



EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS EN MEDIO ACUOSO PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDOS POLICATIÓNICOS

EFFECT OF THE SYNTHESIS CONDITIONS IN AQUEOUS ENVIRONMENT FOR OBTAINING POLYCATIONIC OXIDES

Jairo Alberto Gómez Cuaspud*
Jesús Sigifredo Valencia Ríos**
Martín Schmal***

Recepción 03/02/2012
Evaluación 26/04/2012
Aprobado 11/06/2012

Resumen

En este trabajo se obtuvieron dos óxidos tipo perovskita basados en el sistema $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, mediante el uso de ácido cítrico y propiónico, a fin de evaluar el potencial de cada especie para formar compuestos de coordinación y su efecto en la producción de los óxidos cerámicos finales. Los resultados del modelamiento para establecer y controlar las principales especies químicas en solución acuosa en función del pH, confirmaron que este parámetro es crucial para establecer las condiciones ideales de homogeneidad. Los análisis de difracción de rayos X, confirman la obtención de materiales con tamaños de cristalito diferentes, de 10.0 nm para el caso de la muestra conseguida con ácido cítrico y de 42.0 nm para la muestra con ácido propiónico. El refinamiento de los resultados de difracción y la

* Doctor, Federal University of Rio de Janeiro, Chemical Engineering Program, NUCAT/PEQ/COPPE, Centro de Tecnologia, Bl. G 128, C.P. 68502, CEP 21941-914 Rio de Janeiro, Brazil. Autor de correspondencia: jagomezcu@unal.edu.co

** Doctor, Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, Centro de Catálisis Heterogénea, Ciudad Universitaria, Bogotá, Colombia.

*** Doctor, Federal University of Rio de Janeiro, Chemical Engineering Program, NUCAT/PEQ/COPPE, Centro de Tecnologia, Bl. G 128, C.P. 68502, CEP 21941-914 Rio de Janeiro, Brazil.

búsqueda en las bases de datos de la ICSD, permitieron identificar la fase cristalina con un alto grado de homogeneidad y pureza en ambos casos. Los resultados de microscopía electrónica de barrido y de microanálisis por EDS, mostraron algunas similitudes a nivel superficial y textural entre los dos métodos de obtención, principalmente relacionadas con el tamaño de cristal y con el grado de densificación de los óxidos.

Palabras clave: Citrato, propionato, perovskitas.

Abstract

In this work were obtained two oxides, perovskite type, based on $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ system, through the use of citric and propionic acid, in order to assess the potential of each species to form and establish several coordination compounds and their effect in the obtention of ceramic oxides. The results of modeling to establish and control the main chemical species in aqueous solution depending on pH, confirmed that this parameter is crucial to establish an ideal condition of homogeneity. X-ray diffraction analyses confirm the obtention of materials with different crystallite sizes of 10.0 nm in the case of the sample obtained by polymerization with citric acid, and 42.0 nm for the sample obtained with propionic acid. Refinement of X-ray results and the search in the ICSD databases allowed us the identification of the desired crystalline phase with a high degree of homogeneity and purity in both cases. The results of scanning electron microscopy (SEM) and EDS microanalysis, showed some similarities at textural and surface level between the two synthesis methods, primarily related with the crystal size and the degree of densification of the oxides.

Keywords: Citrate, propionate, perovskites.



Introducción

Los óxidos policatiónicos tipo perovskita (ABO_3), exhiben una amplia variedad de propiedades de interés tecnológico, en la medida en que se trata de sistemas que permiten la combinación de diferentes tipos de precursores, al igual que múltiples estados de oxidación, así como técnicas de síntesis con la posibilidad de formar materiales complejos y estables, característica de relevancia en algunas aplicaciones catalíticas [1]. Si bien es cierto, hasta el momento, las principales rutas de síntesis de este tipo de materiales han sido las técnicas basadas en reacciones de estado sólido, que han permitido la obtención de fases cristalinas puras y definidas, estas suponen altos costos energéticos, toda vez que requieren altas temperaturas de síntesis, las cuales en su mayoría no son fácilmente alcanzables si se desea escalar el proceso a nivel industrial [2, 3]. Adicionalmente, las rutas de estado sólido producen claros efectos de sinterización y densificación, lo cual afecta de forma drástica algunas características superficiales como el área y la morfología específica, entre otras, que pueden reducir la aplicabilidad catalítica del material [4, 5]. En este sentido, numerosas investigaciones han evidenciado las ventajas y la flexibilidad en el uso de rutas de síntesis de química suave, que involucran la formación de compuestos de coordinación entre iones metálicos y determinados agentes complejantes, dentro de una amplia gama de ligandos, que no solo permiten conservar la mayoría de propiedades catalíticas asociadas al material, sino que incluso han facilitado disminuir los costos asociados al proceso de síntesis y diseñar una amplia serie de materiales a escala nanométrica [5-8]. De esta forma, en el presente trabajo se pretende explorar el efecto del pH y del tipo de ligando en la síntesis del sistema $La_{0.75}Sr_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ mediante un método que involucra la formación de compuestos de coordinación y posterior polimerización de los mismos con etilenglicol, para establecer su efecto en algunas propiedades estructurales y de textura del sólido obtenido.

Parte experimental

Para la síntesis del óxido policatiónico de $La_{0.75}Sr_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$, se emplearon los correspondientes nitratos de los cationes de lantano, estroncio, cobalto y hierro en disoluciones 1.00 M debidamente estandarizadas, con el fin de asegurar el control estequiométrico de las reacciones. De igual forma, se partió de disoluciones de ácido cítrico y propiónico, ajustándolas a una concentración final 2.00 M, según lo establecido por Gómez-Cuaspué [9].

Las diferentes soluciones precursoras de los iones metálicos se dosificaron en un reactor de vidrio, con agitación magnética constante a 150 rpm y se permitió un reflujo a 80°C, durante ocho horas. El orden de adición de los precursores, se estableció por sus constantes de hidrólisis así: Sr, La, Fe y Co; de esta forma, la cantidad total de iones en disolución fue 0.01 moles, a partir de las cuales se realizaron los diferentes ajustes para las posteriores adiciones de ácido carboxílico y etilenglicol. Después de diez minutos de agitación de la mezcla de iones, se procedió a adicionar las disoluciones de ácido en cada caso, en una proporción 2:1, con respecto a la cantidad total de cationes y se permitió la continuación del reflujo por treinta minutos más; posteriormente se agregó etilenglicol en una proporción 4:1, con respecto a la cantidad de ácido carboxílico añadido en cada caso. Luego se ajustó el pH con una disolución concentrada de amoníaco (25%), para favorecer un medio homogéneo de reacción. En todos los casos, el reflujo se mantuvo por un periodo de ocho horas, después del cual, las mezclas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 120°C por 24 horas, para obtener los correspondientes precursores metalorgánicos, los cuales se recogieron y se molturaron, para su posterior calcinación [10].

La calcinación de los sólidos se hizo en crisoles de platino a 800°C, empleando una rampa de 10°C/min. Una vez alcanzada la temperatura final, se permitió el tratamiento térmico por dos horas para obtener los correspondientes agregados cerámicos, que se molturaron nuevamente y tamizaron a malla 200 US, para realizar los correspondientes análisis de caracterización fisicoquímica.

Resultados

El proceso de síntesis de los precursores carboxílicos de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ con ácido cítrico y propiónico, mostró que la homogeneidad de los sistemas en medio acuoso es fuertemente dependiente del pH, como lo indican los diagramas de distribución de especies de la Figura 1 y los resultados experimentales obtenidos en el caso de la muestra obtenida con ácido propiónico.



Efecto de las condiciones de síntesis en medio acuoso para la obtención de óxidos policatiónicos

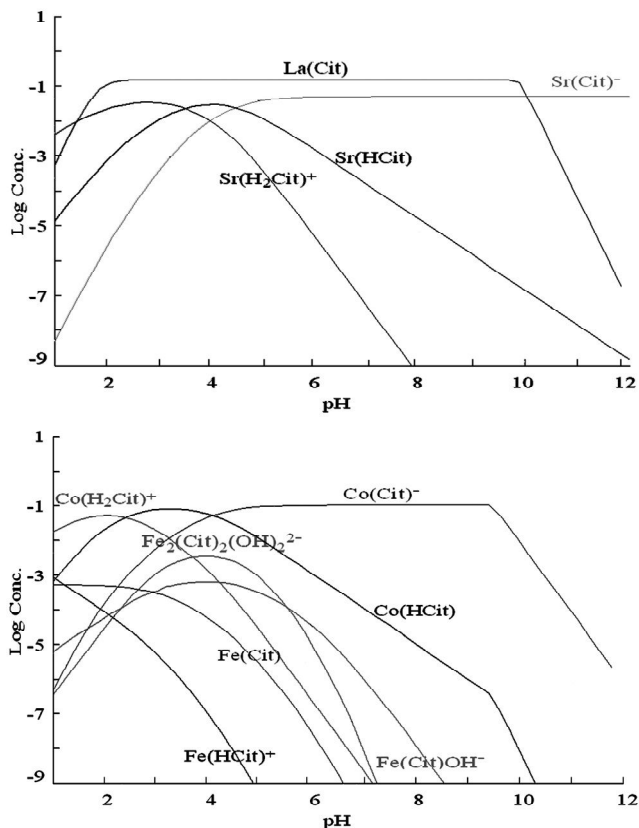


Figura 1. Modelamiento de distribución de las principales especies químicas a. lantano-estroncio y b. hierro-cobalto, presentes en la disolución obtenida mediante polimerización con ácido cítrico en función del pH.

En el caso de la muestra obtenida con ácido cítrico, se observó que la disolución de partida señala una zona específica de pH entre 4.5 y 8.5, en la cual se forma un precipitado insoluble, el cual desaparece al disminuir el pH con ácido nítrico, o, como en el presente caso, al incrementar la alcalinidad del medio por encima de 8.5 mediante las sucesivas adiciones de amoníaco acuoso. Por el contrario, la muestra trabajada con ácido propiónico indica la aparición de un precipitado insoluble después de sobrepasar un pH de 3.5, el cual se estabiliza incluso a niveles de alcalinidad de 13.0. Dichos resultados, tan solo permitieron analizar el efecto del ácido cítrico y propiónico a pH comprendidos entre 1.00 y 3.00, así los precursores obtenidos en cada caso fueron tratados térmicamente hasta la obtención de un precursor sólido,

que sirvió de base para la caracterización mediante espectroscopía infrarroja como se muestra en la Figura 2. Así, en ambos espectros es claro que las bandas de absorción ubicadas entre $3400-3700\text{cm}^{-1}$, están relacionadas con movimientos de tensión de los grupos OH, asociados con moléculas de agua coordinadas sobre la superficie de los óxidos policatiónicos, como ha sido demostrado por algunos autores quienes han evidenciado el establecimiento de especies hidratadas intermedias de coordinación derivadas del proceso de secado de las disoluciones precursoras. De igual forma, las bandas localizadas entre $3400-3000\text{cm}^{-1}$ están relacionadas con movimientos de tensión del enlace O-H, lo cual confirma la presencia de agua de hidratación en los materiales como ha sido reportado previamente [11, 12].

Las bandas localizadas entre $1800-1700\text{cm}^{-1}$, están asociadas con movimientos de tensión y de vibraciones secundarias para los enlaces $-\text{COOH}$ y $\text{C}=\text{O}$, lo cual evidencia la presencia de especies carboxílicas relacionadas con el establecimiento de compuestos de coordinación y con grupos remanentes de ácido carboxílico, según ha sido establecido [12]. Las bandas comprendidas entre 1580 y 1050cm^{-1} , han sido identificadas como bandas de tensión y deformación asimétrica para los enlaces $\text{M}-\text{COOH}$, $\text{C}-\text{H}$ y $\text{C}-\text{O}$, que están asociadas principalmente con la presencia de especies carboxílicas. Finalmente, la región comprendida entre 1180 y 470cm^{-1} , corresponde con movimientos de flexión fuera del plano para los enlaces $\text{C}-\text{H}$ y con señales asociadas a movimientos de tensión de los enlaces $\text{M}-\text{O}$, como ha sido establecido en trabajos anteriores [11].

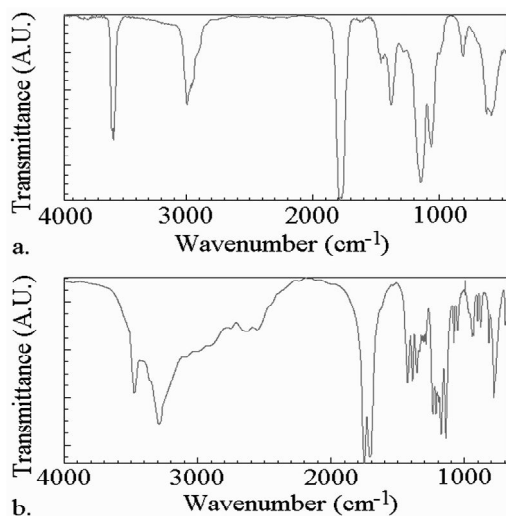


Figura 2. Espectros infrarrojos de los precursores de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ obtenidos con a. ácido cítrico y b. ácido propiónico.



Efecto de las condiciones de síntesis en medio acuoso para la obtención de óxidos policatiónicos

Después del proceso de calcinación de los precursores, se obtuvieron los respectivos polvos cerámicos en cada caso. Los análisis de DRX indicaron que las muestras en general poseen una distribución y tamaño de cristal homogéneo y propio del método de síntesis utilizado, lo cual fue establecido tras realizar el respectivo proceso de refinamiento, indexación y análisis de las principales señales de difracción mediante el programa Rietveld y Cellref 3.0, como se indica en la Figura 2.

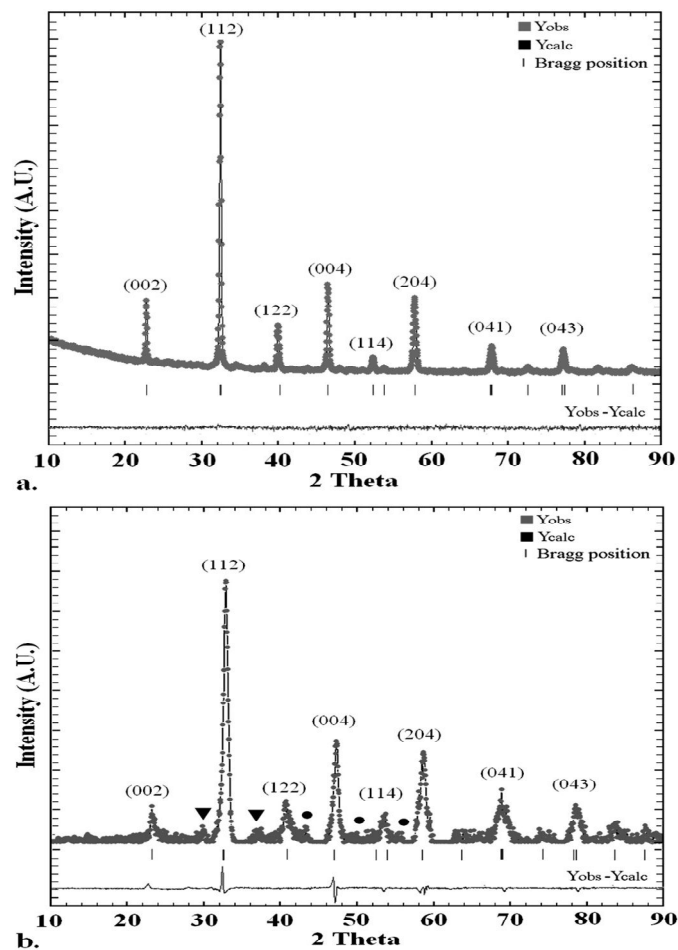


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X de la muestra de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, obtenida por polimerización con a. ácido cítrico y b. ácido propiónico con presencia de \blacktriangledown La_2O_3 y \bullet SrO como impurezas.

Los posteriores análisis mediante difracción de rayos X, indican que el sistema $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ guarda una adecuada composición química y estructura cristalina, lo cual señala una alta correlación con respecto al sistema propuesto, con una orientación cristalina preferencial en el plano (112), como se muestra en la Figura 2. De igual forma, es claro que la muestra obtenida mediante polimerización con ácido propiónico posee un mayor grado de diferencia con respecto a la estructura cristalina de referencia usada en el refinamiento, toda vez que el ácido propiónico induce la presencia de especies oxídicas como las de La_2O_3 y SrO que bajo las presentes condiciones de síntesis no han podido integrarse a la estructura perovskita buscada, como se indica en la Figura 2.

La estimación del tamaño cristalino se hizo usando las señales más intensas de difracción, mediante la ecuación de Debye-Scherrer, tomando el valor de ancho medio de pico (β), ajustado a una función Lorentziana y tomando una constante de 0.89 como referencia, resultando en un tamaño promedio de cristal de 10.0 nm para el caso de la muestra obtenida con ácido cítrico, y de 42.0 nm para la muestra obtenida con ácido propiónico. El factor de tolerancia de la composición estudiada fue determinado mediante el programa SPuDS [13], sugiriendo la estabilización de una estructura tipo perovskita con un factor de tolerancia covalente de 0.9856 calculado a una temperatura de 273 K. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 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 $c = 7.719 \text{ \AA}$, y volumen de celda de 227.34 \AA^3 , dichos resultados fueron corroborados mediante el proceso de refinamiento iterado en 20 ciclos de refinamiento por comparación entre la estructura de referencia de la ICSD y el patrón experimental de difracción obtenido en cada caso.

Los resultados de microscopía electrónica obtenidas a 50 y 10 μm muestran la obtención de sólidos de superficie irregular y composición homogénea como se indica en la Figura 3. Es claro que la apariencia en términos superficiales y morfológicos de las muestras guarda una estrecha relación con el desarrollo de sólidos con un reducido tamaño de partícula, lo que se manifiesta en el elevado grado de densificación de los materiales y que se relaciona con la obtención de sólidos del tipo macroporoso con baja área superficial, como ha sido establecido previamente [14]. El alto grado de heterogeneidad de los



Efecto de las condiciones de síntesis en
medio acuoso para la obtención de óxidos
policatiónicos

sólidos obtenidos está relacionado con la eliminación de sustancias volátiles como vapor de agua, CO y CO₂ derivados del tratamiento térmico de los respectivos precursores hasta la obtención del respectivo material cerámico, como se observa en la Figura 3.

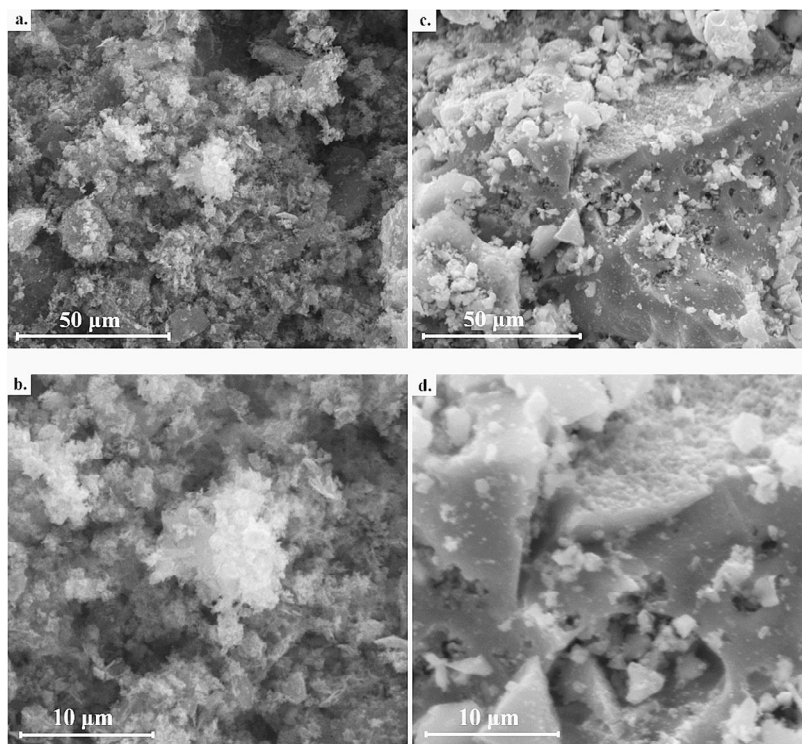


Figura 4. a. y b. Micrografías electrónicas de barrido a 50 y 10 μm de la muestra obtenida mediante polimerización con ácido cítrico y c. y d. con ácido propiónico.

La composición de las muestras fue verificada por microanálisis de EDS, demostrando que la composición de las muestras obtenidas guarda una estrecha relación con la composición conseguida y propuesta, como se indica en la Tabla 1. Dichos resultados eliminan la posibilidad de una eventual volatilización de especies susceptibles al tratamiento térmico, como en el caso de los óxidos de cobalto, según se indica en la Figura 4.

Método	Concentración molar % por cada catión				
	La ³⁺	Sr ²⁺	Co ³⁺	Fe ³⁺	O ²⁻
Ácido cítrico	0.74	0.26	0.48	0.51	2.85
Ácido propiónico	0.71	0.27	0.45	0.46	2.98

Tabla 1. Composición molar porcentual de cada catión, obtenida mediante microanálisis EDS para las muestras sintetizadas con ácido cítrico y ácido propiónico.

Los espectros de EDS para las muestras obtenidas, se muestran en la Figura 4, en los cuales es evidente la presencia de las principales señales asociadas a los cationes componentes en cada muestra. Los resultados confirman la ausencia de carbón en las muestras y permiten establecer que la temperatura de tratamiento térmico fue la más apropiada para consolidar la fase cristalina buscada. Las demás líneas son susceptibles de identificar plenamente, en la medida en que corresponden a emisiones características del lantano, estroncio, cobalto, hierro y oxígeno en cada caso.

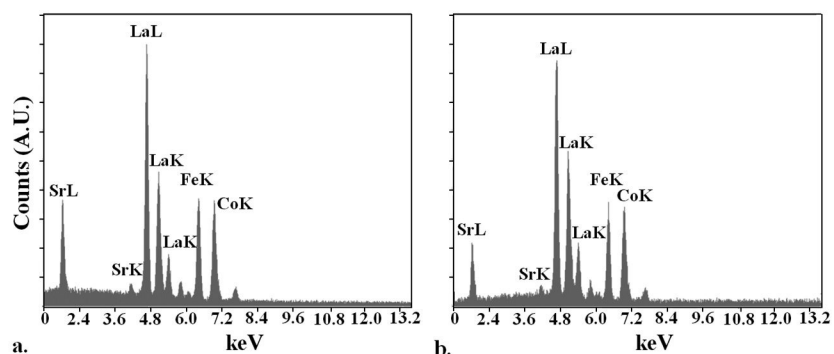


Figura 5. a. Microanálisis tipo EDS realizado en las muestras obtenidas mediante polimerización con ácido cítrico y b. con ácido propiónico.

Discusión de resultados

En la síntesis de los precursores de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, es claro que el efecto del ácido carboxílico utilizado tiene un efecto decisivo en el establecimiento de compuestos intermedios de coordinación que determinan las características de los materiales finales [15]. De esta forma, en el caso



del método de polimerización con ácido cítrico, el sistema promueve la presencia en el medio de reacción de distintas especies complejas, cuya existencia predomina y evoluciona en función del pH, de la concentración del ligando y de la fuerza iónica. Dicho resultado se modeló usando diagramas de equilibrio químico usando el programa Hydra-Medusa, según el cual, los diagramas de equilibrio para la muestra obtenida mediante polimerización con ácido cítrico muestran la prevalencia de especies solubles tipo citrato $4.5 > \text{pH} > 8.5$, sugiriendo de esta forma que el control de este parámetro es definitivo en el establecimiento de las condiciones mínimas de reacción que permitan controlar la homogeneidad del proceso de síntesis, como se indica en la Figura 1.

Los diagramas de distribución de especies 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 entre $2.00 < \text{pH} < 5.00$. Sin embargo, es evidente que en el caso particular de los compuestos de coordinación de lantano y estroncio, dichas especies parecen 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 especialmente a pH alcalinos que podrían afectar la homogeneidad del medio de reacción.

Por el contrario, los cationes cobalto y 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 más fuerte en determinados intervalos 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 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 intervalos de pH muy

reducidos que limitarían el empleo de esta catión en composiciones que requieran de su uso en intervalos de pH más variables [11].

En el caso de la muestra sintetizada mediante el uso de ácido propiónico, es claro que se espera la formación de diferentes especies tipo propionato en determinados valores de pH, situación que fue comprobada modificando las condiciones de pH. Mediante la adición controlada de amoníaco, la muestra presentó algunas características interesantes en términos de solubilidad, la cual solo se conservó en el intervalo $1.00 \leq \text{pH} \leq 3.00$; por encima de pH 3.00, la muestra se precipita y no es posible redissolverla, incluso a valores de $\text{pH} = 13.0$. Esto sugiere que bajo las condiciones de síntesis propuestas, es posible la presencia de especies solubles tipo propionato, las cuales han sido reportadas previamente [16], documentando la obtención de complejos de lantano tipo $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, los que han mostrado características de solubilidad similares a los encontrados en la presente investigación. La situación para los cationes de estroncio, hierro y cobalto es similar, toda vez que existen reportes sobre la formación de especies hidratadas de estroncio y cationes divalentes en conformaciones binarias de tipo $[\text{Me}_2\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6 \cdot n(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, las que han presentado solubilidades de tipo inverso, puesto que cualquier variación en factores como la temperatura o el pH se ven modificados [17].

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) indican que los sólidos LaSCoF , obtenidos mediante polimerización con ácido cítrico y ácido propiónico, poseen una distribución y tamaño de grano, propio del método de síntesis, con orientación cristalina preferencial en el plano (112), como se muestra en la Figura 2. El refinamiento e indexado de las señales indicó que la muestra obtenida mediante polimerización con ácido propiónico induce la formación de La_2O_3 y SrO que provocan una diferencia significativa con respecto a la estructura cristalina de referencia utilizada, evidenciando la poca efectividad del grupo propionato para establecer compuestos de coordinación estables a lo largo del proceso de síntesis. Lo que conduce a la formación de gradientes de concentración por la formación de precipitados insolubles de los cationes de carácter básico que no se incorporan a la estructura perovskita, incluso después de los tratamientos térmicos, como ha sido establecido [18].



Con las señales de mayor intensidad y la determinación del tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer-Debye, es claro que la naturaleza del catión ligante tiene un papel decisivo en el proceso de síntesis de materiales del orden nanométrico de 10.0 nm, para el caso de la muestra obtenida mediante ácido cítrico, y de 42.0 nm para el caso de la muestra obtenida con ácido propiónico. Dicha diferencia puede comprenderse, pues el ácido propiónico tan solo aporta un grupo carboxilo en el establecimiento de los respectivos compuestos de coordinación, mientras que el ácido cítrico es un ligante polidentado capaz de unir los iones metálicos en disolución a través de múltiples sitios, favoreciendo un menor grado de cercanía entre cationes por impedimentos estructurales, lo que conduce a la obtención de precursores y óxidos cerámicos de tamaño nanométrico [18]. Por otro lado, factores como el pH son cruciales en el establecimiento de medios homogéneos de reacción que eviten la precipitación prematura de los cationes componentes menos solubles, ya que es preciso favorecer concentraciones estables de cada catión a lo largo del proceso de síntesis.

De igual forma, las micrografías electrónicas de barrido a 50 y 10 μm , confirmaron la obtención de un material con una textura y relieve característicos del método de síntesis empleado, mostrando un alto grado de heterogeneidad por efecto de la salida de los gases derivados del tratamiento térmico. Finalmente, el microanálisis por EDS permitió establecer un perfil de composición global de las muestras, destacándose que los sólidos no poseen impurezas detectables de carbono remanente del proceso de síntesis. Dicho resultado se justifica en virtud de la naturaleza de la fuerte reacción exotérmica que se genera entre los cationes nitrato y carboxilato de los precursores poliméricos, que promueven la consolidación de la fase cristalina buscada a temperaturas bajas y permiten la temprana eliminación de los residuos de carbono de la muestra, como se observa en la Figura 4.

Conclusiones

El proceso de síntesis de materiales cerámicos multicomponentes tipo perovskita, usando ácidos carboxílicos tipo citrato y propionato como agentes ligantes, conduce a la preparación de materiales con un tamaño de cristal del orden nanométrico y de un alto nivel de densificación a bajas

temperaturas de reacción. De igual forma, es claro que el ácido cítrico permite la obtención de materiales con un mayor grado de pureza, toda vez que su naturaleza polidentada como ligante actúa con un mayor grado de efectividad en el proceso de formación de los respectivos compuestos de coordinación. Estos resultados confirman que el control de las condiciones iniciales de pH, temperatura de gelificación-polimerización, naturaleza del ligante, proporción molar ligante-cationes y temperatura de calcinación en el proceso de síntesis, influyen de forma notable en la síntesis y el diseño de materiales con propiedades específicas.

Referencias

- [1] A. González, E. Martínez Tamayo, A. Beltrán Porter & V. Cortés Corberán, "Synthesis of high surface area perovskite catalysts by non-conventional routes," *Catal. Today*, vol. 33, pp. 361-369, 1997.
- [2] Z. Yang, Y. Huang, B. Dong, & L. Hu-Lin, "Controlled synthesis of highly ordered LaFeO₃ nanowires using a citrate based sol-gel route," *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, pp. 274-281, 2006.
- [3] N. T. Hong Le, J. M. Calderón Moreno, M. Popa, D. Crespo, L. V. Hong & N. X. Phuc, "LaNiO₃ nanopowder prepared by an amorphous citrate route", *J. European Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 403-407, 2006.
- [4] A. Majid, J. Tunney, S. Argue, D. Wang & M. Margeson, "Preparation of SrFeO_{2.85} perovskite using a citric acid assisted pechini-type method", *J. Alloys Compounds*, vol. 398, pp 48-54, 2005.
- [5] L. Xue, Q. Li, Y. Zhang, R. Liu & X. Zhen, "Synthesis, sintering and characterization of PLZST perovskite prepared by a lactate precursor route", *J. European Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 323-329, 2006.
- [6] M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ikeda & Y. Sugitani, "Synthesis of high surface area LaMnO₃ by a polymerizable complex method", *J. Alloys Compounds*, vol. 283, pp. 102-105, 1999.
- [7] W. D. Yang, S. H. Huang & Y. H. Chang, "Microstructure, magnetoresistance and electrical properties of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ films synthesized from citric acid and ethylene glycol", *Thin Solid Films*, vol. 478, pp. 42-48, 2005.
- [8] M. Popa, J. Frantti & M. Kakihana, "Characterization of LaMeO₃ (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method", *Solid State Ionics*, vol. 154, pp. 135-141, 2002.



Efecto de las condiciones de síntesis en
medio acuoso para la obtención de óxidos
policatiónicos

- [9] J. A. Gómez-Cuaspud & J. S. Valencia-Ríos, "Evaluación catalítica de óxidos policatiónicos tipo perovskita obtenidos por polimerización con ácido cítrico", *Rev. Col. Quim*, vol. 38, nº 2, pp. 303-319, 2009.
- [10] J. A. Gómez-Cuaspud, J. S. Valencia-Ríos & J. B. Carda-Castelló, "Preparation and characterization of perovskite oxides by polymerization-combustion", *J. Chil. Chem. Soc*, vol. 55, pp. 283-287, 2010.
- [11] J. A. Gómez-Cuaspud & J. S. Valencia-Ríos, "Síntesis de óxidos tipo LaSrCrFeO_3 mediante polimerización con ácido cítrico", *Rev. Energética*, vol. 42, nº 2, pp. 69-72, 2009.
- [12] K. Chen-Feng & Y. Wein-Duo, "Preparation of barium strontium titanate powder from citrate precursor", *Appl. Organometal. Chem*, vol. 13, pp. 383-397, 1999.
- [13] M. W. Lufaso & P. M. Woodward, "The prediction of the crystal structures of provskites using the software program SPuDS", *Acta Cryst*, vol. B57, pp. 725-738, 2001.
- [14] L. M. Sikhwihilu, S. K. Pillai & T. K. Hillie, "Influence of citric acid on SnO_2 nanoparticles synthesized by wet chemical processes", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, nº 1-7, pp. 1-7, 2010.
- [15] J. D. Fernández, D. M. Araujo, L. B. Zinner, C. M. Salustiano, Z. R. Silva, J. Alves, J. A. P. da Costa & E. Longo, "Synthesis and characterization of neodymium nickelate powder produced from polymeric precursors", *J. Alloys Compounds*, vol. 344, pp. 157-160, 2002.
- [16] L. Ciontea, M. Nasui, T. Petrisor, R. B. Mos, M. S. Gabor, R. A. Varga & T. Petrisor, "Synthesis, cristal structure and thermal decomposition of $[\text{La}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ precursor for high-k La_2O_3 thin films deposition", *Materials Research Bulletin*, vol. 45, pp. 1203-1208, 2010.
- [17] K. Stadnicka, A. M. Glazer & U. Bismayer, "The phase diagram of dicalcium/strontium/lead propionate", *Phase Transitions*, vol. 27, pp. 73-80, 1990.
- [18] A. Zelewsky, "Stereochemistry of coordination compounds", *John Wiley Ed.*, Chichester: Wiley, 1995, pp. 25-106.

