

Síntesis y caracterización de la Perovskita



Synthesis and Characterization of the $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$ Perovskite

O. C. Vergara Estupiñán^{a,*}
J. A. Gómez Cuaspuá^a

Resumen

Este trabajo investigó la síntesis y la caracterización de un material tipo perovskita basado en el sistema $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$, mediante el método de polimerización-combustión, utilizando ácido cítrico para la conformación de especies intermedias de coordinación tipo citrato, que evolucionan en función de la temperatura hasta la consolidación de la fase cristalina buscada. La caracterización del precursor metal-orgánico se realizó mediante análisis térmicos (TGA-DTA), con el fin de establecer una temperatura ideal de consolidación de la fase cristalina buscada. Los análisis de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), fluorescencia de rayos X por microsonda (EDX) y análisis de área superficial (BET) se realizaron sobre el material cerámico calcinado, y revelaron la obtención de una estructura cristalina ortorrómbica nanoestructurada con grupo espacial *Pnma* (62), con un tamaño promedio de cristalito de 20 nm. Los análisis derivados de la microscopía electrónica de transmisión revelaron que el material está conformado por agregados del orden nanométrico con una serie de propiedades texturales y morfológicas específicas para eventual aplicación a nivel catalítico, lo que guarda una estrecha relación con los datos derivados de la medida del área superficial, obtenidos por la técnica BET. Finalmente, la valoración de la composición mediante fluorescencia de rayos X permitió determinar que el control en la composición es uno de los parámetros claves en este proceso de síntesis, lo cual permite validar el método utilizado y posibilita el empleo de los materiales obtenidos en potenciales aplicaciones tecnológicas.

Palabras clave: Perovskita, Método citrato, Materiales nanoestructurados.

Abstract

This work investigated the synthesis and characterization of a perovskite material based on the $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$ system, by a wet chemical route that involves the combustion-polymerization method, using citric acid as complexing agent, in order to obtain intermediate coordination species, which evolve depending on the temperature until the desired consolidation crystalline phase is obtained. The metal-organic precursor characterization was performed by thermal analyses (TGA-DTA), in order to evaluate an ideal consolidation temperature of the searched crystalline phase. The analysis by the X-ray diffraction (XRD), the transmission electron microscopy (TEM), the X-ray fluorescence microprobe (EDX) and the surface

^aGrupo de Desarrollo y Aplicaciones de Nuevos Materiales (DANUM), Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

*Autor de correspondencia:omar.vergara@uptc.edu.co

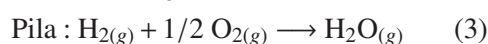
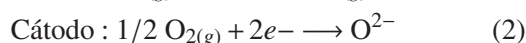
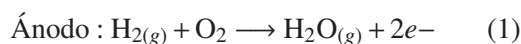
area (BET), were performed over the calcined ceramic material and revealed the obtention of a nanostructured orthorhombic crystal structure with a *Pnma* (62) space group, and a 20 nm crystallite average size. The analysis derived from the transmission electron microscopy, revealed that the material is composed of aggregates of nanometric range with a series of textural and specific morphological properties for an eventual application at the catalytic level, which is correlated with the data derived from the measurement of the surface area obtained by the BET technique. Finally, the composition by X-ray fluorescence assessment revealed that stoichiometric control in composition is one of the key parameters in this synthesis process, which allows to validate the used method and enables to employ the obtained materials in potential technological applications.

Key words: Perovskite, Citrate Method, Nanostructured Materials.

1. Introducción

Durante esta última década ha surgido un creciente interés por las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), debido a que son sumamente importantes para producir energía en varios sectores sensibles en una economía mundial basada en el consumo de combustibles fósiles; estos dispositivos, similares a una pila electroquímica, diseñados para alimentación continua de combustible, producen electricidad a partir de una fuente de hidrógeno y de oxígeno, y registran rendimientos considerables, gracias a que no están limitados por el ciclo de Carnot; pero su producción tiene dificultades, dado el alto costo de la obtención de los componentes electrónicos de naturaleza cerámica que permitan mejorar su vida útil. En este contexto, los materiales tipo perovskita han mostrado los resultados más sorprendentes, permitiendo alcanzar temperaturas de operación de alrededor de los 1000 °C y una alta actividad catalítica hacia los procesos de reformado de metano con vapor, para la generación *in situ* de hidrógeno con eficiencias de operación comprendidas entre el 60% y el 85%.

Del sistema de componentes que conforman la pila (ánodos, cátodos y electrolitos), es el ánodo el que recibe especial interés, debido a que se encarga de la oxidación del combustible, mientras que en el cátodo ocurre de forma simultánea la reducción de oxígeno, como se indica en las siguientes ecuaciones:



Si bien es cierto que el típico estado del arte de la síntesis de materiales anódicos para pilas tipo SOFC lo constituye una cerámica metálica (cermet) de óxido de circonio estabilizada con óxido itrio, conocida

de forma abreviada como YSZ, que posee una matriz metálica de níquel que posibilita la conductividad del material (Ni-YSZ), su baja estabilidad a altas temperaturas y su predisposición a la deposición de carbono sugiere que existen aspectos que necesitan ser corregidos para maximizar su desempeño y favorecer su vida útil. En este contexto surge la necesidad de sintetizar y caracterizar nuevos materiales anódicos avanzados, utilizando nuevas rutas de química húmeda que mejoren la eficiencia del material y su actividad catalítica, mediante la conservación de sus propiedades texturales y morfológicas, al tiempo que reduzcan los tiempos y costos del proceso de síntesis [1-5].

Bajo este panorama, la presente investigación explora la síntesis, por una ruta de química húmeda, y la caracterización fisicoquímica de un potencial material anódico basado en la estructura tipo perovskita de $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$, el cual ha mejorado en algunos niveles el desempeño de los dispositivos SOFC, pero con algunas dificultades, dado que el método convencional por reacción de estado sólido involucra elevadas temperaturas y prolongados tiempos de calcinación, lo cual lo ha hecho económicamente desventajoso. Por tanto, en el presente trabajo se explora de forma química la posibilidad de síntesis en medio acuoso de intermediarios de coordinación tipo citrato para la conformación de agregados cerámicos de alta pureza y de importancia tecnológica [3, 4].

2. Desarrollo experimental

2.1. Síntesis

Para la síntesis del óxido de la cromita de lantano y estroncio se utilizaron los correspondientes nitratos de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y estroncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 99,99%, los cuales se disolvieron en agua

desionizada, ajustando la concentración de ellos a un valor de $1,0 \text{ L mol}^{-1}$; la dosificación de ellos se realizó en un sistema de reflujo bajo agitación constante en la estequiometría buscada, ajustando una cantidad total de cationes en disolución de 0,01 moles.

El orden de adición de los iones se estableció de acuerdo con las correspondientes constantes de hidrólisis; el sistema permaneció en calentamiento durante 60 minutos a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, al cabo de los cuales se adicionó ácido cítrico sólido en una proporción molar de 1,5:1 con relación al contenido total de cationes metálicos, para facilitar la formación de los respectivos compuestos de coordinación tipo citrato.

El pH del sistema se mantuvo en 1,5, favoreciendo la presencia mayoritaria de citratos metálicos solubles. El sol resultante se calentó a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, hasta la conformación de un gel altamente viscoso que se trató térmicamente a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ en una campana de extracción hasta el inicio del proceso de autocombustión, que generó un conglomerado carbonoso del material precursor, el cual, finalmente, se trató a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas bajo flujo de oxígeno (10 mL min^{-1}), para eliminar algunos residuos carbonosos remanentes de la etapa de combustión. El material cerámico obtenido después del proceso de calcinación se molturó y tamizó a malla 400 US estándar para su homogeneización y posterior caracterización fisicoquímica como ha sido establecido de en la literatura [5].

2.2. Caracterización

En primera instancia, el precursor metalorgánico obtenido fue caracterizado mediante análisis térmico (TGA.DTA), en un equipo Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, lo que sugiere la presencia de especies tipo citrato, así como la temperatura óptima más baja para la consolidación de la fase cristalina buscada, evitando al mismo tiempo la volatilización de especies oxídicas por efecto térmico que potencialmente puedan modificar la composición buscada.

La conformación de las fases, la pureza y la morfología del sólido ya calcinado se determinaron por difracción de rayos X, en un equipo PANalytical X'pert PRO MPD, dotado con detector Ultra fast X'Celerator en disposición Bragg-Brentano, usando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$) entre 20 y

$90^\circ 2\theta$ con pasos de $0,02^\circ$. Los resultados de difracción se analizaron y refinaron, utilizando el software X'Pert High Score, mientras la determinación del tamaño de cristalito se realizó mediante la ecuación de Debye-Scherrer, utilizando la señal de difracción más característica.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó en un equipo Leica-Zeiss LEO 440 con cañón de electrones y un voltaje de aceleración de 30kV, con imagen digital y analógica EDX. Para este fin, la muestra se molturó en mortero de ágata hasta la obtención de polvos finos que se tamizaron a malla 400 U.S. estándar y se trataron por ultrasonido para formar dispersiones homogéneas de la muestra, la cual se diluyó con agua para tomar alícuotas en diferentes tiempos de sedimentación.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en un equipo JEOL 2100 con cañón termoiónico de LaB_6 con un voltaje de aceleración de 200 kV dotado con cámara CCD de adquisición de imágenes de alta resolución.

El análisis de área específica (BET), medida por isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno - $196 \text{ }^\circ\text{C}$, se realizó usando un equipo Micromeritics ASAP-2020, para lo cual se utilizaron 500 mg del material, los cuales se desgasificaron y trataron a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ toda la noche, utilizando una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para eliminar la humedad presente en el material.

3. Resultados y análisis

3.1. Análisis térmicos (TGA Y DTA) del precursor de $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$

El proceso de análisis del material se inició con el estudio térmico gravimétrico y térmico diferencial del precursor metalorgánico del óxido de $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$ obtenido después del proceso de autocombustión y antes de su calcinación. La figura 1 muestra una pérdida gradual de humedad a temperaturas entre 50 y $110 \text{ }^\circ\text{C}$, así como un pequeño incremento de entalpía asociada con fenómenos de evaporación de agua retenida por adsorción. La deshidratación continúa hasta la eliminación de agua intramolecular a temperaturas cercanas a los $150 \text{ }^\circ\text{C}$. A $175 \text{ }^\circ\text{C}$ se da inicio al proceso de autocombustión de los compuestos de coordinación metal-citrato formados, lo que se evidencia con la caída drástica que

sufre la señal asociada al análisis termogravimétrico o TGA por volatilización parcial y total de las especies orgánicas y solvente [6, 7]; al mismo tiempo, se inicia la formación de especies amoniacales entre los 160 y 180 °C, acompañada por la eliminación de especies radicales (R-O). Posteriormente, el precursor evolucionó a un máximo, relacionado con la eliminación de materia orgánica (-CH₂, CO, CO₂ y C₃H₆, principalmente) entre 250 y 320 °C. Después de los 400 °C se evidenció una aparente estabilización del material con una ligera variación alrededor de los 640 °C, que indica la potencial eliminación de carbonatos, oxocarbonatos y otros óxidos intermedios, los cuales pueden existir desde los 450 °C hasta temperaturas tan altas como 650 °C, para dar una pérdida total de un 87 % de la masa del precursor, y así favorecer la consolidación final del material [8-11].

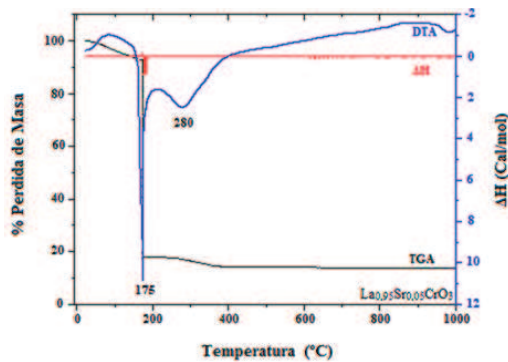


Figura 1. Perfiles de análisis térmico (TGA-DTA) obtenidos para el precursor de La_{0,95}Sr_{0,05}CrO₃.

Con estos resultados es claro que la consolidación del material ocurre a temperaturas por debajo de los 650 °C, valor que puede reducirse en la medida en que se mejoren las condiciones de calcinado y de tamaño de partícula que propicien las mejores condiciones cinéticas asociadas al proceso de formación de la fase cristalina buscada y que evidencian la baja temperatura de síntesis que caracteriza al método utilizado.

3.2. Difracción de rayos X (XRD)

El patrón de difracción de rayos X del material obtenido (figura 2) fue analizado y comparado con la base de datos del programa X'Pert High Score, permitiendo identificar las principales características morfológicas y cristalinas del material, acordes con el código de colección ICSD: 01-070-2695. La búsqueda realizada en el programa permitió clasificar el

óxido obtenido como un material ortorrómbico de grupo espacial *Pnma* (62), con parámetros de celda $a = 5,474 \text{ \AA}$, $b = 7,751 \text{ \AA}$, $c = 5,515 \text{ \AA}$ y ángulos α , β y $\gamma = 90^\circ$ y un volumen de celda de 234 \AA^3 .

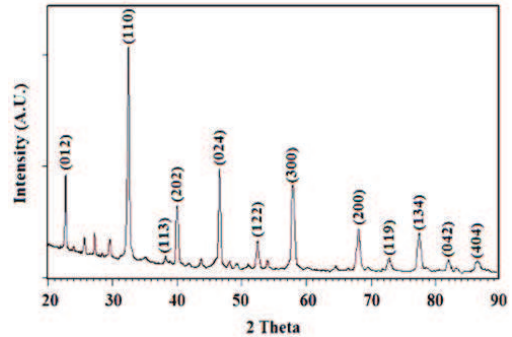


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X del sistema calcinado de La_{0,95}Sr_{0,05}CrO₃ entre 20 y 90° 2θ.

La indexación y la estimación del tamaño de cristalito se realizaron utilizando las tres señales más intensas de difracción, mediante la ecuación de Debye-Scherrer, tomando un valor medio de pico (β) y una constante de 0,89, resultando en un tamaño promedio de 20 nm, correspondiente con la obtención de un material del orden nanométrico. Las señales en el patrón de difracción, localizadas entre 25° y 30° 2θ, correspondieron con una fase secundaria de óxidos de lantano y cromo, Cr₂O₃ y SrO, que conformaron una estructura tipo perovskita, identificada como cromita de estroncio (SrCrO₃), que no se integra a la estructura cristalina por efectos de las bajas temperaturas de síntesis, como se ha reportado de forma previa [12, 14, 15], lo cual se corroboró con un segundo análisis por difracción de rayos X una vez que el material fue tratado a 1500 °C durante 3 horas, logrando así la fase cristalina principal y la destrucción de la fase secundaria, como se indica en la figura 3.

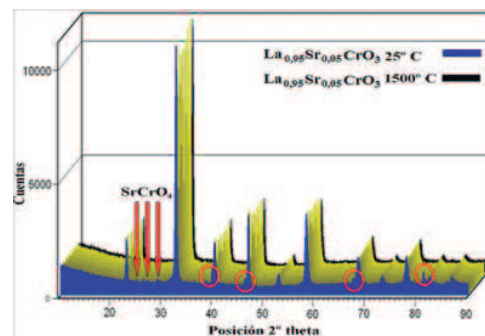


Figura 3. Patrones de difracción *in situ* del sistema La_{0,95}Sr_{0,05}CrO₃ obtenidos desde 25 hasta 1500 °C con presencia de una fase secundaria de SrCrO₃.

El modelamiento del factor de tolerancia para el sistema $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$, utilizando el programa SPuDS (Structure Prediction Diagnostic Software), determinó que este óxido tiene un factor de 0,9603, medido a temperatura ambiente, lo cual determinó el grado de estabilidad de la fase perovskita y explica de forma directa la aparición de la fase secundaria de SrCrO_3 , que puede formarse por efecto de la movilidad de vacancias y de los iones oxígeno vinculados a la estructura, los cuales pueden dar origen a especies oxídicas intermediarias metaestables, que pueden eliminarse por tratamiento térmico, como ha podido determinarse en trabajos previos [13]. En general, un factor de tolerancia cercano a 1,0 confiere a la estructura una alta estabilidad y una baja tendencia a la presencia de impurezas por efecto de reacomodación estructural.

3.3. Microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM-TEM)

La morfología, la textura y las características superficiales del sistema fueron evaluadas por técnicas microscópicas en muestras sin recubrimiento, como se aprecia en las figuras 4 y 5.

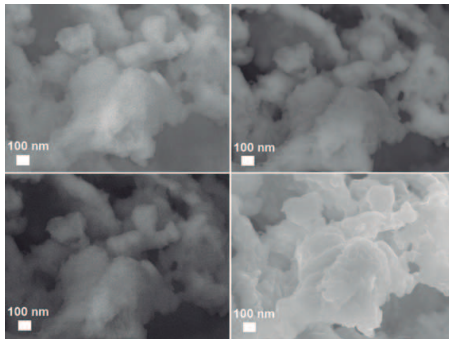


Figura 4. Micrográficas electrónicas de barrido por electrones secundarios y retrodispersados para el sistema $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$.

Las micrográficas confirman la obtención de un material con una distribución homogénea de conglomerados. La morfología y la apariencia superficial de los cristalitas muestran que el sólido está conformado por agregados multipartícula; en principio, esta presentación guarda relación con la textura y el relieve que se generan en el sólido por la salida de sustancias volátiles en los tratamientos térmicos por volatilización de los componentes orgánicos. Adicionalmente, es claro que el material presenta una morfología regular que se refleja en la intensidad

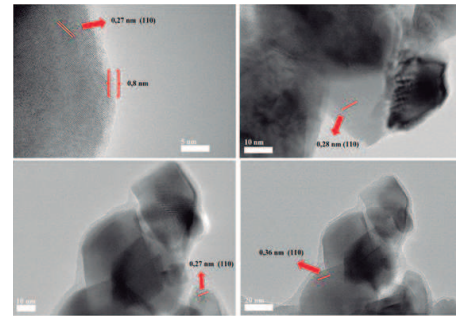


Figura 5. Micrográficas electrónicas de transmisión a diferentes magnificaciones para el sistema $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$ con sus correspondientes límites de grano y distancias interplanares para los principales planos de difracción.

de la reflexión (1 1 0). La textura y el relieve son característicos del método de síntesis utilizado, lo que evidencia que esta técnica confiere a los sólidos características relevantes en términos de superficie, área, tamaño y forma cristalina [15].

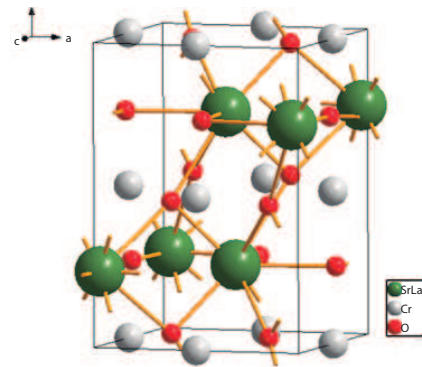


Figura 6. Predicción de la celda unidad para el sistema $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$ obtenida mediante el programa ELMIX con base en los datos derivados de difracción de rayos X.

El conteo estadístico de la estimación de los resultados, tomando como referencia una población de 250 partículas, confirmó la presencia de cristalitas nanométricas de forma regular, con un tamaño promedio de 20 nm, áreas externas de 18000 nm^2 y distancias interplanares de 0,30 nm en el plano (1 1 0) y de 0,27 nm para el plano (0 2 4), corroborando los resultados derivados de difracción de rayos X [15, 16]. Con base en los resultados de difracción de rayos X y mediante el uso del programa ELMIX fue posible obtener imágenes de la celda unidad para el material sintetizado, como se indica en la figura 6, mostrando un alto grado de correlación entre los datos experimentales y teóricos esperados para la muestra sintetizada.

Los resultados previos muestran un alto grado de coherencia entre los datos derivados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, evidenciando la efectividad en el proceso de síntesis, toda vez que se pueden correlacionar de forma clara y evidente los datos obtenidos.

3.4. Análisis por fluorescencia de rayos X (XRF)

La composición química por fluorescencia de rayos X se muestra en la tabla 1; los resultados son cercanos a los valores nominales propuestos, lo que permite evaluar que la composición estequiométrica del material es la buscada.

Según la tabla 1, la composición encontrada por fluorescencia de rayos X para el material es la óp-

tima, con lo cual se puede concluir que el método de síntesis es realmente efectivo en el control estequiométrico de la reacción, reduciendo de forma notable la potencial volatilización de óxidos de cromo por efecto de la temperatura de calcinación, lo cual ha sido reportado de forma previa en otras investigaciones relacionadas con la síntesis de este tipo de material [5, 17]. De igual forma, el espectro obtenido mediante microsonda EDX confirma una excelente concordancia en la composición propuesta y obtenida, permitiendo apreciar el grado de pureza del material, toda vez que no existe evidencia de elementos mayoritarios diferentes a los trabajados, reduciendo la posibilidad de una eventual contaminación por impurezas externas, como se indica en la figura 7.

Tabla 1. Composición porcentual del óxido, obtenida por fluorescencia de rayos X, y datos de área superficial evaluada por la técnica BET.

Composición porcentual (%)				Total (%)	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Área Langmuir ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro (Å)
La	Sr	Cr	O					
48,45	7,49	22,50	20,61	100	81,75	115,57	0,14	73,19

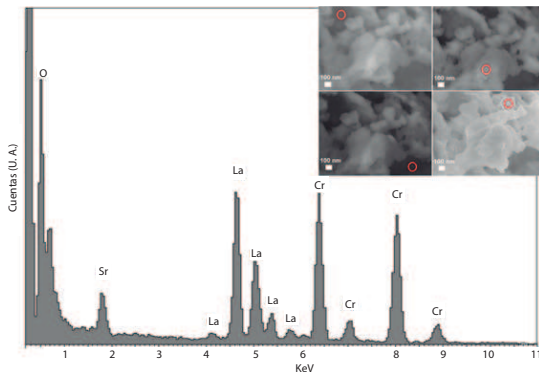


Figura 7. Espectro de fluorescencia de rayos X obtenido por microsonda EDX para la perovskita sintetizada.

Finalmente, a partir de los resultados de las mediciones de adsorción de nitrógeno de la muestra fue posible concluir que el método utilizado para la síntesis de este material es óptimo, pues permite la conservación de una amplia gama de propiedades texturales y morfológicas de interés catalítico, establecidas en términos del área superficial BET de $81,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo cual, junto con los datos derivados del tamaño de poro ($73,19 \text{ Å}$), puede ser entendido como un éxito en la obtención de materiales cerámicos con potenciales aplicaciones electrocatalíticas para aplicación en el diseño de componentes anódicos en pilas de combustible de óxido sólido.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que la síntesis de la perovskita $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$ por la ruta de combustión-polimerización a bajas temperaturas con ácido cítrico permite obtener materiales con características estructurales, morfológicas y superficiales para potenciales aplicaciones en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), así como en aplicaciones catalíticas diversas, dadas las propiedades fisicoquímicas obtenidas con tamaños promedio de 20 nanómetros y áreas superficiales de $81,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que confieren a estos materiales una mayor superficie de contacto, abriendo la ventana para un gran número de aplicaciones tecnológicas. De igual forma, es claro que el método de síntesis utilizado reduce de forma clara los tiempos de síntesis y de calcinado con un excelente control en la composición buscada y un alto grado de homogeneidad, lo cual podría reducir de forma evidente los costos asociados a la producción de este tipo de materiales a nivel industrial.

Referencias

- [1] S. R. Singhal and K. Kendal, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design*

- and Applications, New York, NY 10010-1710, USA, Copyright ©2003 Elsevier Ltd.
- [2] A. T. Yoder, *El hidrógeno como fuente alterna de energía*, p. 101, Trabajo de Grado (Ingeniero Mecánico). Instituto Politécnico Nacional; Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, México, D.F., 2007.
- [3] J. A. Gómez, *Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna*, p. 234, Trabajo de Grado (Doctor en ciencias química). Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Bogotá, 2010.
- [4] J.A. Gómez and J. Valencia, “Síntesis de óxidos tipo perovskita, mediante polimerización con ácido cítrico y combustión con glicina”. *Energética*, vol. 41, pp. 5-12, 2009.
- [5] J. A. Gómez, “Synthesis and characterization of cerium fluorites based on $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ system (Ln: Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} and Ho^{3+})”. *J. Chilean Chemical Society*, vol. 60, pp. 2774-2781, 2015.
- [6] M. Morales, F. Espiell and M. Segarra, “Performance and stability of $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane”. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 6454-6461, 2014.
- [7] M. Khan, K. Khan, A. Mahmood, G. Murtaza, M. Akhtar, I. Ali, M. Shahid, I. Shakir, M. Warsi. “Nanocrystalline $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ perovskites fabricated by the micro-emulsion route for high frequency response devices fabrications”. *Int. Ceram*, vol. 40, pp. 13.211-13.216.
- [8] J. Matusik, Z. Klapya, “Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis”, *Applied Clay Science*, vol. 83-84, pp. 433-440, October 2013.
- [9] W. Belam, “Sol-gel chemistry synthesis and DTA-TGA, XRPD, SIC and 7Li , ^{31}P , ^{29}Si MAS-NMR studies on the Li-NASICON $Li_3Zr_{2-y}Si_{2-4y}P_{1+4y}O_{12}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) system”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 551, pp. 267-273, February, 2013.
- [10] L.F.G. Setz, I. Santacruz, L. León-Reina, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, S.R.H. Mello-Castanho, R. Moreno, M.T. Colomer, “Strontium and cobalt doped-lanthanum chromite: Characterisation of synthesised powders and sintered materials”, *Ceramics International*, vol. 41, Part B, pp. 1177-1187, January, 2015.
- [11] Z. Petrović, M. Ristić, M. Marcius, B. Sepiol, H. Peterlik, M. Ivanda, S. Musić, “Formation of RuO_2 nanoparticles by thermal decomposition of $Ru(NO)(NO_3)_3$ ”, *Ceramics International*, Available online 27 February, 2015.
- [12] T. Oh, A.S. Yu, L. Adijanto, R.J. Gorte, J.M. Vohs, “Infiltrated lanthanum strontium chromite anodes for solid oxide fuel cells: Structural and catalytic aspects”, *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 207-212, September, 2014.
- [13] K. Zheng, K. Świerczek, “Physicochemical properties of rock salt-type ordered Sr_2MMoO_6 (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni) double perovskites”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 4273-4284, December, 2014.
- [14] S. ü, B. Yu, X. Meng, Y. Zhang, Y. Ji, C. Fu, L. Yang, X. Li, Y. Sui, J. Yang, “Performance of double-perovskite $YBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.4}Cu_{0.6}O_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Int. Ceram*, vol. 40, Part B, pp. 14919-14925, November, 2014.
- [15] L. Conceição, N.F.P. Ribeiro, M.V.M. Souza, “Synthesis of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ powders by polymerizable complex method: Evaluation of structural, morphological and electrical properties”, *Ceramics International*, vol. 37, pp. 2229-2236, September, 2011.
- [16] M.A. Raza, I.Z. Rahman, S. Beloshapkin, “Synthesis of nanoparticles of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM) perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, pp. 593-597, October, 2009.
- [17] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, C. Doroftei, M. Ignat, “Some nanograined ferrites and perovskites for catalytic combustion of acetone at low temperature”, *Ceramics International*, vol. 41, Part B, pp. 4430-4437, April, 2015.