

SÍNTESIS DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA, MEDIANTE POLIMERIZACIÓN CON ÁCIDO CÍTRICO Y COMBUSTIÓN CON GLICINA

PEROVSKITE TYPE OXIDE SYNTHESIS, BY POLYMERISATION WITH CITRIC ACID AND COMBUSTION WITH GLYCINE

Jairo A. Gómez-Cuaspué & Jesús S. Valencia-Ríos

Laboratorio de Catálisis Heterogénea, Grupo de Aplicaciones Fisicoquímicas del Estado Sólido - AFES, Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá - Colombia
jagomezcua@unal.edu.co

Recibido para evaluación: 20 de Febrero de 2009

Aceptación: 1 de Junio de 2009

Entrega de versión final: 10 de Junio de 2009

Resumen

En este trabajo se describe la preparación de la perovskita $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, (LSCoF), mediante la polimerización con ácido cítrico y combustión con glicina, con el propósito de obtener materiales para potenciales aplicaciones catalíticas, eléctricas y electroquímicas; para ello los sólidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM); obteniendo información acerca de la formación y pureza de fases, la morfología, la estructura y las propiedades superficiales del sistema; indicando que es posible obtener sólidos con una distribución de grano homogéneo, textura y relieve característicos. La composición global se determinó mediante microanálisis de rayos X de energía dispersiva (EDAX), indicando una buena concordancia entre la composición propuesta y obtenida en ambos casos. La caracterización realizada sugiere la presencia de pequeñas cantidades de óxido de hierro y cobalto, además de especies intermedias tipo $\text{LaSrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ en el caso de la muestra obtenida mediante combustión con glicina, cuya presencia sugiere el empleo de tratamientos térmicos posteriores al fenómeno de auto combustión, no solo para consolidar la fase buscada, sino para promover la eliminación de residuos remanentes de etapas previas de polimerización, esto se traduce en gastos energéticos iguales e incluso superiores a los mostrados por el método de polimerización con ácido cítrico.

Palabras Clave: Perovskita, auto combustión, agentes quelantes, polimerización.

Abstract

En este trabajo se describe la preparación de la perovskita $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, (LSCoF), mediante la polimerización con ácido cítrico y combustión con glicina, con el propósito de obtener materiales para potenciales aplicaciones catalíticas, eléctricas y electroquímicas; para ello los sólidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM); obteniendo información acerca de la formación y pureza de fases, la morfología, la estructura y las propiedades superficiales del sistema; indicando que es posible obtener sólidos con una distribución de grano homogéneo, textura y relieve característicos. La composición global se determinó mediante microanálisis de rayos X de energía dispersiva (EDAX), indicando una buena concordancia entre la composición propuesta y obtenida en ambos casos. La caracterización realizada sugiere la presencia de pequeñas cantidades de óxido de hierro y cobalto, además de especies intermedias tipo $\text{LaSrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ en el caso de la muestra obtenida mediante combustión con glicina, cuya presencia sugiere el empleo de tratamientos térmicos posteriores al fenómeno de auto combustión, no solo para consolidar la fase buscada, sino para promover la eliminación de residuos remanentes de etapas previas de polimerización, esto se traduce en gastos energéticos iguales e incluso superiores a los mostrados por el método de polimerización con ácido cítrico.

Keywords: Perovskite, auto combustion, chelant agent, polymerization

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), como dispositivos electroquímicos, fundamentan su desempeño en las características que puedan ofrecer sus diferentes componentes electródicos; en este campo, las técnicas de síntesis de baja temperatura han realizado considerables aportes, posibilitando la obtención de materiales catalítica y electrocatalíticamente activos con buena estabilidad, selectividad y desempeño bajo las condiciones de operación de estos dispositivos, reduciendo considerablemente los costos de producción y funcionamiento [1-3]. Aunque en la actualidad, el interés se ha centrado en el campo de la síntesis de diferentes componentes electródicos para las SOFCs, en cuyo contexto los ánodos han recibido especial atención, debido a que se encargan de favorecer las reacciones de oxidación entre el combustible y los iones oxígeno (O^{2-}); la investigación hacia el desarrollo de cátodos y electrolitos más eficientes constituyen un prometedor panorama investigativo, en el cual no solo se han realizado aportes en el campo de las SOFCs, sino también en la síntesis de materiales con diversas aplicaciones industriales como membranas para la purificación de oxígeno y componentes fotocatalíticos entre otros [4, 5]; propiedades que guardan una estrecha relación con las características texturales y morfológicas que el sólido pueda conservar después de las diferentes etapas de recocido térmico, en cuyo contexto diversas técnicas como la polimerización de ácidos carboxílicos y combustión con aminoácidos entre otros ya han sido probados con excelentes resultados [6, 7]. En este amplio panorama, la presente investigación tiene como propósito sintetizar una composición basada en el sistema $La_{0.75}Sr_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (LSCoF); mediante el empleo de una ruta de química húmeda que involucre la conformación de quelatos tipo citrato y glicinato, bajo condiciones específicas de pH y temperatura, que permitan establecer de forma comparativa cual método ofrece mayores ventajas desde el punto de vista del agente quelante, propiedades morfológicas y texturales para establecer una potencial aplicabilidad catalítica y electrocatalítica del material.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los óxidos

Para la síntesis del óxido LSCoF mediante polimerización con ácido cítrico, se emplearon los

correspondientes nitratos de los cationes en disoluciones 1.00 M; $La(NO_3)_3$ 99.9%, $Sr(NO_3)_2$ 99.8%, $Co(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 99.98% y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 99.98%, todos de la casa comercial Merck. De igual forma se empleó ácido cítrico monohidratado Merck 99.99%, que se diluyó y ajustó a una concentración final 2.00 M. Las disoluciones precursoras de los nitratos se dosificaron en un reactor de vidrio dotado con agitación magnética (150 rpm), control de temperatura y reflujo a 80 °C, durante ocho horas. El orden de adición de los precursores, fue: Sr, La, Co y Fe, establecido por sus correspondientes constantes de hidrólisis, asegurando una concentración total de nitratos en la mezcla de 0.01 moles. Luego, se procedió a adicionar la disolución de ácido cítrico en una proporción molar 2:1 con relación a la cantidad total de cationes, permitiéndose la continuación del reflujo al menos 30 minutos, después de lo cual se agregó etilenglicol en una proporción molar 4:1 con respecto a la cantidad de ácido cítrico para favorecer el desarrollo de reacciones de poliesterificación fijando el pH en un valor de 2.00, con el propósito de favorecer la presencia mayoritaria de los respectivos compuestos de coordinación, obteniéndose una disolución homogénea de apariencia cristalina, de esta forma la concentración final de cada especie fue $La = 0.156$ M, $Sr = 0.052$ M, $Fe = 0.104$ M, $Co = 0.104$ M y Ácido cítrico = 0.625 M para un volumen final de disolución de 24 ml.

En el caso de la síntesis por combustión con glicina, se realizó la misma dosificación que en el caso anterior, manteniendo las mismas condiciones y tiempos de agitación, temperatura y reflujo; una vez se ajustó una concentración de 0.01 moles de los respectivos nitratos, se procedió a adicionar glicina Merck 99.98% en una proporción molar 0.7:1.0, con relación a la cantidad total de nitratos, ajustando una concentración final en disolución de 0.291 M en un volumen de 24 ml con el fin de asegurar la formación de los respectivos quelatos; finalmente y al igual que en el caso anterior se agregó etilenglicol en una proporción molar 4:1 con respecto a la cantidad de glicina adicionada fijando el pH en 2.00. El reflujo, en ambos casos se mantuvo por un periodo de 8 horas al cabo de las cuales, el sol resultante se trasvasó a recipientes apropiados para iniciar una etapa de secado a 120 °C por 24 horas, obteniéndose un líquido altamente viscoso en ambos casos, los cuales se dispusieron para iniciar los posteriores tratamientos térmicos.

En el caso de la muestra obtenida mediante polimerización con ácido cítrico, se realizaron tratamientos térmicos posteriores a 250 y 400 °C por 30 minutos cada uno hasta la obtención de un sólido de apariencia carbonosa que se molturó y calcinó en crisol de platino a 900 °C por dos horas usando una rampa de 50 °C min⁻¹ hasta la consolidación de la fase cristalina buscada.

Para la muestra obtenida por combustión con glicina, después del tratamiento inicial a 120 °C; esta se sometió a un calentamiento controlado a 250 °C, con el fin de iniciar el proceso de autocombustión, que inicia una vez la temperatura supera los 300 °C, lo cual permite la consolidación de la respectiva fase cristalina; el sólido resultante, se molturó y calcinó en crisol de platino a 900 °C por 30 minutos usando una rampa de 50 °C/min con el fin de eliminar los residuos carbonosos remanentes de la etapa anterior.

2.2. Caracterización de los sólidos

Al sólido obtenido, se le evaluó la estructura cristalina (formación y pureza de fases) mediante difracción de rayos X, en un equipo PANALytical X'pert PRO MPD detector ultra-fast X'Celerator, en disposición Bragg-Brentano, utilizando la radiación Cu K_α (λ = 1,54186 Å) sin rotación de muestra. Los difractogramas se corrieron entre 20 y 80 grados 2θ con pasos de 0,02 grados 2θ, con irradiaciones de 0.01 segundos por cada paso. Los resultados obtenidos fueron analizados y refinados empleando el software X'Pert High Score® y el programa Cellref3.0®. Finalmente, la morfología

se estudió mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo JEOL JSM-7400F en la modalidad de barrido de emisión de campo, operado a 30 kV, lo cual también permitió determinar la composición global de las muestras mediante microanálisis EDAX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto del pH en la conformación de la disolución inicial

La preparación y la naturaleza de precursores del sistema LSCoF mediante el método de polimerización con ácido cítrico está sujeta inicialmente a la presencia en el medio de reacción de distintas especies complejas cuya existencia predomina y evoluciona en función del pH, de la concentración de ligandos y de la fuerza iónica; de tal forma que promueva el establecimiento de diferentes quelatos y polimerización de los mismos; adicionalmente se busca una distribución homogénea de los cationes en disolución que permita reducir las barreras difusionales asociadas a las reacciones bajo tratamiento térmico que promueva la reducción en los tiempos y temperaturas empleadas para conformar las fases cristalinas buscadas; de esta forma, los diagramas de equilibrio para las muestras obtenidas mediante polimerización con ácido cítrico y glicina mostraron que la prevaesencia de determinadas especies se ve favorecida en determinados rangos de pH, sugiriendo que el control de este parámetro es crucial en el establecimiento de las condiciones mínimas de reacción que permitan tener un control sobre la dinámica de los procesos, como se indica en la Figura 1 y 2.

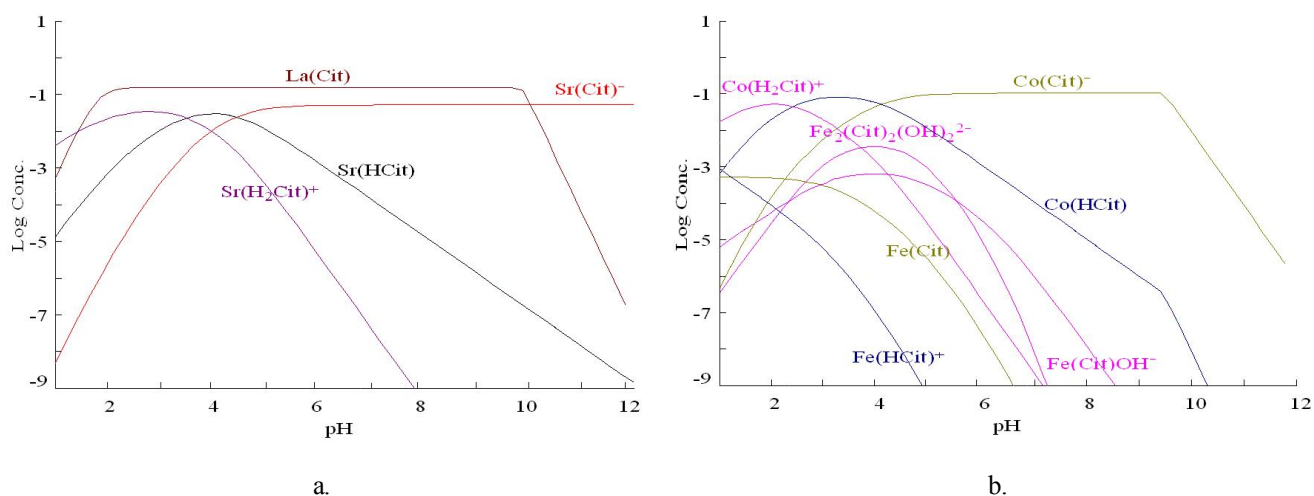


Figura 1. Comportamiento de las especies químicas a. lantano-estroncio y b. hierro-cobalto, presentes en disolución de la muestra de LSCoF obtenida mediante polimerización con ácido cítrico en función del pH. Obtenidos mediante el programa Hydra-Medusa [8]

Los diagramas de Pourbaix de la muestra sintetizada mediante polimerización con ácido cítrico, predicen la existencia de diferentes especies tipo citrato, hidroxilo y óxido; algunas de las cuales muestran una tendencia general a prevalecer en niveles específicos de pH; particularmente las especies tipo citrato coexisten a $2.00 < \text{pH} < 5.00$; sin embargo es evidente que en el caso particular de los compuestos de coordinación de lantano y estroncio, dichas especies muestran ser estables a $2 \leq \text{pH} \leq 9$ y $5 \leq \text{pH} \leq 12$ respectivamente; de esta forma bajo las condiciones de síntesis planteadas en el presente trabajo ($\text{pH} = 2.00$), se espera una presencia mayoritaria de especies tipo $\text{La}(\text{Cit})$ y $\text{Sr}(\text{H}_2\text{Cit})^+$; por fuera de estos niveles de pH, se favorece la obtención de sustancias insolubles o no deseadas especialmente a pH alcalinos que podrían afectar la homogeneidad del medio de reacción. Por el contrario, los cationes cobalto e hierro, poseen un comportamiento diferente, toda vez que la presencia de especies tipo CoO y Fe_2O_3 persisten en una amplia escala de pH; a pesar de ello, el predominio de las especies citrato de cobalto tiende a ser mas fuerte en determinados rangos de pH, de tal forma que en condiciones de $1.00 \leq \text{pH} \leq 3.00$, predominan especies de tipo $\text{Co}(\text{H}_2\text{Cit})^-$ mientras que las de tipo $\text{Co}(\text{HCit})$ y $\text{Co}(\text{Cit})^-$ se estabilizan en condiciones de menor acidez ($3.00 \leq \text{pH} \leq 4.00$ y $5.00 \leq \text{pH} \leq 9.50$ respectivamente), sugiriendo que bajo las condiciones de síntesis desarrolladas se espera una presencia mayoritaria de $\text{Co}(\text{H}_2\text{Cit})^-$. Para el caso del hierro; la situación es más compleja, ya que a partir de los diagramas de la Figura 1, es predecible la formación preferente de especies tipo $\text{Fe}(\text{Cit})$, al igual que de especies minoritarias tipo $\text{Fe}(\text{HCit})^+$, $\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}^-$ y $\text{Fe}_2(\text{Cit})_2(\text{OH})_2^{2-}$, las cuales coexisten en rangos de pH muy reducidos que limitarían el empleo de este catión en composiciones que requieran el empleo de este catión en rangos de pH más variables, lo cual conduciría al establecimiento de hidróxidos y otras especies de tipo insoluble. Cabe resaltar como bajo las condiciones de síntesis desarrolladas, los cationes trivalentes tienden a estabilizar principalmente compuestos de coordinación tipo $\text{M}(\text{Cit})$, mientras que los divalentes conforman compuestos tipo $\text{M}(\text{H}_2\text{Cit})^-$, sugiriendo que las condiciones de pH en la mezcla inicial de los precursores son cruciales para la obtención de mezclas homogéneas y libres de precipitados.

Los respectivos diagramas para la muestra sintetizada mediante combustión con glicina predicen la existencia

general de especies glicinato preferentemente en rangos de pH cercanos a la neutralidad ($5.00 \leq \text{pH} \leq 8.00$); sin embargo es evidente que en el caso particular del hierro, los quelatos que se pueden formar, solo coexisten en rangos de pH considerablemente reducidos $1.00 \leq \text{pH} \leq 3.00$, esto sugiere que bajo las condiciones de síntesis desarrolladas se espera la presencia preferiblemente de especies $\text{Fe}(\text{HGly})_2^{3+}$; la situación para los cationes de estroncio, hierro y cobalto es diferente, toda vez que las especies predominantes no se hacen mayoritarias en los rangos de trabajo desarrollados en la presente investigación como se indica en la Figura 2, lo cual indica en primera instancia que bajo las condiciones de acidez trabajadas no se logra conformar los quelatos deseados, esto explicaría en primera instancia los resultados obtenidos después del tratamiento térmico de calcinación, que condujo al establecimiento de fases secundarias.

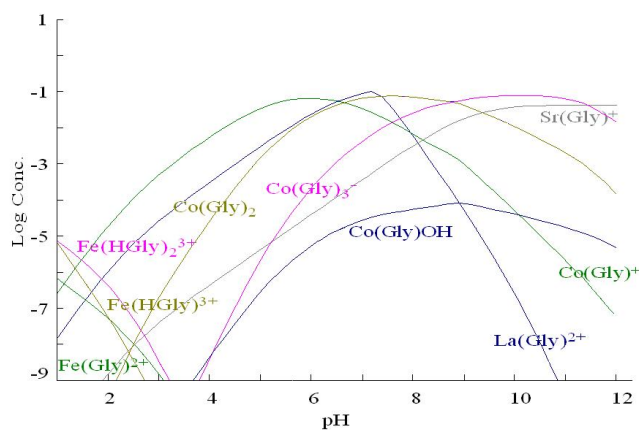


Figura 2. Comportamiento de las especies químicas presentes en disolución, de la muestra de LSCoF obtenida mediante combustión con glicina en función del pH. Obtenidos mediante el programa Hydra-Medusa [8]

3.2. Análisis por difracción de rayos X y microscopía electrónica

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) indicaron que el sólido LSCoF, obtenido mediante polimerización con ácido cítrico y por combustión con glicina posee una distribución y tamaño de grano, propio del método de síntesis, con orientación cristalina preferencial en el plano (112), como se ilustra en la Figura 3 y 4; con esta señal de mayor intensidad, se realizó la determinación del tamaño de partícula cristalina mediante la ecuación de Scherrer-Debye; tomando como referencia el valor β observado y una constante de 0.89, obteniéndose un tamaño de cristal 207 Å,

consistente con la presencia de agregados micrométricos en ambos casos, las micrografías electrónicas de barrido a 50 y 10 μm , confirman la obtención de un material con una distribución de grano homogéneo; la textura y el relieve observados son consecuencias del método de síntesis empleado, mostrando que esta técnica confiere al sólido características importantes en términos de área superficial, tamaño cristalino y forma de grano, para

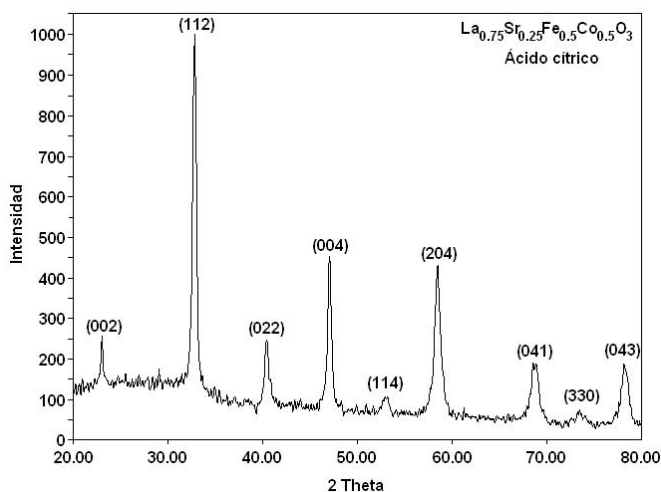


Figura 3. Patrón de difracción de la muestra LSCoF obtenida mediante polimerización con ácido cítrico

Los patrones de difracción para las muestras obtenidas sugieren la presencia minoritaria de óxidos de lantano (La_2O_3), hierro (Fe_2O_3) y cobalto (CoO); sin embargo en el caso de la muestra obtenida mediante combustión con glicina, es evidente la aparición de importantes líneas de difracción en 31.69 , 42.95 y 44.16° 2 theta, relacionadas principalmente con la presencia de especies intermedias tipo $\text{LaSrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (\blacktriangledown) JCPDF: 00-052-1717, como se indica en la figura 4, las cuales posiblemente estén relacionadas con las condiciones de pH del medio de reacción, bajo las cuales no existe una presencia mayoritaria de los respectivos glicinatos para el caso de los cationes lantano, estroncio y cobalto; sumado a las condiciones de tratamiento térmico que si bien permiten una rápida consolidación del sólido por efecto de la fuerte reacción exotérmica asociada a la oxidación de la glicina, no sería suficientemente efectiva para promover la evolución del sistema cristalino hasta la composición deseada, lo cual conduce al empleo de posteriores

potenciales usos en aplicaciones catalíticas y electrocatalíticas como se observa en las Figuras 5 y 6. El factor de tolerancia estructural para la composición estudiada, se determinó usando el programa SPuDS^[9] (Structure Prediction Diagnostic Software), sugiriendo la estabilización de una estructura ortorrómbica con un factor de tolerancia estructural (τ) de 0.9347 a 298 K según parámetros de enlace de valencia y un índice de inestabilidad global de 0.2352.

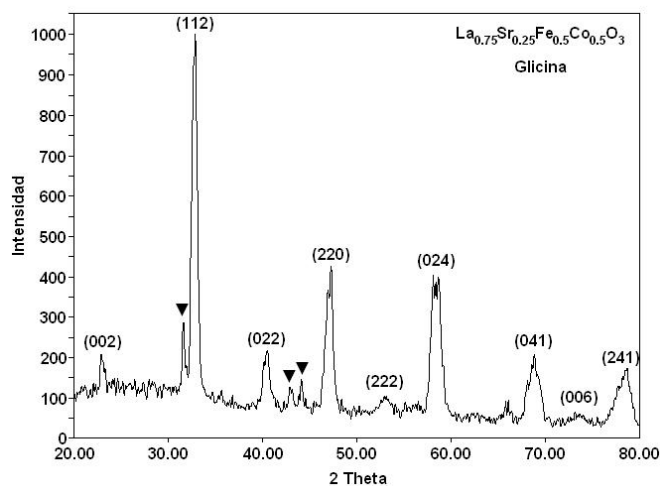


Figura 4. Patrón de difracción de la muestra LSCoF obtenida mediante combustión con glicina y presencia de interferencias tipo $\text{LaSrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (\blacktriangledown).

tratamientos térmicos que no solo favorezcan la consolidación de la fase buscada sino que además permitan una completa eliminación de residuos derivados de las etapas previas de polimerización, esto se traduce en gastos energéticos similares e incluso superiores a los mostrados por el método de polimerización con ácido cítrico.

La posterior búsqueda realizada por el programa X'Pert High Score® en las bases de datos del ICDD, condujo a una clasificación de fase concordante con el compuesto de referencia $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ correspondiente al código de colección de la ICSD número 086124, JCPDF: 00-089-1267 con grupo espacial Pbnm (62), sistema cristalino ortorrómbico con parámetros de celda $a = 5.396 \text{ \AA}$, $b = 5.548 \text{ \AA}$ y $c = 7.719 \text{ \AA}$, volumen de celda de 227.34 \AA^3 y una densidad calculada de 6.687 g.cm^{-3} ; el posterior refinamiento e indexado se realizó con el programa Cellref3.0® bajo los parámetros anteriormente mencionados, empleando las 9 señales de mayor intensidad en ambos casos;

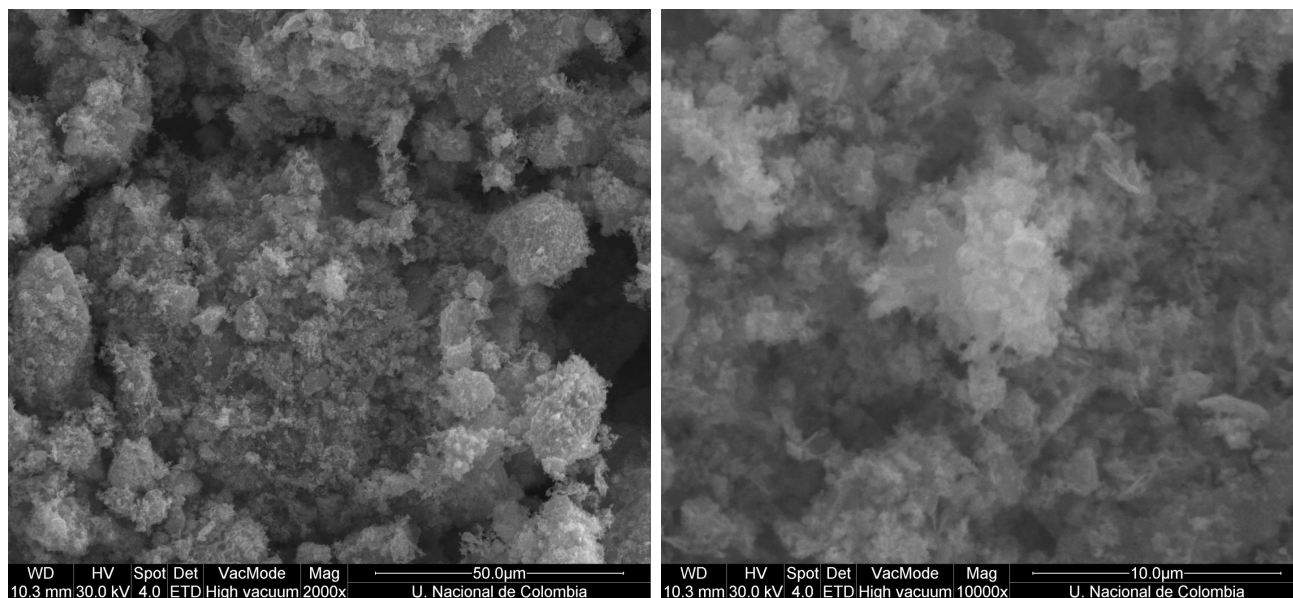


Figura 5. Microscopia electrónica de barrido a 50 y 10 µm para el sistema LSCoF preparado por el método de polimerización con ácido cítrico.

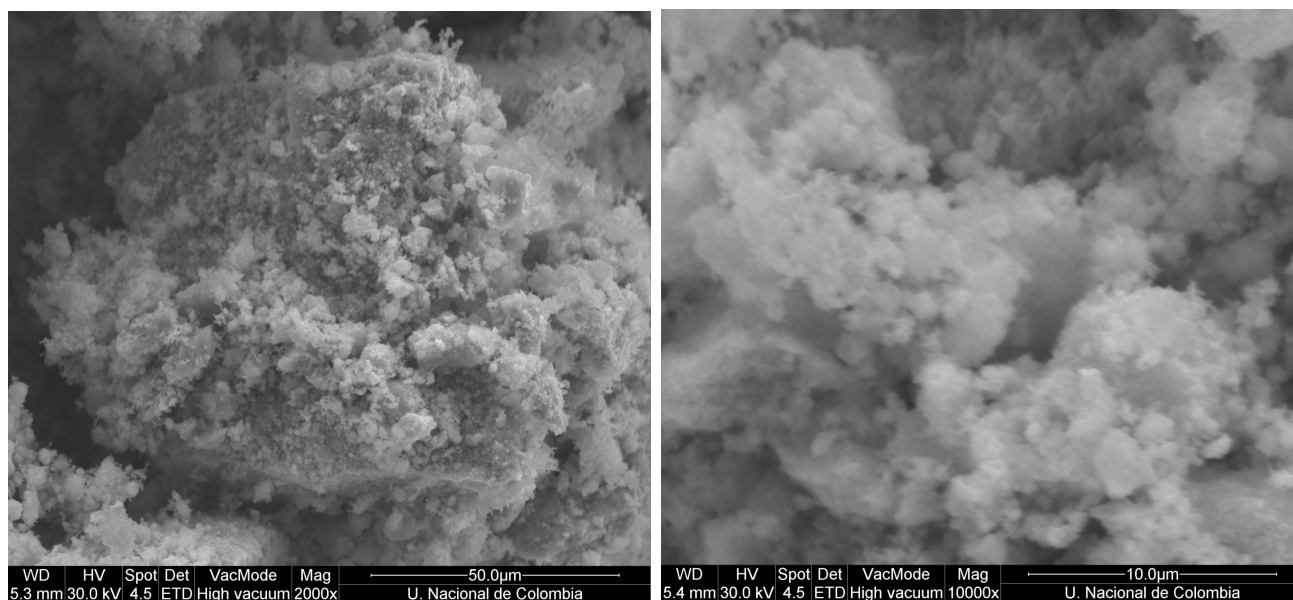


Figura 6. Microscopia electrónica de barrido a 50 y 10 µm para el sistema LSCoF preparado por combustión con glicina.

comprobándose que existen diferencias muy pequeñas entre los parámetros de celda observados y calculados como se muestra en las Tablas 1 y 2. Adicionalmente, la variación en el volumen de celda se ajustó a una diferencia de 0.4313 \AA^3 para el caso de la muestra sintetizada mediante polimerización con ácido cítrico y de 0.8619 \AA^3 para la obtenida por combustión con glicina, sugiriendo en este último caso un mayor grado de tensión estructural, posiblemente generadas por el

grado de sustitución catiónica en la posición B de la estructura perovskita, además de las relacionadas con la velocidad de conformación de la fase cristalina. En la Tabla 3, se muestran las distancias interatómicas estimadas de enlace para cada uno de los componentes estructurales de la perovskita $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ sintetizada en este trabajo, los cuales guardan una estrecha relación con el sistema ortorrómbico demostrado por difracción de rayos X.

Tabla 1. Parámetros de celda y principales líneas indexadas, observadas y refinadas, para el compuesto LSCoF obtenido mediante polimerización con ácido cítrico.

Parámetros	Inicial	Refinado	Sigmas
<i>a</i>	5.3960	5.4570	0.0070
<i>b</i>	5.5480	5.4790	0.0068
<i>c</i>	7.7190	7.7166	0.0041
V (Å ³)	231.08	230.72	0.4313

<i>h k l</i>	2 Theta observado	2 Theta calculado	Sigmas
002	23.053	23.052	0.0004
112	32.826	32.793	0.0330
022	40.416	40.381	0.0348
004	47.086	47.111	-0.0250
114	52.994	52.981	0.0127
204	58.475	58.521	-0.0459
041	68.798	68.745	0.0525
330	73.448	73.480	-0.0324
043	78.195	78.200	-0.0050

Tabla 2. Parámetros de celda y principales líneas indexadas, observadas y refinadas, para el compuesto LSCoF obtenido mediante combustión con glicina.

Parámetros	Inicial	Refinado	Sigmas
<i>a</i>	5.3960	5.4139	0.0152
<i>b</i>	5.5480	5.5349	0.0088
<i>c</i>	7.7190	7.7225	0.0144
V (Å ³)	231.08	231.41	0.8619

<i>h k l</i>	2 Theta observado	2 Theta calculado	Sigmas
002	23.137	22.979	0.1579
112	32.832	32.762	0.0700
202	40.608	40.705	-0.0969
220	47.323	46.953	-0.0378
222	52.807	52.924	-0.1168
024	58.767	58.741	0.0266
041	68.781	68.943	-0.1621
006	73.693	73.590	0.1028
116	78.607	78.633	-0.0262

El estudio de difracción de rayos X, se complementó con el análisis por microscopía electrónica de barrido electrónico y microanálisis tipo EDAX, con el fin de establecer un perfil de composición global de la muestra. En las Figuras 7 y 8, se muestran los espectros obtenidos con sus respectivas líneas de emisión características; en términos cualitativos, se destaca que el sólido no posee impurezas detectables distintas al carbono (transición K_α a 0.270 keV) cuya presencia se justifica en virtud de la naturaleza de los precursores poliméricos de citrato y glicina; las demás líneas son susceptibles de identificar plenamente en la medida en que corresponden a emisiones características del lantano, estroncio, cobalto, hierro y oxígeno [8].

Tabla 3. Distancias interatómicas estimadas para cada componente estructural del sistema LSCoF

Catión	Anión	Mult.	Distancia [Å]
Fe (4b)	O (4c)	x2	2.0494
Fe (4b)	O (8d)	x2	2.0494
Fe (4b)	O (8d)	x2	2.0494
Co (4b)	O (4c)	x2	2.0494
Co (4b)	O (8d)	x2	2.0494
Co (4b)	O (8d)	x2	2.0494
La (4c)	O (4c)	x1	3.2902
La (4c)	O (4c)	x1	2.3881
La (4c)	O (4c)	x1	2.5446
La (4c)	O (4c)	x1	3.1945
La (4c)	O (8d)	x2	2.4272
La (4c)	O (8d)	x2	3.5134
La (4c)	O (8d)	x2	2.6274
La (4c)	O (8d)	x2	2.7929
Sr (4c)	O (4c)	x1	3.2902
Sr (4c)	O (4c)	x1	2.3881
Sr (4c)	O (4c)	x1	2.5446
Sr (4c)	O (4c)	x1	3.1945
Sr (4c)	O (8d)	x2	2.4272
Sr (4c)	O (8d)	x2	3.5134
Sr (4c)	O (8d)	x2	2.6274
Sr (4c)	O (8d)	x2	2.7929

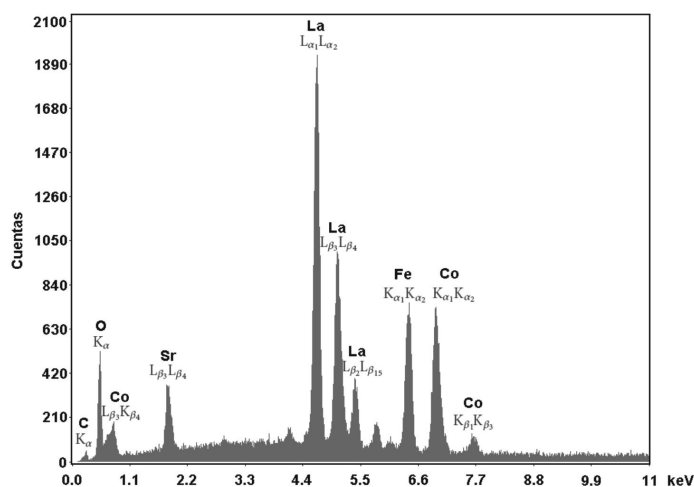


Figura 7. Espectro del microanálisis tipo EDAX para el sistema LSCoF preparado por el método de polimerización con ácido cítrico.

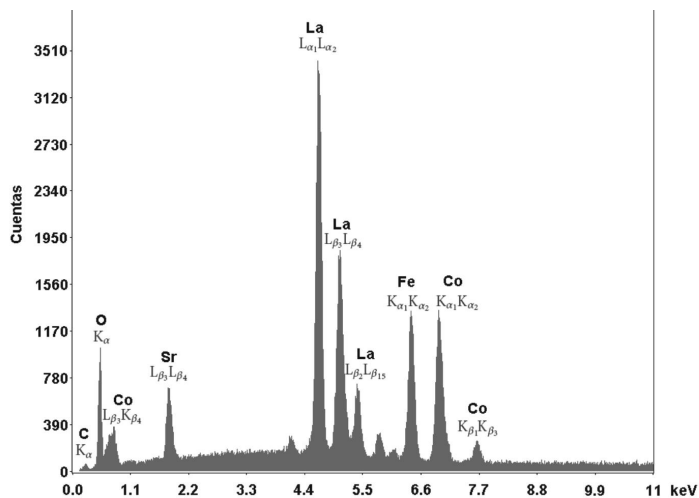


Figura 8. Espectro del microanálisis tipo EDAX para el sistema LSCoF preparado por el método de combustión con glicina.

4. CONCLUSIONES

Con este trabajo queda demostrado que el método de polimerización con ácido cítrico es el más apropiado para la preparación del óxido policatiónico $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, con estructura tipo perovskita, cristalizado en el sistema ortorrómbico y orientado en el plano cristalino (112), con grupo espacial Pbnm (62), parámetros de red $a = 5.502 \text{ \AA}$, $b = 5.544 \text{ \AA}$, $c = 7.846 \text{ \AA}$, densidad calculada de 6.309 g cm^{-3} , volumen de celda de 239.33 \AA^3 y tamaño de cristalito de 207 \AA , toda vez que el ligando citrato muestra un mayor rango de estabilidad en función del pH, con el fin de conformar especies solubles y estables que conduzcan a la obtención del material buscado, por el contrario el método de combustión con glicina evidencia algunos inconvenientes debidos a la naturaleza del método que conducirían a la obtención de fases intermedias, secundarias y segregación de óxidos, en función de las velocidades de reacción que supone la fuerte reacción exotérmica asociada a la oxidación de la glicina, sumado a los tratamientos térmicos postcombustión con el fin de eliminar residuos carbonosos que no muestran ventajas concretas con respecto al método de polimerización con ácido cítrico. Estos hallazgos aportan información relacionada con la síntesis de materiales electrocerámicos mediante técnicas de química suave, en alternativa a los métodos de reacción en estado sólido, toda vez que las temperaturas de tratamiento térmico, de sinterización y los tiempos de residencia, disminuyen significativamente. En otro sentido, los análisis realizados confirman la obtención de un material con distribución de grano homogéneo, textura rugosa y relieve

característicos de los métodos de síntesis de la ruta húmeda mediante la preparación de precursores de compuestos de coordinación características importantes en términos de área superficial, tamaño de cristalito y forma de grano, para potenciales usos en aplicaciones catalíticas, eléctricas y electroquímicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al apoyo financiero de Colciencias, entidad que patrocina la investigación y el desarrollo tecnológico en Colombia, a través del proyecto "Desarrollo de componentes anódicos para celdas de combustible de óxido sólido", código 110140520196, en el contexto de la convocatoria de recuperación contingente 405/2007.

REFERENCIAS

- [1] Yang, Z., Huang, Yi., Dong, B. and Li, H-L., 2006. Controlled Synthesis of Highly Ordered LaFeO₃ Nanowires Using a Citrate Based Sol-Gel Route, Mater. Res. Bull., 41, pp. 274-281.
- [2] Le, N. T. H., Calderón, J.M., Popa, M., Crespo, D., Van Hong, L. and Phuc, N. X., 2006. LaNiO₃ Nanopowder Prepared by an Amorphous Citrate. Route. J. European Ceram. Soc. 26, pp. 403-407.
- [3] Yang, W-D., Chang, Y-H. and Huang, S-H., 2005. Influence of Molar Ratio of Citric Acid to Metal Ions on Preparation of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Materials Via Polymerizable Complex Process. J. European Ceram. Soc. 25, pp. 3611-3618.
- [4] Tsai, T. and Barnett S. A., 1998. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study. J. Electrochem Soc. 145, 1696 P.
- [5] Stuart B. A., 2004. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. Department of Chemical Engineering, University of Washington, Seattle. Washington 98195-1750.
- [6] Yang, W-D., Chang, Y-H. and Huang, S-H., 2005. Influence of Molar Ratio of Citric Acid to Metal Ions on Preparation of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Materials Via Polymerizable Complex Process. J. European Ceram. Soc. 25, pp. 3611-3618.
- [7] Patil, K.C., Aruna, S.T. and Mimani, T., 2002. Combustion Synthesis: an Update, Current Opinion Solid State Mater. Sci., 6, pp. 507-512.
- [8] Günter, Z., 2007. Handbook of X-Ray Data. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [9] Lufaso, M.W. and Woodward, P. M., 2001. The Prediction of the Crystal Structures of Perovskites Using the Software Program SPuDS. Acta Cryst., B57, pp. 725-738.