

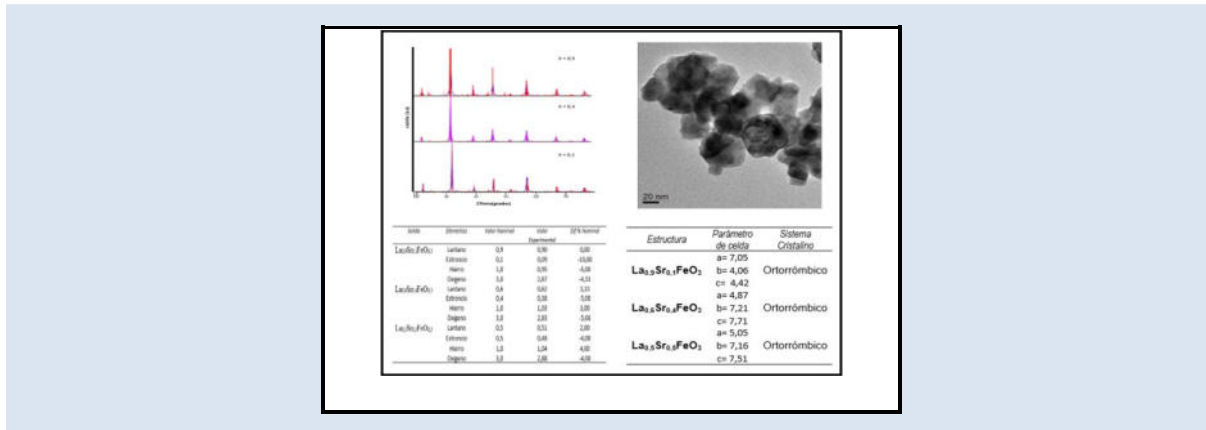
SÍNTESIS DE OXIDOS MIXTOS TIPO PEROVSKITA DE LANTANO Y HIERRO
 $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ MEDIANTE EL MÉTODO DEL CITRATO

Yaneis Obando*¹, Laura Querales²

1: Dpto. de Ingeniería Química y Postgrado de Ingeniería Química, UDO. Puerto La Cruz, Venezuela

2: Postgrado de Ingeniería Química, UDO. Puerto La Cruz, Venezuela.

* e-mail: yobando@udo.edu.ve



RESUMEN

El estudio, preparación y evaluación de los óxidos metálicos mixtos vienen recibiendo gran atención dada las bondades de estos sólidos, entre ellas la innovación de nuevos materiales. En este trabajo de investigación se prepararon óxidos mixtos tipo perovskita de fórmula estructural $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ variando la cantidad de estroncio desde 0 hasta 0,5 ($x = 0; 0,1; 0,4$ y $0,5$) utilizando el método del citrato. Los sólidos obtenidos se analizaron por: difracción de rayos X (DRX), energía dispersiva de rayos X (EDX) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Al analizar los sólidos mediante DRX, se observó que los materiales son homogéneos con alta cristalinidad y pureza, fase correspondiente al tipo perovskita y estructura estable sin presencia de partículas amorfas. Los resultados obtenidos por EDX presentaron ligeras variaciones con los valores teóricos, lo cual puede ser debido a que el análisis es semicuantitativo, a pesar de ello, los sólidos obtenidos muestran la incorporación del Sr en la red cristalina de $LaFeO_3$ con muy pocas impurezas, corroborando lo observado en los DRX. En los análisis MET se determinó que en las partículas de $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3$, $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$ y $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$, se obtuvieron sólidos nanométricos con tamaños comprendidos desde 7 hasta 50 nm.

Palabras claves: Óxidos mixtos, nanomateriales, perovskitas, método del citrato

SYNTHESIS OF PEROVSKITE TYPE MIXED OXIDES OF LANTHANE AND IRON $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ BY CITRATE METHOD

ABSTRACT

The study, preparation and evaluation of mixed metal oxides are receiving great attention given the benefits of these solids, including the innovation of new materials. In this research work, perovskite-type mixed oxides with the structural formula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ were prepared, varying the amount of strontium from 0 to 0.5 ($x = 0; 0.1; 0.4$ and 0.5) by the citrate method. The solids obtained were analyzed by the following characterization techniques: X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-rays (EDX) and transmission electron microscopy (TEM). When analyzing the solids by XRD, it was observed that the materials are homogeneous with high crystallinity and purity, a phase corresponding to the perovskite type and a stable structure without the presence of amorphous particles. The results obtained by EDX presented slight variations with the theoretical values, which may be due to the fact that the analysis is semiquantitative, despite this, the solids obtained show the incorporation of Sr in the crystalline lattice of LaFeO_3 with very few impurities. In the TEM analysis it was determined that in the particles $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, nanometric solids with sizes ranging from 7 to 50 nm were obtained, corroborating the heterogeneity with respect to size.

Keywords: *Mixture oxides, nanomaterials, perovskites, citrate method*

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos mixtos tipo perovskita de fórmula estructural ABO_3 han sido utilizados en las últimas décadas debido a la diversidad de propiedades que presentan y a cómo pueden ser mejoradas sus propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas por sustituciones parciales de los cationes que ocupan la posición A y B de la estructura. Generalmente en la posición A de la estructura tipo perovskita pueden encontrarse cationes del grupo lantánido, metal alcalino y alcalinotérreo mientras que la posición B está ocupada por cationes pertenecientes al grupo de los metales de transición. En la literatura se pueden encontrar la síntesis de estos nanomateriales donde el lantano ocupa la posición A y el hierro la posición B. La alta actividad de los óxidos mixtos tipo perovskita puede ser determinada por el tipo de metal presente en la posición A y B. La estabilidad de estas estructuras permite la sustitución parcial tanto del catión A como del catión B. La actividad de las perovskita en un proceso dado se determina por el tipo de metal en la posición B de la estructura ABO_3 . Las mejores propiedades catalíticas de esta estructura se muestran cuando el lantano ocupa la posición A y en la posición B se encuentra alguno de los siguientes metales, Mn, Co, Fe o Cr (Ciambelli et al., [1]; Xiao et al., [2]).

La sustitución parcial del lantano por un metal de transición en un óxido mixto afecta su estructura, transporte y propiedades eléctricas. Los metales divalentes y en particular los alcalinotérreos han mostrado un incremento de la concentración de vacancias de oxígeno y en la conductividad iónica del óxido (Buchneva et al., [3]; Ehi-Eromosole et al., [4]; Bellakki et al., [5]; Kucharczyk et al., [6]).

En la sustitución parcial o dopaje del sitio B por metales de transición se ha reportado que afecta la conductividad eléctrica y propiedades magnéticas (Mei et al., [7]; Dinamarca et al., [8]).

En función de la variabilidad de propiedades que presenta este tipo de estructura pueden encontrarse en diferentes aplicaciones como sensores de gas (Quiñones et al., [9]), celdas de combustibles de óxido sólido y catalizadores de reacciones de oxidación de hidrocarburos (Ciambelli et al., [10]; Goldwasser et al., [11]; Merino et al., [12]).

En cuanto a los métodos utilizados en la preparación de nanomateriales de fórmula

estructural tipo perovskita se pueden citar los métodos de: molienda reactiva (Szabo et al., [13]), combustión con glicina (Valderrama et al., [14]) combustión en solución (Pérez et al., [15]); método del citrato (Obando et al., [16]) y de microemulsión inversa (Giannakas et al., [17]).

Óxidos mixtos de lantano y hierro de fórmula $LaFeO_3$ sintetizados por el método del citrato, método sol gel con ácido cítrico, autocombustión sol gel y/o método de Pechini modificado se han reportado en varios trabajos de investigación, modificando los agentes oxidantes y reductores, variando las temperaturas de secado y calcinación para diferentes técnicas de calentamiento con la idea de mejorar las propiedades físicas como el tamaño de partícula, porosidad y área superficial. La sustitución parcial de los sitios A y B se ha utilizado con la finalidad de mejorar las propiedades catalíticas, eléctricas y magnéticas y con ello diversificar las aplicaciones de estos materiales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se prepararon óxidos mixtos tipo perovskita de $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ para un contenido de estroncio de ($x= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ y $0,5$). Los precursores de los metales utilizados para la preparación de los óxidos son grado reactivo altamente puros. Se utilizaron como precursores metálicos, nitrato de lantano hexahidratado al 99,9 % (Scharlau), nitrato de estroncio al 99 % (Sigma-Aldrich) y nitrato de hierro nonahidratado al 98 % (Riedel-de Haën). Se disolvieron los precursores metálicos en agua destilada a una temperatura de 70 °C con agitación constante de acuerdo a la estequiometría de cada sólido a preparar y se agregaron a una solución constituida de ácido cítrico monohidratado al 99,5 % (Riedel de Haën) disuelto en agua destilada y etilenglicol al 99,5 % (Riedel-de Haën), en una relación molar de 2:1. La relación molar entre el ácido cítrico y las cantidades de iones metálicos se mantuvo en 1:1. La mezcla resultante de los iones metálicos y la solución de ácido cítrico y etilenglicol se colocó sobre una plancha de calentamiento con agitación constante y a una temperatura de 70 °C hasta la formación del gel. Luego de la obtención del gel las muestras se colocaron en un horno a una temperatura de 200 °C durante 12 horas. Después del secado, las muestras

se colocaron en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente, se trituraron en un mortero de porcelana y posteriormente fueron calcinadas en una mufla a una temperatura de 680 ° C durante 9 horas para la completa combustión de las especies orgánicas presentes. El método utilizado para la preparación de los óxidos mixtos de fórmula estructural $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ fue el método del citrato.

Después de obtenidas las muestras de los óxidos mixtos, la fase formada, homogeneidad y la estructura obtenida fue determinada por difracción de rayos X (DRX), los elementos constituyentes de los óxidos mixtos por energía dispersiva de rayos X (EDX) y la microestructura, tamaño de grano y sistema cristalográfico por microscopía electrónica de transmisión (MET).

Los patrones de DRX fueron registrados con un difractómetro Panalytica (Modelo X-Perts Philips) utilizando radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). La intensidad de corriente y el voltaje utilizado durante las medidas fue de 20 mA y 40 kV, respectivamente. La velocidad de barrido utilizado fue de $0,05^\circ$ por segundo en el ángulo 2θ de 10° hasta 80° . Los análisis EDX se realizaron en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6490LV con un sensor de energía dispersiva de rayos X acoplado. Los análisis MET se realizaron en un Jeol JEM-2100 con cañón termoiónico de LaB_6 y lente de alta resolución con voltaje de aceleración de 200 kV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en los análisis de DRX, EDX y MET realizados a las estructuras: $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$; $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ y $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$

3.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 1, se muestran los patrones de difracción de los sólidos de fórmula estructural: $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$; $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ y $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$. Los patrones de difracción obtenidos presentan una fase cristalina, picos bien definidos, con estructura correspondiente a óxidos mixtos tipo perovskita. Los patrones de difracción son similares a los asignados a las líneas de difracción de la fase perovskita LaFeO_3 . Los espectros revelaron picos de alta intensidad indicando la pureza de las muestras con la presencia de pequeñas impurezas, como Fe y Fe_2O_3 en la muestra con un contenido de estroncio correspondiente a la sustitución de $x = 0,5$. También se observa una disminución de las intensidades de los picos a medida que se incorpora el estroncio a la red cristalina

en las muestras con $X = 0,1$ y $X = 0,4$ y un leve desplazamiento hacia la derecha de los picos en la dirección de incremento del ángulo 2θ , debido a la incorporación del estroncio en la red cristalina.

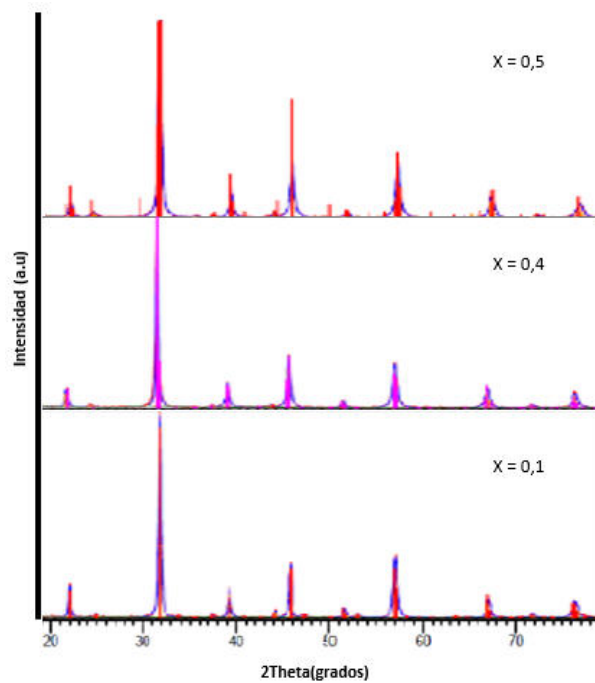


Figura 1. Espectros de las estructuras sintetizadas

3.2 Análisis EDX

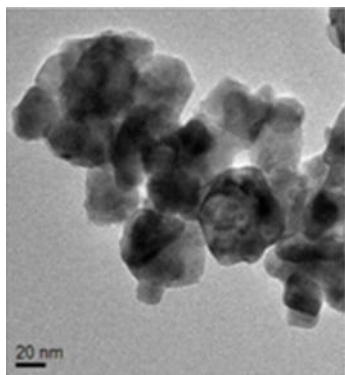
Los resultados de los análisis EDX se muestran en la Tabla 1, donde se puede apreciar los valores experimentales de los elementos constituyentes de las muestras $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$; $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ y $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$, con respecto al valor nominal y el porcentaje de diferencia entre el valor nominal y el experimental. En los resultados se observa la incorporación del estroncio en los cristales de cada una de las muestras sintetizadas por el método del citrato. También se visualiza que el mayor porcentaje de diferencia corresponde al elemento estroncio en la muestra con un contenido de $X = 0,1$. El oxígeno también presenta un porcentaje de diferencia en todas las muestras estudiadas, originando posibles vacancias de oxígeno en las estructuras.

Tabla 1. Análisis químico elemental de los sólidos sintetizados.

Sólido	Elementos	Valor	Valor	Dif. %
		Nominal	Experimental	Nominal
La _{0,9} Sr _{0,1} FeO ₃	Lantano	0,9	0,90	0,00
	Estroncio	0,1	0,09	-10,00
	Hierro	1,0	0,95	-5,00
	Oxígeno	3,0	2,87	-4,33
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO ₃	Lantano	0,6	0,62	3,33
	Estroncio	0,4	0,38	-5,00
	Hierro	1,0	1,03	3,00
	Oxígeno	3,0	2,83	-5,66
La _{0,5} Sr _{0,5} FeO ₃	Lantano	0,5	0,51	2,00
	Estroncio	0,5	0,48	-4,00
	Hierro	1,0	1,04	4,00
	Oxígeno	3,0	2,88	-4,00

3.3 Análisis MET

En la figura 2 se muestra la micrografía obtenida por el análisis MET de la perovskita sintetizada con sustitución parcial de Lantano para un contenido de estroncio de $x=0,1$ y a la resolución de 20 nm como se indica en la micromarca. La microestructura presenta homogeneidad con aglomeración de partículas de diferentes tamaños y formas irregulares.

**Figura 2.** Micrografía MET de la estructura La_{0,9}Sr_{0,1}FeO₃

3.3.1 Tamaño de grano

El tamaño aproximado de los granos en cada una de las estructuras sintetizadas, se obtuvo al analizar un área seleccionada de las muestras, por conteo de 105 granos. En las estructuras La_{0,9}Sr_{0,1}FeO₃; La_{0,6}Sr_{0,4}FeO₃ y La_{0,5}Sr_{0,5}FeO₃, se encontraron valores comprendidos entre el rango de 8 y 37,35;

7,33 y 49,53; y 12,03 y 50 nm, respectivamente.

3.3.2 Sistema cristalino

Mediante el análisis MET también se determinó que las estructuras La_{0,9}Sr_{0,1}FeO₃; La_{0,6}Sr_{0,4}FeO₃ y La_{0,5}Sr_{0,5}FeO₃ cristalizaron en el sistema cristalino ortorrómbico. En la tabla 2, se muestran los resultados de los parámetros de celda y el sistema cristalino. Los cambios en los parámetros de celda pueden ser atribuidos a la diferencia de los radios iónicos del La⁺³ y el Sr⁺² en la red cristalina al formarse la solución sólida.

Tabla 2. Parámetros de celda y sistema cristalino de las estructuras sintetizadas

Estructura	Parámetro de celda	Sistema Cristalino
La _{0,9} Sr _{0,1} FeO ₃	a= 7,05	Ortorrómbico
	b= 4,06	
	c= 4,42	
La _{0,6} Sr _{0,4} FeO ₃	a= 4,87	Ortorrómbico
	b= 7,21	
	c= 7,71	
La _{0,5} Sr _{0,5} FeO ₃	a= 5,05	Ortorrómbico
	b= 7,16	
	c= 7,51	

4. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo demostraron que el uso del método del citrato en la síntesis de partículas de fórmula estructural $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, ($x=0,1; 0,4$ y $0,5$) fue apropiado y permite resaltar las bondades del método empleado, en cuanto a la estequiometría, pureza y homogeneidad presente en la fase cristalina de los óxidos mixtos tipo perovskita.

El análisis de difracción de rayos X determinó la fase cristalina pura presente mediante la indexación de la intensidad de los picos de las muestras obtenidas a una temperatura de calcinación de 680 °C. El análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) evidenció la presencia del elemento estroncio en la perovskita con valores ligeramente por debajo de su valor nominal, indicando el acomodamiento del estroncio en la estructura.

Las muestras sintetizadas también desarrollaron un crecimiento de las caras del cristal correspondiente a una simetría ortorrómbica, según los análisis de difracción por microscopía electrónica de transmisión (MET), corroborando la calidad del cristal. Los óxidos mixtos sintetizados son futuros candidatos a evaluaciones electroquímicas y fotovoltaicas para su posible uso como sensores de gas, cátodo de celdas de combustible y celdas solares.

5. AGRADECIMIENTO

Al Consejo de investigación de la Universidad de Oriente por aporte financiero concedido.

6. REFERENCIAS

- [1] Ciambelli P, Cimino S, De Rossi S, Lisi L, Minelli G, Porta P, Russo G. 2001 *Appl. Catal., B*, 29, 239–250
- [2] Xiao P, Zhong L, Zhu J, Hong J, Li J, Li H, Zhu Y. *Catal. Today*. 2015; **258**, 660–667.
- [3] Buchneva O, Rossetti I, Biffi C, Allieta M, Kryukov A, Lebedeva N. *Appl. Catal. A*. 2009; **370**: 24–31.
- [4] Ehi-Eromosele CO, Ita BI; Edobor-Osoh A, Ehi-Eromosele FE. *Synth*. 2016; **25**, 23–29.
- [5] Bellakki MB, Kelly BJ, Manivannan V. *J. Alloys Compd*. 2010; **489**: 64–71.
- [6] Kucharczyk B, Winiarski J, Szczygiel I, Adamska K. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2020; **59**(38): 16603–16613.
- [7] Mei X, Xiong, J, Wei Y, Wang Ch, Wu Q, Zhao Z, Liu J. *Chin. J. Catal*. 2019; **40** (5):722-732
- [8] Dinamarca R, García X, Jiménez R, Fierro J LG, Pecchi G. *Mater. Res. Bull*. 2016; **81**: 134–141.
- [9] Quiñones J, Ng Y, Zambrano A. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*. 2007; **27**(1): 53-58.
- [10] Ciambelli P, Cimino S, Lisi L, Faticanti M, Minelli G, Pettiti I, Porta P. *Appl. Catal. B: Environ*. 2001; **33**:193-203.
- [11] Goldwasser MR, Rivas ME, Petri E, Pérez- Zurita MJ, Cubeiro ML, Grivobal-Constant A, Leclercq G. *J. Mol. Catal. A: Chem*. 2005; **228**:335-331.
- [12] Merino N, Barbero B, Grange P, Cadus L. *J. Catal*. 2005; **231**:232-244.
- [13] Szabo V, Bassir M, Van Neste A, Kaliaguine S. *Appl. Catal. B: Environ*. 2002; **17**:175-180.
- [14] Pérez M, Lugo C, Quintero M, Pérez P, Villarroel M, Rodríguez P, Imbert F, Del Castillo H. *Rev. Ciencia e Ingeniería*. 2015; **36** (2): 93-104.
- [15] Valderrama G, Rincón M, Pietri E, Pérez-Zurita MJ, Cubeiro ML, Urbina C. *Interciencia*. 2005; **30**(06):332-338.
- [16] Obando Y, Chirinos A, Urbina C y Zorrilla O. Síntesis y caracterización de óxidos mixtos tipo perovskita mediante la técnica de microscopía electrónica. En: *Memorias del XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis 2008*. Cumaná. (Venezuela)
- [17] Giannakas, AK, Ladavos, PJ, Pomonis P. *Appl. Catal. B: Environ*. 2004; **49**: 147–158.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



Yaneis M. Obando de Agreda. ORCID: 0009-0009-3896-493.

Profesora adscrita al departamento de Ingeniería Química del Núcleo de Anzoátegui de la Universidad de Oriente. Coordinadora del grupo de investigación de Reactores Catalíticos. Laboratorio de Catálisis.

Profesora de la cátedra de Reactores y Laboratorio de Reactores en el Pregrado, y de Cinética Química Avanzada, Cinética de las reacciones catalíticas y Cristalización en el Postgrado de Ingeniería Química.



Laura I. Querales de Romero

Realizó su trabajo de grado en la línea de investigación de Preparación de catalizadores en el Laboratorio de Catálisis del Postgrado de Ingeniería Química. UDO-Venezuela.

Ingeniero de Gas. UNERMB-Venezuela

MSc. en Ingeniería Química UDO-Venezuela