

DETERMINACION DEL OXÍGENO NO ESTEQUIOMÉTRICO EN LA SINTESIS  
DE PEROVSKITAS TIPO  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  E  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  POR REACCIÓN EN  
ESTADO SÓLIDO Y MÉTODO DEL PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)

ERWIN CARLOS VALLEJOS BENAVIDES

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2013

DETERMINACION DEL OXÍGENO NO ESTEQUIOMÉTRICO EN LA SINTESIS  
DE PEROVSKITAS TIPO  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  E  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  POR REACCIÓN EN  
ESTADO SÓLIDO Y MÉTODO DEL PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)

ERWIN CARLOS VALLEJOS BENAVIDES

Trabajo de grado presentado al comité curricular y de investigaciones del  
Departamento de Química como requisito parcial para optar al título de Químico

Director

CARLOS CÓRDOBA BARAHONA  
MAGISTER EN QUÍMICA INORGÁNICA

Codirector

OSWALDO MORÁN CAMPAÑA  
DOCTOR EN FÍSICA

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2013

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado, son de responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1<sup>o</sup> del acuerdo No. 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación:

---

---

---

---

---

CARLOS CORDOBA BARAHONA

---

Director

XIMENA DELGADO

---

Jurado

LUIS ALEJANDRO GALEANO

---

Jurado

San Juan de Pasto, Junio de 2013.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la sabiduría y constancia para sacar adelante esta meta.

A mis padres, hermanos y demás familiares por su apoyo infinito.

Al profesor Carlos Córdoba por la dirección del trabajo de grado, la orientación y constante motivación en el transcurso de esta investigación.

Al profesor Oswaldo Morán por la asesoría, orientación y colaboración con las pruebas de caracterización de las muestras de estudio.

A Jenny Mera por su apoyo y paciencia durante el desarrollo de esta investigación.

Al Centro de Investigación en Materiales, CIMA por su amistad y colaboración durante la ejecución del proyecto.

Al grupo de investigación en materiales cerámicos y vítreos de la Universidad Nacional Sede Medellín por la colaboración en los análisis de las muestras.

Al grupo de profesores del programa de Química y a todos mis compañeros por su amistad incondicional.

Erwin C. Vallejos B.

## RESUMEN

Las cobaltitas tipo 112 ( $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ ) y 114 ( $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ ), se sintetizaron por dos métodos: por reacción en estado sólido (ES) y método de precursores poliméricos (Pechini), se realizó un estudio comparativo de sus propiedades estructurales morfológicas y químicas, mediante técnicas de caracterización de Difracción de Rayos X de polvo (DRX), microscopía electrónica de Barrido (MEB), espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) y yodometría, las cuales permitieron identificar las fases cristalinas, parámetros de red, tamaño de cristalito, composición química y determinación del oxígeno no estequiométrico.

Los resultados de DRX mostraron reflexiones de estructura tipo tetragonal y hexagonal para las cobaltitas 112 y 114 respectivamente, los parámetros de red obtenidos por el programa DICVOL 91 y el método Rietveld fueron muy cercanos con los referenciados en la literatura. Por ambos métodos de síntesis, se obtuvieron compuestos monofásicos y los mejores cristales se obtuvieron por método Pechini.

Según los resultados obtenidos por MEB, se observaron mejores cristales por el método Pechini, los cuales son más uniformes y compactos. La composición estequiométrica obtenida por EDS, mostraron que en cada una de los compuestos obtenidos, sólo se encontraron los elementos que componen las cobaltitas.

Se logró cuantificar el oxígeno no estequiométrico con la técnica de yodometría en atmósfera de nitrógeno, obteniendo valores medios de  $\sigma=0,43$  y  $\sigma=0,03$  para las cobaltitas  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  y  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  respectivamente, los valores obtenidos concuerdan con la literatura en donde no se induce oxígeno por presión.

Las cobaltitas tipo 112 presentaron mayor contenido de oxígeno en comparación con las 114, debido a que el cobalto se oxida más fácilmente en un entorno octaédrico, en consecuencia esta característica de absorber átomos de oxígeno, convierte a las cobaltitas 112 y 114, en materiales potenciales para aplicaciones como sensores de oxígeno, sensores de temperatura, celdas de combustible y demás dispositivos semiconductores y superconductores.

*Palabras clave:* Perovskitas, cobaltitas, oxígeno no estequiométrico, reacción en estado sólido, método de precursores poliméricos, Pechini, DRX, MEB

## ABSTRACT

112 ( $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ ) and 114 ( $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ ) type cobaltites were synthesized by two methods: solid state reaction (ES) and polymeric precursor method (Pechini). X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and iodometry techniques allowed to compare the structural, morphological and chemical properties of the cobaltites. Specifically it was possible to compare the crystalline phases, lattice parameters, crystallite size, chemical composition and non-stoichiometric oxygen.

XRD results showed structure reflections of tetragonal and hexagonal types for 112 and 114 cobaltites respectively. DICVOL 91 program and the Rietveld method yielded lattice parameters very close to those referenced in the literature. Both synthetic methods produced monophasic compounds and the best crystals were obtained by Pechini method.

According to the results of SEM, Pechini method produced more uniform and compact crystals. Stoichiometric composition obtained from EDS showed that in every obtained compound were only found the elements of the cobaltites.

Non stoichiometric oxygen ( $\sigma$ ) was measured by iodometry technique under nitrogen atmosphere. The average values of  $\sigma$  were 0,43 for the 112-type cobaltite and 0,03 for the 114-type cobaltite. These values are consistent with the literature where oxygen is not induced by pressure.

The 112-type cobaltites had higher oxygen content compared with the 114-type, which can be attributed to the fact that cobalt is more easily oxidized in an octahedral environment. Despite this difference, the ability to absorb oxygen atoms makes these cobaltites in materials with potential applications as oxygen sensors, temperature sensors, fuel cells and other semiconductor and superconductor devices.

Keywords: perovskites, cobaltites, non-stoichiometric oxygen, solid state reaction, polymeric precursor method, Pechini, XRD, SEM.

## TABLA DE CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS.....	20
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2. MARCO TEÓRICO.....	21
2.1 COMPUESTOS CON ESTRUCTURA PEROVSKITA.....	21
2.2 EL ESTADO CRISTALINO.....	24
2.2.1 Periodicidad y celda unidad..	24
2.2.2 Simetría de la red periódica..	25
2.3 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS.....	26
2.3.1 Reacción en estado sólido.....	26
2.3.2 Proceso Sol-gel.....	28
2.3.2.1 Química del proceso sol-gel..	29
2.3.3 Método Pechini.....	34
2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	36
2.4.1 El difractómetro de polvo.....	38
2.4.2 El método Rietveld..	39
2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	41
2.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	43
3. ESTADO DEL ARTE.....	44
3.1 COBALTITAS TIPO 112.....	44
3.2 COBALTITAS TIPO 114.....	46
4. METODOLOGIA.....	49
4.1 SINTESIS DE LAS COBALTITAS $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ (112) Y $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ (114)..	49
4.1.1 Síntesis por reacción en estado sólido.....	49
4.1.2 Síntesis de cobaltitas por método del precursor polimérico (Pechini). .	50
4.2 CARACTERIZACION FISICOQUÍMICA DE LAS COBALTITAS.....	52
4.2.1 Caracterización estructural (DRX).....	52
4.2.1.1 Parámetros de red.....	53
4.2.1.2 Refinamiento por el método de Rietveld.....	53
4.2.1.3 Tamaño de cristalito.....	53
4.2.2 Caracterización morfológica y composicional..	54
4.3 DETERMINACION DEL OXÍGENO NO ESTEQUIOMÉTRICO DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR YODOMETRIA.....	54
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
5.1 SINTESIS DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR REACCION EN ESTADO SÓLIDO.....	57
5.2 SINTESIS DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR METODO DE PECHINI.....	58

5.3 CARACTERIZACION DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO (DRX) .....	61
5.3.1 Parámetros de red.....	69
5.3.2 Refinamiento por el método de Rietveld. ....	69
5.3.3 Tamaño de cristalito.....	72
5.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL.....	73
5.5 DETERMINACION DEL OXÍGENO NO ESTEQUIOMÉTRICO DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR YODOMETRIA .....	78
5.6 INFLUENCIA DEL OXÍGENO NO ESTEQUIOMÉTRICO .....	80
CONCLUSIONES .....	85
RECOMENDACIONES.....	87
BIBLIOGRAFÍA.....	88
ANEXOS.....	94

## ABREVIATURAS

Å	Amstrong, Unidad de longitud equivalente a $10^{-10}$ m.
AC	Ácido cítrico
AFM	Antiferromagnética
CIMA	Centro de Investigaciones en Materiales
DRX	Difracción de Rayos X
EDS, EDX	Espectroscopía de Dispersión Energética de Rayos X
EG	Etilenglicol
ES	Estado sólido
eV	Electrónvoltio, unidad de energía equivalente a $1.602 \times 10^{-19}$ Julios.
FC	Enfriamiento con campo magnético
FM	Ferrimagnética
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier
FWHM	Ancho del pico a media altura
ICSD	Inorganic Cristal Structure Database
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MP	Método Pechini
MR	Método de Rietveld
nm	Nanómetro, Unidad de longitud equivalente a $10^{-9}$ m.
PM	Paramagnética
S	Índice Bondad del ajuste
SOFCs	Pilas de combustible de óxidos sólidos
TGA	Análisis termogravimétrico
V	Vacancia
VCD	Dicroísmo Circular Vibracional
Z	Número atómico
ZFC	Enfriamiento con campo magnético cero

## LISTA DE FIGURAS

pág.

- Figura 1. Estructura cristalina de perovskita cúbica  $ABO_3$ . El átomo central (A), esta coordinado con ocho átomos metálicos (B) en los vértices y con doce oxígenos (O) en los puntos medios de las aristas de la celda.....22
- Figura 2. Solvatación de un catión  $M^+$  y un anión  $X^-$  .....29
- Figura 3. Reacciones involucradas en la síntesis del precursor polimérico o método de Pechini. ....35
- Figura 4. Difracción de rayos X en una red cristalina, donde  $d$  es la distancia interplanar de los planos de cristal de índices  $(hkl)$ ,  $\theta$  es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia. ....37
- Figura 5. Diagrama esquemático de la geometría Bragg–Brentano del difractómetro. ....39
- Figura 6. Tipo de radiaciones resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie. ....42
- Figura 7. Estructuras esquemáticas del cristal de (a)  $YBaCo_2O_{5,00}$  y (b)  $YBaCo_2O_{5,50}$  con superestructura  $2 \times 1 \times 1$ . Todos los átomos de Co están en coordinación piramidal cuadrada en (a). La mitad de los átomos de Co están en coordinación piramidal cuadrada y la otra mitad en coordinación octaedral en (b). ....45
- Figura 8. La estructura de  $YBaCo_4O_7$  muestra las posibles localizaciones del oxígeno (círculos negros pequeños). Las líneas sólidas muestran una celda unidad hexagonal. ....48
- Figura 9. Montaje de titulación yodométrica. ....55
- Figura 10. Representación esquemática de obtención de un óxido metálico por el método de Pechini. ....61
- Figura 11. Difractogramas del compuesto  $YBaCo_2O_{5+\sigma}$  (112) .donde a) es el patrón de referencia ( $YBaCo_2O_{5+\sigma}$ ,  $0,25 \leq \sigma \leq 0,44$ ) y b) muestra 112 ES. ....62
- Figura 12. Difractogramas del compuesto  $YBaCo_4O_{7+\sigma}$  (114) .donde a) es el patrón de referencia ( $YBaCo_4O_7$ ) y b) muestra 114 ES. ....63
- Figura 13. DRX de  $YBaCo_2O_{5+\sigma}$  obtenidos a pH's diferentes y calcinados a  $900^\circ C$ . ....65

Figura 14. DRX de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ obtenidos a pH's diferentes y calcinados a 1000 °C. ....	66
Figura 15. DRX de $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ obtenidos a pH 2 y calcinados a 800, 900 y 1000 °C/15h. ....	67
Figura 16. DRX de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ obtenidos a pH 2 y calcinados a 800, 900 y 1100 °C/15h. ....	68
Figura 17. Patrones de DRX refinados para las muestras de a) 112 MP y b) 114 MP. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea continua es el patrón calculado, las líneas verticales (en rojo) indican las posiciones de Bragg y la curva debajo de estas corresponde a la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas. ....	70
Figura 18. Micrografías obtenidas de MEB de los compuestos 112 obtenidas por reacción en Estado Sólido (ES) y Método del precursor Polimérico (MP). ....	74
Figura 19. Micrografías obtenidas de MEB de los compuestos 114 obtenidas por reacción en Estado Sólido (ES) y Método del precursor Polimérico (MP). ....	74
Figura 20. Espectros EDS. a) Compuesto 112 ES y b) 112 MP tomados a temperatura de ambiente. ....	75
Figura 21. Espectros EDS. a) Compuesto 114 ES y b) 114 MP tomados a temperatura de ambiente. ....	76
Figura 22. Red cristalina con varios tipos de defectos puntuales. ....	81
Figura 23. Distorsiones estructurales, de (a) octaedros en $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ y (b) de tetraedros en $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ ....	83
Figura 24. (a) Dependencia de la temperatura de la magnetización de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ sintetizada por método Pechini. El recuadro muestra la derivada $dM/dT$ graficada contra la temperatura donde la transición a un estado magnético inducido por el campo es vista con claridad. (b) Isoterma $M(H)$ a 70 K. El recuadro muestra una ampliación de esta curva para campos pequeños. ....	94
Figura 25. Dependencia de la temperatura de la magnetización de una muestra de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ sintetizada por método Pechini. ....	95

## LISTA DE ESQUEMAS

	pág.
Esquema 1. Síntesis por reacción en estado sólido o cerámico.....	50
Esquema 2. Síntesis por el método del precursor polimérico (Pechini).....	51
Esquema 3. Reacción general de obtención del poliéster. ....	58
Esquema 4. Mecanismo de reacción de Esterificación.....	59
Esquema 5. Mecanismo de reacción de formación de la resina polimérica.....	60

## LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Los 7 sistemas cristalinos y las Redes de Bravais.....	27
Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos 112 y 114. ....	49
Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos 112 y 114. ....	51
Tabla 4. Nomenclatura de los sólidos sintetizados. ....	52
Tabla 5. Constantes de red para los polvos cerámicos 112 ES y 114 ES .....	64
Tabla 6. Constantes de red para los polvos cerámicos 112 MP y 114 MP. ....	71
Tabla 7. Comparación de temperaturas obtenidas experimentalmente con las de referencia. ....	72
Tabla 8. Tamaño medio de partícula de los polvos cerámicos, donde FWHM corresponde al ancho del pico a media altura.....	73
Tabla 9. Error porcentual entre los porcentajes máxicos obtenidos por EDS y teóricamente de los compuestos 112 ES y 112 MP.....	77
Tabla 10. Error porcentual entre los porcentajes máxicos obtenidos por EDS y teóricamente de los compuestos 114 ES y 114 MP.....	77
Tabla 11. Valores de contenido de oxígeno de los compuestos 112 y 114 .....	79
Tabla 12. Valores del estado de oxidación mixto del cobalto y contenido de oxígeno no estequiométrico de los compuestos 112 y 114.....	82

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Resultados adicionales: propiedades magnéticas de las cobaltitas 114 y 112. ....	94
Anexo B. Publicaciones y ponencias realizadas a partir de esta tesis de grado....	97

## INTRODUCCIÓN

Los óxidos mixtos de metales de transición con estructura tipo perovskita muestran una amplia y variada gama de propiedades interesantes; a estos compuestos pertenecen las cobaltitas las cuales son familias de perovskitas que contienen cobalto como principal componente. La composición química de las cobaltitas es  $A_{1-x}B_xCoO_x$ ; usualmente  $A=La, Pr, Nd$  y  $B=Sr, Ca, Ba$ . Entre las propiedades más prominentes están la superconductividad, como ocurre en los cupratos, y la magnetorresistencia colosal que presentan las manganitas<sup>1</sup>. Dentro de este tipo de compuestos se encuentran también super-estructuras no estequiométricas del tipo  $RAM_2O_{5+\sigma}$  ( $0 < \sigma < 1$ ) donde R es una tierra rara, A un metal alcalino y M un metal de la primera serie de transición<sup>2</sup>. Los compuestos  $RBaM_2O_{5+\sigma}$  muestran un complejo diagrama de fases, que incluye transiciones de fase estructurales y magnéticas y un grado de libertad adicional que es el estado de espín en los compuestos con  $M=Fe$  y  $Co$ <sup>3</sup>. El contenido de oxígeno en estos compuestos puede ser modificado dependiendo del catión R y de las condiciones de síntesis.

Varios factores influyen fuertemente en las propiedades físicas y químicas de este tipo de cobaltitas, la no estequiometría, el tamaño del catión y el desorden estructural introducido, dopando el sitio del Ba con pequeñas cantidades de cationes pequeños de la misma valencia. Según Aurelio<sup>4</sup> et al., en estos materiales se puede controlar y estabilizar el contenido de oxígeno ( $\sigma$ ) que a su vez produce cambios en la coordinación local del metal. Esto ha hecho que los sistemas  $RBa(Fe/Co)_2O_{5+\sigma}$  sean de gran interés en el estudio de sus transiciones estructurales y magnéticas. Por ejemplo, en el sistema  $RBaFe_2O_{5+\sigma}$  dependiendo de R, se puede variar la temperatura de transformación estructural ortorrómbica a tetragonal y la temperatura en la transición de Verwey ( $Fe^{2,5+} \rightarrow Fe^{3,0+}$ )<sup>5</sup>.

Por su parte, el gran interés en el estudio en los sistemas:  $YBaCo_2O_{5+\sigma}$  y  $YBaCo_4O_{7+\sigma}$ , llamadas, en adelante cobaltitas tipo 112 y 114, fue motivado por el descubrimiento de una magnetorresistencia excepcional en los sistemas  $RBaCo_2O_{5+\sigma}$  (compuestos con  $R=Eu$  y  $Gd$ )<sup>6</sup>. Además, estos compuestos también tienen potencial para ser usado como material termoeléctrico y por su alta conductividad iónica a altas temperaturas para aplicaciones como sensor de gas, catálisis oxidativa y celdas de combustible<sup>7</sup>. El fenómeno de la

---

<sup>1</sup> PEÑA, M y FIERRO J. En: Chem. Rev. 2001, vol. 101, p.1981.

<sup>2</sup> KIM, J. et al. En: Chem. Mater. 2010, vol. 22, p. 883.

<sup>3</sup> KAREN, P. et al. En: Solid State Science. 2004, vol. 6, p. 1195.

<sup>4</sup> AURELIO, G; CURIALE, J y SANCHEZ, R. En: Physica B. 2006, vol 384, p. 106.

<sup>5</sup> WOODWARD, P y KAREN, P. En: Inorg. Chem. 2003, vol. 42, p.1121-1125.

<sup>6</sup> SEIKH, M. et al. En: Solid State Commun. 2009, vol. 149, p. 697.

<sup>7</sup> TARANCÓN, A. et al. En: Solid State Ionics. 2008, vol. 179, p. 2372.

magnetorresistencia es un ejemplo exitoso dentro de esta temática: apenas diez años separan el descubrimiento del fenómeno de su aplicación generalizada en los cabezales de lectura de los discos magnéticos ampliamente comercializados en la actualidad. Tal ha sido el auge de los componentes magnetorresistentes que en 2007, los pioneros en su investigación Albert Fert y Peter Grünberg recibieron el premio Nobel de Física. Es así como hoy en día muchas de las investigaciones realizadas a nivel mundial están enfocadas a la obtención de nuevos y mejores materiales magnetorresistentes.

No obstante, estos compuestos son estudiados más física que químicamente y se requiere ampliar el horizonte desde una perspectiva del campo de la química, la no estequiometría del oxígeno es una tarea que se intenta estudiar en este trabajo de investigación, que va paralela a la incidencia en la estructura, ya que de las vacancias de los oxígenos dependen en gran medida sus transiciones de fase para adoptar diferentes simetrías.

Según Aurelio<sup>8</sup> et al., la no estequiometría del oxígeno en las cobaltitas ( $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ ), expresada por  $\sigma$ , permite que el Co pueda adoptar diferentes estados de oxidación. El estado de oxidación del cobalto puede variar de 2,5 para  $\sigma=0$  a 3,5 para  $\sigma=1$ . Para  $\sigma=1$ ,  $\text{Co}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+4}$  puede estar presentes en la misma cantidad, para  $\sigma=0$  se puede encontrar una mezcla de  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+3}$ , y para  $\sigma=0,5$ , se esperaría únicamente  $\text{Co}^{+3}$ . Es por estas razones que estudiar el oxígeno no estequiométrico es de gran importancia, porque de su valor depende el estado de oxidación y en consecuencia sus propiedades.

De otro lado, los compuestos  $\text{LBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ , donde  $\text{L}=\text{Tb, Dy, Ho (Y), Er, Yb o Ln}$ , también han atraído la atención debido a su capacidad de absorción y desorción de oxígeno por debajo de 400 °C con  $\sigma$  variando en el rango  $0 < \sigma < 1,5$ , por tal motivo este tipo de compuestos son potencialmente atractivos para aplicaciones en el campo de sensores. Estudios recientes de la estequiometría de oxígeno en la fase 114 revelaron que estos compuestos pueden presentar valores de oxígeno no estequiométrico muy grandes<sup>9</sup>, lo cual es muy interesante ya que estos materiales al albergar átomos de oxígeno, presentan un flujo de electrones circulando en la red cristalina, que al ser afectados por campos magnéticos y eléctricos presentan numerosas propiedades que han sido aplicadas para la elaboración de materiales semiconductores, superconductores y nanotecnología.

Como se ha descrito anteriormente varios factores pueden influenciar en las propiedades físicas de estas cobaltitas, la no estequiometría, el orden estructural de las vacancias de oxígeno, el tamaño del catión R y el método de síntesis.

---

<sup>8</sup> AURELIO, G; CURIALE, J y SANCHEZ, R, Op. Cit., p.107.

<sup>9</sup> KARPINEN, M. et al. En: Chem. Mater. 2006, vol. 18, p. 490.

Los métodos químicos para producir óxidos metálicos se pueden dividir principalmente en dos tipos, reacciones de estado sólido, y reacciones de estado líquido. Las reacciones de estado sólido comprenden la transformación de ciertos reactivos de partida tales como óxidos sólidos, hidróxidos y sales de metal (carbonatos, oxalatos, nitratos, sulfatos, acetatos, etc.) hacia una fase con la composición final deseada, lo que requiere habitualmente de altas temperatura para disminuir el tiempo de reacción en estos procesos<sup>10</sup>. Según HENCH L. y WEST J.,<sup>11</sup> las reacciones de estado líquido puede ser subdivididas principalmente en: (a) la precipitación y la co-precipitación, (b) métodos solvotermales y (c) métodos sol-gel. Dentro de éstos, el método sol-gel tiene varias ventajas sobre los otros métodos como son: su potencial para producir compuestos de alta pureza con homogeneidad a escala atómica, su capacidad para reducir en gran medida las temperaturas y tiempos de tratamiento requeridos para formar el producto final y su potencial para un buen control del tamaño de partícula. Después del método sol-gel “tradicional”, se han ensayado métodos similares, uno de ellos es el método descrito por Pechini en 1967; este método utiliza la habilidad de ciertos ácidos policarboxílicos tales como cítrico, láctico y glicólico para formar quelatos con cationes metálicos procedentes de óxidos hidratados, carbonatos, acetatos, oxalatos, nitratos ó cloruros, etc. Estos quelatos pueden experimentar una poliesterificación cuando se calientan con un exceso de un polihidroxi alcohol<sup>12</sup>. Una vez que se remueve el exceso de solvente por calentamiento se forma una resina que contiene los metales en una solución sólida.

Es muy importante garantizar la homogeneidad de las muestras para no introducir desbalances de composición. Actualmente, la mayoría de los estudios de estas cobaltitas se han realizado por síntesis de reacción de estado sólido<sup>13,14,15</sup> y hasta la fecha no se conocen reportes de síntesis por el método de precursores poliméricos. Por lo tanto en este trabajo se estudiaron ambas rutas y se realizó la comparación de las propiedades estructurales (Difracción de rayos X, DRX), morfológicas (Microscopía electrónica de barrido, MEB), de las cobaltitas tipo: 112 y 114 sintetizadas por reacción en estado sólido y método de precursores poliméricos (pechini) y se determinó el oxígeno no estequiométrico por la técnica de yodometría, primordial para el estudio del orden estructural ocasionada por las vacancias de oxígeno. Según los resultados de DRX se obtuvieron reflexiones de estructura tipo tetragonal y hexagonal para las cobaltitas 112 y 114 respectivamente, los parámetros de red obtenidos por el programa DICVOL 91 y el

---

<sup>10</sup> RIVAUDILLA J. F. Magnetotransporte y Resonancia de Spin Electrónico en Manganitas. Tesis de doctorado. Santiago de Compostela. España: Universidad Santiago de Compostela. Facultad Química. Departamento de Química Física. 2001.

<sup>11</sup> HENCH L. y WEST J. The Sol-Gel Process. *En*: Chem. Rev. 1990, vol. 90, p. 33.

<sup>12</sup> Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same Form a Capacitor. Inventor: M. PECHINI. U.S.Pat. # 3330697. 11, julio, 1967

<sup>13</sup> TSIPIS E.V. et al. *En*: Materials Chemistry and Physics. 2005, vol. 92, p. 33.

<sup>14</sup> CAIGNAERT, V. et al. *En*: Solid State Sciences. 2006, vol. 8, p. 1160.

<sup>15</sup> IZQUIERDO, J.L. et al. *En*: Solid State Sciences. vol. 12 (2010) 2073.

método Rietveld fueron muy cercanos y coinciden con los referenciados en la literatura<sup>16,17</sup>. Los valores medios obtenidos del contenido del oxígeno no estequiométrico ( $\sigma$ ) para las cobaltitas 112 y 114 fueron de  $\sigma=0,43$  y  $\sigma=0,03$  respectivamente, es decir, el estado de oxidación mixto del Co para la cobaltita 112 es de 2,93 y de 2,26 para la cobaltita 114, los cuales se encontraron dentro del rango de los valores de  $\sigma$  reportados en la literatura.

Además del estudio de la influencia del oxígeno por ambos métodos de síntesis, se optimizaron condiciones de síntesis por el método Pechini, como relación molar, pH y tiempos de calcinación, las cuales fueron vitales durante la síntesis de las cobaltitas de estudio, de esta forma fue posible la síntesis de cobaltitas por el método de precursores poliméricos, como método alternativo a la síntesis tradicional o de estado sólido.

---

<sup>16</sup> AKAHOSHI, D y UEDA, Y. En: J. Phys. Soc. Japan.1999, vol. 68, p. 736.

<sup>17</sup> VALLDOR, M y ANDERSSON, M. En: Solid State Sci. 2002, vol. 4, p. 923.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar el oxígeno no estequiométrico en la síntesis de perovskitas tipo:  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  e  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  por reacción en estado sólido y método Pechini.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar las cobaltitas  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  e  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  por reacción en estado sólido y método Pechini.
- Caracterizar las cobaltitas por Difracción de rayos X (DRX) y Microscopia electrónica de barrido (MEB).
- Determinar el oxígeno no estequiométrico mediante yodometría bajo atmósfera de nitrógeno en los compuestos sintetizados.
- Comparar las propiedades de las cobaltitas obtenidas por las rutas de síntesis y estudiar la influencia del oxígeno no estequiométrico calculado en las propiedades químicas de las cobaltitas sintetizadas.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 COMPUESTOS CON ESTRUCTURA PEROVSKITA

Las perovskitas forman una gran familia de cerámicas cristalinas, que derivan su nombre de un mineral específico, conocido como perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ). El compuesto de origen, fue descrito, inicialmente, en 1830, por el geólogo Gustav Rosa, que lo nombró después que adoptara la famosa expresión del mineralogista ruso *Lev Aleksevich von Perovski*. La perovskita fue de interés continuo para los geólogos, con relación a los indicios que determinaron la historia del planeta<sup>18</sup>. Para West A.<sup>19</sup>, las perovskitas presentan algunas propiedades físicas interesantes, tales como ferroelectricidad ( $\text{BaTiO}_3$ ), ferromagnetismo débil ( $\text{LaFeO}_3$  y  $\text{HoFeO}_3$ ), ferromagnetismo ( $\text{SrRuO}_3$ ), superconductividad ( $\text{SrTiO}_3$ ), gran conductividad térmica ( $\text{LaCoO}_3$ ), transiciones metal-aislante de interés para aplicaciones como termorresistores ( $\text{LaCoO}_3$ ), fluorescencia compatible con “acción láser” ( $\text{LaAlO}_3:\text{Nd}$ ), propiedades de transporte de interés para potencia termoeléctrica de alta temperatura y, recientemente, fue descubierto que presentan magnetorresistencia colosal, esto hace de estos materiales potenciales candidatos para aplicaciones tecnológicas como cabezas de lectura y escritura magnética. Según estudios de Pérez O.<sup>20</sup>, las estructuras perovskita más abundantes son las de tipo  $\text{ABO}_3$  (Figura 1), donde A (el mayor de los dos cationes) puede ser un elemento de tierras raras, alcalinos térreos, alcalinos o iones como  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , que se encajan en sitios dodecaédricos de la estructura; y los iones B pueden ser iones metálicos de transición 3d, 4d y 5d localizados en el centro del octaedro en el cual los vértices son ocupados por  $\text{O}^{2-}$ , que están coordinados por dos cationes B y cuatro cationes A.

El primer pre-requisito para una perovskita  $\text{ABO}_3$  estable es la existencia de bloques estructurales en sitios octaédricos. Esto naturalmente, requiere que el catión B tenga una preferencia para la coordinación octaédrica y que disponga de una carga efectiva sobre este catión. De otra parte el anión A debe ocupar el intersticio aniónico relativamente grande, creado por los octaedros de vértices compartidos. Un segundo requisito es que el catión A tenga el tamaño adecuado, porque, cuando éste es demasiado grande, la longitud de enlace B-O no puede ser optimizado y un empaquetamiento hexagonal con octaedros de caras compartidas surge como acomodo competitivo. Cuando el catión A el más

---

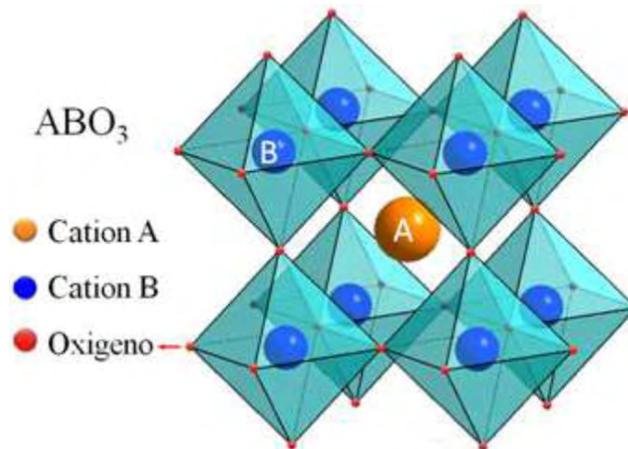
<sup>18</sup> Base de Datos – Materiais Cerâmicos - Perovskitas. (Acesso em: 10, julio 2005) Disponível em <http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/Structure.htm> -.

<sup>19</sup> WEST, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons, New York, 1971.

<sup>20</sup> PEREZ, O. A. Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. Tese de Doutorado da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - Instituto de Física Gleb Wataghin, 2000.

pequeño, los enlaces A-O se estabilizan en estructuras con coordinación aniónica menor, alrededor del catión A. El número de compuestos tipo perovskita se multiplica, cuando uno o más de los iones originales son substituidos por otros iones. En la mayoría de los casos, esta substitución acontece en los sitios de los cationes y genera un numeroso grupo de compuestos conocidos como perovskitas dobles o compuestas,  $AA'BB'O_6$ . Cuando tales substituciones acontecen, los iones pueden ocupar el sitio del ión original de la estructura simple de una forma ordenada o aleatoria. Si adoptan un arreglo ordenado, la simetría, y en muchos casos, el tamaño de celda unidad cambia.

Figura 1. Estructura cristalina de perovskita cúbica  $ABO_3$ . El átomo central (A), esta coordinado con ocho átomos metálicos (B) en los vértices y con doce oxígenos (O) en los puntos medios de las aristas de la celda.



Fuente: ROA-ROJAS, J. et al. En: Physica C. 2007, vol. 460, p. 528.

El balance de cargas indica que los estados de oxidación de A y B en  $ABO_3$ , deben sumar 6, es decir, siempre debe existir un equilibrio entre cargas positivas y negativas y se puede observar estructuras de tipo perovskita  $A^I B^V O_3$ ,  $A^{II} B^{IV} O_3$  y  $A^{III} B^{III} O_3$  y raramente  $A^{IV} B^{II} O_3$  ya que es muy difícil encontrar en la naturaleza cationes con estado de oxidación IV de tamaño suficiente para conformar con las condiciones geométricas de la estructura. Ejemplos de los tres primeros son  $NaNbO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $LaCoO_3$ , encontrándose compuestos del cuarto caso como  $Ce(IV)$ ,  $U(IV)$  o  $Th(IV)$ . Es muy frecuente también en la naturaleza el dopado de los sitios A y B con cationes de cargas distintas, pero manteniendo la neutralidad. De esta manera, es frecuente encontrar perovskitas  $Ca_{1-x}Ce_xTiO_3$ , donde el Ti (IV) se reduce a Ti (II) al ingresar Ce (IV) en la estructura. Este proceso natural, llevado al laboratorio de síntesis, permite preparar compuestos de tipo perovskita con fórmulas tipo  $(A_1A_2)BO_3$ ,  $A(B_1B_2)O_3$  y  $(A_1A_2)(B_1B_2)O_3$  etc., siendo posible

designar como perovskitas a una gran variedad de compuestos cuyas estructuras están basadas en el empaquetamiento *fcc* mencionado<sup>21</sup>. Cuando las deformaciones de la estructura cúbica básica son en una dirección, suele describirse la estructura como el apilamiento de capas normales a la dirección especial. De esta manera una estructura de perovskita con elongación en un eje (distorsión tetragonal) estará formada por capas AO (en la base de la celda unidad) y capas BO<sub>2</sub> (por el centro de la celda unidad) que se repiten en el espacio en un arreglo [AO-BO<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>. Esta descripción servirá luego para analizar el ordenamiento de las vacancias de oxígeno presentes en las estructuras que se estudiarán en este trabajo.

Existen en la naturaleza estructuras de tipo perovskita deficientes en cationes o aniones, en rocas formadas en procesos violentos de calentamiento y enfriamiento, siendo excepcional encontrar composiciones que se aparten mucho de ABO<sub>3</sub>. Sin embargo, se han preparado un gran número de compuestos cuya base estructural es la de perovskita, con deficiencias de oxígeno del orden hasta del 30 %. Estas son las llamadas perovskitas oxígeno-deficientes, cuya fórmula general es ABO<sub>3-σ</sub>. En ellas, la suma de estados de oxidación de A y B es menor que 6+, generándose un desbalance de carga que se neutraliza mediante la eliminación de un número de átomos de oxígeno equivalente.

El grupo de perovskitas deficiente en oxígeno más estudiado, es el de los compuestos tipo 112, donde los sitios A son ocupados por dos cationes voluminosos en estado de oxidación II y III (generalmente metales alcalinotérreos y tierras raras respectivamente) y los sitios B por uno o más elementos de transición en estados de oxidación II y III para dar una estructura tipo ABO<sub>3-σ</sub> de fórmula (RE, AE)MO<sub>3-σ</sub>. El valor de σ, en este tipo de compuestos, asumiendo estrictamente estados de oxidación II y III para los M, asciende a 0,5 pudiéndose escribir la fórmula, con el conjunto más pequeño de números primos entre sí como (RE)(AE)M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Comúnmente, aunque no siempre, la imposición de vacancias de oxígeno y la presencia de dos cationes voluminosos de tamaños diferentes, permite la generación de una estructura ordenada de vacancias, en planos o líneas, que redundan en la multiplicación de las dimensiones mínimas de traslación de la red hacia estructuras doble o triple perovskita en una o más direcciones<sup>22</sup>.

Una gran parte de las perovskitas presentan distorsiones en la estructura cúbica ideal, formando redes romboédricas, ortorrómbicas y tetragonales. Tales

---

<sup>21</sup> RAO C.N.R. & RAVEAU B. Transition Metal Oxides – Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-18971-5, 1998.

<sup>22</sup> PEREYRA, L. S. Caracterización Estructural y Magnética de Compuestos REBaCuCoO<sub>5+σ</sub> de Tipo Perovskita 112 (RE=tierra rara o ytrio). Tesis de Doctorado. PEDECIBA, Universidad de la República. 2003. 326 p.

deformaciones poseen dos causas básicas: efecto Jahn-Teller y/o inclusión de iones con diferentes radios iónicos en el sitio A<sup>23</sup>.

En las perovskitas ABO<sub>3</sub>, los iones A, son en general, catalíticamente inactivos; los iones metálicos activos de la posición B son situados a distancia relativamente grandes (aproximadamente 0,4 nm), uno del otro. Cuando los centros A y B son substituidos, pueden generar una gran clase de materiales de fórmula general A<sub>x-1</sub>A<sub>x</sub>B<sub>y-1</sub>B<sub>y</sub>O<sub>3±σ</sub>. En la fórmula, σ representa el exceso de oxígeno debido a la no-estequiometría de estas especies. La cantidad y la naturaleza del substituyente en la posición A puede estabilizar los estados de oxidación de B y/o generar vacancias aniónicas en el sólido. Estos defectos estructurales ocasionan algunos cambios en las propiedades físico-químicas, favoreciendo, por ejemplo, el transporte de iones para la estructura. Puede decirse que la actividad catalítica de esas perovskitas no solo se debe únicamente al área específica, que en general, son bajas cuando comparadas con otros catalizadores, pero sí debido a los defectos estructurales y electrónicos generados, que dependen del método de síntesis y del subsecuente tratamiento. El estudio del oxígeno no estequiométrico, ayudará a entender la actividad catalítica, ya que de su valor, dependerá que el metal activo actúe, o se mantenga pasivo.

## 2.2 EL ESTADO CRISTALINO

Dentro del estado sólido, podemos encontrar materiales ordenados y desordenados, antiguamente asociados con cristalinos y amorfos. Esta clasificación, sin embargo, es casi arbitraria luego del descubrimiento de los cristales aperiódicos o cuasicristales o los líquidos sobre-enfriados (vidrios)<sup>24</sup>. Ha surgido, entonces, la necesidad de una mayor precisión de términos a la hora de clasificar y definir los estados condensados de la materia.

2.2.1 Periodicidad y celda unidad. Idealmente, el estado cristalino es aquel que puede describirse mediante la definición de una red tridimensional periódica de puntos, (cuyo entorno es idéntico e indistinguible) llamados nodos, dentro de la cual se encuentran átomos dispuestos en forma ordenada (en función de fuerzas de interacción variadas) y repetitiva. El paralelepípedo más pequeño que puede formarse mediante 8 nodos se llama celda unidad y dentro de ella se encuentran la mínima porción de información que permite describir el total del material

---

<sup>23</sup> KINGERY, W. D; BOWEN, H. K. y. UHLMANN, D. R Introduction to ceramics. John Wiley & Sons, 2 ed. New York, 1976.

<sup>24</sup> GIACOVAZZO, C. et al. Fundamentals of Crystallography. (Editado por Giacobozzo C.), IUCr Texts on Crystallography 2, Oxford University Press. ISBN 0-19- 855578-4. 1992.

cristalino. Se llama cristal, a una porción de material que cumple con esta condición y que está formado por un número muy grande ( $\sim 10^6$  a  $10^{30}$ ) de celdas unidades colocadas en forma ordenada, en las tres direcciones del espacio. La red periódica tridimensional mencionada, sirve como sistema de coordenadas natural del cristal. Eligiendo arbitrariamente un nodo como origen cero (0) del sistema se suelen definir a los tres vectores no coplanares más cortos definidos por 0 y otro nodo como  $a$ ,  $b$  y  $c$ . A estos tres vectores se los llama ejes de la celda unidad. Dado el contenido y dimensiones de una celda unidad colocada en el origen de coordenadas, es posible reconstruir todo el cristal mediante traslaciones de magnitud siendo  $n$ ,  $m$  y  $p$  tres números enteros limitados por las dimensiones del cristal (Ecuación 1).

$$\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c} \quad (1)$$

El contenido de la celda unidad (los átomos) también puede representarse mediante vectores que describen la posición de cada átomo con respecto al origen de la misma (Ecuación 2):

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c} \quad (2)$$

Siendo  $x_j$ ,  $y_j$  y  $z_j$  tres números reales que representan las coordenadas fraccionarias del átomo  $j$  en el sistema de coordenadas de la celda unidad. Frecuentemente se utilizan las dimensiones y relaciones espaciales entre los ejes de la celda para clasificarla<sup>25</sup>.

2.2.2 Simetría de la red periódica. La celda unidad, es la mínima porción del espacio necesaria para describir a la totalidad de un cristal ideal utilizando la traslación ( $\vec{R}$ ), sin embargo dentro de ésta pueden existir partes que se relacionan entre sí por elementos de simetría espacial. La simetría presente en una celda unidad, debido a la periodicidad del sistema, debe también estar presente en la red. De esta manera, se puede observar que además de las traslaciones  $a$ ,  $b$  y  $c$ , las operaciones de simetría son características de los cristales, y se atribuye a ambos aspectos la morfología tan llamativa de los mismos (caras planas formando ángulos fijos, aristas paralelas, etc.). La simetría de un cristal juega un papel fundamental en las propiedades físicas del mismo, como se verá más adelante para el caso del magnetismo.

---

<sup>25</sup> PEREYRA, Op. Cit., p. 24.

Dependiendo de las vacancias de oxígeno, pueden existir variaciones en las constantes de red, por lo tanto, su cálculo es definitivo para el estudio de la estructura cristalina.

La clasificación de celda unidad por las dimensiones de sus ejes tiene su base en la simetría de la red, como se evidencia también en la Tabla 1 donde se incluye la máxima simetría consistente con el tipo de celda.

El conjunto de elementos de simetría y traslaciones existentes en un cristal tiene una coherencia interna que permite clasificar a los elementos de simetría dentro de la Teoría de Grupos. Utilizando esta formulación de la simetría tridimensional de un cristal, ha sido posible deducir que existen 230 combinaciones de elementos de simetría compatibles con una red periódica tridimensional, denominados grupos espaciales<sup>26</sup>. Las Tablas Internacionales de Cristalografía, Volumen A<sup>27</sup> contienen la formulación matemática y geométrica de los mismos.

## 2.3 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

Existen disponibles en la literatura diversos métodos de obtención de polvos cerámicos que pueden ser clasificados de acuerdo con el estado físico de los materiales involucrados en la reacción. Dentro de ellos, podemos destacar la reacción en estado sólido y los procesos de síntesis químico por vía húmeda; de la cual, podemos citar los métodos de co-precipitación, los métodos sol-gel basados en la hidrólisis de alcóxidos metálicos y los métodos sol-gel que involucran la formación de polímeros orgánicos<sup>28</sup>.

2.3.1 Reacción en estado sólido. El método convencional de reacción en estado sólido, también denominado de mezcla de óxidos o método cerámico, consiste en un proceso donde óxidos, carbonatos y otras sales del metal de interés en forma de polvo son mecánicamente mezclados con ayuda de un molino, que puede ser de bolas, triturador o vibratorio, para promover la reducción del tamaño de las partículas, aumentar sus áreas superficiales e intensificar la mezcla. Posteriormente, la mezcla es sometida a una calcinación a elevadas temperaturas para permitir la interdifusión de los cationes.

En este proceso no es posible obtener una mezcla homogénea, siendo constituida de partículas no uniformes con intervalo de tamaño de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . En la secuencia,

---

<sup>26</sup> PEREYRA, Op. Cit., p. 26.

<sup>27</sup> International Tables for Crystallography, Volume A "Space Group Symmetry", (Editado por Hahn T.) Kluwer Academic Publishers. 1996. ISBN 0-7923-2950-3.

<sup>28</sup> LEITE. E. R. Síntese De SrTiO<sub>3</sub> Por Precursores Poliméricos E Sua Sinterização. 1993, 114 F. Tese (Doutorado Em Ciência E Engenharia De Materiais) São Carlos: Universidade Federal De São Carlos., 1993.

este sistema es sometido a varias repeticiones desde la etapa de molienda y calcinación, dado que inicialmente la reacción se procesa de forma rápida como consecuencia de los pequeños caminos de difusión, aún así, en la medida que la reacción avanza ocurre el crecimiento de capas del producto y los caminos de la difusión de los iones se tornan más largos y la reacción es cada vez más lenta<sup>29,30</sup>.

Tabla 1. Los 7 sistemas cristalinos y las Redes de Bravais.

Nombre	Celda	Celda y tipos de centrado
<b>Triclinico</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
<b>Monoclínico</b>	$a \neq b \neq c$ $\beta \neq 90^\circ$	
<b>Ortorrómico</b>	$a \neq b \neq c$	
<b>Tetragonal</b>	$a = b \neq c$	
<b>Trigonal</b>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
<b>Hexagonal</b>	$a = b \neq c$ $\gamma = 120^\circ$	
<b>Cúbico</b>	$a = b = c$	

<sup>29</sup> CASALI. G. P. Pigmentos De TiO<sub>2</sub> Dopado Com Os Metais De Transição Cromo E Manganês. 2001, 86 F. Dissertação (Mestrado Em Química) São Carlos: Universidade Federal De São Carlos., 2001.

<sup>30</sup> KAKIHANA M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. En: J. Sol-Gel Sci. Tech.;1996, vol. 6(7), p. 55.

Donde  $P$ , es el tipo de celda primitiva o simple,  $A$ ,  $B$  ó  $C$ , es el tipo de celda centrada en dos caras paralelas,  $F$ , tipo de celda centrada en todas las caras paralelas,  $I$ , tipo de celda centrada en el cuerpo. El eje horizontal es  $a$  y el vertical es  $c$ ,  $b$  es hacia atrás salvo en hexagonal donde  $b$  es vertical y  $c$  hacia atrás.

Al final del proceso, se obtiene un producto de bajo grado de homogeneidad en escala molecular y atómica, larga distribución de tamaño de partículas, con tamaño y forma de partículas no uniformes, cantidades considerables de aglomerados, carácter multifásico, bajo grado de sinterización, pérdida de estequiometría en virtud de la volatilización de los reactivos a altas temperaturas, acarreamo una falta de reproducibilidad del método. Como consecuencia, se tiene el comprometimiento de la microestructura del producto final, el que irá afectar de forma intensa las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales obtenidos.

2.3.2 Proceso Sol-gel. Entre los diferentes métodos químicos, o proceso Sol-gel han sido utilizados con éxito en las últimas dos décadas para la preparación de cerámicas, vidrios, fibras, y películas finas y han demostrado considerables ventajas sobre las reacciones convencionales de estado sólido. Según Kakiana<sup>31</sup> hay esencialmente tres tipos diferentes de tecnología sol-gel o gel:

- (1) Sol-gel coloidal;
- (2) gel polimérico inorgánico derivado de compuestos organometálicos;
- (3) rutas de gel involucrando la formación de polímeros orgánicos.

La primera, la llamada ruta de sol-gel coloidal involucra la dispersión de partículas coloidales con diámetros del orden de 1-100 nm en un medio líquido para formar un "sol" y este fluido "sol" es convertido en un "gel". La gelatinización, en este caso, controla las interacciones electrostáticas entre las partículas coloidales en el sol. En esta tecnología las interacciones interpartículas son interacciones físicas.

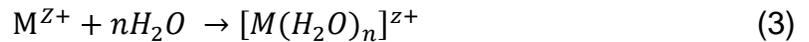
El segundo método (gel polimérico inorgánico) se basa en la disolución de compuestos organometálicos en un solvente apropiado, precediéndose una serie de reacciones químicas de hidrólisis, condensación y polimerización para producir un gel con una red inorgánica continua. Los geles poliméricos inorgánicos son obtenidos, básicamente, de dos formas: de alcóxidos metálicos estabilizados en un medio orgánico libre de agua o, de quelatos metálicos estabilizados incluso en soluciones acuosas.

---

<sup>31</sup> KAKIHANA, Op. Cit., p. 56.

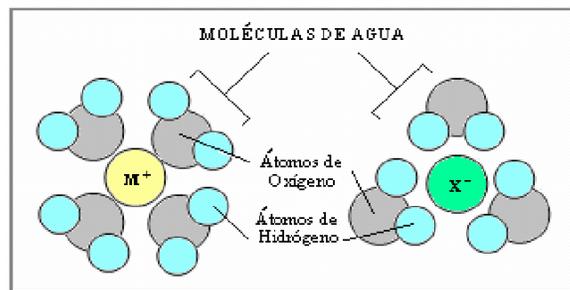
2.3.2.1 Química del proceso sol-gel. A) Hidrólisis. Es la etapa de formación de las suspensiones coloidales o soles por la mezcla de los precursores en un disolvente adecuado (normalmente agua para las sales inorgánicas y alcoholes o solventes orgánicos para los alcóxidos) a un valor de pH que prevenga la precipitación<sup>32</sup>.

Cuando se disuelve una sal inorgánica en agua pura, los cationes metálicos  $M^{Z+}$  se solvatan con moléculas de agua, rodeándose de una esfera de hidratación, formando enlaces parciales catión metálico-oxígeno por la diferencia de carga entre los dos átomos<sup>33</sup> (Ecuación 3):



Este proceso puede apreciarse mejor observando la Figura 2, en la cual, varias moléculas de agua rodean al catión metálico  $M^{Z+}$  y al anión correspondiente  $X^-$

Figura 2. Solvatación de un catión  $M^+$  y un anión  $X^-$



Fuente: PIERRE. A. C. Introduction to Sol Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Boston. Dor drecht. London .1998.

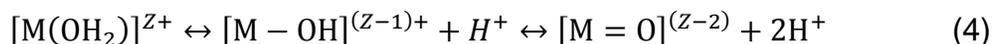
Para cationes de metales de transición, la transferencia de carga se produce entre los orbitales básicamente de oxígeno en la molécula de agua y los orbitales d vacíos del metal, haciendo que el hidrógeno quede parcialmente cargado positivamente, volviendo más ácida la molécula de agua<sup>34</sup>.

<sup>32</sup> ZARZYCKY. J. Glasses and the Vitreous State. Cambridge University. Academic Press. New York. USA. 1991.

<sup>33</sup> PIERRE, Alain. Introduction to sol-gel processing (The International Series in sol-gel processing: technology & applications).1 ed. Londón: KluwerAcademic Publishers.1998,p. 112.

<sup>34</sup> RAN, R.; WU, X. y WENG D. En: Journal of Alloys and Compounds, 2005

Dependiendo de la acidez del agua, y por tanto de la magnitud de la transferencia de carga, se produce el siguiente equilibrio (Ecuación 4), que se define como hidrólisis:



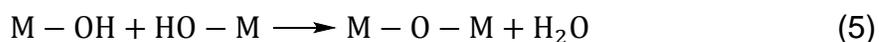
En esta Ecuación se definen tres tipos de ligantes presentes en medio acuoso, los cuales son de gran importancia en la comprensión de la naturaleza del proceso sol-gel, los cuales son:

- $[M-(OH_2)]$  Ligante “acuoso”.
- $[M-OH]$  Ligante “hidroxo”.
- $[M=O]$  Ligante “oxo”.

El equilibrio o grado de estabilidad de las especies metálicas depende directamente de la naturaleza del metal (estado de oxidación), y del grado de solvatación que permita cada especie.

B) Condensación. En esta etapa se producen reacciones de formación de puentes hidroxo (M-OH-M) o puentes oxo (M-O-M). Por definición, en estas reacciones se libera una molécula pequeña, como agua (precursores inorgánicos) o alcoholes (precursores orgánicos)<sup>35</sup>.

Según Wade<sup>36</sup>, en los precursores inorgánicos donde el metal se encuentra en forma de complejo acuoso-hidroxo, la condensación tiene lugar normalmente por un proceso de sustitución nucleofílica donde las especies M-OH actúan como nucleófilos y las moléculas de agua como grupos salientes (Ecuación 5):



Además los precursores eléctricamente cargados, no se pueden condensar indefinidamente y alcanzar así una fase sólida. En realidad, la policondensación se limita en estos casos a la formación de policationes, debido a que los grupos OH- de las especies catiónicas que se van formando (hidróxidos complejos y mixtos correspondientes al metal incrustado), pierden su carácter nucleofílico deteniéndose la condensación en una fase determinada, dependiente de las condiciones experimentales adoptadas, y en particular del pH del medio<sup>37,38</sup>.

<sup>35</sup> YAMANE, M. y KOJIMA M. En: Journal of Non Crystalline Solids. 1981, vol.1.

<sup>36</sup> WADE. L. G. Química Orgánica. Ed Limusa. México. 1993.

<sup>37</sup> MATIJEVIC. E. Monodisperse colloids (Preparation properties and applications), and interactions in mixed colloidal systems (heterocoagulation, adhesion y microflotation) En: Conference presented at de Bordeaux I, France 9-10. 1987.

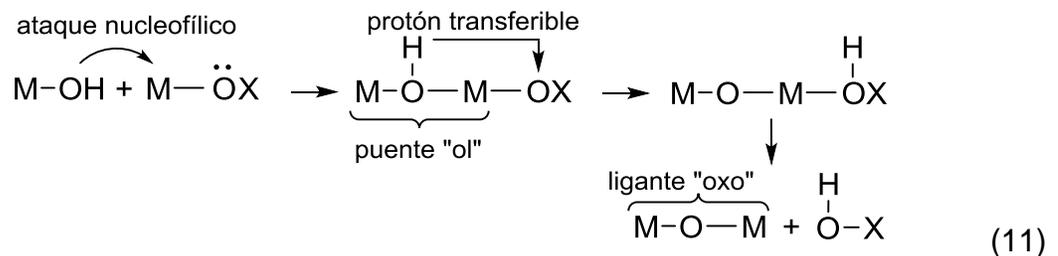
<sup>38</sup> VOGEL, A. J. Química Analítica Cuantitativa. Tomo1. Ed. Kapelux. 1969.



2. Un electrón aceptor, denominado electrófilo. Este es el catión metálico M con una carga parcial positiva  $\sigma^+$ .

3. Un grupo saliente fácilmente removible. Este es el ligante del metal M con una alta carga parcial positiva  $\sigma^+$ .

- *Condensación por Oxolación.* En la condensación por oxolación siempre se involucra la formación de un puente "ol" que se transforma en el ligante oxo, a través de sustituciones nucleofílicas  $S_N2$ . La reacción generalizada para los alcóxidos (R) y las sales metálicas (H) se muestra a continuación donde X = R ó H (Ecuación 11):



De esta manera, el proceso de condensación evoluciona a la siguiente etapa que consiste en la gelificación del material.

C) Gelificación. Las reacciones de condensación y policondensación siguen produciéndose, y el precursor evoluciona con el tiempo hasta convertirse en un gel. En el caso de que el precursor sea un alcóxido, normalmente solo con el agua añadida es suficiente para obtener el gel; sin embargo, si el precursor es una sal inorgánica, las reacciones de condensación-policondensación están limitadas, y es necesaria la adición de una base que aumente el pH del medio para que el gel llegue a formarse<sup>40,41</sup>.

D) Envejecimiento o Digestión. El envejecimiento del gel consiste en mantenerlo por un periodo de tiempo (de horas a días) en el líquido que lo envuelve. Las reacciones de policondensación y la formación de enlaces no se detienen en el punto de gelificación, continúan produciéndose si el gel se mantiene en digestión. Se producen procesos de disolución-reprecipitación en el interior de los poros del gel, lo que incrementa el espesor de las uniones entre partículas y la porosidad decrece. También se producen fenómenos de sinterización, que consisten en la disminución espontánea, por la formación de nuevos enlaces en reacciones de

<sup>40</sup> SEYFERT, D. y WISEMAN, G. H. *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. Ed Columbus. New York. 1984.

<sup>41</sup> PHALIPPOU, Jean. SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel proceso de baja temperatura para el nuevo milenio. Mayo 2002

condensación, de la estructura del gel, y como resultado la expulsión de líquido de los poros. Todos estos procesos aumentan la fortaleza de la estructura del gel, que le proporcionará una mayor resistencia a la sinterización en las etapas de secado<sup>42</sup>.

E) Secado. En esta etapa el líquido que se encuentra en la estructura de poros del gel es eliminado. La evaporación de este líquido a presión ambiente, que conduce a los xerogeles, aumenta la presión capilar dentro de los poros y provoca la reducción de la estructura del gel. Si el diámetro del poro es pequeño, se producen grandes presiones capilares, que pueden conducir a una ruptura brusca de la estructura del gel. La extracción del líquido en condiciones supercríticas, que conduce a los aerogeles, no produce tensiones capilares, y la estructura del gel se mantiene en gran medida, por lo que los aerogeles poseen grandes volúmenes de poros y muy bajas densidades con una estructura de poro que se extiende entre los niveles de la nanoescala y que por tanto abarca desde los microporos hasta los macroporos.

F) Estabilización y Densificación. Pierre<sup>43</sup> y Hench<sup>44</sup>, afirman que la transformación del hidrosol (dispersión coloidal en agua; en el caso de las sales metálicas) y/o del alcohol (dispersión coloidal en alcohol; en el caso de los alcóxidos), en gel se lleva a cabo por un proceso de estabilización o gelificación que se inicia en el proceso de condensación con un fuerte aumento de la viscosidad y que finalmente conduce a una coagulación con la formación de un material rígido altamente poroso, dando lugar después a una red tridimensional. La transformación final a un material cerámico se logra sometiendo el gel ya densificado a un calentamiento hasta temperaturas por lo general superiores a 800 °C. A lo largo de este tratamiento térmico se va eliminando el agua que contiene el gel en elevada proporción produciéndose una progresiva densificación del mismo.

Fernández<sup>45</sup> et al., afirma que la mayor parte del agua libre retenida entre sus poros se desprende a temperaturas inferiores o iguales a 110 °C; la que se halla adsorbida superficialmente requiere un calentamiento por encima de los 150 °C, y finalmente el agua reticular fijada a la estructura en forma de grupos OH no se llega a perder totalmente ni a temperaturas muy elevadas. Además de esta deshidratación escalonada se va a producir en esta etapa la eliminación de otros componentes más o menos volátiles resultantes de la descomposición de algunas de las sales incorporadas a la mezcla. La pérdida de estos componentes va acompañada de una disminución de la porosidad y por lo tanto de la superficie

---

<sup>42</sup> FERNÁNDEZ, José. María. El Vidrio. 2 ed. ilustrada. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991. 667 p. (ISBN 8400071301, 9788400071301).

<sup>43</sup> PIERRE, Op. Cit., p. 112.

<sup>44</sup> HENCH, L. Y WEST, En :J. Chemical Review. 1990, vol. 98.

<sup>45</sup> FERNANDEZ, Op. Cit., p. 567.

específica ya que parte de los poros más pequeños se cierran y parte se rompen formando otros de mayor tamaño.

Los grupos OH- residuales y más aun, las impurezas de iones alcalinos que eventualmente acompañan a la mezcla actúan como mineralizadores y pueden inducir la cristalización del gel a temperaturas no muy altas. Para reducir este riesgo generalmente debe efectuarse un lavado del gel<sup>46</sup>.

El tercer método (gel polimérico orgánico) está basado en la formación de una red polimérica orgánica, que involucra la preparación de una solución viscosa que es convertida en un gel termoplástico debido a la concentración de esa solución. El objetivo es reducir la movilidad de los cationes distribuyéndolos homogéneamente en la cadena polimérica. Un ejemplo representativo de esta clasificación del método es conocido como método de los precursores poliméricos o método Pechini.

2.3.3 Método Pechini. Este método fue idealizado en la década de los 60 y está basado en la formación de un polímero en el cual están incorporados los cationes metálicos distribuidos homogéneamente en la cadena polimérica. Tal método consiste en la formación de un quelato entre el ácido cítrico y el catión metálico. Con la adición de etilenglicol ocurre una reacción de esterificación por la reacción entre un ácido carboxílico y un polialcohol formando un poliéster [Figura 3]. En este proceso el ácido cítrico es el agente quelante y el etilenglicol el agente polimerizante. Aunque poco se sabía sobre la química involucrada en la ruta de Pechini, la química básica del proceso es la reacción de deshidratación de un ácido carboxílico y un alcohol. Con la calcinación en atmósfera ambiente, ocurre la ruptura del polímero, y por consiguiente, la formación de cristalitas de óxidos mixtos.

Según estudios de Pôrto S.<sup>47</sup>, dentro de las diversas ventajas de la técnica se destaca:

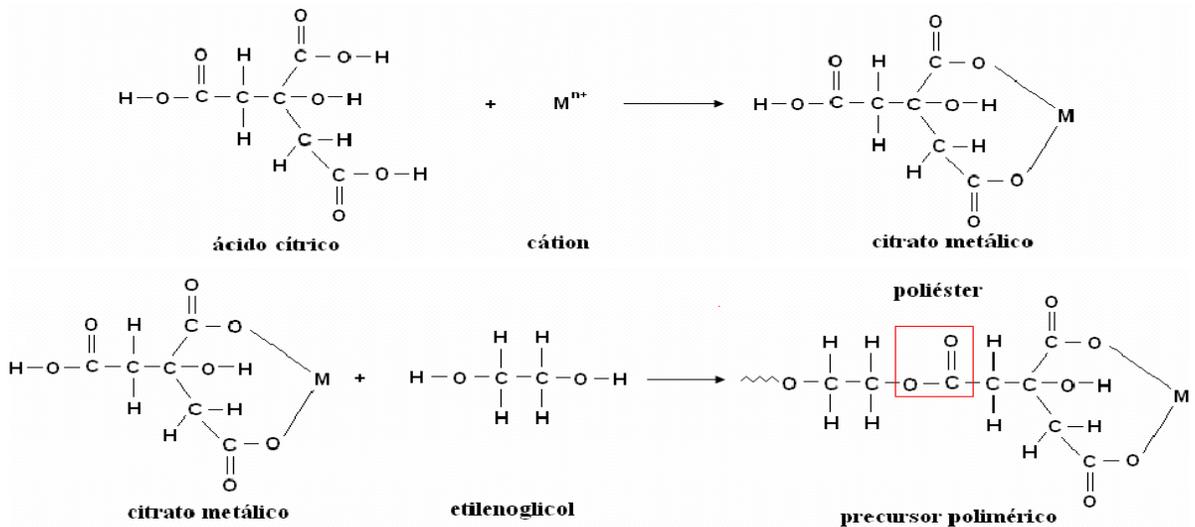
- 1-Homogeneidad química de los diversos componentes en escala molecular;
- 2-Control directo y preciso de la estequiometría de sistemas complejos en temperaturas relativamente bajas;
- 3-Polvos cerámicos con partículas muy finas y simplicidad de procesamiento.
- 4-flexibilidad, podría usarse en la obtención de varios óxidos, con estructuras diferentes por ajustes simples de variables.

---

<sup>46</sup> KISTLER, S. S. et al. Drying of Gels. *En*: Nature. vol.1546, no. 45. New York. 1931

<sup>47</sup> PÔRTO, S. L. Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema CaxSr1-xWO4. Tese de doutorado. João Pessoa: UFPB. Programa de pós-Graduação em Química, 2004.

Figura 3. Reacciones involucradas en la síntesis del precursor polimérico o método de Pechini.



Fuente: PÔRTO, S. L. Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema  $CaxSr_{1-x}WO_4$ . Tese de doutorado. João Pessoa: UFPB. Programa de pós-Graduação em Química, 2004.

En este método, pueden usarse varias sales de cationes, tales como, carbonatos, cloratos, hidróxidos, isopropóxido y nitratos. Se disuelven las sales metálicas y el ácido cítrico en agua, y se mezclan en un polihidroxiálcohol (etilenglicol). Con un calentamiento entre 75 a 120 °C, ocurre la poliesterificación y, a medida que el agua es eliminada, surge el gel polimérico o resina polimérica. Muchos iones metálicos forman complejos estables con el ácido cítrico (AC), porque el AC es un ácido polibásico que contiene tres grupos de ácidos carboxílicos y un grupo alcohólico en una molécula. La habilidad del AC en solubilizar los iones metálicos en una mezcla de etilenglicol y agua es de suma importancia, especialmente para sistemas que involucran cationes susceptibles a la hidrólisis, formando precipitados insolubles en agua. Una gran ventaja del método Pechini respecto a otros métodos de síntesis química, es su bajo costo, además los reactivos usados en mayor cantidad son relativamente baratos.

La idea principal del método es mantener la misma estequiometría de los iones metálicos en la resina polimérica transparente, desde la solución inicial hasta el producto que se desea obtener.

La forma y el tamaño de las partículas cerámicas producidas por el método Pechini son determinados, principalmente, por la morfología del precursor polimérico (material semi-carbonizado debido a la combustión). Por consiguiente,

los precursores con alta porosidad y fragilidad son preferidos para la producción de óxidos mixtos, finos y sin grandes agregados. Concluyéndose que las altas cantidades de material orgánico y agua afectan directamente la formación de este precursor. El calentamiento de la resina polimérica provoca la ruptura del polímero y, como consecuencia de la termoplasticidad del mismo, es de esperar que se produzca una segregación menos acentuada de varios cationes durante el proceso de la combustión, debido a la baja movilidad de los cationes en las ramificaciones de los polímeros.

El método de Pechini ha sido utilizado con éxito en la obtención de polvos de diversos óxidos policatiónicos y también en la obtención de películas finas<sup>48,49</sup>. Sin embargo, la búsqueda incesante por rutas menos agresivas y más económicas han llevado los procesamientos en medios acuosos o procesamientos de baja energía. Estas rutas de síntesis son basadas, en soluciones acuosas y se han mostrado como una alternativa promisorio por no ser agresivas al ambiente y consumir menos energía en comparación a las técnicas convencionales como la reacción del estado sólido.

Después de conocer los métodos de síntesis de las perovskitas que se desean estudiar es necesario señalar las bases teóricas de caracterización que se describen a continuación.

## 2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es un método no destructivo, capaz de caracterizar en forma estructural un material determinado. Donde se usa radiación electromagnética de longitud de onda corta. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta alrededor de 100 Å; sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0,1 Å a 25 Å; las cuales entran en el cristal y son difundidas por los electrones en el interior del mismo. Produciendo interferencias de tipo constructiva y destructiva, debido a la periodicidad asociada a la disposición de los átomos del cristal y en consecuencia a los diferentes planos atómicos (dispersores)<sup>50</sup>. El análisis de materiales por difracción de rayos X de una muestra en polvo, se trata de un método que no produce daños a la muestra, en el que se precisan cantidades pequeñas de compuesto (~ 0,5 g), y de alta fiabilidad.

---

<sup>48</sup> PONTES, F. M. et al. En: Thin Solid Films. 2000, vol.00, p.1.

<sup>49</sup> NOBRE, M. A. L. et al. En: Mat. Lett. 1996, vol. 28, p.215.

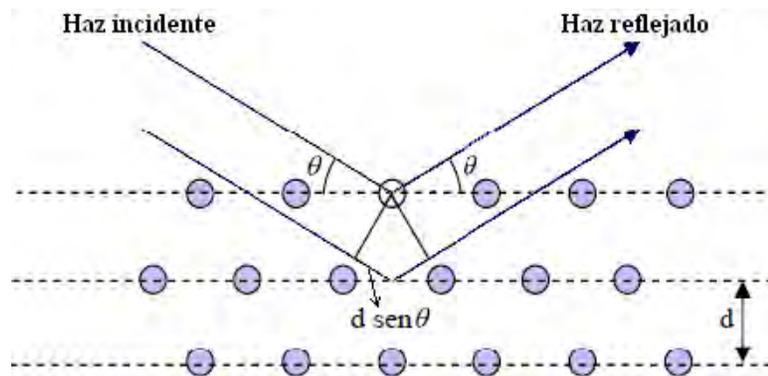
<sup>50</sup> SÁNCHEZ, L. y JURADO. J.R En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2001, vol.40 [4], p. 253-261.

Según W. L. Bragg, los cristales presentan esta condición de difracción, debido a que se pueden considerar como un arreglo de planos paralelos con índices de Miller ( $hkl$ ), espaciados periódicamente por una distancia  $d$ . Si un haz de rayos X incide con uno de los planos formando un ángulo  $\theta$ , una fracción de la onda incidente es reflejada tanto en el plano superior como en los planos subsiguientes (cada plano refleja aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  de la radiación incidente). Sin embargo, si nos fijamos en la construcción geométrica de la Figura 4, la onda reflejada desde el plano inferior realiza más recorrido que la reflejada en el superior, creando una diferencia de caminos ópticos de  $2d \text{sen } \theta$ . Cuando esta diferencia es un múltiplo entero de la longitud de onda, se crea una interferencia constructiva. Por tanto, la condición de difracción se define formalmente según la Ecuación 12:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } (\theta) \quad (12)$$

Esta relación es conocida como ley de Bragg, donde en resumen se establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en términos de la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación de rayos X incidente y de los espaciados interplanares  $d_{hkl}$  de los planos cristalinos<sup>51</sup>.

Figura 4. Difracción de rayos X en una red cristalina, donde  $d$  es la distancia interplanar de los planos de cristal de índices ( $hkl$ ),  $\theta$  es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia.



Fuente: STOUT, George H. y JENSEN, Lyle H. X-Ray Structure Determination: A Practical Guide, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989.

<sup>51</sup> STOUT, George H. y JENSEN, Lyle H. X-Ray Structure Determination: A Practical Guide, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989.

El primer método empleado para hacer difracción de rayos X fue el de Laue, después vino el de cristal rotante. Sin embargo, éstos tienen una desventaja: el haz de rayos X se debe hacer incidir sobre un monocristal. Dado que obtener monocristales es una tarea ciertamente complicada, en la mayoría de las aplicaciones se suele utilizar un método mucho más versátil que los mencionados: el método para muestras en polvo.

La técnica de rayos X para muestras en polvo fue desarrollada independientemente en 1915 por Debye y Scherrer, en Alemania, y en 1916 por Hull<sup>52</sup>. Consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra que efectivamente se encuentra en forma de polvo, o bien sobre una muestra policristalina. La distribución de cristales en direcciones totalmente aleatorias de la muestra, permite la posibilidad de tener un grupo de cristales orientados por ejemplo en las direcciones [111] y [010]. Con esto se logra que las intensidades correspondientes a cada plano interfieran constructivamente generando un único pico con buena intensidad a un ángulo determinado.

2.4.1 El difractómetro de polvo. El difractómetro de polvo, está equipado con un monocromador de grafito, colocado sobre el haz difractado. El difractómetro de polvo posee una geometría de tipo Bragg – Brentano, la cual se ilustra en la Figura 5. El haz incidente se limita en tamaño por unas rendijas de divergencia de manera que solo se irradia en una zona de la muestra. En la configuración de Bragg – Brentano el detector se mueve a una velocidad angular que es el doble de la velocidad angular de la muestra, con lo que se obtiene una relación angular  $\theta/2\theta$  entre el ángulo de incidencia y el de detección. Los difractogramas obtenidos en esta geometría se denominan  $\theta - 2\theta$ . Esta técnica permite estudiar muestras bien orientadas<sup>53</sup>.

El haz de rayos X incide por el lado izquierdo sobre la muestra formando un ángulo de Bragg  $\theta$  con el plano de la muestra. Al otro lado de la cámara, sobre el mismo círculo de enfoque, se encuentra ubicado el detector que se encargará de registrar las intensidades resultantes de la radiación difractada. Posteriormente los datos son recolectados en una computadora, de donde se podrá obtener una gráfica del difractograma, el cual registra intensidad (cuentas por segundo) como función del ángulo  $2\theta$ <sup>54</sup>.

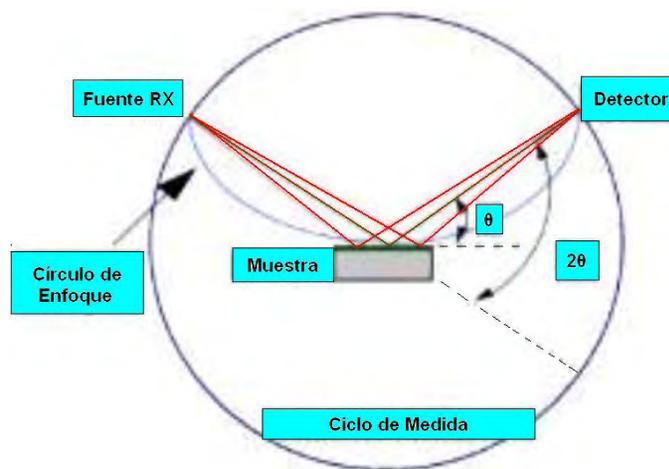
---

<sup>52</sup> CULLITY. B.D. Elements of x-ray diffraction. Prentice Hall, 3a Edición (2001) pág.185.

<sup>53</sup> WOOLFSON, Michael M. An Introduction to X-ray Crystallography, 2nd Edition, 1997

<sup>54</sup> SALAZÁR C. Análisis de las Propiedades Estructurales y Magnetoeléctricas de la Manganita Sr<sub>2</sub>TiMnO<sub>6</sub>, Tesis de Maestría. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2008. p. (20,21)

Figura 5. Diagrama esquemático de la geometría Bragg–Brentano del difractómetro.



Fuente: STOUT, George H. y JENSEN, Lyle H. X-Ray Structure Determination: A Practical Guide, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989.

2.4.2 El método Rietveld. Luego de caracterizar estructuralmente una muestra, mediante difracción de rayos X, es necesario analizar los patrones de difracción obtenidos haciendo una comparación del resultado experimental con valores teóricos que validen la información mediante el método de refinamiento Rietveld, obteniendo la información relacionada con el análisis cuantitativo de las fases estructurales presentes en la muestra, así como la determinación del tamaño de grano y microdeformación estructural de la fase cristalina del compuesto.

El Método de Rietveld ajusta el patrón de difracción completo, refinando de forma simultánea los factores instrumentales y los parámetros estructurales característicos de la muestra que queremos analizar (parámetros de red, desplazamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, tamaño cristalino y ruido de fondo (background)). El método permite refinar una estructura, pero no resuelve una estructura desconocida por sí mismo, razón por la cual necesita de un modelo estructural de partida<sup>55</sup>. La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el residuo,  $S_y$ , resultado de la comparación entre el difractograma experimental y un difractograma simulado basándose en un modelo estructural de partida:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (13)$$

<sup>55</sup> RIVADULLA, José. Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Compostela. 2001.

Donde:  $w_i=1/y_i$ ,  $y_i$  es la intensidad observada (experimental) en el paso i-ésimo del difractograma,  $y_{cal}$  es la intensidad calculada en el paso i-ésimo y la sumatoria  $S_y$  se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma experimental, que se va a ajustar.

La intensidad para el i-ésimo punto teórico,  $y_i(cal)$ , se obtiene con la suma de las contribuciones de todas las reflexiones  $k$ , más la contribución del fondo del difractograma, de acuerdo con la Ecuación:

$$y_i(cal) = b(2\theta_i) + S_\alpha \sum_k m_k |F_k|^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) L_p(2\theta_i) P_k \quad (14)$$

Donde  $b(2\theta_i)$ , es la intensidad de fondo para el paso i-ésimo,  $S_\alpha$  es el factor de escala de la fase pura  $\alpha$  estudiada;  $k$  representa los índices de Miller  $h, k, l$ , para una reflexión de Bragg dada;  $m_k$  es la multiplicidad de la reflexión  $k$ ;  $h(2\theta_i - 2\theta_k)$  es la función que describe la forma del pico;  $L_p(2\theta_i)$  contiene los factores de Lorentz y polarización;  $P_k$  es la función que permite corregir la orientación preferente y la absorción, la cual depende de la geometría del difractómetro principalmente.  $P_k$  puede depender de la reflexión o del valor de  $2\theta$ ; por último,  $F_k$  es el factor de estructura para la  $k$ -ésima reflexión de Bragg, dado por la Ecuación:

$$F_k = \sum_n f_n^o \exp[-B \sin^2 \theta / \lambda^2] \exp[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (15)$$

Donde  $h, k, l$  son los índices para la  $k$ -ésima reflexión;  $x_n, y_n$  y  $z_n$  son las coordenadas fraccionarias del  $n$ -ésimo átomo en el modelo;  $f_n^o$  es el factor de forma atómico del  $n$ -ésimo átomo;  $B$  en una aproximación isotrópica, es el parámetro del desplazamiento atómico del  $n$ -ésimo átomo;  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X;  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente; la sumatoria está extendida a los  $n$  átomos que definen la estructura cristalina<sup>56</sup>.

En todo refinamiento un factor que influye es el criterio de ajuste, por tanto, existe una forma matemática para determinar la calidad del ajuste que se está llevando a cabo, esta consiste en llevar el control sobre los residuos que calcula el programa de refinamiento. A continuación se listan los diferentes factores o residuos que se suelen manejar, junto con sus definiciones:

$$R_{WP} \% = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i(o) - y_i(c)|^2}{\sum_i w_i y_i^2(o)}} \quad (16)$$

---

<sup>56</sup> YOUNG. R.A The Rietveld Method. International Union of Crystallography, Oxford University Press (2002), Cap. 1.

$$R_P(\%) = 100 \times \frac{\sum_i |y_i(o) - y_i(c)|}{\sum_i y_i^2(o)} \quad (17)$$

$$R_F(\%) = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} F_{hkl}(obs)} \quad (18)$$

$$R_I(\%) = R_B(\%) = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} I_{hkl}(obs)} \quad (19)$$

El primero de estos factores (Ecuación 16) se conoce como factor del difractograma ponderado. El segundo se relaciona con el primero y es también una forma ponderada de calcular el residuo, solo que no se toma en cuenta el peso  $w_i$ . En las Ecuaciones 16 y 17 las sumas se extienden sobre todos los puntos del difractograma. El tercer factor (Ecuación 18) es análogo al utilizado en el análisis de monocristales. En este caso se computa la diferencia entre el factor de estructura observado con el calculado a partir del modelo refinado. Reemplazando los factores de estructura por las intensidades se obtiene  $R_I$  (Ecuación 19), también conocido como  $R$  de Bragg  $R_B$ . Estas sumas se hacen sobre todos los planos ( $hkl$ ) que causan reflexiones.

En un caso ideal el valor de  $R_{WP}$  debe aproximarse al factor estadístico esperado  $R_{esp}$ , definido como:

$$R_{esp}(\%) = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(obs)}} \quad (20)$$

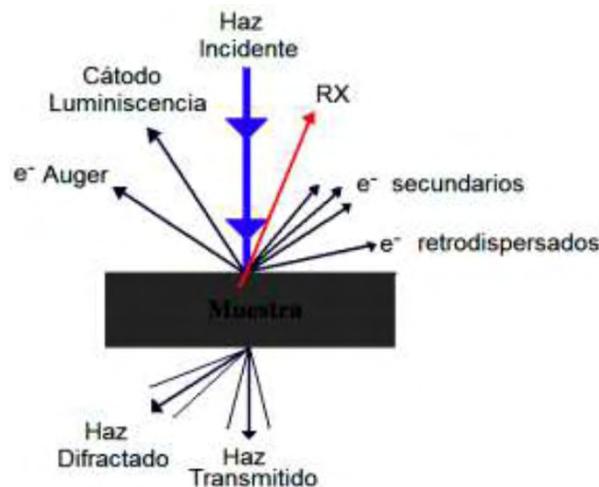
Siendo  $N$  el número de observaciones independientes (número de datos),  $P$  el número de parámetros refinados y  $C$  el número de ecuaciones que restringen el refinamiento.  $R_{esp}$  refleja la calidad de los datos en cuanto a estadística de conteo se refiere. El cociente entre  $R_{WP}$  y  $R_{esp}$  se define como  $\chi^2$  y se denomina bondad del ajuste que en un caso ideal es igual a 1.

## 2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En general, los *microscopios electrónicos* permiten obtener imágenes aumentadas de muestras gracias a que un haz delgado de electrones (energías entre  $10^2$  y  $10^4$  eV) acelerados por una diferencia de potencial (5-50 kV) que incide sobre la región a amplificar. El principio de funcionamiento se fundamenta en el postulado de *de Broglie* (dualidad onda partícula), debido a que los electrones en movimiento presentan una onda asociada con una longitud de onda varios órdenes de magnitud menor que la de la luz visible. Por otro lado, al tratarse de partículas con carga eléctrica, éstas pueden ser desviadas por lentes electrostáticas o magnéticas.

Como resultado de la interacción de los electrones incidentes con la muestra, se producen dos tipos de radiación relevantes (ver Figura 6): en primera instancia la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de eV ( $E < 50$  eV), producto de la colisión del haz incidente con los átomos superficiales de la muestra y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía.

Figura 6. Tipo de radiaciones resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie.



Fuente: ALBELLA, J. M. Láminas Delgadas y Recubrimientos, Capítulo 19: La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas, 500-505. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.

La señal derivada de los electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra y la señal de los electrones retrodispersados suministra una imagen cualitativa de las partes de la muestra examinadas. La intensidad de la emisión de estos dos haces varía en función del ángulo de incidencia del haz de electrones con la superficie del material, esto es, de la topografía de la muestra.

Los microscopios electrónicos de barrido tienen una configuración básica compuesta por: a) un sistema de iluminación formado por el cañón de electrones, un conjunto de lentes condensadoras y el sistema de deflexión responsable del barrido del haz electrónico; b) el portamuestras; c) el sistema de visualización de la imagen; y d) los sistemas de detección de las diferentes emisiones<sup>57</sup>.

<sup>57</sup> ABALLE, M. et al. Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X, CSIC, España (1996).

## 2.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

La incidencia de los electrones acelerados sobre la superficie de la muestra arranca electrones de los orbitales internos de los átomos. Las vacancias electrónicas son inmediatamente ocupadas por electrones de los orbitales superiores y la diferencia de energía, característica del átomo excitado, es compensada por la emisión de fotones y electrones Auger. El análisis de los rayos X característicos emitidos por la zona de la muestra que es alcanzada por el haz de electrones permite la identificación de los elementos presentes. Los pulsos registrados por el sensor del instrumento son proporcionales a la energía de los fotones incidentes. Estos pulsos electrónicos son procesados por un analizador multicanal y se visualizan en la pantalla como número de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. Este sistema tiene una gran eficiencia de colección de fotones X, permite tomar simultáneamente los rayos X provenientes de todos los elementos presentes con número atómico entre 10 y 92.

Es posible obtener la distribución de un elemento químico ( $10 < z < 92$ ) en la zona de la muestra observada, para ello se hace un barrido sobre el área seleccionando los rayos X emitidos de la energía correspondiente al elemento a analizar. En la zona en que está presente ese elemento aparecerán puntos brillantes en la imagen y se podrá relacionar esta imagen con la correspondiente dada por los electrones secundarios. Midiendo la energía de los rayos X emitidos y la intensidad de la señal para cada energía es posible cuantificar los elementos presentes si su concentración es mayor que el 1%. Este análisis da un resultado semi-cuantitativo de los componentes<sup>58</sup>.

---

<sup>58</sup> LEYVA, Ana. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología. Provincia de Buenos Aires: Universidad Nacional de General San Martín Comisión Nacional de Energía Atómica Instituto de Tecnología. Programa de Física, 2007, 180p.

### 3. ESTADO DEL ARTE

#### 3.1 COBALTITAS TIPO 112

El gran interés en el estudio en los sistemas tipo cobaltitas, fue motivado por el descubrimiento de una magnetorresistencia excepcional (compuestos con R=Eu y Gd), por su potencial para ser usado como material termoeléctrico y por su alta conductividad iónica a altas temperaturas para aplicaciones como sensor de gas, catálisis oxidativa y celdas de combustible entre otros<sup>59</sup>.

Uno de los primeros estudios realizados para la determinación del oxígeno no estequiométrico de una perovskita tipo 123 sintetizada por reacción en estado sólido, mediante análisis yodométrico fue publicado por Harris<sup>60</sup> et al. en 1987, en donde demostraron la levitación de un imán por un superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$  (tipo 123), además afirman que diferentes preparaciones dan valores de x que se aproximan a la unidad; para un valor de oxígeno de 6,65 el material adquiere la propiedad de superconductor. En 1990, Córdoba<sup>61</sup> et al., realizaron estudios por análisis yodométrico (titulación prevacío y en atmósfera de nitrógeno) para la determinación de oxígeno en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$  (123) basados en los estudios de Harris et al. obteniendo valores de oxígeno de 6,7, demostrándose así la comprobación del carácter superconductor, ya que con valores inferiores se obtiene un carácter semiconductor y es aislante cuando llega a un valor de 6.

En la búsqueda de preparar compuestos cerámicos con propiedades fascinantes, aparecen después estudios realizados a cobaltitas: en 2001, Akahoshi D. y Ueda Y.<sup>62</sup>, estudiaron el oxígeno no estequiométrico y las propiedades físicas de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  sintetizada por reacción en estado sólido y análisis termogravimétrico para la cuantificación del oxígeno no estequiométrico, donde clasificaron al compuesto en dos tipos de superestructuras 2x1x1 y un tipo de 3x3x1, dependiendo del valor de x, la fase de 3x3x1 (con x=0,44) presentó transiciones magnéticas y estructurales. Para x=0,00 en  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  presentó sucesivas transiciones de fase, de tetragonal paramagnética a transición ortorrómbica antiferromagnética y una transición de orden de carga (Figura 7).

Debido a que las vacancias de oxígeno tienden a ordenarse pueden originarse diferentes super estructuras, como lo afirman Woodward P y Karen P.<sup>5</sup>. Es importante resaltar que los iones cobalto en estos compuestos están en una única coordinación, pero en un estado de oxidación mixto. Para la química es

---

<sup>59</sup> TARANCÓN, Op. Cit., p. 2272.

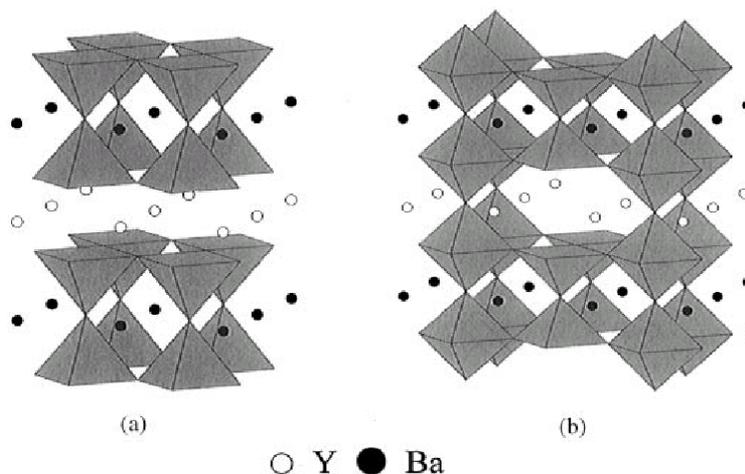
<sup>60</sup> HARRIS, D; HILLS, M y HEWSTON, T. En: Journal of Chemical Education. 1987, vol. 64, p. 847.

<sup>61</sup> CÓRDOBA, C. et al. En: Revista de Investigaciones. U. de N. 1990, vol. IV , p. 21.

<sup>62</sup> AKAHOSHI, D y UEDA, Y. En: J. Solid State Chem. 2001, vol. 156, p. 355.

importante, determinar el estado de oxidación que adoptan estos compuestos, cuando hay variación en las vacancias de oxígeno.

Figura 7. Estructuras esquemáticas del cristal de (a)  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,00}$  y (b)  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,50}$  con superestructura  $2 \times 1 \times 1$ . Todos los átomos de Co están en coordinación piramidal cuadrada en (a). La mitad de los átomos de Co están en coordinación piramidal cuadrada y la otra mitad en coordinación octaedral en (b).



Fuente: AKAHOSHI, D y UEDA, Y. En: J. Solid State Chem. 2001, vol. 156, p. 355.

El interés por estudiar las vacancias de oxígeno y las propiedades físicas que genera a causa de ello en las estructuras de las perovskitas es lo que motiva a los investigadores para cuantificar el oxígeno no estequiométrico de una forma más exacta y precisa, desarrollando para ello diferentes métodos como los mencionados en 2005 por Conder<sup>63</sup> et al. para determinar el oxígeno contenido en perovskitas tipo cobaltitas utilizando titulación yodométrica, análisis volumétrico gaseoso y reducción termogravimétrica de hidrógeno, estos tres métodos fueron evaluados para el caso de cobaltitas de tierra rara tipo  $\text{LnBCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  (donde  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}$  y  $\text{B} = \text{Ba}$ ), donde obtuvieron resultados de reproducibilidad similar en exactitud para los métodos de titulación yodométrica y análisis volumétrico gaseoso y con resultados menos fidedignos obtenidos por el método de reducción termogravimétrica de hidrógeno.

Más tarde en 2006, Aurelio<sup>4</sup> G. et al., estudiaron los efectos del oxígeno no estequiométrico en las propiedades físicas de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  para tal estudio se

<sup>63</sup> CONDER, K. et al. En: Materials Research Bulletin. 2005, vol. 40, p. 257.

sintetizaron dos tipos de muestras con diferente contenido de oxígeno ( $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ ) por reacción en estado sólido, los resultados de caracterización estructural reportaron dos tipos de superestructuras las cuales fueron identificadas debido a las vacancias de oxígeno, una de ellas (con  $\sigma \approx 0,50$ ) mostró una transición metal-aislante a temperatura ambiente (Figura 7b), pero ambas estructuras exhibieron transiciones magnéticas AFM-FM-PM a medida que se aumentó la temperatura, en este estudio se determinó la naturaleza del segundo orden de la transición magnética FM-PM usando el criterio de Banerjee, además ambas muestras presentaron diferencias intrínsecas en las propiedades de transporte

Según nuevos estudios de Aurelio<sup>64</sup> et al., los compuestos en donde el cobalto tiene estado de oxidación 3+ ( $\sigma=0,5$ ) son de particular interés porque para esta composición el oxígeno permite un arreglo, donde los iones Co se encuentran en dos sitios cristalográficos diferentes, con el 50 % los iones Co conformando cadenas de octaedros  $[\text{CoO}_6]$  y el otro 50 % en cadenas de pirámides  $[\text{CoO}_5]$ . En esta cobaltita la simetría es ortorrómbica correspondiente al grupo espacial *Pmmm*. Las cadenas de octaedros  $[\text{CoO}_6]$  están unidos por los vértices y se encuentran alternadas a lo largo del eje *c*, con cadenas de pirámides  $[\text{CoO}_5]$  a lo largo del eje *b*, las cuales están unidas por los vértices entre sí y con las cadenas de octaedros, como se ilustra en la Figura 7b.

En la actualidad existen más reportes de literatura de síntesis por estado sólido y pocos reportes de síntesis de cobaltitas por vía química o húmeda, ya que por tratarse de compuestos novedosos, recientemente se están estudiando métodos alternativos al estado sólido.

### 3.2 COBALTITAS TIPO 114

En 2005, Tsipis<sup>65</sup> et al. reportaron estudios de las propiedades eléctricas y magnéticas de la cobaltita (114) sintetizada por reacción en estado sólido, determinando el contenido de oxígeno por análisis termogravimétrico, incluyendo un nivel alto de conductividad iónica y electrónica de oxígeno, especialmente reportaron un análisis termogravimétrico de fase de la cobaltita de ytrio-bario ( $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ), la cual presentó un contenido más alto de oxígeno a temperaturas por debajo de 1000 K. Esta fase, equilibrada con oxígeno atmosférico a temperatura de ambiente, contenía aproximadamente 8,5 átomos de oxígenos por unidad de fórmula, sugiriendo que el estado de oxidación dominante de cobalto es +3, además se obtuvo un alto momento paramagnético efectivo,  $\mu_{\text{eff}} = 5,55 \mu\text{B}$  para el ión Co, este resultado apoya tal conclusión e indica la configuración electrónica de alto-espín y por último el resultado obtenido de la medida de conductividad total de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ , fue predominantemente tipo-p electrónico.

---

<sup>64</sup> AURELIO, G. et al. *En*: Phys. Rev. B. 2007, vol. 76, p. 214417.

<sup>65</sup> TSIPIS, Op. Cit., p. 33.

En 2006, Caignaert <sup>66</sup> et al. estudiaron transiciones eléctricas y magnéticas a temperatura ambiente de la cobaltita:  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ; sintetizada por reacción en estado sólido; los resultados de caracterización estructural por DRX mostraron que la cobaltita presentó una celda cristalográfica ortorrómbica a temperatura ambiente, todas las medidas físicas (eléctricas y magnéticas), apuntaron a una transición histerética en el rango de 300-310 K, con un marcado aumento del coeficiente de Seebeck ( $S$ ) y de resistividad ( $\rho$ ) tanto de  $S$  en función de temperatura ( $T_S$ ) como los descensos de temperatura, también se reportó que el radio iónico del catión de L en  $\text{LBaCo}_4\text{O}_7$  (donde L=elemento lantánido) depende de  $T_S$ .

Recientemente, se sintetizó una nueva clase de óxidos complejos con la estequiometría  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$  (Ln= lantánido o Y) <sup>67</sup>. La estructura cristalina fue reportada inicialmente para  $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$  y resultó ser similar a la estructura hexagonal del compuesto  $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$  <sup>68</sup>. Esta red compromete capas formadas por dos diferentes tipos de tetraedros de cobalto-oxígeno ( $\text{Co}_1\text{O}_4$  y  $\text{Co}_2\text{O}_4$ ), los cuales están conectados por las esquinas y caracterizados por diferentes longitudes de enlace. Tal característica facilitó el ordenamiento real de los cationes de cobalto en diferentes estados de oxidación.

Estudios recientes de la estequiometría de oxígeno en la fase 114 revelaron que estos compuestos pueden presentar valores de oxígeno no estequiométrico muy grandes. Se demostró que el contenido de oxígeno en la fase 114 puede variar entre  $\text{O}_7$  y  $\text{O}_{8,5}$  <sup>69</sup>, es decir, el estado de oxidación del Co varía entre  $V_{\text{Co}}=2,25$  y  $V_{\text{Co}}=3$ . De acuerdo a estudios realizados en el compuesto  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$  (Ln=Lu,Yb,Tm), la fase estequiométrica  $\text{O}_7$  es caracterizada por una transición estructural del grupo espacial  $P6_3mc$  al grupo  $Cmc2$  con una temperatura característica ( $T_S$ ) incrementándose de 165 K (Ln=Lu) hasta 230 K (Ln=Tm) en la medida como el radio iónico del elemento lantánido  $\text{Ln}^{3+}$  decrece <sup>70</sup>. Esta transición fue acompañada por un cambio marcado en la resistencia eléctrica.

Luego en 2010, Morán <sup>71</sup> et al., estudiaron los aspectos de transporte electrónico en pellets de la cobaltita 114 sintetizada por reacción en estado sólido, resultados de caracterización por DRX reportaron una estructura hexagonal pura (Figura 8) con grupo espacial  $P6_3mc$ , la dependencia de la resistividad de la temperatura, mostró un comportamiento semiconductor y no se observó ninguna indicación de transición de fase estructural a temperaturas tan bajas como 20 K.

---

<sup>66</sup> CAIGNAERT, Op. Cit., p. 1162.

<sup>67</sup> SHEPTYAKOV, D. V. et al. PSI Sci. Rep. III, 64, 2001.

<sup>68</sup> MÜLLER-BUSCHBAUM, H; RABOW, C y NATURFORSCH, Z. En: A: Phys. Sci. 1996, vol. 51, p. 343.

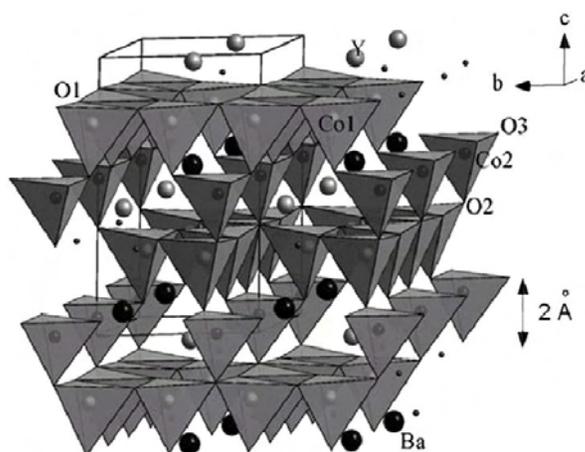
<sup>69</sup> KARPINEN, Op. Cit., p. 493

<sup>70</sup> NAKAYAMA, N. et al. En: J. Magn. Mater. 2006, vol. 300, p. 98.

<sup>71</sup> IZQUIERDO, Op. Cit., p. 2075

Un año después (2011), Morán et al.<sup>72</sup>, estudiaron películas delgadas del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ , producidas por medio de pulverización catódica (sputtering) crecidas en sustratos de zafiro, las medidas de resistividad en función de la temperatura mostraron un carácter semiconductor de las películas, además se obtuvieron valores altos de magnetorresistencia positiva cercanos al 60% a 100K.

Figura 8. La estructura de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  muestra las posibles localizaciones del oxígeno (círculos negros pequeños). Las líneas sólidas muestran una celda unidad hexagonal.



Fuente: TSIPIS E.V. et al. En: Materials Chemistry and Physics. 2005, vol. 92, p. 33.

De acuerdo con los estudios anteriores, determinar el estado de oxidación que adoptan estos compuestos, cuando hay variación de oxígeno, es un comportamiento muy interesante que puede ser estudiado dentro del campo de la química. La explicación de este comportamiento requiere el cálculo preciso del oxígeno no estequiométrico, con el fin conocer el comportamiento del elemento de transición, como su número de oxidación, valencia y número de coordinación y el tipo de empaquetamiento estructural, debido a la incorporación de átomos de oxígeno del cual dependen muchas de sus propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas, además es necesario controlar las variables y condiciones en ambos métodos de síntesis: reacción en estado sólido y método Pechini, de modo que cualquier cambio en los detalles de procesado puede conducir a grandes alteraciones en las propiedades del producto final.

<sup>72</sup> MONTÓYA, J. et al. En: Thin Solid Films. 2011, vol. 519, p. 3411.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 SINTESIS DE LAS COBALTITAS $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ (112) Y $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ (114)

La preparación de muestras  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  (112) Y  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  (114) se llevó a cabo por el método de reacción al estado sólido y el método del precursor polimérico (Pechini) <sup>73,74,75</sup> que se describen a continuación, incluyendo los detalles específicos de tiempo y temperatura de calentamiento, utilizados para estos sistemas en particular.

4.1.1 Síntesis por reacción en estado sólido. Como precursores catiónicos disponibles se utilizaron los siguientes reactivos: óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ) y óxido de cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) (ver Tabla 2), los cuales fueron pesados por separado en cantidades estequiométricas correspondientes. Los óxidos fueron mezclados exhaustivamente en un mortero de ágata durante 30 min., para lograr una mayor homogeneidad se adicionaron unas gotas de etanol hasta lograr un polvo homogéneo, luego se colocaron en crisoles de platino dentro de la mufla, posteriormente fueron calentadas a 700 °C por 6 h. (para lograr la eliminación lenta de  $\text{CO}_2$  del  $\text{BaCO}_3$ ). Después se dejaron enfriar a temperatura ambiente, luego se maceraron durante 15 min. y fueron colocadas nuevamente en crisoles de platino en la mufla eléctrica a 1000 °C (~5 °C/min), durante 24 horas. Finalmente los productos se dejaron enfriar a temperatura ambiente y fueron macerados en un mortero de ágata (ver Esquema 1). Se sintetizaron tres (3) muestras de cada una de las cobaltitas: 112 y 114.

Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos 112 y 114.

<i>Reactivos</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Casa comercial</i>	<i>Pureza (%)</i>
Carbonato de bario	$\text{BaCO}_3$	Carlo-Erba	99.5
Óxido de cobalto	$\text{Co}_2\text{O}_3$	Reactivos RD	99.9
Óxido de itrio	$\text{Y}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99.9

<sup>73</sup> BRICEÑO, S; BOLAÑOS, G y RODRÍGUEZ, J. *En*: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; S1. 2009, vol. 2, p. 469.

<sup>74</sup> PAREDES, O. et al. *En*: Physica C. 2010, vol. 470, p. 1911.

<sup>75</sup> VARGAS, M. A. et al. *En*: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2011, vol. 50, 5, p. 267.

Esquema 1. Síntesis por reacción en estado sólido o cerámico.

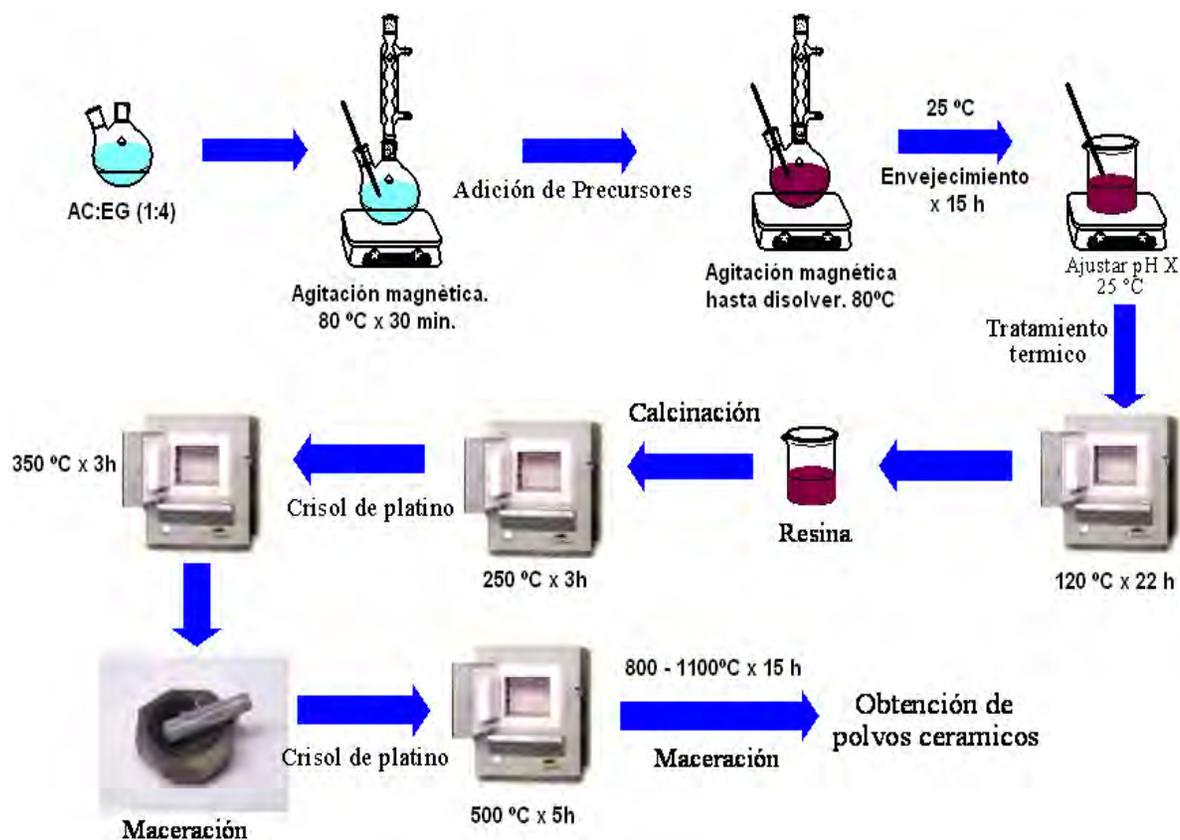


4.1.2 Síntesis de cobaltitas por método del precursor polimérico (Pechini). En la preparación de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  y  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  por el método Pechini se utilizaron los siguientes precursores  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Y}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$  y  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en una relación molar de cationes totales: Ácido cítrico (AC): Etilenglicol (EG) de 1: 2: 8 (ver Tabla 3). En cada síntesis de ambas cobaltitas se prepararon dos soluciones por separado y después fueron mezcladas. En la primera solución se diluyó AC monohidratado (Sigma Aldrich 99.5%) en EG (Carlo-Erba 99.5%) en una relación molar de 1:4. Esta solución fue calentada en un sistema de reflujo a 80 °C por 30 minutos bajo agitación magnética. Se preparó una segunda solución (1M) de los cationes totales en agua destilada, para su preparación en la adición de cada precursor se tuvo en cuenta la solubilidad de los precursores del menos soluble al más soluble los cuales fueron disueltos bajo agitación magnética. Luego estas dos soluciones fueron mezcladas para formar los respectivos quelatos, la solución se calentó a 80°C bajo agitación magnética en un sistema de reflujo para promover la policondensación hasta obtener una solución homogénea translúcida de color violeta, solución que se dejó envejecer durante 15 h, después se realizaron síntesis a pH's diferentes (2, 5, 7 y 8). El proceso de polimerización se realizó entre 110-120 °C bajo agitación constante, hasta la formación de una solución viscosa y transparente. Esta resina se calentó en una mufla a 120°C por 22 h, para eliminar el agua residual, como resultado se obtuvo una espuma la cual fue macerada en un mortero de ágata, luego ésta se calentó a 250 y 350°C por 3 h respectivamente, el sólido obtenido fue nuevamente macerado, posteriormente el polvo se calcinó a 500 por 5h, después se hicieron tratamientos de calcinación entre 800 y 1100°C por 15h en atmósfera de aire utilizando una mufla respectivamente, finalmente el producto obtenido (112 o 114) se dejó enfriar a temperatura de ambiente y fue macerado en un mortero de ágata (ver Esquema 2).

Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos 112 y 114.

Reactivos	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Sigma Aldrich	99.5
Etilenglicol	$C_2O_2H_6$	Carlo-Erba	99.5
Acetato de itrio	$(CH_3COO)_3Y \cdot 4H_2O$	Alfa Aesar	99.9
Acetato de bario	$(CH_3COO)_2Ba$	E. Merck D.	99.9
Acetato de cobalto	$(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$	J.T. Baker C.	99.9

Esquema 2. Síntesis por el método del precursor polimérico (Pechini).



Fuente: Esta investigación.

Para objeto de este estudio se analizaron 4 muestras de aproximadamente 3g c/u, las cuales se identificaron con la nomenclatura mostrada en la Tabla 4.

Tabla 4. Nomenclatura de los sólidos sintetizados.

Método	Compuestos	
	$YBaCo_2O_{5+\sigma}$	$YBaCo_4O_{7+\sigma}$
Estado Sólido	112 ES	114 ES
Pechini	112 MP	114 MP

## 4.2 CARACTERIZACION FISICOQUÍMICA DE LAS COBALTITAS

Las muestras de cobaltitas sintetizadas por los métodos de Reacción en Estado Sólido y Método de Pechini fueron caracterizados por Difracción de Rayos X de polvo (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Dispersión Energética de Rayos X (EDS o EDX).

4.2.1 Caracterización estructural (DRX). La caracterización inicial de la estructura de las muestras preparadas y el primer análisis de pureza de fases se ha realizado por difracción de rayos X de polvo (DRX) utilizando un Difractómetro de Polvo de doble círculo multipropósito X-Pert-Pro Panalytical de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Los estudios fueron realizados mediante difractogramas  $\theta - 2\theta$  en la geometría Bragg-Brentano con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0,15418$  nm).  $2\theta$  corresponde al ángulo entre la radiación incidente y el detector.  $\theta$  a su vez, representa el ángulo de Bragg, el intervalo de difracción investigado fue de  $10-100^\circ$  ( $2\theta$ ) con pasos de  $0,026^\circ$ .

Los difractogramas de las muestras fueron comparados y analizados con las fichas obtenidas de la base de datos ICSD (*"Inorganic Crystal Structure Database"*) disponibles en el software del equipo.

4.2.1.1 Parámetros de red. Para seleccionar los máximos de difracción en cada fase se emplearon los picos más intensos de cada difractograma utilizando el programa Origin 6.0 (1991-1999 Microcal Software, Inc.), luego estos máximos de difracción fueron indexados (asignación de los índices de miller hkl) y se determinaron las constantes de red de los polvos cerámicos 112 y 114 utilizando el programa DICVOL91, desarrollado por D. Louer et al <sup>76</sup>, basado en el método prueba – error. En él se incluye la búsqueda en los 7 sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, trigonal, rómbico, monoclinico y triclinico. El software está basado en un algoritmo de sucesivas búsquedas dicotómicas, que realiza una exploración en el espacio de los posibles parámetros de celda, fraccionándolo en diferentes intervalos de volúmenes de celda.

4.2.1.2 Refinamiento por el método de Rietveld. Para refinar los parámetros de la estructura cristalina de forma más completa, se realizó a través del método de Rietveld (MR) utilizando el programa MAUD<sup>77</sup>. El MR utiliza la técnica de los mínimos cuadrados para ajustar el perfil de un difractograma de rayos X, el cual se basa en un refinamiento simultáneo de la estructura cristalina, difracción de efectos ópticos, factores instrumentales y parámetros estructurales. Además el método puede ofrecer informaciones acerca de las dimensiones de celdas unitarias, posiciones atómicas, estequiometría, tamaño de cristalito, deformación y análisis cuantitativo de fases sin la necesidad de un patrón interno o curva de calibración. Para hacer uso del método de refinamiento fue necesaria una selección especial de datos. Se usan largas colecciones en un proceso de barradura paso a paso con un incremento de  $\Delta 2\theta$ , típicamente del orden de  $0,01^\circ$ . Las condiciones propias de rutina fueron: “step size” de  $0,026^\circ$  y una barradura de  $2\theta$  de  $10$  a  $110^\circ$ .

4.2.1.3 Tamaño de cristalito. El tamaño medio de los dominios de coherencia cristalográfica (cristalitos) de los polvos cerámicos se obtiene a partir de los datos obtenidos de DRX de los compuestos sintetizados y la aplicación consecuente de esos datos en la Ecuación de Scherrer<sup>78</sup> (Ecuación 21):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (21)$$

Donde:  $D$  – diámetro medio de los cristalitos (Å);  $K$ - factor de forma, que corresponde a una constante empírica relacionada con una forma de los

<sup>76</sup> BOULTIF, A y LOUËR, D. En: J. Appl. Crystallogr.1991, vol. 24, p. 987.

<sup>77</sup> LUTTEROTTI, L. et al. Rietveld texture analysis from diffraction images. En: Z. Kristallogr., Suppl. 2007, vol. 26, p. 125-130.

<sup>78</sup> ISHIKAWA, K.; et al. Size effect on the ferroelectric phase transition in pbtio3 ultrafine particles. En: PHYS. REV. B, COLLEGE PK. 1998, vol. 37, no.10, p.5852-5855.

cristalitos. En el presente trabajo  $K$  tiene un valor de 0,9, pues se considera las partículas como entes esféricos y de tamaño uniforme;  $\lambda$  - longitud de onda de radiación electromagnética incidente, en el presente trabajo se empleó una  $\lambda\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ;  $\theta$  - ángulo de difracción de Bragg (rad);  $\beta$  - ancho del pico de difracción del compuesto a media altura (rad). Para calcular el tamaño de cristalito de los compuestos sintetizados se utilizó el programa Origin 6.0 (1991-1999 Microcal Software, Inc.).

4.2.2 Caracterización morfológica y composicional. La morfología de la superficie de las muestras policristalinas fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio SEM - EDX JEOL JSM - 5910LV de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Se empleo un voltaje de 7 kV. Las muestras fueron colocadas en un soporte y sobre ellas se hizo la deposición de carbono. La composición química de las muestras fue determinada mediante espectroscopía de dispersión energética de rayos X (EDS o EDX) los espectros de EDS fueron tomados con un tiempo de cuenta de ~1h.

#### 4.3 DETERMINACION DEL OXÍGENO NO ESTEQUIOMÉTRICO DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR YODOMETRIA

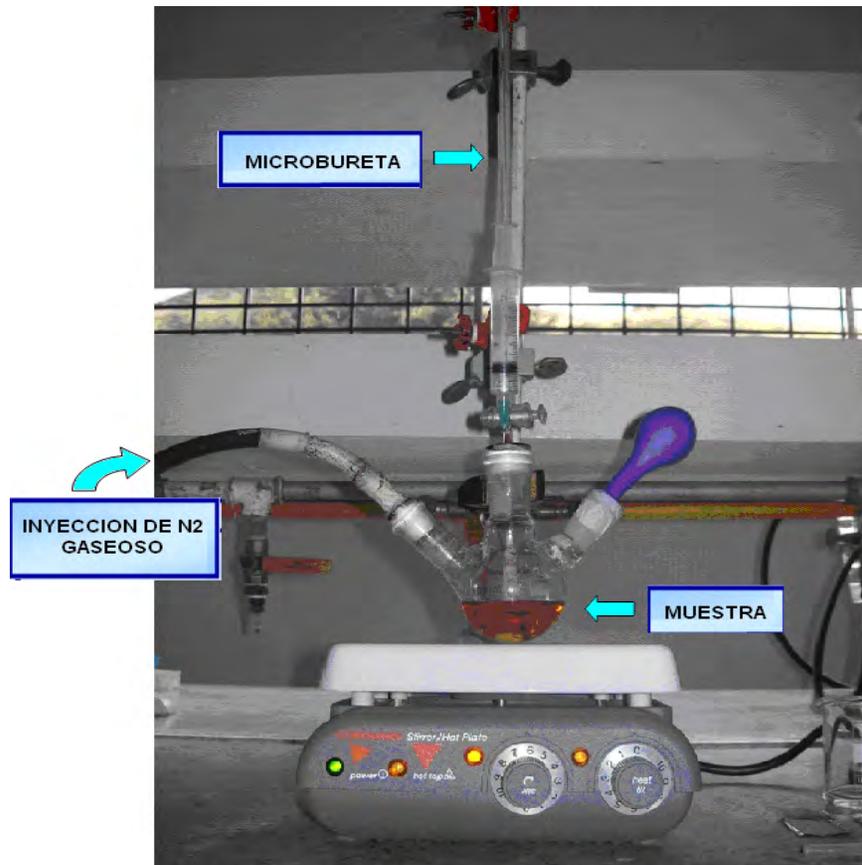
Para prevenir la oxidación del agente reductor (KI) por el oxígeno, la solución ácida usada como solvente y el medio de titulación, fueron liberados de oxígeno disuelto, antes de cada experimento, mediante burbujeo de nitrógeno. También fue importante realizar la titulación en un reactor bajo atmósfera de nitrógeno<sup>79</sup>.

Para el experimento se pesó 0,016 g de cada muestra sintetizada por ambos métodos, la muestra fue introducida en el fondo de un balón de tres bocas y se propuso el siguiente montaje (Figura 9): en la entrada izquierda se conectó el flujo de gas nitrógeno grado 2 analítico, en el centro se adaptó una microbureta de 10 mL ( $\pm 0,02$  mL) con un tapón diseñado para la inyección de los reactivos, en la boca derecha se adaptó una bomba para compensar la presión y generar una atmósfera de nitrógeno. Realizado el montaje anterior se inyectó una cantidad de gas nitrógeno, después para disolver la muestra se inyectaron 32 mL de HCl 1M (Mallinckrodt 37%) que contiene un exceso de KI (0,64 g Carlo Erba 99,5%), la solución adquirió un color amarillo traslúcido, se agitó magnéticamente durante 10 min., resultando una reducción de las especies de  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{4+}$  de la muestra a iones de  $\text{Co}^{2+}$  y la formación de una cantidad estequiométrica de yodo en la solución. El yodo liberado fue titulado con una solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,03 M (Carlo Erba 99,5%), previamente estandarizado, se utilizó almidón como indicador (0,2 %). El punto final fue detectado visualmente cuando el color azul oscuro

<sup>79</sup> KARPPINEN, M. et al. En: Mater. Chem. 2002, vol. 12, p. 1761.

desapareció y la solución se tornó de color blanco debido a la formación de  $\text{CO}_2$ . Para cada muestra se hicieron 4 medidas para realizar desviación estándar.

Figura 9. Montaje de titulación yodométrica.



Fuente: Esta investigación.

Para el cálculo del oxígeno primero se calculó el número de equivalentes ( $N^{\circ}$  eq) para determinar la cantidad de una especie química, teniendo en cuenta el volumen gastado de tiosulfato de sodio en la valoración de la muestra y utilizando las siguientes relaciones algebraicas (Ecuaciones 22 - 24):

$$\text{No eq de analito presentes} = \text{No eq de reactivo estándar añadido} \quad (22)$$

$$\text{Cantidad de A} = \text{No eq A} = \text{Volumen (L)} \times \text{Concentración N (A) (eq/L)} \quad (23)$$

$$\text{Peso de 1 equivalente} = \text{peso molecular de la cobaltita} / \text{No e}^- \text{ de Co} \quad (24)$$

De acuerdo a la Ecuación 23 se debe calcular el número de equivalentes del analito, teniendo en cuenta que el número de equivalentes de tiosulfato corresponden en igual cantidad al número de equivalentes de átomos de cobalto, el número de electrones ( $e^-$ ) de átomos de Co por formula unidad, se calcula de la siguiente ecuación:

$$\text{No de e}^- \text{ de Co} = \text{No.de equivalentes} \times (PW / \text{Peso muestra}) \quad (25)$$

Donde:  $PW$  es el peso molecular de la cobaltita a estudiar que corresponde a 424,093 g/mol y 573,97 g/mol de las cobaltitas 112 y 114 respectivamente.

Cuando se caracteriza una cobaltita como las estudiadas en este trabajo, el valor de  $\sigma$ , en la composición es un valor variable que está influenciado por la diferencia de cargas en los iones metálicos que componen la estructura, la cual debe cumplir la ley de la electroneutralidad: una solución acuosa o sólida de variados iones (cargas) en su conjunto debe ser neutra (equilibrada), es decir el número de cargas positivas ( $q+$ ), debe ser igual al número de cargas negativas ( $q-$ ), y teniendo en cuenta que a diferencia de los átomos de Y y Ba que permanecen con igual estado de oxidación de +3 y +2 respectivamente; los átomos de  $\text{Co}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+4}$  se reducen a  $\text{Co}^{+2}$ , según lo anterior la sumatoria de cargas positivas ( $q+$ ) quedaría propuesta de la siguiente forma (Ecuación 26):

$$((+3)(1 \text{ átomo de Y})) + ((+2)(1 \text{ átomo de Ba})) + ((+Z)(y \text{ átomos de Co})) = P \quad (26)$$

Donde:  $+Z$  es el número de electrones de cobalto hallados según la Ecuación 25, y es el número de átomos de cobalto presentes en la formula molecular de la cobaltita que corresponde a 2 para el compuesto 112 y 4 para el compuesto 114,  $P$  es el número total de cargas positivas.

Sabiendo que el número de cargas positivas ( $q+$ ) es igual al número de cargas negativas ( $q-$ ) y teniendo en cuenta que el estado de oxidación del átomo de oxígeno es -2, el contenido de oxígeno ( $\text{No.O}_2$ ) finalmente se determina aplicando la siguiente expresión (Ecuación 27):

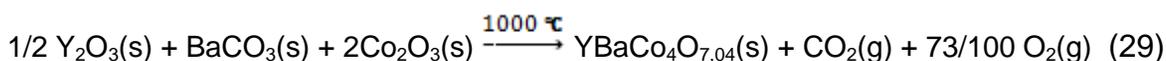
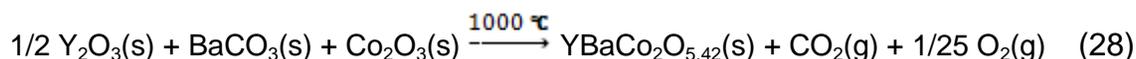
$$\text{No.O}_2 = -P / -2 \quad (27)$$

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

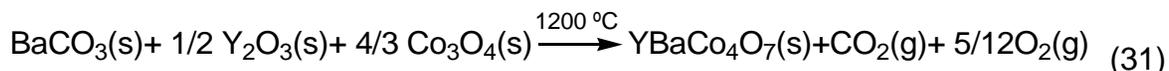
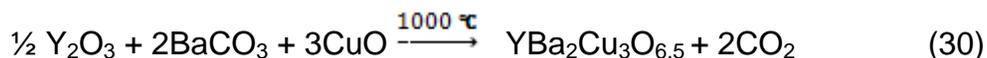
### 5.1 SINTESIS DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR REACCION EN ESTADO SÓLIDO.

La ruta de síntesis por reacción en estado sólido, comprende la transformación de los reactivos de partida en otra fase con la composición final deseada, lo que requiere habitualmente de altas temperaturas. En estas condiciones los átomos de las especies reactivas pueden difundirse a través de los materiales sólidos para reaccionar de una manera más efectiva. Las altas temperaturas empleadas disminuyen el tiempo de reacción de estos procesos y ayudan a que este se produzca completamente, asegurándonos la ausencia de impurezas en el compuesto final.

Por esta técnica se obtuvieron polvos cerámicos de color negro, con rendimientos de 91,6 y 90,7% para 112 ES y 114 ES respectivamente. De acuerdo con los valores del contenido de oxígeno determinado por yodometría, que se analizará más adelante, las reacciones químicas por estado sólido de las cobaltitas de estudio, resultaron ser no estequiometrias en el contenido de oxígeno, es decir, presentaron exceso de oxígeno ( $\sigma$ ), las reacciones planteadas son las siguientes:



Anteriormente este tipo de reacciones por estado sólido en perovskitas con exceso de oxígeno han sido estudiadas por Toth<sup>80</sup> et al y Valldor<sup>81</sup>. en la síntesis de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  (Ecuación 30) e  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  (Ecuación 31) respectivamente:



En la reacción de síntesis de la cobaltita 112 ES de la Ecuación 28 es importante notar que el átomo de cobalto se reduce de  $\text{Co}^{+3}$  a  $\text{Co}^{+2,92}$ , de de igual forma en la reacción de síntesis del compuesto 114 ES de la Ecuación 29 el átomo de cobalto se reduce de  $\text{Co}^{+3}$  a  $\text{Co}^{+2,27}$ . Este comportamiento del estado de oxidación

<sup>80</sup> TOTH, L. E. et al. Processing of high temperature ceramics superconductors. Structure and properties. En: Chemistry of high-temperature superconductors ACS, symposium series.1987. p. 351.

<sup>81</sup> VALLDOR, Op. Cit., p. 925.

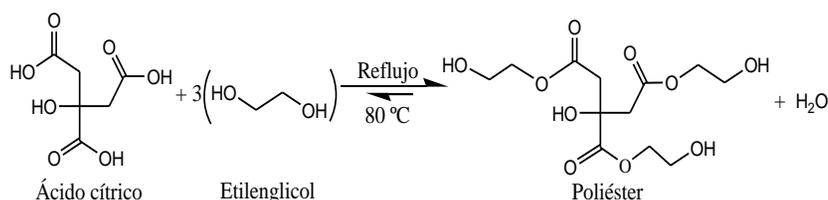
fraccionario del átomo de cobalto se debe a que las cobaltitas sintetizadas presentan un exceso de oxígeno en su red cristalina, con  $\delta=0,42$  y  $\delta=0,04$  para 112 ES y 114 ES respectivamente, además la no estequiometría del oxígeno en las cobaltitas, expresada por  $\delta$ , el Co puede adoptar diferentes estados de oxidación que puede variar de 2 a 3+, es decir la oxidación de los átomos de cobalto dependen del contenido extra de oxígeno.

## 5.2 SINTESIS DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR METODO DE PECHINI.

La patente original para el proceso de los precursores poliméricos o Pechini, indica la formación de una resina polimérica producida por poliesterificación de un quelato metálico complejo, usando ácidos hidroxycarboxílicos alfa tales como el ácido cítrico y alcoholes polihidroxílicos como el etilenglicol.

Para este método se prepararon dos soluciones (A y B) las cuales se hicieron reaccionar para obtener una resina polimérica y posteriormente obtener los compuestos deseados en forma de polvos cerámicos. La solución A contenía Ácido Cítrico (AC) y Etilenglicol (EG) en relación molar (1:4). Esta solución se sometió a reflujo a 80 °C, en agitación continua durante 30 min., la mezcla permitió obtener una solución viscosa transparente; la reacción propuesta es la que se plantea en el Esquema 3:

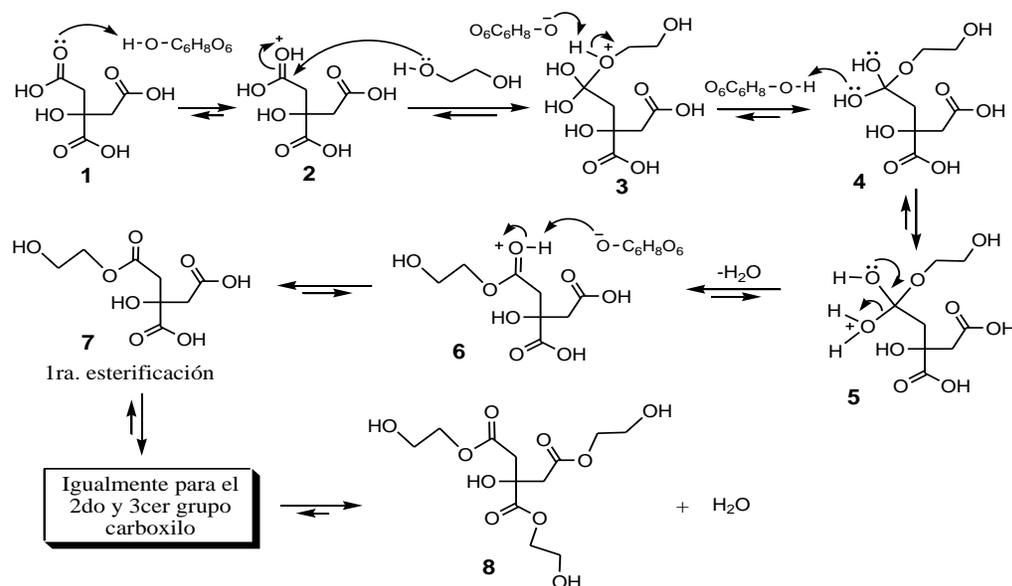
Esquema 3. Reacción general de obtención del poliéster.



La solución viscosa incolora traslúcida resultante corresponde a un poliéster que se obtiene mediante una reacción de Esterificación basada en la esterificación de Fischer en la cual consiste en hacer reaccionar un alcohol con un ácido y obtener un éster; en este caso el agente protonante es el mismo ácido cítrico. De acuerdo al mecanismo de reacción de Esterificación (Esquema 4), se inicia con la protonación del oxígeno del grupo carbonilo del ácido carboxílico (1), lo que provoca un aumento de la electrofilia de este grupo. A continuación una molécula de etilenglicol ataca al grupo carbonilo protonado (2) para formar un intermedio tetraédrico, luego la base conjugada del ácido cítrico abstrae un protón de la especie 3 solventando la carga positiva, a su vez otra molécula de ácido cítrico protona a uno de los hidroxilos del intermedio tetraédrico de la especie 4,

generando un nuevo intermedio tetraédrico (5) que contiene un excelente grupo saliente: el agua. La regeneración del grupo carbonilo provoca la expulsión de agua y la formación del éster protonado (6). Finalmente sucede una deprotonación del grupo carbonilo protonado por parte de la base conjugada del ácido cítrico, permitiendo así la compensación de carga del oxígeno, dando como producto un éster (7). Esta misma reacción de esterificación sucede dos veces para esterificar los demás grupos carboxilo, es decir, cada molécula de ácido cítrico sufre tres esterificaciones, obteniendo la especie 8 que corresponde al compuesto: 1,2,3-tricarboxilato de tris(2-hidroxi-etil)-2-hidroxi-propilo mostrado en el Esquema 4.

Esquema 4. Mecanismo de reacción de Esterificación.



Un aspecto que se verifica con este estudio es que la relación molar utilizada, 4:1, entre el etilenglicol y el ácido cítrico, es la más adecuada ya que en los estudios realizados por Franco<sup>82</sup> no se encontraron evidencias de grupos ácidos protonados, lo que indica que la esterificación ocurre en los tres grupos carboxilo (COOH) del ácido cítrico: dos grupos terminales y un grupo intermedio.

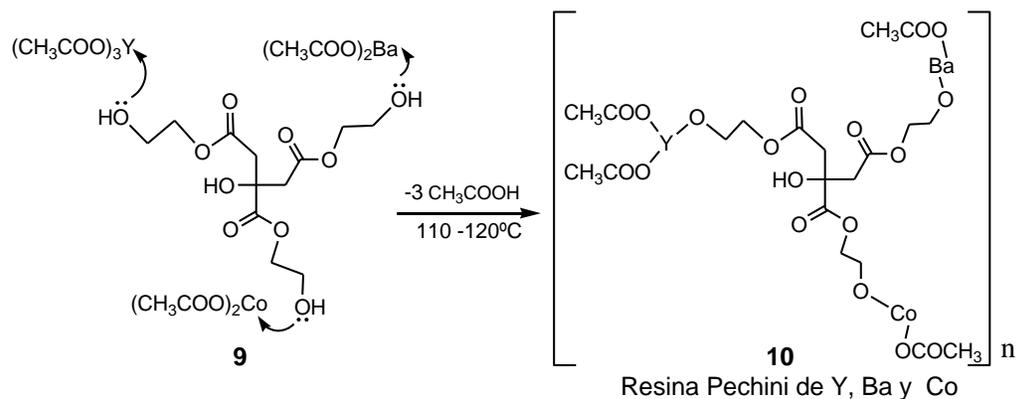
Después de obtener el poliéster, este se hizo reaccionar con la solución B (1 M) que contiene los cationes precursores de Y, Ba y Co en forma de acetatos, esta reacción se realizó bajo agitación magnética a 80 °C en un sistema de reflujo para promover la policondensación hasta que se obtuvo una solución traslúcida

<sup>82</sup> FRANCO, Y. Obtención y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio por el método de precursor polimérico (Pechini) y estudio preliminar de su uso como agente oxidante. Trabajo de Grado programa Química. Universidad del Cauca. 2009. pp. 80-90.

homogénea de color violeta. Como en el sistema se encuentran cationes presentes es posible la formación de quelatos, la solución se dejó envejecer durante 15 h para garantizar la completa quelación. (En los ensayos en que se requiere aumentar el pH a 5, 7 y 8 se agrega hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Al aumentar la temperatura entre 110-120 °C, los quelatos formados se polimerizan dando origen a una resina viscosa. Con el crecimiento del sistema polimérico, el complejo metálico es inmovilizado en una red semi-rígida del polímero orgánico, impidiendo así, la segregación de metales y garantizando, de este modo, la homogeneidad de la composición.

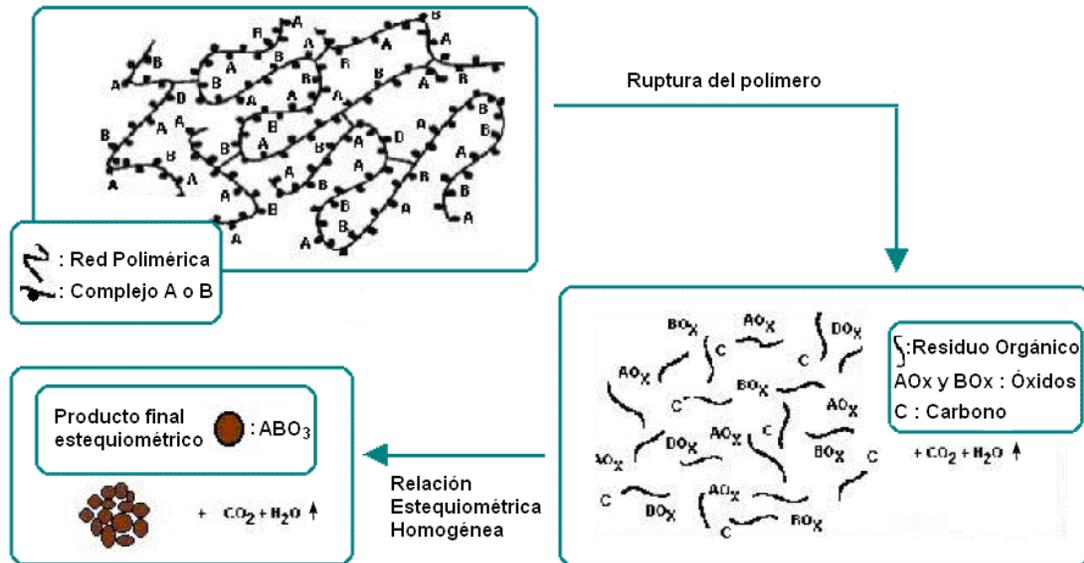
El mecanismo de reacción de la formación de la Resina Pechini es promovida por el aumento de la temperatura (110 -120 °C), donde los pares electrónicos de los grupos hidroxilo de la especie 8, atacan a los metales de Y, Ba y Co (en forma de acetatos), eliminándose en cada reacción una molécula del ión acetato que seguidamente es protonado con los átomos de hidrógenos liberados y posteriormente formar una molécula de ácido acético, al final de la reacción se eliminan tres (3) moléculas de ácido acético para la formación de una molécula de la resina polimérica de Pechini (10), como se muestra en el Esquema 5.

Esquema 5. Mecanismo de reacción de formación de la resina polimérica.



La resina Pechini obtenida según el Esquema 5, se calentó en una mufla a 120°C por 22 h, para eliminar el agua residual, luego se sometió a precalcificaciones de 250 y 350 °C en aire por 3 h respectivamente, garantizando la eliminación lenta de materia orgánica en forma de  $\text{CO}_2$ , el sólido obtenido fue macerado, luego de realizar tratamientos de calcinación entre 800 y 1100 °C por 15 h en atmósfera de aire, se obtienen los polvos cerámicos de los productos deseados (112 o 114).

Figura 10. Representación esquemática de obtención de un óxido metálico por el método de Pechini.



Fuente: PÔRTO, S. L. Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema CaxSr1-xWO4. Tese de doutorado. Programa de pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa , 2004.

La idea general tras la ruta del método Pechini fue reducir la individualidad de los diferentes iones metálicos, a partir de un conjunto estable de complejos metálicos. Con el crecimiento del sistema polimérico, el complejo metálico es inmovilizado en una red semi-rígida del polímero orgánico, impidiendo así, la segregación de metales y garantizando, de este modo, la homogeneidad de la composición. Con la calcinación en atmósfera ambiente, ocurre la ruptura del polímero (Figura 10), y por consiguiente, la formación de cristalitas de óxidos mixtos.

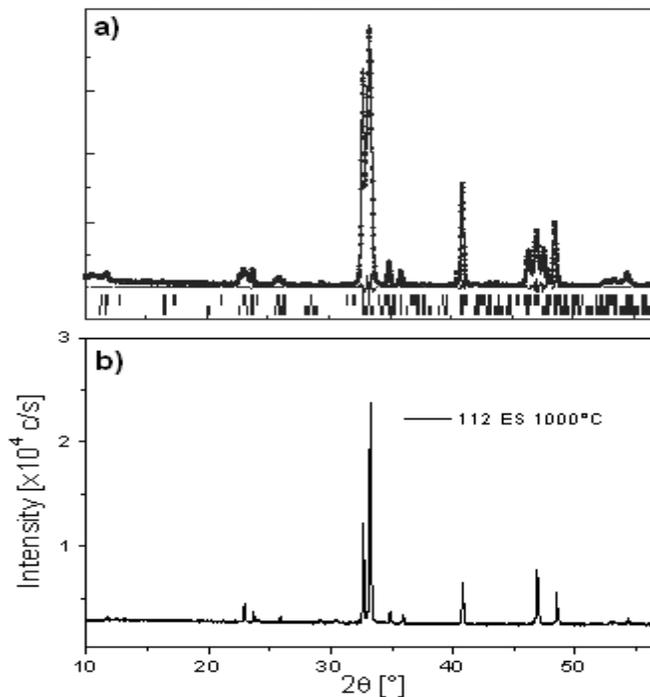
### 5.3 CARACTERIZACION DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO (DRX)

Cualquier sustancia química o compuesto inorgánico sintetizado, por cualquier vía, produce siempre un diagrama de difracción característico y, si la muestra como es el caso de estas cobaltitas, está compuesta por una mezcla de diferentes especies, el diagrama final, manifestará la suma de los efectos individuales de cada una de ellas.

La técnica de DRX por el método del polvo corresponde uno de los pocos métodos analíticos capaz de proporcionar información cualitativa de las fases cristalinas o

composiciones presentes en una cierta muestra, donde cada fase cristalina presenta un modelo característico que puede usarse como una verdadera huella digital para la identificación de la composición. Se caracterizaron las muestras de los polvos cerámicos de las cobaltitas:  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  (112), y  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  (114) obtenidas por dos métodos de síntesis: Reacción en Estado sólido (ES) y Método del precursor Polimérico o Pechini (MP), las cuales fueron caracterizadas por DRX con el objetivo de comparar los resultados obtenidos por ambos métodos, el efecto de pH, tratamiento térmico usado en el proceso de la formación y evolución de posibles fases secundarias, así como para obtener una elucidación de las características estructurales y el grado de cristalinidad de estos sistemas.

Figura 11. Difractogramas del compuesto  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  (112) .donde a) es el patrón de referencia ( $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ ,  $0,25 \leq \sigma \leq 0,44$ ) y b) muestra 112 ES.

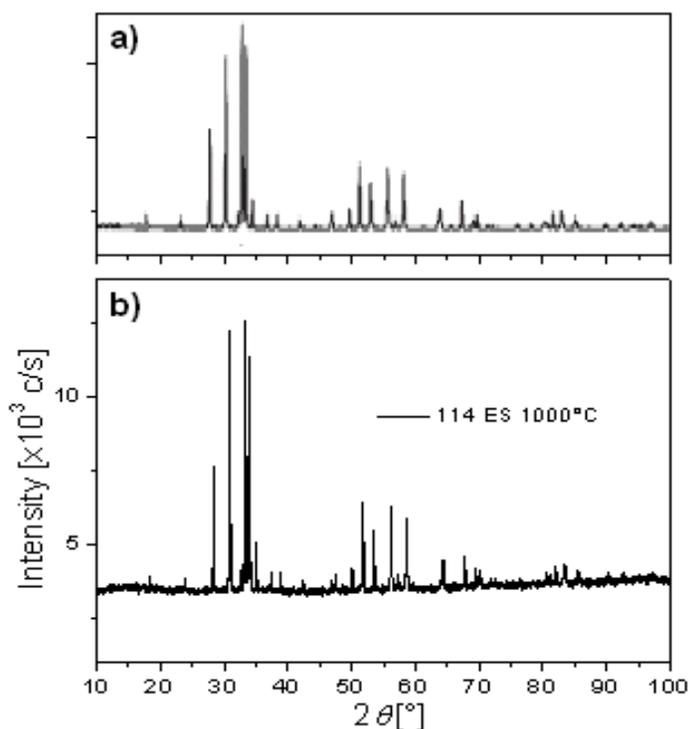


Fuente: Esta investigación.

En la Figura 11b se muestra el espectro de difracción de rayos X, obtenido a  $1000^\circ\text{C}$  para el sólido 112 ES, el difractograma muestra una estructura cristalina típica de una cobaltita tipo perovskita ya que las posiciones de los picos de difracción coinciden con los parámetros de red del patrón de referencia de la cobaltita 112 (Figura 11a). El patrón de difracción experimental se caracterizó por cinco picos de intensidad mayor a 6000 c/s (cuentas por segundo); con posiciones  $2\theta$  de  $32,679^\circ$ ,  $33,225^\circ$ ,  $40,765^\circ$ ,  $46,888^\circ$  y  $58,666^\circ$ ; estas reflexiones correspondieron a los planos (110), (102), (112), (200) y (212) respectivamente.

Los máximos de difracción del difractograma experimental fueron indexados usando el programa DICVOL91, el cual determinó los siguientes parámetros de red de celda unitaria:  $a=b = 3,8722 \text{ \AA}$ ,  $c=7,5014 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , que representan una estructura tetragonal, las cuales coinciden con las constantes de red reportadas en la literatura<sup>83</sup> y con las posiciones de Bragg de la tarjeta cristalográfica 171432-ICSD (*"Inorganic Cristal Structure Database"*) disponible en el software del equipo, MAUD (Tabla 4).

Figura 12. Difractogramas del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  (114) .donde a) es el patrón de referencia ( $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ) y b) muestra 114 ES.



Fuente: Esta investigación.

En la Figura 12b se muestra el difractograma de rayos X obtenido a  $1000^\circ\text{C}$  para el compuesto 114 ES. Al igual que para el sistema anterior, el patrón de difracción experimental contiene picos de difracción que coinciden con los parámetros de red del patrón de referencia de la cobaltita 114 (Figura 12a). El patrón de difracción experimental se caracterizó por cuatro picos de intensidad mayor a  $7000 \text{ c/s}$ ; con posiciones  $2\theta$  de  $28,324^\circ$ ,  $30,898^\circ$ ,  $33,394^\circ$  y  $34,005^\circ$ , estas reflexiones correspondieron a los planos (110), (103), (112) y (201) respectivamente. Según el

<sup>83</sup> AKAHOSHI, Op. Cit., p. 736.

programa DICVOL91 los parámetros de red de la celda unitaria son:  $a=b = 6,2994 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,2341 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$ , que representan una estructura hexagonal, las cuales coinciden con las constantes de red reportadas en la literatura<sup>84</sup> y con las posiciones de Bragg de la tarjeta cristalográfica 95745-ICSD del software de refinamiento MAUD (Tabla 5), al igual que en el compuesto anterior se observaron trazas de posibles fases secundarias pero su cantidad fue despreciable. Las señales de ruido o de fondo fueron atribuidas al equipo de difracción.

Tabla 5. Constantes de red para los polvos cerámicos 112 ES y 114 ES

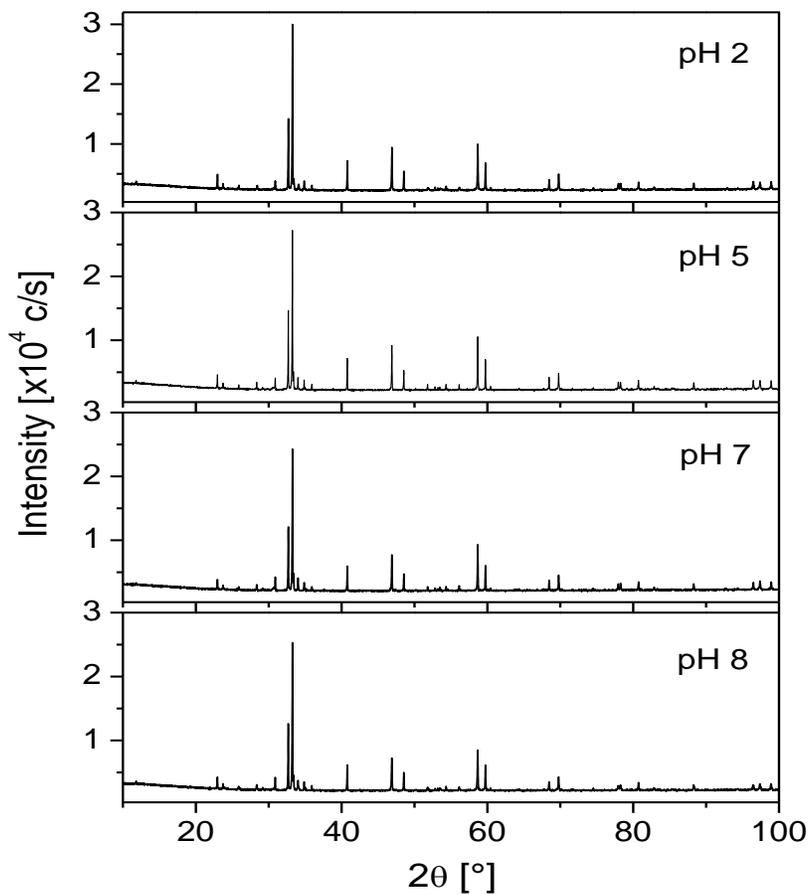
<i>Compuesto</i>	<i>Constantes de red</i>	<i>Experimental</i> ( $\text{\AA}$ )	<i>Refinados</i> ( $\text{\AA}$ )	<i>Literatura</i> ( $\text{\AA}$ )	<i>Tipo de Celda</i>
112 ES	a=b	3,8722	3,871	3,873	Tetragonal
	c	7,5014	7,502	7,503	
114 ES	a=b	6,2994	6,306	6,2982	Hexagonal
	c	10,2341	10,255	10,2467	

La importancia de los difractogramas experimentales (Figuras 11b y 12b) por vía cerámica o de reacción en estado sólido (refinados por método de Rietveld), radica en determinar la clase de estructura y los parámetros de red, debido a que pueden desarrollarse a lo largo del proceso de síntesis diversas clases de estructuras que aunque presentan la misma composición, pueden variar la estructura básica de la celda y de esta manera alterar algunas de sus propiedades eléctricas, ópticas y elásticas, en este caso se logró observar las difracciones de los compuestos esperados para los polvos cerámicos 112 ES y 114 ES respectivamente de acuerdo a los valores de parámetros de red y tipo de estructura (Tabla 5) que concuerdan con los reportados en las fichas cristalográficas del software MAUD y de la literatura, para ambos compuestos no se detectaron reflexiones debido a los precursores metálicos utilizados como carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ), óxido de ytrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) y óxido de cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), ni debido a la formación de óxidos mixtos como  $\text{BaCoO}_{3-x}$  y de  $\text{YCoO}_3$ ; la ausencia de estos tipos de compuestos es de vital importancia ya que con el empleo de tiempos de retención a altas temperaturas ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se logró la composición final deseada (Ecuaciones 28 y 29), por lo que se infiere que el uso de altas temperaturas disminuyó los tiempos de reacción y aseguraron la ausencia de impurezas en el compuesto final, confirmando así la eficiencia de síntesis de los polvos cerámicos (112 ES y 114 ES) por el método cerámico tradicional o de reacción en estado sólido.

<sup>84</sup> VALLDOR, Op. Cit., p. 923.

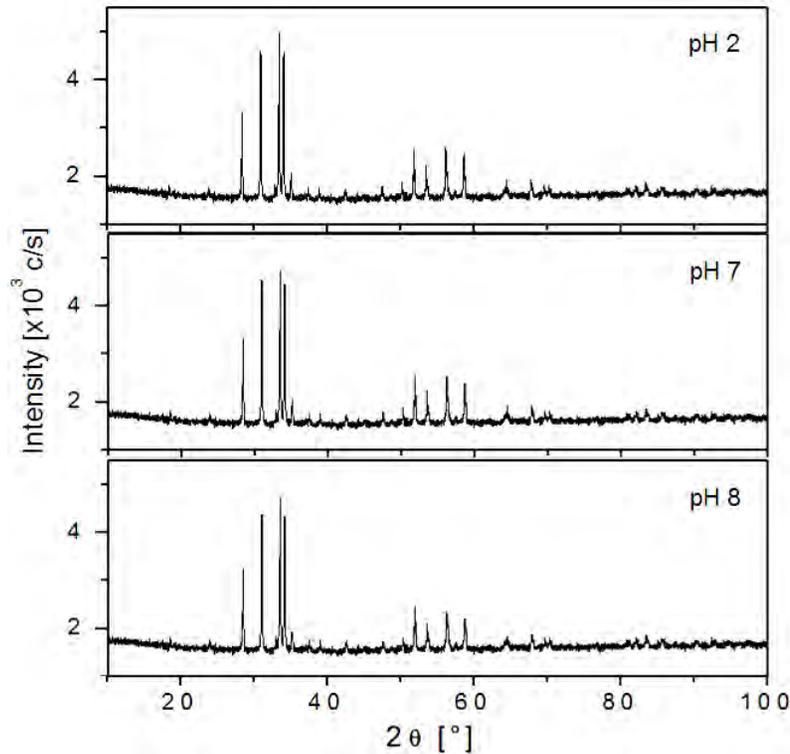
Con el fin de determinar el pH óptimo de formación de los compuestos 112 y 114 por el método del precursor polimérico (Pechini), se partió de la síntesis de los compuestos 112 y 114 a diferentes pH's (2, 5, 7 y 8), para ello se realizaron varios difractogramas para observar la evolución de cristalinidad del compuesto de acuerdo al pH utilizado como se muestran en la Figuras 13 y 14.

Figura 13. DRX de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  obtenidos a pH's diferentes y calcinados a  $900^\circ\text{C}$ .



Fuente: Esta investigación.

Figura 14. DRX de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  obtenidos a pH's diferentes y calcinados a 1000 °C.

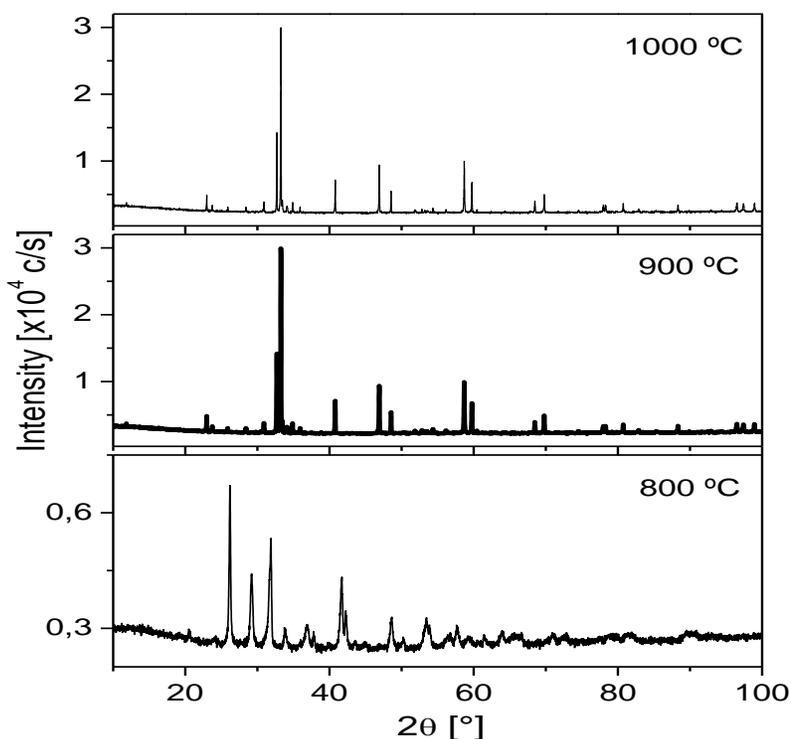


Fuente: Esta investigación.

Según los resultados de las Figura 13 y 14 se puede observar que la nitidez de los picos de difracción de cada difractograma denota una buena cristalización, es decir mejor ordenamiento de red estructural, que aumenta con la intensidad de los picos difractados, a medida que el pH es más ácido; en este caso los picos más intensos fueron los picos base con planos cristalográficos (102) y (112) para las muestras 112 MP y 114 MP, respectivamente, a pH 2, para ambas muestras, sin embargo, para eliminar cualquier clase de ruido o interferencia con el fin de que sean más perfectas las difracciones es necesario calcinar a una temperatura más elevada.

Para comprobar que a mayor temperatura se obtienen mejores reflexiones monofásicas, se prepararon compuestos 112 MP y 114 MP a pH 2 con temperaturas de calcinación por debajo y por encima de 900°C. La figuras 15 y 16 muestran los resultados de DRX a diferentes temperaturas de los polvos cerámicos 112 MP y 114 MP respectivamente.

Figura 15. DRX de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  obtenidos a pH 2 y calcinados a 800, 900 y 1000 °C/15h.

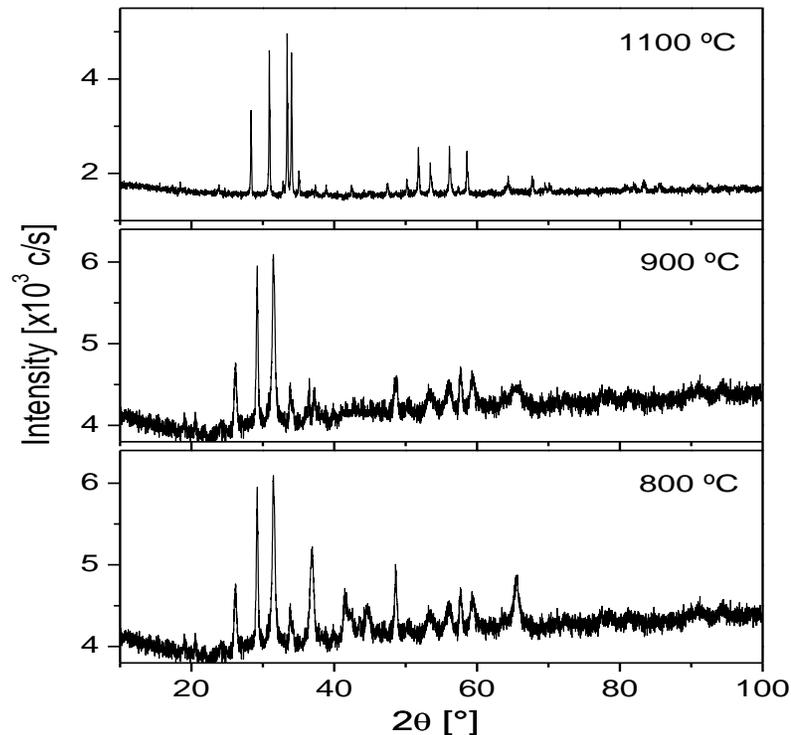


Fuente: Esta investigación.

De acuerdo a la Figura 15 se puede observar evidentemente que a mayor temperatura se obtiene mayor cristalinidad para el compuesto 112 por este método, se observa que el compuesto a temperatura de 800 °C se encuentra en estado precristalino y presenta reflexiones que corresponden a fases secundarias como los picos ubicados a  $29,21^\circ$  y  $31,87^\circ$  que se atribuyen a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{BaCoO}_3$  respectivamente, las otras reflexiones corresponden probablemente a materia orgánica y a posibles óxidos en descomposición; a 900 °C, desaparece la mayoría de los picos formados a 800 °C, además se observan los picos de difracción similares al patrón de difracción obtenido por 112 ES, sin embargo aparecen dos (2) picos de menor intensidad ubicados a  $28,43^\circ$  y a  $34,11^\circ$ ; el primero puede atribuirse a un óxido de cobalto mixto, debido al producto de la reacción del cobalto con los otros precursores y el segundo pico es atribuido a  $\text{YCoO}_3$ . (Asignación según la base de datos del equipo). Para eliminar las posibles trazas de fases secundarias formadas a 900°C se realizó una difracción del compuesto 112, preparado a 1000 °C (rendimiento de 94,5%), el cual según la Figura 15, se puede observar que el difractograma es muy similar al tomado a 900°C, se detectaron algunas trazas de impurezas pero su contenido fue despreciable,

además se obtuvieron picos más nítidos y mejor definidos, los cuales favorablemente coinciden con las reflexiones del patrón de referencia de la cobaltita 112.

Figura 16. DRX de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  obtenidos a pH 2 y calcinados a 800, 900 y 1100 °C/15h.



Fuente: Esta investigación.

De acuerdo a la Figura 16, al igual que en el compuesto 112 se puede observar que a mayor temperatura se obtiene mayor cristalinidad para el compuesto 114 por este método, se observa que el compuesto obtenido a 800 °C se encuentra en estado precristalino y presenta reflexiones que corresponden a fases secundarias en los picos ubicados a  $33,85^\circ$  y  $36,92^\circ$  que fueron atribuidos a  $\text{YCoO}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  respectivamente, las otras reflexiones corresponden probablemente a materia orgánica y a posibles óxidos en descomposición, a 900 °C, desaparecen algunos picos formados a 800 °C y se observa una eliminación gradual de algunas intensidades comprendidas ente  $35^\circ$ - $50^\circ$  y a  $65^\circ$  aproximadamente, debido a la eliminación lenta de posibles fases secundarias y materia orgánica remanente, a 1000 °C, el difractograma mostró reflexiones monofásicas, pero para eliminar cualquier clase de ruido o interferencias, con el fin de que sean más perfectos los

parámetros de red y más clara su fase, se realizó una síntesis del compuesto 114 a 1100 °C, con un rendimiento de 94,1%, el difractograma presentó una estructura muy cristalina y reflexiones intensas monofásicas del compuesto 114, las cuales satisfactoriamente coinciden con el patrón de referencia de la cobaltita 114, además no se encontraron evidencias de posibles fases secundarias o impurezas detectables

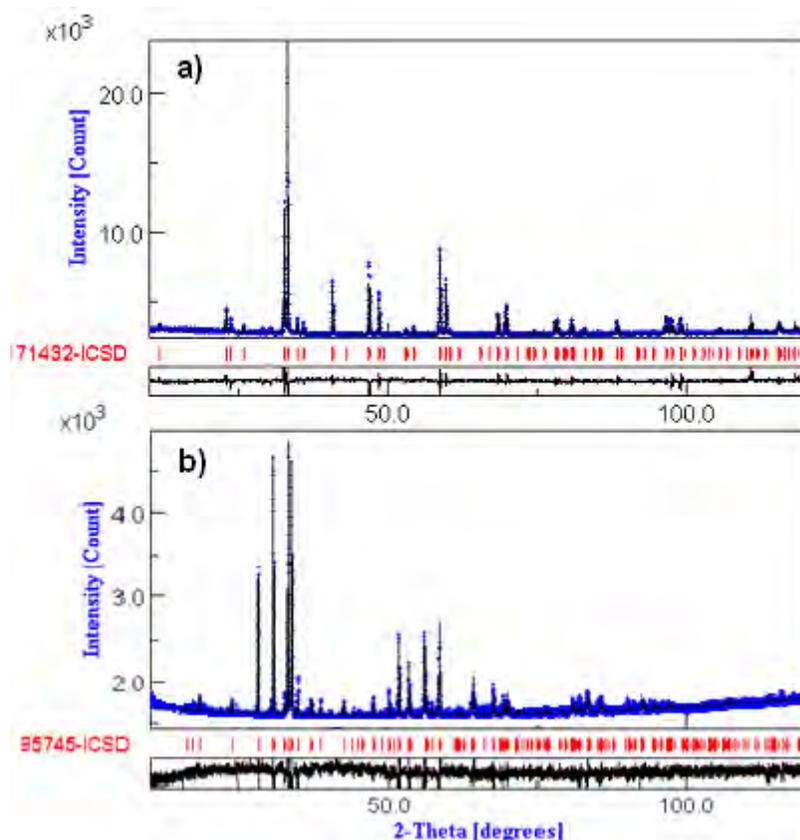
5.3.1 Parámetros de red. Según el indexado de los máximos de difracción, el difractograma, del compuesto 112 MP sintetizado a 1000 °C, se caracterizó por cinco picos de intensidad mayor a 7000 c/s; con posiciones  $2\theta$  de 32,697°, 33,256°, 40,796°, 46,906° y 58,684°, estas reflexiones correspondieron a los planos (110), (102), (112), (200) y (212) respectivamente. Se determinaron los siguientes parámetros de red de celda unitaria:  $a=b = 3,8708 \text{ \AA}$ ,  $c=7,4949 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , que representan una estructura tetragonal, las cuales coinciden con las constantes de red reportados en la literatura (Tabla 6); de igual manera el difractograma del compuesto 114 MP sintetizado a 1100 °C, se caracterizó por cuatro picos de intensidad mayor a 3000 c/s; con posiciones  $2\theta$  de 28,35°, 30,911°, 33,407° y 34,018°, estas reflexiones correspondieron a los planos (110), (103), (112) y (201) respectivamente. Se determinaron los siguientes parámetros de red de celda unitaria:  $a=b = 6,2972 \text{ \AA}$ ,  $c=10,2356 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta= 90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$ , que representan una estructura hexagonal, las cuales coinciden con las constantes de red reportados en la literatura. Para optimizar los parámetros de red del compuesto 112 MP y 114 MP se realizó refinamiento Rietveld (Ver Figura 17).

5.3.2 Refinamiento por el método de Rietveld. El método Rietveld (MR) es conocido como una herramienta poderosa en los análisis estructurales para casi todos los materiales cristalinos no disponibles en forma monocristalina, ya que permite realizar simultáneamente el refinamiento de celda unidad, de la estructura cristalina y el análisis microestructural con gran precisión en comparación con otros métodos. En este método la estructura cristalina es refinada de modo que el difractograma calculado con base en la estructura cristalina se asemeje al máximo del difractograma observado experimentalmente, representando de esa manera la mejor resolución para el refinamiento y consecuentemente la estructura real<sup>85</sup>. Los refinamientos de los compuestos 112 MP y 114 MP se realizaron a través del programa MAUD, con el objetivo de obtener los parámetros de red con mayor precisión y compararlos con los ya obtenidos con el programa DICVOL 91. Una vez ingresados los parámetros estructurales e instrumentales al programa MAUD, se obtienen los difractogramas refinados que se ilustran en la Figura 17.

---

<sup>85</sup> PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do método de rietveld. araraquara: UNESP, 2002. p. 46.

Figura 17. Patrones de DRX refinados para las muestras de a) 112 MP y b) 114 MP. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea continua es el patrón calculado, las líneas verticales (en rojo) indican las posiciones de Bragg y la curva debajo de estas corresponde a la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas.



Fuente: Esta investigación.

Según los resultados de la Figura 17 se observa que tanto para el compuesto 112 MP y 114MP se obtuvo la fase cristalina deseada, confirmando los resultados preliminarmente obtenidos de DRX en rutina convencional. También se observó una correlación entre los difractogramas experimentales y calculados, evidenciado por la pequeña variación en las intensidades, mostrando que los resultados son de alta confiabilidad. Los parámetros de red refinados para los compuestos 112 MP y 114 MP se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Constantes de red para los polvos cerámicos 112 MP y 114 MP.

<i>Compuesto</i>	<i>Constantes de red</i>	<i>Experimental</i> (Å)	<i>Refinados</i> (Å)	<i>Literatura</i> (Å)	<i>Tipo de Celda</i>
112 MP	a=b	3,8708	3,870	3,873	Tetragonal
	c	7,4949	7,499	7,503	
114 MP	a=b	6,2972	6,292	6,2982	Hexagonal
	c	10,2356	10,224	10,2467	

En el refinamiento por MR la etapa final es alcanzada cuando los parámetros no varían más y la función de minimización alcanza su valor mínimo. Sin embargo, la convergencia debe ser acompañada a través de algunos índices que son calculados al final de cada ciclo de refinamiento, una vez que esos parámetros se cuantifican, el valor de refinamiento está próximo del valor verdadero y es conocido como indicadores de calidad del refinamiento. Uno de los índices más importante para estimar la validez del ajuste es conocido como “bondad del ajuste” (S); para el refinamiento de las muestras 112 MP y 114 MP se obtuvieron los siguientes coeficientes de S: 0,5 y 0,6 respectivamente, estos valores de S están próximos de 1, indicando un buen ajuste de los datos de DRX. De acuerdo a los valores obtenidos para los parámetros de red calculados a partir de MR, se verifica que estos están muy cercanos de los valores calculados por el programa DICVOL 91, además presentan concordancia con los datos de la literatura<sup>86,87</sup> (Tabla 6) y con las posiciones de Bragg de las tarjetas cristalográfica 171432-ICSD y 95745-ICSD para los compuestos 112 y 114 respectivamente; validando así ambos métodos en la determinación de las constantes de red a partir de los datos de DRX. Sin embargo el cálculo por MR es más eficiente en lo que se refiere al número de informaciones proporcionadas sobre las propiedades cristalográficas con mayor validez sobre la estructura real a estudiar, confirmando así la eficiencia de síntesis de estos compuestos por el método de Precursores poliméricos (Pechini), con mayor grado de pureza y cristalinidad que los obtenidos por vía cerámica o de reacción en estado sólido.

Según la Tabla 7, la temperatura experimental de síntesis por estado sólido para la síntesis de la cobaltita 112 coincide con la temperatura de referencia<sup>88</sup> de una cobaltita con praseodimio, sin embargo por esta misma técnica de síntesis se obtuvo la cobaltita 114 a una temperatura de 1000° C, lo cual es inferior de la temperatura de referencia (1200°C), de esta forma se infiere que hubo una

<sup>86</sup> AKAHOSHI, Op. Cit., p. 736.

<sup>87</sup> VALLDOR, Op. Cit., p. 923.

<sup>88</sup> CONDER, Op. Cit., p. 258.

eficiente maceración de los óxidos precursores antes de la calcinación de la muestra y durante el tratamiento térmico se formó el compuesto al tener mayor área de contacto.

Tabla 7. Comparación de temperaturas obtenidas experimentalmente con las de referencia.

Método	<i>T Experimental</i> (°C)	<i>T Ref.</i> (°C)	<i>T Experimental</i> (°C)	<i>T Ref.</i> (°C)
	$YBaCo_2O_{5+\sigma}$	$PrBaCo_2O_{5+\sigma}$	$YBaCo_4O_{7+\sigma}$	
Estado sólido	1000	1000	1000	1200
Método químico	1000	1075	1000, 1100	1000

De acuerdo con las condiciones de síntesis experimentales del método Pechini fue posible obtener la cobaltita 112 a menor temperatura con respecto a la temperatura de síntesis de referencia<sup>89</sup>, para la síntesis de la cobaltita 114, la temperatura de síntesis experimental coincidió con la temperatura de referencia<sup>90</sup>; sin embargo para obtener mejores polvos cristalinos monofásicos, fue necesario aumentar la temperatura a 1100 °C y evidentemente se obtuvo mejores resultados a esta temperatura, es decir las temperaturas de síntesis por el método químico no siempre son inferiores a las temperaturas obtenidas por estado sólido, ya que a veces es necesario aumentar la temperatura por el método químico para obtener polvos cristalinos más perfectos y con mejores propiedades que los sintetizados por estado sólido.

5.3.3 Tamaño de cristalito. Los datos de DRX pueden ser usados no solamente para la adquisición de informaciones acerca de la estructura atómica de un cristal, también muestran gran aplicabilidad en procedimientos de determinación del tamaño medio del cristal en una muestra. Con el análisis de DRX fue posible estimar el tamaño de cristalito de los polvos cerámicos: 112 ES, 114 ES, 112 MP y 114 MP. El cálculo fue realizado teniendo en cuenta el pico de difracción más intenso (correspondiente al 100%) de cada difractograma obtenido para cada compuesto y la Ecuación de Scherrer (Ecuación 21), descrita en la parte metodológica. En la Tabla 8 se muestran los resultados del tamaño medio de partícula de los polvos sintetizados.

<sup>89</sup> FRONTERA, C., GARCIA, J. y CASTAÑO, O. Influence of R-ion size on spin state of Co and magnetic properties of  $RBaCo_2O_{5.5}$  cobaltites. *En: Journal of Applied Physics*. 2008, vol 103, p. 07F713.

<sup>90</sup> KARPINEN, Op. Cit., p. 493

Tabla 8. Tamaño medio de partícula de los polvos cerámicos, donde FWHM corresponde al ancho del pico a media altura.

<i>Compuesto</i>	<i>FWHM (°)</i>	<i>Diámetro de partícula (nm)</i>
112 ES	0,104	76,42
114 ES	0,086	92,00
112 MP	0,075	105,92
114 MP	0,146	54,25

El tamaño de partícula o cristalito es muy importante ya que los compuestos que presentan menor tamaño de partícula ofrecen aplicaciones muy interesantes en el campo de materiales nanoestructurados, en la Tabla 8 se observan importantes valores a nivel nanométrico de tamaño de cristalito, el menor tamaño medio de partícula se obtuvo para el compuesto 114 MP ; con un valor medio de 54,25 nm, sin embargo el valor del tamaño de partícula del compuesto 112 MP fue mayor al valor obtenido por el compuesto 112 ES; característica que fue atribuida a que el pico más intenso del compuesto 112 ES fue más ancho en comparación con la muestra 112 MP que presentó un pico más agudo e intenso. El compuesto 112 MP presenta un valor significativo de tamaño nanométrico si se compara con otros materiales cerámicos que presentan mayores tamaños de partícula a nivel micrométrico. Para analizar con más detalle la morfología de los compuestos cerámicos sintetizados, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

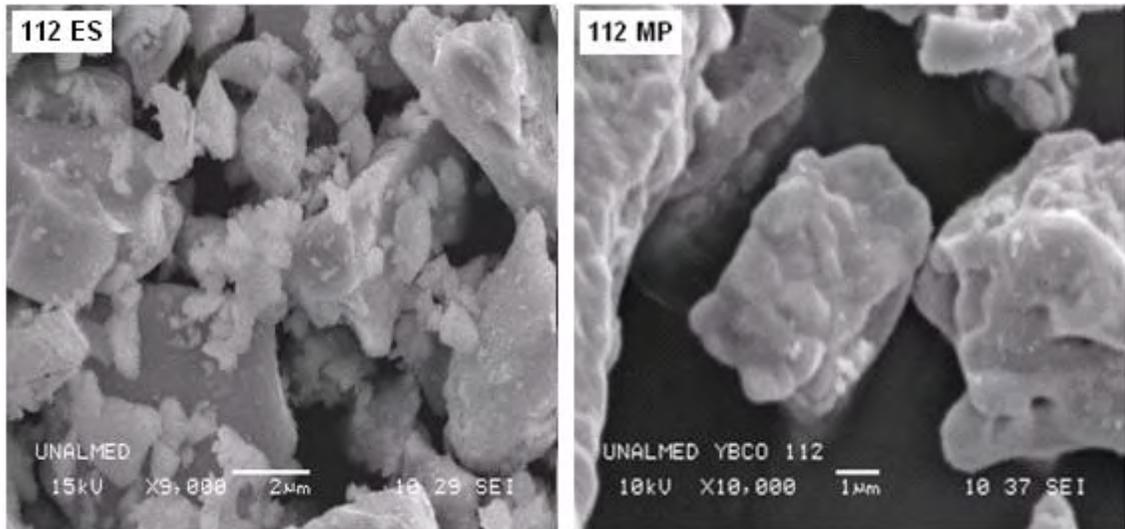
#### 5.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL

Para el estudio de la morfología de las partículas presentes en una determinada muestra se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con el fin de monitorear el grado de aglomeración y la forma del tamaño de las partículas. La Figura 19 presenta las micrografías obtenidas a 9000X, 5000X, 10000X y 15000X de magnificación para los compuestos 112 ES, 114 ES, 112 MP y 114 MP respectivamente. Para el análisis MEB, se observaron los mejores cristalitos y se realizó la captura del área de la imagen para cada muestra y sobre dicha área se realizó el análisis composicional de EDS para cada muestra, sin realizar promedios.

En las micrografías de la Figura 18, se observa la morfología de la muestra 112 sintetizada por estado sólido (112 ES), en la micrografía se observan formaciones de microestructuras, con estructuras primarias rodeadas de incrustaciones de gránulos o agregados de formas irregulares, en comparación con la micrografía de

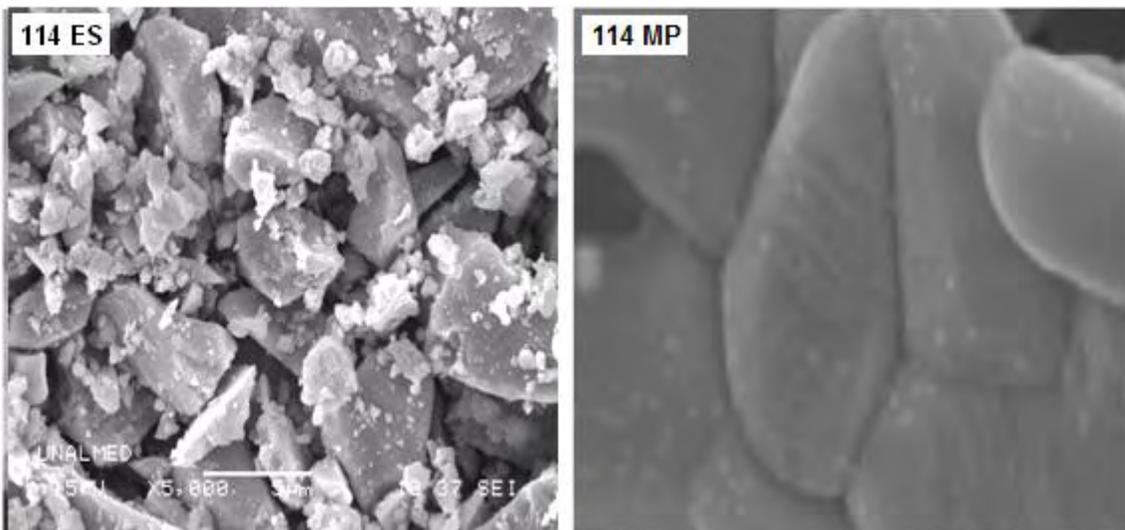
la muestra 112 sintetizada por el método del precursor polimérico (112 MP), se observó partículas con una buena disminución de agregados y con presencia de cristalitas uniformes y porosas, es decir se obtuvieron mejores cristales por este método químico.

Figura 18. Micrografías obtenidas de MEB de los compuestos 112 obtenidas por reacción en Estado Sólido (ES) y Método del precursor Polimérico (MP).



Fuente: Esta investigación.

Figura 19. Micrografías obtenidas de MEB de los compuestos 114 obtenidas por reacción en Estado Sólido (ES) y Método del precursor Polimérico (MP).



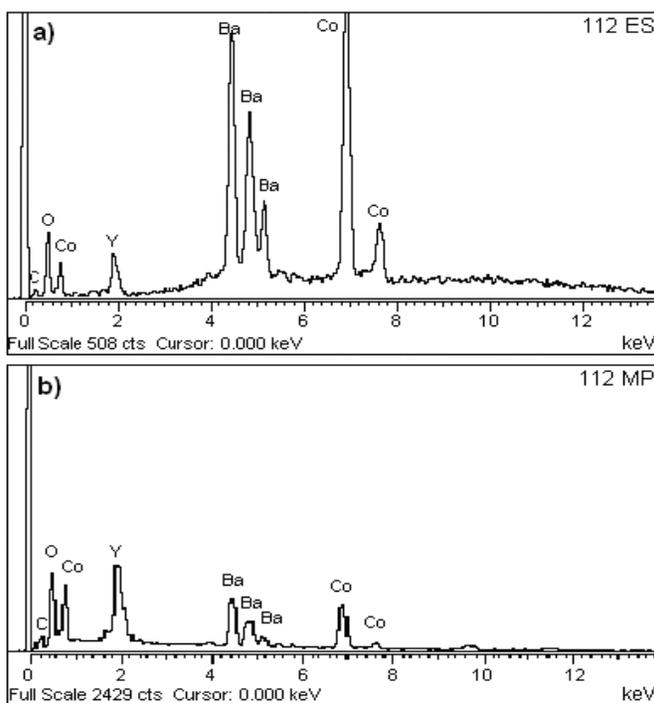
Fuente: Esta investigación.

De igual manera las en las micrográficas de la Figura 19, se observó que la muestra 114 sintetizada por reacción en estado sólido (114 ES) presentó cristalitas irregulares rodeados de agregados, a diferencia de la muestra 114 ES, la muestra 114 MP, presentó cristalitas uniformes y compactos con presencia de poros y límites de grano, además mostró el menor tamaño de partícula (~54 nm), a pesar de tener una magnificación de 15000X no se observaron trazas de agregados.

De las micrográficas de MEB se evidenció que a diferencia de las micrográficas obtenidas por estado sólido, las muestras sintetizadas por el método Pechini, presentaron mejores cristalitas uniformes y compactos con presencia de poros, los cuales son de vital importancia en muchas reacciones para la absorción de moléculas o como excelentes catalizadores.

Con el fin de determinar la composición elemental de los compuestos obtenidos (112 y 114), para establecer las correspondientes proporciones globales de los componentes para cada sólido, se aplicó la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS o EDX), dispuesta y calibrada con los patrones apropiados, con lo cual se efectuó un análisis elemental. Los espectros de EDS para los compuestos 112 ES y 112 MP se muestran en la Figura 20.

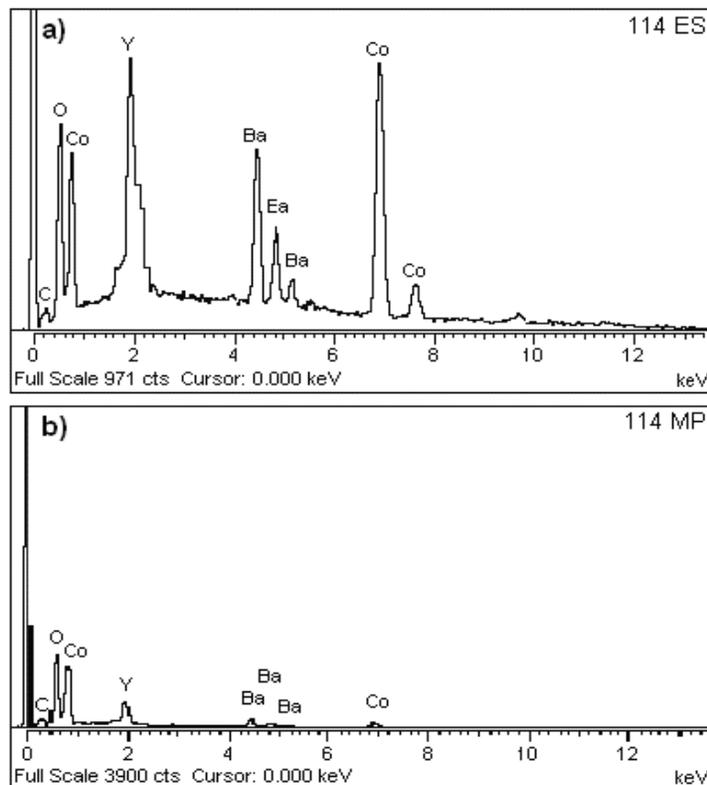
Figura 20. Espectros EDS. a) Compuesto 112 ES y b) 112 MP tomados a temperatura de ambiente.



Fuente: Esta investigación.

Tal como se indica en la Figura 20, los espectros de EDS del compuesto 112 ES y 112 MP tienen en común las posiciones de las líneas de emisión de rayos X de los átomos de de Ytrio (Z= 39), bario (Z= 56), cobalto (Z= 27) y oxígeno (Z= 8) como principales componentes de ambos sólidos. No se detectaron mayores contaminantes distintos al carbono, cuya línea espectral  $K\alpha_{1,2}$  observada aproximadamente a 0,2 keV , al igual como se observa en la Figura 21; estas trazas de carbono se deben al carbono presente en la cinta usada para fijar la muestra al porta muestras del microscopio. Para los compuestos 112 ES y 112 MP se hallaron el porcentaje másico teórico, el porcentaje másico obtenido por EDS y el error porcentual calculado entre los dos valores los cuales se presentan en la Tabla 9.

Figura 21. Espectros EDS. a) Compuesto 114 ES y b) 114 MP tomados a temperatura de ambiente.



Fuente: Esta investigación.

Tabla 9. Error porcentual entre los porcentajes másicos obtenidos por EDS y teóricamente de los compuestos 112 ES y 112 MP.

<i>Compuesto</i>	<i>Elemento</i>	<i>W EDS (%)</i>	<i>W Teórico (%)</i>	<i>Error Porcentual</i>
112 ES	Co K	40,54	34,25	18,36
	Y L	16,75	25,84	35,18
	Ba L	42,71	39,91	7,02
112 MP	Co K	36,29	34,25	5,96
	Y L	22,42	25,84	13,23
	Ba L	41,29	39,91	3,46

Al igual que el compuesto con sistema 112, en la Figura 21, los espectros de EDS del compuesto 114 ES y 114 MP tienen en común las posiciones de las líneas de emisión de rayos X de los átomos de Yttrio (Z= 39), bario (Z= 56), cobalto (Z= 27) y oxígeno (Z= 8) como principales componentes de ambos sólidos. Los resultados obtenidos del análisis elemental por EDS se muestran en la Tabla 10 con sus respectivos errores porcentuales para los compuestos 114 ES y 114 MP.

Tabla 10. Error porcentual entre los porcentajes másicos obtenidos por EDS y teóricamente de los compuestos 114 ES y 114 MP.

<i>Compuesto</i>	<i>Elemento</i>	<i>W EDS (%)</i>	<i>W Teórico (%)</i>	<i>Error Porcentual</i>
114 ES	Co K	54,17	51,03	6,15
	Y L	15,47	19,24	19,59
	Ba L	30,36	29,73	2,12
114 MP	Co K	52,79	51,03	3,45
	Y L	18,42	19,24	4,26
	Ba L	28,78	29,73	3,20

El error porcentual entre el valor del porcentaje teórico de masa y el obtenido por EDS de los diferentes elementos, se atribuye a la detección de los rayos X provenientes muestras que contienen elementos con número atómico  $Z < 11$  (Na) generan rayos X de baja energía ( $< 1$  keV) que usualmente son absorbidos por la ventana protectora del detector (usualmente es de Berilio o carbono). El Berilio tiene una línea K de 112 eV, el carbono tiene una línea K de 282 eV y la línea K $\alpha$

del Oxígeno es de 525 eV. Como están dentro del mismo orden de magnitud ( $< 1$  keV), la probabilidad de que el fotón sea absorbido es alta<sup>91,92</sup>.

Sin embargo para corregir este tipo de interferencias, el equipo realiza un análisis composicional sin tener en cuenta las emisiones bajas de rayos x de los átomos con número atómico  $< 11$  ya que la técnica es muy confiable para analizar composiciones con número atómico entre 10 y 92. Los resultados de EDS mostraron la composición estequiométrica elemental de cada compuesto sin la presencia de impurezas en los compuestos sintetizados, según los resultados de EDS, para los compuestos 112 MP y 114MP, se obtuvieron composiciones de  $Y_{0,9}Ba_1Co_{2,1}O_x$  e  $Y_1Ba_1Co_{4,1}O_x$  respectivamente, de igual forma, para los compuestos 112 ES y 114 ES se obtuvieron composiciones de:  $Y_{0,6}Ba_1Co_{2,3}O_x$  e  $Y_{0,8}Ba_1Co_{4,2}O_x$  respectivamente. De acuerdo a lo anterior, se obtienen mejores resultados para los compuestos sintetizados por el método de precursores poliméricos, los cuales se aproximan más a la composición estequiométrica deseada, en comparación con los obtenidos por estado sólido. En las anteriores fórmulas nominales, la composición del oxígeno se desconoce debido que la técnica de EDS es confiable para analizar la composición elemental para compuestos que presenten átomos con número atómico mayor a 10 como se mencionó anteriormente. Por tal razón para determinar la cantidad de oxígeno no estequiométrico de los compuestos sintetizados, se utilizó la técnica de yodometría que se analiza a continuación.

## 5.5 DETERMINACION DEL OXÍGENO NO ESTEQUIOMÉTRICO DE LAS COBALTITAS 112 Y 114 POR YODOMETRIA

Las soluciones patrón de la mayoría de los reductores tienden a reaccionar con el oxígeno atmosférico. Por esta razón, casi nunca se utilizan reductores para la valoración directa de analitos oxidantes; en su lugar se utilizan métodos indirectos, entre los cuales se destaca la yodometría que utiliza como agente reductor al ion tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) y que incluye al yodo como intermediario para determinar agentes oxidantes<sup>74</sup>. La técnica yodométrica es frecuentemente aplicada en el análisis del contenido de oxígeno de óxidos de cobalto tipo perovskitas<sup>93,94,95,96</sup>. En el presente estudio, el análisis de titulación yodométrica fue aplicado a las muestras 112 ES, 112 MP, 114 ES y 114 MP de acuerdo al montaje de la Figura 9

<sup>91</sup> GOLDSTEIN, J. Practical Scanning Electron Microscopy, Ed. Plenum Press, New York, 1975.

<sup>92</sup> SKOOG, et al. Fundamentos de Química Analítica. 8ª Ed. México D.F.: International Thomson Editores S.A., 2005. 1172 p.

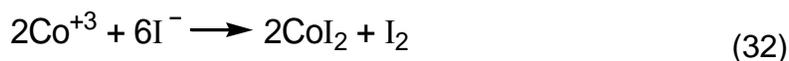
<sup>93</sup> MARTIN, C. et al. *En*: Appl. Phys. Lett. 1997, vol. 71, p. 1421.

<sup>94</sup> MAIGNAN, A. et al. *En*: J. Solid State Chem., 1999, vol. 142, p. 247.

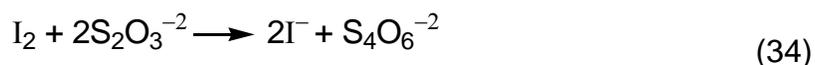
<sup>95</sup> SUNDSTROM IV, J. E.; RAMANUJACHARY K. V y GREENBLATT, M. *En*: J. Solid State Chem., 1998, vol. 139, p. 388.

<sup>96</sup> BRINKS, H. W. et al. *En*: J. Solid State Chem., 1999, vol. 147, p. 464.

propuesta en la metodología, en el cual la muestra a estudiar fue disuelta en una solución ácida y luego son reducidas las especies de cobalto,  $\text{Co}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+4}$  a  $\text{Co}^{+2}$  con la adición de yoduro de potasio (KI en exceso) en una solución ligeramente ácida (Ecuaciones 32 y 33):



El yodo liberado se valoró entonces con una solución patrón de tiosulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , uno de los pocos agentes reductores que es estable frente a la oxidación por aire<sup>74</sup>. Con el yodo el ion tiosulfato se oxida cuantitativamente a ion tetrionato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$ ), de acuerdo con la semirreacción (Ecuación 34):



La conversión cuantitativa del ion tiosulfato en ion tetrionato mostrada en la Ecuación 34 requiere un pH menor de 7. Para prevenir la oxidación del agente reductor (KI) por el oxígeno, la solución ácida usada como solvente y el medio de titulación, fueron liberados de oxígeno disuelto, antes de cada experimento, mediante burbujeo de nitrógeno; además fue necesario realizar todas las titulaciones bajo atmósfera de nitrógeno.

Los resultados de la titulación yodométrica y el contenido del oxígeno se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Valores de contenido de oxígeno de los compuestos 112 y 114

Muestra	Volumen gastado $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,03 N (mL)		Desviación estándar (S)	Contenido de Oxígeno	Exceso de Oxígeno ( $\sigma$ )
	Replicas	Promedio, X			
112 ES	3,68 ; 3,67; 3,67 ; 3,66	3,67	0,0082	5,42	0,42
112 MP	3,71 ; 3,70; 3,69 ; 3,69	3,70	0,0096	5,44	0,44
114 ES	2,12 ; 2,10; 2,12 ; 2,11	2,11	0,0096	7,04	0,04
114 MP	2,11 ; 2,10; 2,10 ; 2,11	2,10	0,0058	7,02	0,02

En la Tabla 11 se muestran valores muy significativos del contenido de oxígeno en las cobaltitas estudiadas ya que los valores de sigma ( $\sigma$ ) para la cobaltita 112, comprendidos entre 0,25 y 0,44 corresponden a una estructura tetragonal según los estudios de D. Akahoshi<sup>97</sup> et al., la cual coincide con el tipo de celda obtenida mediante el refinamiento Rietveld de los espectros de DRX. De la misma manera los valores del exceso del oxígeno no estequiométrico ( $\sigma$ ) en las cobaltitas 114, se encuentran comprendidos entre 0,01 y 1,5, lo que concuerda con la literatura<sup>98,99</sup> en donde no se induce oxígeno por presión, ya que cuando se inyecta oxígeno puro durante el tratamiento térmico se alcanzan valores altos de oxígeno con  $\sigma=1,5$  y  $\sigma=0,52$  para las cobaltitas 114 y 112 respectivamente según reportes de literatura. A pesar que la estructura básica de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  permite en gran medida el acomodamiento de átomos de oxígeno, su estructura no se desvía significativamente de los patrones normales de la estructura hexagonal<sup>100</sup>. Un aspecto muy importante, mediante la cuantificación del contenido de oxígeno, se comprueba que las cobaltitas obtenidas se caracterizan por contener un exceso de oxígeno no estequiométrico, el cual contribuye en las propiedades físicas y químicas para este tipo de compuestos.

## 5.6 INFLUENCIA DEL OXÍGENO NO ESTEQUIOMÉTRICO

Para explicar el oxígeno no estequiométrico, se acude a los defectos cristalinos. Estos pueden ser defectos por su propia naturaleza llamados Intrínsecos y defectos añadidos llamados, extrínsecos. En ambos casos la carga total del cristal debe ser cero. Si se tiene el compuesto  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  (112), y si  $\sigma = 0$ , se tendría una carga negativa de  $-10$  que se compensaría con  $+3$  del Y,  $+2$  del Ba y correspondería al Co, un estado de oxidación fraccionario de  $+2,5$  que por  $\text{Co}_2$  se completaría las  $+10$ . Como el  $\text{Co}^{+2,5}$  es poco probable, significa que el Co, debe estar compuesto por estados de oxidación de  $+2$  y  $+3$ . Este tipo de compuestos 112, podría ser explicado de la misma forma como en los compuestos tipo  $\text{RBaCo}_4\text{O}_8$ , en donde los estados de oxidación fijos de los iones  $\text{Y}^{+3}$  y  $\text{Ba}^{+2}$  permiten necesariamente que los oxígenos extra se enlacen con algunos de los iones de cobalto presentándose variación en los estados de oxidación con un promedio entre  $+2,25$  y  $+2,75$ , al igual que los compuestos superconductores, tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  donde el Cu trabaja con dos estados de oxidación de  $\text{Cu}^{+3}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ , según lo expresa Harris (1987) en el caso del Co puede ocurrir lo mismo trabajar con estados de oxidación de  $+2$  y  $+3$ . Igual tratamiento valdría para los compuestos tipo  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  donde al cobalto le correspondería un estado de oxidación de  $+2,25$ .

---

<sup>97</sup> AKAHOSHI, Op. Cit., p. 736.

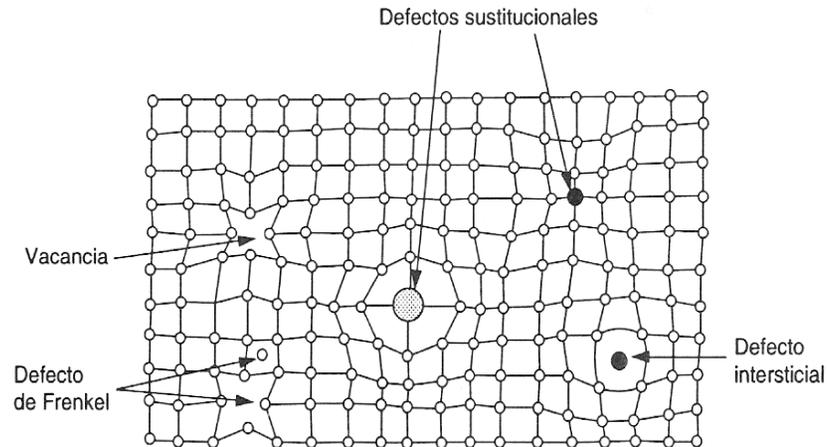
<sup>98</sup> VALLDOR, Op. Cit., p. 923.

<sup>99</sup> KARPINEN, Op. Cit., p. 493

<sup>100</sup> JIA, Y. et al. En: J. Am. Chem. Soc.2009, vol. 131, p. 4880.

Los defectos cristalinos que son muy comunes en estos tipos de compuestos, la Figura 22 muestra estos tipos de defectos. Una red de un compuesto como las cobaltitas mencionadas, es poco probable que sea perfecta y dispondrá de defectos tipo Vacancias, que corresponden cuando falta un átomo interno en un nodo de la red. Se origina por el movimiento de un átomo interno de la red hacia la superficie externa o interna. Puede ocurrir cuando la temperatura es muy alta.

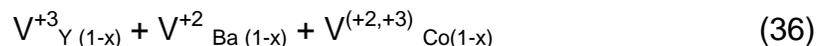
Figura 22. Red cristalina con varios tipos de defectos puntuales.



De acuerdo a los resultados del contenido de exceso de oxígeno no estequiométrico, el oxígeno extra en la red cristalina podrían generar defectos cristalinos y como consecuencia generar intersticios y vacancias, de acuerdo al estudio de J. Palma<sup>101</sup> et al., sobre la química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita  $ABO_3$ , se puede asociar al estudio de las cobaltitas y con referencia a lo expuesto por Harris<sup>53</sup>, se podría plantear la siguiente ecuación, partiendo del supuesto que el  $Co^{+3}$  se reduce a  $Co^{+2}$ :



Donde V representa una vacancia. En términos generales se puede plantear que existen vacancias en los otros elementos de la cobaltita 112, de acuerdo a la siguiente expresión (Ecuación 36):



<sup>101</sup> PALMA, J. et al. En: BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 1991, vol. 30, p. 472.

De igual forma las Ecuaciones 35 y 36 pueden plantearse para las vacancias de la cobaltita 114. De esta manera y aunque este estudio no pretende calcular el número de vacancias, es claro que la no estequiometría del oxígeno en el cálculo por yodometría se explica por ese tipo de defectos.

Esto se comprueba de acuerdo a los resultados obtenidos por MEB, en donde la cobaltita 112 sintetizada por método Pechini, presentó el mayor número de poros con respecto a la 114 sintetizada por el mismo método, lo cual se infiere que la muestra 112 es de mayor naturaleza porosa que la muestra 114, si la muestra 112, sintetizada por estado sólido, estuviera perfectamente cristalina, también presentaría poros en sus cristalitos, pero debido que el método de reacción en estado sólido es térmicamente muy agresivo durante la formación del producto, los cristalitos se rompen y se fracturan por este motivo se observaron cristalitos quebradizos en comparación con los obtenidos por método Pechini, que fueron más uniformes y con presencia de poros. La presencia de mayor número de poros significa que el compuesto puede absorber más moléculas de oxígeno, en este caso las muestras absorbieron el oxígeno atrapado en la mufla durante la síntesis, razón por la cual las cobaltitas 112 presentaron mayor contenido de oxígeno extra que las cobaltitas 114, según valores de sigma ( $\sigma$ ) de la titulación yodométrica de la Tabla 11.

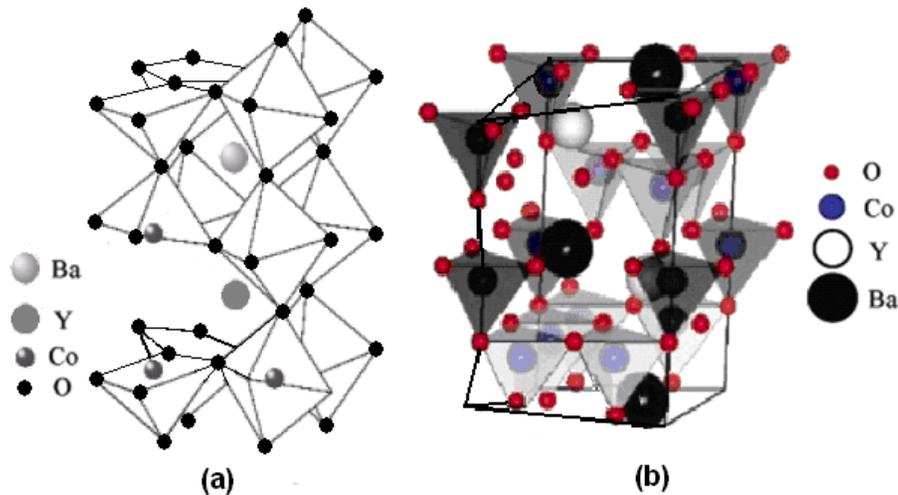
Según la literatura los compuestos tipo 114 pueden alojar mayor número de átomos de oxígeno en comparación con los compuestos 112, pero esto se logra cuando se induce oxígeno puro por presión durante el tratamiento térmico, llegando a valores de  $\sigma=0,52$  y  $\sigma=1,5$  para los compuestos 112 y 114 respectivamente. Sin embargo en tratamiento térmico de síntesis en aire sin inducción de oxígeno, las cobaltitas sintetizadas presentaron valores de exceso de oxígeno que concuerdan con los valores de sigma ( $\sigma$ ) reportados en literatura en donde no se induce oxígeno por presión (ver Tabla 12).

Tabla 12. Valores del estado de oxidación mixto del cobalto y contenido de oxígeno no estequiométrico de los compuestos 112 y 114.

<i>Muestra</i>	<i>Estado de oxidación Co</i>	<i>Volumen Celda (<math>\text{Å}^3</math>)</i>	<i>Exceso de Oxígeno (<math>\sigma</math>)</i>	<i>Valores <math>\sigma</math> reportados</i>
112 ES	2,92	112,48	0,42	0,25 ~ 0,52
112 MP	2,94	112,29	0,44	
114 ES	2,27	351,70	0,04	0,01 ~ 1,5
114 MP	2,26	351,51	0,02	

De acuerdo con los valores de volumen de celda de la Tabla 12, por síntesis de estado sólido se obtuvieron el mayor volumen de celda, debido, a que el sometimiento brusco de altas temperaturas durante la formación del producto, los cristales no se ordenan perfectamente y se generan defectos de red tipo vacancias y durante la absorción de átomos de oxígenos extra, es más difícil su ingreso a la red cristalina y cuando lo hacen por defecto intersticial se generan más distorsiones, como se observa en la Figura 23, aumentando así el volumen de celda, que a diferencia de los compuestos sintetizados por método Pechini, el volumen de celda es menor ya que los cristales son más uniformes y ordenados permitiendo así un ingreso más fácil de átomos de oxígeno mediante los poros formados, hacia la red cristalina.

Figura 23. Distorsiones estructurales, de (a) octaedros en  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  y (b) de tetraedros en  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$



El oxígeno no estequiométrico además de influir con el número de coordinación y tipo de celda cristalina, influye también con el número de oxidación y por consiguiente con la valencia del átomo de cobalto; según los estados de oxidación hallados indirectamente con el contenido de oxígeno, mostrados en la Tabla 12, las muestras tipo 112 presentaron un número de oxidación aproximadamente de +2,93, el cual es mayor con respecto al compuesto 114 con número de oxidación aproximado de 2,265, esto sugiere que el átomo de cobalto de la cobaltita 112 presentó mayor capacidad de formar enlaces (valencia) con los átomos de oxígeno extra, esto se comprueba por los modelos estructurales reportados para estos tipos de estructuras donde el número de coordinación de los átomos de cobalto de las cobaltitas tipo 112 es de tipo octaédrico, en comparación con el número de coordinación del átomo de cobalto de los compuestos tipo 114 que son de tipo tetraédrico, debido a que los entornos de coordinación más observados

para Co(III) son de tipo octaédrico y tetraédrico (ver Figura 23), aunque este último es poco frecuente en materiales cerámicos, adoptándose preferentemente el octaédrico o piramidal de base cuadrada, también pueden ocurrir efectos de desplazamiento de cationes o distorsiones estructurales como distorsión de octaedros  $\text{BO}_6$  en cobaltitas tipo 112 y distorsión de tetrahedros  $\text{BO}_4$  en cobaltitas tipo 114, según lo propuesto en esta investigación, estos tipos de defectos podrían ser generados por el acomodamiento y/o introducción de oxígenos en la red de las cobaltitas con sistema  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  e  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ .

En comparación con la muestras sintetizadas por estado sólido, los compuesto sintetizados por método Pechini resultaron presentar mejores propiedades estructurales morfológicas y magnéticas, en especial la muestra 114 sintetizada por método Pechini, presentó una pérdida de átomos de oxígeno extra, debido que fue calcinado a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  y durante este tratamiento térmico posiblemente se generaron vacancias de oxígeno y por consiguiente una disminución del número de poros del cristalito tal como se muestra en la micrografía por análisis MEB, la temperatura fue incrementada para obtener mejores polvos cristalinos y evidentemente presentaron mejores propiedades eléctricas y magnéticas las cuales son afectadas por el contenido de oxígeno extra, generando un flujo electrónico o gas electrónico dentro de la estructura, que al interactuar con un campo magnético me generan comportamientos tipo paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético, tal como se muestran en las figuras 24 y 25 del Anexo A. Estos tipos de comportamientos son de mucha importancia no solo en el campo de la química, sino también en el campo de la física, electrónica y nanotecnología para la aplicación de números dispositivos como sensores de gases, celdas de combustible, almacenamiento y demás dispositivos semiconductores y superconductores.

## CONCLUSIONES

Con esta investigación se lograron obtener cuatro (4) cobaltitas con sistema  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  (112) e  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  (114), basándose en las técnicas de reacción por estado sólido (ES) y método de precursores poliméricos (MP), Los mejores cristales se obtuvieron a  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$  a pH 2.

Los resultados obtenidos mediante refinamiento Rietveld, muestran mayor grado de presencia de fase dominante en la síntesis por MP en comparación con la ruta por ES, obteniendo los siguientes parámetros de red para la cobaltita 112 obtenida por ES:  $a=b= 3,871 \text{ \AA}$ ,  $c= 7,502 \text{ \AA}$ , los cuales son muy similares a los obtenidos por vía húmeda para la cobaltita 112 MP:  $a=b= 3,870 \text{ \AA}$  y  $c= 7,499$ , de igual forma existe correlación para la cobaltita 114 ES con  $a=b= 6,306 \text{ \AA}$ ,  $c= 10,255 \text{ \AA}$  con los obtenidos por la cobaltita 114 MP con  $a=b= 6,292 \text{ \AA}$  y  $c= 10,224 \text{ \AA}$ . Según estos resultados los compuestos 112 y 114 cristalizaron en un estructura tetragonal y hexagonal respectivamente, al igual que en los datos obtenidos mediante el programa DICVOL 91, además todos estos parámetros de red son muy consistentes con los expuestos en la literatura.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) mostraron la presencia de fracturas y desorden granular característico en las perovskitas, los tamaños de grano fueron calculados según la fórmula Scherrer, obteniendo el menor tamaño de grano para la cobaltita 114 MP, un valor de  $54,25 \text{ nm}$ , este resultado se corrobora con las micrografías obtenidas por MEB ya que se obtienen partículas más compactas y estrechas, además su distribución es más homogéneas sin presencia de agregados. Por la técnica de caracterización composicional (EDS), demostró que las cobaltitas obtenidas por método de Pechini presentaron composiciones más cercanas a las teóricas en comparación con las cobaltitas obtenidas por estado sólido.

Se logró cuantificar el oxígeno no estequiométrico mediante la técnica de titulación codométrica en atmósfera de nitrógeno, obteniendo valores medios de  $\sigma=0,43$  y  $\sigma=0,03$  para las cobaltitas  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  e  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  respectivamente, los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos de contenido extra de oxígeno, en donde no se induce oxígeno por presión, según reportes de la literatura, además las cobaltitas tipo 112 presentaron mayor contenido de oxígeno extra debido al entorno octaédrico de los átomos de cobalto y su capacidad de formar más enlaces con átomos extras de oxígeno.

El contenido de oxígeno no estequiométrico determinado por yodometría influye notablemente en las propiedades físicas y químicas, ya que el contenido extra de oxígenos provocó cambios en la valencia de Co. Esto fue particularmente notorio para 112, lo que coincide con la mayor cantidad de oxígeno incorporado por esta cobaltita. El cambio del estado de oxidación de Co demuestra que el oxígeno no

estequiométrico indujo cambios en la estructura provocados por defectos cristalinos tipo vacancias e intersticiales.

## RECOMENDACIONES

Explorar la aplicabilidad de otros métodos de síntesis de la vía húmeda como son la coprecipitación, el procesamiento sol-gel, la microemulsión y la síntesis hidrotérmica. La obtención en todos los casos de cristales de tamaño nanométrico sugiere que en términos de morfología los materiales aquí estudiados revisten especial potencialidad.

El contenido de oxígeno también puede ser medido por técnicas más sofisticadas como la termogravimetría en análisis TGA, análisis volumétrico de gases, entre otras y podrían emplearse paralelamente para establecer su reproducibilidad con mayor precisión.

Para posteriores estudios respecto a las cobaltitas estudiadas en este trabajo ( $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  e  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$ ), podrían prepararse en películas delgadas mediante técnicas como spin-coating y estudiar sus comportamientos magnéticos y eléctricos, evaluar su capacidad catalítica y la posibilidad de ser sujetas a dopajes con otros elementos catiónicos.

## BIBLIOGRAFÍA

ABALLE, M. et al. Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X, CSIC, España (1996).

AKAHOSHI, D y UEDA, Y. En: J. Phys. Soc. Japan.1999, vol. 68, p. 736.

AKAHOSHI, D y UEDA, Y. En: J. Solid State Chem. 2001, vol. 156, p. 355.

ALBELLA, J. M. Láminas Delgadas y Recubrimientos, Capitulo 19: La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas, 500-505. Consejo Superior de Investigaciones Científicas ,2003.

AURELIO, G. et al. En: Phys. Rev. B. 2007, vol. 76, p. 214417.

AURELIO, G; CURIALE, J y SANCHEZ, R. En: Physica B. 2006, vol 384, p. 106.

Base de Datos – Materiais Cerâmicos - Perovskitas. (Acesso em: 10, julio 2005)  
Disponível em <http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/Structure.htm> -.

BOULTIF, A y LOUËR, D. En: J. Appl. Crystallogr.1991, vol. 24, p. 987.

BRICEÑO, S; BOLAÑOS, G y RODRÍGUEZ, J. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; S1. 2009, vol. 2, p. 469.

BRINKS, H. W. et al. En: J. Solid State Chem., 1999, vol. 147, p. 464.

BURLEY C, et al. En: Solid State Chem. 2003, vol. 170, p. 339.

CAIGNAERT, V. et al. En: Solid State Sciences. 2006, vol. 8, p. 1160.

CASALI. G. P. Pigmentos De TiO<sub>2</sub> Dopado Com Os Metais De Transição Cromo E Manganês. 2001, 86 F. Dissertação (Mestrado Em Química) São Carlos: Universidade Federal De São Carlos., 2001.

CONDER, K. et al. En: Materials Research Bulletin. 2005, vol. 40, p. 257.

CÓRDOBA, C. et al. En: Revista de Investigaciones. U. de N. 1990, vol. IV , p. 21.

CULLITY. B.D. Elements of x-ray diffraction. Prentice Hall, 3a Edición (2001) pág.185.

ELIZIÁRIO, S. A., Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo trivalente. Dissertação de Mestrado em Química João Pessoa-PB: UFPB, Programa de Pós-graduação em Química, 2007.

FERNÁNDEZ, J. M. El Vidrio. Centro Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1994

FRANCO, Y. Obtención y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio por el método de precursor polimérico (Pechini) y estudio preliminar de su uso como agente oxidante. Trabajo de Grado programa Química. Universidad del Cauca. 2009. pp. 80-90.

FRONTERA, C., GARCIA, J. y CASTAÑO, O. Influence of R-ion size on spin state of Co and magnetic properties of RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.50</sub> cobaltites. En: Journal of Applied Physics. 2008, vol 103, p. 07F713.

GIACOVAZZO, C. et al. Fundamentals of Crystallography. (Editado por Giacovazzo C.), IUCr Texts on Crystallography 2, Oxford University Press. ISBN 0-19- 855578-4. 1992.

GOLDSTEIN, J. Practical Scanning Electron Microscopy, Ed. Plenum Press, New York, 1975.

HARRIS, D; HILLS, M y HEWSTON, T. En: Journal of Chemical Education. 1987, vol. 64, p. 847.

HENCH L. y WEST J. The Sol-Gel Process. En: Chem. Rev. 1990, vol. 90, p. 33.

HENCH, L. Y WEST, En :J. Chemical Review. 1990, vol. 98.

International Tables for Crystallography, Volume A “Space Group Symmetry”, (Editado por Hahn T.) Kluwer Academic Publishers .1996. ISBN 0-7923-2950-3.

ISHIKAWA, K.; et al. Size effect on the ferroelectric phase transition in pbti<sub>3</sub> ultrafine particles. En: PHYS. REV. B, COLLEGE PK. 1998, vol. 37, no.10, p.5852-5855.

IZQUIERDO, J.L. et al. En: Solid State Sciences. vol. 12 (2010) 2073.

JIA, Y. et al. En: J. Am. Chem. Soc.2009, vol. 131, p. 4880.

KAKIHANA M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. En: J. Sol-Gel Sci. Tech.;1996, vol. 6(7), p. 55.

KAREN, P. et al. En: Solid State Science. 2004, vol. 6, p. 1195.

KARPINEN, M. et al. En: Chem. Mater. 2006, vol. 18, p. 490.

KARPPINEN, M. et al. En: Mater. Chem. 2002, vol. 12, p. 1761.

- KIM, J. et al. En: Chem. Mater. 2010, vol. 22, p. 883.
- KINGERY, W. D; BOWEN, H. K. y. UHLMANN, D. R Introduction to ceramics. John Wiley & Sons, 2 ed. New York, 1976.
- KISTLER, S. S. et al. Drying of Gels. En: Nature. vol.1546, no. 45. New York. 1931
- LEITE. E. R. Síntese De SrTiO<sub>3</sub> Por Precursores Poliméricos E Sua Sinterização. 1993, 114 F. Tese (Doutorado Em Ciência E Engenharia De Materiais) São Carlos: Universidade Federal De São Carlos., 1993.
- LEYVA, Ana. Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología. Provincia de Buenos Aires: Universidad Nacional de General San Martín Comisión Nacional de Energía Atómica Instituto de Tecnología. Programa de Física, 2007, 180p.
- LUTTEROTTI, L. et al. Rietveld texture analysis from diffraction images. En: Z. Kristallogr., Suppl. 2007, vol. 26, p. 125-130.
- MAIGNAN, A. et al. En: J. Solid State Chem., 1999, vol. 142, p. 247.
- MARTIN, C. et al. En: Appl. Phys. Lett. 1997, vol. 71, p. 1421.
- MATIJEVIC. E. Monodisperse colloids (Preparation properties and applications), and interactions in mixed colloidal systems (heterocoagulation, adhesion y microflotation) En: Conference presented at de Bordeaux I, France 9-10. 1987.
- Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same Form a Capacitor. Inventor: M. PECHINI. U.S.Pat. # 3330697. 11, julio, 1967
- MONTOYA, J. et al. En: Thin Solid Films. 2011, vol. 519, p. 3411.
- MORRISON, T., y BOYD, R. N. Química Orgánica. Ed Addison Wesley Iberoamericana. Massachusetts. 1987
- MÜLLER-BUSCHBAUM, H; RABBOW, C y NATURFORSCH, Z. En: A: Phys. Sci. 1996, vol. 51, p. 343.
- NAKAYAMA, N. et al. En: J. Magn. Mater. 2006, vol. 300, p. 98.
- NOBRE, M. A. L. et al. En: Mat. Lett. 1996, vol. 28, p.215.
- PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do método de rietveld. araraquara: UNESP, 2002. p. 46.
- PALMA, J. et al. En: BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 1991, vol. 30, p. 472.

- PAREDES, O. et al. En: Physica C. 2010, vol. 470, p. 1911.
- PEÑA, M y FIERRO J. En: Chem. Rev. 2001, vol. 101, p.1981.
- PEREYRA, L. S. Caracterización Estructural y Magnetica de Compuestos REBaCuCoO<sub>5+σ</sub> de Tipo Perovskita 112 (RE=tierra rara o ytrio). Tesis de Doctorado. PEDECIBA, Universidad de la República. 2003. 326 p.
- PEREZ, O. A. Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. Tese de Doutorado da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - Instituto de Física Gleb Wataghin, 2000.
- PHALIPPOU, Jean. SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel proceso de baja temperatura para el nuevo milenio. Mayo 2002
- PIERRE, Alain. Introduction to sol-gel processing (The International Series in sol-gel processing: technology & applications).1 ed. Londón: KluwerAcademic Publishers.1998,p. 112-113.
- PONTES, F. M. et al. En: Thin Solid Films. 2000, vol.00, p.1.
- PÔRTO, S. L. Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema CaxSr1-xWO4. Tese de doutorado. João Pessoa: UFPB. Programa de pós-Graduação em Química, 2004.
- RAN, R.; WU, X. y WENG D. En: Journal of Alloys and Compounds, 2005
- RAO C.N.R. & RAVEAU B. Transition Metal Oxides – Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-18971-5, 1998.
- RIVADULLA, José. Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Compostela. 2001.
- RIVAUDILLA J. F. Magnetotransporte y Resonancia de Spin Electrónico en Manganitas. Tesis de doctorado. Santiago de Compostela. España: Universidad Santiago de Compostela. Facultad Química. Departamento de Química Física.2001.
- ROA-ROJAS, J. et al. En: Physica C. 2007, vol. 460, p. 528.
- SALAZÁR C. Análisis de las Propiedades Estructurales y Magnetoeléctricas de la Manganita Sr<sub>2</sub>TiMnO<sub>6</sub>, Tesis de Maestría. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2008. p. (20,21)

SÁNCHEZ, L. y JURADO, J.R En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2001, vol.40 [4], p. 253-261.

SEIKH, M. et al. En: Solid State Commun. 2009, vol. 149, p. 697.

SEYFERT, D. y WISEMAN, G. H. Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites. Ed Columbus. New York. 1984

SHEPTYAKOV, D. V. et al. PSI Sci. Rep. III, 64, 2001.

SKOOG, et al. Fundamentos de Química Analítica. 8ª Ed. México D.F.: International Thomson Editores S.A., 2005. 1172 p.

STOUT, George H. y JENSEN, Lyle H. X-Ray Structure Determination: A Practical Guide, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989.

SUNDSTROM IV, J. E.; RAMANUJACHARY K. V y GREENBLATT, M. En: J. Solid State Chem.,1998, vol. 139, p. 388.

TARANCÓN, A. et al. En: Solid State Ionics. 2008, vol. 179, p. 2372.

TOTH, L. E. et al. Processing of high temperature ceramics superconductors. Structure and properties. En: Chemistry of high-temperature superconductors ACS, symposium series.1987. p. 351.

TSIPIS E.V. et al. En: Materials Chemistry and Physics. 2005, vol. 92, p. 33.

VALLDOR, M y ANDERSSON, M. En: Solid State Sci. 2002, vol. 4, p. 923.

VARGAS, M. A. et al. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2011, vol. 50, 5, p. 267.

VOGEL, A. J. Química Analítica Cuantitativa. Tomo1. Ed. Kapelux. 1969.

WADE. L. G. Química Orgánica. Ed Limusa. México. 1993.

WEST, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons, New York, 1971.

WOODWARD, P y KAREN, P. En: Inorg. Chem. 2003, vol. 42, p.1121-1125.

WOOLFSON, Michael M. An Introduction to X-ray Crystallography, 2nd Edition, 1997.

YAMANE, M. y KOJIMA M. En: Journal of Non Crystalline Solids. 1981, vol.1.

YOUNG. R.A The Rietveld Method. International Union of Crystallography, Oxford University Press (2002), Cap. 1.

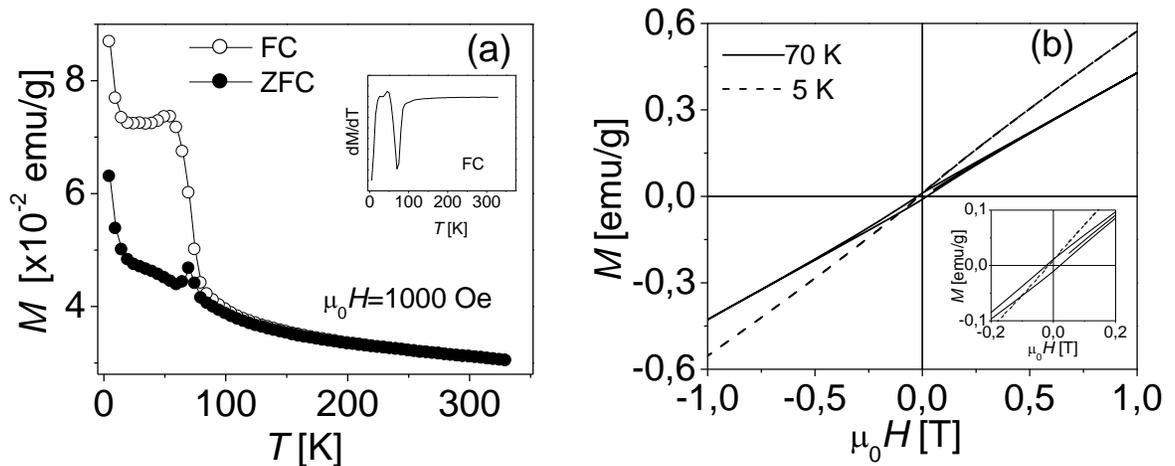
ZARAZYCKY. J. Glasses and the Vitreous State. Cambridge University. Academic Press. New York. USA. 1991

## ANEXOS

### Anexo A. Resultados adicionales: propiedades magnéticas de las cobaltitas 114 y 112.

La Figura 24 muestra la dependencia de la temperatura con la magnetización,  $M(T)$ , medida sobre una muestra de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  sintetizada por método Pechini. Las mediciones fueron llevadas a cabo utilizando un magnetómetro SQUID en el rango de temperatura comprendido entre 5 y 350 K, aplicando campos magnéticos hasta 1 T (Tesla). Las muestras fueron enfriadas en campo cero (ZFC) y en un campo de 1000 Oe (FC). No se observaron transiciones a temperaturas cercanas a temperatura ambiente lo cual sugiere que las muestras analizadas son monofásicas y libres de impurezas. Los datos tomados en modo ZFC son dominados por la respuesta paramagnética de los iones de Y pero con una anomalía apareciendo a una temperatura alrededor de 80 K. La anomalía parece estar correlacionada con una transición a un estado antiferromagnético de largo alcance.

Figura 24. (a) Dependencia de la temperatura de la magnetización de la cobaltita  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\sigma}$  sintetizada por método Pechini. El recuadro muestra la derivada  $dM/dT$  graficada contra la temperatura donde la transición a un estado magnético inducido por el campo es vista con claridad. (b) Isotherma  $M(H)$  a 70 K. El recuadro muestra una ampliación de esta curva para campos pequeños.



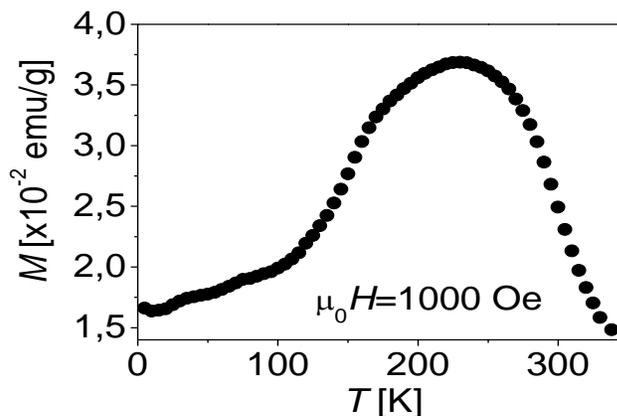
Fuente: Esta investigación.

La curva medida en un modo FC es dramáticamente diferente a esa medida en modo ZFC. Ciertamente, la magnetización se incrementa abruptamente alrededor de 80 K (recuadro en Figura 24a) dando lugar a un estado magnético inducido por el campo magnético. El cambio abrupto del estado antiferromagnético (visto como una suavización de la curva a temperaturas por debajo de ~60 K en la Figura 24a, puede atribuirse a la redistribución de momentos magnéticos lo cual, en turno, puede resultar en ferrimagnetismo, vidrio de espín o algo similar.

Con el ánimo de determinar la naturaleza del estado magnético inducido por el campo debajo de ~80 K, se realizaron mediciones de la magnetización en función del campo a temperatura fija (Figura 24b). Concretamente, la muestra fue enfriada en modo ZFC a una temperatura de 70 K y entonces se midió su dependencia  $M(H)$ . Como se observa en Figura 24b, la dependencia  $M(H)$  es no saturada hasta un campo de 1 T. Además, la curva muestra una pequeña, aunque bien definida, histéresis ferromagnética. De esta manera, el estado inducido por el campo puede ser de tipo ferromagnético. El origen de la componente ferromagnética en la cobaltita 114 puede ser diverso. Por ejemplo, esta componente puede surgir debido al canteo de espines del estado antiferromagnético base.

Finalmente, la dependencia de de la temperatura de la magnetización,  $M(T)$ , fue medida sobre una muestra de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  sintetizada por método Pechini. Los resultados de esta medición son mostrados en la Figura 25 De la curva se puede observar que la magnetización de la muestra se incrementa de manera considerable cuando la temperatura es decrecida por debajo de la temperatura ambiente. Luego de alcanzar un valor máximo alrededor de 200 K, la magnetización comienza a decrecer súbitamente.

Figura 25. Dependencia de la temperatura de la magnetización de una muestra de la cobaltita  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  sintetizada por método Pechini.



Fuente: Esta investigación.

De esta manera la cobaltita  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  sufre transiciones sucesivas entre un estado paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético dentro de un rango de temperaturas relativamente ancho. Este comportamiento es típico de la cobaltita 112 aunque la transición entre los tres estados mencionados ocurre en un rango de temperaturas más estrecho. Los resultados presentados en la Figura 25 sugieren que la muestra es no estequiométrica en el oxígeno lo cual es consistente con la cantidad de oxígeno determinada por titulación yodométrica.

Ciertamente, las propiedades magnéticas de la cobaltita 112 tienen una dependencia fuerte del contenido de oxígeno en la red. Al lado de la estequiometría ideal  $\text{O}_{5.5}$ , involucrando únicamente especies  $\text{Co}^{3+}$ , una variación pequeña en el contenido de oxígeno puede inducir variaciones dramáticas en las propiedades magnéticas como lo ha reportado C. Burley<sup>102</sup> et al..

---

<sup>102</sup> BURLEY C, et al. En: Solid State Chem. 2003, vol. 170, p. 339.

Anexo B. Publicaciones y ponencias realizadas a partir de esta tesis de grado.

•“CHEMICAL SYNTHESIS OF COBALT OXIDES IN TWO DIFFERENT PHASES ( $\text{YBaCO}_4\text{O}_{7+\sigma}$ ,  $\text{YBaCO}_2\text{O}_{5+\sigma}$ ); A COMPARATIVE STUDY ” presentada en la modalidad de póster en el XXIV Congreso Nacional de física, llevado a cabo en la ciudad de Bogotá en octubre de 2011.

“Magnetic response of polycrystalline  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  synthesized by physical and chemical route: Role of phase inhomogeneities” E. Vallejos, V. Galeano, L. Gómez, J. L. Izquierdo, J. F. Montoya, J. Mera, C. Córdoba, A. Gómez, C. Paucar, and O. Morán. El artículo está en revisión para su publicación.

Revista: JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE.