

ESTUDIO PRELIMINAR DE LaFeO_3 TIPO PEROVSKITA PARA SER UTILIZADA COMO SOPORTE DE PARTÍCULAS METÁLICAS DE ORO

PRELIMINARY STUDY OF PEROVSKITE-TYPE LaFeO_3 AS SUPPORTING GOLD METALLIC PARTICLES

Kelly Hernández Vitola^{*1,2}, Rubén Montenegro Bula^{1,3}, Mario Barrera Vargas¹

¹. Grupo de Aplicaciones Tecnológicas de Materiales (ATEMA), Departamento de Química. Universidad de Córdoba. kellyruthhv@gmail.com, barrera_mario2002@yahoo.com

². Programa de Maestría en Ciencias Químicas. Universidad de Córdoba.

³. Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas. Universidad de Córdoba. rmontenegrobula@gmail.com

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 19 de 2013

*Correspondencia del autor: Facultad de Ciencia Básica, Universidad de Córdoba, Calle 76 # 6 - 103, Montería, Colombia

E-mail: kellyruthhv@gmail.com

RESUMEN

El estudio de LaFeO_3 ha aportado en el avance de los nuevos materiales, debido a que se consideran importante por su uso tecnológico y sus eventuales propiedades fisicoquímicas. Así mismo, el uso de partículas de oro soportadas sobre esta clase de sólidos, puede modificar estas propiedades, generando potenciales aplicaciones. En este trabajo se sintetizan y caracterizan óxidos tipo LaFeO_3 para ser usados como soportes de partículas de oro. Los materiales se prepararon por medio del método sol-gel (ruta pechini), la microestructura fue analizada con difracción de rayos X (DRX), y se halló el área superficial usando BET por fisisorción de N_2 , y con espectroscopia infrarroja se determinó aniones y cationes. Las partículas de oro fueron depositadas en el sólido mediante el método deposición-precipitación.

Se obtuvieron cinco muestras de LaFeO_3 calcinadas a 700°C, 750°C, 800°C, 850°C y 900°C. De acuerdo a su caracterización, se encontró que la cristalinidad y el área superficial de los materiales presentaron una relación inversa; lo que permitió escoger a LaFeO_3 (700°C) como soporte de tres cargas de oro (0,1%; 0,3%; 0,5%), y usar DRX y el análisis químico para comprobar la presencia de este metal noble.

Finalmente, este estudio contribuye a investigaciones del estado sólido, destacando los óxidos tipo perovskita como materiales útiles y versátiles teniendo en cuenta sus propiedades, las cuales pueden ser controladas por un tratamiento térmico. De esta forma la LaFeO_3 tratada a 700°C, llama la atención como un soporte de partículas metálicas con interés catalítico heterogéneo.

Palabras clave: LaFeO_3 , temperatura, cristalinidad, área superficial, nanopartículas.

ABSTRACT

LaFeO₃ study has contributed to the advancement of new materials, because they are considered important for its technological and their eventual use physicochemical properties. Likewise, the use of gold particles supported on this kind of solid to modify these properties, generating potential applications.

In this work we synthesized and characterized LaFeO₃ type oxides for use as supports for gold particles. The materials were prepared by the sol-gel method (Pechini route), the microstructure was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and found using BET surface area by N₂ fisisorción, infrared spectroscopy and determined anion cations. The gold particles were deposited on the solid by deposition-precipitation method.

Five samples were obtained LaFeO₃ calcined at 700°C, 750°C, 800°C, 850°C and 900°C. According to their characterization, it was found that the crystallinity and surface area of the materials showed an inverse relationship, which allowed to pick LaFeO₃ (700°C) and three support loads of gold (0,1 %; 0,3 %, 0,5%), and using XRD and chemical analysis for the presence of the noble metal.

Finally, this study contributes to solid state research, highlighting the perovskite oxides as materials useful and versatile considering its property, which can be controlled by heat treatment. Thus the LaFeO₃ treated at 700°C, it draws attention as support metallic particles with heterogeneous catalytic interest.

Key words: LaFeO₃, temperature, crystallinity, surface area, nanoparticles.

INTRODUCCIÓN

Los materiales tipos perovskita constituyen una de las estructuras básicas y fundamentales que se han estudiado, característica que se observa en su simplicidad y en las distintas sustituciones químicas que la estructura ABO₃ permite establecer en los sitios A, B y O en función de los radios iónicos, y que satisfacen los criterios de neutralidad de carga (1). Es por ello que estos materiales presentan diversidades de propiedades físicas y químicas generadas también por su formación, constituida por un buen número de elementos metálicos naturales y un número significativo de aniones de la tabla periódica, consecuencia directa de este amplio espectro, es también su utilidad en distintas aplicaciones tecnológicas, como: materiales piezoeléctricos utilizados como transductores para comunicación (teléfono, radio, televisión, etc.) (2). Otro grupo presenta altas resistividades eléctricas que los hacen útiles como materiales dieléctricos o capacitores, usados como sensores de oxígeno. Existen otros tipos de materiales termoeléctricos usados como electrodos en celdas de combustible. Sin embargo, la gran mayoría de los catalizadores usados en la química industrial moderna, son basados en mezclas de óxidos de metales; entre estos los óxidos tipo perovskita (3). De aquí la importancia de la síntesis y procesamientos de esta clase de materiales nanoestructurados, que aportan al estudio de nuevas propiedades físicas y aplicaciones de nanomateriales, lo cual es posible cuando estos materiales son sintetizados en las dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad, y composición químicas deseadas.

Dentro de la familia de estos materiales la LaFeO₃ presenta buenas propiedades específicas, debido a sus posibles aplicaciones como sensores electrónicos, catalizadores en reacciones de oxidación, materiales magnéticos, electrodos de materiales, entre otros. Estas propiedades son dependientes del método de preparación, incluyendo el método sol-gel; en el cual los parámetros pueden ser controlados para producir polvos de óxidos a escala nanométrica, con tamaño discreto y fases puras (4).

En la actualidad, se evidencia el estudio de esta clase de sistemas formado por pequeñas partículas de metales nobles soportados en este tipo de material, razón por la cual al adicionar oro de pequeño tamaño, puede modificar intrínsecamente las propiedades del óxido. Así mismo, el buen comportamiento catalítico mostrado por este metal depende del tamaño de estas partículas, que permiten qumisorber moléculas de reactante, lo cual solo ocurre cuando un número de átomos de la superficie con baja coordinación están presentes (5).

De acuerdo a lo anterior, esta investigación busca estudiar las características estructurales y superficiales de una ferrita de lantano tipo perovskita con fórmula LaFeO₃, para ser usadas como soporte de partículas de oro, empleando en su caracterización técnicas de difracción de rayos X, adsorción física de gases y espectroscopía infrarroja. Para lo cual se sintetizaron óxidos de lantano y hierro con estructura tipo perovskita, por medio del método Sol-Gel (ruta Pechini) a diferentes temperaturas (700°C, 750°C, 800°C, 900°C), y de acuerdo a los análisis estructurales y superficiales, se tomó uno de los sistemas en estudio y se le depositó tres cargas nominales de oro (0,1%, 0,3%, 0,5%).

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de LaFeO₃

Para la síntesis de los materiales tipo perovskita empleando el método Sol-Gel con ruta Pechini, se tomaron cantidades estequiométricas de los precursores; el ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇·H₂O) (Merck reactivo, 99,5%) usado como agente complejante, se trató en agua destilada, a 60°C, adicionándole nitrato de hierro Fe(NO₃)₃·9H₂O (Merck reactivo, 98%) y solución de nitrato de lantano (La(NO₃)₃ · 6H₂O (Sintetizada a partir de óxido de lantano La₂O₃ Merck 99,5%) y ácido nítrico (HNO₃ Merck 65%), durante 2 horas se agitó, y se adicionó etilenglicol (C₂H₆O₂ Merck reactivo, 99,9%), que posteriormente formó una resina. Esta se trató a temperatura de 450°C durante 2 horas. Por último las especies fueron calcinadas a temperaturas de 700°C, 750°C, 800°C, 850°C y 900°C durante 6 horas en una mufla Terrigeno D8 con una rampa de 2°/min (6).

La reacción general se plantea de la siguiente manera:



Preparación de las partículas metálica de oro

En la preparación de las partículas de oro se usó el método deposición-precipitación, para lo cual se calentó una solución citrato de sodio (Merck 99%) a 70°C y se adicionó la solución de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄·3H₂O) (Merck reactivo 48%) a las concentraciones de 0,1%, 0,3% y 0,5%, Manteniendo calentamiento y agitación. Posteriormente, se hizo gotear en solución de PVA (alcohol polivinílico, Carlo Erba 99%), seguido con un calentamiento y agitación homogénea. Terminada la adición, se obtuvo las soluciones de nanopartículas de oro coloidal (7). Estas soluciones fueron analizadas en un espectrofotómetro Uv-Vis, encontrando las absorbancias máximas características entre 500 y 600nm.

Fijación de las partículas de oro en el soporte tipo perovskita.

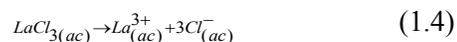
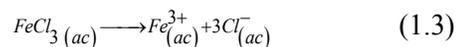
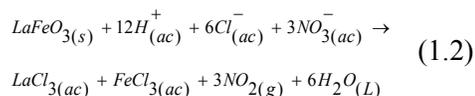
Las soluciones de oro coloidal, se agregaron en una suspensión de 3% de LaFeO₃ previamente sintetizados. Posteriormente se colocó el sólido en contacto con solución de NH₄OH por 24 horas, se recuperó y calcinó a 300°C/4h (8).

Cuantificación química de los metales

Las muestras sintetizadas de LaFeO₃ se sometieron a digestión, pesando una cantidad aproximada de 0,1g, adicionándoles HNO₃ (Merck 65%) y HCl (Merck 37%), posteriormente fueron tratadas en un digestor a

95-100°C durante 2 horas. Terminado este proceso, estas se llevaron a un volumen 25ml cada una.

Las reacciones que ocurren en la digestión son las siguientes:



El equipo utilizado para cuantificar hierro es modelo AA 3110 marca Perkin Elmer con llama acetileno-aire. El lantano se determinó por complexometría, titulando con EDTA y ditizona como indicador.

Para la cuantificación de oro, las muestras Au-LaFeO₃ fueron analizadas en Química Ltda, en la ciudad de Bogotá.

Caracterización

El estudio microestructural de los materiales tipo perovskita se realizó con difracción de rayos X, utilizando un equipo Panalytical Pro MPD de la Universidad Nacional (sede Bogotá). Para la identificación de fase se usó el programa X'Pert HighScore plus. El tamaño de cristal se calculó con el ancho integral del perfil de difracción empleando Scherrer, y el refinamiento Rietveld se obtuvo con el programa Fullprof.

La medición experimental de adsorción física de nitrógeno a 77K se llevó a cabo en un equipo ASAP 2010 V4.00 D Micromeritics de la Universidad de Antioquia. Con lo cual se logró determinar las áreas superficiales de los sólidos sintetizados.

Los espectros infrarrojo fueron tomados por un equipo Perkin-Elmer spectrum a temperatura ambiente, en un intervalo de 400– 1600 cm⁻¹, de la Universidad de Antioquia.

El seguimiento de la formación de las partículas de oro coloidal se realizó en un equipo LAMBDA BIO XLS, Perkin Elmer.

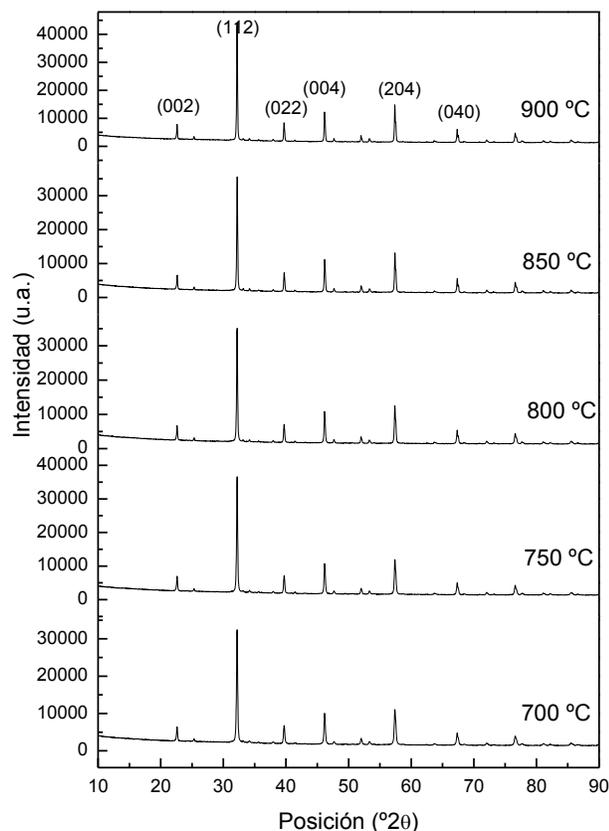
RESULTADOS

En la tabla 1 se presentan las cantidades porcentuales de los metales presentes en la ferrita de lantano, en donde los datos experimentales concuerdan con los nominales.

Tabla 1. Cantidad de La, Fe, y Au en porcentaje en LaFeO₃

Muestras	LaFeO ₃ nominal	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
%Fe	23,7	24,7	22,4	24,7	22,5	23,5
%La	57,2	57,5	57,8	54,9	58,5	53,6
%Au	0,1	0,13				
	0,3	0,35				
	0,5	0,51				

Teniendo en cuenta la base de datos PDF-2 2004, los difractogramas presentaron una sola fase correspondiente a LaFeO₃ (PDF-card:74-28203) para un sistema cristalino ortorrómbico, y grupo espacial *pbnm*. La cristalinidad de las muestras se evidencian por la intensidad de los picos, que se encuentran bien definidos (figura 1).

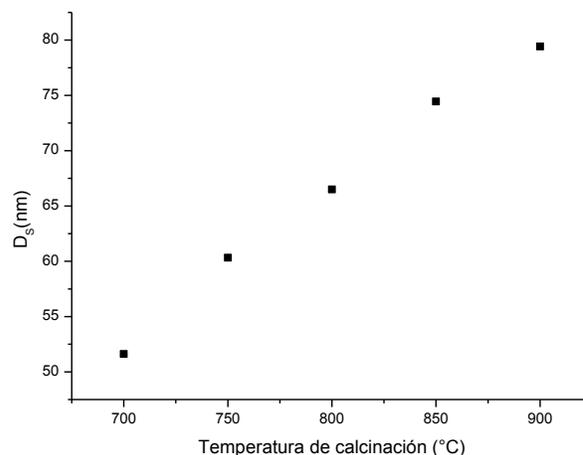
**Figura 1.** Comparación de los patrones de DRX a cinco temperaturas de calcinación (700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C).

Con el programa Fullprof se hizo el refinamiento rietveld, ajustándose el patrón de difracción completo, para determinar los parámetros de red y Volumen de celda (tabla 2).

Tabla 2. Resultados obtenidos de los parámetros de red y volumen de celda, utilizando refinamiento con rietveld.

T (°C)	Parámetros de red			Volumen (Å ³)
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	
700	5.5558	5.5658	7.8550	242.8963
750	5.5559	5.5661	7.8557	242.9357
800	5.5560	5.5654	7.8556	242.9049
850	5.5562	5.5656	7.8561	242.9368
900	5.5563	5.5650	7.8555	242.9010

Para el cálculo de tamaño de cristal, se utilizó ecuación de Scherrer, teniendo en cuenta el parámetro de ancho integral (9). Cuyos cálculos obtenidos, revelan el aumento del tamaño de cristal en las cinco muestras calcinadas tal como se presenta en la siguiente grafica (Figura 2).

**Figura 2.** Tamaño de cristal mediante Scherrer.

El área superficial específica calculada por BET, muestran un decreciente valor en los óxidos tipo perovskita, lo cual se relaciona en la tabla 3 con el tamaño de cristal.

Tabla 3. Relación de la temperatura: área BET, tamaño de cristal

Muestras T(°C)	Área (BET)	Tamaño cristal(nm)
700	10,6	51,6
750	6,3	60,3
800	5,1	66,5
850	3,6	74,4
900	3,4	79,4

La estructura tipo perovskita, también se apoya por las bandas de absorción en la zona 1000-400cm⁻¹ de los espectros infrarrojos, las cuales corresponden a tensiones y flexiones fuera del plano debido a vibraciones M-O (M: metal), y a las vibraciones de tensión en el octaedro FeO₆.

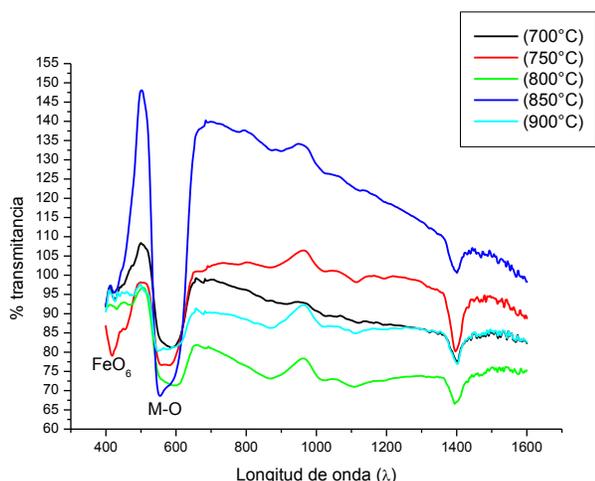


Figura 3. Espectros infrarrojo para las muestras tipo perovskita.

DISCUSIÓN

Los patrones de difracción calcinados a las cinco temperaturas (700°C, 750°C, 800°C y 900°C), presentaron las señales correspondientes a la LaFeO₃ con los índices de miller de (002), (112), (022), (004), (204), (040) en los ángulos de posición 2θ de 22,6; 32,2; 39,7; 46,1; 57,4. Los perfiles característicos son altos en intensidad lo que indica que el producto obtenido tiene una buena cristalinidad, no hay señales de impurezas, y estas características aumentan con el tratamiento térmico, junto a la aglomeración, lo que quiere decir que la cristalinidad ha sido mejorada a mayores temperaturas (figura 1); lo cual se ve con el tamaño del cristal calculado por Scherrer, en donde efectivamente el valor de éste es de

51,6nm para LaFeO₃-700°C, y de 79,4nm para LaFeO₃-900°C. Esta tendencia de aumento de cristal es inversamente proporcional a las áreas superficiales, que decrecen de 10,6m²/g a 3,4m²/g, este último para la muestra calcinada a 900°C (10). La siguiente gráfica (figura 4), muestra la variación del área superficial y el tamaño de cristal con la temperatura de calcinación, indicando la reducción en el número de átomos en la superficie del sólido debido al aumento del cristal; considerando que posiblemente LaFeO₃ (700°C) fue el más indicado para la deposición de las partículas metálicas de oro.

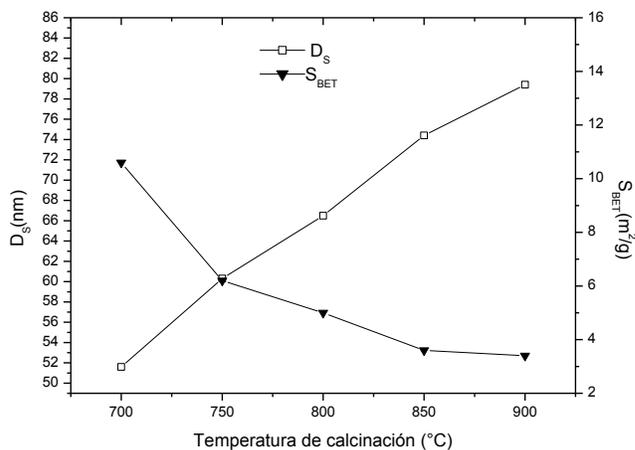


Figura 4. Relación área superficial y tamaño de cristal, en función de la temperatura.

La formación de nanopartículas de oro, pudo observarse fácilmente mediante Uv-Vis, ya que se presentaron para las tres soluciones preparadas una banda de absorción molecular entre 500-600nm (figura 5), que se denomina banda del plasmón superficial la cual sugieren que las nanopartículas coloidales presentan un tamaño entre 5-30nm (11). Esto también es corroborado por la coloración de las soluciones de oro, que dependiendo de la tonalidad se deriva la dimensión de la partícula metálicas. Las soluciones coloidales obtenidas en este experimento presentaron colores rojizos, que cualitativamente hace referencia a un tamaño aproximado de 24nm (11).

Los difractogramas de rayos X para Au-LaFeO₃ están acorde con la literatura todas las reflexiones de Bragg son presentadas en los planos (111), (200), (220), (311), (222). Estas señales se muestran muy pequeñas, debido a la cantidad de oro depositado en la ferrita de lantano, sin embargo la intensidad de los perfiles aumentan con el incremento de la concentración del metal (0,1%; 0,3%; 0,5%) (Figura 6).

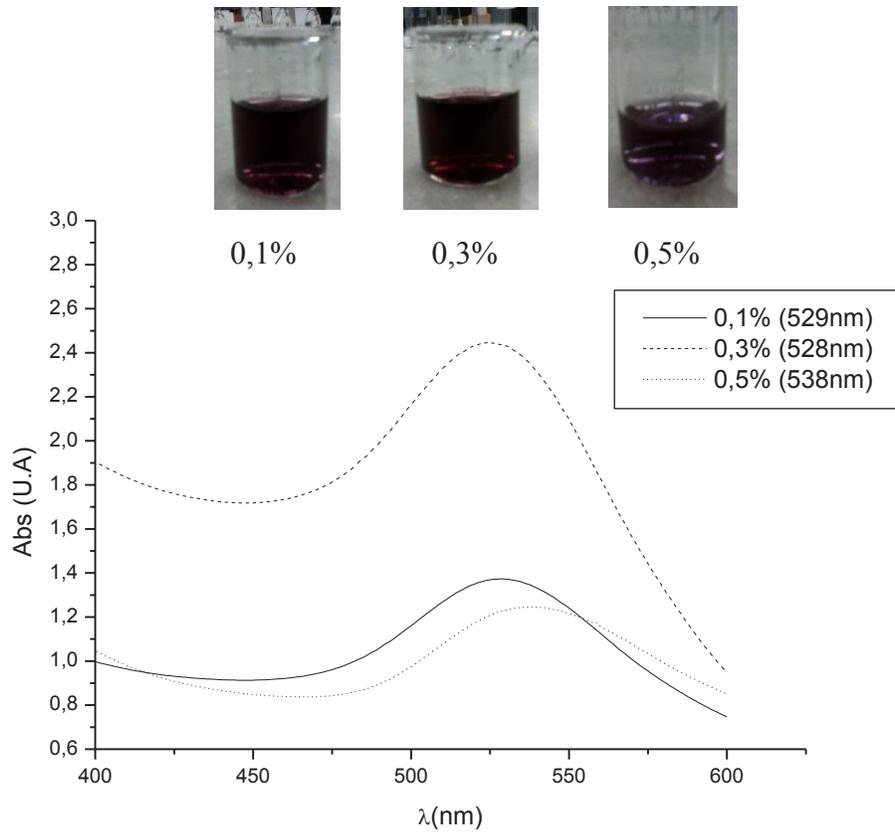


Figura 5. Espectro UV-Vis y coloración para las soluciones coloidales de oro.

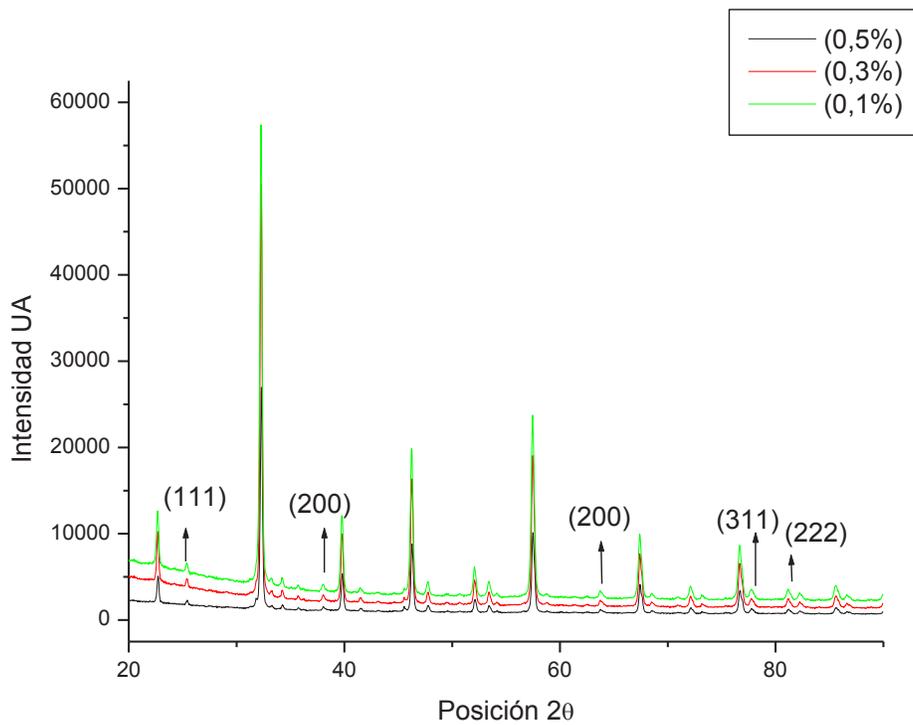


Figura 6. Difractogramas de Au-LaFeO_3 (0,1%; 0,3%; 0,5%).

CONCLUSIONES

Se concluye que se prepararon polvos de LaFeO_3 tipo perovskita a las temperaturas de calcinación de 700°C , 750°C , 800°C , 850°C y 900°C , usando un método sencillo y versátil como es el método sol-gel (ruta pechini), que permitió obtener el sólido con fases puras y alta cristalinidad.

Existió una tendencia inversa entre el tamaño de cristal y el área superficial de las ferritas sintetizadas, a medida que aumenta la temperatura de calcinación. El área superficial del sólido depende en gran medida del tamaño de los poros y de la porosidad del mismo, entre más pequeños sean los cristales que constituyen el sólido, más grande será su área superficial, por tanto la ferrita de lantano calcinada a 700°C , mostró las características más adecuadas para ser usada como soporte.

La formación de partículas de oro coloidal fue posible, observando bandas de absorción entre 500-600nm, indicando teóricamente tamaños nanométricos de partículas de oro, las cuales se depositaron en el soporte LaFeO_3 (700°C).

BIBLIOGRAFÍA

1. A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy. "The perovskite structure". Review of its role in ceramic science and technology, *Mat. Res. Innovat*, 2000; (4), 3-26.
2. Rajendran, M, Bhattacharya. A. "Nanocrystalline orthoferrite powders: Synthesis and magnetic properties". *Journal of the European Ceramic Society*, 2006; (26), 3675-3679.
3. Lane W, Darrell G. "Advanced synthesis techniques and routes to new single-phase multiferroics". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012; (16), 199–215.
4. Zhi-Xian Weia., Lin Weia., Lin Gongga., Yan Wanga., Chang-Wen Hub. "Combustion synthesis and efecto of LaMnO_3 and $\text{La(0;8)Sr(0;2)MnO}_3$ on RDX thermal decomposition", *Journal of Hazardous Materials* 2010; (177), 554-559.
5. Rajendran, M, Bhattacharya, A. "Nanocrystalline orthoferrite powders: Synthesis and magnetic properties". *Journal of the European Ceramic Society* 2006; (26), 3675-3679.
6. Rendón, J. M., Moreno, L. C. y Valencia, J. S. "Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO_3 por el método citrato". *Revista Colombiana de Física*, 2006; (38), 906-909.
7. Kumara M., Srikantha, S., Ravikumar, B., Alex, T.C., Das, S.K. "Synthesis of pure and Sr-doped LaGaO_3 , LaFeO_3 and LaCoO_3 and Sr;Mg-doped LaGaO_3 for ITSOFC application using diferent wet chemical routes". *Materials Chemistry and Physics*, 2009; (113), 803-815.
8. S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Hershbach, A. Van Dorsselaer, E. Leize. "Preparation of alumina supported gold catalysts: Gold complexes genesis, identification and speciation by mass spectrometry", *Appl. Catal. A: General*, 2006; (298), 203-210.
9. Aguilar, C. "Análisis del tamaño de cristalita en aleaciones Cu-Mo procesadas por aleado mecánico". *Revista de la facultad de ingeniería*, 2009; (23), 1-8.
10. Jagannatha, A. R, Kokilab, M.K, Nagabhushanac, H, Raod, J.L, C. Shivakumarae, Nagabhushanaf, B.M, Chakradharg R. "Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders" *Spectrochimica Acta Part A*, 2011; (81), 53– 58.
11. Demirci, S., Enustun, B. V. "Stability of Colloidal Gold and Determination of the Hamaker Constant", *The Journal of Physical Chemistry*, 1978; (82), 2710-2711.