskita

La perovskita es un mineral compuesto de óxido de titanio y calcio (CaTiO_3) descubierto por un científico ruso, Gustav Rose en 1839 y la investigación se llevó a cabo por el mineralogista ruso Lev Perovski, por lo que este mineral se denominó perovskita. El cristal del mineral CaTiO_3 se denomina estructura de perovskita (Sahoo et al., 2018).

La estructura del mineral de perovskita se muestra en la figura 3. Los materiales tipo perovskita lideran la investigación en la exploración de superconductividad, magneto resistencia, conductividad iónica y recopilación de propiedades dieléctricas, que son de gran importancia en telecomunicaciones y microelectrónica y por último y no menos importante en catálisis (Sahoo et al., 2018).

Figura 3. Aspecto y estructura del mineral perovskita.

Fuente: (Sahoo et al., 2018)



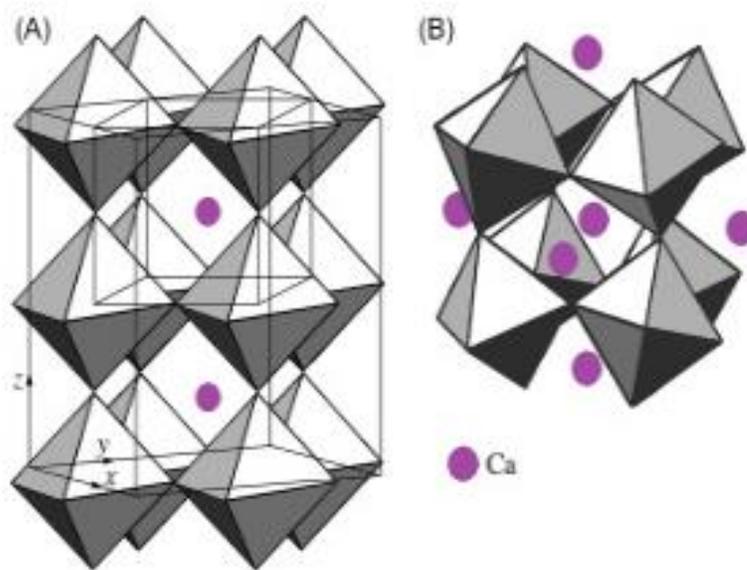
La fórmula química general utilizada para describir los materiales de perovskita es ABX_3 , donde A y B son cationes con A mayor que el de B y X es el anión generalmente óxidos o halógenos (Reshmi Varma, 2018) .

La estructura de perovskita ideal es cúbica (figura 4A), pero la perovskita natural muestra un desplazamiento tanto de Ca como de O en relación con Ti que reduce la simetría a ortorrómbica. Esta estructura puede verse como una red de octaedros Ti-O inclinados con el Ca situado entre

estos octaedros (figura 4B). El grado de inclinación o torsión del octaedro permite acomodar muchos otros elementos dentro de esta estructura tanto en perovskitas naturales como sintéticas (Bowles, 2021).

Figura 4. Estructura cristalina de la perovskita. (A) Estructura cúbica ideal representada como octaedros y (B) Estructura ortorrómbica real con octaedros inclinados.

Fuente: (Bowles, 2021).



4.2 Combustión en solución

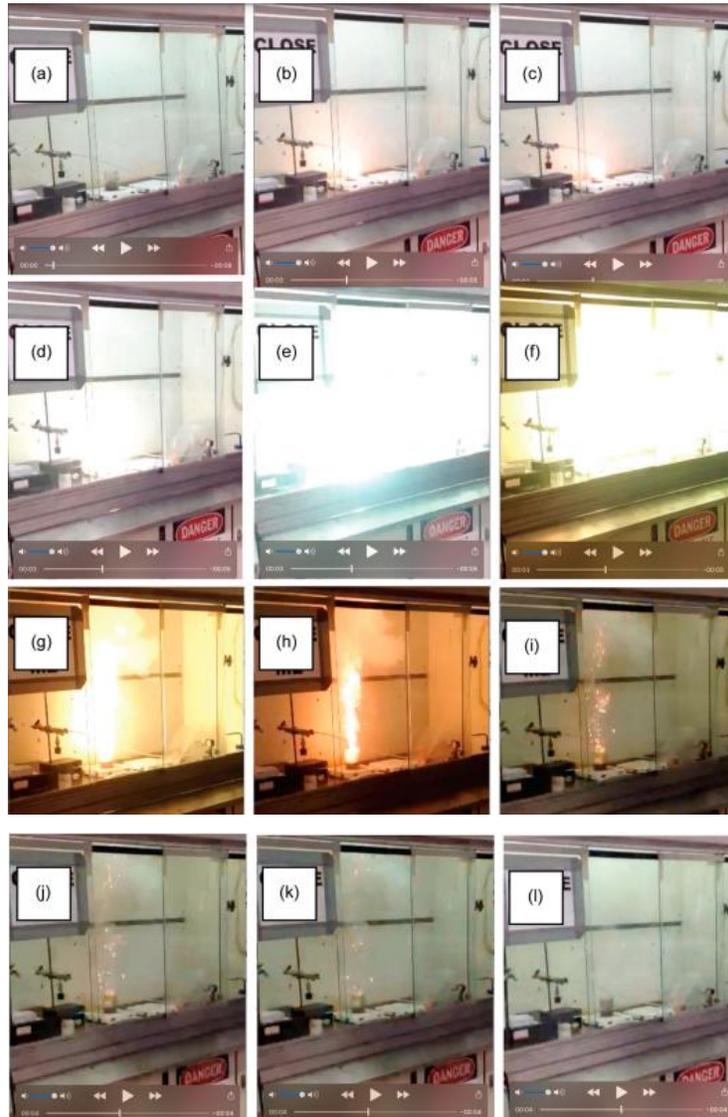
Entre los diversos métodos de síntesis que se usan para obtener perovskitas se encuentra la síntesis por combustión en solución, que es una metodología simple y versátil que se utiliza para producir polvos cerámicos empleados en una variedad de tecnologías, que incluyen celdas de combustible de óxido sólido, catalizadores, sensores de gas, actuadores, absorbentes UV y agentes colorantes (pigmentos cerámicos), entre muchos otros (Sasidharan et al., 2022). El proceso consiste en una reacción química exotérmica entre nitratos metálicos

(oxidantes) y un combustible orgánico (por ejemplo, carbohidrazida, urea, glicina, ácido cítrico) mezclados en forma de una solución acuosa (o rara vez no acuosa) y sometidos a una temperatura

relativamente suave (300–500°C) de calentamiento, generalmente en un horno de mufla precalentado. La clave del proceso es la configuración a nivel atómico que es el resultado de la solubilidad de los precursores, que generalmente da como resultado polvos homogéneos. En muchos casos, la síntesis debe ir seguida de un paso de calcinación para eliminar el exceso de impurezas orgánicas de los polvos sintetizados (Novitskaya et al., 2021). La figura 5 muestra cómo se da el proceso de combustión en solución en una toma de fotografías. En este proceso se calienta una solución conformada generalmente por nitratos y un combustible. Cuando se observa la formación de un gel se aumenta la temperatura del sistema hasta aproximadamente 300°C y posteriormente se observa como inicia la combustión, así como se muestra en la figura 5.

Figura 5. Síntesis por combustión en solución CaB_6

Fuente: (Novitskaya et al., 2021)



En la obtención de los materiales por este método, existen varios factores principales que influyen en la morfología del polvo con respecto al tipo de combustible utilizado durante la combustión. Según el tipo (composición química) y la cantidad de combustible, la velocidad y temperatura reales de la combustión pueden variar significativamente, afectando la morfología y el tamaño de los polvos resultantes. Un combustible óptimo es aquel que produce gases no tóxicos ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$) al generar una reacción de combustión completa, además de servir como complejante de los cationes metálicos (Novitskaya et al., 2021).

4.3 Técnicas de caracterización de los materiales

Las técnicas empleadas para la caracterización de las perovskitas obtenidas son difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía microscópica Raman.

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X constituyen la parte del espectro electromagnético con longitudes de onda entre 0,01 y 10 nm (0,1–100 keV), que se encuentra entre la radiación gamma en el lado de longitud de onda corta/alta energía y la región ultravioleta del vacío en el lado de longitud de onda larga/ lado de baja energía; estos límites no están claramente definidos. Tanto las unidades de longitud de onda como las unidades de energía se utilizan para su identificación (F. C. Adams, 2019).

En su paso a través de la materia, los rayos X experimentan diferentes modos de interacción, reflexión, refracción, difracción (por ejemplo, por rendijas, rejillas o estructuras cristalinas), polarización, dispersión elástica e inelástica, absorción fotoeléctrica y producción de pares electrón-positrón. por encima del doble de la energía de masa en reposo del electrón; 1,02 MeV, es decir, para rayos X y rayos g muy duros). La difracción forma la base de la investigación estructural de materiales cristalinos (F. C. Adams, 2019).

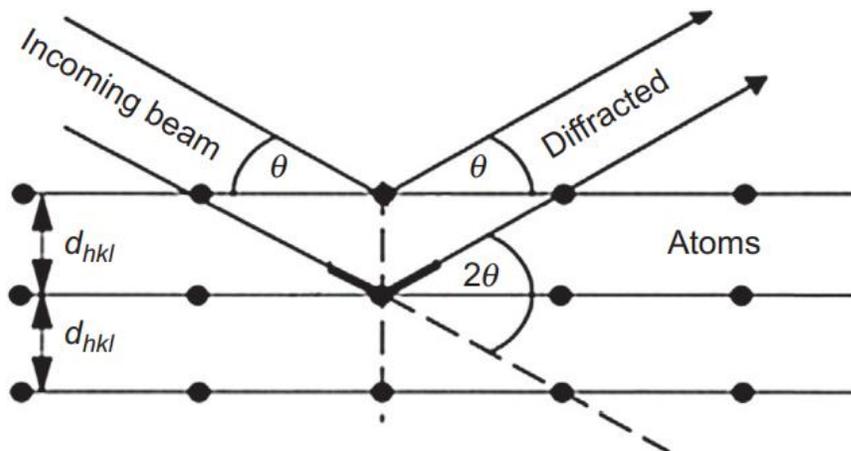
La difracción de rayos X es la técnica básica para obtener información sobre la estructura atómica de los sólidos cristalinos y es una de las técnicas de laboratorio estándar. XRD por sus siglas en inglés, se basa en la interferencia de ondas de rayos X dispersadas elásticamente por una serie de átomos orientados a lo largo de una dirección particular en un cristal (F. Adams, 2005).

Cuando los fotones de rayos X alcanzan la materia, pueden tener lugar varios tipos de interacciones que conducen a diferentes efectos de absorción y dispersión, que no se tratarán aquí. Se produce una dispersión elástica (coherente), también llamada dispersión de Rayleigh, entre los fotones y los electrones que rodean los núcleos atómicos. En este caso, la energía de la onda dispersada no cambia y conserva su relación de fase con la onda incidente. Como consecuencia, los fotones de rayos X que inciden sobre todos los átomos de un volumen irradiado se dispersan en todas las direcciones. Sin embargo, debido a la naturaleza periódica de una estructura cristalina, se producirá una radiación dispersa constructiva o destructiva, lo que dará lugar a fenómenos de

difracción característicos que pueden estudiarse para investigar la estructura cristalina de los materiales. El principio de los métodos se basa en la difracción de rayos X por planos atómicos periódicos y la detección angular o resuelta en energía de la señal difractada. La interpretación geométrica del fenómeno XRD (interferencias constructivas) ha sido dada por W.L. Bragg. La figura 6 da los detalles sobre la condición geométrica para la difracción y la determinación de la ley de Bragg (Epp, 2016).

Figura 6. Condición geométrica para la difracción de planos de red.

Fuente: (Epp, 2016)



5.3.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopia vibratoria incluye varias técnicas diferentes, las más importantes son la espectroscopia de infrarrojo medio (IR), IR cercano y Raman. La espectroscopia Raman proporcionan vibraciones fundamentales características que se emplean para dilucidar la estructura molecular (Larkin, 2011b).

La espectroscopia vibratoria se utiliza para estudiar una gama muy amplia de tipos de muestras y puede llevarse a cabo desde una simple prueba de identificación hasta un análisis cualitativo y cuantitativo de espectro completo en profundidad. Las muestras se pueden examinar a granel o en cantidades microscópicas en una amplia gama de temperaturas y estados físicos (p. ej., gases, líquidos, látex, polvos, películas, fibras o como una capa superficial o incrustada). La

espectroscopia vibratoria tiene una gama muy amplia de aplicaciones y proporciona soluciones a una gran cantidad de problemas analíticos importantes y desafiantes (Larkin, 2011b).

En general, la espectroscopia Raman es mejor para vibraciones simétricas de grupos no polares. La espectroscopia Raman es un evento de dispersión de luz inelástica de dos fotones.

Aquí, el fotón incidente tiene una energía mucho mayor que la energía cuántica vibratoria y pierde parte de su energía en la vibración molecular con la energía restante dispersada como un fotón con frecuencia reducida. En el caso de la espectroscopia Raman, la interacción entre la luz y la materia es una condición fuera de resonancia que implica la polarizabilidad Raman de la molécula (Larkin, 2011b).

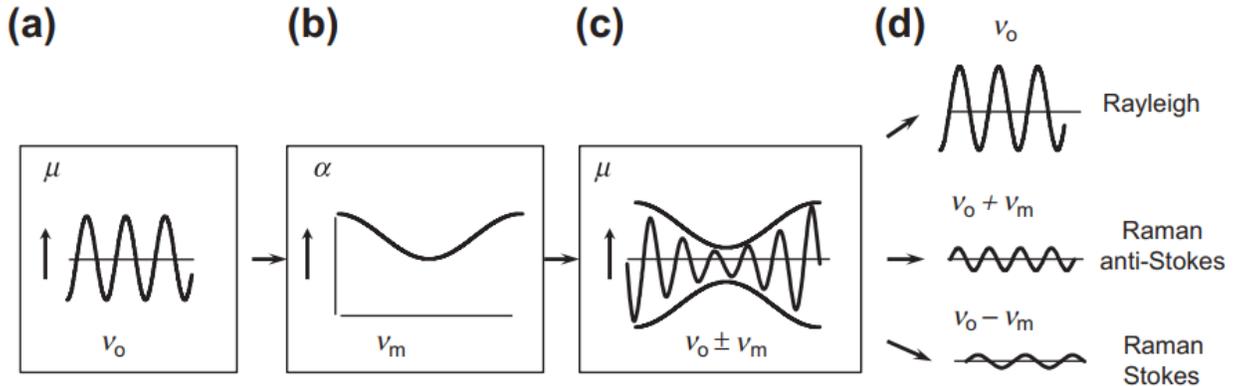
Las bandas vibratorias Raman se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter polar o polarizabilidad) y forma de banda (ambiente de enlaces). Dado que los niveles de energía vibracional son exclusivos de cada molécula, el espectro Raman proporciona una "huella digital" de una molécula en particular. Las frecuencias de estas vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, su disposición geométrica y la fuerza de sus enlaces químicos. Los espectros proporcionan información sobre la estructura molecular, la dinámica y el entorno (Larkin, 2011b).

La descripción más básica de la espectroscopia Raman describe la naturaleza de la interacción de un campo eléctrico oscilante utilizando argumentos clásicos. La figura 7 representa esquemáticamente esta descripción matemática básica del efecto Raman.

Figura 7. Esquema que representa la dispersión de Rayleigh y Raman. En (a) la radiación incidente hace que el momento dipolar inducido de la molécula oscile a la frecuencia del fotón. En (b) la vibración molecular puede cambiar la polarizabilidad, α , que cambia la amplitud de la oscilación del momento dipolar. El resultado, como se muestra en (c), es una oscilación de

momento dipolar modulada en amplitud. La imagen (d) muestra los componentes con amplitudes constantes que pueden emitir radiación electromagnética.

Fuente: (Larkin, 2011a)



5.3.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se utiliza para obtener el espectro infrarrojo de absorción, emisión y fotoconductividad de sólidos, líquidos y gases. Se utiliza para detectar diferentes grupos funcionales en PHB. El espectro FTIR se registra entre 4000 y 400 cm^{-1} (Sindhu et al., 2015). La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utiliza el proceso matemático (transformada de Fourier) para traducir los datos sin procesar (interferograma) en el espectro real. El método FTIR se utiliza para obtener el espectro infrarrojo de transmisión o absorción de una muestra de combustible. FTIR identifica la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos en la muestra (Mohamed Shameer & Mohamed Nishath, 2019).

4.4 Catálisis y conceptos relacionados

A pesar de que el objetivo principal de este trabajo no considera la evaluación del poder catalítico del material, es importante considerar que la síntesis y caracterización de dicho material están enfocadas exclusivamente a evaluar la obtención de la fase perovskita para su posterior evaluación catalítica, es por ello que, de modo superficial, se incluyen conceptos de catálisis.

4.4.1 Catálisis

La catálisis es una de las tecnologías más importantes de nuestro mundo. Se utiliza ampliamente en industrias para la producción y en el tratamiento de residuos para la eliminación de contaminantes. Incluso nuestro cuerpo utiliza constantemente la catálisis en procesos biológicos. Esta tecnología es una parte de la química que estudia la forma más eficiente para llevar a cabo los procesos, en este caso específico, reacciones químicas. La catálisis acelera o posibilita el avance de una reacción química y de esta forma se dan los procesos con mayor facilidad (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006).

4.4.2 Catalizador y características

Es un material que ayuda a convertir reactivos en productos, a través de una serie de pasos elementales, en los que participa el catalizador mientras se regenera a su forma original al final de cada ciclo durante su vida útil, es decir, ayuda a que los reactivos interaccionen entre sí para formar más rápidamente unos productos, participa de la reacción, pero nunca se transforma (Twigg, 1996). Los catalizadores aceleran una reacción al disminuir la energía de activación o al cambiar el mecanismo de reacción (R. Farrauto, 1997), (Piskulich et al., 2019).

La idoneidad de un catalizador para un proceso depende de las tres siguientes propiedades:

Actividad: es una medida de qué tan rápido se produce una o más reacciones en presencia del catalizador.

Selectividad: es la fracción del material de partida que se convierte al producto deseado P.

Estabilidad (comportamiento de desactivación): la estabilidad química, térmica y mecánica de un catalizador determina su vida útil en reactores industriales.

4.4.3 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es el proceso mediante el cual los reactivos se adsorben en la superficie de un catalizador sólido, se activan por interacción química con la superficie del catalizador y se transforman selectivamente en productos adsorbidos, que se desorben de la superficie catalítica (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, 2008). Para reducir los NO_x, se hacen pasar

gases de combustión por un lecho poroso sólido, a dicho proceso se le denomina catálisis heterogénea.

5 Metodología

5.1 Búsqueda bibliográfica

Para esta actividad, descrita también en el cronograma, y que, se realiza durante toda la ejecución del trabajo de grado. Esta actividad es transversal a las demás actividades a ejecutar. Inicialmente se procedió a la búsqueda de información correspondiente al método de síntesis de combustión en solución con el fin de obtener un sólido de la mejor calidad posible. Seguidamente se procedió al cotejo de los resultados obtenidos con la literatura para corroborar la calidad de los materiales obtenidos y finalmente, se evaluaron los resultados con una búsqueda más profunda respecto a la lectura de los espectros Raman y los difractogramas obtenidos.

5.2 Síntesis de perovskitas

Para la síntesis por el método de combustión en solución de los materiales de tipo perovskitas basados en La, Ca, Mn y Ni, se utilizarán fuentes de nitratos (lantano, calcio, y níquel) y una fuente de acetato para el caso de manganeso y como combustible se usa glicina de acuerdo con cálculos estequiométricos realizados. Posteriormente, la mezcla de los reactivos y el combustible en agua, se sometieron a un proceso de evaporación lenta con agitación hasta la formación de un gel. Luego, se incrementa la temperatura del sistema hasta que ocurra el proceso de auto-ignición y finalizado este proceso, se obtienen los sólidos en polvo de los materiales correspondientes.

5.3 Tratamiento térmico

Los materiales obtenidos fueron tratados térmicamente a 700°C durante 4 horas, el calentamiento de la mufla se hizo a 5°C/min. Este tratamiento térmico se hace con el objetivo de eliminar cualquier rastro de materia orgánica presente resultante del combustible utilizado (Glicina). La figura 8 muestra la disposición de las muestras para el tratamiento térmico.

Figura 8. Tratamiento térmico de los materiales sintetizados.



5.4 Caracterización de los sólidos obtenidos

En esta etapa del trabajo, se analizaron todos los sólidos obtenidos por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con el fin de confirmar la obtención de la fase deseada.

5.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

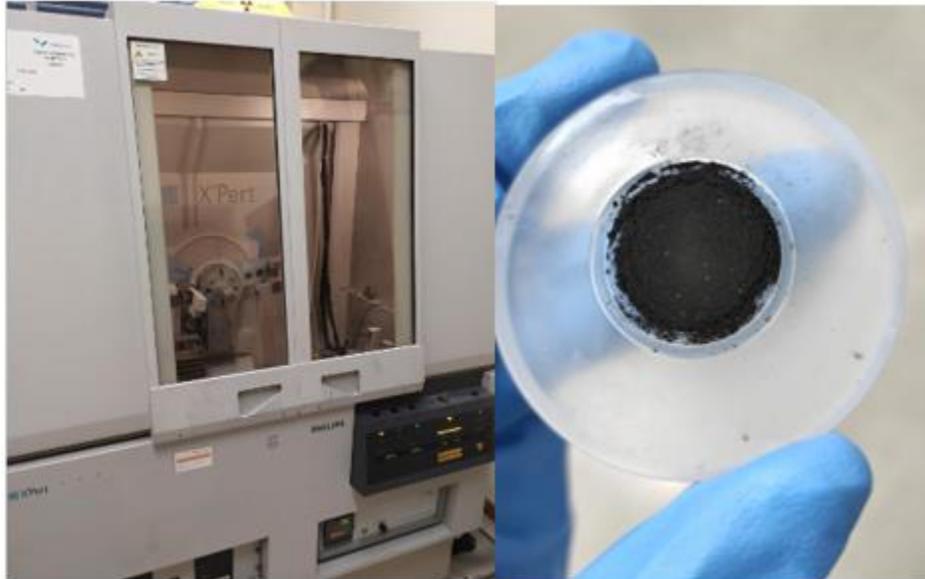
Esta técnica de análisis se realizó en un difractómetro de rayos X de la marca PANalytical referencia X'pert PRO MPD. Las condiciones de análisis fueron:

- Barrido entre 4° y 70°
- Paso de $0,013^\circ$
- Tubo de cobre
- Longitud de onda de 1,5406 Angstroms
- Potencia de 1,2 kW

La figura 9 muestra el equipo utilizado para el análisis y como se pone la muestra en el portamuestras.

Para garantizar un tamaño de partícula óptimo para el análisis, se macera la muestra en un mortero de ágata, posteriormente se adiciona la muestra en el porta muestra y se procede con el análisis a las condiciones programadas.

Figura 9. Difractómetro de rayos X PANalytical Xx'pert PRO MPD y portamuestras.



5.4.2 Espectroscopía Raman

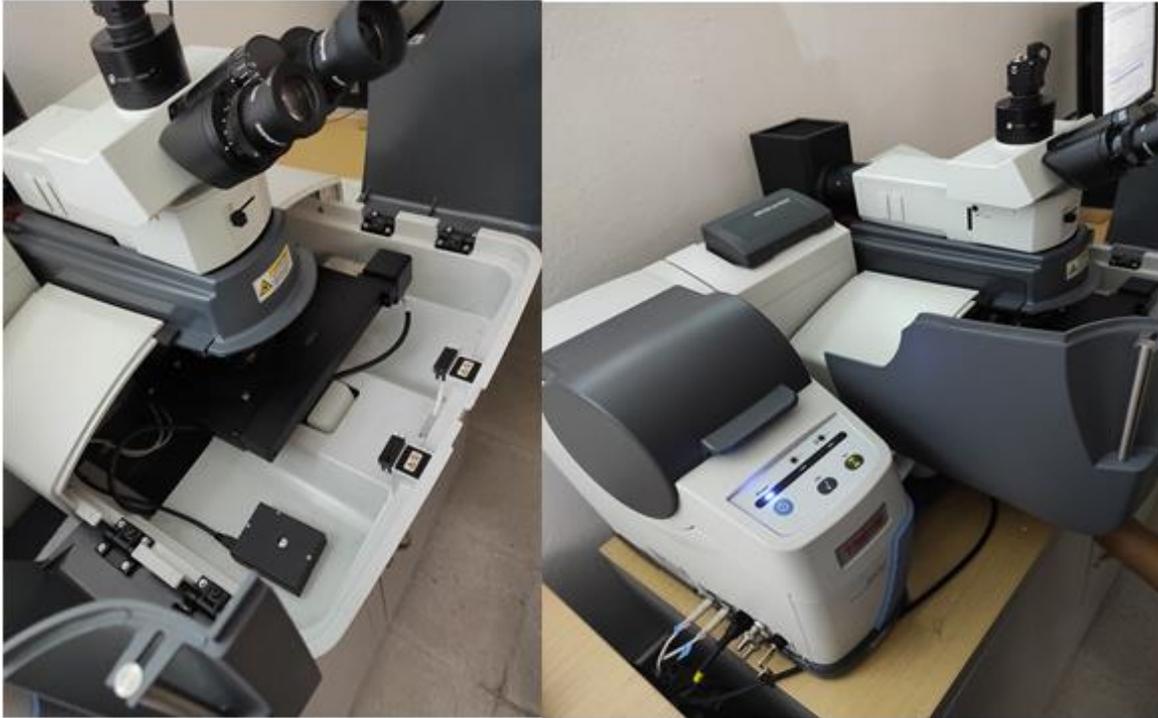
Esta técnica de análisis se ejecutó en un espectrómetro Raman de la marca Thermofische scientific y de referencia DXR™ 2 con las siguientes condiciones de análisis:

- Láser: 785 nm
- Apertura del espectrógrafo: ranura 25 μ m
- Potencia del láser: 17 mW
- Tiempo de exposición: 0,5 s
- Número de exposiciones: 200

La figura 10 muestra el espectrómetro utilizado.

Para este análisis solo se requirió poner en un slide una pequeña cantidad de la muestra y enfocar con el microscopio incorporado del equipo en el sector en donde se deseaba realizar el análisis.

Figura 10. *Espectrómetro Raman Thermofisher scientific DXR TM 2.*



5.4.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Mediante FT-IR se obtuvo información cualitativa de los materiales tipo perovskitas. Los resultados obtenidos se complementaron con otras técnicas como espectroscopía Raman, las cuales contribuyen a la identificación y estudios estructurales. Espectros infrarrojos de las muestras en el rango de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ se obtuvieron en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One (FT-IR). Las muestras se prepararon en forma de pastillas, utilizando bromuro de potasio (KBr) como agente dispersante, aproximadamente al 1% (p/p).

5.4.4 Evaluación catalítica de las perovskitas obtenidas

Con los materiales obtenidos se procedió a evaluar su actividad catalítica para las reacciones de epoxidación de limoneno y obtención de nopol a partir de beta pineno.

6 Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada una de las actividades mencionadas anteriormente en la metodología.

6.1 Materiales tipo perovskita obtenidos

Es importante considerar que la variación en el proceso de síntesis obedece únicamente a la variación de níquel (Ni) y reacomodo de las cantidades de los demás metales. Se obtuvieron 4 materiales diferentes tipo perovskita de la forma $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $x=0$, $x=0,02$, $x=0,07$ y $x=0,1$. De igual manera, es importante resaltar que la síntesis de los materiales también tuvo una ligera variación con respecto a lo indicado en la literatura, ya que, no todas las sales predecesoras son nitratos; en este caso la sal aportante del catión manganeso (Mn^{2+}) viene acompañada del anión acetato, es decir, acetato de manganeso $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Los modelos de cálculo se muestran a continuación:

Después de tener la ecuación química completamente balanceada:

$$\text{mol } \text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{(x-1)}\text{Ni}_x\text{O}_3 = \frac{g \text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{(x-1)}\text{Ni}_x\text{O}_3}{Pm \text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{(x-1)}\text{Ni}_x\text{O}_3} \quad \text{Ec 1}$$

Posteriormente, partiendo de las moles de perovskita que se desean obtener, se procede a la obtención de las moles y gramos de los reactivos necesarios para obtener dicha cantidad de perovskita:

Mol reactivo de interés:

$$\text{mol } \text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{(x-1)}\text{Ni}_x\text{O}_3 = \frac{\text{mol } (\delta) \text{ reactivo de interés}}{\text{mol } (\delta) \text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{(x-1)}\text{Ni}_x\text{O}_3} \quad \text{Ec 2}$$

Gramos reactivo de interés:

$$\text{mol reactivo de interés} \times \frac{g \text{ reactivo de interés}}{Pm \text{ reactivo de interés}} \quad \text{Ec 3}$$

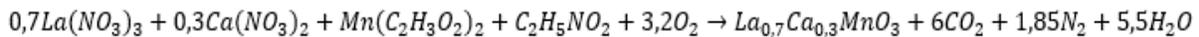
Luego, con ayuda de la búsqueda bibliográfica, se encontró que, para el método de síntesis de combustión en solución, existe un factor llamado coeficiente estequiométrico elemental (Φ) que relaciona los oxidantes y reductores para la reacción de combustión y da cuenta sobre si existe o no exceso de combustible en la reacción, o si, dicha cantidad es estequiométrica. Se dice que cuando $\Phi = 1$, el combustible se encuentra en proporción estequiométrica, cuando $\Phi < 1$, la mezcla es rica en combustible y finalmente, cuando $\Phi > 1$, entonces la mezcla es deficiente en combustible (Novitskaya et al., 2021). La ecuación 4 describe la relación entre oxidantes y reductores que describe el proceso de combustión en solución.

$$\Phi = \frac{\sum_{i=1}^n \text{Valencia} * \text{coeficiente elementos oxidantes}}{(-1) * \sum_{i=1}^n \text{Valencia} * \text{coeficiente elementos reductores}} \quad \text{Ec 4}$$

6.1.1 Perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$

Para la síntesis de esta perovskita, inicialmente se realizaron los cálculos estequiométricos respectivos, planteando la respectiva ecuación química de la reacción y su respectivo balance conociendo la fórmula general de las perovskitas ABO_3 como lo indica la rxn 1.

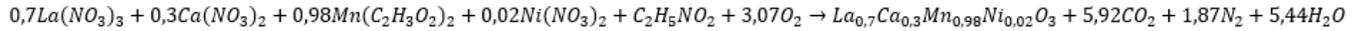
rxn 1



6.1.2 Perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$

Para la síntesis de esta perovskita, inicialmente se realizaron los cálculos estequiométricos respectivos, planteando la respectiva ecuación química de la reacción y su respectivo balance conociendo la fórmula general de las perovskitas ABO_3 como lo indica la rxn 2.

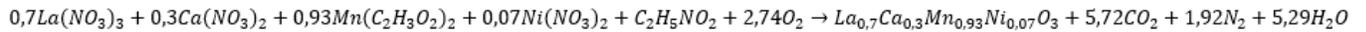
rxn 2



6.1.3 Perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$

Para la síntesis de esta perovskita, inicialmente se realizaron los cálculos estequiométricos respectivos, planteando la respectiva ecuación química de la reacción y su respectivo balance conociendo la fórmula general de las perovskitas ABO_3 como lo indica la rxn 3.

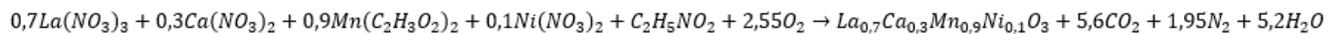
rxn 3



6.1.4 Perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$

Para la síntesis de esta perovskita, inicialmente se realizaron los cálculos estequiométricos respectivos, planteando la respectiva ecuación química de la reacción y su respectivo balance conociendo la fórmula general de las perovskitas ABO_3 como lo indica la rxn 4.

rxn 4



Para la síntesis de todos los materiales tipo perovskita, se inicia calentamiento a una temperatura aproximada de $220^\circ C$ y con una agitación constante, posteriormente, cuando se percibe la formación de un gel, se aumenta la temperatura hasta aproximadamente $280^\circ C$, donde ocurre la autoignición de la mezcla.

La tabla 1 muestra las masas de los reactivos pesadas para todas las reacciones, así como también las condiciones tomadas durante el proceso de reacción.

Es importante tener en cuenta que, en la tabla, los números consecutivos que encabezan las columnas indican cada uno un material diferente así:

1: $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$

2: $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$

3: $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$

4: $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$

Tabla 1. Condiciones de síntesis y masas de reactivos obtenidas

	1	2	3	4
Reactivo	masa (g)			
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	2,8567	2,8561	2,8535	2,852
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,0548	0,1917	0,2737
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,464	0,4641	0,4636	0,4632
$Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	2,31	2,2632	2,1438	2,0755
$C_2H_5NO_2$	0,7074	0,7074	0,7074	0,7074
Condición	valor	valor	valor	valor
Volumen de solvente (ml)	40	40	40	40
Temperatura formación de gel (°C)	217	219	220	223
Temperatura combustión (°C)	275	279	279	280

para dichos materiales se puede observar el valor del coeficiente estequiométrico elemental obtenido como lo muestra la tabla 2.

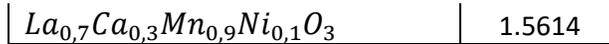
Tabla 2. Factor Φ para el proceso de combustión en solución

Perovskita	Φ
$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	0,5400
$La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$	0,5551
$La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$	0,5946
$La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$	0,6197

Las cantidades obtenidas de cada una de las perovskitas se pueden observar en la tabla 3.

Tabla 3. Masa de materiales obtenidos

Perovskita	Masa (g)
$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	1.7125
$La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$	1.7031
$La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$	1.6341



En cuanto a la **síntesis de los materiales**, en la tabla 3 se puede observar que a pesar de que los cálculos se realizaron para obtener 2 gramos de perovskita para cada síntesis, no se pudieron obtener dichos 2 gramos teóricos en ninguna de las síntesis realizadas, esto es debido a que en el momento de la autocombustión, al formarse un polvo tan liviano y al ser liberados gases producto de la reacción, estos arrastran una buena porción del material obtenido, consiguiéndose así una pérdida considerable del producto de interés.

También es válido afirmar que los reactivos participantes de la reacción no se consumen completamente, ya que, de cada uno de los materiales obtenidos, se pudo percibir el olor característico del ion acetato, indicando así la presencia de reactivos en la matriz. El tratamiento térmico implementado fue de gran utilidad debido a que luego de extraídas las muestras de la mufla, no se percibía dicho olor mencionado del ion acetato.

Los materiales obtenidos cuentan con una apariencia oscura y polvorienta muy frágil a las corrientes de aire, además, ocupan un volumen significativo en el lugar donde sean almacenados. La figura 12 ilustra el aspecto de los materiales, así como también su almacenamiento. También se pudo percibir el olor característico de las sales de acetato, indicando así la posibilidad de la existencia de reactivos sin consumir, es por ello que se realiza un tratamiento térmico.

Figura 11. Apariencia y almacenamiento de los materiales obtenidos



6.2 Caracterización de las perovskitas obtenidas

Al caracterizar los materiales obtenidos se puede identificar la fase y principales propiedades estructurales de estos, permitiendo de esta manera conocer las condiciones de síntesis que permitirán obtener materiales sólidos con la fase tipo perovskita.

6.2.1 Difracción de rayos X

Los sólidos tri y tetrametálicos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (Figuras 13, 14, 15 y 16). Los patrones muestran alta cristalinidad reflejada por sus picos definidos, altos y delgados. Para la identificación de la fase se correlacionó los resultados con los de la literatura (Manchón-Gordón et al., 2020; Wu et al., 2018), y se encontró una coincidencia con las señales correspondientes a la fase perovskitas con composición LaCoO_3 (PDF-ICDD 48-0123).

Figura 12. Patrón de difracción para perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$

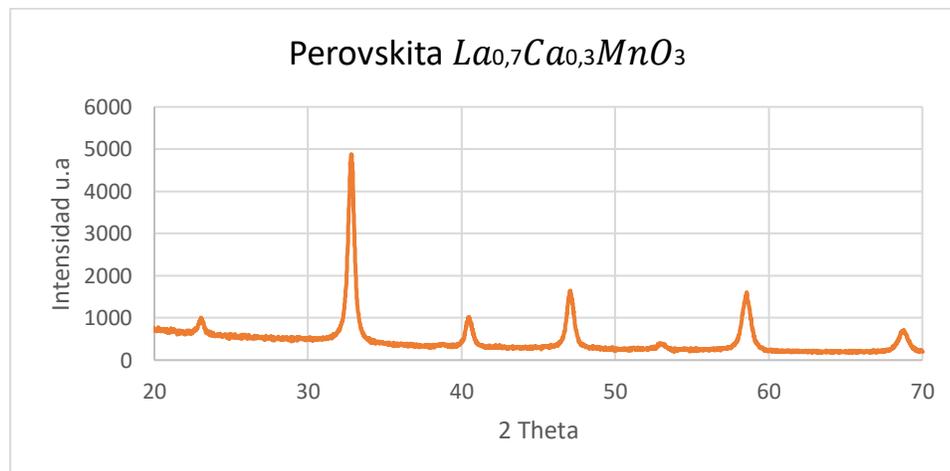


Figura 13. Patrón de difracción para perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$

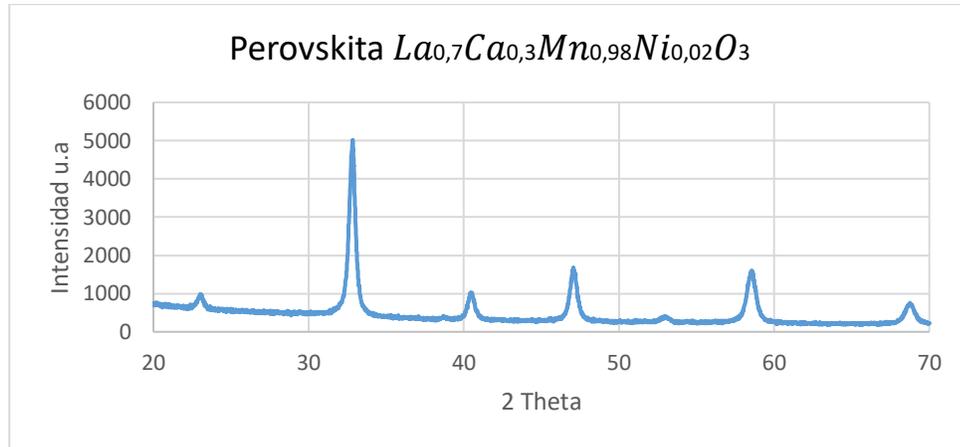
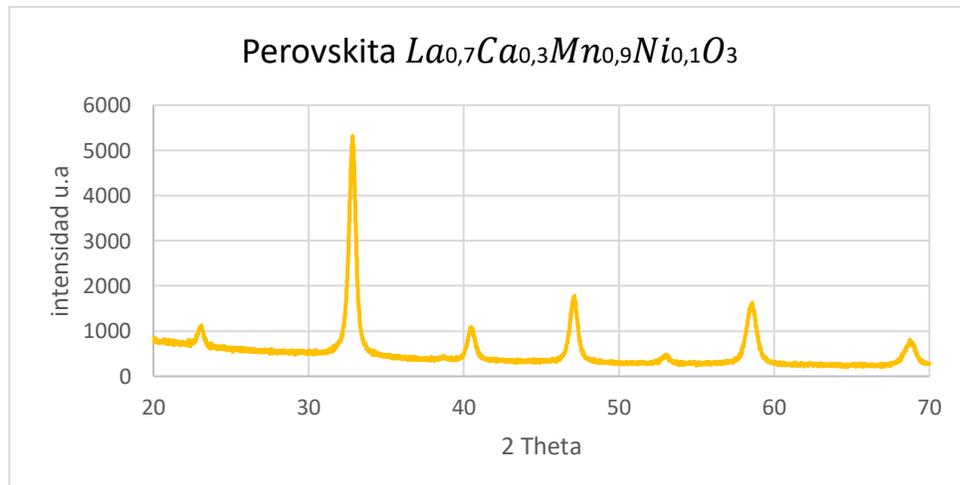


Figura 14. Patrón de difracción perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$



Figura 15. Patrón de difracción perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$



Los análisis de DRX, como se puede observar en las figuras 12-15 muestran una gran uniformidad en cuanto a la coincidencia que hay entre los diferentes difractogramas obtenidos; sin embargo, unificando los difractogramas obtenidos y traslapándolos, se pueden observar leves corrimientos en los picos o bandas, esto se debe a la incorporación paulatina de Ni^{+2} en la estructura del cristal. La uniformidad de los resultados obtenidos, confirman la unicidad de la fase obtenida en cada uno de los experimentos de síntesis. No se pueden observar picos adicionales o diferentes entre todas las muestras, lo que significa que no hay impurezas o formación de fases secundarias (Gómez et al., 2019)(Gómez et al., 2019). Se puede evidenciar que no hay transformación de la fase estructural al añadir Ni^{+2} .

Todas las muestras exhiben una intensidad considerable, lo cual indica una buena cristalinidad de los materiales en la fase obtenida, además, Según la literatura, el tipo de estructura de las perovskitas obtenidas es ortorrómbica (Morán et al., 2019).

6.2.2 Espectroscopía Raman

Mediante la técnica de espectroscopía Raman se caracterizaron los sólidos basados en $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $x=0$, $x=0,02$, $x=0,07$ y $x=0,1$. Las Figuras 17, 18, 19 y 20 muestran un comportamiento similar con señales definidas entre 600 y 1000 cm^{-1} y las cuales son consistentes con lo reportado previamente en la literatura para compuestos tipo perovskita con composición $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$ con $M= \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ y Cr (Minh, 2009); no obstante, la señal proporcionada por la literatura muestra una o dos bandas mientras que la reportada en este trabajo tiene tres bandas lo cual podría atribuirse al contenido de estroncio en la composición de los materiales evaluados.

El espectro Raman de la estructura tipo perovskita natural constituida por titanio (Ti) y calcio (Ca), y tomado con un láser de 780 nm muestra señales muy similares, pero en una desviación Raman más baja (400 Raman shift), dicha señal muestra dos bandas consecutivas de intensidad apreciable (ruff, 2022), evidenciando así un corrimiento de dicha señal característica debida probablemente a la inclusión de otros cationes en la estructura. Cabe mencionar que la perovskita estudiada es tri y tetrametálica, lo que hace del sistema algo más complejo y vibraciones de metal con el oxígeno.

Figura 16. Espectro Raman perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$.

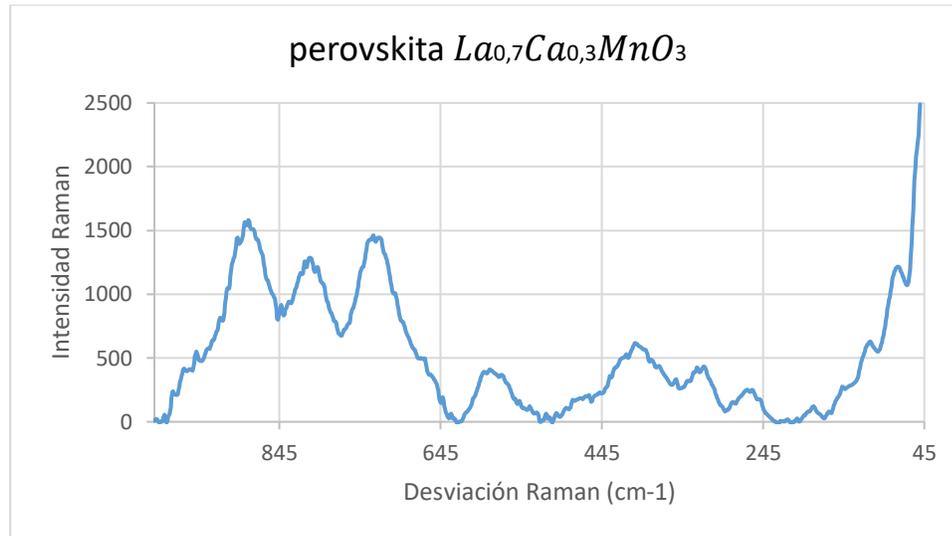


Figura 17. Espectro Raman perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$.



Figura 18. Espectro Raman perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$



Figura 19. Espectro Raman perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$



Comparando los espectros obtenidos con espectros que se muestran en la literatura para óxidos sencillos, es posible sugerir que las bandas por debajo de los 600 cm⁻¹ corresponden a los enlaces entre el oxígeno y los metales (Radinger et al., 2021), (Yi et al., 2018), (Benner et al., 1987), (Mink et al., 2005).

6.2.3 Espectros Infrarrojo con Transformada de Fourier

En la Figura 21, 22, 23 y 24 se muestran los espectros infrarrojos para los óxidos mixtos tipo perovskita compuestos por La, Ca, Mn y Ni. Dichos espectros, muestran una gran similitud entre sí y efectivamente, haciendo la respectiva comparación con la literatura (Yang et al., 2006), se puede asegurar que se obtuvo la fase deseada, ya que los espectros tienen una gran similitud con los obtenidos en los análisis, a pesar de que las bandas no se encuentran en el mismo número de onda, existe exactamente el mismo patrón, el corrimiento o desfase con respecto al número de onda en el que aparecen las bandas se debe probablemente a que el referente de la literatura realiza el estudio para compuestos tipos perovskita bimetálicos conformados por bario (Ba) y hierro (Fe) $BaFeO_3$.

Figura 20. Espectro Infrarrojo de la perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$.

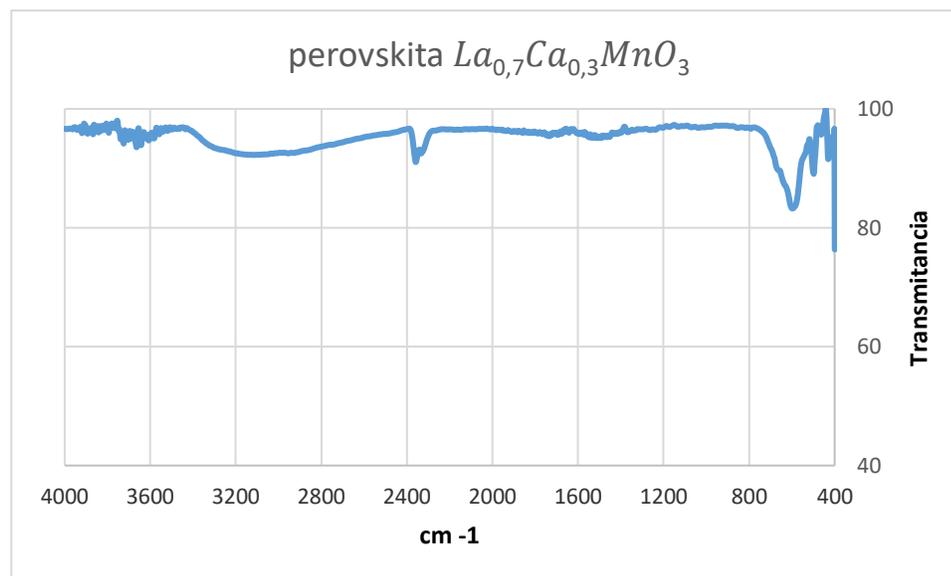


Figura 21. Espectro Infrarrojo de la perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,98}Ni_{0,02}O_3$.

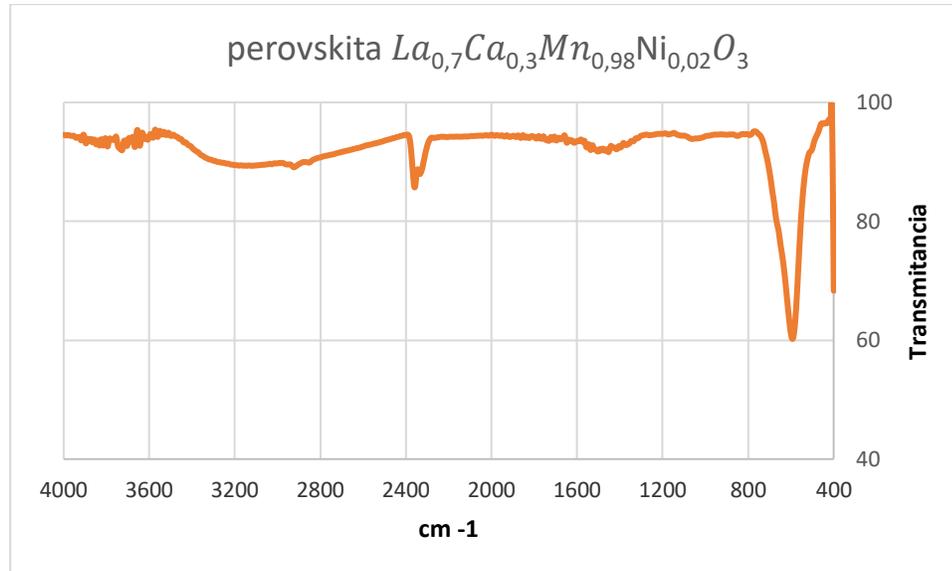


Figura 22. Espectro Infrarrojo de la perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,93}Ni_{0,07}O_3$.

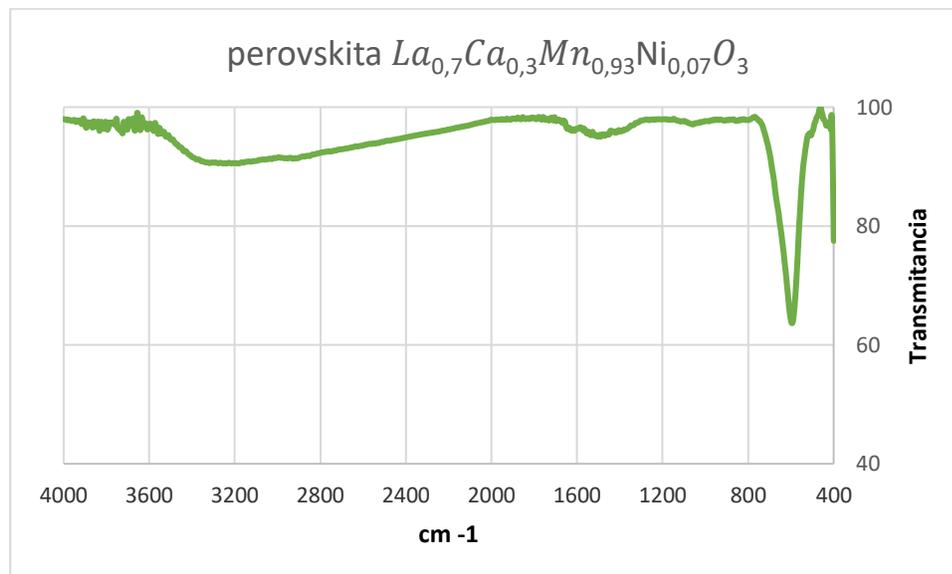
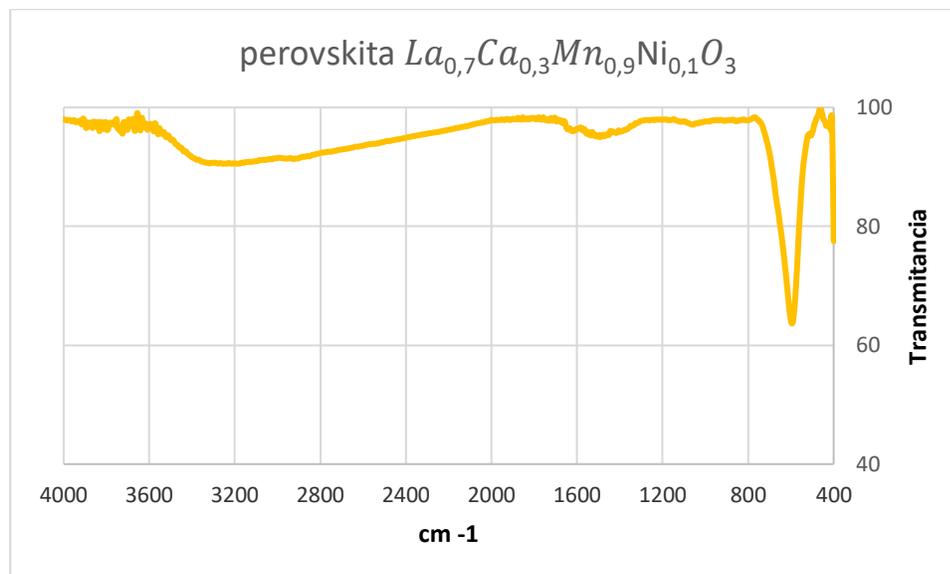


Figura 23. Espectro Infrarrojo de la perovskita $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$



6.3 Evaluación catalítica

Los sólidos tipo perovskitas son activos en numerosas reacciones de interés en el medio tal como se explicó al inicio de este trabajo, por tanto, se realizaron algunos ensayos para evaluar su comportamiento en el área de la Química Fina, teniendo en cuenta que en dichas reacciones materiales como tipo hidrotalcitas han mostrado actividad catalítica.

6.3.1 Epoxidación de limoneno

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en viales de 2 mL, los cuales se introdujeron en un baño de aceite a una temperatura de 60 °C, controlada mediante un controlador de temperatura EKT Hei-Con Heidolph, con agitación magnética a 1000 rpm. Luego de terminada la reacción, los viales se enfriaron mediante un baño de agua para posteriormente, separar el catalizador de la mezcla de reacción mediante centrifugación a 3000 rpm por 15 min. Las condiciones de reacción típicas que se emplearon en este ensayo son las siguientes: 0.25 mmol sustrato (limoneno), 0.75 mmol agente oxidante, 1 mL solvente (acetonitrilo), y 25 mg catalizador. La Tabla 4 muestra el detalle para cada prueba.

Tabla 4. Evaluación catalítica mediante epoxidación de limoneno

Test	Catalizador	Agente oxidante
1	La _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{0.9} Ni _{0.1} O ₃	H ₂ O ₂
2	LaCaMnO ₃	TBHP
3	La _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{0.98} Ni _{0.02} O ₃	TBHP
4	La _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{0.93} Ni _{0.07} O ₃	H ₂ O ₂

Las pruebas catalíticas 1 y 4 no pudieron llevarse a cabo puesto que, en el momento del pesado de catalizador y reactivos, se evidenció descomposición instantánea del H₂O₂ al agregarlo y entrar en contacto con los catalizadores. Lo anterior se debe a que las perovskitas contienen manganeso en su estructura, lo cual cataliza la reacción de descomposición, siendo el MnO₂ el reactivo comúnmente usado en el laboratorio para dicho objetivo. Los resultados, después de 3 h de reacción, se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados para las pruebas 2 y 3.

Test	Conversión limoneno (%)	Selectividad (%)
2	25.21	Diol (37.71) C ₁₁ H ₁₈ # CAS: 5293-90-3 (21.93) C ₁₁ H ₁₈ # NIST: 19812 (40.36)
3	17.64	Diol (36.77) C ₁₁ H ₁₈ # CAS: 5293-90-3 (21.18) C ₁₁ H ₁₈ # NIST: 19812 (42.05)

Se cuantificó utilizando normalización de áreas.

6.3.2 Obtención de nopol a partir de β-pineno

La reacción de producción de nopol se ha realizado con materiales de tipo mesoporoso con sitios de acidez Lewis (Alarcón et al., 2010). En este estudio se evaluó la reacción con los cuatro catalizadores a 90°C con 12 mg de catalizador, 0.05 mmol de β-pineno, 1 mmol de paraformaldehído y 1 ml de acetato de etilo. La falta de actividad sugiere en primera instancia que la mesoporosidad no es suficiente cuando se tienen moléculas tan voluminosas como los monoterpenos, ya que los materiales tipo perovskita, por lo general cuentan con un tamaño de poro a escala nanométrica (Polavarapu et al., 2017), o el tema de mayor interés que consiste en la falta

de sitios ácidos tipo Lewis en los poros del catalizador, ya que la acidez de Lewis depende directamente de los cationes que conforman la estructura de la perovskita, como lo respaldan diferentes autores que obtienen perovskitas con una alta acidez de Lewis para el caso de una perovskita con contenido de estaño Sn (Dong, 2021) o una baja acidez de Lewis para el caso de una perovskita con contenido de plomo (Pb) (Kerner et al., 2019). Por lo mencionado anteriormente, al finalizar la reacción no se comprobó presencia de nopol mostrándose así una baja actividad de los catalizadores para la producción de nopol.

7 Conclusiones

- Se sintetizaron materiales tipo perovskita por el método de combustión en solución de forma adecuada. Los materiales obtenidos presentaron la fase tipo perovskita que se pudo comprobar por medio de los resultados obtenidos para el análisis de difracción de rayos X y espectroscopía microscópica Raman.
- Se pudieron establecer las condiciones de síntesis para los materiales, tales como temperatura y agitación óptimas con base a la búsqueda bibliográfica. De igual forma, se pudieron acondicionar las muestras obtenidas para una posterior evaluación catalítica.
- Se caracterizaron las perovskitas obtenidas mediante técnicas de caracterización como difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
- Se evaluó la actividad catalítica de las perovskitas obtenidas para las reacciones de epoxidación de limoneno y para la obtención de nopol a partir de β -pineno.

8 Recomendaciones

Se recomienda el uso de los materiales obtenidos y acondicionados en la evaluación catalítica respecto a la reducción selectiva de NO_x con metano y al craqueo catalítico de n-alcenos; ya que, dichos materiales prometen un buen resultado considerando la información descrita en diversas fuentes bibliográficas.

Referencias

- Adams, F. (2005). *X X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION Overview X-Ray Absorption X-Ray Diffraction-Powder X-Ray Diffraction-Single Crystal Overview*.
- Adams, F. C. (2019). X-ray absorption and Diffraction | Overview. In *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 391–403). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14263-5>
- Alarcón, E. A., Correa, L., Montes, C., & Villa, A. L. (2010). Nopol production over Sn-MCM-41 synthesized by different procedures - Solvent effects. *Microporous and Mesoporous Materials*, 136(1–3), 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.021>
- BBC. (2022). *The surprising new materials for rebuilding our world*.
- Benner, R. E., Mitchell, J. R., & Grow, R. W. (1987). Raman Scattering as a Diagnostic Technique for Cathode Characterization. In *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES* (Issue 8).
- Bowles, J. F. W. (2021). Oxides. In *Encyclopedia of Geology* (pp. 428–441). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00185-5>
- Dhal, G. C., Dey, S., Mohan, D., & Prasad, R. (2017). Solution Combustion Synthesis of Perovskite-type Catalysts for Diesel Engine Exhaust Gas Purification. *Materials Today: Proceedings*, 4(9), 10489–10493. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.406>
- Dong, H. (2021). *Crystallization Dynamics of Sn-Based perovskite Thin Films: Toward Efficient and Stable Photovoltaic Devices*.
- Dudek, R. B., Tian, X., Blivin, M., Neal, L. M., Zhao, H., & Li, F. (2019). Perovskite oxides for redox oxidative cracking of n-hexane under a cyclic redox scheme. *Applied Catalysis B: Environmental*, 246, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.048>
- Energy. (2022a). *Conceptos básicos de la tecnología solar fotovoltaica*.
- Energy. (2022b). *Perovskite Solar Cells*.
- EPA. (2021). *Acid Rain*. <https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain>

- 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>
- Erickson, L. E., Newmark, G. L., Higgins, M. J., & Wang, Z. (2020). Nitrogen oxides and ozone in urban air: A review of 50 plus years of progress. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 39(6), 1–9. <https://doi.org/10.1002/ep.13484>
- España, G. de. (2021). *Calidad del aire*. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/particulas.aspx>
- eurostat. (2022). *Electrical capacity for wind and solar photovoltaic power - statistics*.
- Ferri, D., Forni, L., Dekkers, M. A. P., & Nieuwenhuys, B. E. (1998). No reduction by H₂ over perovskite-like mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(4), 339–345. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00090-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00090-8)
- G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp. (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Gómez, A., Chavarriaga, E., Izquierdo, J. L., Prado-Gonjal, J., Mompean, F., Rojas, N., & Morán, O. (2019a). Assessment of the relationship between magnetotransport and magnetocaloric properties in nano-sized La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 469, 558–569. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.036>
- Gómez, A., Chavarriaga, E., Izquierdo, J. L., Prado-Gonjal, J., Mompean, F., Rojas, N., & Morán, O. (2019b). Assessment of the relationship between magnetotransport and magnetocaloric properties in nano-sized La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 469, 558–569. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.036>
- Gómez, A., Chavarriaga, E., Supelano, I., Parra, C. A., & Morán, O. (2018). Tuning the magnetocaloric properties of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganites through Ni-doping. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 382(13), 911–919. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2018.01.030>
- Gómez, A., Chavarriaga, E., Supelano, I., Parra, C. A., & Moran, O. (2018). Evaluation of the magnetocaloric response of nano-sized La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ manganites synthesized by auto-combustion method. *AIP Advances*, 8(5). <https://doi.org/10.1063/1.5007284>

- Gómez, A., Izquierdo, J. L., Supelano, I., Parra, C. A., Chavarriaga, E., & Morán, O. (2019). Ferromagnetic long-range ordering in nano-crystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.02$) manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 475, 524–532. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.125>
- Gómez-García, M. A., Pitchon, V., & Kiennemann, A. (2005). Pollution by nitrogen oxides: An approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International*, 31(3), 445–467. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.006>
- Grigoropoulou, G., Clark, J. H., & Elings, J. A. (2003). Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant. In *Green Chemistry* (Vol. 5, Issue 1, pp. 1–7). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/b208925b>
- Hutter, R. (1995). *Catalytic Behaviour in Olefin Epoxidation*.
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. In *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis* (pp. 31–56). <https://doi.org/10.1016/b978-044452783-7/50002-1>
- Kerner, R. A., Schloemer, T. H., Schulz, P., Berry, J. J., Schwartz, J., Sellinger, A., & Rand, B. P. (2019). Amine additive reactions induced by the soft Lewis acidity of Pb^{2+} in halide perovskites. Part II: Impacts of amido Pb impurities in methylammonium lead triiodide thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(18), 5244–5250. <https://doi.org/10.1039/c8tc04872j>
- Larkin, P. (2011a). Basic Principles. In *Infrared and Raman Spectroscopy* (pp. 7–25). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10002-3>
- Larkin, P. (2011b). Introduction. In *Infrared and Raman Spectroscopy* (pp. 1–5). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386984-5.10001-1>
- Lindstedt, A., Strömberg, D., & Milh, M. A. (1994). High-temperature catalytic reduction of nitrogen monoxide by carbon monoxide and hydrogen over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ perovskites ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) during reducing and oxidising conditions. *Applied Catalysis A, General*, 116(1–2), 109–126. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80283-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80283-1)

- Lombardo, E. A., & Ulla, M. A. (1998). Perovskite oxides in catalysis: Past, present and future. *Research on Chemical Intermediates*, 24(5), 581–592. <https://doi.org/10.1163/156856798X00104>
- Manchón-Gordón, A. F., Gómez, A., Ipus, J. J., Blázquez, J. S., Conde, C. F., & Conde, A. (2020). Milling effects on the distribution of Curie temperatures and magnetic properties of Ni-doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 848. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156566>
- Mink, J., Skripkin, M. Y., Hajba, L., Németh, C., Abbasi, A., & Sandström, M. (2005). Infrared and Raman spectroscopic and theoretical studies of non-aqua complexes of trivalent rare earth metal ions. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(7), 1639–1645. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.11.030>
- Mohamed Shameer, P., & Mohamed Nishath, P. (2019). Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization. In *Advanced Biofuels: Applications, Technologies and Environmental Sustainability* (pp. 181–213). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102791-2.00008-8>
- Morán, O., Gómez, A., Supelano, I., Parra, C. A., & Izquierdo, J. L. (2019a). Assessment of the critical behavior near the FM to PM phase transition in nano-crystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.07, 0.10$) samples synthesized by auto-combustion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 477, 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.046>
- Morán, O., Gómez, A., Supelano, I., Parra, C. A., & Izquierdo, J. L. (2019b). Assessment of the critical behavior near the FM to PM phase transition in nano-crystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.07, 0.10$) samples synthesized by auto-combustion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 477, 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.046>
- Narayanan, S., Parikh, N., Tavakoli, M. M., Pandey, M., Kumar, M., Kalam, A., Trivedi, S., Prochowicz, D., & Yadav, P. (2021). Metal Halide Perovskites for Energy Storage Applications. In *European Journal of Inorganic Chemistry* (Vol. 2021, Issue 13, pp. 1201–1212). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100015>

- Novitskaya, E., Kelly, J. P., Bhaduri, S., & Graeve, O. A. (2021). A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics. *International Materials Reviews*, 66(3), 188–214. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1765603>
- Piskulich, Z. A., Mesele, O. O., & Thompson, W. H. (2019). *Activation Energies and Beyond*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b03967>
- Polavarapu, L., Nickel, B., Feldmann, J., & Urban, A. S. (2017). Advances in Quantum-Confined Perovskite Nanocrystals for Optoelectronics. *Advanced Energy Materials*, 7(16). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700267>
- R. Farrauto, C. Bartholomew. (1997). *Fundamentals of industrial catalytic processes*. (1a ed.).
- Radinger, H., Connor, P., Stark, R., Jaegermann, W., & Kaiser, B. (2021). Manganese Oxide as an Inorganic Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction Studied by X-Ray Photoelectron and Operando Raman Spectroscopy. *ChemCatChem*, 13(4), 1175–1185. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001756>
- Reglamento de Control de Óxidos de Nitrógeno (NOx)*. (2022). <https://www3.epa.gov/region1/airquality/nox.html>
- Reshmi Varma, P. C. (2018). Low-dimensional perovskites. In *Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation* (pp. 197–229). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00007-1>
- Sahoo, S. K., Manoharan, B., & Sivakumar, N. (2018). Introduction: Why perovskite and perovskite solar cells? In *Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation* (pp. 1–24). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0>
- Sasidharan, S., Jyothi, G., & Gopchandran, K. G. (2022). Solution-combustion synthesized highly luminescent CaTiO₃:Gd₂O₃:Eu³⁺ perovskite nanophosphors for WLED applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 7(1). <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.11.002>
- Sindhu, R., Binod, P., & Pandey, A. (2015). Microbial Poly-3-Hydroxybutyrate and Related Copolymers. In *Industrial Biorefineries and White Biotechnology* (pp. 575–605). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00019-7>

- Sutter-Fella, C. M. (2021). The Value of Watching How Materials Grow: A Multimodal Case Study on Halide Perovskites. *Advanced Energy Materials*, 11(17). <https://doi.org/10.1002/aenm.202003534>
- Takalkar, G., Bhosale, R. R., AlMomani, F., Rashid, S., Qiblawey, H., Saleh Saad, M. A., Khraisheh, M., Kumar, G., Gupta, R. B., & Shende, R. v. (2021). Thermochemical splitting of CO₂ using solution combustion synthesized lanthanum–strontium–manganese perovskites. *Fuel*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119154>
- Teraoka, Y., Nakano, K., Shangguan, W., & Kagawa, S. (1996). Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides. *Catalysis Today*, 27(1–2), 107–113. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00177-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00177-8)
- Twigg, M. (1996). *Catalyst Handbook* (M. Twigg, Ed.; 2nd ed.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781315138862>
- Viswanathan, B. (1992). CO Oxidation and NO Reduction on Perovskite Oxides. *Catalysis Reviews*, 34(4), 337–354. <https://doi.org/10.1080/01614949208016316>
- Wu, Y., Li, L., Chu, B., Yi, Y., Qin, Z., Fan, M., Qin, Q., He, H., Zhang, L., Dong, L., Li, B., & Dong, L. (2018). Catalytic reduction of NO by CO over B-site partially substituted LaM_{0.25}Co_{0.75}O₃ (M = Cu, Mn, Fe) perovskite oxide catalysts: The correlation between physicochemical properties and catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 568, 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.022>
- Y. Teraoka, K. Kanada, S. K. (2001). Synthesis of La–K–Mn–O perovskite-type oxides and their catalytic property for simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 16544–16554. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03645>
- Yang, Y., Sun, Y., & Jiang, Y. (2006). Structure and photocatalytic property of perovskite and perovskite-related compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2–3), 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.007>
- Yi, Y., Zhang, P., Qin, Z., Yu, C., Li, W., Qin, Q., Li, B., Fan, M., Liang, X., & Dong, L. (2018). Low temperature CO oxidation catalysed by flower-like Ni-Co-O: How physicochemical

properties influence catalytic performance. *RSC Advances*, 8(13), 7110–7122.
<https://doi.org/10.1039/c7ra12635b>

Zhang, R., Villanueva, A., Alamdari, H., & Kaliaguine, S. (2006). Reduction of NO by CO over nanoscale $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258(1–2), 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.008>

Zhu, C., Nobuta, A., Nakatsugawa, I., & Akiyama, T. (2013). Solution combustion synthesis of LaMO_3 (M = Fe, Co, Mn) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(30), 13238–13248. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.113>

Žužić, A. (2022). Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review. *Ceramics International*.