

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA $AMnO_3$ - $AMoO_4$ (A = Ba, Sr)
OBTENIDO POR EL MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN CON ÁCIDO
CARBOXÍLICO**

MIGUEL GREGORIO ARGOTE SALGADO

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS – QUÍMICA
CONVENIO DE COOPERACIÓN ACADÉMICA
CON LA UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA
BOGOTÁ, D.C.
2011**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA $AMnO_3$ - $AMoO_4$ (A = Ba, Sr)
OBTENIDO POR EL MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN CON ÁCIDO
CARBOXÍLICO**

MIGUEL GREGORIO ARGOTE SALGADO

01-197334

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Magíster en Ciencias Químicas.**

Director:

Prof. JESÚS SIGIFREDO VALENCIA RÍOS, Dr. Sc.

Departamento de Química

Universidad Nacional de Colombia

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS – QUÍMICA
CONVENIO DE COOPERACIÓN ACADÉMICA
CON LA UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA
BOGOTÁ, D.C.**

2011

*A Dios
A mi padre Rafael E Argote A, q.e.p.
A mi madre María Saldado
A mis hermanos, por su apoyo
Incondicional y a todas las
personas que permitieron
hacer realidad este proyecto.*

AGRADECIMIENTOS

Al Creador de todo lo existente, por permitir que avanzara un paso más en el conocimiento.

A mi Padre, **Rafael Enrique Argote Armenta**, quien antes de su ausencia me impulsó a seguir adelante; y a mi Madre, **María Elena Salgado Bolaño**, quien me brindó su apoyo incondicional.

A mis hermanas, **Ruth, Mabel y Salvadora**, quienes a pesar de sus limitaciones económicas me colaboraron con los viáticos.

A mis compañeros de estudio y de trabajo, **José Manuel Martínez Gil y Eduardo Rafael Camargo Zambrano**, que se comportaron como hermanos.

En el campo académico, especial agradecimiento a tres ser humanos que me abrieron las puertas de la Universidad, la estadía en la ciudad de Santa Marta y me dieron su apoyo incondicional: al profesor **José Manuel Pacheco Ricaurte**; al amigo y padre adoptivo **Rafael García Mercado** y al maestro **Antonio BlancoRamírez**.

En el apoyo logístico, a los **funcionarios y trabajadores de la Universidad del Magdalena** que participaron activamente en la materialización de este proyecto. A la **Institución Educativa Departamental Francisco de Paula Santander** de Fundación Magdalena por los equipos y materiales facilitados. Al doctor **Néstor Hernando Campos, del CECIMAR**, por su generosa colaboración con el agua desionizada.

A los doctores **Jesús Sigifredo Valencia Ríos** (mi implacable director), **Luís Hernando Blanco Castañeda, Augusto Rivera Umaña y Luís Enrique Cuca Suárez**.

Al Laboratorio de Investigaciones en Combustibles y Energía de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, en particular al doctor **José de Jesús Díaz Velásquez** y al señor **Nelson Oswaldo Briceño Gamba**, por su especial colaboración en los análisis de área superficial.

En el campo laboral, al director del programa de Ingeniería Pesquera, **Juan Carlos de la Rosa** y al coordinador, **Yair Mendoza**, por abrir los espacios de fortalecimiento académico. A **Álvaro Silvano Martínez**, de la Institución Etno Educativa Departamental “Euclides Lizarazo”, del Retén (Magdalena), por la flexibilidad horaria.

A la abogada **Luz Stela Durán**, por su apoyo moral.

A todas aquellas personas que en su momento contribuyeron solidariamente a las necesidades académicas, personales, y otras que se presentaron en el trayecto recorrido (**Arturo Miranda Salgado, Luís Jiménez Santodomingo, Rafael Segundo Gutiérrez**).

RECONOCIMIENTO ESPECIAL

La realización de esta investigación contó con el apoyo financiero de la Vicerrectoría de Investigación, a través de la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá–DIB, en el contexto de la Convocatoria Nacional de investigación –2007, modalidad 1: “Reconocimiento a grupos de investigación consolidados (Clasificados en categoría “A” en el Sistema Nacional de Ciencia y Tecnología)”, Centro de Catálisis Heterogénea.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	17
1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	23
2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES	33
3.2 OBTENCIÓN DEL GEL POLIMÉRICO	34
3.3 CALCINACIÓN DE LOS GELES PRECURSORES	34
3.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	36
3.4.1 Análisis XRD	36
3.4.2 Composición química semicuantitativa	37
3.4.3 Estudio morfológico por SEM	37
3.4.4 Medidas de adsorción de nitrógeno	37
4. RESULTADOS	38
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	38
4.2 ANÁLISIS QUÍMICO	45
4.3 ESTUDIO MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	47

	Pág.
4.4 ANÁLISIS DE LA TEXTURA	54
5. DISCUSIÓN	62
6. CONCLUSIONES	71
7. RECOMENDACIONES	72
8. BIBLIOGRAFÍA	73

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Productos cerámicos y su aplicación	19
Tabla 2. Especies sólidas propuestas que actúan como intermediarios en la síntesis de perovskitas dobles del tipo $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ y $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$.	27
Tabla 3. Diseño experimental para la síntesis del sistema $\text{AMnO}_3\text{-AMoO}_4$ (A = Sr y Ba).	34
Tabla 4. Tamaño de cristalito determinado con la ecuación de Debye Scherrer para la línea de difracción más intensa de las fases AMnO_3 y AMoO_4 (A = Sr y Ba). Precursores calcinados a 1150 °C durante 6 horas.	44
Tabla 5. Contenido elemental semicuantitativo expresado en milimoles, obtenido por fluorescencia de rayos-X, para los sistemas $\text{SrMnO}_3\text{-SrMoO}_4$.	46
Tabla 6. Contenido elemental semicuantitativo expresado en milimoles, obtenido por fluorescencia de rayos-X para los sistemas $\text{BaMnO}_3\text{-BaMoO}_4$.	47
Tabla 7. Área superficial de sólidos $\text{AMnO}_3\text{-AMoO}_4$ (A = Sr y Ba) obtenidos por el método de polimerización con ácido carboxílico y calcinación a 750 °C durante 2 horas.	57
Tabla 8. Área superficial para los sólidos $\text{AMnO}_3\text{-AMoO}_4$ (A = Sr y Ba) obtenidos por el método de polimerización con ácido carboxílico y calcinados a 750 °C durante 2 horas.	60
Tabla 9. Distribución de tamaño de poros para la síntesis del sistema $\text{AMnO}_3\text{-AMoO}_4$ (A = Sr y Ba).	61
Tabla 10. Fases cristalográficas presentes en el sistema $\text{AMnO}_3\text{-AMoO}_4$ (A = Br, Sr), obtenido por el método de polimerización con ácido carboxílico y calcinado a 1150 °C por 6 horas.	67

Tabla 11. Fases detectadas en los sistemas oxídicos $AMnO_3$ – $AMoO_4$, estructura cristalina, parámetros de red y tamaño de cristalito. 69

Tabla 12. Factor de tolerancia estructura para los sistemas $SrMnO_3$, $SrMoO_3$, $BaMnO_3$ y $BaMoO_3$. 69

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Clasificación aproximada de los materiales cerámicos, con base en la naturaleza química de sus componentes.	17
Figura 2. Clasificación industrial de las cerámicas.	18
Figura 3. Estructura cúbica de la perovkita doble $A_2BB'O_6$.	21
Figura 4. Patrón DRX de Ba_2MnMoO_6 y Sr_2MnMoO_6 a 295 K.	24
Figura 5. Patrón DRX de Sr_2MnMoO_6 a 300 K.	25
Figura 6. Estructura cristalina de Sr_2MnMoO_6 con orden de enlace octaédrico entre MnO_6 y MoO_6 .	26
Figura 7. Estructura para una perovskita simple, del tipo ABO_3 (a) y para una perovskita doble, del tipo $A_2BB'O_6$. (A = esferas azules; B = esferas marrones; B' = esferas violetas; O = esferas rojas).	26
Figura 8. Imagen SEM de cristales de $SrMnO_3$ obtenidos por el método de polimerización con EDTA.	28
Figura 9. Representación de la celda unitaria del $SrMoO_4$, de acuerdo a lo propuesto por Sczancoski <i>et al.</i> ^[37] .	29
Figura 10. Coordinación local del manganeso y del bario en el sistema $BaMnO_3$.	30
Figura 11. Morfología del $BaMoO_4$, obtenido por síntesis hidrotérmica ó por el método de sales fundidas (imagen izquierda), según el trabajo de Afanasiev ^[42] ; preparado de reflujo asistido por microondas, según la investigación de Luo <i>et al.</i> ^[43] (imagen derecha).	31

	Pág.
Figura 12. Representación esquemática del producto de reacción entre el ácido carboxílico (ácido cítrico) y el etilénglicol.	32
Figura 13. Diagrama de flujo de la preparación del gel polimérico en la vía de síntesis del sistema $AMnO_3-AMoO_4$ (A = Sr y Ba) mediante el método de polimerización con ácido carboxílico.	35
Figura 14. Etapas de la calcinación del gel precursor del sistema $AMnO_3-AMoO_4$ (A = Sr y Ba).	36
Figura 15. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM_1 , calcinado a 1150 °C por 6 horas.	39
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM_2 , calcinado a 1150 °C por 6 horas.	39
Figura 17. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM_3 , calcinado a 1150 °C por 2 horas.	40
Figura 18. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM_4 , calcinado a 1150 °C por 6 horas.	41
Figura 19. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_1 , calcinado a 1150 °C por 6 horas.	42
Figura 20. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_2 , calcinado a 1150 °C por 6 horas.	42
Figura 21. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_3 calcinado a 1150 °C por 6 horas.	43
Figura 22. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_3 calcinado a 1150 °C por 6 horas.	44
Figura 23. Perfiles FRX para los óxidos $SrMnO_3-SrMoO_4$. A = sistema SMM_1 ; B = sistema SMM_2 ; C = sistema SMM_3 y D = sistema SMM_4 .	45

	Pág.
Figura 24. Espectros de fluorescencia de rayos-X para los óxidos BaMnO ₃ -BaMoO ₄ . A = sistema BMM ₁ , B = sistema BMM ₂ ; C = sistema BMM ₃ y D = sistema BMM ₄ .	47
Figura 25. Imágenes SEM del sistema BaMM ₁	48
Figura 26. Micrografías obtenidas por SEM del sistema BaMM ₂	49
Figura 27. Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para el sistema BaMM ₃ .	50
Figura 28. Imágenes SEM del sistema BaMM ₄	50
Figura 29. Micrografías electrónicas del sistema SMM ₁ sintetizado por el método de polimerización con ácido cítrico.	51
Figura 30. Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para el sistema SMM ₃ .	52
Figura 31. Micrografías electrónicas del sistema SMM ₃ sintetizado por el método de polimerización con ácido tartárico.	53
Figura 32. Micrografías electrónicas del sistema SMM ₄ sintetizado por el método de polimerización con ácido tartárico, en presencia de etilenglicol.	54
Figura 33. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K para los sistemas SrMnO ₃ -Sr MoO ₄ calcinados a 750 °C durante 2 horas.	55
Figura 34. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K para los sistemas BaMnO ₃ -BaMoO ₄ , calcinados a 750 °C durante 2 horas.	56
Figura 35. Distribución de tamaños de poro, en la región mesoporosa, para los sistemas SrMnO ₃ -SrMoO ₄ . Los valores de las abscisas están multiplicados por 1000.	59

- Figura 36. Distribución de tamaños de poro, en la región mesoporosa, para los sistemas $\text{BaMnO}_3\text{-BaMoO}_4$. Los valores de las abscisas están multiplicados por 1000 60
- Figura 37. Modelo para la estructura del ion $[\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3]^{4-}$. Tomado del trabajo de Kikahana *et al.* ^[56]. 63
- Figura 38. Modelo para la estructura del ion $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$. Tomado del trabajo de Matzapetakis *et al.* ^[57]. 65
- Figura 39. Síntesis y transformación de complejos de molibdeno y ácido cítrico 65

RESUMEN

La aplicación del método de polimerización con ácido cítrico y ácido tartárico, a sistemas conformados por nitrato de estroncio, nitrato de manganeso y heptamolibdato de amonio, en presencia o ausencia de etilenglicol, condujo a la formación de espumas sólidas que, luego de calcinación a 750 °C por 2 horas y a 1150 °C durante 6 horas, produjeron mezclas de óxidos macroporosos con fases predominantes del tipo SrMnO₃ y SrMnO₄ altamente cristalinas. A partir de nitrato de bario, nitrato de manganeso y heptamolibdato de amonio, mediante la formación de compuestos de coordinación con ácido cítrico y ácido tartárico y posterior poliesterificación, en presencia de etilenglicol, se sintetizaron geles precursores que tratados después a 750 °C durante 2 horas y a 1150 °C por 6 horas, produjeron sistemas BaMnO₃–BaMoO₄ en los cuales las fases más notables fueron la manganita de bario y el molibdato de amonio. Adicionalmente se comprobó que, independientemente del ácido carboxílico utilizado y de la presencia ó ausencia de etilenglicol, por calentamiento a 1150 °C durante 6 horas los sistemas oxídicos basados en estroncio desarrollaron las fases SrMnO₃, hexagonal (*P63/mmc*, $a = 5,449 \text{ \AA}$ y $c = 9,0804 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 120^\circ$); SrMoO₄, tetragonal (*I4₁/a*, $a = 5,394 \text{ \AA}$ y $c = 12,017 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$). En este mismo sentido, se verificó que los sistemas basados en bario generaron las fases BaMnO₃, hexagonal (*P6₃/mmc*, $a = 5,694 \text{ \AA}$ y $c = 4,806 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$) y BaMoO₄, tetragonal (*I4₁/a*, $a = 5,5802 \text{ \AA}$ y $c = 12,821 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$). Al final,, se demostró que, aunque en poca extensión, a 1150 °C y en atmósfera de aire, los sistemas oxídicos AMnO₃–AMoO₄ interactúan para formar estructuras tipo perovskita doble: Sr₂MnMoO₄, tetragonal casi cúbica (*P4₂/n*, $a = 7,9575 \text{ \AA}$ y $c = 7,9583 \text{ \AA}$) y Ba₂MnMoO₄, cúbica (*Fm $\bar{3}$ m*, $a = 8,168 \text{ \AA}$).

Palabras clave: Molibdato, manganita, perovskita doble, método del ácido carboxílico.

ABSTRACT

The application of carboxylic acid polymerization method with citric and tartaric acid, to strontium nitrate, manganese nitrate and ammonium heptamolybdate systems in the presence or absence of ethyleneglycol, led us to the formation of solid foam, after calcination at 750 °C for 2 hours at 1150 °C for 6 hours, produced

mixed oxide macroporous with the predominant SrMnO_3 and SrMnO_4 phases highly crystalline. From barium nitrate, manganese nitrate and ammonium heptamolybdate through the formation of coordination compounds with citric and tartaric acid and subsequent polyesterification in the presence of ethyleneglycol, were synthesized precursor gels treated after 750 °C for 2 hours at 1150 °C for 6 hours, led us to the obtention of BaMnO_3 - BaMoO_4 systems, in which, most notably phases are barium manganite and ammonium molybdate. Additionally, it was found that regardless of the carboxylic acid used and the presence or absence of ethyleneglycol by heating to 1150 °C for 6 hours, based on strontium oxide systems developed based on strontium SrMnO_3 phases, hexagonal ($P63/mmc$, $a = 5,449 \text{ \AA}$ and $c = 9,0804 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ and $\beta = 120^\circ$) SrMoO_4 , tetragonal ($I4_1/a$, $a = 5,394 \text{ \AA}$ and $c = 12,017 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$). In this sense, it was found that systems based on barium generated phases BaMnO_3 , hexagonal ($P6_3/mmc$, $a = 5,694 \text{ \AA}$ and $c = 4,806 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$ and BaMoO_4 , tetragonal ($I4_1/a$, $a = 5,5802 \text{ \AA}$ and $c = 12,821 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$). Finally, it was shown that, although small in size, at 1150 °C and in air atmosphere, the oxidic AMnO_3 - AMoO_4 systems interact to form double-perovskite structures: $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_4$, cubic tetragonal ($P4_2/n$, $a = 7,9575 \text{ \AA}$ and $c = 7,9583 \text{ \AA}$) and $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_4$, cubic ($Fm\bar{3}m$, $a = 8,168 \text{ \AA}$).

Keywords: Molybdate, manganite, double perovskite, carboxylic acid method.

INTRODUCCIÓN

Las cerámicas son compuestos inorgánicos sólidos, generalmente cristalinos, de naturaleza no metálica, que en virtud de su composición y estructura químicas presentan alta resistencia mecánica y gran dureza; gracias a sus enlaces iónicos o covalentes tienen elevados puntos de fusión y muestran una apreciable inercia química, si bien son frágiles y defectuosas. Las más frecuentes son de naturaleza oxidica (silíceas y no silíceas), aunque también se distinguen las cerámicas no oxidicas, entre las cuales se destacan los nitruros, los siliciuros, los derivados y formas alotrópicas del carbono y los calcogenuros. En la figura 1 se ilustra una clasificación basada en la naturaleza química de las cerámicas.

Figura 1. Clasificación aproximada de los materiales cerámicos, con base en la naturaleza química de sus componentes.

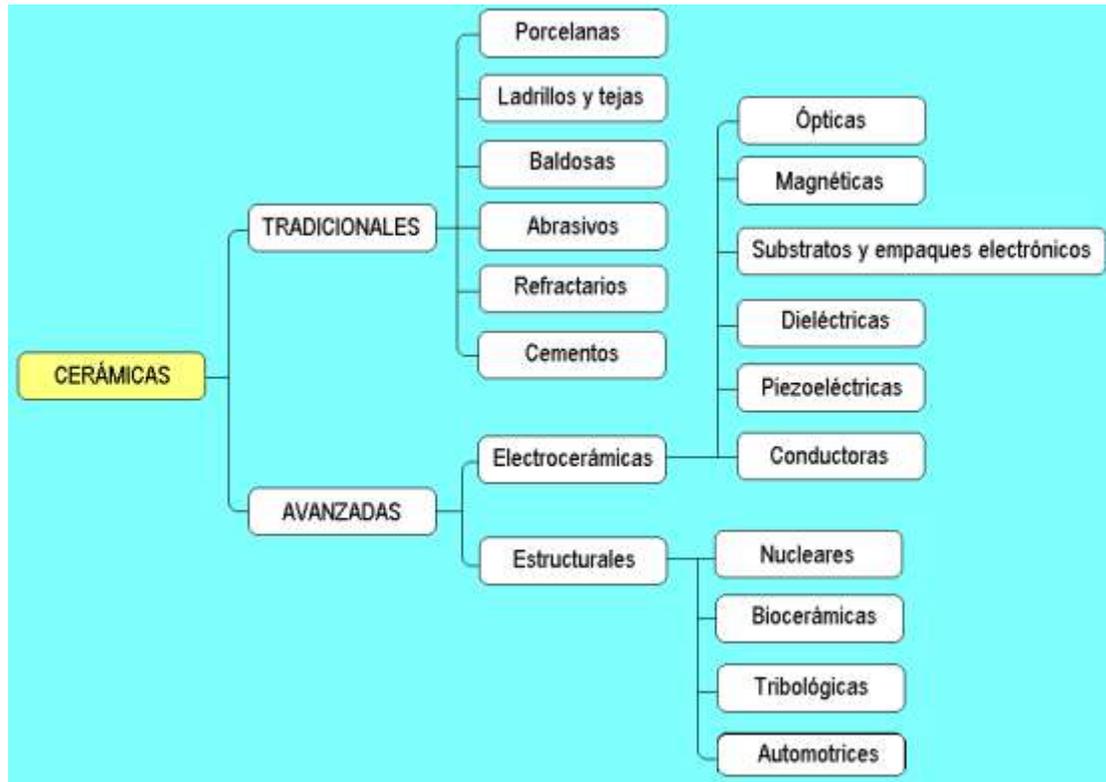


Fuente. Autores

Desde el punto de vista tecnológico, las cerámicas se dividen en cerámicas tradicionales en atención a que se derivan de materias primas naturales y en cerámicas avanzadas, toda vez que se obtienen a partir de precursores químicos de alta pureza. Tal como se destaca en la figura 2, las cerámicas tradicionales

incluyen materiales refractarios (espinela de magnesio, mullita, cromita, cordierita), cemento, abrasivos (corindón), ladrillos (tejas) y baldosas (grés porcelánico), arcillas estructurales (caolinita, ilita) y materiales porosos densificados de grano fino en una matriz vítrea (porcelanas); de otra parte, las cerámicas avanzadas se pueden distinguir, en términos de su composición, estructura y propiedades, como electrocerámicas o como cerámicas estructurales avanzadas [1].

Figura 2. Clasificación industrial de las cerámicas.



Fuente. Autores

Existe sin embargo una clasificación más funcional de las cerámicas. Así ellas pueden ser eléctricas (aislantes, ferroeléctricas, piezoeléctricas, conductores iónicos, superconductores), magnéticas (suaves y duras), nucleares, ópticas, mecánicas (refractarias, estructurales), térmicas, químicas (sensores, electrodos, recubrimientos, filtros, catalizadores), biológicas (prótesis, adhesivos) y estéticas (alfarería, vajillas, artesanías, baldosas, concreto). En la tabla 1, se reúnen las principales aplicaciones de las cerámicas.

Tabla 1. Productos cerámicos y su aplicación.

Aplicación	Productos
Electrónica	Soportes para tarjetas, cajas, capacitores, inductores, resistencias, varistores, dieléctricos, transductores, sensores de luz, electrodos, actuadores, ignitores, escobillas, magnetos para motor, aislantes para bujías, interruptores, termistores.
Estructuras	Herramientas de corte, componentes para lámparas, prótesis dentales y ortopédicas, recubrimientos duros, componentes para motor y turbinas, conectores y terminales para tendidos eléctricos, insertos, tubos y canales, sellos y empaques, cojinetes, boquillas, esmaltes y revestimientos, celdas de combustible, baterías.
Procesos químicos	Intercambiadores iónicos, monolitos para el control de emisiones, membranas inorgánicas de separación, catalizadores y soportes, adsorbentes, dispositivos de filtración, sensores de gases.
Refractarios	Recubrimientos para hornos de alta temperatura, aislantes térmicos, quemadores y regeneradores, crisoles, equipos para fundición y metalurgia, moldes, elementos de calefacción, accesorios para hornos.
Construcción	Baldosas, azulejos, ladrillos, tejas, tubos, gres porcelánico, cemento, adhesivos, concretos.
Utilería y decoración	Artículos para cocina, vajillas, línea sanitaria, porcelana decorativa, pigmentos.

Fuente. Autores

Las perovskitas dobles, del tipo A_2FeMoO_6 ($A = Sr, Ba$) son óxidos policatiónicos no silíceos que se sintetizan, típicamente por vía seca para evaluar efectos de tamaño de catión ^[2,3] propiedades magnéticas ^[4,5] y eléctricas ^[6,7]. Estos métodos de preparación suponen la aplicación de altas presiones y temperaturas elevadas, lo cual se traduce en una forma de sinterización reactiva. Frente a la ruta seca para la obtención de sólidos estructurados, tipo perovskita, la revisión de la bibliografía actual destaca que los métodos de la vía húmeda son procesos aplicados con poca frecuencia ^[8].

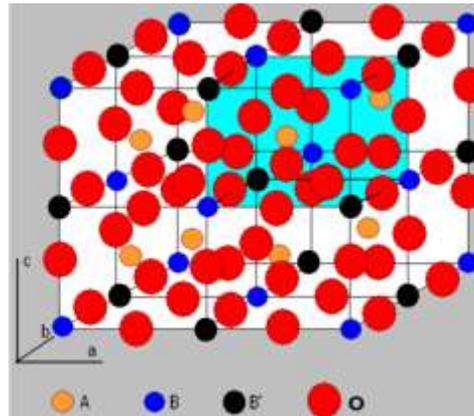
La ruta de síntesis más usual para la obtención de estos sólidos es la *técnica cerámica o reacción de estado sólido* ^[9]; se trata de una vía seca que conduce a la formación de agregados de tamaño heterogéneo y gran dimensión (μm), comparados con los obtenidos por rutas de química suave, que propician la formación de aglomerados más finos. Además, el método cerámico es un procedimiento dispendioso que involucra moliendas intensivas, compactación sucesiva a alta presión y sinterización prolongada (>12 h) a temperaturas cercanas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ^[10]. Los precursores más usados en esta técnica son óxidos metálicos, mezclados en proporciones estequiométricas, compactados y calcinados; sin embargo, también es posible utilizar hidróxidos, carbonatos, nitratos, sulfatos, formiatos, acetatos, oxalatos y citratos ^[11,12], que tratados térmicamente se descomponen y liberan los óxidos precursores que luego reaccionan para producir la fase deseada.

Las técnicas conocidas como *rutas de la química suave (CPM)* ^[13,14,15,16,17] son alternativas propuestas y ensayadas con el fin de evaluar la incidencia de la estequiometría, el comportamiento químico de los precursores y la naturaleza del producto obtenido, frente a ciertas aplicaciones como la catálisis heterogénea y los fenómenos de adsorción, entre otros.

Las perovskitas tipo $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ son sólidos cristalinos con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), donde los iones B, que soportan la carga catiónica, se localizan en los vértices de la celda ^[18], tal como se ilustra en la figura 3. Sin embargo, dependiendo de la ubicación de los sitios B y B' con respecto al ión A, la estructura puede ser cúbica ($Fm\bar{3}m$), tetragonal ($I4/m$) o monoclinica ($P2_1/n$) ^[19,20].

Estos materiales se estudian desde 1960, época en la cual se sustentó que la estructura es esencialmente cúbica con $a = 7,9973\text{ \AA}$. En la actualidad se reconoce, además, que la estructura cúbica tiene propiedades antiferromagnéticas ($T_N = 12\text{K}$) y que existe una forma monoclinica con $a = 5,6671\text{ \AA}$; $b = 5,6537\text{ \AA}$; $c = 7,9969\text{ \AA}$ y $\beta = 89,92^\circ$, que también posee propiedades antiferromagnéticas ($T_N = 15\text{K}$). De otra parte, se afirma que el comportamiento ferroeléctrico difuso observado en el $\text{BaMn}_{0,05}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_3$ es compatible con una estructura hexagonal ($a = 11,238\text{ \AA}$ y $c = 15,758\text{ \AA}$) [20].

Figura 3. Estructura cúbica de la perovskita doble $A_2BB'O_6$.



Fuente. Autores

El estudio de las perovskitas dobles tipo A_2MnMoO_6 donde ($A = Sr, Ba$) ha generado interés por sus posibles propiedades catalíticas y de adsorción. Además, se hacen intentos para lograr la mejor técnica de preparación, por vía húmeda, que conduzca a resultados promisorios. En este sentido, se han hecho varios ensayos para verificar propiedades térmicas y eléctricas, especialmente frente a electrones estimulados. Desde el punto de vista tecnológico, con base en los fundamentos físicos de las propiedades mencionadas, se considera que estas cerámicas son interesantes para aplicaciones en *magnetorresistencia* ^[18,19,20,21]. No existen, sin embargo, registros referenciados sobre tentativas de obtención de estos sistemas por rutas de química suave. De otro lado, los sistemas $AMnO_3$ - $AMoO_4$ ($A = Sr, Ba$) presentan propiedades tales como la variación de estructura con la temperatura, magnetismo ^[22], termoelectricidad ^[23,24,25], transmisión de la luz y luminiscencia ^[26,27].

El presente trabajo tuvo como finalidad examinar la interacción entre la perovskita simple $AMnO_3$ y el sistema $AMoO_4$ en la vía de formar óxidos cerámicos con estequiometría A_2MnMoO_6 ($A = Sr$ y Ba) y estructura tipo perovskita doble, utilizando rutas de la química suave. Con tal propósito se buscaron condiciones experimentales que permitieran la formación de partículas finamente divididas, a temperaturas relativamente bajas (menores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$), por tratamiento de precursores obtenidos a través del método de Pechini modificado; ésto es, la polimerización de compuestos de coordinación de iones metálicos con ácidos carboxílicos tipo ácido cítrico y ácido tartárico, en presencia de polioles (etilenglicol). Además de ensayos de análisis químico, pruebas de textura y

datos de morfología, se examinaron posibles interacciones mediante difracción de rayos X.

En este orden de ideas, se examinó la interacción del sistema $AMnO_3-AMoO_4$ (A = Sr ó Ba), obtenido por método de química suave, buscando predecir y verificar algunas condiciones experimentales bajo las cuales puede favorecerse la formación de partículas con estructura tipo perovskita doble. A los sólidos obtenidos se les caracterizó la estructura por DRX, la textura por adsorción de nitrógeno a 77 K (-196°C) y la morfología por SEM.

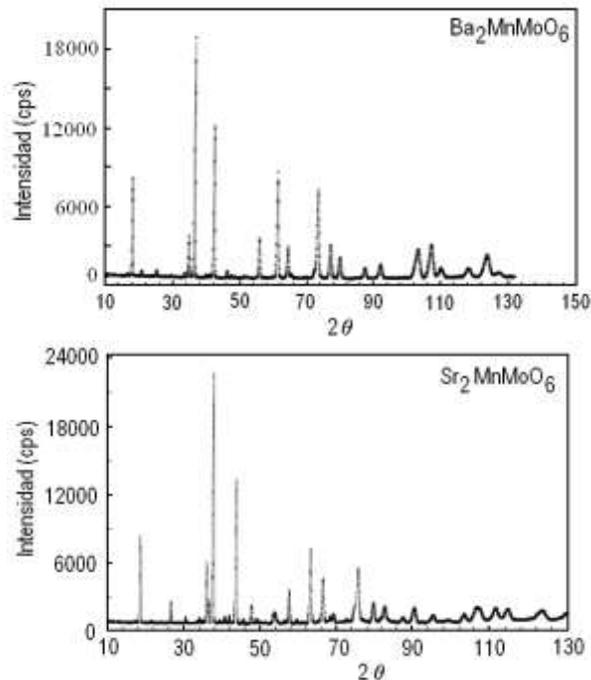
1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En concordancia con las ideas anteriormente expuestas, esta propuesta de tesis de maestría se restringió al estudio de la interacción entre los sistemas $AMnO_3$ y $AMoO_4$ (A = Sr y Ba) hacia la formación de estructuras tipo perovskita doble (molibdeno manganitas) especialmente cuando los óxidos precursores se obtienen por métodos de la química suave, en particular la descomposición térmica de compuestos de coordinación a base de ácido cítrico y ácido tartárico.

2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA

La mayoría de los trabajos que implican la síntesis y caracterización de perovskitas dobles del tipo A_2MnMoO_6 , donde A es un metal alcalinotérreo, suponen el uso de la metodología cerámica (vía seca). En esta técnica, los precursores (óxidos, hidróxidos ó carbonatos) se mezclan en proporciones estequiométricas, muelen, compactan y calcinan (durante tiempo prolongado) a temperaturas que oscilan entre 950 y 1350 °C, en etapas sucesivas, y atmósfera inerte (nitrógeno), oxidante (aire) o reductora (hidrógeno). En este sentido, con base en un análisis de Rietveld, Azad *et al.* [20] refinaron el patrón de difracción de rayos mostrados en la figura 4, con el fin de comprobar que los sistemas Ba_2MnMoO_6 y Sr_2MnMoO_6 cristalizan en los grupos espaciales $Fm3m$ y $P4_2/m$, toda vez que los números de oxidación del manganeso y del molibdeno son 2+ y 6+, respectivamente. Según Liu *et al.* [19], el patrón de DRX para una perovskita doble del tipo Sr_2MnMoO_6 debe coincidir con la simetría cristalina cúbica ($Fm3m$; $Z = 4$), tal como se ilustra en la figura 5.

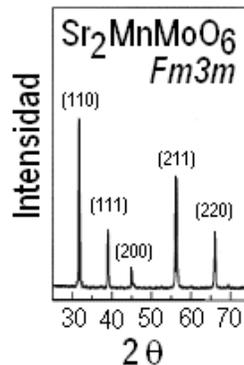
Figura 4. Patrón DRX de Ba_2MnMoO_6 y Sr_2MnMoO_6 a 295 K.



Fuente. Adaptada de Rietveld, Azad *et al.* [20]

Liu *et al.* ^[19], obtuvieron Sr_2MMoO_6 (M = Fe, Mn y Co) a partir de los correspondientes óxidos y calcinación en atmósfera de aire, con el propósito de evaluar la difusividad térmica, estableciendo que la magnitud de esta propiedad se incrementa al efectuar “dopajes” con lantano.

Figura 5. Patrón DRX de $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ a 300 K.

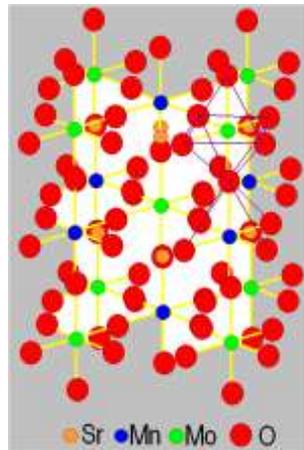


Fuente. Adaptada de Liu *et al.* ^[19]

Con el propósito de cuantificar la resistividad eléctrica y el poder termoeléctrico, Chattopadhyay *et al.* ^[28] prepararon un material policristalino, basado en estroncio, hierro, molibdeno y vanadio, tratando la mezcla de óxidos a 1000 °C en corriente de $\text{H}_2:\text{Ar}$ (1:9). Se determinó que las perovskitas así obtenidas poseen estructura tetragonal con una resistividad que a alta temperatura supone interacciones electrón–electrón, en concordancia con la teoría VRH.

Los estudios realizados por Solovyev ^[21] fueron formulados con el fin de determinar la existencia de la energía mínima, correspondiente a metales ferromagnéticos e inusualmente al estado antiferromagnético, empleando la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$, que puede degenerarse dependiendo de la magnitud de la distorsión a baja temperatura.

Figura 6. Estructura cristalina de $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ con orden de enlace octaédrico entre MnO_6 y MoO_6 .

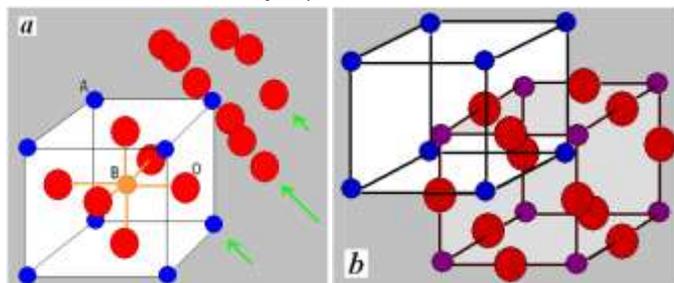


Fuente. Adaptada de García Fierro *et al.* [29]

En varias investigaciones en las cuales se han analizado patrones de DRX, se supone que las perovskitas dobles presentan estructura cúbica en donde los átomos ocupan posiciones $A_2BB'X$ ($A_2\text{MMoO}_6$). Para ilustrar la ubicación de las especies químicas involucradas, se toma con regularidad la estructura cristalina del Sr_2MMoO_6 ($M = \text{Fe}$ y Mn) con un orden de enlace octaédrico entre MO_6 y MoO_6 , tal como se muestra en la figura 6.

En la Figura 7 se muestra la estructura general de una perovskita doble (**a**) frente organización espacial de una perovskita simple (**b**) con composición ABO_3 .

Figura 7. Estructura para una perovskita simple, del tipo ABO_3 (**a**) y para una perovskita doble, del tipo $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. (A = esferas azules; B = esferas marrones; B' = esferas violetas; O = esferas rojas).



Fuente. Adaptada de Presley *et al.* [30]

Tabla 2. Especies sólidas propuestas que actúan como intermediarios en la síntesis de perovskitas dobles del tipo $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ y $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$.

$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$		$\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$	
Especies que interactúan		Especies que interactúan	
SrMnO_3	SrMoO_4	BaMnO_3	BaMoO_4

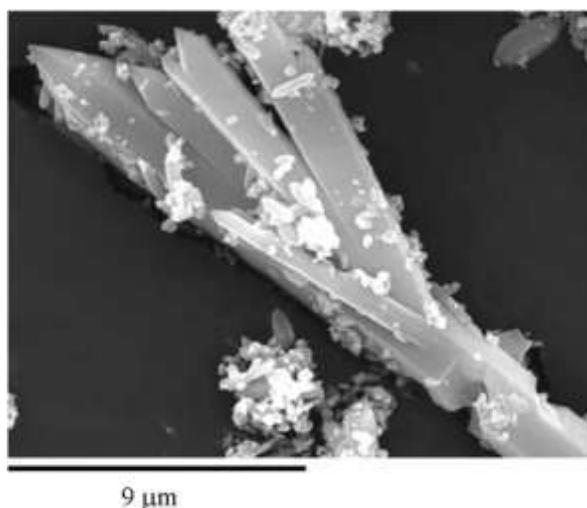
Fuente. Autores

La idea central de este trabajo consistió en examinar la interacción del sistema $\text{AMnO}_3\text{--AMoO}_4$ ($A = \text{Sr}$ y Ba), obtenido por el método de polimerización con ácido carboxílico, en la vía de preparar perovskitas dobles, con fases tipo $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ y $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$. Se asumió, a manera de hipótesis, que la síntesis de estos materiales supone, en una primera etapa, la formación de las especies presentadas en la tabla 2. Por lo tanto, fue necesario indagar sobre la naturaleza de estos sólidos.

Son pocas las investigaciones recientes relacionadas con la síntesis y caracterización del sistema manganita de estroncio (SrMnO_3). En el año 2001, Rormark *et al.* ^[22] publicaron sus resultados sobre entalpías de oxidación y propiedades redox del óxido $\text{SrMnO}_{3-\square}$, obtenido por el método del precursor EDTA, a partir de nitratos de estroncio y de bario, deshidratando el gel entre 150 y 200 °C, removiendo la materia orgánica a 500 °C y calcinando a 1100 °C durante 72 horas; según estos autores, a baja temperatura se forma una fase tipo $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, ortorrómbica con grupo espacial *Pbam* ó *Pba2* ($a = 5,523\text{Å}$, $b = 10,761\text{Å}$ y $c = 3,806\text{Å}$), que se oxida por encima de 180 °C para dar una perovskita metaestable, transformada en SrMnO_3 , hexagonal y estable entre 800 y 1400 °C. Con el propósito de evaluar la permeación de oxígeno, Tichy y Goodenough ^[31] sintetizaron también el sistema $\text{SrMnO}_{3-\square}$ por la vía de la descomposición térmica de compuestos de coordinación estroncio y manganeso con EDTA; tratando los precursores a 1100 °C y luego densificándolos a 1380 °C en atmósfera de argón. Según estos resultados, que en función de la temperatura y de la naturaleza oxidante de la atmósfera, la perovskita puede cristalizar en las formas ortorrómbica, seudocúbica y hexagonal. Asimismo, Spooren y Walton ^[32] han reportado la síntesis hidrotérmica, a 240 °C y en presencia de KOH, de SrMnO_3 ; el sólido obtenido correspondió con una simetría hexagonal (grupo espacial *P63/mmc*, $a = 5,4565\text{Å}$ y $c = 9,1017\text{Å}$) y cristalizó a manera de lápices, tal como se ilustra en la figura 8.

Con el fin de determinar propiedades termodinámicas, Singh *et al.* [33] prepararon SrMoO₄ por precipitación, a partir de SrNO₃ y Na₂MoO₄; constatando que el molibdato de estroncio así obtenido cristaliza en el sistema tetragonal. Utilizando el método de microemulsión, en medios *n*-octona/CTAB/*n*-butanol, Gong *et al.* [25] sintetizaron cristales de SrMoO₄ con estructura tetragonal ($a = 5,42 \text{ \AA}$ y $c = 11,91 \text{ \AA}$). Zhang *et al.* [34], obtuvieron cristales de SrMoO₄, vía tratamiento hidrotérmico, a 180 °C durante 10 h, de polioxometalatos de molibdeno tipo Dawson ($[(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$). El sólido obtenido cristalizó en el sistema tetragonal (grupo espacial $I4_1/a$, $a = 5,39 \text{ \AA}$ y $c = 12,02 \text{ \AA}$), con morfología de hilos; resultados compatibles con los de la fase Scheelita. Utilizando el método de polimerización con ácido carboxílico, a partir de acetato de estroncio, heptamolibdato de amonio, ácido cítrico y etilenglicol, y calcinación a 500 y 900 °C, Lei *et al.* [35] prepararon SrMoO₄ a manera de películas delgadas, demostrando así la versatilidad de la técnica. El proceso de la microemulsión reversa también fue usado por Liu *et al.* [36] para sintetizar cristales de SrMoO₄ con distintas morfologías; en este caso el sistema utilizado consistió en agua, surfactante (*p*-octil polietilenglicol feniléter), *n*-pentanol y ciclohexano. En un informe reciente, Sczancoski *et al.* [37] reportaron la síntesis de SrMoO₄ por coprecipitación y tratamiento hidrotérmico a 413 K, durante 5 h; el material obtenido cristalizó en el sistema tetragonal, de acuerdo con la estructura Scheelita y tamaños cristalinos entre 31,5 y 41,2 nm. En la figura 9 se muestra la celda unitaria del SrMoO₄, de acuerdo con la propuesta de Sczancoski *et al.* [37].

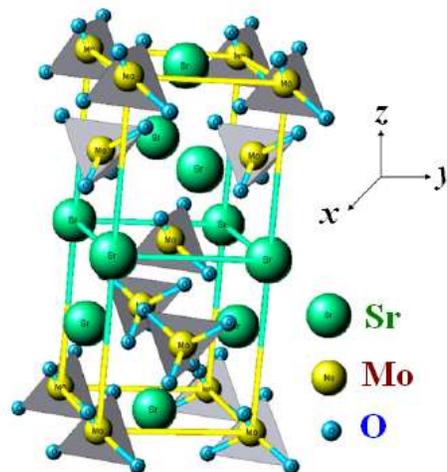
Figura 8. Imagen SEM de cristales de SrMnO₃ obtenidos por el método de polimerización con EDTA.



Fuente. Tomado del artículo de Spooren y Walton [32].

Empleando el método cerámico, por tratamiento térmico a 800 °C durante 24 h de una mezcla de BaCO₃ y MnO₂, Cussen y Battle ^[24] sintetizaron BaMnO₃, luego la caracterizaron por DRX y mediciones magnéticas; a temperatura ambiente se verificó que el sólido tiene estructura tetragonal (grupo espacial *P6₃/mmc*, $a = b = 5,6991 \text{ \AA}$ y $c = 4,8148 \text{ \AA}$). Adkin y Jayward ^[38,39] prepararon BaMnO₃ con distintos grados de deficiencia de oxígeno, a partir de carbonato de bario y dióxido de manganeso, previo tratamiento a 900 °C y calcinación a 1300 °C durante 2 días, en atmósfera de argón; los análisis por DRX confirmaron que la manganita de bario cristaliza en el sistema tetragonal (grupo espacial *P6₃/mmc*, $a = 5,6376 \text{ \AA}$ y $c = 9,2241 \text{ \AA}$). Tal parece que el número de coordinación local del bario en esta estructura es igual a 12 (en diversos ambientes), mientras que la del manganeso es 6, tal como se ilustra en la figura 10.

Figura 9. Representación de la celda unitaria del SrMoO₄, de acuerdo a lo propuesto por Sczancoski *et al.* ^[37].

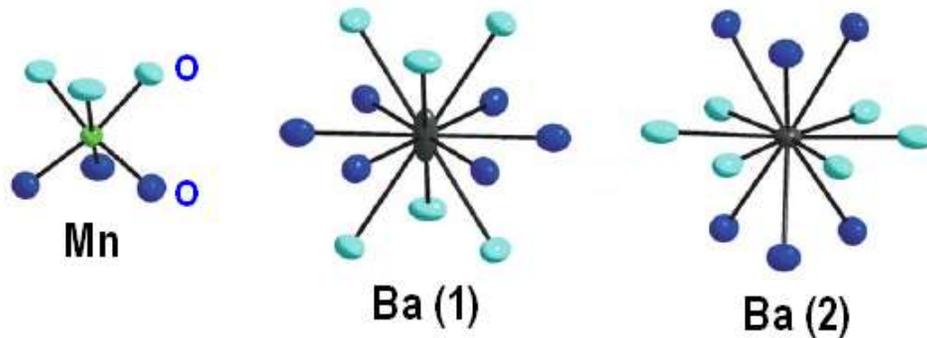


Fuente. Sczancoski *et al.* ^[37].

Con respecto a BaMoO₄, Singh *et al.* ^[33] lo sintetizaron luego de calcinar el producto de la reacción entre BaCl₂ y Na₂MoO₄ (precipitación) a 800 K, durante 200 h en atmósfera de argón. Está bien establecido que el tratamiento de molibdato de bario con hidrógeno produce BaMoO₃: en efecto, el patrón de difracción de rayos-X mostró impurezas de las perovskita en el molibdato. Con miras a evaluar las propiedades termoeléctricas, Kurosaki *et al.* ^[40] sintetizaron BaMoO₃ por reducción de BaMoO₄ en atmósfera con 5% de la mezcla, H₂-Ar, a 1523 K, con posterior sinterización en atmósfera inerte a 1723 K, durante 5 h. La fase obtenida mostró un alto contenido de la estructura tipo perovskita. Mediante

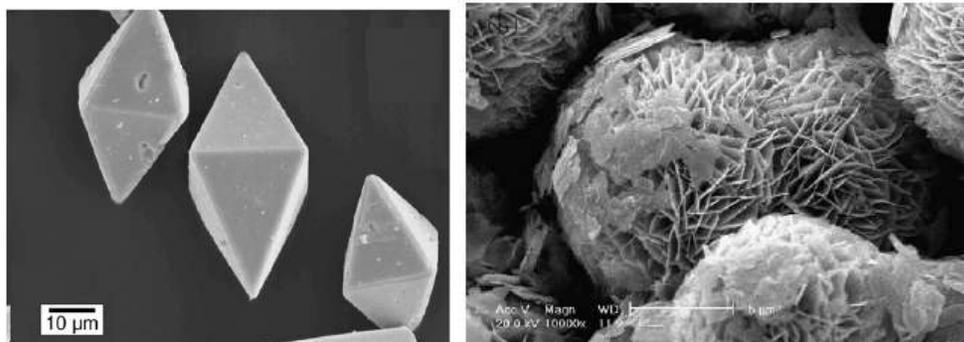
síntesis asistida por microondas, acoplada al método de complejo citrato, Ho Ryu *et al.* [41] prepararon molibdato de bario con agregación orientada, a partir de BaCO₃, molibdato de amonio y ácido cítrico, calcinando después a temperaturas comprendidas entre 300 y 500 °C. A través de la técnica de microemulsión reversa, en un medio constituido por molibdato de sodio, cloruro de bario, *n*-octano, *n*-butanol (cosurfactante) y CTAB (surfactante), Gong *et al.* [26] obtuvieron cristalitas de BaMoO₄; el sólido secado al vacío a 60 °C mostró una estructura tetragonal con parámetros de celda $a = 5,58 \text{ \AA}$ y $c = 12,82 \text{ \AA}$. Los mencionados investigadores sostienen que la forma de los cristales depende del tiempo de maduración y que si se aplica una modificación hidrotérmica (160 °C, 24 h), la estructura será del tipo Scheelita. En este mismo sentido, mediante la técnica de sales fundidas y temperaturas entre 673 y 823 K durante 12 h, a partir de cloruro de bario, molibdato de sodio y nitrato de potasio como fundente, Afanasiev [42] sintetizó microcristales de molibdato de bario que típicamente conservan estructura tipo Scheelita. En la figura 11, se muestra la morfología tipo Scheelita del BaMoO₄, en contraste con la morfología de bolas de hojuelas, lograda por Luo *et al.* [43], a partir de heptamolibdato de amonio y cloruro de bario, en presencia de PVP, reflujo y radiación con microondas.

Figura 10. Coordinación local del manganeso y del bario en el sistema BaMnO₃.



Fuente. Tomado de las investigaciones de Adkin y Jayward [38,39].

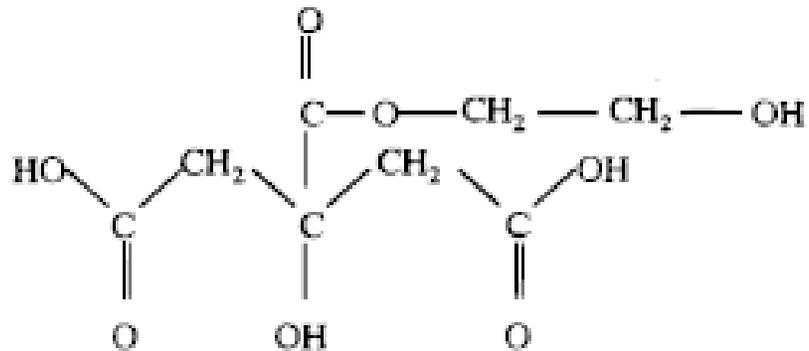
Figura 11. Morfología del BaMoO₄, obtenido por síntesis hidrotérmica ó por el método de sales fundidas (imagen izquierda), según el trabajo de Afanasiev ^[42]; preparado de reflujo asistido por microondas, según la investigación de Luo *et al.* ^[43] (imagen derecha).



Fuente. Afanasiev ^[42]; Luo *et al.* ^[43]

En este trabajo se utilizó el método de polimerización con ácido carboxílico para la obtención de los sistemas SrMnO₃–SrMoO₄ y BaMnO₃–BaMoO₄, con el propósito de examinar la evolución hacia estructuras tipo perovskita doble. La técnica de síntesis empleada se basa en la formación de compuestos de coordinación (quelatos) entre los cationes metálicos y un ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico ó ácido tartárico). Una vez formado el citrato metálico, se adiciona un polialcohol (etilenglicol ó glicerina) para producir una esterificación con los grupos carboxilato no ligados. La existencia de otro complejo metálico soluble, supone una mezcla íntima de los compuestos de coordinación que luego se entrecruzan como consecuencia de la poliesterificación. En la figura 12 se muestra el producto de la interacción entre el ácido cítrico y el etilenglicol. En este proceso, los iones precursores se distribuyen casi a nivel molecular en la estructura polimérica; luego, por descomposición térmica, se obtienen óxidos muy unidos que por calcinación forman la estructura perovskita.

Figura 12. Representación esquemática del producto de reacción entre el ácido carboxílico (ácido cítrico) y el etilénico.



Fuente. Tichy y Goodenough ^[31]

Entre las condiciones de síntesis es fundamental la temperatura de trabajo, factor determinante de la estructura de las perovskitas, ya que puede influir en la identificación de los grupos con base en los estudios hechos por Tichy y Goodenough ^[31]. De otra parte, la concentración inicial de los reactivos formadores del compuesto de coordinación puede producir efectos en la morfología de la fase sintetizada ^[44]. En general, para numerosos materiales cerámicos, es cierto que la estequiometría, el tamaño de grano, la textura cristalina y en general, la micro estructura de los sólidos porosos y densos son factores que dependen marcadamente del método y de los parámetros de síntesis.

3. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de óxidos mixtos, a través del método de polimerización con ácido carboxílico, comprendió esencialmente tres etapas: preparación y mezcla de disoluciones, obtención de gel polimérico y formación de espuma sólida y, calcinación del gel precursor.

3.1 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

En agua desionizada y a temperatura ambiente, se prepararon disoluciones acuosas de nitrato de manganeso 0,1 M, de nitrato de molibdeno 0,1 M y de nitrato de estroncio 0,2 M. Mediante métodos analíticos basados en formación de complejos, se determinó el título exacto de las disoluciones con el propósito de dosificar las cantidades estequiométricas, en concordancia con la masa final de sólido requerida. Adicionalmente se preparó una disolución acuosa de ácido cítrico (o de ácido tartárico) y se empleó el etilenglicol como agente viscosante.

En la Tabla 3, se muestra el diseño experimental adoptado para el presente trabajo. Las variables controladas fueron: el tipo de metal alcalinotérreo (Sr y Ba), el ácido carboxílico (ácido cítrico / ácido tartárico) y presencia o ausencia del agente modificador (etilenglicol). El total de experimentos fue igual a ocho, para igual número de productos.

Tabla 3. Diseño experimental para la síntesis del sistema $AMnO_3-AMoO_4$ (A = Sr y Ba).

Ión A	Método de síntesis (vía húmeda)			
	Ácido cítrico	Ácido cítrico + etilenglicol	Ácido tartárico	Ácido tartárico + etilenglicol
Sr^{2+}	SMM ₁	SMM ₂	SMM ₃	SMM ₄
Ba^{2+}	BMM ₁	BMM ₂	BMM ₃	BMM ₄
Fuentes de iones metálicos	$Sr(NO_3)_2$ $Ba(NO_3)_2$ $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$			

Fuente. Autores

3.2 OBTENCIÓN DEL GEL POLIMÉRICO

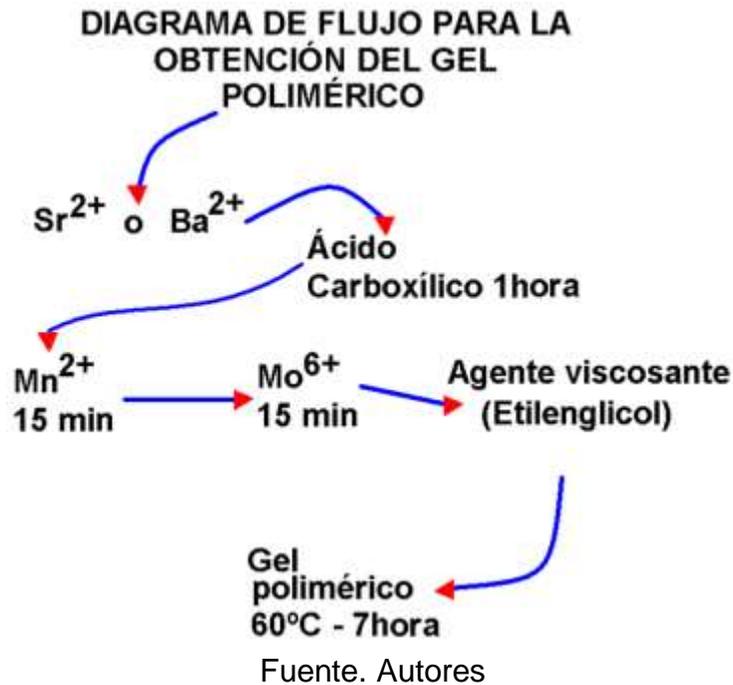
En la Figura 13, se esquematiza la secuencia de agregado de los precursores para la obtención del gel polimérico. En un balón de dos bocas, puesto sobre una plancha de calentamiento y agitación, se ajustaron un refrigerante (para reflujo) y un pozo (para insertar un termómetro). Luego se agregaron volúmenes aforados de disoluciones de nitrato de estroncio y ácido cítrico, permitiendo la agitación durante una hora; luego se agregó la disolución de nitrato de manganeso y con posterioridad la disolución de nitrato de molibdeno agitando durante 15 minutos. Al final se añadió el etilenglicol (agente viscosante) y se calentó hasta alcanzar 80 °C, manteniendo el reflujo por una hora.

En el sistema de reacción (reactor) se acopló una línea de vacío y se procedió a retirar el disolvente con un incremento paulatino de la temperatura. Se formó, entonces, una resina espumosa que se solidificó luego de enfriamiento. Se recogió la espuma sólida, se molió y se guardó en recipientes plásticos para r uso y caracterización posteriores.

3.3 CALCINACIÓN DE LOS GELES PRECURSORES

Para la calcinación, la espuma sólida (“merengue”) se trituró, y puso en crisoles de platino y llevada a 750 °C, con una rampa de incremento de 2 °C min⁻¹, en atmósfera de aire y un tiempo de residencia igual a 2 horas. En la figura 14 se muestran las etapas requeridas, antes de la calcinación a 750 °C.

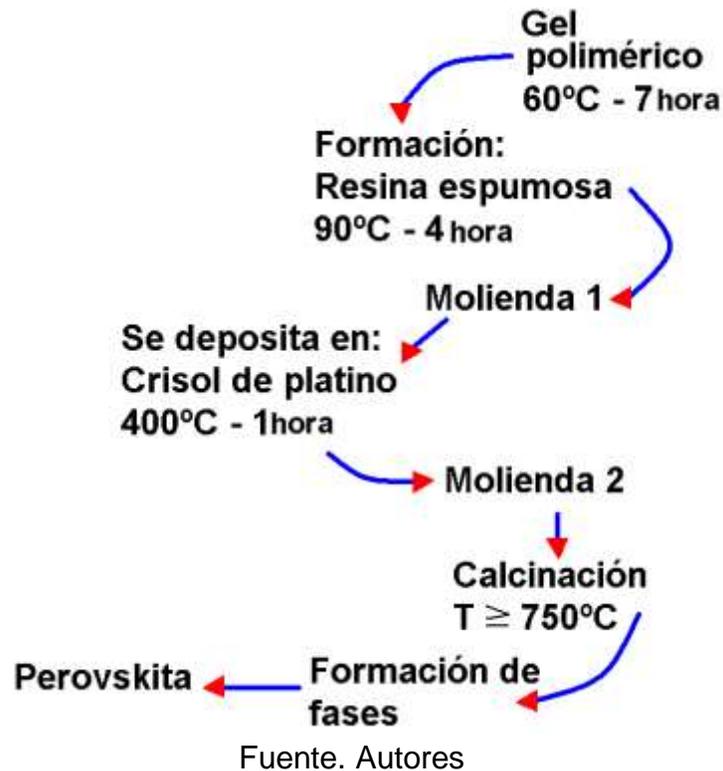
Figura 13. Diagrama de flujo de la preparación del gel polimérico en la vía de síntesis del sistema $AMnO_3-AMoO_4$ (A = Sr y Ba) mediante el método de polimerización con ácido carboxílico.



Cuando fue necesario, el sólido obtenido se llevó a una segunda molienda, en presencia de 2-propanol (o etanol), con el fin de homogenizar y disminuir el tamaño de grano; luego se secó a 60 °C y prensó en molde con el fin de formar pastillas. Este procedimiento tuvo por objeto completar la reacción hacia el óxido tipo perovskita y evitar la formación de fases secundarias (por ejemplo, pirocloro $A_2B_2O_7$)^[45,46,47]. Al final, la sinterización se realizó a temperaturas a 1150 °C, con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ y tiempo de permanencia de 6 horas.

A los sólidos obtenidos se les determinó la estructura mediante DRX, la textura por adsorción de nitrógeno a 77 K, la morfología por SEM y la composición química por EDX.

Figura 14. Etapas de la calcinación del gel precursor del sistema $AMnO_3-AMoO_4$ (A = Sr y Ba).



3.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

3.4.1 Análisis XRD. Las medidas de difracción de rayos X tuvieron por objeto determinar las fases presentes en los productos intermedios y finales (calcinados o sinterizados). Los análisis se efectuaron entre 5 y 75 2θ , con pasos de 0,02 (2θ) y tiempos de paso de 3s. El tamaño del cristalito se determinó aplicando la ecuación de Debye Scherrer. A partir de los correspondientes índices (hkl), mediante métodos de refinamiento y comparación con las bases de datos del Comité Adjunto de Estándares para Difracción en Polvo (JCPDS) del Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD), fue posible obtener los índices de las distintas reflexiones y los parámetros de celda. Para tal fin se utilizó un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD, radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), preparando pastillas en un portamuestra de aluminio, de 23 mm de diámetro y 50 mm de alto, o en su defecto adicionando acetona al sólido sintetizado para formar una suspensión, que luego se secó a temperatura ambiente hasta obtener una fina

película. Para el procesamiento de los espectros se usaron los programas X Powder, versión 2004.04.33 y Soft X'Pert High Score Plus, versión 2006.

3.4.2 Composición química semicuantitativa. El análisis por fluorescencia de rayos X tuvo como fin determinar la composición elemental de los sistemas $AMnO_3-AMoO_4$ ($A = Sr$ y Ba) obtenidos, para con ella establecer las correspondientes proporciones globales de los componentes en cada sólido. Para tal efecto, se aplicó la técnica de microsonda (EDS) en la modalidad EDX, dispuesta y calibrada con los patrones apropiados, a través de la cual se efectuó un análisis elemental semicuantitativo. Las mediciones se realizaron en un microscopio electrónico HITACHI Modelo S-2500, acoplado con microsonda TechnoNoran, modelo System Six, con posibilidad de detectar elementos livianos. Está establecido que el sistema de microanálisis EDX permite la realización de análisis de elementos químicos de número atómico mayor a 11 (Na) y concentraciones superiores al 0,5%.

3.4.3 Estudio morfológico por SEM. La morfología de los sólidos, la porosidad y el tamaño de partícula se estudiaron con la ayuda de la microscopía electrónica de barrido. Las medidas se realizaron, en la modalidad emisión de campo (FESEM), con un microscopio electrónico HITACHI modelo S-2500; para tal efecto, los sólidos finamente divididos se homogenizaron con relación al tamaño de partícula y se cubrieron con una película delgada de oro (depositada por CVD). Las imágenes se obtuvieron a magnificaciones comprendidas entre 2500 y 20000X.

3.4.4 Medidas de adsorción de nitrógeno. La obtención de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los sistemas $AMnO_3-AMoO_4$ ($A = Sr$ y Ba), a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), tuvo por objeto evaluar el área BET, la PSD y la existencia de microporosidad. El equipo utilizado fue un analizador de área Gemini IV, Micromeritics. Para tal efecto, una masa del sólido pesada con exactitud al mg se desgasificó a 250 °C durante 2 h. Se dejó enfriar el portamuestras y una vez alcanzada una presión residual igual a 10^{-4} torr, se ajustó el baño de nitrógeno líquido; se obtuvieron suficientes lecturas para construir isothermas completas del volumen adsorbido ($cm^3 g^{-1}$) en función de la presión relativa.

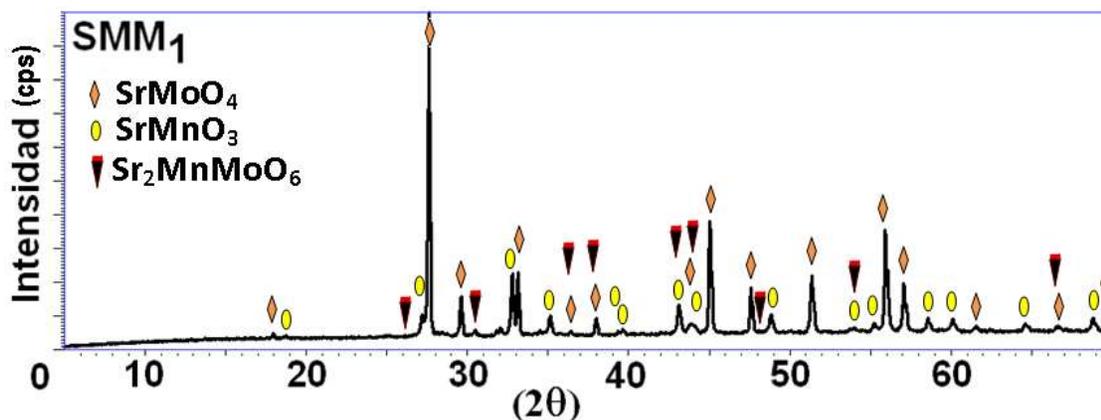
4. RESULTADOS

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En un primer ensayo, los precursores obtenidos por descomposición de los geles procedentes de la polimerización de Sr^{2+} , Mn^{2+} y $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ó de Ba^{2+} , Mn^{2+} y $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, con ácido cítrico ó ácido tartárico, se calcinaron a 750 °C, en atmósfera de aire, durante 2 h. Para estos sólidos, la difracción de rayos X mostró que el sistema que contenía estroncio consistía en una mezcla prácticamente estequiométrica (1:1) de SrMO_3 y SrMoO_4 . No hubo evidencia de la formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$. De igual manera, en el sistema de bario sólo se detectó BaMnO_3 y BaMoO_4 ; no fue posible confirmar la existencia de la fase $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$. Ante estas circunstancias, se calcinó una segunda serie de precursores a 1150 °C, durante 6 horas, en atmósfera de aire, para examinar su estructura por DRX.

En la Figura 15 se muestra el patrón de difracción de rayos X del sistema SMM_1 , obtenido a partir nitrato de estroncio, heptamolibdato de amonio y ácido cítrico; sin adición de etilén glicol y calcinado a 1150 °C durante 6 h. En primer lugar, la comparación del espectro con bases de datos del Comité Adjunto de Estándares de Difracción en Polvo (JCPDS) del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) permitió establecer que el material está compuesto por tres fases: una mayoritaria de SrMoO_4 , localizada con el símbolo (♦), cristalina y orientada en el plano (112); una fase intermedia de SrMnO_3 , señalada con el símbolo (○), orientada en el plano (110); una fase incipiente, ubicada con el símbolo (▼), que correspondió a la molibdeno manganita de estroncio ($\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$), cuyas reflexiones más notables aparecieron en las posiciones 2θ de 37,849, para el plano (111); 45,228 para el plano (200); 56,003 para el plano (211); y, 66,471, para el plano (220) [19, 20]. Si bien la presencia de la fase de la perovskita doble es poco notable, este resultado confirma la posibilidad de su obtención bajo las condiciones de temperatura utilizadas en este ensayo.

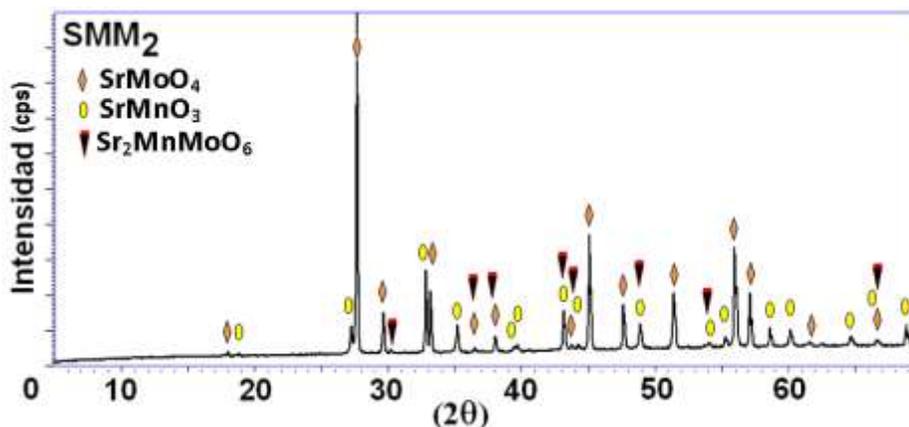
Figura 15. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM₁, calcinado a 1150 °C por 6 horas.



Fuente. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM₁

El difractograma de rayos X mostrado en la Figura 16, correspondiente al sistema SMM₂, y cuyo precursor se preparó por el método citrato en presencia de etilenglicol, es prácticamente idéntico, en cuanto a la posición y la intensidad de los picos, al patrón de difracción mostrado en la Figura 15. Entonces, es evidente que el poliol utilizado en la formación de la resina por efecto de poliesterificación, no provocó ningún cambio sobre la estructura del material. Según el espectro mostrado en la Figura 16, el sólido obtenido estaba integrado por SrMoO₄ (◇), SrMnO₃ (○) e indicios de Sr₂MnMoO₆ (▼).

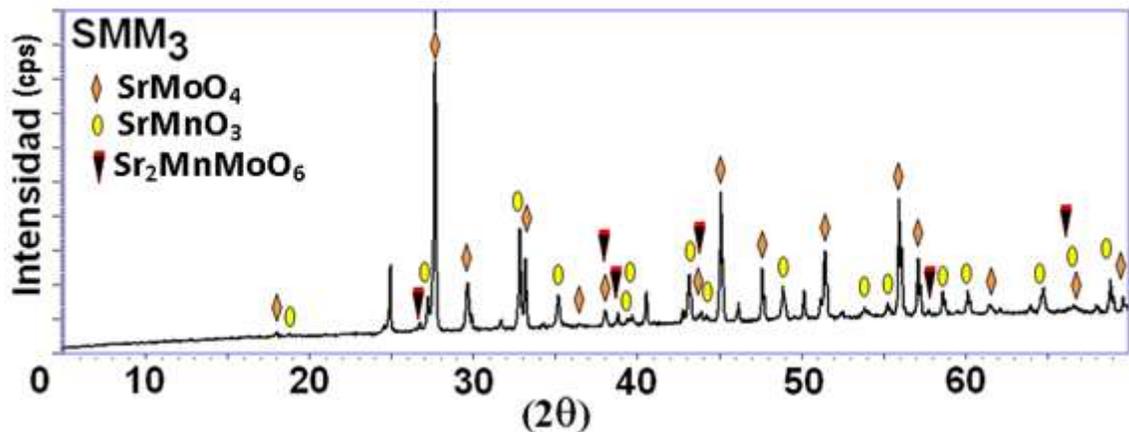
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM₂, calcinado a 1150 °C por 6 horas.



Fuente. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM₂

Una vez determinado que el etilén glicol no afectó la estructura del sistema $\text{SrMoO}_4\text{--SrMnO}_3$, y que tampoco promovió la formación de la perovskita doble, se procedió a evaluar la influencia del ácido carboxílico. En la Figura 17 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido para el sistema SMM_3 , cuyo precursor se sintetizó a partir nitrato de estroncio, heptamolibdato de amonio y ácido tartárico sin adición de etilén glicol y calcinado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Al efectuar las respectivas comparaciones, se comprobó la existencia de tres fases; una mayoritaria de SrMoO_4 (\blacklozenge), con su señal más intensa en $27,619^\circ 2\theta$ y otros picos importantes en: $33,086^\circ$; $45,032^\circ$ y $55,897^\circ 2\theta$; una segunda fase de SrMnO_3 (\bullet), con sus reflexiones más notables en: $32,749^\circ 2\theta$ y $43,142^\circ 2\theta$. La tercera fase se identificó como $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ (\blacktriangledown), con bandas notorias en $26,897^\circ$; $38,890^\circ 2\theta$. El hecho de que las señales observadas para la fase perovskita doble presentaran una intensidad ligeramente mayor que en los sólidos ex-citrato sugiere que la naturaleza del ácido carboxílico puede ejercer cierto control sobre la cristalización de las fases.

Figura 17. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM_3 , calcinado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

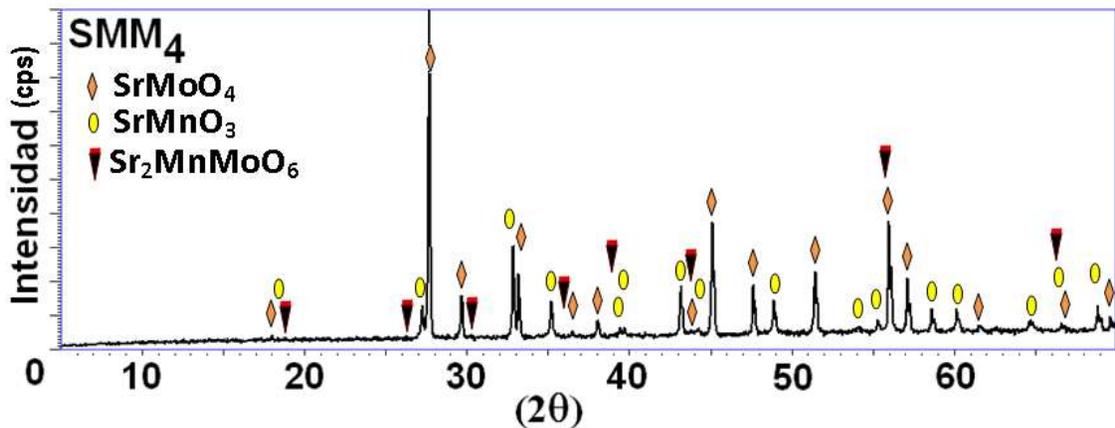


Fuente. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM_3

En la Figura 18 se enseñan las líneas de difracción de rayos X del sistema oxídico SMM_4 , producido en condiciones similares a las del material SMM_3 , pero en presencia de etilén glicol como promotor de polimerización a través de reacciones de esterificación. De nuevo, la fase mayoritaria se identificó como SrMoO_4 (\blacklozenge); luego se detectó el componente cristalino SrMnO_3 (\bullet) y por último se localizó un conjunto de señales débiles correspondiente a la perovskita compleja $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$

(▼). Tal parece, con respecto al sistema SMM₃, que la preparación de los compuestos de coordinación precursores, con ácido tartárico y etilenglicol, desmejoró sensiblemente las opciones de formación de la perovskita doble. Es muy posible, sin embargo, que haya existido una delgada capa de Sr₂MnMoO₆ a nivel de superficie (ya sea la de los gránulos de molibdatos o de las partículas de la maganita de estroncio) y en función de la extensión del contacto.

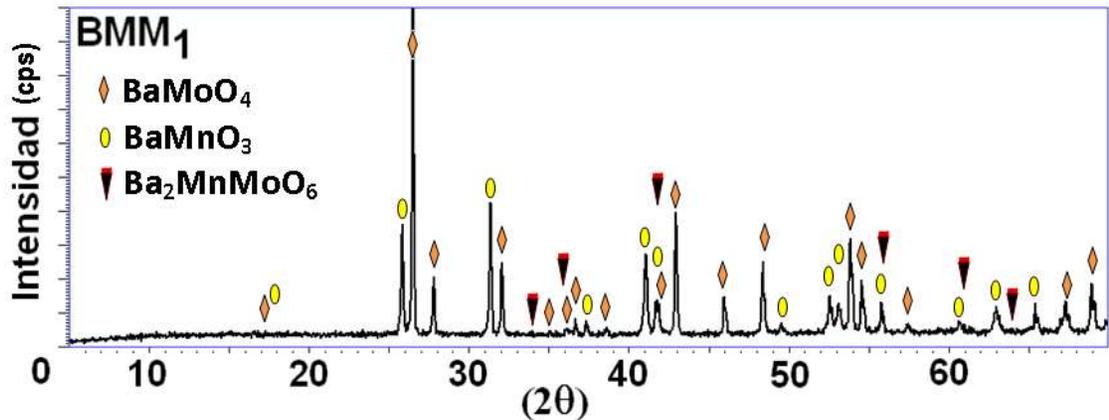
Figura 18. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM₄, calcinado a 1150 °C por 6 horas.



Fuente. Patrón de difracción de rayos X del sistema SMM₄

En la Figura 19 se muestra el patrón de difracción de rayos X del sistema BMM₁, obtenido a partir nitrato de bario, heptamolibdato de amonio y ácido cítrico, sin adición de etilenglicol y calcinado a 1150 °C durante 6 horas. Al comparar las líneas de difracción con los espectros de referencia almacenados en las bases JCPDS de la ICDD, se comprobó la existencia de dos fases predominantes. La fase mayoritaria, de molibdato de bario (BaMoO₄), indicada con el símbolo (◊), mostró señales intensas y finas a ángulos 2θ de 26,540°; 32,074°; 43,007°; 48,406°; y 54,615°. La segunda fase, también importante, señalada con el símbolo (○), exhibió en las posiciones (2θ) reflexiones de 25,865°; 31,331° y 41,117°. En este sistema, la segregación del óxido policatiónico Ba₂MnMoO₆, ubicada con el símbolo (▼), resultó muy pequeña para ser asignada, sin ambigüedad, por difracción de rayos X.

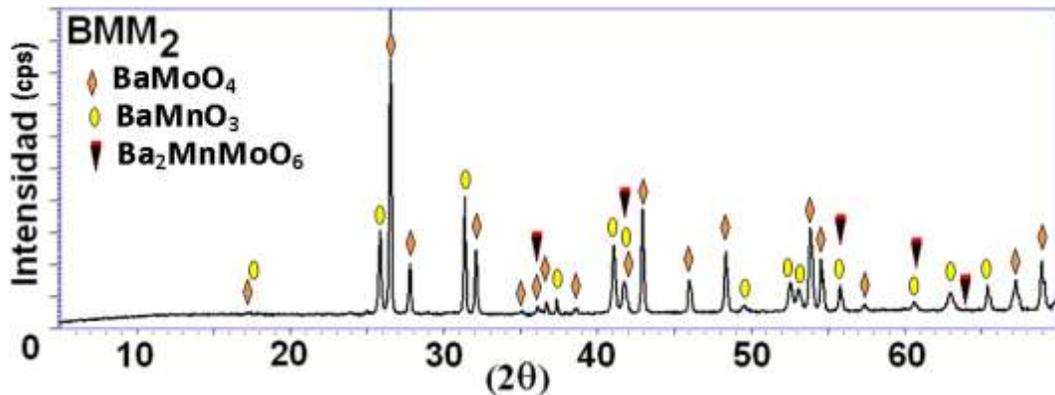
Figura 19. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_1 , calcinado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.



Fuente. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_1

En la figura 20 se presenta el difractograma de rayos X del sistema BMM_2 , cuyo precursor se obtuvo a partir nitrato de bario, heptamolibdato de amonio y ácido cítrico, en presencia de etilenglicol, y fue calcinado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. No fue posible establecer diferencias, por la posición o por intensidad de las líneas, entre este espectro y el observado para el sistema BMM_1 . Los componentes identificados fueron: el molibdato de bario $BaMoO_4$ (◇) y manganita de bario $BaMnO_3$ (●). Aunque con cierto grado de dificultad, fue posible definir algunas reflexiones, de intensidad muy débil, para la fase perovskita doble, Ba_2MnMoO_6 (▼), que en virtud de su baja presencia pudo “escapar” a la sensibilidad de la técnica.

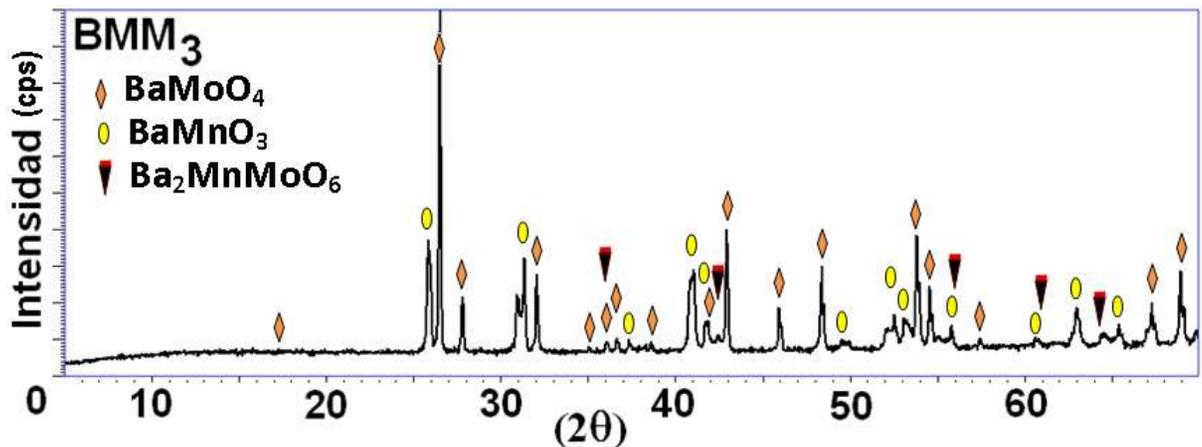
Figura 20. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_2 , calcinado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.



Fuente. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_2

Tal como se muestra en la Figura 21, el material obtenido por calcinación, a 1150 °C y durante 6 horas, procedente del precursor de la descomposición térmica de una mezcla de compuestos de coordinación de bario y molibdeno (preparados con ácido tartárico) dio un espectro de difracción de rayos X similar al presentado por el sistema sintetizado por la vía del ácido cítrico. Los componentes identificados por DRX fueron BaMoO_4 (♦), BaMnO_3 (●) y, en muy pequeña extensión, la perovskita doble $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ (▼) localizada por señales en las posiciones (2θ) de 36,3195°; 42,051°; 55,960°; 61,035° y 63,960°^[20].

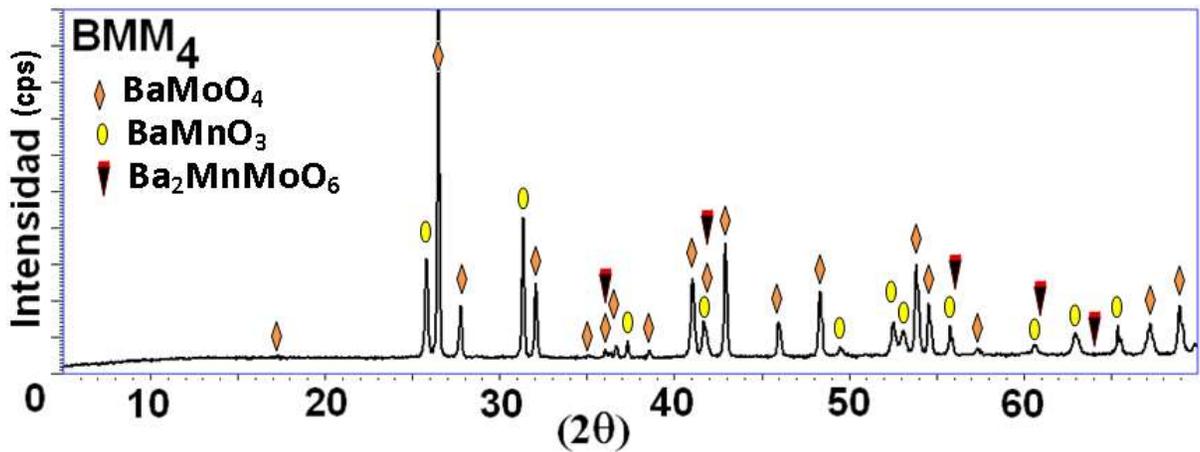
Figura 21. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_3 calcinado a 1150 °C por 6 horas.



Fuente. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM_3

Además, en la Figura 22 aparecen las líneas de DRX observadas para el óxido BMM_4 , producido en condiciones similares a las del material BMM_3 , pero en presencia de etilenglicol como agente de esterificación. Las principales fases identificadas: BaMoO_4 (♦) y BaMnO_3 (●), produjeron señales de igual intensidad y ubicación idéntica a las observadas en los sistemas BMM_1 , BMM_2 y BMM_3 . Adicionalmente, la localización de los picos correspondientes a la fase muy incipiente $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ (▼), también mostró correspondencia con los óxidos preparados por el método del ácido cítrico (con ó sin presencia de poliol) y del ácido tartárico libre de etilenglicol.

Figura 22. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM₃ calcinado a 1150 °C por 6 horas.



Fuente. Patrón de difracción de rayos X del sistema BMM₃

A partir de los patrones de difracción obtenidos para los sólidos calentados a 1150 °C, en atmósfera de aire, se colige que la interacción entre las fases AMnO₃ y AMoO₄ (A = Sr y Ba) tiende a generar la perovskita doble aunque no en grandes proporciones, ya que las fases predominantes fueron la manganita y el molibdato. En cada caso, para examinar el tamaño de cristalito, se procedió a separar las reflexiones de cada fase, indexarlas con referencia a patrones JCPDS y a aplicar de la ecuación de Debye Scherrer, utilizando para ello las líneas características más intensas, con lo cual se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 4.

Tabla 4. Tamaño de cristalito determinado con la ecuación de Debye Scherrer para la línea de difracción más intensa de las fases AMnO₃ y AMoO₄ (A = Sr y Ba). Precursores calcinados a 1150 °C durante 6 horas.

Sistema	Fase	Posición (2θ)	Indices (hkl)	Tamaño (nm)
SMM ₁	SrMnO ₃	32,749	110	42
	SrMoO ₄	27,620	112	66
SMM ₂	SrMnO ₃	32,749	110	56
	SrMoO ₄	27,687	112	72
SMM ₃	SrMnO ₃	32,749	110	50
	SrMoO ₄	27,619	112	67
SMM ₄	SrMnO ₃	32,816	110	48

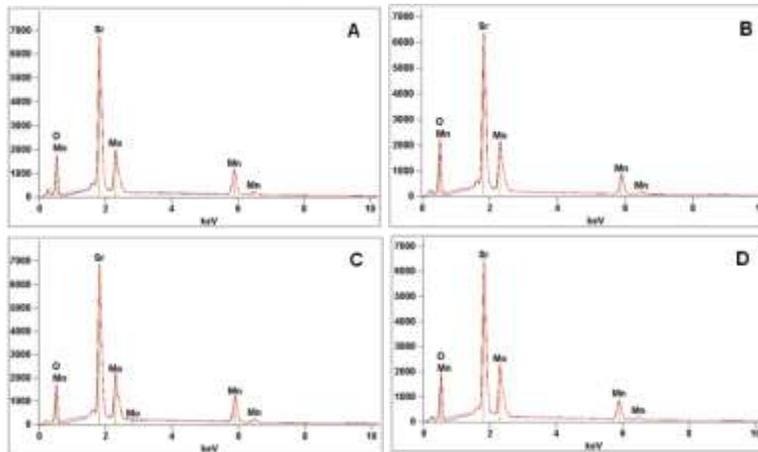
	SrMoO ₄	27,619	112	73
BMM ₁	BaMnO ₃	31,331	110	62
	BaMoO ₄	26,540	112	73
BMM ₂	BaMnO ₃	31,399	110	56
	BaMoO ₄	26,472	112	65
BMM ₃	BaMnO ₃	31,399	110	30
	BaMoO ₄	26,473	112	73
BMM ₄	BaMnO ₃	31,332	110	59
	BaMoO ₄	26,473	112	68

Fuente. Autores

4.2 ANÁLISIS QUÍMICO

En la Figura 23, se muestran los espectros de fluorescencia de rayos X de los sistemas SrMnO₃–SrMoO₄. En todos los casos se observa que los elementos predominantes son el estroncio (Z = 38), el manganeso (Z = 25) y el molibdeno (Z = 42), elementos son detectables por fluorescencia. Asimismo, se observan una señal que corresponde al carbono y el pico del oxígeno, que aparece sobrepuesto por una señal del manganeso. La determinación se efectuó aplicando la sonda en seis puntos del campo óptico y en la tabla 5 se muestra la composición media (en milimoles) de estos sólidos.

Figura 23. Perfiles FRX para los óxidos SrMnO₃–SrMoO₄. A = sistema SMM₁; B = sistema SMM₂; C = sistema SMM₃ y D = sistema SMM₄.



Fuente. Perfiles FRX para los óxidos SrMnO₃–SrMoO₄

Tabla 5. Contenido elemental semicuantitativo expresado en milimoles, obtenido por fluorescencia de rayos-X, para los sistemas SrMnO₃-SrMoO₄.

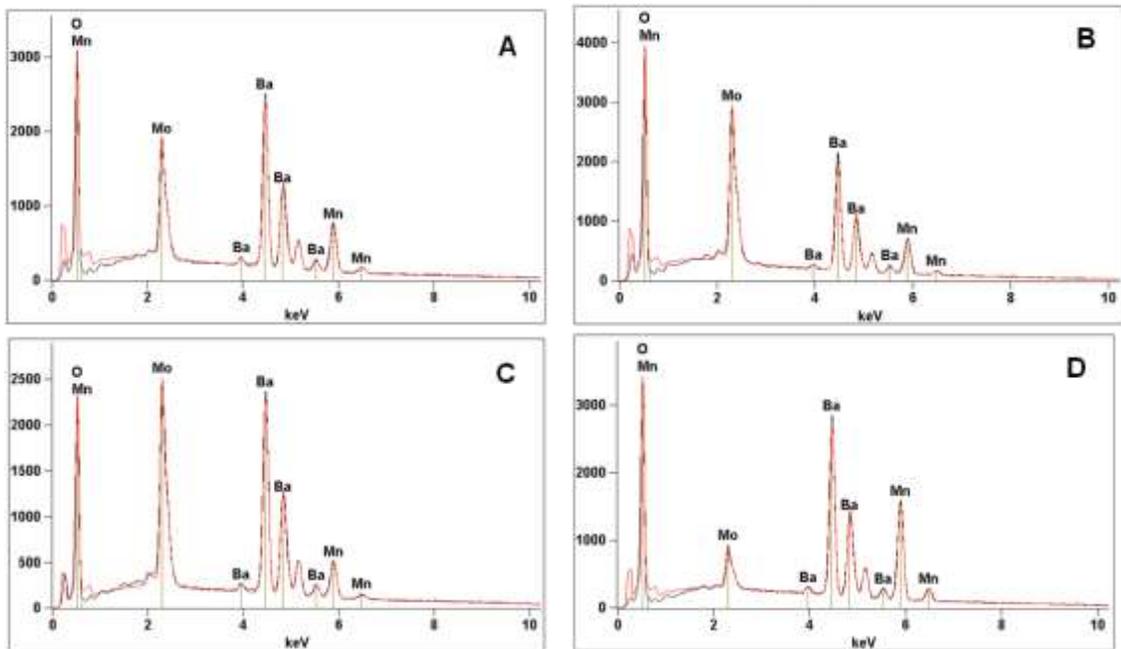
Composición elemental de los sistemas SMM (en milimoles)					
Elemento	SMM₁	SMM₂	SMM₃	SMM₄	Esperada
Sr	2	2	2	2	2
Mn	4	4	4	4	1
Mo	4	4	4	4	1
O					7
	Citrato	Citrato + etilénglicol	Tartrato	Tartrato + etilénglicol	

Fuente. Autores

En la Figura 24, se ilustran los espectros de fluorescencia de rayos X obtenidos para los óxidos mixtos BaMnO₃-BaMoO₄. La estequiometría (en moles) esperada para estos materiales corresponde a las proporciones 2Ba:Mn:Mo:7O. Las señales más intensas que prevalecen en los espectros corresponden al bario (Z = 56) y por supuesto, al manganeso (Z = 25); y al molibdeno (Z = 42). También se observa la línea de fluorescencia del oxígeno (Z = 8), incrementada a causa de la superposición con una banda del manganeso. En virtud de la procedencia de los materiales, también es visible el pico del carbono.

Construida con los datos promedio arrojados por el análisis EDX, en la Tabla 6 se muestra la composición elemental aproximada de los sistemas BaMnO₃-BaMoO₄. En general, existe buena concordancia entre los valores obtenidos y la estequiometría esperada.

Figura 24. Espectros de fluorescencia de rayos-X para los óxidos BaMnO₃-BaMoO₄. A = sistema BMM₁, B = sistema BMM₂; C = sistema BMM₃ y D = sistema BMM₄.



Fuente. Espectros de fluorescencia de rayos-X para los óxidos BaMnO₃-BaMoO₄.

Tabla 6. Contenido elemental semicuantitativo expresado en milimoles, obtenido por fluorescencia de rayos-X para los sistemas BaMnO₃-BaMoO₄.

Composición elemental de los sistemas BMM (en milimoles)					
Elemento	BMM₁	BMM₂	BMM₃	BMM₄	Esperada
Ba	4	4	4	5	2
Mn	2	3	2	3	1
Mo	1	1	1	1	1
O	4	5	4	5	7
	Citrato	Citrato + etilénglicol	Tartrato	Tartrato + etilénglicol	

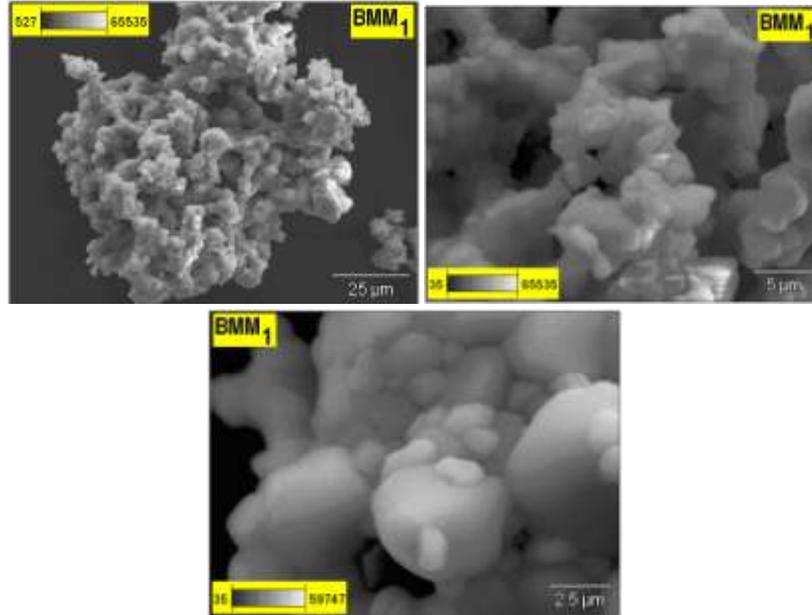
Fuente. Autores

4.3 ESTUDIO MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Tal como se muestra en la Figura 25, las imágenes de microscopía electrónica de barrido, obtenidas en la modalidad de emisión de campo, revelaron que el sistema BMM₁ está caracterizado por un conglomerado de partículas con tamaños que oscilan entre 2,5 y 10 μm. Al aumentar la resolución, se visualizaron

agrupaciones con diámetros entre 0,6 y 1 μm . El material tenía la forma de racimos con cúmulos sinterizados que dejaron entre sí poros de entre 0,9 y 7,2 μm ; el conjunto total de aglomerado y los poros configuró orificios, de gran variedad de formas, contruidos con estructuras rugosas tipo canto rodado, y cavidades grandes (7,2 μm) y pequeñas (0,9 a 2,5 μm).

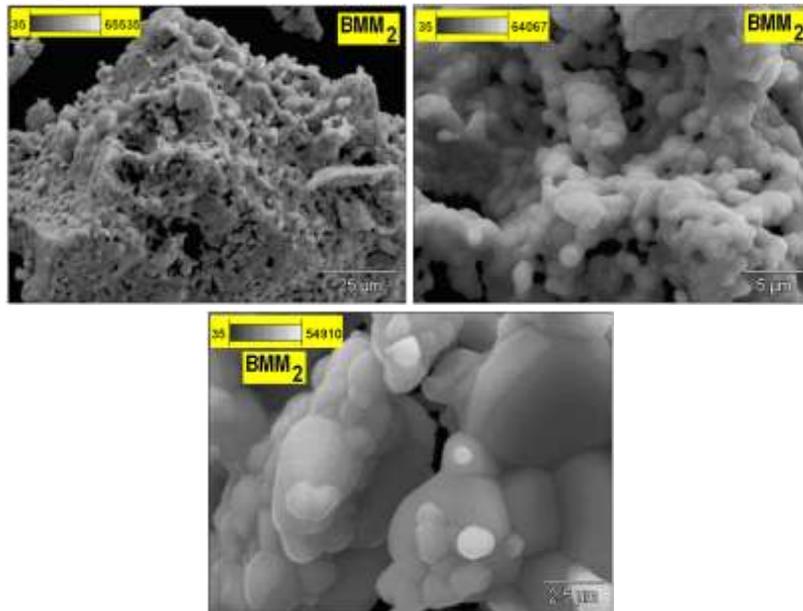
Figura 25. Imágenes SEM del sistema BaMM₁.



Fuente. SEM del sistema BaMM₁

En la Figura 26 se presentan las micrografías electrónicas, obtenidas a 2500, 10000 y 25000 aumentos, para el sólido BMM₂. Se observó a 2500X un gránulo poroso, con superficie rugosa y pequeños cráteres; a magnificaciones mayores fue posible ver partículas fusionadas, cuyos tamaños oscilan entre 2,5 y 33 μm . A 25000X se detectaron partículas densas de paredes lisas y decoradas de granulitos con diámetros entre 0,3 y 2,1 μm . La textura de este sólido apareció poco más porosa que en el sistema obtenido bajo las mismas condiciones y en presencia de etilenglicol; los cúmulos de partículas estuvieron separados unos de otros, generando grietas con dimensiones entre 0,6 y 10 μm . Sin embargo, a nivel microscópico la textura de los óxidos SMM₁ y SMM₂ resultó muy parecida; es decir, con esta técnica no fue evidente establecer una diferencia muy marcada en la en la morfología por efecto del agente formador de resina.

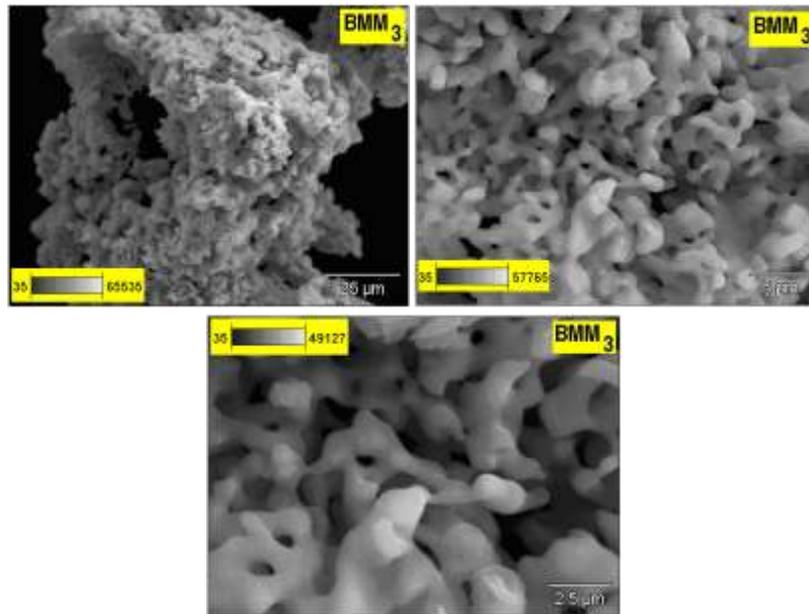
Figura 26. Micrografías obtenidas por SEM del sistema BaMM₂.



Fuente. SEM del sistema BaMM₂

De acuerdo a la Figura 27, la formación de compuestos de coordinación con ácido tartárico y posterior polimerización produjeron geles cuya calcinación condujo a sistemas BaMnO₃–BaMoO₄ de mayor textura que con el uso de ácido cítrico. Las imágenes mostraron que el sistema BMM₃ estaba conformado por gránulos muy rugosos, con porosidad regular y fina, a manera de esponjas. Los agregados semejaban una espuma con partículas fundidas, de tamaños entre 2,5 y 20 μm. Las paredes de la red de cavidades no aparecieron decoradas con gránulos finos como en el caso de los sólidos obtenidos con ácido cítrico. La cadena de poros se tradujo por una serie de cavidades con orificios que tenían dimensiones entre 0,6 y 10 μm; aún a magnificaciones mayores, no se hizo evidente la presencia de agregados con geometrías definidas.

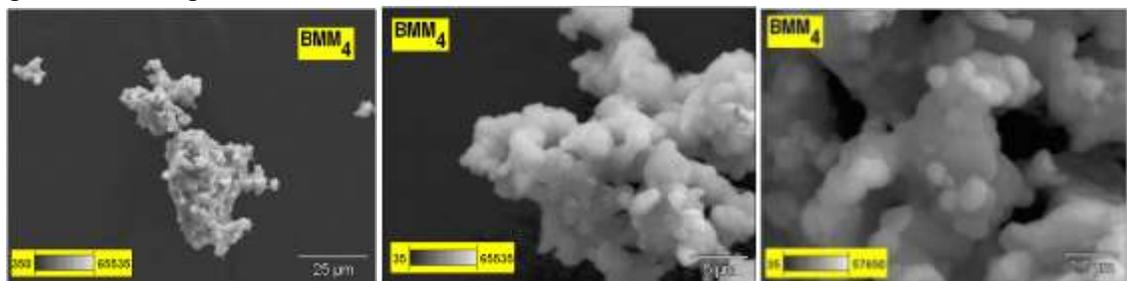
Figura 27. Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para el sistema BaMM₃.



Fuente. SEM del sistema BaMM₃

En la figura 28 se presentan las imágenes SEM del sistema oxidico BaMnO₃-BaMoO₄ obtenido por polimerización con ácido tartárico, en presencia de etilenglicol. Estos resultados parecen confirmar que, a diferencia del ácido cítrico, el ácido tartárico ejerció un efecto promotor de textura en el sólido. La morfología del sólido BMM₄ se manifestó a través de aglomerados porosos, constituidos por partículas finas y de tamaño uniforme; la mayoría de las partículas mostraron tamaños entre 0,6 y 1,2 μm. Sin embargo, los agregados midieron entre 2,5 y 35 μm.

Figura 28. Imágenes SEM del sistema BaMM₄.

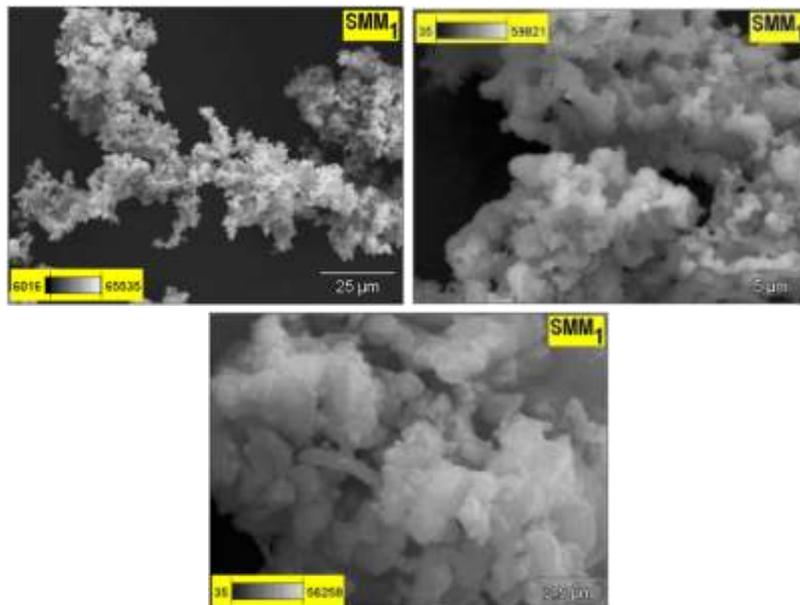


Fuente. SEM del sistema BaMM₄

Al emplear aumentos mayores, se determinó que las paredes de los agregados y el sistema de poros estaban decorado con partículas más ó menos esféricas (de 0,62 a 0,93 μm). La unión entre partículas hace que los gránulos pierdan la forma esférica en la medida en que se aglomeran, adquiriendo formas aglutinadas. La trama de poros estuvo representada por cavidades con l dimensiones entre 0,6 y 4,3 μm .

A 2500X se obtuvieron imágenes sugerentes de morfología dendrítica para el sólido SMM_1 , tal como se aprecia en las imágenes de la figura 29. Las partículas del material tenían aspecto voluminoso con paredes delgadas, conformando estructuras en forma de hojuelas. En promedio, fue posible distinguir partículas con una amplia distribución de tamaños: de 0,3 a 30 μm . La porosidad resultó, en apariencia, notable debido a que las dimensiones de las cavidades oscilaron entre 0,6 y 1,2 μm ; sin embargo, los agregados resultaron densos y sobrepuestos en forma compacta, a manera de hojaldres.

Figura 29. Micrografías electrónicas del sistema SMM_1 sintetizado por el método de polimerización con ácido cítrico.

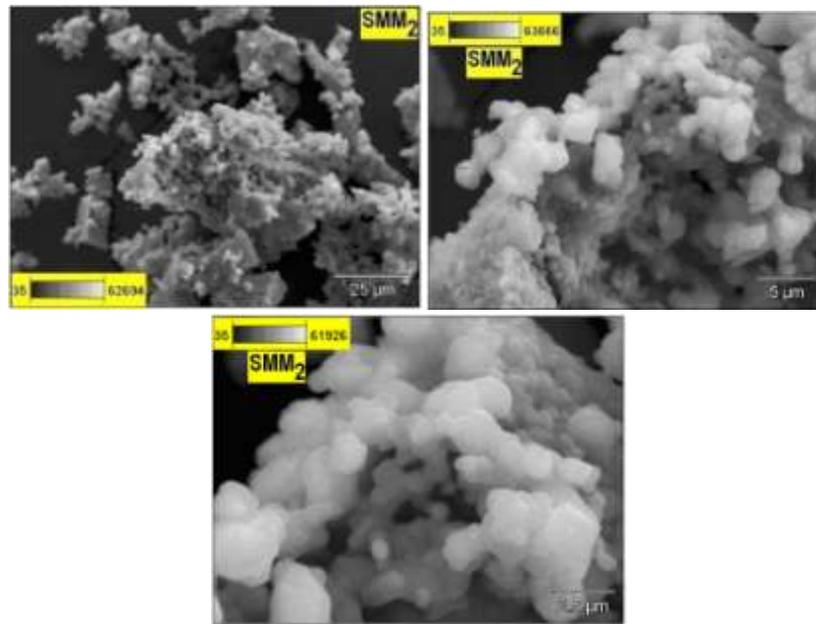


Fuente. SEM del sistema SMM_1

Tal como se ilustra en la figura 30, la morfología externa de los agregados que conformaban el sistema SMM_2 ocurrieron a través de una textura sinuosa, con

partículas aglomeradas en forma epitaxial, tipo ensamble de verrugas. A las diferentes magnificaciones se visualizaron grumos de distintos tamaños(entre 0,6 y 1,5 μm), inmersos en matrices cuyas dimensiones podían variar de 2,5 a 70 μm . Ciertos gránulos aparecieron esféricos, pero con tamaño ligeramente mayor a los obtenidos en ausencia de etilenglicol. Las rendijas, cavidades y poros mostraron tamaños que oscilaron entre 0,6 y 7,5; sin embargo, los aglomerados aparecieron con textura muy similar a la presentada por el sólido SMM₁, evidencia del bajo efecto del polihidroxiálcohol sobre la porosidad del material.

Figura 30. Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para el sistema SMM₃.

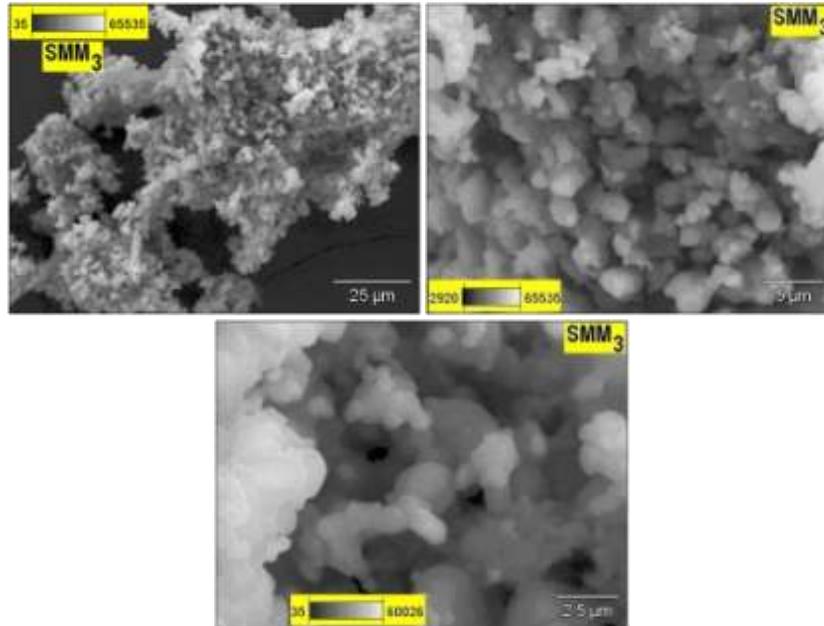


Fuente. SEM del sistema SMM₃

Las imágenes mostradas en la Figura 31, obtenidas para el sistema SMM₃ cuyo precursor se preparó sin ácido cítrico sino con ácido tartárico, revivió el hecho del efecto del ácido carboxílico en la textura y en la forma de las partículas. A magnificaciones de 2500 y 10000X resultó evidente la generación de un material con menor tamaño de agregados y mayor espacio interpartícula, con respecto a los óxidos SMM₁ y SMM₂. Así se constató la existencia de numerosas partículas finas, esferoidales, con una distribución de tamaños comprendida entre 2,5 y 80 μm . Las partículas más pequeñas tuvieron dimensiones del orden de 600 nm. La morfología se pudo diferenciar a través de aglomeraciones de partículas que

conformaban terrazas dejando entre sí porosidades con dimensiones entre 0,6 y 10 μm .

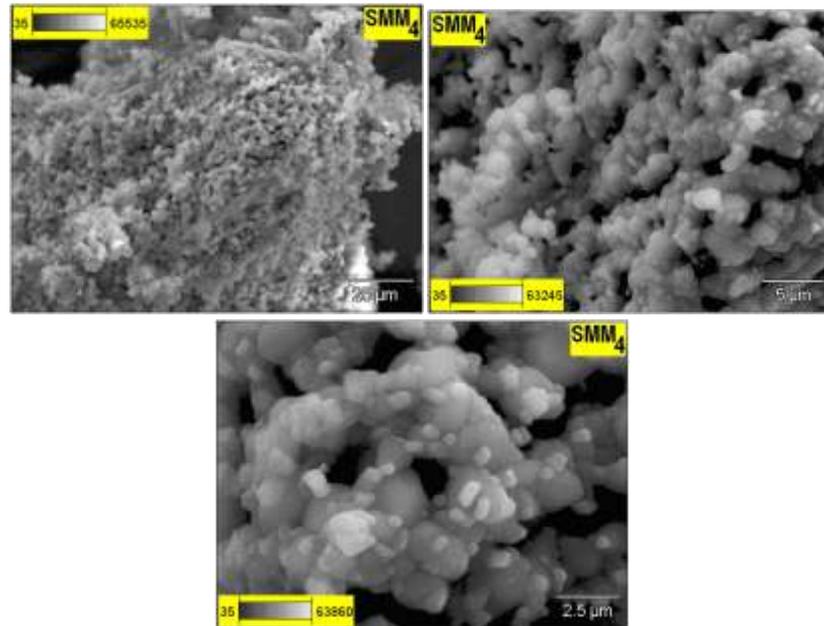
Figura 31. Micrografías electrónicas del sistema SMM_3 sintetizado por el método de polimerización con ácido tartárico.



Fuente. SEM del sistema SMM_3

En la figura 32 aparecen las imágenes de SEM obtenidas para el sólido SMM_4 , preparado por el método de polimerización con ácido tartárico en presencia de etilenglicol. El aglomerado observado a 2500 X (de 120 μm), destacó la presencia de partículas finas, con alto grado de rugosidad y una red intrincada de poros, apariencia como espuma sólida (tipo piedra pómez). El incremento a 10000X mostró la superficie del gránulo como una especie de mórula, con orificios más ó menos regular y espaciados de manera uniforme, decorada con partículas muy pequeñas (de 400 nm). La magnificación a 25000X demostró que el sólido está conformado por partículas grandes, con dimensiones del orden de 2,5 μm y orificios de apariencia circular, salpicadas en las paredes y en las bocas de los poros con cristalitas de dimensiones cercanas a los 400 nm.

Figura 32. Micrografías electrónicas del sistema SMM_4 sintetizado por el método de polimerización con ácido tartárico, en presencia de etilenglicol.

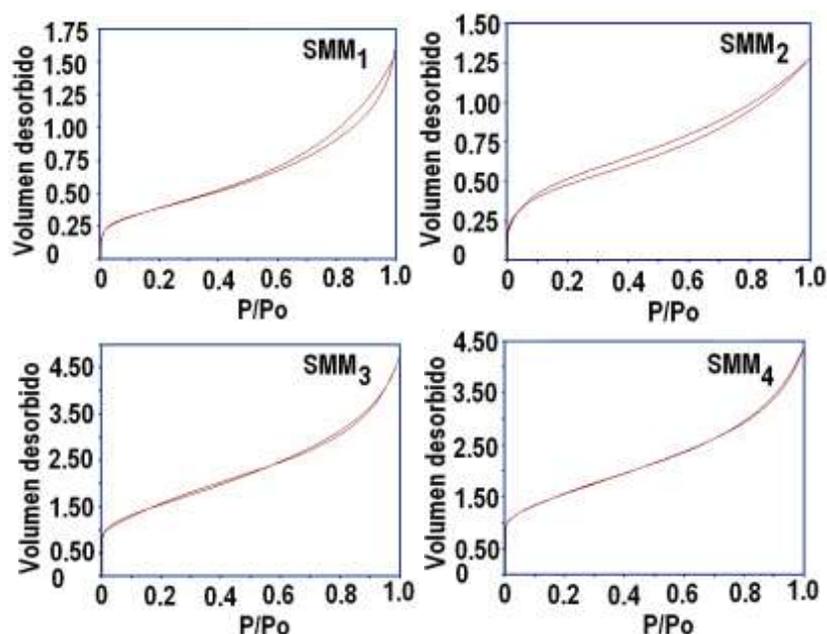


Fuente. SEM del sistema SMM_4

4.4 ANÁLISIS DE LA TEXTURA

Las gráficas de la figura 33 corresponden a las isothermas adsorción–desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, obtenidas para los óxidos $SrMnO_3$ – $Sr MoO_4$. En todos los casos, la evolución de la capacidad de adsorción en función de la presión relativa se manifestó a través de isothermas tipo II, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. En todos los sólidos se observó también una capacidad de adsorción muy baja, en comparación con adsorbentes típicos. Sin embargo, resultó claro, a partir de un estimativo del punto B, que los sistemas obtenidos en presencia de ácido tartárico presentaron mayor de volumen de monocapa que aquellos preparados con ácido cítrico.

Figura 33. Isotermas de adsorción–desorción de N_2 a 77 K para los sistemas $SrMnO_3$ – $Sr MoO_4$ calcinados a 750 °C durante 2 horas.

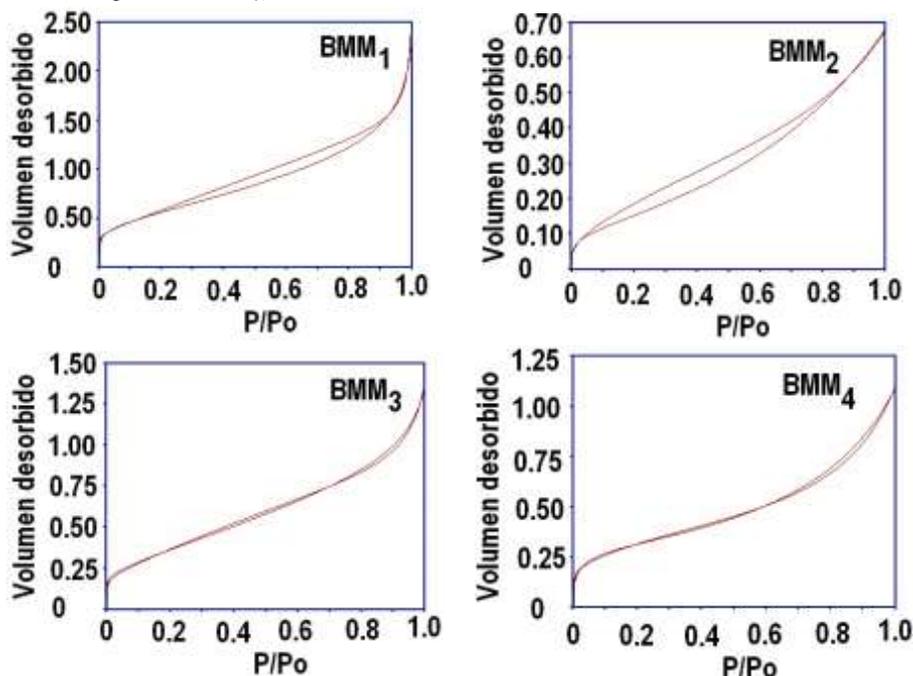


Fuente. Isotermas de adsorción–desorción de N_2 a 77 K para los sistemas $SrMnO_3$ – $Sr MoO_4$

Las isotermas mostraron también que los óxidos $SrMnO_3$ – $Sr MoO_4$, calcinados a 750 °C, son macroporosos ya que prácticamente en ninguna de ellas ocurrió una marcada presencia de histéresis. En este sentido, resultó claro, entonces, que tanto el ramal de adsorción como el brazo de desorción podrían utilizarse para intentar evaluar la distribución de tamaños de poro.

En la figura 34 se muestran las isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K para los sistemas $BaMnO_3$ – $BaMoO_4$, calcinados a 750 °C durante 2 horas. Al igual que en el caso de los óxidos $SrMnO_3$ – $SrMoO_4$, la adsorción se interpretó a partir de isotermas tipo II, con baja capacidad de adsorción y ausencia de histéresis, con excepción de los óxidos derivados de la ruta del citrato.

Figura 34. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para los sistemas $BaMnO_3$ - $BaMoO_4$, calcinados a 750 °C durante 2 horas.



Fuente. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para los sistemas $BaMnO_3$ - $BaMoO_4$

A partir de esta información se puso en evidencia que, sin importar la naturaleza del ácido carboxílico utilizado como precursor y de la presencia ó ausencia de polioles, los sistemas $BaMnO_3$ - $BaMoO_4$ resultaron menos porosos que los sistemas $SrMnO_3$ - $SrMoO_4$.

Con base en las limitaciones y la sensibilidad de la técnica y teniendo en cuenta que las isotermas mostraron tendencias bien definidas, se aplicó el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) ^[48] para determinar el área superficial, no obstante haberse observado baja capacidad de absorción en los casos estudiados. En la tabla7 aparecen los resultados.

Tabla 7. Área superficial de sólidos $AMnO_3-AMoO_4$ ($A = Sr$ y Ba) obtenidos por el método de polimerización con ácido carboxílico y calcinación a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Ion de metal alcalinotérreo	Área superficial ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)			
	Ácido cítrico	Ácido cítrico + etilenglicol	Ácido tartárico	Ácido tartárico + etilenglicol
Sr²⁺	SMM ₁ 1,3	SMM ₂ 2,0	SMM ₃ 5,5	SMM ₄ 5,4
Ba²⁺	BMM ₁ 2,7	BMM ₂ 0,6	BMM ₃ 1,5	BMM ₄ 1,3

Fuente. Autores

El sistema $SrMnO_3-SrMoO_4$ con ácido tartárico arrojó un área superficial que resultó ser 4 veces mayor que la obtenida en presencia de ácido cítrico. Este resultado confirmó las observaciones realizadas por microscopía electrónica de barrido. En presencia de un agente viscosante, como el etilenglicol, el área superficial obtenida por el método del ácido cítrico fue 1,6 veces mayor que la textura producida en ausencia del agente formador de resina; de igual forma, la preparación realizada con ácido tartárico y etilenglicol arrojó una área superficial 2,7 veces más grande que el sistema preparado con ácido cítrico y etilenglicol-tartárico más etilenglicol está última da un área superficial 2,7 veces mayor. En términos generales, la síntesis de sistema $SrMnO_3-SrMoO_4$ por el método de polimerización con ácido tartárico generó mayor área superficial que con el ácido cítrico. Por otra parte, para el sistema $BaMnO_3-BaMoO_4$ no se observaron diferencias apreciables de área superficial por efecto del ácido carboxílico ni por influencia del etilenglicol. Se destacó, sin embargo, una tendencia a la generación de mayor superficie cuando la síntesis se realizó con ácido cítrico.

Con el fin de complementar el análisis textural y contar con un panorama más completo sobre la porosidad de los sólidos, a las isotermas de desorción de nitrógeno a 77 K se les aplicó el método de distribución de tamaños de poro correspondiente al modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH), usando como

ecuación de trabajo la siguiente relación ^[49]:
$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n C \Delta t \sum_{j=1}^{n-1} A_{pj}$$

Donde V_{pn} es el volumen acumulado en los poros, R_n es una relación entre el cuadrado del radio promedio de poro y el cuadrado de la suma del radio del capilar promedio y la diferencia de espesor estadístico de dos capas adsorbidas consecutivas:

$$R_n = \frac{\overline{A_p} \overline{r_p}^2}{\overline{A_k} - \Delta t_r}$$

□ V_n es el volumen desorbido, estimado como líquido, entre dos presiones relativas consecutivas. C es una constante, representada por la relación de la diferencia del radio promedio de poro y el espesor estadístico promedio de capa adsorbida, sobre el radio promedio de poro:

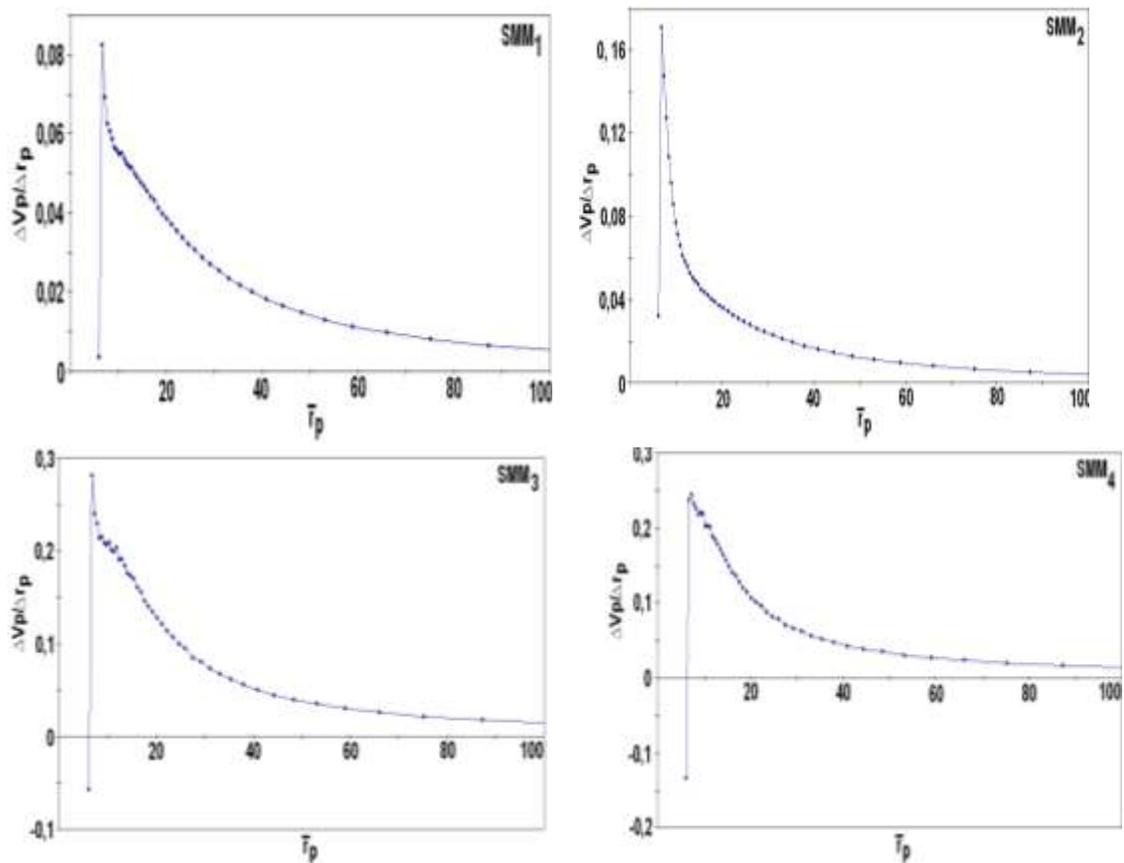
$$C = \frac{\overline{A_p} - \overline{t_r}}{\overline{r_p}}$$

□ t_r es la diferencia de espesor estadístico de capa adsorbida entre una capa y otra consecutiva y A_{pj} es el área contenida en los poros. La aplicación del método, a través de una hoja de cálculo, supuso obtener representaciones de,

$$\frac{\Delta V_{pn}}{\Delta r_p}$$

en función del radio promedio de poro, tal como se muestra en las gráficas de la figura 35, que corresponde a la distribución de poro observada para los sistemas $\text{SrMnO}_3\text{--SrMoO}_4$. Tal como esperaba estos óxidos resultaron macroporosos ya que prácticamente no se observó predominio de poros en la región comprendida entre 20 y 150 Å. La mayoría de los óxidos sin embargo, presentaron una tendencia de volumen acumulado, incrementado rápidamente a medida que el radio promedio de poro disminuyó por debajo de 20 Å; es decir, en cierta medida los sólidos mostraron microporosidad residual.

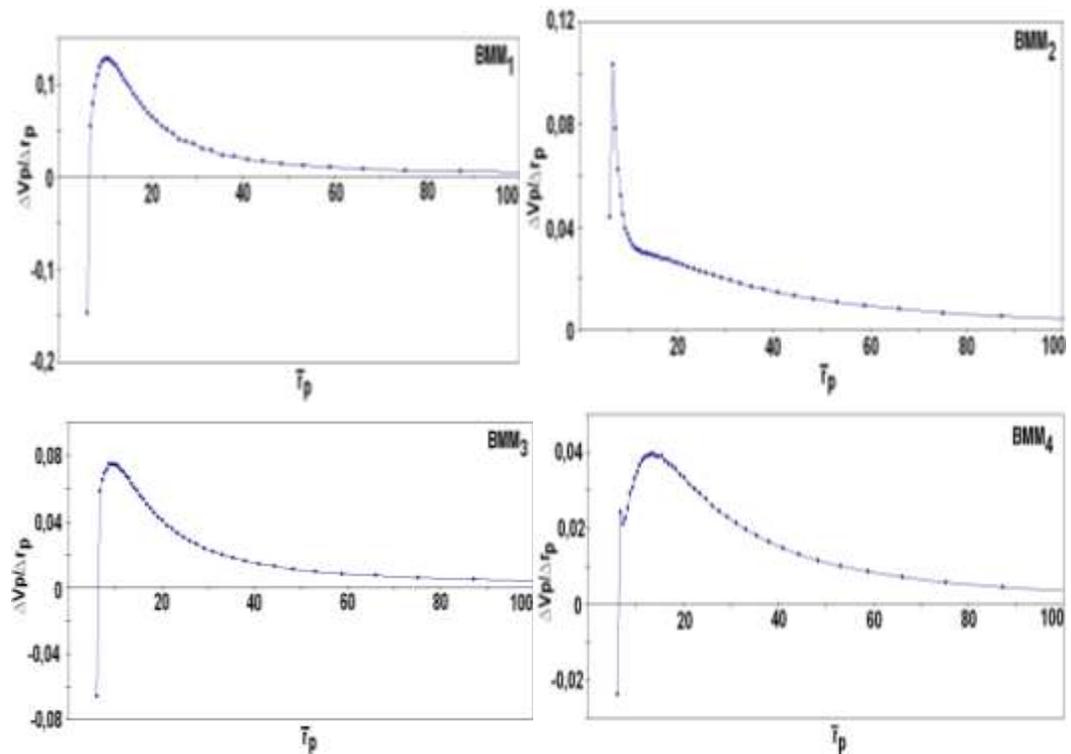
Figura 35. Distribución de tamaños de poro, en la región mesoporosa, para los sistemas $\text{SrMnO}_3\text{-SrMoO}_4$. Los valores de las abscisas están multiplicados por 1000.



Fuente. Distribución de tamaños de poro, en la región mesoporosa, para los sistemas $\text{SrMnO}_3\text{-SrMoO}_4$.

En la figura 36 se muestran las curvas de distribución de tamaños de poro obtenidas para los sistemas $\text{BaMnO}_3\text{-BaMoO}_4$. En primer lugar se observó un contraste en la forma de las tendencias con respecto a los óxidos $\text{SrMnO}_3\text{-SrMoO}_4$, ya que para radios promedio inferiores a 40 \AA hubo distribuciones en forma de campana, significando que los sistemas con presencia de bario poseen mesoporosidad que aquellos con presencia de estroncio. En segunda instancia, la forma y el ligero desplazamiento hacia la derecha de las curvas de distribución, características de los sistemas sintetizados en presencia de ácido tartárico, reforzaron la idea de que esta sustancia es más efectiva que el ácido cítrico en la generación de textura.

Figura 36. Distribución de tamaños de poro, en la región mesoporosa, para los sistemas BaMnO₃–BaMoO₄. Los valores de las abscisas están multiplicados por 1000.



Fuente. Distribución de tamaños de poro, en la región mesoporosa, para los sistemas BaMnO₃–BaMoO₄.

Tabla 8. Área superficial para los sólidos AMnO₃–AMoO₄ (A = Sr y Ba) obtenidos por el método de polimerización con ácido carboxílico y calcinados a 750 °C durante 2 horas.

Ion de metal alcalinotérreo	Distribución de tamaños de poro			
	Ácido cítrico	Ácido cítrico + etilenglicol	Ácido tartárico	Ácido tartárico + etilenglicol
Sr²⁺	SMM ₁ 1,3	SMM ₂ 2,0	SMM ₃ 5,5	SMM ₄ 5,4
Ba²⁺	BMM ₁ 2,7	BMM ₂ 0,6	BMM ₃ 1,5	BMM ₄ 1,3

Fuente. Autores

Para ambos sistemas, SrMnO₃–SrMoO₄ y BaMnO₃–BaMoO₄, se encontró que el volumen acumulado de poros fue muy pequeño, indicativo de la macroporosidad

de los materiales. En otro sentido, también se refuerza que el ácido tartárico mostró una tendencia al desarrollo de mayor mesoporosidad que el ácido cítrico, tabla 8.

Tabla 9. Distribución de tamaño de poros para la síntesis del sistema $AMnO_3.AMoO_4$ (A = Sr y Ba).

Ión A	Parámetros de la distribución				
		Citrato	Tartrato + etilén-glicol	Tartrato	Tartrato + etilén-glicol
Sr^{2+}		SMM ₁	SMM ₂	SMM ₃	SMM ₄
	V_{pn} (cm^3g^{-1})	0,0001	0,0002	0,0003	0,0002
	r_p (Å)	6,7	6,7	6,7	7,3
Ba^{2+}		BMM ₁	BMM ₂	BMM ₃	BMM ₄
	V_{pn} (cm^3g^{-1})	0,0001	0,0001	0,0007	0,00004
	r_p (Å)	10,3	6,7	9,3	13,5

Fuente. Autores

5. DISCUSIÓN

Sin lugar a dudas, el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es una de las perovskitas dobles más estudiadas y una de las razones es el creciente interés el descubrimiento de materiales que presenten magnetorresistencia colosal (CMR), una propiedad que posibilita cambios dramáticos de resistencia eléctrica en presencia de campos magnéticos, debido a sus potenciales aplicaciones en el desarrollo de nuevas tecnologías como dispositivos de lectoescritura, almacenamiento magnético de alta capacidad y espintrónica ^[3,50]. Sin embargo, la mayoría de estos sólidos promisorios son perovskitas basadas en manganeso y molibdeno; de ahí la importancia de sistemas del tipo A_2MnMoO_6 ^[20].

En este trabajo se exploró la posible síntesis por una ruta de química suave de dos óxidos policatiónicos, con estructura tipo perovskita doble, basados en manganeso y molibdeno: $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ y $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$. La técnica empleada fue la polimerización con ácido carboxílico ó método de Pechini modificado ^[51]. En términos precisos, la vía carboxilato para la síntesis de materiales oxídicos involucra las etapas de formación de compuestos de coordinación entre un ácido carboxílico (ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido etiléndiaminotetracético, entre otros) y un ión metálico, la gelificación por interacción entre grupos carboxilo e hidroxilo no ligados para formar redes poliméricas, algunas veces promovida por la adición de sustancias que promueven la esterificación (tipo etilenglicol, glicerina u otros polioles), deshidratación del gel (obtención de una espuma sólida), descomposición de la materia orgánica para dar el precursor y, calcinación para obtener el sólido estructurado; se trata pues de un proceso en el cual intervienen numerosas variables, pero la intención primaria es poner los iones generatrices del óxido en muy buen contacto de tal forma que se minimizan las barreras difusionales, con lo que el material tiene la oportunidad de consolidarse a condiciones menos rigurosas que aquellas que implica la metodología cerámica.

No son muchas las referencias accesibles respecto a la aplicación del método del ácido cítrico en la preparación de perovskitas dobles y mucho menos sobre el uso de ácido tartárico. Los datos más recientes y relacionados con la síntesis de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ provienen de Aldica *et al.* ^[52] y de Raittila *et al.* ^[53]. El primer grupo

utilizó ácido cítrico y etilénglicol como agente de polimerización; luego, calcinaron el precursor a 1200 °C en atmósfera reductora (5%H₂/Ar) con el propósito de estabilizar el estado de oxidación del molibdeno y del hierro en 5+ y 2+, respectivamente. El segundo equipo partió de molibdato de amonio, nitrato de hierro y nitrato de estroncio; usó ácido cítrico y etilendiamina y calcinó el precursor a 975 y 1050 °C en flujo de 5%H₂/Ar.

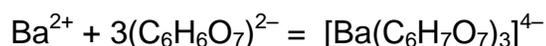
Con fundamento en la técnica de reacción de estado sólido, Azad et al. [20] sintetizaron y caracterizaron las perovskitas dobles Sr₂MnMoO₆ y Ba₂MnMoO₆. El método supuso etapas reiterativas de molienda, compactación y calcinación a 950, 1200, 1350 y 1400 °C, por cerca de 48 h cada una. En este trabajo no se menciona el uso de atmósfera reductora; sin embargo, en derivado de bario se detectó la presencia de BaMoO₄ como impureza. Los resultados indicaron que el Ba₂MnMoO₆ cristalizó en el sistema cúbico (grupo espacial Fm3m, a = 8,1680 Å) y que el Sr₂MnMoO₆ cristalizó en el sistema monoclinico (grupo espacial P42/n, a = 5,6392 Å, b = 5,6223 Å, c = 7,9461 Å y $\beta = 89,96^\circ$). Con relación al compuesto de estroncio, estos hechos resultan un poco contradictorios con los datos reportados por Liu et al. [19], quienes obtuvieron cristales negros y brillantes de Sr₂MnMoO₆ por sinterización a 1200 °C, durante 2 h; según estos investigadores la simetría de la perovskita resultó ser cúbica con grupo espacial Fm3m, es un dieléctrico y antiferromagnético (con TN = 12 K). Es de agregar sin embargo, que la estructura cúbica para el sistema Sr₂MnMoO₆, con a = 7,98 Å, ya había sido informada por Patterson et al. [54] en 1963.

Figura 37. Modelo para la estructura del ion [BaTi(C₆H₆O₇)₃]⁴⁻. Tomado del trabajo de Kikahana *et al.* [56].

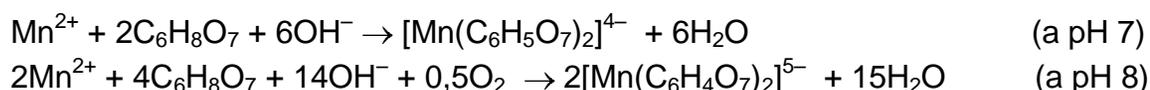


Fuente. Modelo para la estructura del ion [BaTi(C₆H₆O₇)₃]⁴⁻.

Ahora bien, desde otro punto de vista y regresando al método citrato como técnica para la preparación de sólidos inorgánicos, conviene examinar que en este trabajo estuvo involucrada la formación de carboxilatos (citratos y tartratos) de estroncio, bario, manganeso y molibdeno. Aunque no se encuentra mucha información sobre la naturaleza del citrato de estroncio, Zacharias y Glusker ^[55], determinaron la estructura cristalina de un compuesto con fórmula $\text{Sr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$; en esta sustancia (cuya figura no se muestra), uno de los iones estroncio está coordinado con 8 átomos de oxígeno, el segundo con nueve y el tercero con 10; dos de los iones estroncio se unen a los iones citrato de forma tridentada. En este mismo sentido, lo más cercano que hasta ahora se puede encontrar en la bibliografía con relación a la estructura del complejo bario–citrato está contenido en el trabajo de Kikahana *et al.* ^[56] y se refiere al citrato de bario y titanio; tal como lo proponen estos investigadores, a partir de la figura 37 se colige que el ion Ba^{2+} se une a tres moléculas de citrato de tal forma que se configura un compuesto del tipo $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; luego, con base en esta propuesta la interacción entre el ácido cítrico y el ion bario puede representarse por la siguiente ecuación:

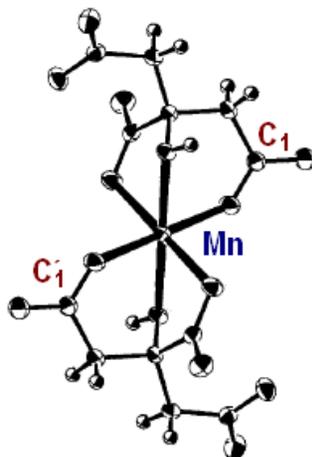


Con respecto a la formación del citrato de manganeso, Matzapetakis *et al.* ^[57] plantearon las siguientes ecuaciones:



Para el sólido obtenido a $\text{pH} = 7$, formado por reflujo a partir de MnCO_3 y ácido cítrico monohidratado, estos investigadores plantearon la estructura ORTEP mostrada en la figura 38, en la cual se verifica que el manganeso tiene un número de coordinación 6.

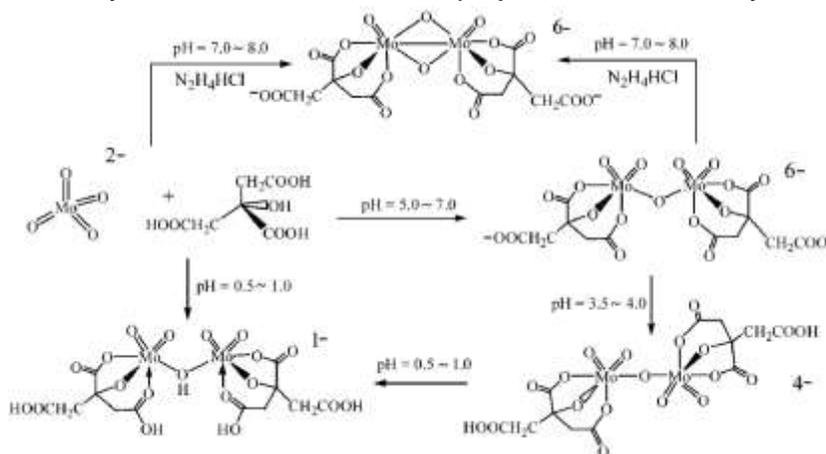
Figura 38. Modelo para la estructura del ion $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$. Tomado del trabajo de Matzapetakis *et al.* [57].



Fuente. Modelo para la estructura del ion $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$.

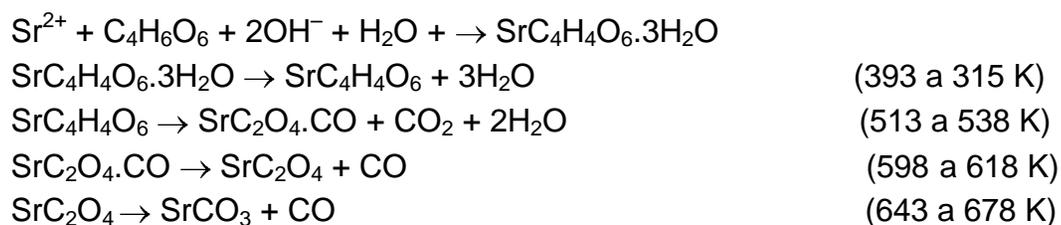
Zhou *et al.* [58,59] desarrollaron la síntesis y realizaron la caracterización espectroscópica de compuestos de coordinación de molibdeno y citrato, en función del pH. Tal como se ilustra en el esquema de la figura 39, los complejos oxo y dioxomolibdeno evolucionan en función del pH formando estructuras en las cuales el molibdeno tiene un número de coordinación 6. La importancia de estos trabajos, reside en que quedó demostrado que el molibdato es capaz de formar iones complejos con el ácido cítrico.

Figura 39. Síntesis y transformación de complejos de molibdeno y ácido cítrico.



Fuente. Tomado de Zhou *et al.* [59].

Los procesos de síntesis y de caracterización estructural de compuestos de coordinación de estroncio, bario, manganeso y molibdeno con ácido tartárico han sido menos estudiados que los complejos del ácido tartárico. Arora *et al.* [60] obtuvieron cristales de tartrato de estroncio trihidratado por el método de crecimiento en hidrogeles de sílica, ya que el carboxilato se descompone antes del punto de fusión; de acuerdo con estos investigadores el compuesto cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial P21, $a = 7,55 \text{ \AA}$, $b = 10,06 \text{ \AA}$ y $c = 6,47 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$); luego, con base en resultados de análisis térmico, propusieron las siguientes reacciones de formación y de descomposición:



Estos hechos sugieren que en la vía de ajustar los métodos de polimerización con ácido carboxílico, utilizados en este trabajo como ruta de química suave para la síntesis de perovskitas dobles, es necesario dedicar especial atención a la preparación, caracterización estructural y comportamiento térmico de compuestos de coordinación del tipo estroncio–citrato, estroncio–tartrato, bario–citrato, bario–tartrato, manganeso–tartrato y molibdeno–tartrato.

El objeto central de este trabajo fue el de evaluar el comportamiento del sistema $\text{AMnO}_3\text{--AMoO}_4$ ($A = \text{Ba, Sr}$), obtenido por el método de polimerización con ácido cítrico y ácido tartárico, en particular frente a la temperatura, con el fin de examinar la evolución de fases tipo perovskita doble en atmósfera de aire y de acuerdo con el diseño experimental involucrado, los datos de difracción de rayos X obtenidos para los sistemas tratados a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas pusieron en evidencia que las fases sintetizadas correspondían a SrMnO_3 y SrMoO_4 para $A = \text{Sr}$ y BaMnO_3 y BaMnO_4 para $A = \text{Ba}$. Estas mismas fases persistieron cuando los sólidos se trataron a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h, en atmósfera de aire; sin embargo, un análisis más cuidadoso permitió visualizar aunque de forma incipiente la evolución de los sistemas hacia los compuestos $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ y $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$, tal como se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Fases cristalográficas presentes en el sistema $AMnO_3-AMoO_4$ ($A = Br, Sr$), obtenido por el método de polimerización con ácido carboxílico y calcinado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.

Ión A	Fases establecidas por DRX			
	Ácido cítrico	Ácido cítrico + etilenglicol	Ácido tartárico	Ácido tartárico + etilenglicol
Sr^{2+}	SMM₁ SrMnO ₃ SrMoO ₄ Sr ₂ MnMoO ₆	SMM₂ SrMnO ₃ SrMoO ₄ Sr ₂ MnMoO ₆	SMM₃ SrMnO ₃ SrMoO ₄ Sr ₂ MnMoO ₆	SMM₄ SrMnO ₃ SrMoO ₄ Sr ₂ MnMoO ₆
Ba^{2+}	BMM₁ BaMnO ₃ BaMoO ₄ Ba ₂ MnMoO ₆	BMM₂ BaMnO ₃ BaMoO ₄ Ba ₂ MnMoO ₆	BMM₃ BaMnO ₃ BaMoO ₄ Ba ₂ MnMoO ₆	BMM₄ BaMnO ₃ BaMoO ₄ Ba ₂ MnMoO ₆

Fuente. Autores

Cabe recordar que aún bajo los protocolos del método cerámico las condiciones del tratamiento térmico de las mezclas: $(SrO + MnO_2 + MoO_3)$ y $(BaO + MnO_2 + MoO_3)$ son extremos para obtener, en cantidades apreciables, las perovskitas Sr_2MnMoO_6 y Ba_2MnMoO_6 . En efecto, la investigación de Azad *et al.* [20] requirió de una calcinación final, luego de molienda y compactación, a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas y aún así, se detectaron impurezas ($BaMoO_4$ en un 2,7% y $SrMoO_4$ en el 3,4%). Un hecho significativo es que en el trabajo de Azad *et al.* [20] se considera que en las perovskitas dobles estudiadas, los números de oxidación del Mn y del Mo son 2+ y 6+, respectivamente; pero, es claro, estos materiales pueden interpretarse como óxidos mixtos del tipo $SrMnO_3.SrMoO_3$ y $BaMnO_3.BaMoO_3$, en los cuales se pone en evidencia que el número de oxidación del manganeso y del molibdeno es de 4+ sin considerar pérdidas de oxígeno. Rormark *et al.* [22] han planteado que en atmósfera de aire la estructura de la manganita de estroncio ($SrMnO_3$) evoluciona con la temperatura, en la medida en que pierde oxígeno; así, por debajo de $180\text{ }^\circ\text{C}$ el compuesto es cúbico ($a = 3,806\text{ \AA}$) y entre 800 y $1400\text{ }^\circ\text{C}$ es hexagonal; en este mismo sentido, Tichy y Goodenough [31] encontraron que por debajo de $350\text{ }^\circ\text{C}$ el óxido existe en una forma ortorrómbica que luego pasa a pseudocúbica y que pierde oxígeno entre 700 y $900\text{ }^\circ\text{C}$ para estabilizarse en el sistema hexagonal a partir de $950\text{ }^\circ\text{C}$. Los estudios de difracción de rayos X han mostrado que el $SrMoO_4$ cristaliza en el sistema tetragonal [37] y se cree que a temperaturas del orden de $900\text{ }^\circ\text{C}$ se conserva tal simetría. De acuerdo con

Maekawa *et al.* [61], la perovskita SrMoO₃, obtenida por reducción de SrMoO₄ en 4%H₂/Ar a 1523 K, tiene estructura cúbica con parámetro de red $a = 3,975 \text{ \AA}$; luego, queda justificado, al menos en lo que concierne a las reglas de la solubilidad, que las interacciones entre los óxidos SrMnO₃ y SrMoO₄, objeto de esta investigación, no resultaran muy fructíferas para producir la fase Sr₂MnMoO₄, de estructura tetragonal, con alto rendimiento, a 1150 °C y en atmósfera de aire.

Mediante reacción de estado sólido de BaCO₃ y MnO₂, a 1000 °C durante 23 días, Cussen y Battle prepararon una manganita de bario que cristalizó en el sistema tetragonal $P6_3/mmc$ ($a = 5,6991 \text{ \AA}$ y $c = 4,8148 \text{ \AA}$). Utilizando un el método de microemulsión reversa, Gong *et al.* [26] demostraron que el BaMoO₄ cristaliza en el sistema tetragonal ($a = 5,58 \text{ \AA}$ y $c = 12,82 \text{ \AA}$) con morfología tipo Scheelita; infortunadamente no existe información que ilustre sobre la estabilidad estructural de este óxido en función de la temperatura, en atmósfera de aire. En otro sentido, la mejor referencia que existe sobre la preparación y características de de la perovskita BaMoO₃ procede de Kurosaki *et al.* [40] quienes la sintetizaron por reducción de BaMoO₄ a 1523 K en atmósfera de 4%H₂/Ar durante 5 h; una vez más se puso en evidencia que la presencia de un medio reductor pudo facilitar, de manera efectiva, la interacción entre la manganita y el molibdato de bario para rendir la perovskita doble Ba₂MnMoO₃ de simetría cúbica. A manera de resumen, en la tabla 11 se reúnen las características cristalográficas de las principales fases obtenidas en este trabajo; es de anotar, como en el caso de los óxidos de estroncio, que la extensión de la segregación de perovskita doble por epitaxis de las fases BaMnO₃ (hexagonal) y BaMoO₄ (tetragonal) aparece limitado tanto por la simetría cristalina como por el número de oxidación del molibdeno.

El denominado factor de tolerancia estructural de Goldschmidt (t) es otra forma de visualizar la posibilidad de formación de estructuras tipo perovskita, al menos con relación a estructuras ABO₃ ideales en las cuales $t = 1$. En la medida en que el factor se hace menor que la unidad, se incrementan las distorsiones de tal forma que el ángulo B–O–B disminuye de 180° para acomodar los cationes A, que son más pequeños; por el contrario, si el factor de tolerancia es mayor que la unidad, las perovskitas adoptan estructuras hexagonales que contienen octaedros BO₆ unidos por las caras y el ángulo B–O–B es de aproximadamente 90° [38,39].

Tabla 11. Fases detectadas en los sistemas oxídicos AMnO₃–AMoO₄, estructura cristalina, parámetros de red y tamaño de cristalito.

Sólido	Fase	Sistema cristalino	Cristalito (Å)
SMM ₁ SMM ₂ SMM ₃ SMM ₄	SrMnO ₃	Hexagonal (<i>P63/mmc</i>) $a = 5,449 \text{ Å}$ y $c = 9,0804 \text{ Å}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 120^\circ$	420
	SrMoO ₄	Tetragonal (<i>I4₁/a</i>) $a = 5,394 \text{ Å}$ y $c = 12,017 \text{ Å}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	730
	Sr ₂ MnMoO ₄	Tetragonal (<i>P4₂/n</i>) $a = 7,9575 \text{ Å}$ y $c = 7,9583 \text{ Å}$	≤ 10
BMM ₁ BMM ₂ BMM ₃ BMM ₄	BaMnO ₃	Hexagonal (<i>P63/mmc</i>) $a = 5,694 \text{ Å}$ y $c = 4,806 \text{ Å}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$	620
	BaMoO ₄	Tetragonal (<i>I4₁/a</i>) $a = 5,5802 \text{ Å}$ y $c = 12,821 \text{ Å}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	720
	Ba ₂ MnMoO ₄	Cúbica (<i>Fm$\bar{3}m$</i>) $a = 8,168 \text{ Å}$	≤ 15

Fuente. Autores

Tal como se muestra en la tabla 12, los factores de tolerancia estructural para las perovskitas ideales SrMnO₃, SrMoO₃, BaMnO₃ y BaMoO₃, estimados con base en los radios iónicos ^[62] de los distintos componentes de los óxidos Sr₂MnMoO₆ y Ba₂MnMoO₆, fluctúan entre 0,99 y 1,1; luego, se supone el cumplimiento de requisitos mínimos estructurales; sin embargo, esto no es suficiente y se hace necesario considerar los números de oxidación, los cuales dependen básicamente de la temperatura, de la presión parcial de oxígeno y de la ocupación de los sitios en la estructura la perovskita.

Tabla 12. Factor de tolerancia estructura para los sistemas SrMnO₃, SrMoO₃, BaMnO₃ y BaMoO₃.

Ion A	N _A	Ion B	N _B	r _A (nm)	r _B (nm)	r _O (nm)	t
Sr ²⁺	12	Mn ⁴⁺	6	0,144	0,0530	0,128	1,06
Ba ²⁺	12	Mn ⁴⁺	6	0,161	0,0530	0,128	1,13
Sr ²⁺	12	Mo ⁴⁺	6	0,144	0,0650	0,128	0,996
Ba ²⁺	12	Mo ⁴⁺	6	0,161	0,0650	0,128	1,06

A pesar de que la composición química elemental de los sistemas $AMnO_3$ – $AMoO_4$ se obtuvo en forma semicuantitativa, por EDX acoplada a microscopía electrónica, los resultados alcanzados merecen algunos comentarios. En primer lugar, es claro que en función del número atómico la fluorescencia de rayos X no permite la detección precisa de elementos livianos como el oxígeno, el carbono y el nitrógeno; en la práctica, la detección confiable de elementos por EDX estaría limitada a elementos con número atómico mayor a 23 (vanadio). En segundo término, para los óxidos basados en estroncio, se observó que mientras el Sr conservó su relación, el contenido de Mn y de Mo aparecen en una proporción mayor a la estequiometría esperada; este hecho se puede tener dos explicaciones, la dificultad de detectar el oxígeno y la pérdida de oxígeno que pudo acompañar a los óxidos $SrMnO_3$ y $SrMoO_4$ con motivo del calentamiento a 1150 °C. Para el caso de los sistemas basados en bario, el Ba se presentó en una proporción mayor con respecto a la esperada que refuerza la hipótesis de la formación del óxido mixto Ba_2MnMoO_6 ; de otra parte, mientras el Mo conservó su estequiometría en todos los casos, el Mn registró una mayor proporción, a lo mejor por cambios en su estado de oxidación. En este orden de ideas, es claro que la mejor explicación a lo ocurrido solo podrá ajustarse a su debido significado frente a resultados cuantitativos de la composición química.

6. CONCLUSIONES

Con base en el problema estudiado, la hipótesis planteada, los objetivos propuestos y la metodología desarrollada, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo se formulan las siguientes conclusiones:

La aplicación del método de polimerización con ácido cítrico y ácido tartárico, a sistemas conformados por nitrato de estroncio, nitrato de manganeso y heptamolibdato de amonio, en presencia o en ausencia de etilenglicol, condujo a la formación de espumas sólidas que luego de calcinación a 750 °C por 2 horas y a 1150 °C durante 6 horas produjo una mezcla de óxidos macroporosos con fases predominantes del tipo SrMnO₃ y SrMnO₄ altamente cristalinas.

A partir de nitrato de bario, nitrato de manganeso y heptamolibdato de amonio, mediante la formación de compuestos de coordinación con ácido cítrico y ácido tartárico y posterior poliesterificación en presencia de etilenglicol se sintetizaron geles precursores que luego de tratar a 750 °C durante 2 horas y a 1150 °C por 6 horas produjeron sistemas BaMnO₃–BaMoO₄ en los cuales las fases más notables fueron la manganita de bario y el molibdato de amonio.

Se comprobó que independientemente del ácido carboxílico utilizado y de la presencia ó ausencia de etilenglicol, por calentamiento a 1150 °C durante 6 horas, los sistemas oxídicos basados en estroncio desarrollaron las fases SrMnO₃, hexagonal (*P6₃/mmc*, $a = 5,449 \text{ \AA}$ y $c = 9,0804 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 120^\circ$) SrMoO₄, tetragonal (*I4₁/a*, $a = 5,394 \text{ \AA}$ y $c = 12,017 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$). En este mismo sentido, se verificó que los sistemas basados en bario generaron las fases BaMnO₃, hexagonal (*P6₃/mmc*, $a = 5,694 \text{ \AA}$ y $c = 4,806 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$) y BaMoO₄, tetragonal (*I4₁/a*, $a = 5,5802 \text{ \AA}$ y $c = 12,821 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$).

Se demostró que aunque en poca extensión, a 1150 °C y en atmósfera de aire, los sistemas oxídicos AMnO₃–AMoO₄ interactúan para formar estructuras tipo perovskita doble: Sr₂MnMoO₄, tetragonal casi cúbica (*P4₂/n*, $a = 7,9575 \text{ \AA}$ y $c = 7,9583 \text{ \AA}$) y Ba₂MnMoO₄, cúbica (*Fm $\bar{3}$ m*, $a = 8,168 \text{ \AA}$).

7. RECOMENDACIONES

Con el propósito de mejorar los protocolos de síntesis utilizados en este trabajo y con miras a favorecer extensivamente la preparación de precursores que promuevan la formación de las perovskitas dobles $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_4$ y $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_4$ por métodos de química suave, tal como la polimerización con ácidos carboxílicos, se plantean las siguientes recomendaciones:

La realización de análisis térmico (diferencial y gravimétrico) a las espumas precursoras, en atmósferas oxidantes, reductoras e inertes, pueden ayudar a precisar las condiciones de tratamiento para promover la formación de las perovskitas dobles.

La molienda fina, la compactación de los precursores y el seguimiento de la evolución de fases con la temperatura, a través de difracción de rayos-X, contribuirá sin duda alguna a determinar las mejores condiciones de reacción. Es necesario ajustar métodos cuantitativos de análisis químico para precisar la estequiometría de los sólidos y en particular determinar las deficiencias de oxígeno.

Se sugiere realizar medidas eléctricas y en especial, realizar ensayos catalíticos; por ejemplo, evaluar la actividad de los sólidos frente a la descomposición de H_2O_2 en medio alcalino.

BIBLIOGRAFÍA

1. D. J. Scott, P. V. Coveney, J. A. Kilner, J. C. H. Rossiny, N. McN. Alford. Prediction of the functional properties of ceramic materials from composition using artificial neural networks, *J. European Ceram. Soc.* **2007**, 27, 4425–4435.
2. N. Menéndez, M. García–Hernández, D. Sánchez, J. D. Tornero, J. L. Martínez, and J. A. Alonso. Charge transfer and disorder in double perovskites, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3565–3572.
3. F. Sher, A. Venimadhav, M. G. Blamire, K. Kamenev, and J. P. Attfield. Cation size variance effects in magnetoresistive $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskites, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 176–180.
4. H. Han, C. S. Kim, B. W. Lee. Magnetic properties of ordered perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, *J. Magnetism Magnetic Mater.* **2003**, 254–255, 574–576.
5. S. E. Lofland, T. Scabarozzi, Y. Moritomo, Sh. Xu. Magnetism of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, *J. Magnetism Magnetic Mater.* **2003**, 260, 181–183.
6. E. K. Hemery, G. V. M. Williams, H. J. Trodahl. Isoelectronic and electronic doping in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, *J. Magnetism Magnetic Mater.* **2007**, 310, 1958–1960.
7. R. D. Sánchez, D. Niebieskikwiat, A. Caneiro, L. Morales, M. Vásquez–Mansilla, F. Rivadulla, L. E. Hueso. Magnetic and electric properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, *J. Magnetism Magnetic Mater.* **2001**, 226–230, 895–897.
8. C. D. Chandler, C. Roger, and M. J. Hampden–Smith. Chemical aspects of solution routes to perovskite–phase mixed–metal oxides from metal–organic precursors, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1205–1241.
9. M. Senna. A straight way toward phase pure complex oxides, *J. European Ceram. Soc.* **2005**, 25, 1977–1984.

10. G. M. Veith, M. Greenblatt, M. Croft, K. V. Ramanujachary, J. Hattrick-Simpers, S. E. Lofland, and I. Nowik. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{6.88}$: An oxygen-deficient 2D analogue of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2562–2567.
11. T. Shimada, J. Nakamura, T. Motohashi, H. Yamauchi, and M. Karppinen. Kinetics and thermodynamics of the degree of order of the *B* cations in double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4494–4497.
12. T. Gokoa, Y. Endo, E. Morimoto, J. Arai, T. Matsumoto. Pressure effect on transport and magnetic properties of A_2FeMoO_6 (*A* = Ba; Sr), *Physica B* **2003**, *329–333*, 837–839.
13. L. L. Hench, and J. K. West. The sol-gel process, *Chem. Rev.* 1990, *90*, 33–72.
14. S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, Chr. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, and N. T. Whilton. Sol-gel synthesis of organized matter, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2300–2310.
15. K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, and P. A. Ramakrishnan. Synthesis of inorganic solids using microwaves, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 882–895.
16. Sh. Feng, and R. Xu. New materials in hydrothermal synthesis, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 239–247.
17. J. N. Kondo, and K. Domen. Crystallization of mesoporous metal oxides, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 835–847.
18. R. Cardona, D.A. Landínez-Téllez, J. Arbey Rodríguez M., F. Fajardo, J. Roa-Rojas. Structural and magnetic properties of double-perovskite $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ by density functional theory, *J. Magnetism Magnetic Mater.* **2008**, *320*, e85–e87.

19. X. J. Liu, Q. J. Huang, S. Y. Zhang, A. H. Luo, C. X. Zhao. Thermal diffusivity of double perovskite Sr_2MMoO_6 , *J. Phys. Chem. Solids*. **2004**, 65, 1247–1251.
20. A. K. Azad, S. G. Eriksson, S. A. Ivanov, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Eriksen, H. Rundlöf. Synthesis, structural and magnetic characterisation of the double perovskite A_2MnMoO_6 (A = Ba, Sr), *J. Alloys Compounds* **2004**, 364, 77–82.
21. I. V. Solovyev. On the competition between ferromagnetic and antiferromagnetic states in $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$, *J. Magnetism Magnetic Mater.* **2004**, 268, 194–197.
22. L. Rørmark, A. B. Mørch, K. Wiik, S. Stølen, and T. Grande. Enthalpies of oxidation of $\text{CaMnO}_{3-\square}$, $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\square}$ and $\text{SrMnO}_{3-\square}$ —deduced redox properties, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4005–4013.
23. C. G. Hu, H. Liu, C. S. Lao, L. Y. Zhang, D. Davidovic, and Z. L. Wang. Size-manipulable synthesis of single-crystalline BaMnO_3 and $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$ nanorods/nanowires, *J. Phys. Chem. B Lett.* **2006**, 110, 14050–14054.
24. E. J. Cussen and P. D. Battle. Crystal and magnetic structures of 2H BaMnO_3 , *Chem. Mater.* **2000**, 12, 831–838.
25. Q. Gong, X. Qian, X. Ma, and Z. Zhu. Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D CaMoO_4 and SrMoO_4 mesocrystals via a microemulsion-mediated route, *Crystal Growth & Design* **2006**, 6(8), 1821–1825.
26. Q. Gong, X. Qian, H. Cao, W. Du, X. Ma, and M. Mo. Novel shape evolution of BaMoO_4 microcrystals, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19295–19299.
27. G. L. Schimek, D. A. Nagaki, and R. E. McCarley. Synthesis and characterization of $\text{Ba}_3\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$: A metal-metal-bonded oligomer containing four trans edge-shared molybdenum octahedral, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1259–1265.

28. B. Chattopadhyay, A. Poddar, S. Das, C. Majumder, R. Ranganathan. Studies of electrical transport properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo},\text{V})\text{O}_6$ compound, *J. Alloys Compounds* **2004**, 366, 28–33.
29. H. Falcón, J. A. Barbero, G. Araujo, M. T. Casais, M. J. Martínez–Lope, J. A. Alonso, J. L. G. Fierro. Double perovskite oxides $\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (A = Ca, Sr and Ba) as catalysts for methane combustion, *Appl. Catal. B: Environmental* **2004**, 53, 37–45.
30. L. Presley. Caracterização óptica e estrutura de PbTiO_3 nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia, Universidad de São Paulo, **2002**, 6–17.
31. R. S. Tichy, J. B. Goodenough. Oxygen permeation in cubic $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 661–664
32. J. Spooren, R. I. Walton. Hydrothermal synthesis of the perovskite manganites $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ and alkali–earth manganese oxides CaMn_2O_4 , 4H–SrMnO_3 , and 2H–BaMnO_3 , *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1683–1691.
33. Z. Singh, S. Dash, R. Prasad, V. Venugopal. Enthalpy increment measurements of $\text{SrMoO}_{(s)}$ and $\text{BaMoO}_{(s)}$, *J. Alloys Compounds* **1998**, 279, 287–294
34. Y. Zhang, F. Yang, J. Yang, Y. Tang, P. Yuan. Synthesis of crystalline SrMoO_4 nanowires from polyoxometalates, *Solid State Commun.* **2005**, 133, 759–763.
35. H. Lei, X. Zhu, Y. Sun, W. Song. Preparation of SrMoO_4 thin films on Si substrates by chemical solution deposition, *J. Crystal Growth* **2008**, 310, 789–793.

36. J. Liu, J. Ma, B. Lin, Y. Ren, X. Jiang, J. Tao, X. Zhu. Room temperature synthesis and optical properties of SrMoO₄ crystallites by w/o microemulsion, *Ceram. Internat.* **2008**, 34, 1557–1560.
37. J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, M. R. Joya, J. A. Varela, P. S. Pizani, E. Longo. SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties, *Chem. Eng. J.* **2008**, 140, 632–637
38. J. J. Adkin, M. A. Hayward. Structure and magnetism of 4H–BaMnO_{3–x} ($0 \leq x \leq 0.35$) and 4H–Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3–x} ($0 \leq x \leq 0.21$), *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 70–76.
39. J. J. Adkin and M. A. Hayward. BaMnO_{3–x} revisited: A structural and magnetic study, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 755–762.
40. K. Kurosaki, T. Oyama, H. Muta, M. Uno, Sh. Yamanaka. Thermoelectric properties of perovskite type barium molybdate, *J. Alloys Compounds* **2004**, 372, 65–69.
41. J. Ho Ryu, J.–W. Yoon, C. Sung Lim, K. Bo Shim. Microwave–assisted synthesis of barium molybdate by a citrate complex method and oriented aggregation, *Mater. Res. Bull.* **2005**, 40, 1468–1476.
42. P. Afanasiev. Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 4622–4626.
43. Zh. Luo, H. Li, H. Shu, K. Wang, J. Xia, Y. Yan, Self–assembly of BaMoO₄ single–crystalline nanosheets into microspheres, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 110, 17–20.
44. Zh. Li, J. Du, J. Zhang, T. Mu, Y. Gao, B. Han, J. Chen, J. Chen. Synthesis of single crystal BaMoO₄ nanofibers in CTAB reverse microemulsions, *Mater. Lett.* **2005**, 59, 64–68.

45. G. R. Lumpkin, M. Pruneda, S. Ríos, K. L. Smith, K. Trachenko, K. R. Whittle, N. J. Zaluzec. Nature of the chemical bond and prediction of radiation tolerance in pyrochlore and defect fluorite compounds, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1512–1518.
46. M. Pirzada, R. W. Grimes, L. Minervini, J. F. Maguire, K. E. Sickafus. Oxygen migration in $A_2B_2O_7$ pyrochlores, *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 201–208.
47. Ismunandar, B. J. Kennedy and B. A. Hunter. Observations on pyrochlore oxide structures, *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34(8)*, 1263–1274.
48. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60(2)*, 309–319.
49. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73(1)*, 373–380.
50. F. Sher, A. J. Williams, A. Venimadhev, M. G. Blamire, and J. P. Attfield. Synthesis, structure, and properties of two new Ruddlesden–Popper phase analogues of SFMO (Sr_2FeMoO_6), *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1792–1796.
51. M. P. Pechini. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U. S. Patent Office, Nr. 3330697, **1967**.
52. G. Aldica, C. Plapcianu, P. Badica, C. Valsangiacom, L. Stoica. Synthesis by oxalic (citric) route and electrical and magnetic characterization of Sr_2FeMoO_6 perovskite, *J. Magnetism Magnetic Mater.* **2007**, *311*, 665–670.

53. J. Raittila T. Salminen, T. Suominen, K. Schlesier, P. Paturi. Nanocrystalline $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ prepared by citrate–gel method, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1712–1718.
54. F. K. Patterson, C. W. Moeller, and Roland Ward. Magnetic oxides of molybdenum(V) and tungsten(V) with the ordered perovskite structure, *Inorg. Chem.* **1963**, *2(1)*, 196–198.
55. D. E. Zacharias, J. P. Glusker. Structure of strontium citrate pentahydrate, *Acta Cryst. C* **1993**, *49(10)*, 1732–1735.
56. M. Kakihana, M. Arima, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura. Spectroscopic characterization of precursors used in the Pechini–type polymerizable complex processing of barium titanate, *Chem. Mater.* **1999**; *11(2)*, 438–450.
57. M. Matzapetakis, N. Karligiano, A. Bino, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, J. Giapintzakis, A. Salifoglou. Manganese citrate chemistry: syntheses, spectroscopic studies, and structural characterizations of novel mononuclear, water–soluble manganese citrate complexes, *Inorg. Chem.* **2000**, *39(18)*, 4044–4051.
58. Zh.–H. Zhou, H.–L. Wan, and K.–R. Tsai. Syntheses and spectroscopic and structural characterization of molybdenum(VI) citrate monomeric raceme and dimer, $\text{K}_4[\text{MoO}_3(\text{cit})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_4[(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{Hcit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 59–64.
59. Zh.–H. Zhou, Y.–Fu. Deng, Ze–X. Cao, R.–H. Zhang, and Y. L. Chow. Dimeric dioxomolybdenum(VI) and oxomolybdenum(V) complexes with citrate at very low pH and neutral conditions, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6912–6914.

60. S. K. Arora, V. Patel, A. Kothari, and B. Amin. Gel growth and preliminary characterization of strontium tartrate trihydrate, *Crystal Growth Design* **2004**, 4(2), 343–349.

61. T. Maekawa, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, Sh. Yamanaka. Thermal and electrical properties of perovskite-type strontium molybdate, *J. Alloys Compounds* **2005**, 390, 314–317.

62. R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751–767.