



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS



**Cinética de reacciones sólido-gas en la formación de
la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$**

**Tesis para optar al grado de:
Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales**

JOSÉ LUIS VALENZUELA HERNANDEZ

Físico, Universidad del Valle, 2011

RICARDO MORALES ESTRELLA

Doctor en filosofía

Morelia, Michoacán, México; Febrero del 2014

Índice general

Lista de figuras	5
Índice de tablas	9
Resumen	11
Abstract	13
1. Introducción	14
1.1. Justificación	16
1.2. Objetivos	17
1.2.1. Objetivo general	17
1.2.2. Objetivos específicos	17
1.3. Hipótesis	18
2. Revisión bibliográfica	20
2.1. Cinética química	20
2.1.1. Ley de Arrhenius y la energía de activación	21
2.1.2. Método de Kissinger	23
2.2. Reacciones sólido-gas	25
2.2.1. Difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante.	27
2.2.2. Difusión a través de la capa producto como etapa controlante.	28
2.2.3. La reacción química como etapa controlante.	29
2.2.4. Determinación de la etapa controlante.	30

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
2.3. Termogravimetría	32
2.4. Caracterización estructural	33
2.4.1. Difracción de rayos-X	33
2.4.2. Método Rietveld	36
2.5. Perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	40
3. Desarrollo experimental	43
3.1. Termogravimetría	46
3.2. Difracción de rayos-X	47
4. Resultados	49
4.1. Cinética de formación de las fases precursoras por calcinación no-isotérmica.	49
4.1.1. Cinética de formación de la fase precursora SrMoO_4	49
4.1.2. Cinética de formación de la fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$	56
4.2. Reducción no-isotérmica de la mezcla estequiométrica de las fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$	61
4.2.1. Reducción no isotérmica de la fase precursora SrMoO_4	68
4.2.2. Reducción no isotérmica del precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$	70
4.3. Reducción isotérmica de la mezcla de las dos fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$	72
4.4. Síntesis mediante reducción isotérmica de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a partir del precursor SrMoO_4 y los reactivos SrCO_3 y Fe_2O_3	77
4.4.1. Análisis Rietveld de difracción de rayos-X	85
5. Conclusiones	89
Recomendaciones experimentales importantes	91
Referencias	96
Claims for originality	97
A. Nomenclatura	98

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	4
B. Producción científica	99
C. Conferencias	100
D. Refinamiento Rietveld - Salida de software Gsas	103

Índice de figuras

2.1. Perfil de la energía potencial para una reacción, descrita por la energía de activación (E_a)[1]	23
2.2. Esquema de la concentración del gas de trabajo cuando la difusión a través de la película gaseosa es la etapa que controla el proceso.[2]	28
2.3. Esquema de la concentración del gas de trabajo cuando la difusión a través de la capa producto es la etapa que controla el proceso.[2]	29
2.4. Esquema de la concentración del gas de trabajo cuando la única limitante es la reacción química [2]	30
2.5. Grado de conversión del núcleo sin reaccionar en función del tiempo que tarda en hacer la conversión completa	31
2.6. Cambio fraccional del radio de la superficie sin reaccionar respecto al radio inicial de la partícula con el fluido circundante medido en función del tiempo necesario para la conversión completa.	31
2.7. Principio básico de una termobalanza.	32
2.8. Representación gráfica de un estudio termogravimétrico bajo un proceso isotérmico a una velocidad de calentamiento constante.	33
2.9. Reflexión de Bragg de primer y segundo orden para los planos (100) y (200) respectivamente [3].	35
2.10. Ejemplo de un Patrón de difracción de una muestra de FeNi at 35 % Ni [4].	38
2.11. Simulación estructural de la perovskita doble Sr_2FeMoO_6	40

3.1. Ruta a seguir para la formación de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$, a partir de los reactivos iniciales SrCO_3 , Fe_2O_3 y MoO_3	44
3.2. Rutas experimentales seguidas en este trabajo para la obtención de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	45
4.1. Curva termogravimétrica de la calcinación no isotérmica de los reactivos SrCO_3 y MoO_3 para formar el producto SrMoO_4	51
4.2. Comparación del difractograma de la fase precursora SrMoO_4 obtenida por calcinación (a) y el patrón de difracción PDF correspondiente (b).	52
4.3. Curvas termogravimétricas para la formación del SrMoO_4 con diferentes cantidades de masa inicial.	53
4.4. Curvas termogravimétricas en la formación del SrMoO_4 variando la cantidad de flujo de gas He.	54
4.5. Curvas termogravimétricas en la formación del SrMoO_4 variando la velocidad de calentamiento.	55
4.6. El modelo de Kissinger para el calculo de la energía de activación de la fase precursora SrMoO_4	56
4.7. Curva termogravimétrica de la calcinación no isotérmica de los reactivos SrCO_3 y Fe_2O_3 para formar el producto $\text{SrFeO}_{2.5}$	57
4.8. Comparación del difractograma de la fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$ obtenida por calcinación (a) y el patrón de difracción PDF correspondiente (b).	58
4.9. Curvas termogravimétricas para la formación del $\text{SrFeO}_{2.5}$ con diferentes cantidades de masa inicial.	59
4.10. Curvas termogravimétricas en la formación del $\text{SrFeO}_{2.5}$ variando la cantidad de flujo de gas He.	60
4.11. Curvas termogravimétricas en la formación del $\text{SrFeO}_{2.5}$ variando la velocidad de calentamiento.	60
4.12. Aplicación del modelo de Kissinger para el calculo de la energía de activación de la fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$	61

4.13. Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ a una temperatura máxima de 730°C	63
4.14. Comparación entre el difractograma de la reducción no isotérmica de la mezcla de precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ con temperatura máxima de 730°C (a) y los patrones de referencia correspondientes al SrMoO_4 (b) y $\text{SrFeO}_{2.5}$ (c).	64
4.15. Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ a una temperatura máxima de 790°C	65
4.16. Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ a una temperatura máxima de 1100°C	65
4.17. Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ a una temperatura máxima de 1150°C	66
4.18. Difractogramas (a), (b) y (c), para muestras reducidas no isotermicamente a temperaturas máximas de 790°C , 1100°C y 1150°C respectivamente. Las flechas muestran protuberancias de los picos indicando fases con planos compartidos.	67
4.19. Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ a una temperatura máxima de 1250°C y una velocidad de calentamiento lenta de $5^\circ\text{C}/\text{min}$	68
4.20. Reducción no isotérmica del precursor SrMoO_4	69
4.21. Reducción no isotérmica del precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$	70
4.22. Tratamiento térmico sólido-gas del precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$ en gas He y en aire.	72
4.23. Reducción isotérmica de la mezcla de precursores después de un calentamiento rápido y en atmósfera He.	74
4.24. Difractograma de la muestra reducida isotermicamente y ajuste Rietveld con dos fases incluidas.	75
4.25. Esquema de las dos etapas consecutivas propuestas para la formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	78

4.26. Curva termogravimétrica para la formación de la $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ pasando por calcinación y reducción de forma consecutiva.	79
4.27. Etapa de reducción bajo diferentes temperaturas isotérmicas.	82
4.28. Etapa de reducción bajo una temperatura isotérmica de 1150°C , variando la cantidad de masa inicial.	82
4.29. Etapa de reducción bajo una temperatura isotérmica de 1150°C , variando la concentración de hidrógeno y el flujo de gas de trabajo.	84
4.30. Modelos teóricos para procesos controlados por una película gaseosa alrededor de la partícula (a), la capa producto(b) o la reacción química(c). . .	86
4.31. Difractograma y su ajuste Rietveld correspondiente a la muestra preparada isotéricamente bajo una concentración de 0.21 % de hidrógeno.	87

Índice de tablas

4.1. Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte de la reacción 4.1.	50
4.2. Valores de ΔG y ΔH para diferentes temperaturas para la reacción 4.1 . . .	53
4.3. Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte en la reacción 4.3.	57
4.4. Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte en la reacción 4.4.	62
4.5. Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte en la reacción 4.5.	70
4.6. Parámetros de red y peso porcentual de los productos obtenidos de la reducción isotérmica de la mezcla de las fases precursores (figura 4.23), determinado por refinamiento Rietveld.	75
4.7. Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte en la reacción 4.9, correspondientes a la etapa 1 y la etapa 2 y sus reacciones intermedias respectivamente.	80
4.8. Parámetros de red del refinamiento Rietveld para la muestra preparada isotérmicamente bajo una concentración de 0.21 % H_2/He	87
4.9. Tamaño del cristal, densidad y aproximaciones estadísticas del refinamiento para la muestra a 0.21 % H_2/He	88
A.1. Símbolos	98

Resumen

La magnetorresistencia presentada en la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, llama el interés de la investigación por conocer respuestas sobre el comportamiento magnético de estos materiales. Sin embargo, el estudio de la cinética de formación de estos óxidos no está bien definido y por lo tanto no hay un método claro de la obtención de las perovskitas dobles. Consecuentemente, es de gran importancia realizar esta investigación para establecer los parámetros del proceso más favorables que conlleven a la formación estequiométrica del producto, permitiendo la reproducibilidad experimental. En este trabajo, primeramente se sintetizaron los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$, por medio de calcinación no isotérmica de los reactivos iniciales, $\text{MoO}_3/\text{SrCO}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$ respectivamente. En el estudio cinético demostró que el SrMoO_4 inicia su formación a los 400°C y termina su reacción a los 700°C , obteniéndose una energía de activación de 227.5 kJ/mol . Por otro lado, la formación del precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$ se lleva a cabo entre 600°C y 1000°C y se obtuvo una energía de activación de 257 kJ/mol . Con el fin de analizar el comportamiento cinético de la mezcla de precursores, se llevaron a cabo experimentos termogravimétricos preliminares a alta temperatura. Primeramente, se realizó un proceso de reducción no isotérmico, teniendo como resultado un exceso de pérdida de masa respecto al calculado teóricamente. Este exceso de pérdida de peso es debido a la inestabilidad del $\text{SrFeO}_{2.5}$ durante el ciclo de calentamiento lo cual no ha sido reportado en la literatura. Como consecuencia, se realizó una reducción isotérmica de una mezcla de precursores, calentando los mismos a la temperatura de reducción usando una tasa de calentamiento alta en atmosfera de He para minimizar la descomposición del precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$ a temperaturas tempranas. Sin embargo, los productos de reducción encontrados fueron $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.71}\text{Mo}_{1.29}\text{O}_6$ y $\text{SrFeO}_{2.7035}$.

Con el estudio cinético previo se logró establecer una nueva ruta que incluye dos etapas para la formación de la perovskita doble. La primera etapa consiste en calcinar una mezcla del precursor SrMoO_4 junto con los reactivos SrCO_3 y Fe_2O_3 , con el fin de formar el $\text{SrFeO}_{2.5}$, seguido por una segunda etapa de reducción evitando así la descomposición del $\text{SrFeO}_{2.5}$. El refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos-X de los productos de reducción confirmó la existencia de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ como única fase.

Palabras claves: Termogravimetría, Rietveld, Calcinación, Reducción.

Abstract

The double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) has magnetotransport properties that have drawn attention in view of their application in magnetic recording devices. This compound is half-metallic ferromagnetic oxide with colossal magnetoresistance (CMR) above room temperature with a Curie temperature of $\sim 400\text{K}$. The ordered lattice structure of SFMO consist of body centered cubic lattice with alternating FeO_6 and MoO_6 octahedra at the corners, strontium atom in its center. In this configuration, the Fe has a +3 valence (spin quantum $S=5/2$) and Mo has +5 valence ($S=5/2$) with antiferromagnetic superexchange interaction between $S=5/2$ spins and $S=1/2$ spins which might produce the large ferromagnetic magnetization below T_C

Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ is characterized by its colossal magnetoresistance, however, its production route is not well established. Therefore, the objective of this work is to study the reaction kinetics involved in the formation of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Firstly, precursor phases $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and SrMoO_4 were synthesized by gas-solid reactions from starting reagents such as SrCO_3 , Fe_2O_3 y MoO_3 . The thermogravimetric technique was employed to analyze the kinetics of formation of the double perovskite from the precursor phases given the optimized process variables. Microstructural characterization of the products obtained was performed by X-ray diffraction and Rietveld analysis. keywords: Thermogravimetric, Rietveld, Calcination, Reduction.

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años, las propiedades magnéticas que poseen los materiales han despertado en los científicos un gran interés. Su investigación ha sido útil para la aplicación industrial, tecnológica y ha ayudado a entender los orígenes del magnetismo en la materia. La magnetorresistencia (MR) es una de estas propiedades que poseen algunos materiales y se caracteriza por la disminución de su resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético bajo, mejorando en gran proporción su conductividad [5].

La magnetorresistencia anisótropa (MRA), magnetorresistencia gigante (MRG), Magnetorresistencia tipo túnel (MRT) y la magnetorresistencia colosal (MRC) son los diferentes tipos de MR que se ha logrado descubrir a lo largo de las investigaciones. Estas se diferencian por el porcentaje de disminución de su resistencia eléctrica bajo la exposición de un campo magnético dado.

La magnetorresistencia colosal es observada principalmente en óxidos de manganeso (manganitas); sin embargo, el comportamiento magnetorresistente de este material se presenta en bajas temperaturas, limitando su aplicación industrial y las nuevas tecnologías. Por otro lado, estudios de las perovskitas dobles han revelado magnetorresistencia a temperatura ambiente, facilitando la aplicación tecnológica de estos materiales, por ejemplo, en sensores magnéticos y dispositivos de almacenamiento de información, aumentando

cada vez más su capacidad de almacenamiento [6].

El sistema perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ presenta alta magnetorresistencia por debajo de su temperatura de Curie ($T_C \sim 415\text{K}$). El desarrollo de este compuesto facilita la aplicación industrial con gran potencial tecnológico. Sin embargo, el principio básico que gobierna a este fenómeno no ha sido entendido completamente, dando lugar al interés científico.

Se ha estudiado el efecto del desorden catiónico en los espines polarizados del sistema perovskita doble $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, con una variación de x con $-1 \leq x \leq 1/3$. Cuando $x = 0$, hay completa polarización de la estructura perovskita doble; por el contrario, cuando $x \neq 0$, la polarización y la magnetorresistencia de tunelamiento disminuyen en las muestras granulares [7].

El presente trabajo se focaliza en el estudio del comportamiento cinético de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ durante su síntesis, teniendo en cuenta la información teórica y los reportes realizados. La cinética es la responsable de informarnos sobre el proceso y mecanismo de la descomposición y transformación en una reacción. Conociendo la cinética de formación, se logra sintetizar el compuesto con la estequiometría adecuada, proporcionando una herramienta útil para la investigación de la magnetorresistencia colossal.

Las reacciones sólido-gas permiten estudiar la cinética de los procesos involucrados. La difusión de los gases dependen de cada sistema, por ello, es necesario caracterizar cada sistema sólido-gas por separado [8]. Interpretaciones científicas de mecanismos y cinética de reacciones de sólidos han sido aplicadas a la investigación de mecanismos de descomposición de diferentes compuestos tales como los carbonatos [9].

1.1. Justificación

El descubrimiento de la magnetorresistencia colosal en perovskitas dobles del tipo $AB'B''O_6$ ha conducido a el interés por su investigación. Para el caso de perovskitas dobles Sr_2FeMoO_6 , aunque la relación entre el arreglo atómico de la perovskita doble y sus propiedades magnéticas, está bien establecida teóricamente; la cinética química de formación de estos óxidos complejos, con iones de diferentes valencias, no ha sido estudiada completamente; por lo tanto, no hay documentación suficiente y clara para llevar un proceso de obtención de la perovskita doble de forma satisfactoria.

Debido a la necesidad de producir un compuesto Sr_2FeMoO_6 con alta simetría y ordenamiento, surge la oportunidad de estudiar la cinética de formación de este óxido complejo para establecer claramente los mecanismos de reacción más favorables que conlleven a su formación, obteniendo así, perovskitas dobles, ordenadas con estequiometrías controladas.

El entendimiento de los fenómenos cinéticos, permitirá la reproducibilidad de los experimentos y ayudando a clarificar controversias experimentales de trabajos publicados por otros autores [10, 11]. Además, el conocimiento teórico práctico generado podrá ser extendido a otro tipo de perovskitas dobles que involucren los diferentes elementos de la tabla periódica ampliando la diversidad de estos compuestos.

Tanto el estudio de la cinética química como el de las propiedades físicas de la perovskita doble, Sr_2FeMoO_6 , son importantes científicamente ya que contribuyen al entendimiento de los principios básicos de la naturaleza del magnetismo, haciendo nuevos aportes a la espintrónica y corroborando los estudios teóricos que día a día se presentan en esta área de investigación. En cuanto a la aplicación industrial, estos materiales se ven reflejados en sensores magnéticos y dispositivos de almacenamiento de información con mayor capacidad de almacenamiento.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la cinética de varias etapas de las reacciones sólido-gas que se involucran en la formación de la estructura $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ para lograr la obtención de este compuesto ordenado y además con estequiometría controlable.

1.2.2. Objetivos específicos

- Obtener las fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ utilizando los reactivos de alta pureza, SrCO_3 , MoO_3 y Fe_2O_3 , mediante tratamientos de calcinación controlados durante las reacciones sólido gas.
- Estudiar la cinética de transformación de las fases precursoras a fin de determinar los parámetros de proceso, como el flujo de gas, temperatura y velocidad de calentamiento; que permitan el máximo grado de conversión de estas fases.
- Mezclar homogénea y estequiometricamente las fases precursoras y someterlas a tratamientos térmicos de reducción, utilizando un analizador termogravimétrico, con el fin de lograr la formación de perovskitas dobles con estequiometría controlada, siendo el principal objetivo, la obtención de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.
- Establecer el mecanismo gobernante en la reducción del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y en la calcinación de sus precursores SrMoO_4 y SrFeO_3 ; de esta manera obtener la información termodinámica de la energía de activación correspondiente.
- Caracterizar estructuralmente los productos obtenidos en la calcinación y la reducción por difracción de rayos-X. Además, hacer un ajuste estadístico utilizando el método Rietveld, con el fin de corroborar los resultados estructurales de rayos-X y determinar los parámetros característicos de los compuestos y el ordenamiento cristalográfico del material.
- Contrastar los resultados con los antecedentes reportados en la literatura.

- Publicar los resultados en foros y revistas de prestigio internacional.

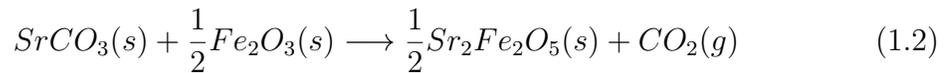
1.3. Hipótesis

Dado que la originalidad de este trabajo radica en producir una perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, altamente ordenada, a partir de las fases precursoras, SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ por la ruta de las reacciones sólido-gas. Las siguientes hipótesis son postulados.

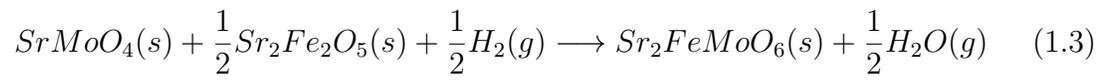
1. Bajo la manipulación correcta de parámetros como, el flujo de gas de trabajo y la velocidad de calentamiento, en un proceso de calcinación no isotérmico de la mezcla estequiométrica de los reactivos SrCO_3 y MoO_3 , deberá producirse la reacción 1.1 antes de los 700°C evitando la sublimación del MoO_3 .



2. Teniendo en cuenta el estudio de la síntesis del SrFeO_{3-x} ($0 \leq x \leq 0.5$) realizado por Y. Takeda et al [12] se plantea la reacción 1.2 que debe llevarse a cabo mediante calcinación no isotérmica con flujo de gas de trabajo y velocidad de calentamiento controlada.



3. El estudio previo de las fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ permitirá conocer condiciones y parámetros óptimos del proceso para lograr un estricto control de la estequiometría en la formación de la perovskita doble altamente ordenada de acuerdo a la reacción 1.3, reduciendo medio átomo de oxígeno proveniente del SrMoO_4 y de esta forma cambiar la valencia del molibdeno de Mo^{6+} a Mo^{5+} .



Una vez establecida la cinética de formación de la perovskita doble, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, se logrará alta reproducibilidad del experimentos.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1. Cinética química

La cinética química es el estudio de la velocidad con la que ocurre una reacción química; en otras palabras, es el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto en un intervalo de tiempo. La velocidad de la reacción no solo depende de la concentración de los reactivos si no que también existen otros factores que hacen que ésta se modifique.

Las variables que afecta a la velocidad de reacción en un sistema homogéneo son la temperatura, la presión y la composición. Sin embargo, para un sistema con mas de dos fases, hay otros factores, además de los mencionados, que se oponen a la reacción. La difusión de un gas reactivo a través de una película gaseosa que rodea a la partícula limita la transferencia de masa; por otro lado, la difusión del gas también se puede ver inhibida por una capa producto sólido que se forma en la reacción. El tamaño de partícula también influye en la velocidad al crearse un gradiente de temperatura desde la superficie al centro de la partícula [13].

El proceso es gobernado por la reacción química cuando hay ausencia de factores físicos limitantes. El efecto de la temperatura sobre la reacción permite que los átomos de los reactivos se exciten y aumenten su estado energético junto con la frecuencia de

vibración, adquiriendo mas velocidad; en consecuencia, el camino libre medio de las partículas disminuye aumentando el número de colisiones entre si. En cada colisión se debilita la fuerza de enlace atómico ocasionando su ruptura y dando paso a los productos de la reacción; por lo tanto; la velocidad es directamente proporcional al numero de colisiones de las partículas por unidad de tiempo [14].

$$velocidad \propto \frac{colisiones}{tiempo} \quad (2.1)$$

De la ecuación anterior se deduce que la velocidad de reacción también tiene dependencia de la concentración de los reactivos. El aumento en la concentración de los reactivos implica el aumento de la probabilidad de colisión entre las partículas. Sin embargo, no todas las colisiones entre moléculas reactivas conducen a un producto de reacción, esto se debe a que se necesita una energía suficiente para romper el enlace de unión; además, las colisiones deben tener una orientación apropiada[15].

Se define la velocidad de la reacción como la relación de cambio que hay en la cantidad de masa N_A del reactivo A en un determinado tiempo por unidad de volumen V ; así como lo muestra la ecuación 2.2

$$-v_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} \quad (2.2)$$

2.1.1. Ley de Arrhenius y la energía de activación

Considerando una reacción que involucre los reactivos A y B para formar un producto C, así: $A + B \rightarrow C$, a una temperatura determinada; entonces, la velocidad depende de el número de colisiones que se lleven a cabo por unidad de tiempo y estas colisiones están relacionadas directamente con la cantidad de reactivo disponible; por tanto, la velocidad de reacción se puede definir en función de la concentración de los reactivos, como lo describe la ecuación 2.3, donde k es una constante de proporcionalidad o constante de velocidad.

$$-v_A = kC_A C_B \quad (2.3)$$

El comportamiento de la velocidad con la temperatura tiene una forma exponencial; esta afirmación está estrictamente relacionada con la constante de velocidad k y dada por la ecuación 2.4, denominada ley de **Arrhenius**, donde A_0 es el factor de frecuencia (o pre-exponencial), E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura.

$$k = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.4)$$

Aplicando el logaritmo natural en la ecuación 2.4 se llega a la ecuación 2.5, la cual representa una relación lineal del $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura cuya pendiente está involucrada directamente con la energía de activación. Por lo tanto, la ley de Arrhenius es muy útil para el estudio de la energía de activación en un rango de temperatura [16].

$$\ln(k) = \ln(A_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.5)$$

La **energía de activación** E_a determina la dependencia que tienen las reacciones químicas con la temperatura, como se observa en la ecuación 2.4, donde la velocidad es más sensible al término exponencial. La energía de activación es muy importante en una reacción y se define como la energía mínima que se necesita para romper los enlaces atómicos involucrados en la reacción; es decir, es la energía mínima necesaria para iniciar una reacción química [17].

En el momento de la colisión entre partículas se crea un estado de transición llamado **complejo de activación**. Una representación del complejo de activación y de la energía de activación se muestra en la figura 2.1; se puede observar que las moléculas tienen que

superar una barrera potencial para poder formar productos; cada reacción requiere una energía de activación única [18].

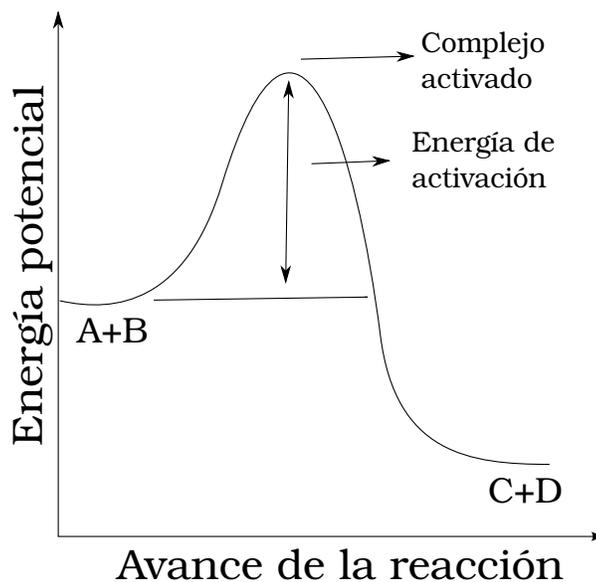


Figura 2.1: Perfil de la energía potencial para una reacción, descrita por la energía de activación (E_a) [1]

La sensibilidad de una reacción frente a la temperatura aumenta con la energía de activación; es decir, reacciones con E_a grande, son muy sensibles al cambio de temperatura; las reacciones con E_a pequeño, son poco sensibles a la temperatura. Este fenómeno es descrito por la pendiente de la ecuación 2.5.

2.1.2. Método de Kissinger

Cuando la velocidad de la reacción es gobernada por una única etapa limitante, el grado de conversión α , evoluciona con el tiempo siguiendo la ecuación diferencial 2.6,

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (2.6)$$

donde, $f(\alpha)$ depende de la velocidad que controla el proceso y $k(T)$ es la constante de la

velocidad de la reacción que depende de la temperatura. Por lo general, $k(T)$ obedece a la ley de Arrhenius. El experimento isotérmico utilizado más comunmente requiere una condición de calentamiento constante que involucran a la temperatura,

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.7)$$

donde T_0 es la temperatura inicial, β es la velocidad de calentamiento y t es el tiempo. Este tipo de experimentos permiten calcular la energía de activación E_a y la constante de Arrhenius A_k . Hay una relación simple entre E_a , A_k y la temperatura en la cual la velocidad es máxima, T_{max} ,

$$\frac{E_a}{RT_{max}^2} = \frac{A}{\beta} e^{E_a/RT_{max}} \quad (2.8)$$

A es proporcional a A_k . Esta ecuación la desarrolló primeramente Kissinger, de la manera siguiente.

De la ecuación 2.6 se obtiene la derivada total de $d\alpha/dt$; entonces,

$$\frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (2.9)$$

bajo la premisa que la velocidad de calentamiento es constante, por lo tanto $\frac{dT}{dt} = \beta$, así que,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} f(\alpha)k(T) \quad (2.10)$$

ahora se necesita resolver la ecuación para un $T = T_{max}$, y esta situación ocurre cuando $\frac{d}{dT}(\frac{d\alpha}{dT}) = 0$, por lo tanto,

$$\frac{d}{dT}(\frac{d\alpha}{dT}) = \frac{1}{\beta} \left[\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dT} k(T) + f(\alpha) \frac{dk(T)}{dT} \right] = 0 \quad (2.11)$$

si se sustituye $k(T) = A_k e^{-E/RT}$ en el segundo miembro de la suma en la ecuación 2.11 y se deriva llegando a la igualdad,

$$\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dT} k(T) + f(\alpha) \left(\frac{E}{RT_{max}^2} \right) k(T) = 0 \quad (2.12)$$

despejando $\frac{d\alpha}{dT}$ de la ecuación 2.12 y reemplazando en la ecuación 2.6, se tiene,

$$\frac{\beta}{T^2} = g(\alpha) \frac{R}{E} k(T) \quad (2.13)$$

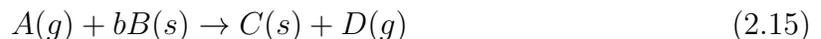
donde, $g(\alpha) = \frac{df(\alpha)}{d\alpha}$; si se reemplaza $k(T)$ por la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.5) y aplica el logaritmo en ambos lados de la igualdad obteniendo,

$$\text{Ln}\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \text{Ln}\left[\frac{E}{R} g(\alpha)\right] \quad (2.14)$$

la ecuación 2.14 define el método de Kissinger, en donde se observa que tiene la forma de una línea recta con dependencia en el inverso de su temperatura, y su pendiente esta directamente relacionada con la energía de activación. El segundo miembro de ésta ecuación es el intercepto de la curva para una temperatura absoluta; sin embargo, éste no es de mayor relevancia a la hora de determinar la energía de activación.

2.2. Reacciones sólido-gas

Se define a una reacción sólido-gas al proceso donde se involucra uno o mas sólidos puestos en contacto con un gas para producirse la reacción y transformar la partícula inicial en un producto sólido, un gas o ambos, así como lo describe la reacción 2.15.



Sobresalen dos modelos para las reacciones de partículas sólidas rodeadas por un gas de trabajo, el *modelo de conversión progresiva* y el *modelo del núcleo sin reaccionar*.

En el modelo de conversión progresiva, la partícula reacciona en su totalidad al hacer contacto con el gas; de esta manera, el producto se va formando progresivamente sobre toda la partícula distribuyéndose uniformemente. En este caso, la difusión del reactivo gaseoso dentro de la partícula, es más rápido que la reacción química [19].

El modelo del núcleo sin reaccionar es usado cuando la difusión dentro de la partícula es pequeña, la reacción ocurre justo en la superficie de la partícula que aún no ha reaccionado; por lo tanto, el radio de la superficie sin reaccionar se reduce con el tiempo de reacción [2].

Comparando los dos modelos mencionados, el que se ajusta más a la realidad es el modelo del núcleo sin reaccionar; por tal razón, supondremos que las partículas involucradas en nuestro trabajo se ajustarán a éste modelo, y se hará énfasis en su desarrollo cinético.

Suponiendo que la partícula va mantener su volumen constante mientras se produce la reacción, se considera que durante la reacción hay cinco etapas sucesivas.

Etapas 1 Difusión del gas reactivo a través de la película gaseosa que rodea la partícula hasta la superficie de esta.

Etapas 2 Penetración y difusión del gas reactivo a través de la capa producto hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.

Etapas 3 Reacción del gas de trabajo en la superficie de reacción de la partícula.

Etapas 4 Difusión de los productos gaseosos a través de la capa producto hacia la superficie exterior del sólido.

Etapas 5 Difusión de los productos gaseosos a través de la película de regreso al fluido principal fuera de la partícula.

Se considera que la etapa que presenta la mayor resistencia será la que controle la velocidad de reacción.

2.2.1. Difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante.

La figura 2.2 representa esquemáticamente la concentración del gas de trabajo cuando la difusión a través de la película gaseosa es la etapa que controla el proceso. En ésta etapa no hay reactivo en la superficie; por lo tanto, el potencial de concentración $C_{Ag} - C_{As}$ es constante durante el transcurso de la reacción. La relación entre el radio de la partícula y la conversión α se muestra en la ecuación 2.16 en función del radio de la superficie sin reaccionar, o de otra forma se puede representar como la ecuación 2.17 en función de la conversión del producto donde r_c es el radio del núcleo sin reaccionar, τ es el tiempo necesario para que la partícula haga reacción completamente.

$$1 - X = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (2.16)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X \quad (2.17)$$

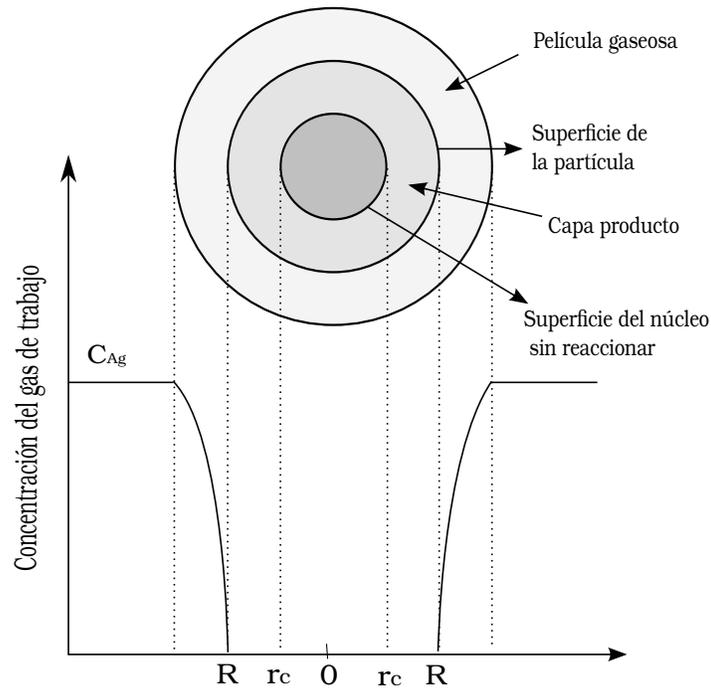


Figura 2.2: Esquema de la concentración del gas de trabajo cuando la difusión a través de la película gaseosa es la etapa que controla el proceso.[2]

2.2.2. Difusión a través de la capa producto como etapa controlante.

La difusión del gas de trabajo puede ser limitada por la capa producto como lo muestra la figura 2.3. La concentración del gas de trabajo decrece linealmente desde la superficie de reacción, con un gradiente dirigido hacia el centro de la partícula. Las relaciones matemáticas que gobiernan esta etapa se presentan en las ecuaciones 2.18 y 2.19 en función del radio de la superficie de la reacción y de la conversión del producto respectivamente.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r_C}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_C}{R} \right)^3 \quad (2.18)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (2.19)$$

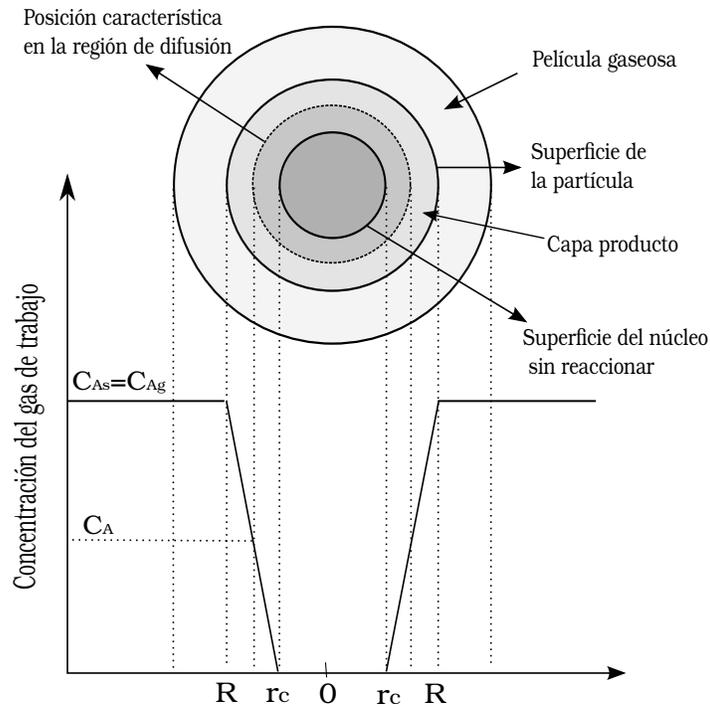


Figura 2.3: Esquema de la concentración del gas de trabajo cuando la difusión a través de la capa producto es la etapa que controla el proceso.[2]

2.2.3. La reacción química como etapa controlante.

Se observa en la figura 2.4 que la concentración del gas reactivo se distribuye de manera constante en el interior de la partícula hasta llegar a la superficie de reacción. En ésta etapa, la única limitante que hay, es la misma reacción. Las ecuaciones que representan a ésta etapa son la ecuación 2.20 y la ecuación 2.21 en función del radio de la superficie de reacción y de conversión del producto respectivamente.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_C}{R} \quad (2.20)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2.21)$$

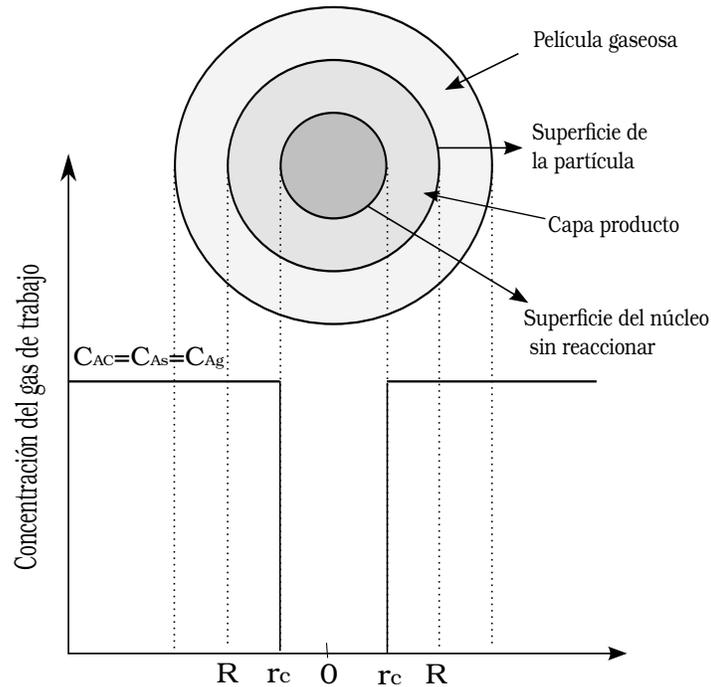


Figura 2.4: Esquema de la concentración del gas de trabajo cuando la única limitante es la reacción química [2]

2.2.4. Determinación de la etapa controlante.

Los procesos de conversión controlados por la etapa química son más sensibles a la temperatura; de esta manera, cuando son llevados a cabo a distintas temperaturas permiten identificar si la reacción está controlada por la reacción química o está limitada por procesos físicos. Las figuras 2.5 y 2.6 modelan el comportamiento experimental de la reacción cuando esta controlada por la película de gas, la capa producto o la reacción química [20].

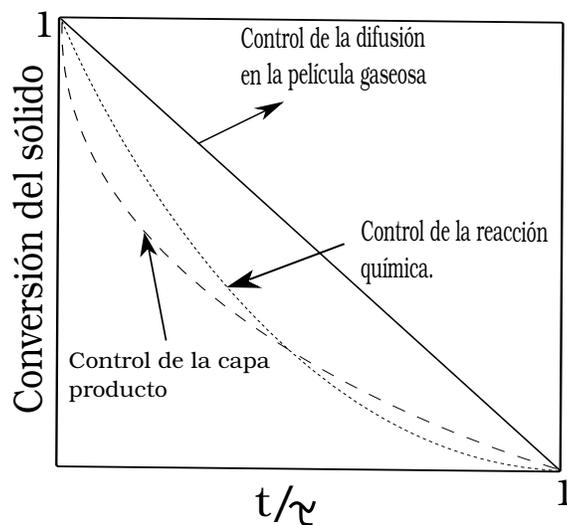


Figura 2.5: Grado de conversión del núcleo sin reaccionar en función del tiempo que tarda en hacer la conversión completa

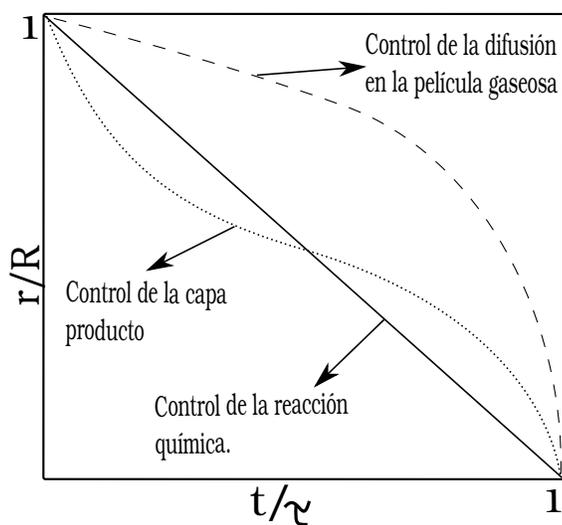


Figura 2.6: Cambio fraccional del radio de la superficie sin reaccionar respecto al radio inicial de la partícula con el fluido circundante medido en función del tiempo necesario para la conversión completa.

2.3. Termogravimetría

La termogravimetría (TGA) o análisis termogravimétrico, es una técnica en la cual el peso de una sustancia es monitoreada como función de la temperatura o de el tiempo. La muestra está sujeta a una temperatura y atmósfera controlada. Su principio básico de TGA consiste en ubicar la muestra en un extremo de una balanza de precisión, en el otro extremo se ubica un contrapeso para que la muestra se encuentre estable como se muestra en la figura 2.7. La muestra se introduce en un horno donde es calentada o enfriada durante el experimento.

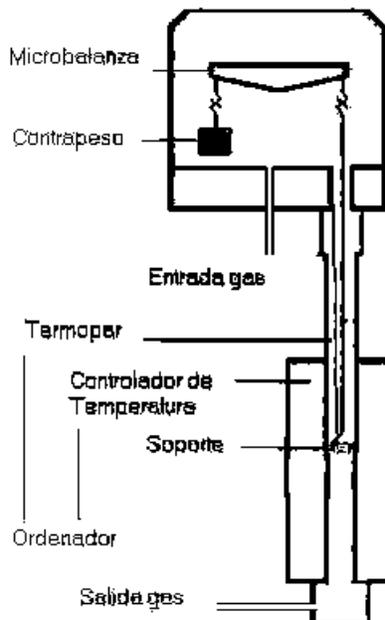


Figura 2.7: Principio básico de una termobalanza.

Los instrumentos termogravimétricos comerciales constan de: una balanza analítica, un horno, un sistema de gas de trabajo para proporcionar una atmósfera inerte (o reactiva) y una computadora personal para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de trabajo en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento [21].

El peso de la muestra es monitoreada durante todo el experimento. La atmósfera del

horno se puede controlar mediante flujos de uno o varios gases. El registro de los datos obtenidos representan el cambio peso o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura. La figura 2.8 muestra una curva característica resultante del análisis termogravimétrico, este gráfico se denomina termograma o curva termogravimétrica [22]. La manipulación de los parámetros como, la velocidad de calentamiento, la cantidad de flujo de gas de trabajo y la mezcla de diferentes gases, permite obtener las condiciones óptimas para la reacción y mediante el estudio de las curvas termogravimétricas se determina cual es el proceso que gobierna la reacción.

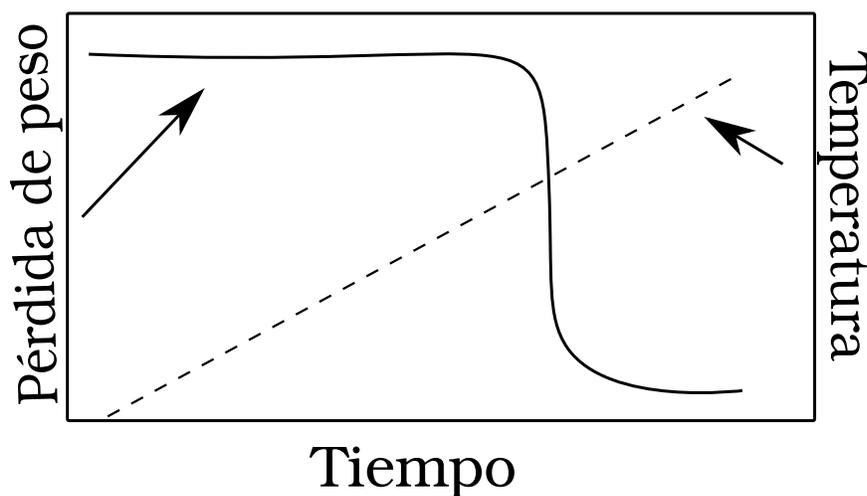


Figura 2.8: Representación gráfica de un estudio termogravimétrico bajo un proceso isotérmico a una velocidad de calentamiento constante.

2.4. Caracterización estructural

2.4.1. Difracción de rayos-X

La materia está constituida por átomos, los cuales están en movimiento, oscilando en diferentes modos; esto indica que cada modo de vibración tiene una cierta cantidad de energía. Por conservación de la energía, cuando estos modos son perturbados emiten una radiación en forma de fotones, los cuales son paquetes de energía que tienen una

longitud de onda determinada y hacen parte de el espectro electromagnético. Los átomos emiten fotones con una energía determinada cambiando su nivel energético; estos niveles energéticos son cuantizados, es decir que pueden aumentar o disminuir su energía en una sola cantidad mínima o en un múltiplo entero de esta cantidad; de tal forma, que la energía que puede emitir una fuente está dada por la ecuación 2.22, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de del fotón.

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.22)$$

Si un átomo fue excitado emitiendo cierta cantidad de energía, entonces éste puede volver a su estado anterior si y solo si absorbe nuevamente una cantidad de energía igual a la que perdió; es decir, el átomo excitado solo admite energías con longitud de onda iguales a la longitud de onda del fotón que emitió.

Los rayos-X corresponde ha una radiación electromagnética producida por la desaceleración de electrones que chocan con una superficie metálica. Dichos electrones hacen interacción con los átomos del blanco, especialmente con su el núcleo, produciendo así una dispersión de fotones con una longitud de onda al rededor de 10\AA [23].

Para tener un mejor entendimiento sobre origen de los rayos-X, se describe el proceso: un haz de electrones emitidos por una diferencia de potencial es dirigido a un material cristalino conocido, al colisionar en el objetivo estos electrones se desaceleran bruscamente liberando una cantidad de energía suficiente para que los electrones pertenecientes a la capa L suban un estado energético hasta la capa K ; en este momento los átomos del material impactado se encuentran excitados por un corto periodo de tiempo volviendo nuevamente a su estado fundamental; en este ultimo proceso se necesita liberar una cantidad de energía igual a la que absorbieron, la energía liberada en forma de fotones son los llamados rayos-X. La energía que se necesita para generar un fotón de este tipo, depende del material impactado por el haz de electrones. Por otro lado, el proceso de excitación

que se acaba de describir no es el único durante el impacto de los electrones, existen otros fotones con diferente energía que también pertenecen al rango espectral de rayos-X; sin embargo, los mas utilizados son los que poseen energía K_α [24].

Debido a que la distancia entre átomos de los materiales, se encuentran en el orden de la longitud de onda de los rayos-X, estos pueden ser dispersados por con interferencia constructiva; por esta razón, la difracción de rayos-X es una técnica utilizada para caracterizar estructuralmente los cristales.

Al entrar en contacto un haz de rayos-X con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos; la difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de cada átomo en los cristales a estudiar, así como lo muestra la figura 2.9; la difracción por interferencia constructiva que se da en los materiales obedece a la ley de Bragg y es descrita por la ecuación 2.23, donde d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo entre el haz incidente y la superficie de la muestra [3].

$$\lambda = 2dsen\theta \tag{2.23}$$

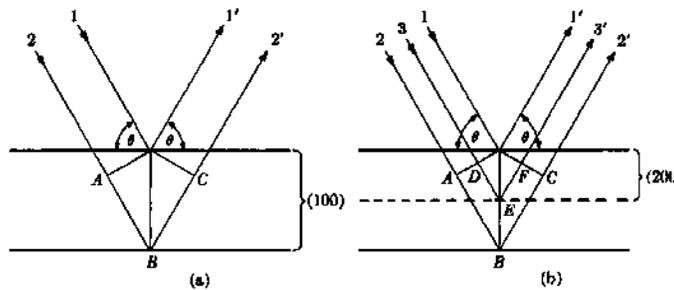


Figura 2.9: Reflexión de Bragg de primer y segundo orden para los planos (100) y (200) respectivamente [3].

2.4.2. Método Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados [25].

Se utiliza aproximaciones de mínimos cuadrados para ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-X hasta tener una buena aproximación estadística. Para el refinamiento de un patrón, se tiene en consideración: aspectos estructurales, tales como son el grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, entre otros; aspectos microestructurales donde se incluye la cantidad de fase, tamaño del cristal, microtensiones y microdeformaciones; y aspectos instrumentales donde se tiene en cuenta los errores que puede tener la medida y la preparación de la muestra entre ellos está: el ancho de la rejilla que colima el haz incidente y el haz difractado, la profundidad de la muestra, el paralelismo de la muestra y el haz en un ángulo cero.

Para aplicar el método Rietveld, primero se calcula la intensidad total de cada uno de los puntos del difractograma. La intensidad a calcular en el punto i esta dada por:

$$y_{ci} = \mu_m^{-1} \left[\Phi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{ph\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} P_{ih} \right] + y_{bi} \quad (2.24)$$

donde μ_m es el coeficiente de absorción de la mezcla; Φ_{rsi} es la corrección debido a la rugosidad en el punto i ; S_{φ} es el factor de escala de la fase φ ; $J_{h\varphi}$ es la multiplicidad del plano de la fase φ ; $L_{ph\varphi}$ es el factor de la polarización de Lorentz en la fase φ ; $F_{h\varphi}$ es el factor de la estructura hkl asociado a la fase φ ; $G_{h\varphi i}$ es la función de perfil de las líneas de difracción asociadas a los planos hkl de la fase φ ; P_{ih} es el valor de corrección por orientación preferencial del plano hkl; y y_{bi} es la contribución de la radiación de fondo en i . La sumatoria en φ se refiere a la contribución de todas las fases que existen en la muestra a estudiar, mientras que la sumatoria en $h\varphi$ se refiere al factor de estructura de la fase φ .

La comparación del patrón experimental y el teórico es por la función de aproximación por mínimos cuadrados se llama residuo y se define como:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (2.25)$$

donde, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades de los patrones de difracción experimental y calculado en el punto i , respectivamente, W_i es el peso porcentual de cada fase. Esta función es minimizada con relación a los m parámetros de refinamiento, de la forma:

$$\frac{\partial M}{\partial p_i} = 0 \quad (2.26)$$

siendo p_i cada uno de dichos parámetros.

La función S_y es compleja ya que involucra todos los parámetros tomados en cuenta en la difracción pero a la vez hace de éste método una herramienta potente en la difracción de rayos-X [26].

En la figura (2.10) se observa un patrón de difracción refinado donde los puntos negros representan el patrón experimental observado y la línea roja es la aproximación mediante método Rietveld que está sobre la línea base representada en color verde y con un residuo de la dispersión de los datos representado por la línea azul.

El tratamiento de los datos obtenidos de rayos-X ó dispersión nuclear de electrones, se realiza mediante programas computacionales, orientados al usuario, de fácil acceso y con un contenido altamente comprensible; con estas características el usuario tendrá la facilidad de escoger las funciones de perfil adecuadas según el estudio que se este realizando para poder así dar una interpretación física razonable a los cálculos que el método Rietveld realiza [25].

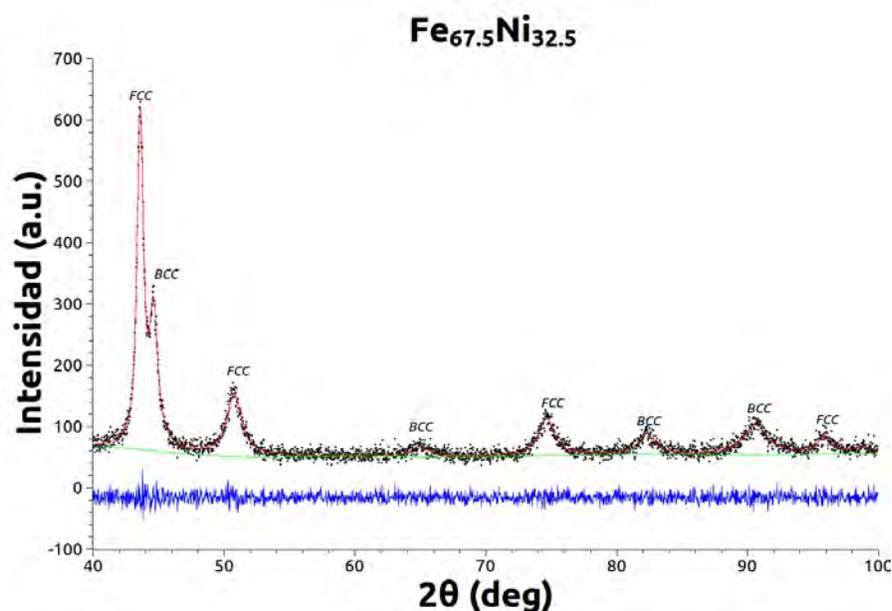


Figura 2.10: Ejemplo de un Patrón de difracción de una muestra de FeNi at 35 % Ni [4].

La forma de perfil del difractograma se ajustan a las funciones, Pseudo-Voigt [27], Pseudo-voigt modificada [28] y la función de Pearson VII [29]. Estas funciones de perfil obtienen fórmulas matemáticas que permiten el refinamiento de la estructura y análisis de tensiones y microtensiones en el mismo programa computacional [30].

Por otro lado, hay un procedimiento de refinamiento Rietveld de Debye-Scherrer para difracción de rayos-X, el cual describe los efectos de aberraciones instrumentales en la forma y las posiciones de los picos y se incorpora dentro del modelo de refinamiento. Algunos programas de computación son negligentes con estas aberraciones en el refinamiento y pueden producir sistemáticamente errores severos en los parámetros estructurales y no estructurales derivados del refinamiento [31].

La cantidad de fase en una mezcla es proporcional a el producto de el factor de escala, como derivada de un multicomponente del análisis Rietveld de el patrón de difracción de polvos, con la masa y el volumen de la celda unitaria. Si se identifican todas las fases y

son cristalinas, la fracción en peso W de fase p es dada por:

$$W_p = \frac{S_P(ZMV)_P}{\sum_i S_i(ZMV)_i} \quad (2.27)$$

donde S , Z , M y V son, el factor de escala Rietveld, el numero de formula por celda unitaria, la masa de la formula unidad y el volumen de la celda unitaria, respectivamente. El método funciona para mediciones de muestras binarias o múltiples [32].

Es importante tener en cuenta que la calidad la calidad del refinamiento en cualquier etapa del mismo para tener una buena coincidencia entre el patrón calculado y el experimental, para ello se ha postulado los llamados parámetros R.

El factor R_F mostrado en la ecuación 2.28, es el factor de estructura, siendo I_{0i} e I_{ci} la intensidad experimental en el punto i del difractograma y la intensidad calculada en el mismo punto. Un valor adecuado de este parámetro es menor a 0.1.

$$R_F = \frac{\sum_i \left| l_{0i}^{\frac{1}{2}} - l_{ci}^{\frac{1}{2}} \right|}{\sum_i l^{\frac{1}{2}}} \quad (2.28)$$

El factor del patrón pesado R_w , mostrado en la ecuación 2.29, donde y_{0i} y y_{ci} son las intensidades observadas y calculadas respectivamente, y $W_i=1/y_{0i}$.

$$R_W = \left[\frac{\sum_i W_i (y_{0i} - y_{ci})^2}{\sum_i W_i y_{0i}^2} \right]^{1/2} \quad (2.29)$$

El indicador de Bondad de Refinamiento (χ^2) que se muestra en la ecuación 2.30, donde R es el factor esperado, N el número de datos y P el número de parámetros de refinamiento.

$$\chi^2 = \left[\frac{S_y}{N - P} \right]^{1/2} = \left[\frac{\sum_i (y_{0i} - y_{ci})^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (2.30)$$

El valor de χ^2 para un refinamiento optimo es menor a 1.3 [33].

2.5. Perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

La estructura ordenada de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ consiste en iones alternados de Fe y Mo de tal forma que cada átomo de Fe tiene seis vecinos de Mo y este último a su vez tiene seis vecinos de Fe. Por otro lado, cada átomo (Fe ó Mo) está rodeado por seis átomos de oxígeno que forman un octaedro (figura 2.11); de esta manera, se tiene FeO_6 y MoO_6 dispuestos alternadamente; de esta forma, el MoO_6 tiene seis vecinos FeO_6 y viceversa [5]. Sin embargo, pueden existir defectos en esta estructura que afectan su ordenamiento, tales defectos son llamados antisitios (AS), esto ocurre cuando hay un intercambio en las posiciones cristalográficas, es decir, cuando un ión de Fe ocupa sitios del Mo y queda rodeado de seis iones de la misma especie. Similarmente ocurre cuando un ión de Mo ocupa sitios de Fe; la presencia de estos AS cambian notablemente las propiedades magnéticas de este material.

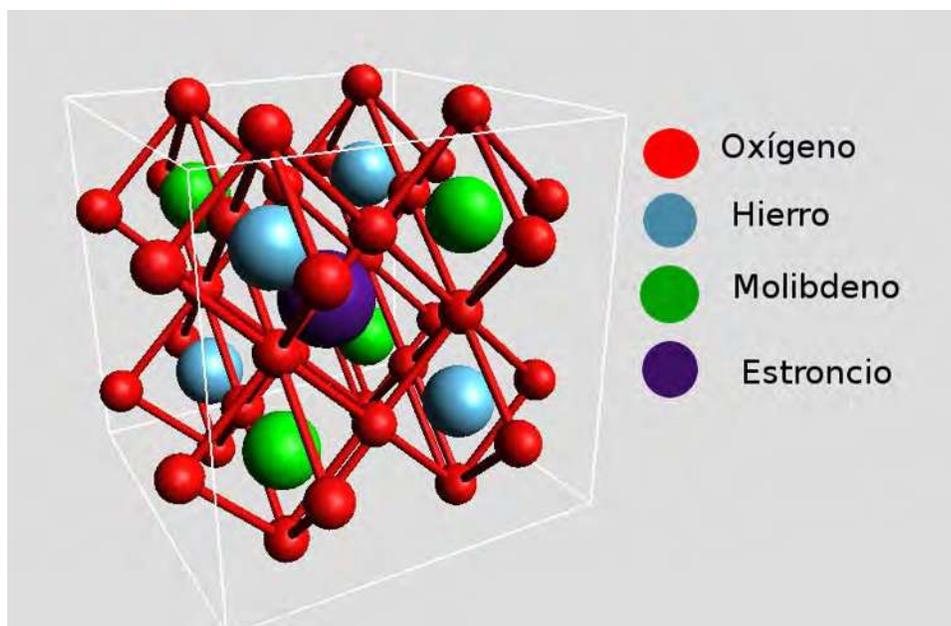


Figura 2.11: Simulación estructural de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Las propiedades magnéticas de un material están determinadas por los llamados *espín arriba* y *espín abajo*. Por otro lado, la resistencia eléctrica en los metales se relacionan

a la dificultad con que los electrones pueden pasar a través del material. La difusión de electrones depende tanto de la interacción de su función de onda con los fonones como de los defectos que pueda tener la red cristalina.

El comportamiento semimetálico en estado ferromagnético por debajo de T_c es el responsable de la MR por el proceso de dispersión de portadores de carga dependientes del espín el cual es causado por el efecto tunel en las fronteras de grano. Un material semimetálico se comporta como un metálico para el un cierto espín electrónico y como un aislante para otro dando lugar a una densidad de estados con espines altamente polarizados[10]. Éste principio permite el proceso de dispersión de los portadores de espín de carga, teniendo la capacidad controlar esta polarización con campos magnéticos bajos disminuyendo así su resistencia[34].

Debido a la aplicación de las propiedades magnetorresistivas a temperatura ambiente, se ha puesto interes en la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, para ser utilizada en dispositivos de alto almacenamiento de información [35]. La estructura magnética característica de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es atribuida a arreglos ordenados de momentos magnéticos paralelos de Fe^{3+} , acoplado antiferromagneticamente con espines de Mo^{5+} [36]. Una drástica reducción en la magnetización de saturación se presenta en muestras desordenadas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en comparación con la perovskita doble ordenada [37]; esto crea la necesidad de obtener un mecanismo apropiado de la obtención de la perovskita doble ordenada $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

La formación cinética de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ propuesta por Tsang-Tse [38, 35], consiste en preparar polvos precursores de SrFeO_{3-x} y de SrMoO_4 . El precursor SrFeO_{3-x} , fue sintetizado por calcinación de una mezcla de SrCO_3 y Fe_2O_3 a 1000°C por 4 h en 5 % H_2 y 95 % N_2 ; por otro lado, el segundo precursor SrMoO_4 , se logra por molienda de polvos de SrCO_3 y MoO_3 ; finalmente, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ fue preparada por la mezcla de SrFeO_{3-x} y SrMoO_4 con una relación de 1:1 por 12 h, para finalmente ser compactados y medida su velocidad de reacción a diferentes velocidades de calentamiento (2,5 y $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Como

resultado se obtiene un incremento en la velocidad de calentamiento cuando aumenta la temperatura que se requiere para formar el mismo compuesto. Sin embargo, no hay claridad de la estequiometría de la muestra objetivo obtenida, además, no presenta una asociación de parámetros importantes tales como; la cantidad de muestra, el tamaño de los bloques prensados, tamaños de partículas, cantidad de reactivos.

Otros reportes [5, 34], indican que la preparación de la muestra ordenada $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ fue hecha por reducción de hidrógeno de una mezcla de SrCO_3 , MoO_3 y Fe_2O_3 . Una muestra desordenada se prepara mediante templado de muestra fundida SrCO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 y Mo metálico en una atmósfera de argón. Mediante difracción de rayos X muestran que el espécimen preparado por la técnica de estado sólido presenta mayor orden que el que esta preparado por fundición y templado; sin embargo, no pueden probar la existencia de la perovskita doble completamente ordenada.

En el estudio de las propiedades del $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, Dinesh et al. [11] sintetiza muestras mediante la fundición de los compuestos iniciales en un horno de arco y bajo una atmósfera de un gas inerte para luego prensarlo en bloques. Bajo la variación de la concentración de los compuestos iniciales y luego por el análisis de rayos x se logra determinar la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ordenada en una de sus muestras; sin embargo, no hay un procedimiento claro con el cual se logró dicho compuesto.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

En el presente trabajo de investigación, se utilizó la técnica de reacciones sólido-gas para la síntesis de perovskitas dobles $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. El conocimiento teórico permitió un control adecuado de los parámetros del proceso y con ello también se obtuvo un producto de alta calidad.

La estrategia de este trabajo, en contraste con otras técnicas publicadas en la literatura, consiste en dos etapas; la primera etapa se basa en sintetizar dos fases precursoras, SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$; la segunda etapa radica en el proceso de reducción para eliminar el exceso de átomos de oxígeno y obtener la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ de alta pureza.

Los reactivos en polvo de Fe_2O_3 (Alfa Aesar, 99.5 % de pureza), SrCO_3 (Aldrich, 99.9 % de pureza) y MoO_3 (Merck, 99.5 % de pureza) se utilizaron para preparar de forma independiente las fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$. Los polvos fueron secados a 100°C durante 10h en un horno de secado y mezclados con un mortero ágata durante 30min con relaciones estequiométricas $\text{SrCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{SrCO}_3/\text{MoO}_3$ respectivamente. La mezcla fue calcinada en una atmósfera de trabajo (He) debido a su baja densidad aumentando la resolución de la termobalanza.

Los precursores obtenidos se mezclaron estequiometricamente durante 30min mecáni-

camente en un mortero áganta y luego fueron sometidos a procesos termogravimétricos de calcinación y reducción para obtener la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

La figura 3.1 esquematiza el proceso a seguir para la obtención de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ a partir de los reactivos iniciales SrCO_3 , Fe_2O_3 y MoO_3 , pasando por una mezcla estequiométrica y finalmente ser calcinados.

Síntesis de precursores

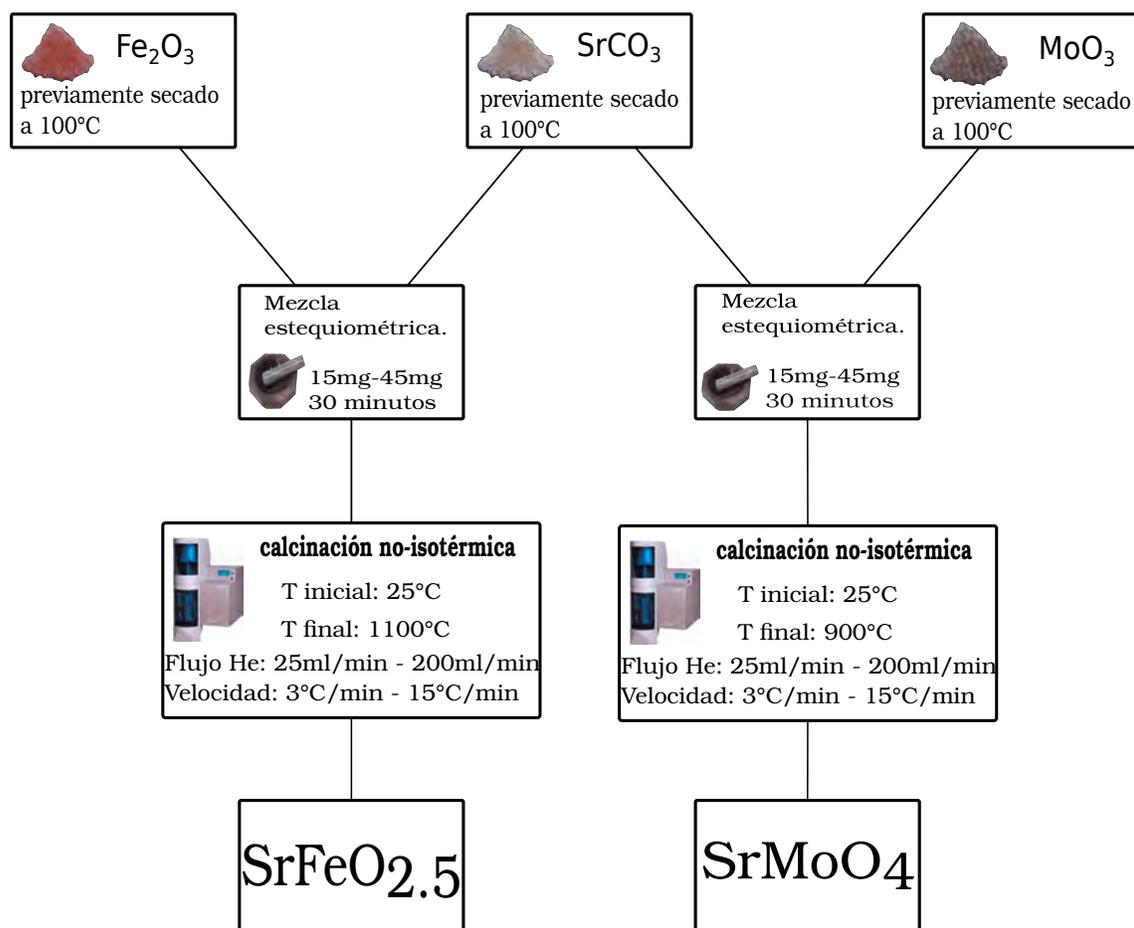


Figura 3.1: Ruta a seguir para la formación de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$, a partir de los reactivos iniciales SrCO_3 , Fe_2O_3 y MoO_3 .

Para conocer el comportamiento cinética de la formación de la perovskita doble estequiométrica se siguieron tres rutas experimentales a partir de las fases precursoras. La figura 3.2 muestra esquemáticamente los pasos a seguir en cada ruta. Tanto la Ruta 1 como la Ruta 2 inician a partir de la mezcla estequiométrica de los precursores $\text{SrFeO}_{2.5}$ y SrMoO_4 para luego ser llevados a un proceso de reducción no isotérmico e isotérmico respectivamente. La ruta 3 se inicia con la mezcla estequiométrica del precursor SrMoO_4 y los reactivos SrCO_3 , Fe_2O_3 llevando primeramente un proceso de calcinación en He, seguido por una reducción isotérmica con una mezcla H_2/He sin permitir el enfriamiento después de la calcinación.

Rutas experimentales para la síntesis de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

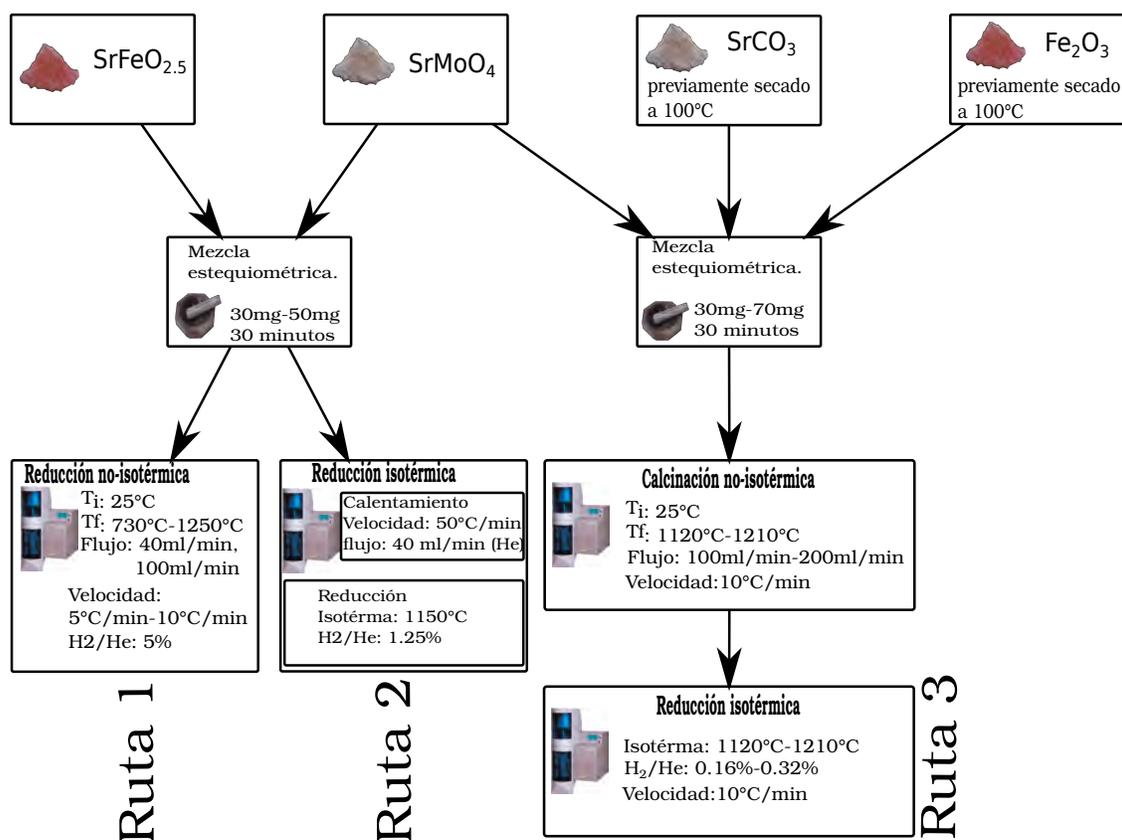


Figura 3.2: Rutas experimentales seguidas en este trabajo para la obtención de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

3.1. Termogravimetría

Para estudiar las reacciones que se involucran en la formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, se hicieron análisis termogravimétricos con régimen isotérmicos y no-isotérmicos, usando una termobalanza de marca Setaram, modelo Setsys Evolution 16/18, la cual tiene una precisión de medida de 0.03mg y es totalmente controlada por una computadora personal.

El proceso de calcinación se llevó a cabo de forma no-isotérmica, con un flujo de gas helio con el 99.999 % de pureza y una concentración de oxígeno $<3 \times 10^{-6}$ atm. Por otro lado, el proceso de reducción fue llevado a cabo tanto de forma isotérmica como no-isotérmica, mezclando el gas helio con el gas hidrógeno en proporciones que están entre 0.21 % H_2/He y 5 % H_2/He ; la pureza que contiene el hidrógeno es de 99.999 %.

Cantidades de muestra muy pequeñas, entre 15mg y 70mg se depositaron en un crisol de alúmina el cual fue suspendido en un extremo de la balanza de precisión, por medio de un alambre de platino de 0.4mm de diámetro y colocado en la zona más caliente del horno vertical. El cambio de masa durante los experimentos termogravimétricos fueron recolectados en un intervalo de 2 segundos.

El horno del reactor esta hecho de alúmina, con un diámetro interior de 18mm. La temperatura del horno fue controlada por un termopar Pt-Pt/13 %Rh(tipo-S), colocada justo abajo del crisol que contiene la muestra a medir.

Antes de iniciar los experimentos, se evacuó el aire de la cámara del horno a una presión menor a los 10Pa; a continuación, la cámara fue nuevamente llenada con el gas de trabajo o la mezcla de estos(He o H_2/He). Una vez llegado a la presión atmosférica se calentó con una velocidad de calentamiento determinada , según el experimento que se esté llevando a cabo; igualmente, el gas de trabajo (He) se mantuvo constante durante el calentamiento del horno.

Para los experimentos de calcinación no isotérmicos se determina una temperatura máxima de calentamiento del horno y el flujo de gas de trabajo.

En el proceso de reducción no isotérmico se utilizó un flujo constante de una mezcla de gases H_2/He como gas de trabajo durante el calentamiento; en algunos casos fue seguida de una etapa isotérmica hasta terminar la reacción durante un tiempo determinado.

Para llevar a cabo el proceso de reducción isotérmico, primero se calentó el horno a una velocidad de terminada usando He como gas de trabajo. Una vez llegado a la temperatura de reducción se mantuvo una isoterma de 10min para estabilizar la temperatura del horno y el flujo de gas de trabajo; después se activó un flujo predeterminado de hidrógeno para iniciar la etapa de reacción. El régimen isotérmico termina cuando la conversión del producto haya terminado y es determinado por el comportamiento horizontal de la curva termogravimétrica. Al finalizar cada uno de los procesos se enfrió el horno a una velocidad $50^\circ C/min$, hasta la temperatura ambiente.

3.2. Difracción de rayos-X

Los productos obtenidos del proceso termogravimétrico fueron estructuralmente estudiados por difracción rayos-X usando un equipo de difracción Siemens D-5000. Se utilizó un voltaje de 50kV y una corriente de 30mA, produciendo una radiación K_α de Cu con una longitud de onda $\lambda=1.54\text{\AA}$.

Las muestras se depositaron en un portamuestras de vidrio esmerilado, cuidando de no crear orientación preferencial debido a la fricción de la muestra. Se utilizaron rejillas de 0.06mm para colimar tanto el haz incidente como el haz difractado. Las muestras utilizadas para un ajuste estadístico mediante refinamiento Rietveld fueron tomadas con un tiempo de duración de 12s por cada paso; mientras que, las muestras para identificación

de fase se tomaron con un tiempo de 2s por paso. Las corridas se hicieron en un rango de 2θ de 15 a 90° , con un paso de 0.02° .

El método Rietveld se utilizó para analizar los difractogramas de rayos-X usando el software Gsas; con esto, se determinó características del material, como la determinación del número de fases incluidas en el material, cantidad en peso porcentual de cada fase, las medidas de la celda unitaria o parámetros de red, determinación del ordenamiento estructural, tamaño y forma del cristal, la existencia y cuantificación de microtensiones, orientación preferencial, densidad, volumen de la celda unitaria.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Cinética de formación de las fases precursoras por calcinación no-isotérmica.

4.1.1. Cinética de formación de la fase precursora SrMoO₄

La síntesis de la fase precursora SrMoO₄ se realizó por la calcinación de la mezcla estequiométrica de los reactivos SrCO₃ y MoO₃ siguiendo la siguiente reacción química,



el producto de la reacción esta compuesto por una fase gaseosa (CO₂) y una fase sólida correspondiente al precursor SrMoO₄. La reacción está estequiométricamente balanceada; por lo tanto, la masa de la fase gaseosa corresponde a una fracción de la masa total inicial, cumpliendo la ley de conservación de masas de Lavoisier, donde enuncia que la masa de un sistema permanece invariable cualquiera que sea la transformación que ocurra dentro de él [15].

Es necesario definir, el porcentaje de pérdida de peso calculado teóricamente para cada compuesto de las reacciones químicas como ΔW_{teo} ; por otro lado, el porcentaje de pérdida

de peso experimental respecto al peso de inicial se define así,

$$\Delta W_{exp} = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100 \quad (4.2)$$

donde W_0 es la cantidad de peso inicial y W_i la cantidad de peso en un instante i . Por lo tanto, la cantidad de peso perdido experimentalmente respecto a la pérdida de peso calculado teóricamente está dado por la fracción de conversión $X = \Delta W_{exp}/\Delta W_{teo}$.

Se determinó la masa porcentual de cada uno de los reactivos y productos respectivamente como se muestran en la tabla 4.1. Para que el experimento este determinado por la reacción 4.1 y el producto se forme completamente, la muestra debe perder un 15.09% del peso total inicial; es decir $X = 1$.

Tabla 4.1: Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte de la reacción 4.1.

Compuesto	SrCO ₃	MoO ₃	SrMoO ₄	CO ₂
ΔW_{teo} (%)	50.63	49.37	84.91	15.09

La curva termogravimétrica de la figura 4.1 muestra que la reacción se ha completado satisfactoriamente; además, en un proceso donde existe una sola reacción [39], la velocidad de conversión aumenta al iniciar la reacción hasta llegar a una velocidad máxima y luego disminuye hasta terminar la reacción. Este comportamiento y la cantidad de peso perdido, da evidencia de que la conversión experimental está regida por la reacción 4.1. Por su parte, la energía térmica proporcionada por el horno de la termobalanza es suficiente para iniciar la reacción a una temperatura de 300°C aproximadamente y terminar al rededor de los 700°C.

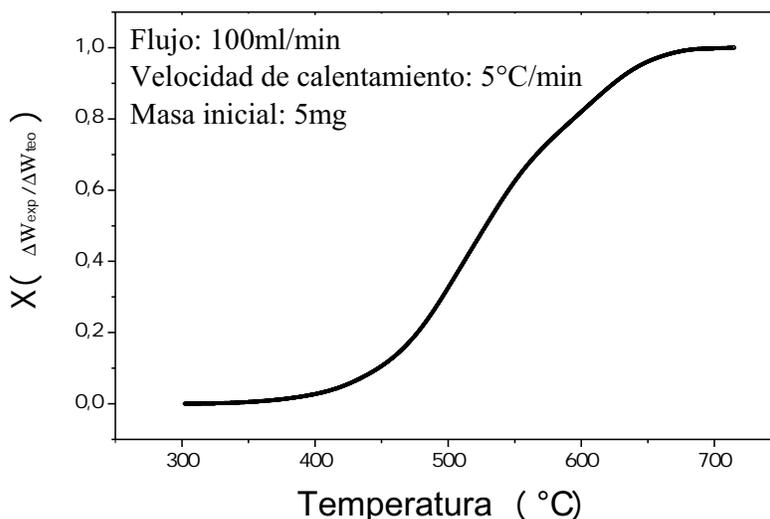


Figura 4.1: Curva termogravimétrica de la calcinación no isotérmica de los reactivos SrCO_3 y MoO_3 para formar el producto SrMoO_4 .

La fase SrMoO_4 se confirmó mediante difracción de rayos-X, el difractograma se muestra en la figura 4.2a; la muestra experimental se compara con un patrón de difracción del SrMoO_4 obtenida de la base de datos identificado con PDF:98-000-7961, mostrado en la figura 4.2b, donde todos sus picos corresponden en el mismo ángulo, indicando que tienen los mismos planos y por lo tanto corresponde a la misma estructura.

Después de haber confirmado la formación de la fase precursora SrMoO_4 se procedió a realizar el análisis termogravimétrico para diferentes condiciones de calcinación con el fin de estudiar la cinética de formación. La figura 4.3 muestra el comportamiento de tres curvas termogravimétricas con diferente cantidad de masa inicial para cada muestra. Las curvas con masas de 15mg, 30mg y 45mg, se solapan entre si, exhibiendo un comportamiento similar entre ellas y demostrando que la cantidad de masa no ofrece resistencia a la velocidad de la reacción.

Por otro lado, la figura 4.4 da información sobre comportamiento cinético de las curvas termogravimétricas bajo una variación del flujo del gas de trabajo (He). Para flujos de 25ml/min, 50ml/min y 100ml/min, las curvas se sobreponen, por lo tanto, la velocidad

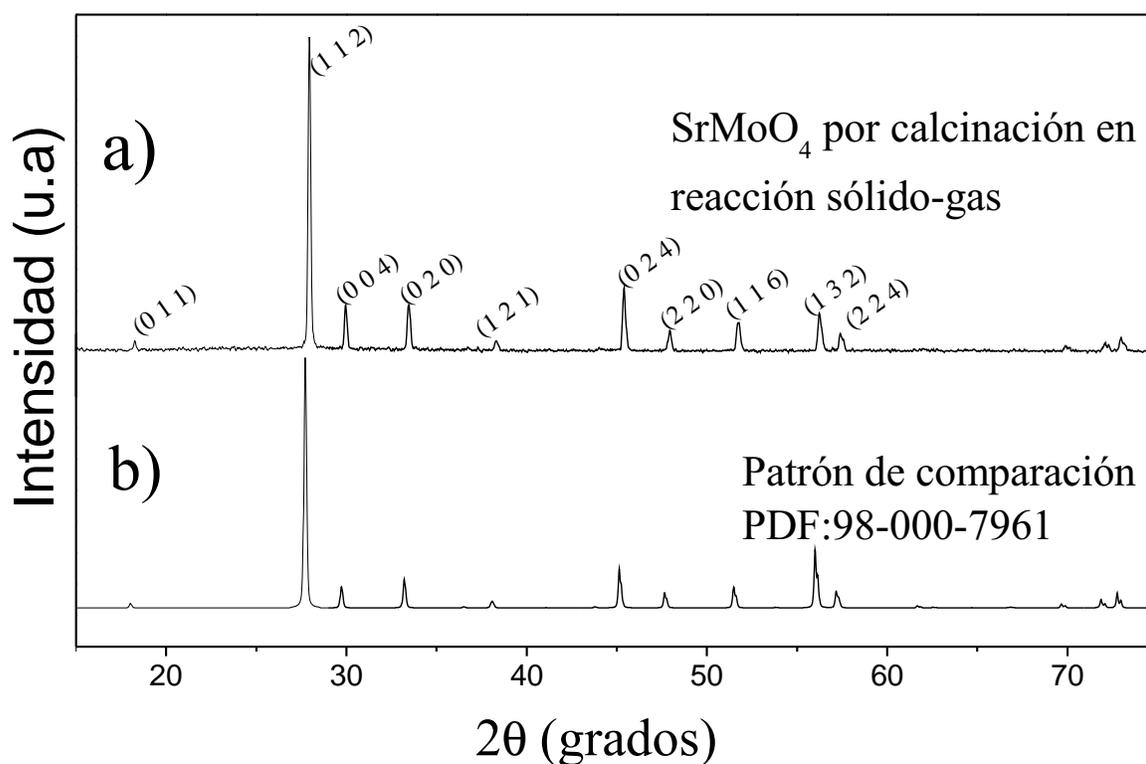


Figura 4.2: Comparación del difractograma de la fase precursora SrMoO₄ obtenida por calcinación (a) y el patrón de difracción PDF correspondiente (b).

de la reacción 4.4 no está limitada por el cambio de flujo entre 25ml/min y 100ml/min; sin embargo, para un flujo de 200ml/min la conversión del producto inicia a una temperatura más alta, indicando que el sistema necesita una mayor cantidad de energía térmica para que la reacción inicie. Los valores de entalpía calculados mediante el programa de computo FactSage muestran que la reacción 4.1 es endotérmica como se muestra en la tabla 4.2; por lo tanto, la reacción es muy sensible a la temperatura. El efecto retardado en el inicio de la reacción se le atribuye al alto flujo de gas a temperatura ambiente que está ingresando al horno, dificultando el calentamiento del sistema a temperaturas de reacción iniciales e interfiriendo en la conversión del producto. Por otro lado, note que a temperaturas mas altas hay energía suficiente para que la velocidad de reacción sobrepone la resistencia endotérmica y logra hacer una conversión completa a la misma temperatura que las reacciones con flujos de gas inferiores.

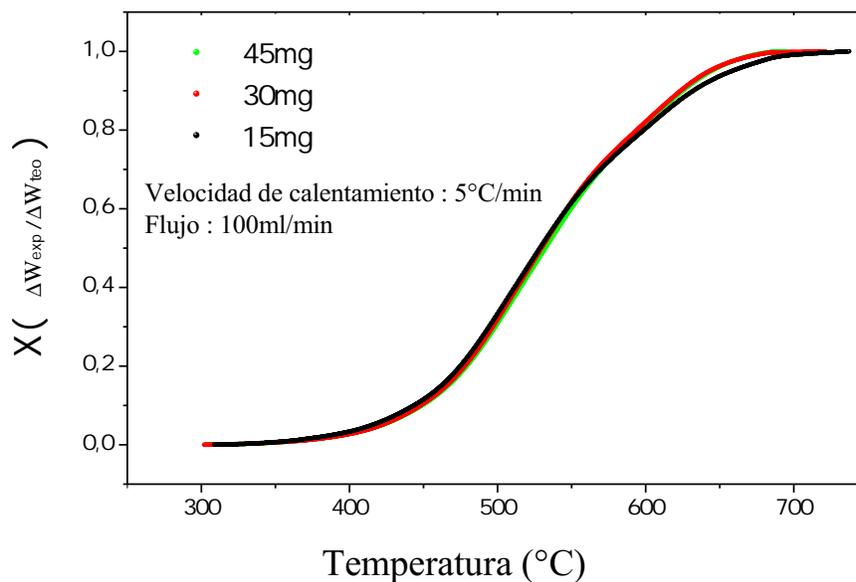


Figura 4.3: Curvas termogravimétricas para la formación del SrMoO_4 con diferentes cantidades de masa inicial.

Temperatura (K)	ΔG (J)	ΔH (J/mol)
500	-61458.5	21089.1
600	-77916.2	20521.5
700	-94269.4	19818.3
800	-110507.6	18893.5
900	-126613	17676.7
1000	-142564.7	16111
1100	-158335.5	13983.3
1200	-173879.2	11095.9
1300	-189155.9	7624
1400	-204149.3	3721.4
1500	-218848	-631.2

Tabla 4.2: Valores de ΔG y ΔH para diferentes temperaturas para la reacción 4.1

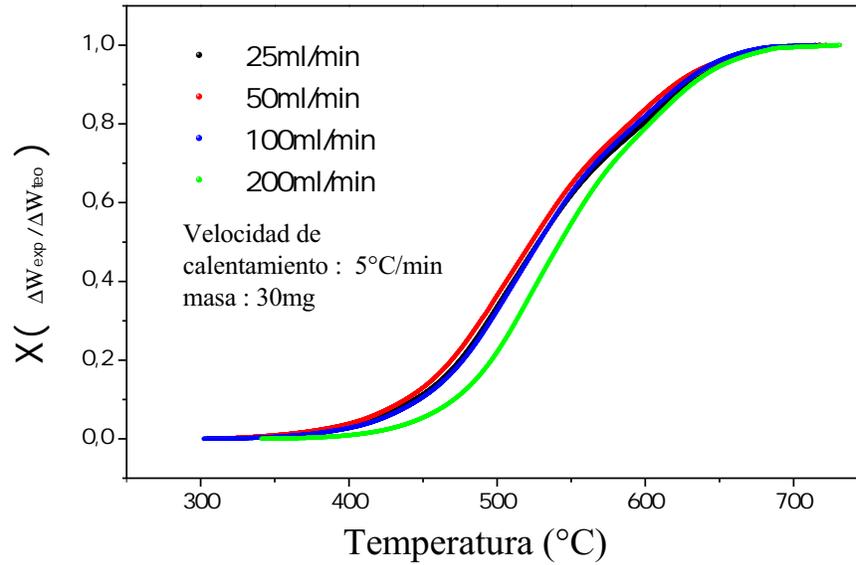


Figura 4.4: Curvas termogravimétricas en la formación del SrMoO_4 variando la cantidad de flujo de gas He.

De las observaciones anteriores, se tiene que las condiciones de flujo apropiadas están entre 25ml/min y 100ml/min; en conclusión, debido a que se necesita las condiciones óptimas, donde haya mayor difusión, sin tener el problema crear una capa limitante alrededor de la partícula, se consideró que un flujo de 100ml/min es óptimo para que la reacción sea controlada por reacción química.

Con un flujo de gas He de 100ml/min y una masa de 30mg de muestra, se realizaron tres experimentos termogravimétricos con velocidades de calentamiento de 3°C/min, 5°C/min y 15°C/min, como se muestra en la figura 4.5. Se observa un desplazamiento hacia la derecha a medida que la velocidad de calentamiento aumenta debido a que los procesos controlados por la reacción química son sensibles a la temperatura. Las temperaturas T_{max} cuando la velocidad de reacción es máxima son 778K, 788K y 813K para 3°C/min, 5°C/min y 15°C/min respectivamente.

En la figura 4.6 se graficó el modelo de Kissinger (ecuación 2.14); el resultado plasma tres puntos que se ajustan a una recta, tal como se esperaba. El valor de su pendiente de

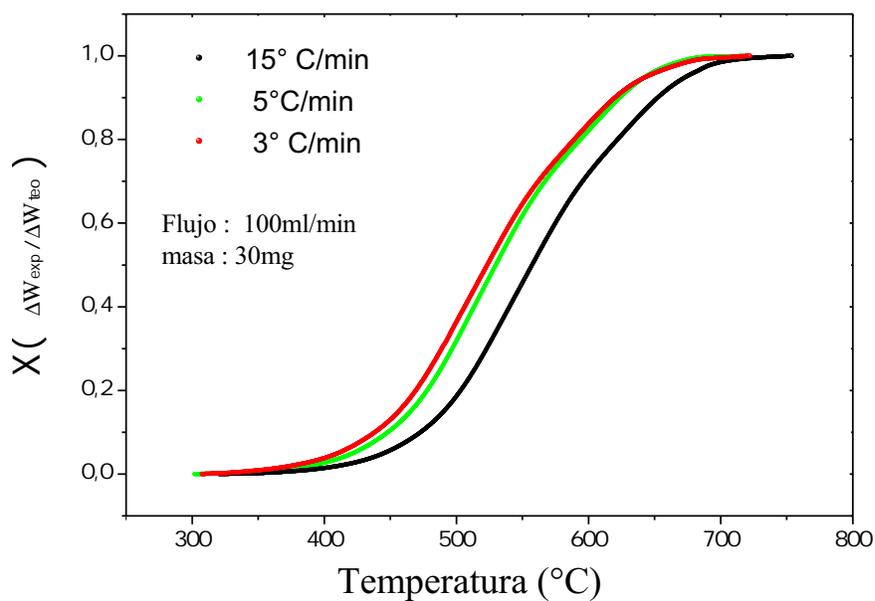


Figura 4.5: Curvas termogravimétricas en la formación del SrMoO_4 variando la velocidad de calentamiento.

está relacionada con la energía de activación. Se calculó la energía de activación para la formación del compuesto, dando un valor de 227KJ/mol para un rango de temperaturas entre 778K y 813K.

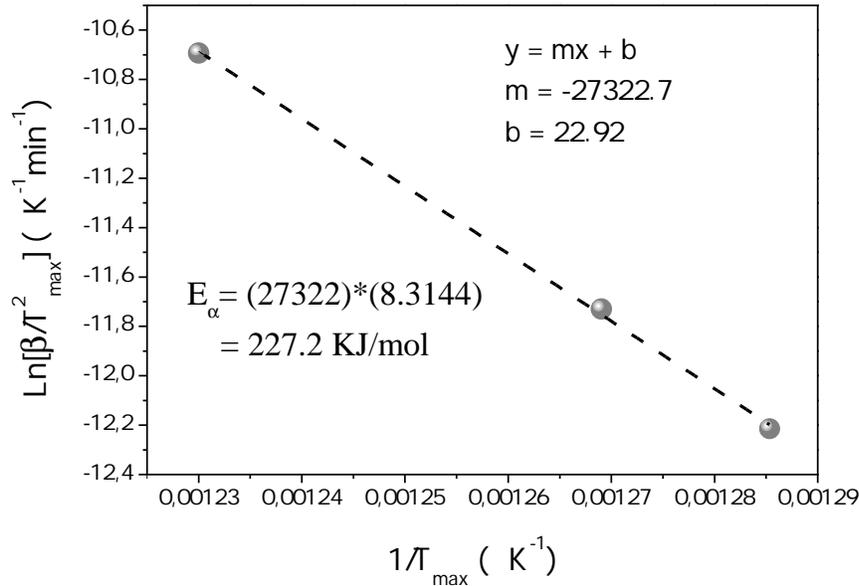


Figura 4.6: El modelo de Kissinger para el cálculo de la energía de activación de la fase precursora SrMoO₄.

4.1.2. Cinética de formación de la fase precursora SrFeO_{2.5}

El procedimiento de la síntesis del SrMoO₄ es sencillo, claro, preciso y con él se obtuvieron resultados satisfactorios. Tomando en cuenta su efectividad, se utilizó el procedimiento para la síntesis del segundo precursor SrFeO_{2.5}. La reacción 4.3 describe químicamente la conversión del producto que consta de dos fases, una fase gaseosa (CO₂) y una fase sólida (SrFeO_{2.5}).



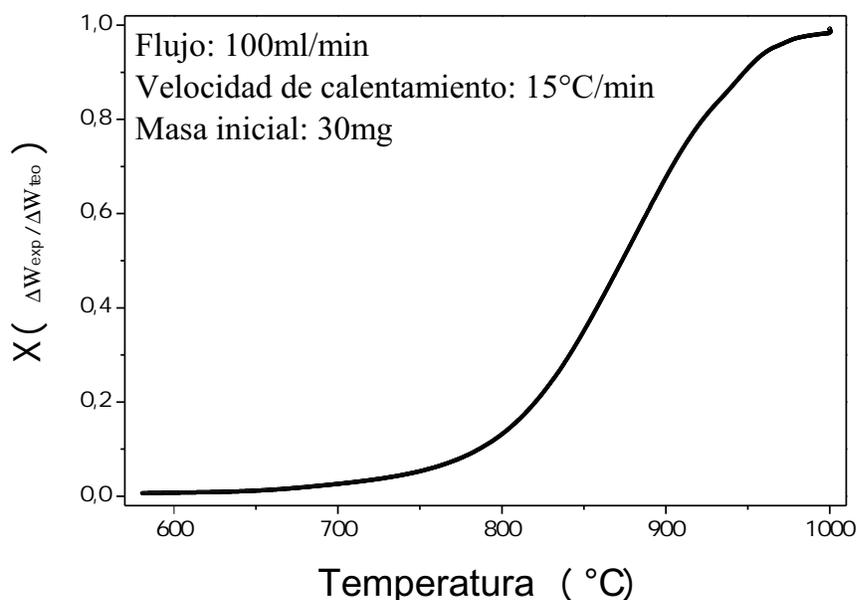
El porcentaje de masa equivalente a cada compuesto de la reacción 4.3 es mostrado en la tabla 4.3. Hay que notar que el porcentaje de la masa en la fase gaseosa es de 19.35 %, esta es la cantidad de masa que se debe perder experimentalmente para validar la reacción teórica propuesta.

La formación de la fase precursora SrFeO_{2.5} se realiza por calcinación no isotérmica de

Tabla 4.3: Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte en la reacción 4.3.

Compuesto	2SrCO ₃	Fe ₂ O ₃	2SrFeO _{2.5}	2CO ₂
ΔW_{teo} (%)	64.90	35.10	80.65	19.35

la mezcla de los reactivos SrCO₃ y Fe₂O₃. La figura 4.7 muestra la curva termogravimétrica para el procedimiento descrito. La formación del precursor empieza a los 700°C y finaliza en los 1000°C observando que a esta temperatura es estable.

**Figura 4.7:** Curva termogravimétrica de la calcinación no isotérmica de los reactivos SrCO₃ y Fe₂O₃ para formar el producto SrFeO_{2.5}.

La curva termogravimétrica que representa la formación del SrFeO_{2.5} tiene la forma típica para una sola reacción, como ocurrió en la descomposición del SrMoO₄. Por otro lado, la fase de SrFeO_{2.5} se transforma completamente ($X = 1$), de acuerdo a la reacción 4.3.

El patrón de difracción de rayos-X mostrado en la figura 4.8a, confirmó la transformación total a la fase precursora al ser comparado con el patrón de difracción estándar

del $\text{SrFeO}_{2.5}$ figura 4.8b identificado con PDF:98-011-2248. La total correspondencia de los planos con el ángulo indica que la fase es única en la muestra obtenida.

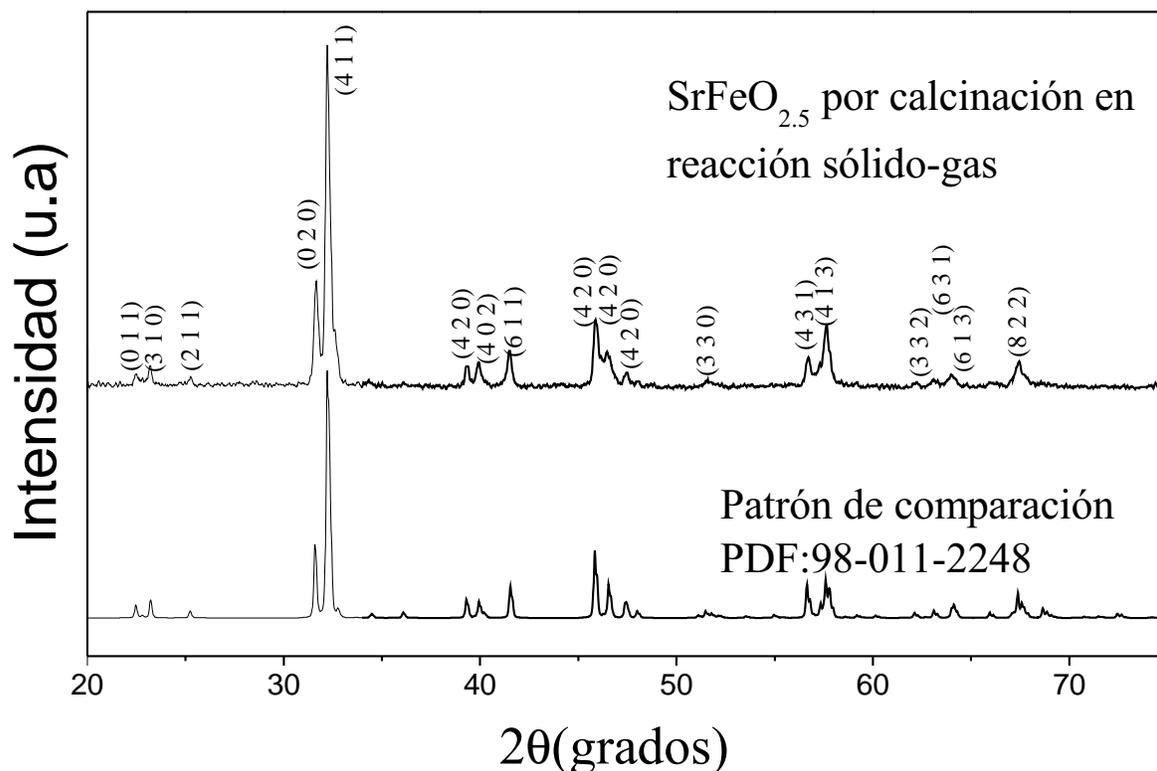


Figura 4.8: Comparación del difractograma de la fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$ obtenida por calcinación (a) y el patrón de difracción PDF correspondiente (b).

Para estudiar la cinética de la fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$ se analizó el comportamiento de las curvas termogravimétrica con diferentes condiciones de calcinación. La figura 4.9 muestran el comportamiento de calcinación con cantidad de masa inicial de 15mg, 30mg y 45mg respectivamente. La curva correspondiente a la muestra con 15mg es levemente mas rápida que las curvas para 30mg y 45mg; además estas ultimas se sobreponen, indicando que la cantidad de masa no afecta considerablemente a la velocidad de la reacción. Para minimizar el ruido en la experimentación se escogió una masa de 30mg en lugar de 15mg.

De igual manera, se hizo el análisis de las curvas termogravimétricas para diferente flujo de gas de trabajo. La figura 4.10 muestra las curvas correspondientes para los flujos

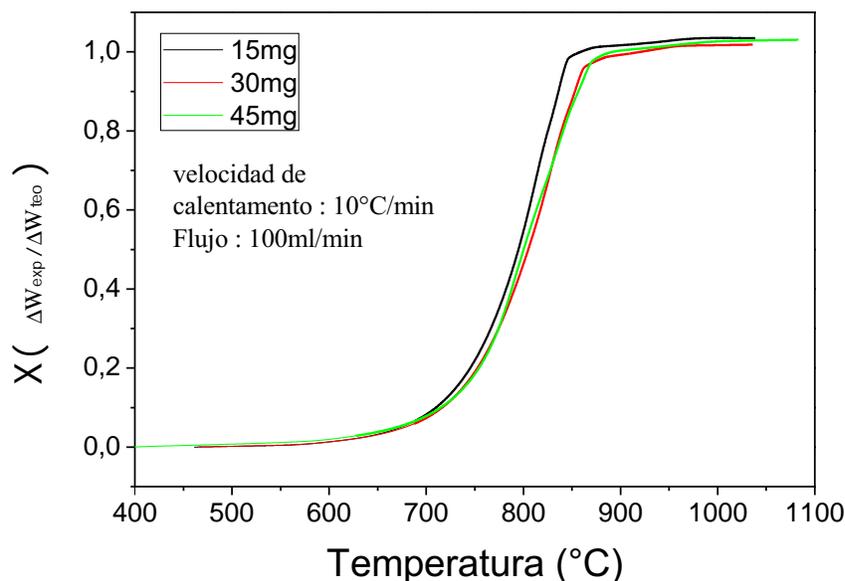


Figura 4.9: Curvas termogravimétricas para la formación del $SrFeO_{2.5}$ con diferentes cantidades de masa inicial.

25ml/min, 50ml/min, 100ml/min, y 200ml/min. Se observa un solapamiento de las cuatro curvas implicando que no hay un cambio en la rapidez de formación del precursor deseado en función del flujo de trabajo, evidenciando que la velocidad del gas a través de la cámara no influye en la formación del precursor; por esta razón se consideró un flujo 100ml/min como óptimo.

Una vez establecidas las condiciones adecuadas de flujo y masa inicial, se varió la velocidad de calentamiento del reactor. Para calcular la energía de activación utilizando el método de Kissinger se requiere utilizar diferentes rampas de calentamiento. En la figura 4.11 se aprecia el comportamiento de las curvas a diferentes velocidades de calentamiento. Como se esperaba, hay un cambio en la velocidad de reacción respecto a la temperatura, la rapidez de reacción aumenta a medida que la rapidez de calentamiento disminuye debido a que a velocidades menores de calentamiento, la transferencia de gas producto es más rápida; por lo tanto, la reacción es controlada por la velocidad de la reacción química.

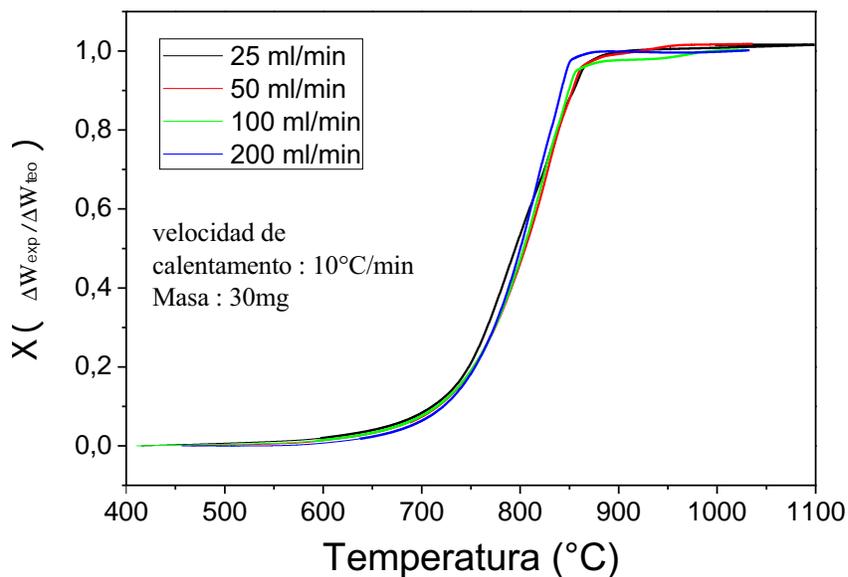


Figura 4.10: Curvas termogravimétricas en la formación del $\text{SrFeO}_{2.5}$ variando la cantidad de flujo de gas He.

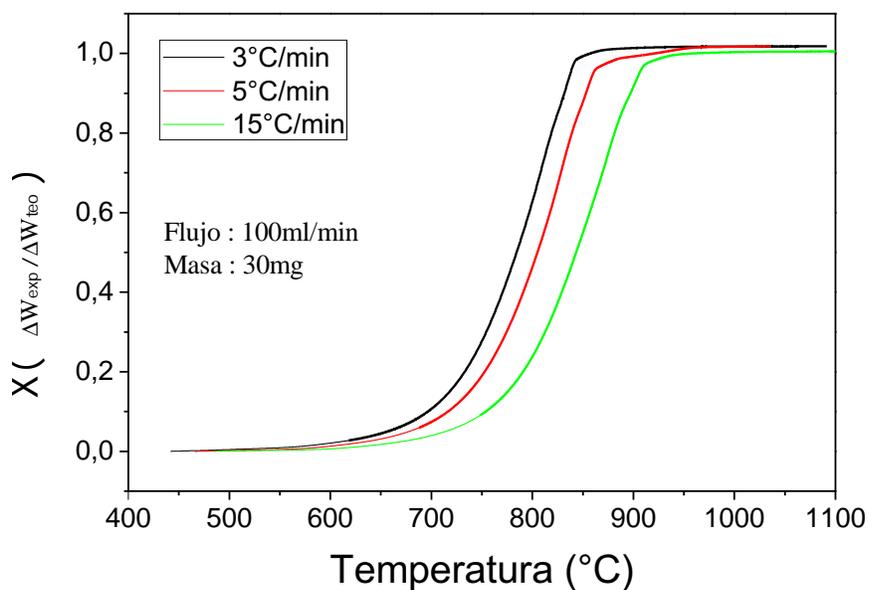


Figura 4.11: Curvas termogravimétricas en la formación del $\text{SrFeO}_{2.5}$ variando la velocidad de calentamiento.

Teniendo en cuenta las distintas velocidades de calentamiento se aplica el método de Kissinger para obtener la energía de activación correspondiente al $\text{SrFeO}_{2.5}$. La figura 4.12, muestra el comportamiento de este modelo; como ya se sabe, la pendiente de la línea

recta decreciente está relacionada con la energía de activación del compuesto como indica la ecuación 2.14; la energía de activación obtenida fue de 257KJ/mol para un rango de temperatura entre 1082K y 1147K.

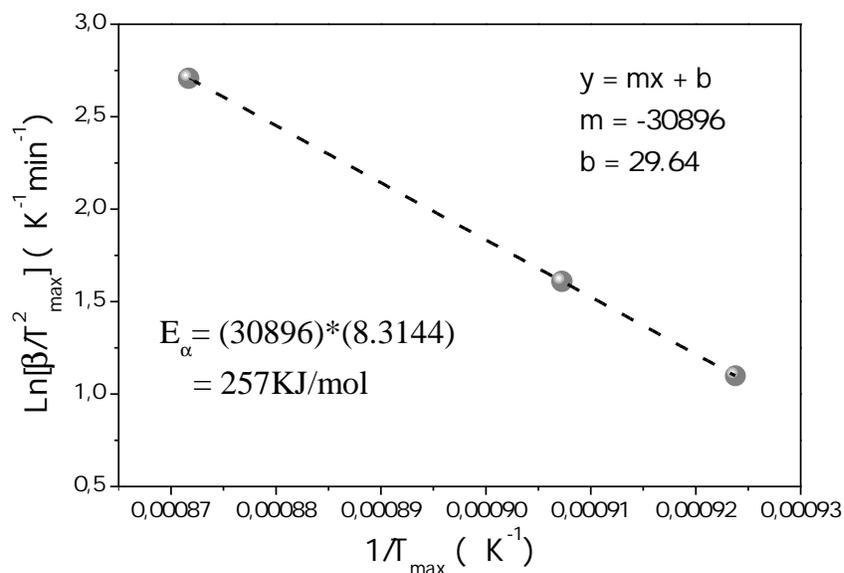
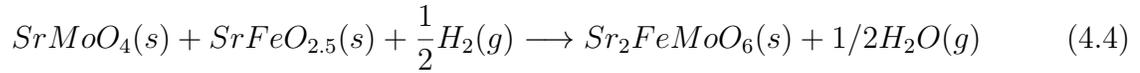


Figura 4.12: Aplicación del modelo de Kissinger para el cálculo de la energía de activación de la fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$.

4.2. Reducción no-isotérmica de la mezcla estequiométrica de las fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$

Se considera como hipótesis el planteamiento de una reacción química general que involucra la reducción de la mezcla estequiométrica de las dos fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$. La reacción 4.4 describe el proceso de reducción anteriormente mencionado. El producto de la reacción se conforma de dos fases, una fase sólida que corresponde a la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y una fase gaseosa que corresponde al vapor de agua (H_2O). La masa correspondiente a los átomos de oxígeno que se encuentran en el vapor de agua se ve reflejada en la pérdida de peso en la curva termogravimétrica.



La cantidad porcentual de los compuestos, tanto de los reactivos como de los productos correspondientes a la reacción 4.4 se encuentran plasmados en la tabla 4.4. Obsérvese que no se tiene en cuenta el peso del hidrógeno del producto H_2O , ya que tampoco estuvo presente en el peso de los precursores antes de iniciar la reacción debido a su estado gaseoso.

Tabla 4.4: Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte en la reacción 4.4.

Compuesto	SrMoO_4	$\text{SrFeO}_{2.5}$	$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	$\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$
$\Delta W_{teo}(\%)$	57.44	42.56	98.14	1.86

La figura 4.13 muestra la curva de la reducción de las fases precursoras SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$. La velocidad de calentamiento es de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura máxima de 730°C , seguido por un régimen isotérmico en esta temperatura. La curva continua representa la fracción de conversión X y la línea discontinua es el programa de temperatura usado en el experimento.

Se observa que la conversión fraccional no está completa, llegando a tan solo un 60 % de la conversión total. Por otro lado, se aprecia una gran cantidad de ruido en el transcurso de la reacción, indicando que la cinética es muy lenta y muy difícilmente el hidrógeno puede desprender los átomos de oxígeno de la muestra para llevar a cabo la reacción esperada.

La temperatura de 730°C no es insuficiente para que la reacción 4.4 se lleve a cabo; esto se fundamenta con el difractograma de rayos-X mostrado en la figura 4.14a, donde se encuentran presentes las dos fases precursoras iniciales $\text{SrFeO}_{2.5}$ y SrMoO_4 y son

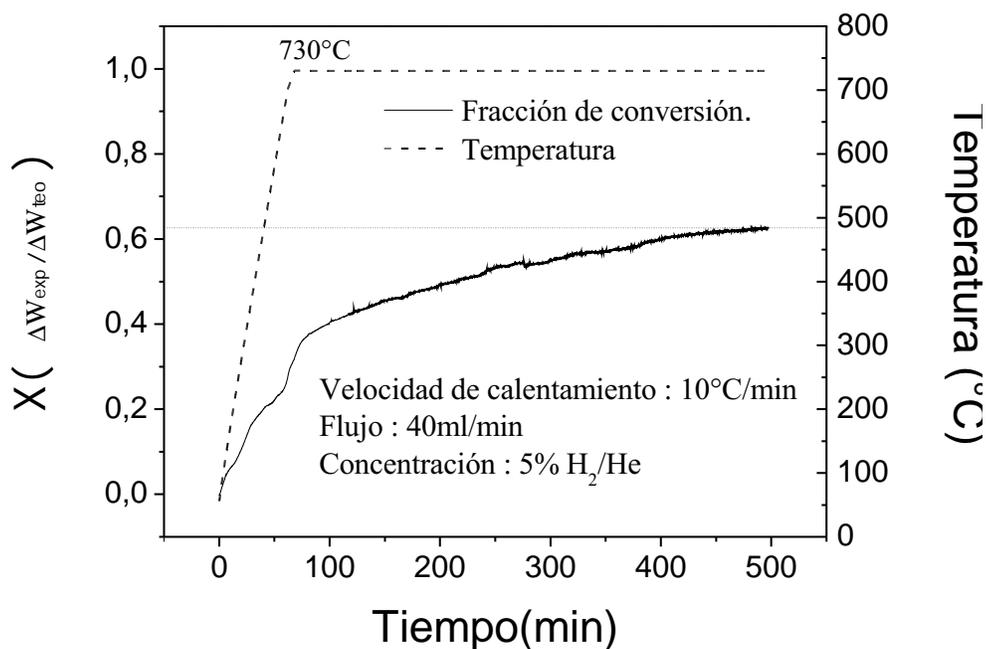


Figura 4.13: Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} a una temperatura máxima de 730°C.

comparadas con los patrones de referencia que se muestran en la figura 4.14b y 4.14c respectivamente.

La figura 4.15 muestra el proceso que se lleva a cabo con una temperatura máxima programada de 790°C y velocidad de calentamiento de 10°C/min. Esta vez, la pérdida fraccional de peso superó en un 300% a la pérdida teórica calculada; en otras palabras, la muestra perdió 5.60% de la masa total, cuando el peso perdido debería haber sido de 1.86%. Observe que para temperaturas menores a los 790°C la cinética de reducción es muy baja, arriba de esta temperatura la cinética aumenta considerablemente su velocidad y sobrepasa la pérdida de peso teórica.

Para demostrar que sí a mayores temperaturas se favorecía la formación de la perovskita doble, experimentos similares se realizaron usando temperaturas máximas de 1100°C y 1150°C como se muestra en las figuras 4.16 y 4.17 respectivamente.

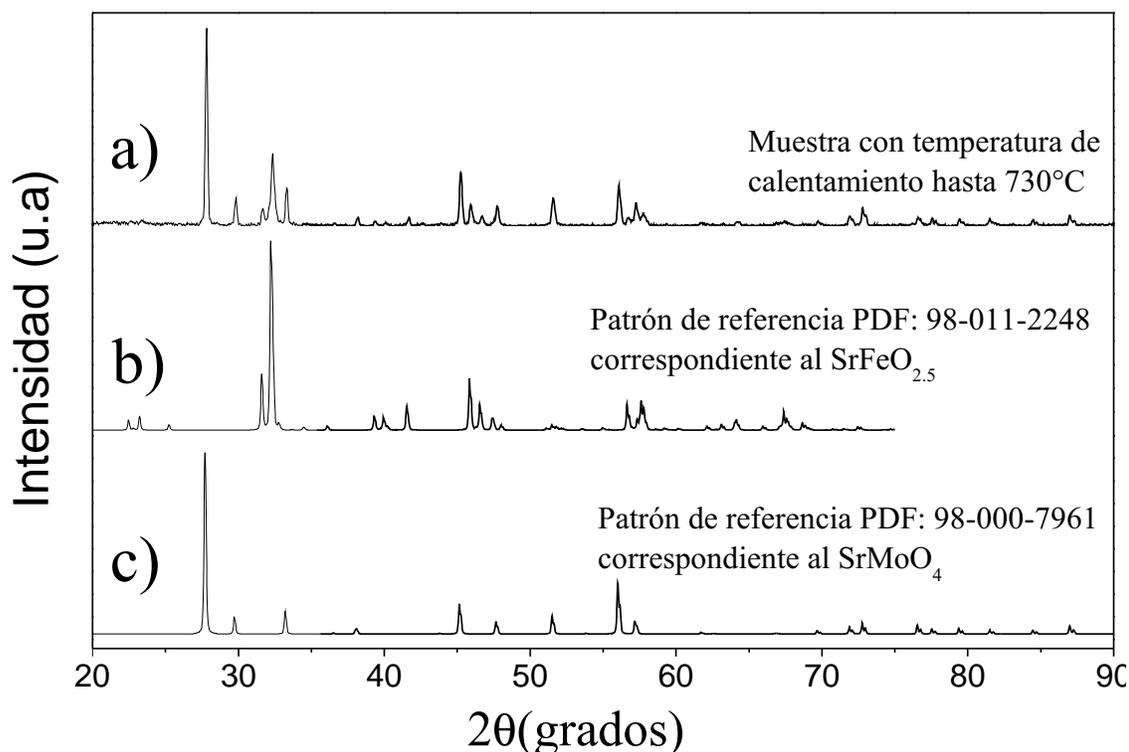


Figura 4.14: Comparación entre el difractograma de la reducción no isotérmica de la mezcla de precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ con temperatura máxima de 730°C (a) y los patrones de referencia correspondientes al SrMoO_4 (b) y $\text{SrFeO}_{2.5}$ (c).

En las figuras 4.16 y 4.17 se observa que al rededor de 900°C hay un aumento de la velocidad de reacción; este hecho indica que a esta temperatura inicia la reacción entre las fases precursoras iniciales. Sin embargo, la pérdida experimental aún sigue superando a la pérdida teórica en mas de un 300 %; éste exceso de pérdida motivó a un análisis más detallado de la cinética de la reacción sólido-gas del compuesto en cuestión.

Analizando nuevamente la pérdida de peso experimental frente a la pérdida teórica de las curvas de reducción termogravimétricas se observa que, para temperaturas menores a los 800°C, la curva de la figura 4.13 se perdió aproximadamente un 60 %, la curva de la figura 4.15 la pérdida es al rededor de 50 %; la curva de la figura 4.16 pierde el 100 % y en la curva de la figura 4.17 hay una pérdida de un 25 % respectivamente; lo anterior indica que las curvas de reducción no presentan un patrón definido lo que implica que hay reacciones previas al comienzo de la reacción 4.4.

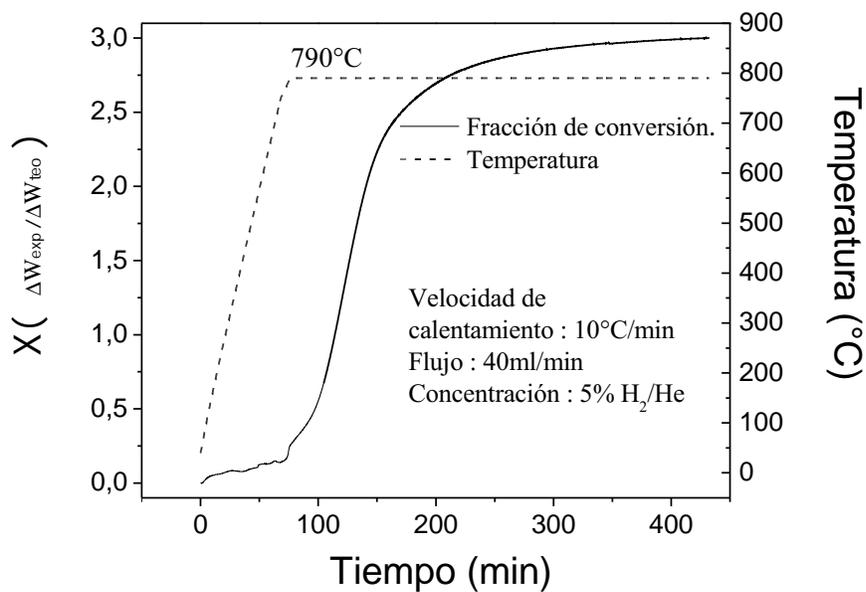


Figura 4.15: Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ a una temperatura máxima de 790°C .

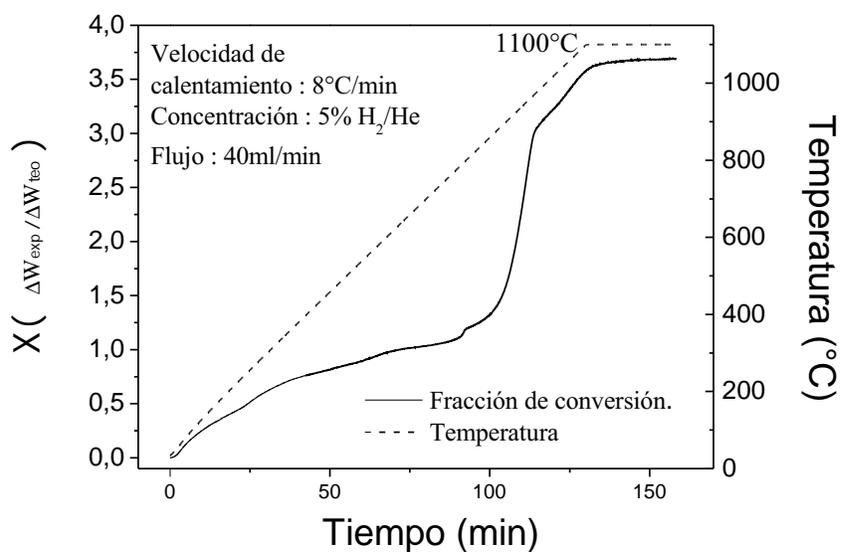


Figura 4.16: Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ a una temperatura máxima de 1100°C .

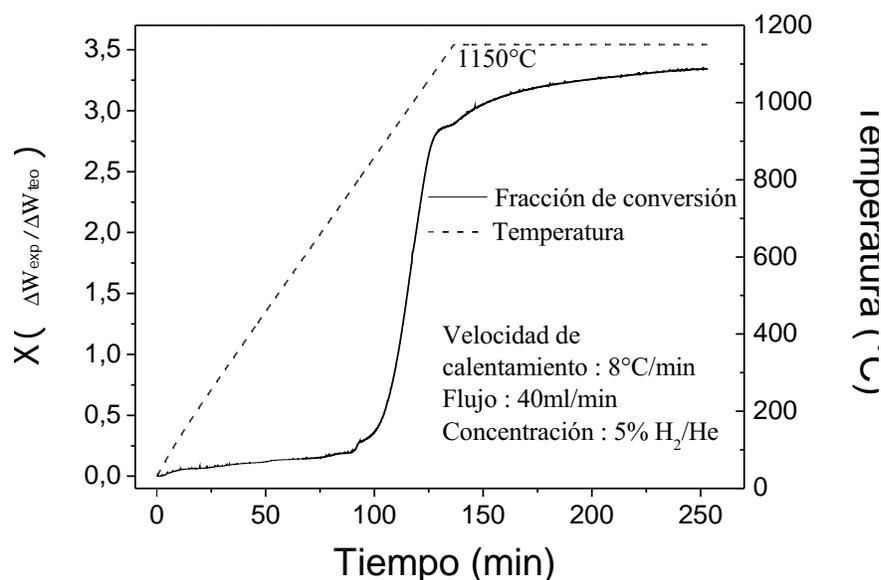


Figura 4.17: Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} a una temperatura máxima de 1150°C.

Los difractogramas de las curvas termogravimétricas 4.15, 4.16 y 4.17 se representan en la figura 4.18a, 4.18b y 4.18c respectivamente. Note que el difractograma 4.18a tiene picos característicos de la perovskita doble, pero también se encontraron otras fases en menores cantidades, que pueden corresponder a residuos de los precursores que no lograron reaccionar para formar el compuesto Sr_2FeMoO_6 y no se pueden identificar debido a su baja intensidad. Por otro lado, la figura 4.18b muestra aparentemente una estructura correspondiente a la perovskita doble objetivo; sin embargo, cada pico presenta hombros (indicados mediante flechas) que se van separando a medida que el ángulo aumenta, haciendo que cada pico sea asimétrico. Este efecto indica que la perovskita doble está acompañada de una o más fases con planos de difracción compartidos o muy coincidentes. Finalmente, en la figura 4.18c se revela la presencia de al menos tres fases, que corresponden a Sr₃FeMoO₇, SrO y Sr₂FeMoO₆.

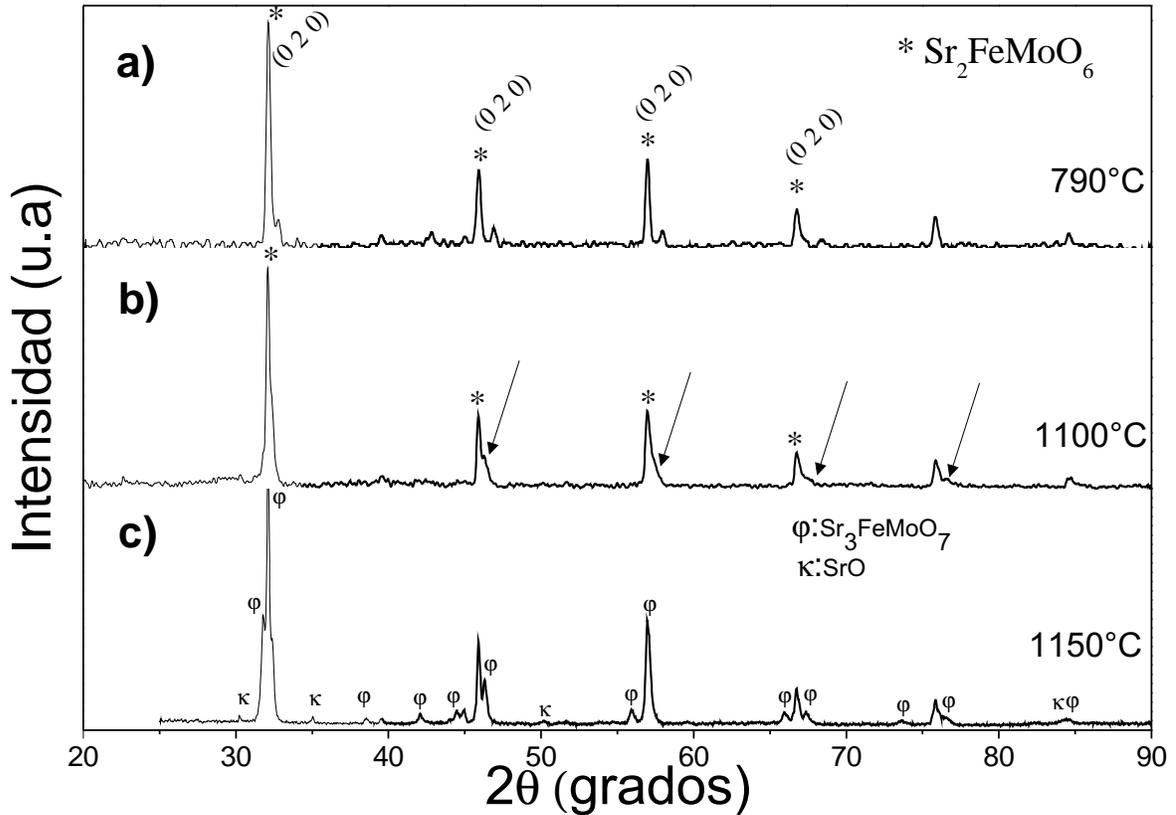


Figura 4.18: Difractogramas (a), (b) y (c), para muestras reducidas no isotermicamente a temperaturas máximas de 790°C, 1100°C y 1150°C respectivamente. Las flechas muestran protuberancias de los picos indicando fases con planos compartidos.

La poca reproducibilidad en la pérdida de peso a bajas temperaturas puede indicar que es debida a la existencia de múltiples reacciones ocurriendo simultáneamente y estén en competencia; por lo tanto, se impide el control sobre la reacción general. Esto es confirmado por la diferencia entre resultados de los patrones de difracción como se muestra en la figura 4.18.

Para demostrar el efecto de la velocidad de calentamiento en la reacción 4.4 se realizó un experimento a 5°C/min hasta una temperatura de 1250°C como se muestra en la figura 4.19. Bajo estas condiciones se obtiene una pérdida de peso mas drástica a temperaturas tempranas. Por ejemplo para temperaturas menores a los 700°C la muestra ya ha perdido el 200% de su masa inicial; por otro lado, en contraste con los experimento hechos con

velocidades de calentamiento mas altos, el inicio de la reacción de las fases precursoras comienza entre los 700°C y los 800°C y disminuye drásticamente al rededor de los 1100°C.

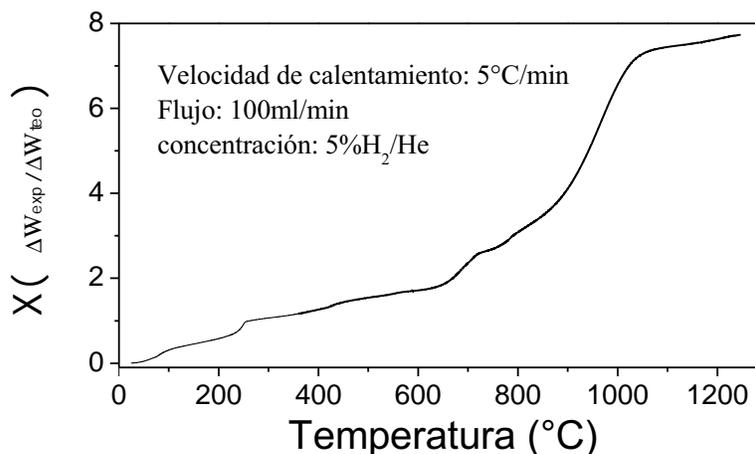


Figura 4.19: Reducción no isotérmica de los precursores SrMoO₄ y SrFeO_{2.5} a una temperatura máxima de 1250°C y una velocidad de calentamiento lenta de 5°C/min.

Los anteriores resultados demuestran la complejidad del sistema, por lo que se optó por estudiar la cinética de la reducción de cada fase precursora por separado. Conocer la estabilidad de los precursores bajo el proceso de reducción es muy importante para entender el comportamiento de la reducción de la mezcla de ellos mismos. Fue necesario estudios de su comportamiento bajo reducción para cada fase precursora por separado.

4.2.1. Reducción no isotérmica de la fase precursora SrMoO₄

El proceso de reducción de la fase precursora SrMoO₄ realizó con una velocidad de calentamiento lenta (5°C/min) para obtener mejor resolución de la medida. Se aplicó un flujo de 100ml/min de la mezcla de gases de trabajo con una concentración del 5 % H₂/He. La figura 4.20 muestra el análisis termogravimétrico del proceso.

Hay una completa estabilidad de la fase precursora SrMoO₄ desde la temperatura ambiente hasta los 900°C aproximadamente. A partir de esta temperatura comienza una reacción de reducción que termina en los 1150°C con una pérdida de peso del 5.8 % desde

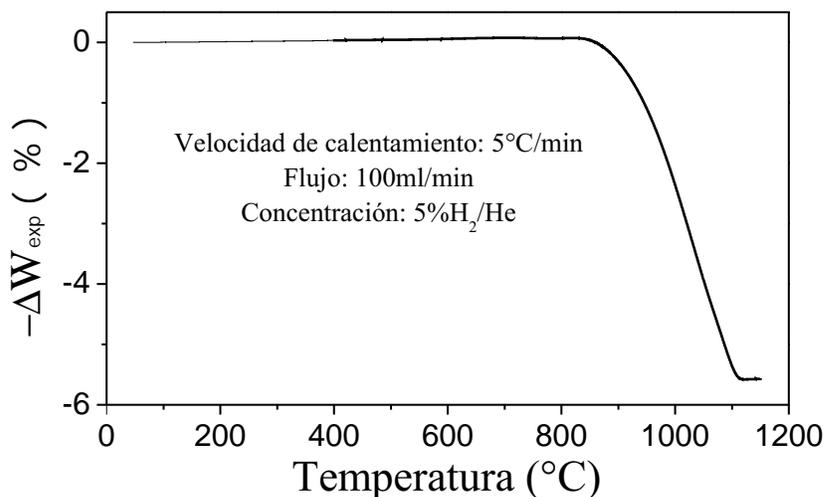
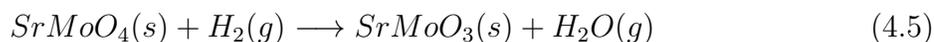


Figura 4.20: Reducción no isotérmica del precursor SrMoO_4 .

el inicio de la reacción a los 900°C . La curva tiene un comportamiento típico de una sola reacción. Su línea horizontal después de la conversión indica que la reacción es estable por encima de los 1150°C . Se propone la reacción 4.5 como la gobernante del proceso, apoyando este resultado en publicaciones anteriores donde se demuestra la obtención de la fase SrMoO_3 sin reacciones intermedias bajo proceso de reducción [41].



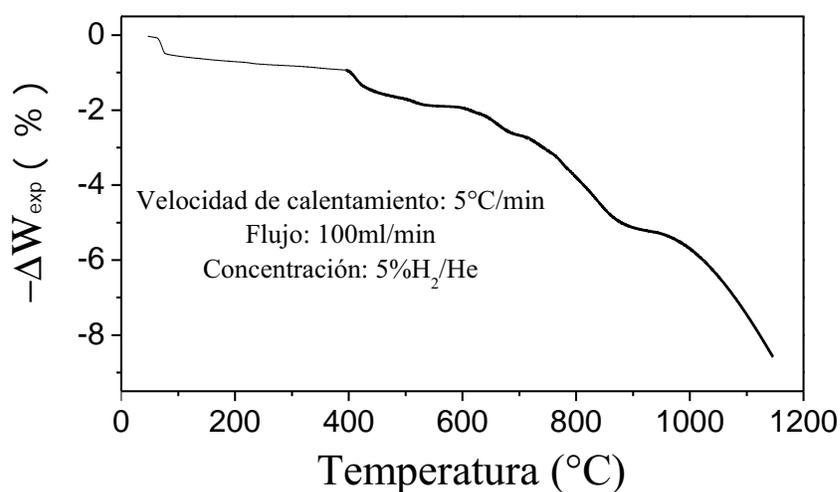
Los valores porcentuales correspondientes a los reactivos y productos de esta reacción se muestran en la tabla 4.5. La pérdida de peso calculada teóricamente para ecuación 4.5 es de 6.4%. La diferencia entre la pérdida de peso experimental y la teórica se atribuye a la fuerza boyante que ejerce el flujo de gas sobre el crisol que contiene la muestra; el efecto de esta fuerza se visualiza en la pequeña inclinación positiva de la curva termogravimetría antes de los 900°C haciendo que aparentemente la muestra gane peso.

Tabla 4.5: Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte en la reacción 4.5.

Compuesto	SrMoO ₄	SrMoO ₃	(H ₂ O)
ΔW_{teo}	100 %	93.60 %	6.40 %

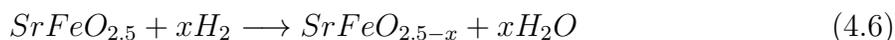
4.2.2. Reducción no isotérmica del precursor SrFeO_{2.5}

La reducción no isotérmica de la fase precursora SrFeO_{2.5} también se llevan a cabo con una velocidad de calentamiento de (5°C/min), un flujo de trabajo de 100ml/min y una concentración de 5% H₂/He. El comportamiento de la curva termogravimétrica es mostrado en la figura 4.21. La muestra empieza a reducirse a partir de temperatura ambiente, además, su forma es irregular lo que es característico de procesos en los cuales ocurren varias reacciones. La pérdida de peso se da sin detenerse durante todo el rango de temperatura sin parar.

**Figura 4.21:** Reducción no isotérmica del precursor SrFeO_{2.5}.

La sustentación de este hecho, ha sido reportado en la literatura y se afirma que el SrFeO_{3-x} tiene una alta movilidad de átomos de oxígeno a bajas temperaturas [42, 43];

similarmente, el oxígeno no estequiométrico del SrFeO_{3-x} es fuertemente influenciado por la temperatura y la presión parcial del oxígeno ($p\text{O}_2$) en el sistema [12]. Debido a esto se plantea la reacción 4.6 que gobierna el proceso.



Esto pone en controversia afirmaciones hechas por otros autores que aseguran que hay una pérdida de peso debido a la sublimación del MoO_3 a temperaturas mayores a los 700°C [44]; sin embargo, en éste trabajo se demostró que la calcinación de la mezcla de los reactivos SrCO_3 y MoO_3 se lleva a cabo completamente para formar el SrMoO_4 a temperaturas mucho mas bajas que los 700°C evitando así la sublimación del MoO_3 . También, se comprobó que el SrMoO_4 es químicamente estable en atmósfera reductora hasta altas temperaturas (figura 4.20). Por lo tanto, la reducción observada a bajas temperaturas en las figuras 4.13, 4.15, 4.16, 4.17 y 4.19 se debe a la reducción parcial del $\text{SrFeO}_{2.5}$; lo cual es desfavorable para la formación de la estructura $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, ya que el SrMoO_4 es la única fase que se debe reducir parcialmente.

Debido a que la inestabilidad del compuesto SrFeO_{3-x} ha sido reportada [43], se decidió calentar la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ usando dos atmósferas con diferente presión parcial de oxígeno, esto es, aire y helio. Los resultados de experimentos termogravimétricos son mostrados en la figura 4.22, los cuales evidencian un comportamiento diferente al esperado. Se observa, que independientemente de la atmósfera utilizada el $\text{SrFeO}_{2.5}$ empieza a descomponerse desde temperatura ambiente.

Observe que la muestra calcinada en aire inicia su descomposición más rápido que la muestra calcinada en He. Al llegar a los 300°C las muestras vuelven a ganar peso hasta los 500°C para nuevamente perder peso. Ambas muestras pierden aproximadamente el 4% en peso; lo que es inadmisibile para la formación $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Esta observación no

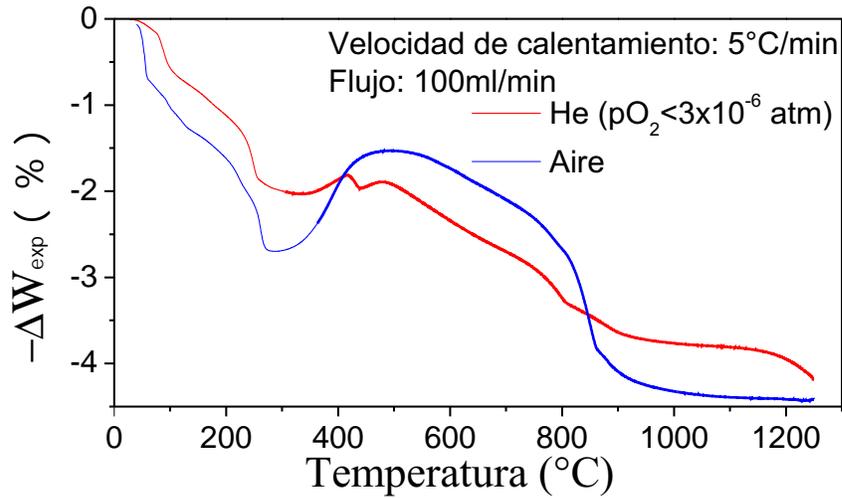


Figura 4.22: Tratamiento térmico sólido-gas del precursor $SrFeO_{2.5}$ en gas He y en aire.

se ha publicado en la literatura lo que pone en controversia la mayoría de los trabajos publicados sobre la síntesis del Sr_2FeMoO_6 en estado sólido. La pérdida de átomos de oxígenos a bajas temperaturas del precursor $SrFeO_{2.5}$ ocasiona un desajuste estequiométrico al llegar a la temperatura de formación de la perovskita doble y por lo tanto reacción 4.4 no describe el proceso.

Teóricamente la formación de Sr_2FeMoO_6 debe iniciar tan pronto como el hidrógeno inicia la reducción del $SrMoO_4$ a $SrMoO_{3.5}$, donde el molibdeno Mo cambia de valencia 6^+ a 5^+ reaccionando con el precursor $SrFeO_{2.5}$, para finalmente obtener la perovskita doble; sin embargo, esto no ocurre en los eventos mencionados hasta ahora. Pero la información obtenida hasta este momento ha sido valiosa para detectar claramente el problema en la formación de la fase requerida y permite plantear una nueva estrategia.

4.3. Reducción isotérmica de la mezcla de las dos fases precursoras $SrMoO_4$ y $SrFeO_{2.5}$

Uno de los objetivos principales de éste trabajo es producir la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 a partir de la mezcla de las fases precursoras $SrMoO_4$ y $SrFeO_{2.5}$. Sin embargo, como quedó

demostrado anteriormente, el problema principal de la formación de la perovskita doble es la reducción temprana del precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$. Además, a sido reportado que la temperatura más favorable para la formación de la doble perovskita es por encima de los 1000°C . Por lo tanto, la estrategia a seguir será utilizar una velocidad de calentamiento más alta en una atmósfera de trabajo de He, para minimizar la reducción temprana de la fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$, ya que, como se comprobó, la descomposición de esta fase es menos propensa en una atmósfera de He por su baja presión parcial de oxígeno.

En el siguiente proceso, se reduce isotérmicamente una mezcla estequiométrica de fases precursoras a una temperatura de 1150°C con una concentración de 1.25 % H_2/He . Para disminuir la pérdida de peso temprana, se calienta a una alta velocidad en una atmósfera de He, hasta llegar a su temperatura máxima, donde se adiciona el gas H_2 en la concentración determinada para para iniciar la reducción isotérmica. En consecuencia, al llegar a la temperatura de reducción, la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ tendría menos alteración en su cantidad de oxígeno para reaccionar con el molibdenato y formar la perovskita doble.

La figura 4.23 muestra la reducción isotérmica del proceso descrito anteriormente. La etapa de calentamiento de los precursores no es presentada, por la inestabilidad de la balanza provocada por la alta velocidad de calentamiento empleada. Así, los datos se recolectaron después de estabilizar la temperatura y al momento de adicionar el hidrógeno.

La pérdida de peso del 2.4 % en la reducción isotérmica mostrada en la figura 4.23 es mayor con respecto a la pérdida de peso teórica; sin embargo, este valor relativamente inferior comparado con la pérdida de peso obtenida anteriormente en los procesos de reducción no isotérmicos, por lo cual se cumplió el objetivo de minimizar la reducción temprana del precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$. Además, la curva muestra una estabilidad sin pérdida de peso después de 120min de iniciada.

Los resultado de difracción de rayos-X mostrados en la figura 4.24 describen la es-

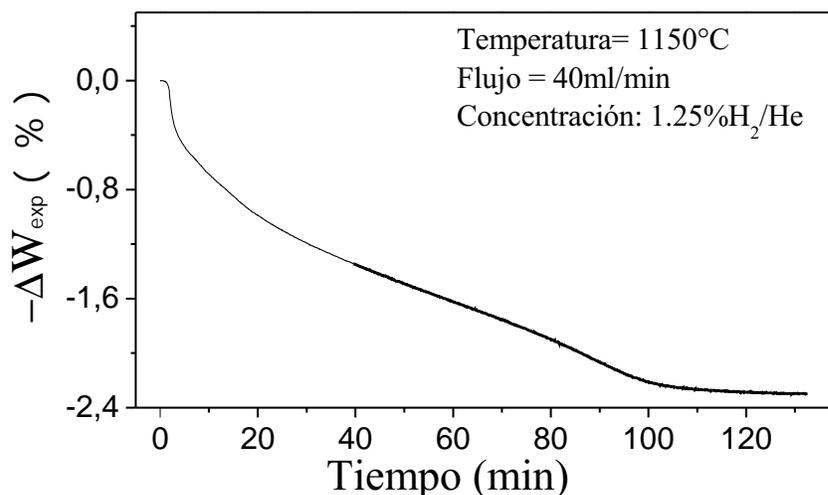


Figura 4.23: Reducción isotérmica de la mezcla de precursores después de un calentamiento rápido y en atmósfera He.

estructura después del análisis termogravimétrico de la reducción isotérmica. Los planos del difractograma aparentemente corresponden a la estructura Sr_2FeMoO_6 ; sin embargo, al aplicar el método Rietveld insertando solo una fase cristalina, ésta no se ajusta estadísticamente al patrón experimental. La ampliación de los picos correspondientes a los ángulos 67° y 76° muestran que son asimétricos; hay pequeñas protuberancias que sobresalen y se separan produciendo un ensanchamiento del pico a medida que el ángulo crece.

La deformación de los picos en el difractograma indican que hay dos fases de las cuales una está en menor proporción. Haciendo una comparación con patrones de la base de datos hay una correspondencia de estos planos con los compuestos $Sr_2Fe_{0,8}Mo_{1,2}O_6$ (PDF:98-006-9936) y $SrFeO_{2,7341}$ (PDF:98-010-5739). El análisis Rietveld con las dos fases incluidas mostradas por la línea roja en la figura 4.24 se ajustan a los puntos experimentales.

La tabla 4.6 muestra los resultados del parámetro de red y de la cantidad en peso porcentual de cada fase, incluida también se muestra los datos comparativos respecto a los parámetros dados por la base de datos.

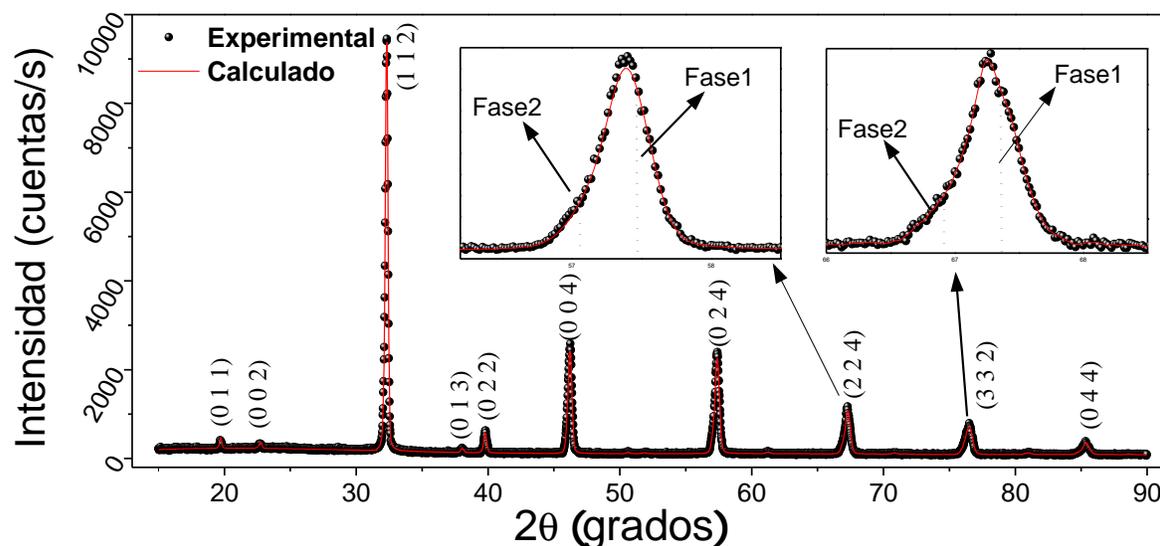


Figura 4.24: Difractograma de la muestra reducida isotérmicamente y ajuste Rietveld con dos fases incluidas.

Tabla 4.6: Parámetros de red y peso porcentual de los productos obtenidos de la reducción isotérmica de la mezcla de las fases precursoras (figura 4.23), determinado por refinamiento Rietveld.

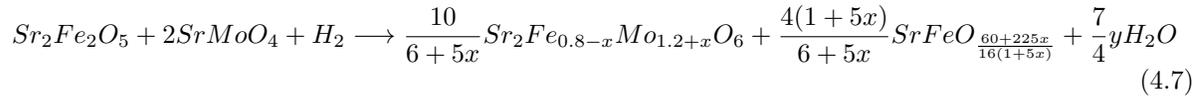
Compuesto	Parámetros de red			Cantidad de fase (%)
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	
Fase 1				
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8-x}\text{Mo}_{1.2+x}\text{O}_6$	5.573	5.573	7.903	79.1
^a $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_6$	5.575	5.575	7.903	
^b $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	5.583	5.583	7.882	
Fase 2				
$\text{SrFeO}_{(2.7035)}$	7.926	7.926	7.926	20.9
^c $\text{SrFeO}_{2.7341}$	7.852	7.852	7.852	

^{a,b,c} Parámetros de red tomados del archivo de difracción de polvos (Powder Diffraction Files PDF).

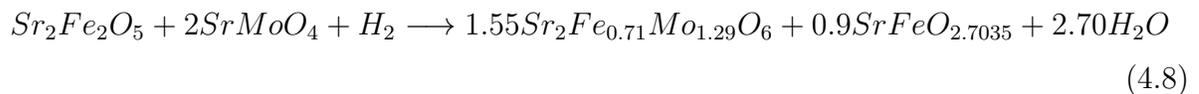
^aPDF:98-006-9936, ^bPDF:98-010-2385 y ^cPDF:98-010-5739.

Una de las fases tiene la forma estructural $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8-x}\text{Mo}_{1.2+x}\text{O}_6$ debido a la aproximación entre los parámetros de red calculados y los parámetros de red obtenidos de la base de datos correspondientes a las estructuras, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Con el mismo argumento, los parámetros de red de la segunda fase encontrada, son muy próximos a los parámetros de red de la estructura $\text{SrFeO}_{2.7341}$; por lo tanto, la segunda fase tiene una forma estructural $\text{SrFeO}_{2.7341-x}$. En consecuencia, la reacción 4.4 debe ser reescrita en función de x teniendo en cuenta la cantidad de fase para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8-x}\text{Mo}_{1.2+x}\text{O}_6$ y $\text{SrFeO}_{2.7341-x}$ con 79 % y 21 % en peso, respectivamente.

La ecuación 4.7, en función de x , describe el proceso de transformación de la muestra. Existe también una variable y que se deja libre debido a que incluye a los átomos de oxígenos perdidos inevitablemente durante el calentamiento.



Note que para $x = -0.2$ se forman dos moles de perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, el segundo miembro de la ecuación se hace cero y $y = 4/7$, entonces se llega a la reacción 4.4; sin embargo, la cantidad de masa perdida experimentalmente en la reducción en forma de H_2O no coincide con la ecuación para $x = -0.2$. Considerando los resultados de pérdida peso experimental que corresponde a 2.4 % y la cantidad de fase obtenida por medio de análisis Rietveld correspondiente; se propone la reacción 4.8 de forma particular, explicando la pérdida experimental del peso y los resultados de caracterización de la muestra, obtenida mediante una expresión matemática que modela la cinética de la reacción que se lleva a cabo; por lo tanto, la experimentación está teóricamente apoyada.



4.4. Síntesis mediante reducción isotérmica de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a partir del precursor SrMoO_4 y los reactivos SrCO_3 y Fe_2O_3 .

A partir de las dificultades encontradas en la reducción no isotérmica e isotérmica de la mezcla de fases precursoras $\text{SrFeO}_{2.5}$ y SrMoO_4 y teniendo la evidencia de la inestabilidad de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ durante la etapa de calentamiento. Como se observa en las figuras 4.9 y 4.11, el $\text{SrFeO}_{2.5}$ es estable a elevadas temperaturas inmediatamente después de su formación; sin embargo, cuando se enfría a temperatura ambiente y se somete a un nuevo proceso térmico la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ éste se descompone independientemente de la atmósfera en la que se encuentre; de esta manera, se pierde la estequiometría de la reacción 4.4 al llegar a la temperatura de reducción para formar el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

De lo anterior, se propone una tercera ruta de procesamiento para la síntesis de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en donde se evitará el enfriamiento del $\text{SrFeO}_{2.5}$ después de su formación. Este proceso consta de dos etapas consecutivas, calcinación y reducción, las cuales están esquematizadas en la figura 4.25 y muestra la curva de conversión para cada una de las etapas mencionadas.

La primera etapa involucra un proceso de calcinación de la mezcla de SrMoO_4 , SrCO_3 y Fe_2O_3 (punto A), en una atmósfera de (He), a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ con el fin de sintetizar el precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$, bajo la premisa de no dejarlo enfriar para mantener su estabilidad. El SrMoO_4 actúa como reactivo inerte durante la calcinación; de esta forma, al llegar a la temperatura de reducción isotérmica estarán presentes la mezcla de las dos fases precursoras distribuidas homogéneamente y en cantidades estequiométricas antes de iniciar la segunda etapa (punto B). En la segunda etapa, para el proceso de reducción se utilizó una baja concentración de hidrógeno para lograr una velocidad de reducción lenta teniendo un mejor control del proceso y la pérdida experimental no sobrepase la pérdida teórica. La validación teórica del proceso descrito está

regido por la reacción 4.4 que describe estequiometricamente la formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con la pérdida de peso correcta (Punto C).

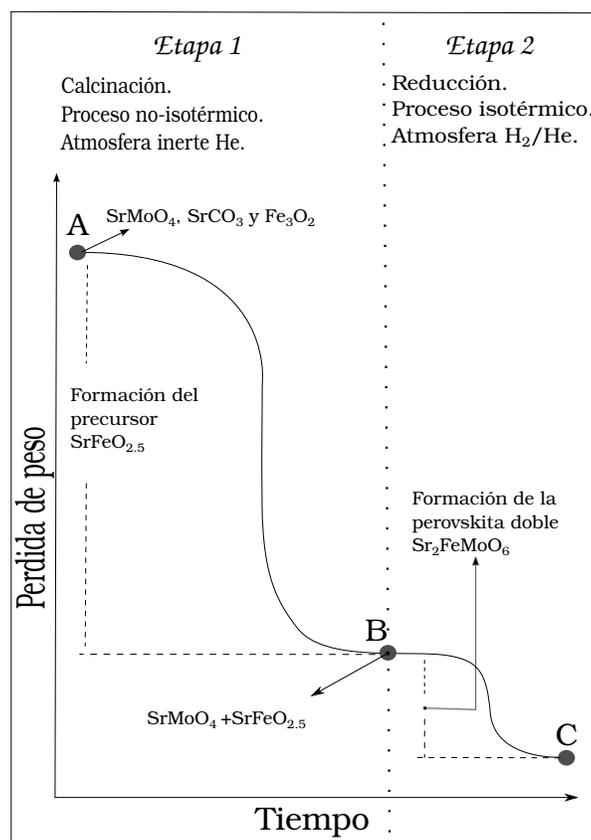


Figura 4.25: Esquema de las dos etapas consecutivas propuestas para la formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

En la figura 4.26 se observa el resultado experimental de las etapas descritas en la figura 4.25. Note que en el punto B, la pérdida de peso obtenida corresponde a la pérdida de peso teórica para la formación del $\text{SrFeO}_{2.5}$, a partir de ahí las fases precursoras se mantienen estables hasta la temperatura de reducción. En la etapa reductora se obtiene una pérdida de peso que coincide con la pérdida de peso teórica para la formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Por lo tanto, se propuso la reacción 4.9 como reacción general para describir químicamente el proceso que se llevó a cabo.

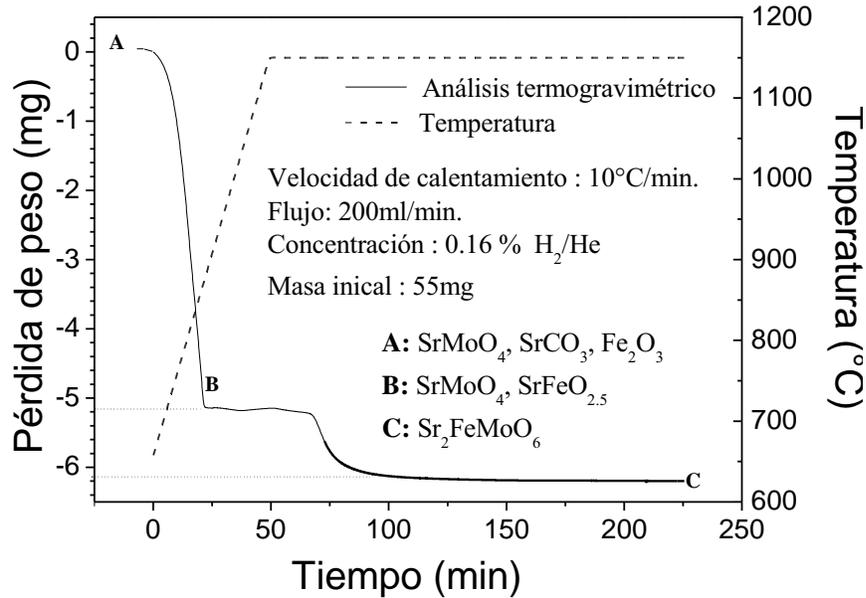
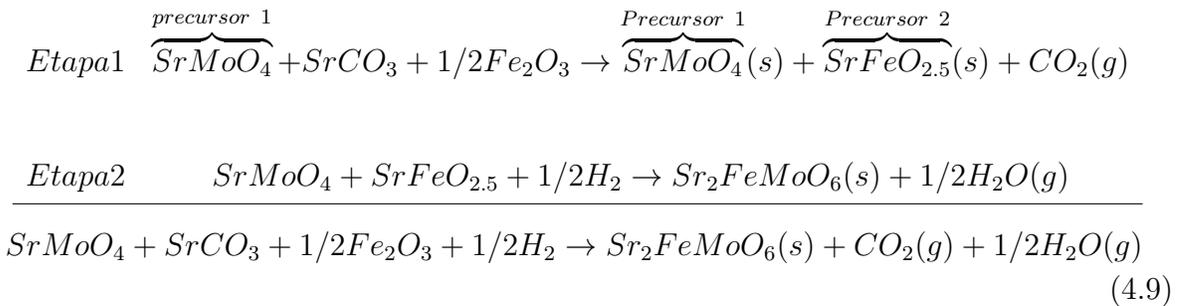


Figura 4.26: Curva termogravimétrica para la formación de la Sr_2FeMoO_6 pasando por calcinación y reducción de forma consecutiva.



En la tabla 4.7 se plasma el peso porcentual de cada compuesto en la reacción 4.9. La masa inicial de la curva termogravimétrica de la figura 4.26 es de 55mg; al terminar la etapa de calcinación en el punto B, se ha llegado a una pérdida experimental de aproximadamente 5.1mg, que en términos porcentuales corresponde al valor dado en la ecuación 4.10 y es muy cercano al valor calculado en la tabla 4.7, correspondiente al gas producto CO_2 desprendido de la calcinación con un valor de 9.26%. La correspondencia confirma

Tabla 4.7: Cantidad porcentual de masa de los compuestos que hacen parte en la reacción 4.9, correspondientes a la etapa 1 y la etapa 2 y sus reacciones intermedias respectivamente.

Compuesto	SrMoO ₄	SrCO ₃	1/2Fe ₂ O ₃	SrFeO _{2.5}	CO ₂	Sr ₂ FeMoO ₆	½(H ₂ O)
W_{teo} Etapa 1	52.11 %	31.08 %	16.81 %	38.62 %	9.26 %		
W_{teo} Etapa 2	57.44 %			42.56 %		98.14 %	1.86 %

que el molibdenato SrMoO₄ se encuentra como agente inerte durante la calcinación de los reactivos, tal como lo muestra la etapa 1 de la reacción 4.9.

$$5.1mg \times \frac{100\%}{55mg} = 9.273\% \quad (4.10)$$

Por otro lado, al finalizar la etapa 1 de la reacción 4.9, se encuentran las fases precursoras mezcladas estequiométricamente; de ésta manera, la masa total antes de iniciar la etapa 2 es 49.9mg. Tomando 49.9mg como masa inicial de la etapa de reducción, se calcula el el valor porcentual de la pérdida de peso experimental respecto al valor de la masa inicial de la reducción, así,

$$1.0mg \times \frac{100\%}{49.9mg} = 2.0\% \quad (4.11)$$

La pérdida de peso porcentual para el proceso experimental calculada en las ecuaciones 4.10 y 4.11 se comparó con los valores teóricos mostrados en la tabla 4.7. Observe que el valor perdido en la etapa 1 y en la etapa 2 tienen una buena correspondencia a los valores porcentuales calculados de CO₂ y ½O respectivamente. Con lo anterior queda demostrado que la conversión de todo el proceso se está rigiendo por la Reaccion 4.9, donde se logró el objetivo primordial de desprender tan solo medio átomo de oxígeno por mol

de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ formado. Con este nuevo procedimiento se solucionó el problema de la reducción temprana del precursor $\text{SrFeO}_{2.5}$.

Una vez lograda la formación de la perovskita doble se realizó un análisis cinético, exclusivamente de la etapa 2, variando la temperatura de reducción, concentración y cantidad de muestra. Primeramente se estudió la temperatura óptima para la reducción isotérmica. Las curvas termogravimétricas para experimentos con temperaturas de 1120°C , 1150°C , 1180°C y a 1210°C se muestran en la figura 4.27 para un flujo de $150\text{ml}/\text{min}$, concentración de 0.21% H_2/He y una masa inicial de 70mg . Se observa que todas las curvas presentan la misma velocidad de reacción en la etapa inicial de reducción lo que indica que el proceso de reducción no es sensible a la temperatura. Sin embargo, a 1120°C la curva no alcanza la pérdida de peso teórica; esto puede ser debido, a que la energía térmica no es suficiente para que la fase gaseosa difunda a través de la capa producto. Por otro lado, a 1210°C tampoco llega al valor calculado teóricamente; esto puede ser debido a que después de iniciada la reducción, la capa producto se sinterizó como consecuencia de la alta temperatura, dificultando así el transporte de hidrógeno. Por lo tanto, bajo las condiciones experimentales actuales, la temperatura optima para la síntesis de la perovskita doble será de 1150°C a 1180°C .

El comportamiento cinético de la transformación con diferentes cantidades de masa se muestra en la figura 4.28 con valores de 70mg , 50mg y 30mg respectivamente. Sin embargo, se observa que la curva correspondiente a una masa de 70mg es la única que tiene una completa conversión a una tasa mas alta. Esto es contradictorio ya que entre mas gruesa sea la cama de partículas en el crisol, se dificultara la difusión del gas de trabajo hacia las partículas dispuestas en la parte inferior de la cama; una explicación para este comportamiento inesperado es el cambio en el espesor de la cama de partículas y su distribución irregular a lo largo del crisol debido a la difícil manipulación por la pequeña cantidad de muestra.

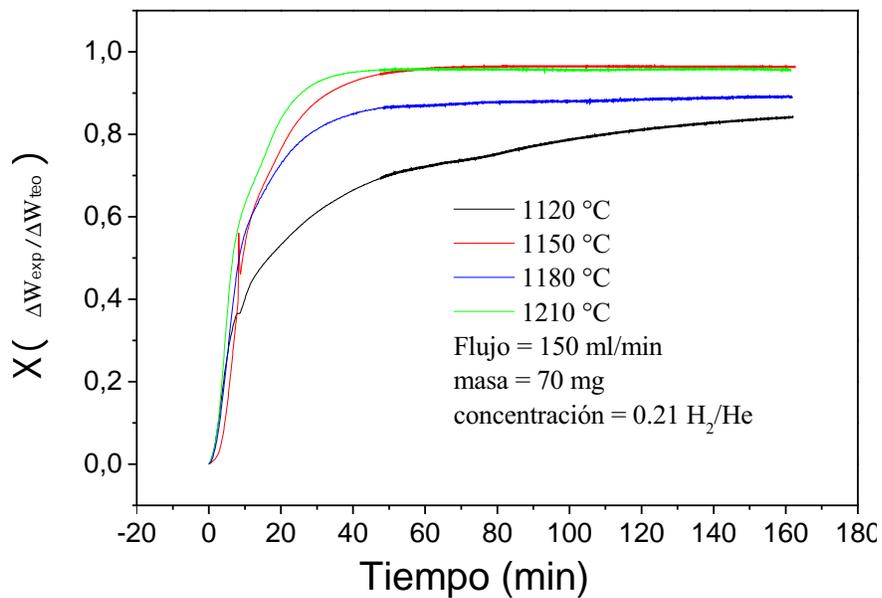


Figura 4.27: Etapa de reducción bajo diferentes temperaturas isotérmicas.

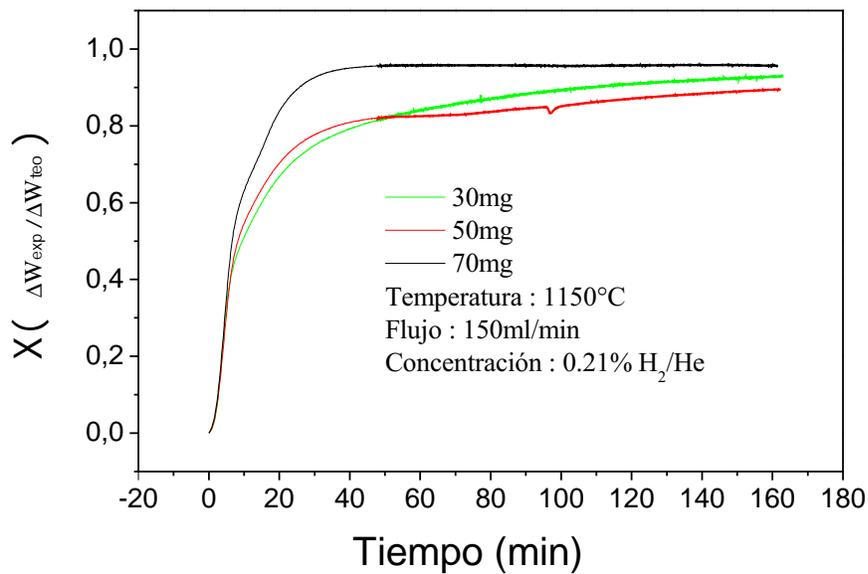


Figura 4.28: Etapa de reducción bajo una temperatura isotérmica de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, variando la cantidad de masa inicial.

Por último se estudió la cinética de formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ variando la concentración de hidrógeno. Se utilizó el mínimo flujo de gas auxiliar ($\text{H}_2=0.32\text{ml/min}$) permitido por la termobalanza y se varió el flujo del gas He obteniendo concentraciones de hidrógeno de 0.16 %, 0.21 % y 0.32 % para flujos de 200ml/min, 150ml/min y 100ml/min respectivamente. La figura 4.29 muestra el comportamiento de la reducción en función de la concentración de hidrógeno utilizando una temperatura de 1150°C y una masa de 70mg. Se decidió utilizar una masa de 70mg ya que con esta cantidad se observó una mejor reproducibilidad de los experimentos. Como se observa en la figura 4.29 las curvas de reducción se sobreponen hasta altos valores de fracción de conversión. El hecho de que la velocidad de reducción no cambia con la concentración de hidrógeno confirma una vez más que el proceso está gobernado por un proceso de transferencia de masa. Sin embargo, el efecto de la concentración de hidrógeno solo se observa en etapa final de la reacción. Por ejemplo, para un valor de 0.32 % H_2/He la pérdida de peso sobrepasa el valor teórico por consecuencia la concentración de hidrógeno optima para la formación de la perovskita doble debe ser de 0.21 % H_2/He . Esto contrasta con todos los trabajos publicados en la literatura en donde usan concentraciones de hidrógeno que van del 1 al 5 % [45, 36, 46, 35] sin justificación teórica.

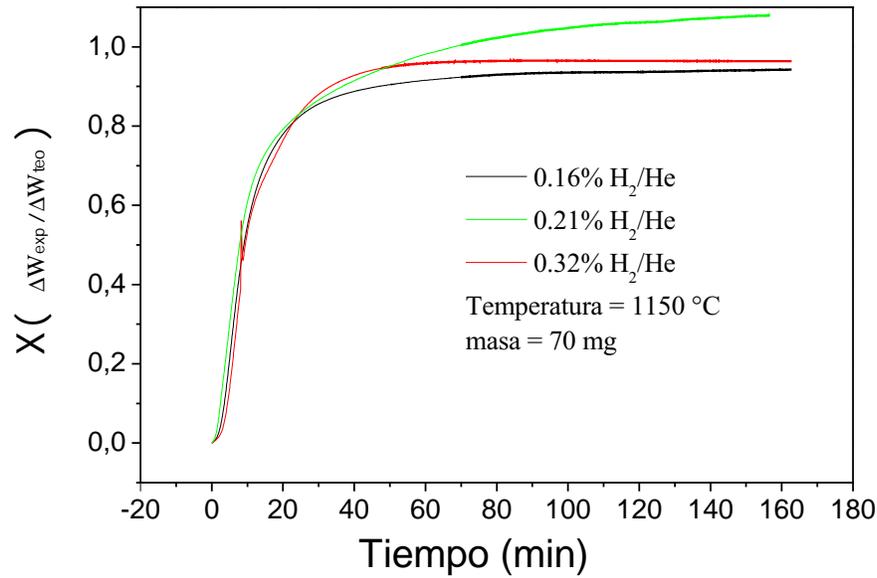


Figura 4.29: Etapa de reducción bajo una temperatura isotérmica de 1150°C, variando la concentración de hidrógeno y el flujo de gas de trabajo.

Las ecuaciones 2.17, 2.19 y 2.21 representan modelos teóricos para resistencias que se oponen a la reacción debido a una película gaseosa al rededor de la partícula, la capa producto ó la reacción química respectivamente. Estas ecuaciones se pueden reescribir de una forma lineal con el fin de comparar y ajustar los datos experimentales con el modelo teórico. Las ecuaciones 2.17, 2.19 y 2.21 son reescritas en las ecuaciones 4.12, 4.13 y 4.14 respectivamente; donde $k = 1$ y representa la pendiente de la recta que describe cada ecuación.

$$\frac{t}{\tau} = kX \quad (4.12)$$

$$\frac{t}{\tau} = k[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] \quad (4.13)$$

$$\frac{t}{\tau} = k[1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (4.14)$$

Lo datos obtenidos del análisis termogravimétrico en la reducción isotérmica a 1150°C y 0.21 % He/H₂, fueron tratados en los modelos teóricos representados por las ecuaciones 4.12, 4.13 y 4.14 para definir si hay una etapa específica que controle el proceso como se muestra en la figura 4.30. Note que los modelos teóricos describen una línea recta; sin embargo, los datos experimentales no se ajustan a estas rectas en para ninguna etapa controladora.

Los modelos aplicados anteriormente suponen que el proceso es controlado por una sola etapa resistente a la reacción de la partícula. Sin embargo, el control que tiene cada una de éstas etapas varían a lo largo de la conversión del producto [2]. Por lo anterior, durante la etapa de reducción de los precursores SrMoO₄ y SrFeO_{2.5}, el proceso es controlado por una combinación de procesos físicos durante la reacción, es decir, transporte de gas a través de la capa límite de las partículas y difusión de gas en la capa producto.

4.4.1. Análisis Rietveld de difracción de rayos-X

El espectro refinado por medio del método Rietveld para el producto de la reducción a 0.21 %H₂/He se muestra en las figura 4.31. Visualmente se aprecia que hay un buen ajuste entre la línea teórica (línea roja) y los puntos experimentales; además, los planos cristalográficos corresponden a la estructura Sr₂FeMoO₆ como se observa en el patrón de comparación en la parte inferior del difractograma.

La tabla 4.8 muestra los valores de parámetros de red calculados mediante el refinamiento Rietveld. Observe, que sus valores se encuentran en el promedio de los parámetros de red reportados en otros trabajos. La particularidad de este trabajo radica en que se mantuvo un estricto control en la estequiometría del compuesto durante toda su formación asegurando que los parámetros de red corresponden a la perovskita doble Sr₂FeMoO₆.

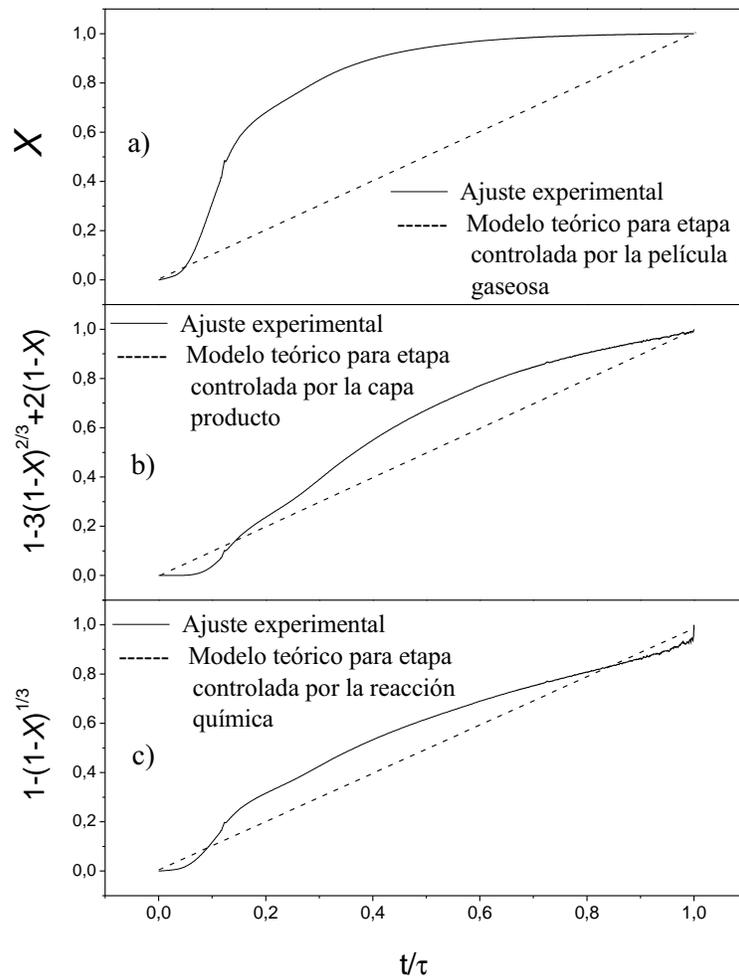


Figura 4.30: Modelos teóricos para procesos controlados por una película gaseosa alrededor de la partícula (a), la capa producto(b) o la reacción química(c).

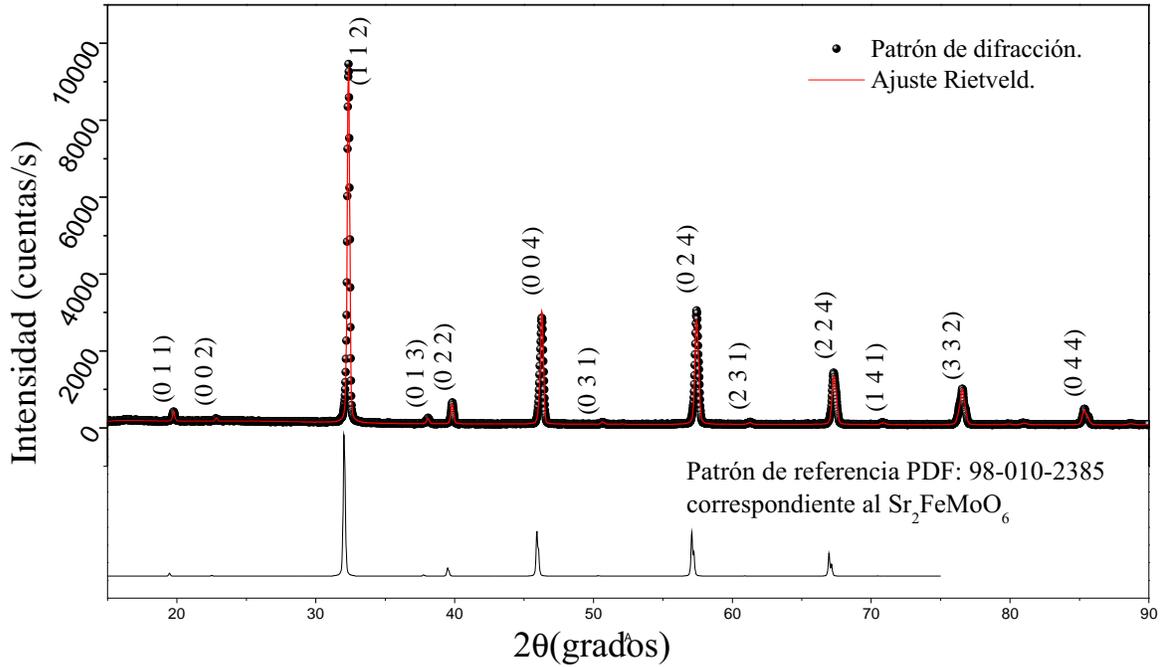


Figura 4.31: Difractograma y su ajuste Rietveld correspondiente a la muestra preparada isotermicamente bajo una concentración de 0.21 % de hidrógeno.

Tabla 4.8: Parámetros de red del refinamiento Rietveld para la muestra preparada isotermicamente bajo una concentración de 0.21 % H₂/He

Muestra	M _{0.21%}	ref:[47]	ref:[48]	ref: [49]	ref:[50]	ref:[51]	ref:[45]
Parámetro de red							
a(Å)	5.5728	5.595	5.5583	5.5673	5.576	5.5704	5.579
b(Å)	5.5728	5.595	5.5583	5.5673	5.576	5.5704	5.579
c(Å)	7.9050	7.915	7.8861	7.8999	7.8938	7.9028	7.880

La tabla 4.9 muestran el tamaño del cristal, densidad de la celda unitaria y valores estadísticos, obtenidos en el refinamiento Rietveld para el difractograma. Observe que la longitud perpendicular del cristal es mucho menor que la longitud paralela por lo que la forma del cristal tiende a hacer tipo hojuela. Los valores estadísticos del refinamiento nos brindan una gran confiabilidad, sobre todo el la aproximación de los datos experimentales con los teóricos con un $\chi^2=0.8564$.

Tabla 4.9: Tamaño del cristal, densidad y aproximaciones estadísticas del refinamiento para la muestra a 0.21 % H₂/He

Tamaño del cristal	
Φ_{\perp} (nm)	103.97
Φ_{\parallel} (nm)	6.87
promedio (nm)	55.42
Densidad	
ρ (g/cm ³)	5.953
Aproximaciones estadísticas	
R_F	0.0395
R_W	0.0673
χ^2	0.8564

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio cinético amplio sobre la formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, basándose en la ruta sólido-gas. El análisis de los resultados cinéticos permitió encontrar las condiciones óptimas para la síntesis de la perovskita doble. Las conclusiones mas importantes de este trabajo son las siguientes.

- Se obtuvieron las fases precursoras $\text{SrFeO}_{2.5}$ y SrMoO_4 mediante tratamientos térmicos de calcinación.
- A partir de los estudios termogravimétricos se determinó la velocidad de la reacción química como el mecanismo controlador de cada reacción de calcinación. Se obtuvieron energías de activación de 227.5KJ/mol y 257KJ/mol para la formación de SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ respectivamente. Los parámetros óptimos para obtener las energías de activación anteriores fueron, atmósfera de He a un flujo de 100ml/min, la velocidad de calentamiento de 3°C/min a 15°C/min y alrededor de 30mg de masa.
- Los estudios cinéticos de reducción no isotérmica de las mezclas estequiométricas de $\text{SrFeO}_{2.5}$ y SrMoO_4 revelaron que no es posible obtener la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ por esta ruta, debido a la descomposición de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ desde etapas tempranas en la rampa de calentamiento. Esta evidencia no ha sido reportada en la literatura y cuestiona todos los trabajos reportados al respecto.

- Con los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo, se logró la síntesis de la perovskita doble mezclando cantidades estequiométricas de SrMoO_4 , SrCO_3 y Fe_2O_3 y sometiendo a un proceso de calcinación no isotérmico seguido por un proceso de reducción isotérmica a 1150°C utilizando una atmósfera de 0.21 % H_2/He . Esta concentración es hasta 10 veces más baja que la reportada en la literatura. El mecanismo gobernante de la formación de la perovskita doble corresponde a una combinación de los procesos físicos correspondientes al mecanismo controlado por una película de gas al rededor de la partícula y a la resistencia a la difusión por una capa producto.
- El refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos-X de los productos obtenidos fue crucial para determinar con exactitud la pureza de las fases y caracterizar parámetros estructurales.

Recomendaciones experimentales importantes

- Por la alta inestabilidad del $\text{SrFeO}_{2.5}$ al ser enfriado, es esencial tener en cuenta, iniciar la reducción inmediatamente después de haber terminado la rampa de calentamiento donde se produce la calcinación de la mezcla estequiométrica del precursor SrMoO_4 y los reactivos SrCO_3 y Fe_2O_3 .
- Utilizar una mínima cantidad de hidrógeno en la concentración del gas de trabajo es muy importante; esto impide que haya una pérdida en exceso de átomos de oxígeno desprendidos por la inercia de la reducción.
- Para reproducir el estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se recomienda utilizar gas He ya que su baja densidad minimiza la fuerza de empuje del fluido sobre la muestra y se logra obtener alta resolución en la curva termogravimétrica.

Referencias

- [1] W. Masterton, C. Hurley, and E. Neth. *Chemistry: Principles and Reactions*. Cengage Learning, 2011.
- [2] O. Levenspiel. *Chemical reaction engineering*. Wiley series in chemical engineering. Wiley, 1972.
- [3] B.D. Cullity. *Elements of X Ray Diffraction*. BiblioBazaar, 2011.
- [4] R.R. Rodriguez, J.L. Valenzuela, J.A. Tabares, and G.A. Pérez Alcázar. Mössbauer and X-ray study of the Fe_{6,5}Ni_{3,5} invar alloy obtained by mechanical alloying. *Hyperfine Interactions*, 224(1-3):323–330, 2014.
- [5] K.-I Kobayashi, T Kimura, H Sawada, K Terakura, and Y Tokura. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 395(6703):1609–1610, 1998.
- [6] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin, and M. Hervieu. Large Intragrain Magnetoresistance above Room Temperature in the Double Perovskite Ba₂FeMoO₆. *Journal of Solid State Chemistry*, 144(1):224 – 227, 1999.
- [7] J. Suárez, F. Estrada, O. Navarro, and M. Avignon. Magnetic properties of the ordered and disordered double perovskite Sr₂Fe_{1-x}Mo_{1-x}O₆ ($-1 \leq x \leq 1/3$). *Eur. Phys. J. B*, 84:53–58, 2011.
- [8] M. Hastaoglu and I. Abba. Modeling of multi gas-solid reactions; effect of bulk environment parameters on solid conversion. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29:229–238, 1998.

- [9] Boris V La’vov. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates. *Thermochimica Acta*, 386(1):1 – 16, 2002.
- [10] J-H. Park, E. Vescovo, H-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 1998.
- [11] Dinesh Topwal, D. D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura, and M. Avignon. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_6$, ($-1 < x < 0.25$). *Phys. Rev. B*, 73:094419, 2006.
- [12] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, and Y. Bando. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, SrFeO_x . *Journal of Solid State Chemistry*, 63(2):237 – 249, 1986.
- [13] H.S. Fogler. *elements of chemical reaction engineering*. Pearson Educación, 2001.
- [14] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Waveland Press, Incorporated, 2009.
- [15] R. Chang, W. College, M.C.R. Medeles, and R.Z. Herranz. *Química*. McGraw-Hill, 2002.
- [16] J.M.A. SMITH. *Chemical engineering kinetics*. Compañía Editorial Continental, 1986.
- [17] R .H. Petrucci. *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Prentice Hall, 2010.
- [18] J.S. Holman and J.S.H.P. Stone. *Nelson Science - Chemistry 2nd Edition*. Nelson Science Series. Nelson Thornes, 2001.
- [19] Daizo Kunii and O. Levenspiel. *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Butterworth-Heinemann, 1991.

- [20] M. Ishida, C.Y. Wen, and T. Shirai. Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid—gas reactions—II non-isothermal analysis. *Chemical Engineering Science*, 26(7):1043 – 1048, 1971.
- [21] F.J.H. Douglas A. Skoog, S.R. Crouch, F.J. Holler, and M.B. Anzures. *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning Latin America, 2008.
- [22] I.S. Alonso. *Análisis instrumental: Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al EEES*. Análisis instrumental. Netbiblo, 2009.
- [23] R. Serway, C. Moses, and C. Moyer. *Modern Physics*. Cengage Learning, 2004.
- [24] A. Guinier. *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover Publications, 2013.
- [25] D. B. Wiles and R. A. Young. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Applied Crystallography*, 14(2):149–151, 1981.
- [26] A. Albinati and B. T. M. Willis. The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction. *Applied Crystallography*, 15(4):361–374, 1982.
- [27] F. Sánchez-Bajo and F. L. Cumbreira. The use of the pseudo-Voigt function in the variance method of X-ray line-broadening analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 30(5 Part 1):550, 1997.
- [28] T. Ida, M. Ando, and H. Toraya. Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *Journal of Applied Crystallography*, 33(6):1311–1316, 2000.
- [29] M. M. Hall, Jr, V. G. Veeraraghavan, H. Rubin, and P. G. Winchell. The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions. *Journal of Applied Crystallography*, 10(1):66–68, 1977.
- [30] Th. de Keijser, E. J. Mittemeijer, and H. C. F. Rozendaal. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. *Applied Crystallography*, 16(3):309–316, 1983.

- [31] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *Applied Crystallography*, 20(2):79–83, 1987.
- [32] R. J. Hill and C. J. Howard. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Applied Crystallography*, 20(6):467–474, 1987.
- [33] G.A. Pérez and H.D. Colorado. *Difracción de Rayos-X y el Método Rietveld, Teoría y software de refinamiento*. Univalle, 2012.
- [34] D. Sarma. Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Solid State Commun*, 114, 2000.
- [35] Tsang-Tse Fang, M. S. Wu, and T. F. Ko. On the formation of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Materials Science Letters*, 20:1609–1610, 2001.
- [36] T. S. Liu R. S. Guo Chan. Synthesis and Characterization of Double Perovskites Sr_2FeMO_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). *International Modern Physics B (IJMPB)*, 2003.
- [37] Dinesh Topwal, U. Manju, Sugata Ray, S. Raj, D. Sarma, S. Krishnakumar, M. Bertolo, S. La Rosa, and G. Cauzero. A microspectroscopic study of the electronic homogeneity of ordered and disordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Chemical Sciences*, 118, 2006.
- [38] Tsang-Tse Fang and Jung-Cheng Lin. Formation kinetics of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite.
- [39] J.B. Butt. *Reaction Kinetics and Reactor Design, Second Edition*. Chemical Industries. Taylor & Francis, 2000.
- [40] Takuji Maekawa, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka. Thermal and electrical properties of perovskite-type strontium molybdate. *Journal of Alloys and Compounds*, 390(1–2):314 – 317, 2005.
- [41] Jürgen Köhler. Square-Planar Coordinated Iron in the Layered Oxoferrate(II) SrFeO_2 . *Angewandte Chemie International Edition*, 47(24):4470–4472, 2008.

- [42] J. Yoo and A. J. Jacobson. Determination of the Oxygen Non-stoichiometry of SrFeO_{3-x} . *Proc. Electrochem. Soc.*, pages PV2002–26 354, 2003.
- [43] Woo-Seok Cho and Masahiro Yoshimura. Room-Temperature Synthesis of Crystallized Luminescent SrMoO_4 Film by Active Electrochemical Dissolution of Molybdenum. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 11B):L1521–L1523, 1996.
- [44] Hu, Y. C. and Ge, J. J. and Ji, Q. and Lv, B. and Wu, X. S. and Cheng, G. F. Synthesis and crystal structure of double-perovskite compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Powder Diffraction*, 25:S17–S21, 2010.
- [45] J. M. Greneche, M. Venkatesan, R. Suryanarayanan, and J. M. D. Coey. Mössbauer spectrometry of $A_2\text{FeMoO}_6$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) : Search for antiphase domains. *Phys. Rev. B*, 63:174403, 2001.
- [46] D. Sánchez, J. A. Alonso, M. García-Hernández, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and Anders Møllergrd. Origin of neutron magnetic scattering in antisite-disordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskites. *Phys. Rev. B*, 65:104426, Feb 2002.
- [47] S. E. Jacobo. Novel method of synthesis for double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Materials Science*, 40:417–421, 2005.
- [48] Alberto Calleja, Xavier G. Capdevila, Mercè Segarra, Carles Frontera, and Ferran Espiell. Cation order enhancement in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by water-saturated hydrogen reduction. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(1-2):121–127, 2011.
- [49] Guoyan Huo, Jingjuan Wen, Chenghui Zhang, and Minghui Ren. Effect of oxygen substitution by nitrogen on magnetic and transport properties in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound, March 2012.
- [50] R. Kircheisen and J. Topfer. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\alpha}$ double perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, 185:76 – 81, 2012.

Claims for originality

This work presents the intrinsic kinetics in the formation of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, by gas-solid reactions, under extremely controlled conditions. The double perovskite thus produced is highly ordered and the experiments are totally reproducible.

Apéndice A

Nomenclatura

Tabla A.1: Símbolos

k	Constante de velocidad de Arrhenius.
E_a	Energía de activación.
β	Velocidad de calentamiento.
ΔW_{exp}	Pérdida de peso experimental.
ΔW_{teo}	Pérdida de peso calculado teóricamente.
T_{max}	Temperatura a la velocidad máxima de la reacción.
Φ_{\perp}	Longitud de la sección perpendicular al haz de rayos-X del cristal.
Φ_{\parallel}	Longitud de la sección paralela al haz de rayos-X del cristal.
R_F	Factor de estructura.
R_W	Factor del patrón pesado.
χ^2	Indicador de bondad del refinamiento.

Apéndice B

Producción científica

Artículo **J. L. Valenzuela**, T. E. Soto, J. Lemus, O. Navarro, R. Morales, Reaction kinetics of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by gas-solid reactions", accepted for publication in Physica B: Condensed Matter.

Resultados no presentados en esta tesis se pueden encontrar en:

Artículo T. E. Soto, **J. L. Valenzuela**, R. Mondragón, R. Morales, J. Lemus, O. Navarro, "Synthesis of the off-stoichiometric oxide system $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ with $-1 < x < 0.25$ ", accepted for publication in Physica B: Condensed Matter.

Apéndice C

Conferencias

- 1st Simposio de Estudiantes Asociados al Instituto de Investigaciones en Materiales. Instituto de Invesgiciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF, México.

Poster: Síntesis y Caracterización Microestructural del SrMoO₄.



- 21st Latin American Symposium On Solid State Physics(SLAFES XXI), Villa de Leyva, Colombia.

Poster: Reaction kinetics of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by gas-solid reactions.



- LVI Congreso Nacional de Física. Centro Cultural Bicentenario de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

Presentación oral: Síntesis y Caracterización Microestructural del SrMoO_4 .

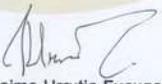
 **La Sociedad Mexicana de Física**



Agradece la asistencia y participación de:


JOSÉ LUIS VALENZUELA
UNAM
en el
LVI Congreso Nacional de Física

del 28 de octubre al 1° de noviembre de 2013
Centro Cultural Bicentenario de la UASLP (CC200)
SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.


Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi
Presidente de la SMF

Apéndice D

Refinamiento Rietveld - Salida de software Gsas

Muestra de la ruta 2 (figura 4.24)

Restraint data statistics:

No restraints used

Powder data statistics		Fitted		-Bknd		Free		Average				
Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	wRp	Rp	Nfree	DWd	Integral	
Hstgm	1 PXC	1 3750	5471.5	0.0773	0.0637	0.0602	0.0534	0.0000	0.0000	0	1.366	0.943
Powder totals		3750	5471.5	0.0773	0.0637	0.0602	0.0534	0.0000	0.0000	0	1.366	

No serial correlation in fit at 90% confidence for $1.920 < DWd < 2.080$

Cycle 327 There were 3750 observations.

Total before-cycle CHI^{*2} (offset/sig) = $5.4715E+03$ ($2.0463E+01$)

Reduced CHI^{*2} = 1.3414 for 41 variables

Reflection data statistics

Histogram 1 Type PXC Nobs= 118 $R(F^{*2}) = 0.9448$

4 Columns of the 41 Column matrix are 0.0

Variable 2 1PHFR was not refined

Variable 2 1PF 9 was not refined

Variable 1 1PF 9 was not refined

Variable 1HSCL was not refined

The value of the determinant is $0.3666 \cdot 10.0^{*}(-19)$

Atom parameters for phase no. 1

	frac	x	y	z	100*Uiso	100*U11	100*U22	100*U33	100*U12	100*U13	100*U23
0 (1) Values :	1.000	0.000000	0.000000	0.241915	3.819						
Sigmas :				0.006878	1.851						
Shft/esd:				-0.03	0.02						
01 moved	0.00A		sum(shift/e.s.d)**2 :	0.00							

APÉNDICE D. REFINAMIENTO RIETVELD - SALIDA DE SOFTWARE GSAS 104

```

0   ( 2) Values : 1.000 0.244231 0.244231 0.000000 -0.509
      Sigmas :      0.002825 0.002825          0.659
      Shft/esd:      -0.10  -0.10          0.07
02  moved 0.00A      sum(shift/e.s.d)**2 :      0.02

FE  ( 3) Values : 0.074 0.000000 0.000000 0.000000 80.000
      Sigmas :      69.239
      Shft/esd:      2.97
FE1 moved 0.00A      sum(shift/e.s.d)**2 :      8.81

M0  ( 4) Values : 0.926 0.000000 0.000000 0.000000 -0.259
      Sigmas :      0.132
      Shft/esd:      0.26
M01 moved 0.00A      sum(shift/e.s.d)**2 :      0.07

M0  ( 5) Values : 0.274 0.000000 0.000000 0.500000 17.291
      Sigmas :      2.289
      Shft/esd:      0.54
M02 moved 0.00A      sum(shift/e.s.d)**2 :      0.30

```

1SFMO GENLES Version Win32 Aug 27 01:55:46 2013 Page 13

```

FE  ( 6) Values : 0.726 0.000000 0.000000 0.500000 -3.297
      Sigmas :      0.301
      Shft/esd:      -0.04
FE2 moved 0.00A      sum(shift/e.s.d)**2 :      0.00

SR  ( 7) Values : 1.000 0.000000 0.500000 0.250000 0.276
      Sigmas :      0.138
      Shft/esd:      0.02
SR1 moved 0.00A      sum(shift/e.s.d)**2 :      0.00

```

Maximum atom shift: 0.00

Atomic parameter sum(shift/error)**2 for phase 1 : 9.20

Calculated unit cell formula weight: 862.079, density: 5.829gm/cm**3

Atom parameters for phase no. 2

	frac	x	y	z	100*Uiso	100*U11	100*U22	100*U33	100*U12	100*U13	100*U23
0 (1) Values	1.387	0.250000	0.000000	0.000000	3.259						
Sigmas	0.106				1.211						
Shft/esd:	0.40				-0.14						
01 moved 0.00A					sum(shift/e.s.d)**2 :	0.18					
FE (2) Values	1.794	0.000000	0.000000	0.000000	-1.367						
Sigmas	0.099				0.478						
Shft/esd:	0.59				-0.03						
FE1 moved 0.00A					sum(shift/e.s.d)**2 :	0.35					
SR (3) Values	1.107	0.250000	0.250000	0.250000	-0.118						
Sigmas	0.070				0.461						
Shft/esd:	0.62				0.08						
SR1 moved 0.00A					sum(shift/e.s.d)**2 :	0.39					

Atomic parameter sum(shift/error)**2 for phase 2 : 0.93

Calculated unit cell formula weight: 2109.997, density: 7.028gm/cm**3

Phase/element fractions for phase no. 1

Hist Elem: 1 1 PXC

Fraction : 6.37293

APÉNDICE D. REFINAMIENTO RIETVELD - SALIDA DE SOFTWARE GSAS 105

Sigmas : 0.204398
 Shift/esd: -0.63
 Wt. Frac.: 0.79857
 Sigmas : 0.515914E-02

Phase/element fractions for phase no. 2

Hist Elem: 1 1 PXC
 Fraction : 0.656780
 Sigmas : 0.00000
 Shift/esd: 0.00
 Wt. Frac.: 0.20143
 Sigmas : 0.00000
 Phase/element fraction sum(shift/error)**2 : 0.40

Histogram scale factors:

Histogram: 1 PXC
 Scale : 1.78583
 Sigmas : 0.00000
 Shift/esd: 0.00
 Histogram scale factor sum(shift/error)**2 : 0.00

1SFMO

GENLES Version Win32 Aug 27 01:55:46 2013 Page 14

Lattice parameters for powder data:

Phase 1

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Value :	5.573670	5.573670	7.903469	90.000	90.000	90.000	245.528
Sigmas :	0.000519	0.000519	0.001034	0.000	0.000	0.000	0.056

Reciprocal metric tensor shift factor = 100%

Phase 2

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
Value :	7.927702	7.927702	7.927702	90.000	90.000	90.000	498.244
Sigmas :	0.001935	0.001935	0.001935	0.000	0.000	0.000	0.365

Reciprocal metric tensor shift factor = 100%

Reciprocal metric tensor sum(shift/error)**2 : 2.69

Profile coefficients for histogram no. 1 and for phase no. 1:

Coeff. :	GU	GV	GW	GP	LX	ptec	trns	shft	sfec	S/L
Value :	2.442E+02	-1.743E+00	2.623E+01	0.000E+00	1.252E+00	3.561E+00	4.469E-01	-2.744E+01	0.000E+00	1.360E-02
Sigmas :	2.284E+01			2.044E+00	4.114E-01	1.022E+00		2.582E-01	0.000E+00	
Shift/esd:	-0.65			-2.04	-0.25	0.19		1.31	0.00	
Coeff. :	H/L	eta	S1	S2	S3	S4				
Value :	3.858E-02	9.726E-01	0.000E+00	0.000E+00	2.128E-01	3.716E-02				
Sigmas :								1.878E-02		
Shift/esd:								-0.05		

Profile coefficients for histogram no. 1 and for phase no. 2:

Coeff. :	GU	GV	GW	GP	LX	ptec	trns	shft	sfec	S/L
Value :	5.609E+02	-1.743E+00	2.623E+01	0.000E+00	5.771E+00	4.526E+00	4.469E-01	-3.638E+01	0.000E+00	4.219E-02
Sigmas :	8.325E+01				9.067E-01	2.381E+00		9.988E-01	0.000E+00	
Shift/esd:	1.18				0.15	-0.24		-0.38	0.00	
Coeff. :	H/L	eta	S1	S2						
Value :	3.858E-02	9.726E-01	0.000E+00	0.000E+00						
Sigmas :										
Shift/esd:										
Profile coef. sum(shift/error)**2 :										6.40

Background coefficients for histogram no. 1:

APÉNDICE D. REFINAMIENTO RIETVELD - SALIDA DE SOFTWARE GSAS 106

```
Param. :      1      2      3      4      5      6
Coeff. :  1.372599E+02 -7.148191E+01  2.143005E+01  1.789374E+00 -1.350705E+01  1.294926E+01
Sigmas :  3.348718E-01  5.756348E-01  5.110297E-01  5.015765E-01  4.796488E-01  4.760264E-01
Shift/esd:    -0.08     0.04     0.07     -0.05     0.04     0.00
Param. :      7      8
Coeff. : -6.035756E+00 -2.348020E+00
Sigmas :  4.072404E-01  4.075733E-01
Shift/esd:    -0.03     -0.01
Background coef. sum(shift/error)**2 :      0.02
```

```
CPU times for matrix build      0.41 sec; matrix inversion      0.00 sec
Final variable sum((shift/esd)**2) for cycle 327:      50.01 Time:      0.41 sec
```

Muestra de la ruta 3 (figura 4.31)

Restraint data statistics:

No restraints used

Powder data statistics		Fitted		-Bknd		Free		Average				
Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	wRp	Rp	Nfree	DWd	Integral	
Hstgm	1 PXC	1 3750	3173.1	0.0673	0.0508	0.0769	0.0600	0.0000	0.0000	0	0.151	0.969
Powder totals		3750	3173.1	0.0673	0.0508	0.0769	0.0600	0.0000	0.0000	0	0.151	

No serial correlation in fit at 90% confidence for $1.922 < DWd < 2.078$

Cycle1953 There were 3750 observations.

Total before-cycle $CHI**2$ (offset/sig) = $3.1731E+03$ ($-6.1793E+00$)

Reduced $CHI**2$ = 0.8564 for 45 variables

Reflection data statistics

Histogram 1 Type PXC Nobs= 88 $R(F**2)$ = 0.0395

1 Columns of the 45 Column matrix are 0.0

Variable 1 1PF 9 was not refined

The value of the determinant is $0.3166*10.0**(\quad 0)$

Atom parameters for phase no. 1

	frac	x	y	z	100*Uiso	100*U11	100*U22	100*U33	100*U12	100*U13	100*U23
0 (1) Values	: 1.035	0.251512	0.251512	0.000000	-0.868						
Sigmas	: 0.007	0.000679	0.000679		0.117						
Shft/esd:	0.01	0.00	0.00		0.01						
01 moved	0.00A	sum(shift/e.s.d)**2 :		0.00							
0 (2) Values	: 1.437	0.000000	0.000000	0.247658	9.508						
Sigmas	: 0.019			0.001223	0.356						
Shft/esd:	0.00			0.00	0.00						
02 moved	0.00A	sum(shift/e.s.d)**2 :		0.00							
M0 (3) Values	: 0.933	0.000000	0.000000	0.500000	-1.473						
Sigmas	: 0.002				0.036						
Shft/esd:	0.00				0.00						
M01 moved	0.00A	sum(shift/e.s.d)**2 :		0.00							
FE (4) Values	: 1.066	0.000000	0.000000	0.000000	-1.151						
Sigmas	: 0.004				0.061						
Shft/esd:	0.00				0.00						

APÉNDICE D. REFINAMIENTO RIETVELD - SALIDA DE SOFTWARE GSAS 107

```

FE1    moved 0.00A    sum(shift/e.s.d)**2 :    0.00

SR    ( 5) Values : 1.020 0.000000 0.500000 0.250000 -0.226
      Sigmas : 0.002                                0.026
      Shift/esd: 0.00                                -0.01
SR1    moved 0.00A    sum(shift/e.s.d)**2 :    0.00

Maximum atom shift: 0.00
Atomic parameter sum(shift/error)**2 for phase 1 :    0.00
Calculated unit cell formula weight: 880.070, density: 5.953gm/cm**3
1SMO-SC0-F0-021%-150ml-1150C                                GENLES Version Win32 Jan 04 00:28:28 2014 Page 10

```

Phase/element fractions for phase no. 1

```

Hist Elem:      1 1 PXC
Fraction :      0.938522
Sigmas :        0.183773E-02
Shift/esd:      0.00
Wt. Frac.:      1.0000
Sigmas :        -0.375569E-10
Phase/element fraction sum(shift/error)**2 :    0.00

```

Histogram scale factors:

```

Histogram:      1 PXC
Scale :         13.1560
Sigmas :        0.257609E-01
Shift/esd:      0.00
Histogram scale factor sum(shift/error)**2 :    0.00

```

Lattice parameters for powder data:

```

Phase 1
      a      b      c      alpha      beta      gamma      volume
Value : 5.572765 5.572765 7.904976 90.000 90.000 90.000 245.495
Sigmas : 0.000039 0.000039 0.000128 0.000 0.000 0.000 0.005
Reciprocal metric tensor shift factor = 100%
Reciprocal metric tensor sum(shift/error)**2 :    0.18

```

Profile coefficients for histogram no. 1 and for phase no. 1:

```

Coeff. :      GU      GV      GW      GP      LX      ptec      trns      shft      sfec      S/L
Value : 1.321E+02 -1.743E+00 2.623E+01 4.635E-01 7.638E-01 1.078E+01 1.740E+00 -2.795E+01 1.000E+01 5.000E-04
Sigmas : 2.474E+00                                3.375E-01 4.353E-02 1.006E-01 3.769E-02 2.594E-02 0.000E+00 7.205E-03
Shift/esd: 0.00                                -0.02      -0.06      0.04      0.01      0.00      0.00      -0.05
Coeff. :      H/L      eta      S1      S2      S3      S4
Value : 5.000E-04 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 -2.142E-02
Sigmas : 7.205E-03 6.803E-02 4.657E-03 2.940E-03                                2.906E-03
Shift/esd: -0.05      -0.04      -1.11      -0.92                                -0.04
Profile coef. sum(shift/error)**2 :    2.10

```

Background coefficients for histogram no. 1:

```

Param. :      1      2      3      4      5      6
Coeff. : 1.168905E+02 -5.357892E+01 2.078413E+01 -2.474575E+00 -6.611754E+00 7.887872E+00
Sigmas : 1.636116E-01 2.900218E-01 2.344371E-01 2.351724E-01 2.328874E-01 2.312322E-01
Shift/esd: 0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
Param. :      7      8      9      10      11      12
Coeff. : -3.016572E+00 -1.283757E+00 1.871735E+00 3.008290E-01 -1.322864E+00 4.048238E+00
Sigmas : 2.315561E-01 2.338014E-01 2.294356E-01 2.313462E-01 2.276067E-01 2.359081E-01
Shift/esd: 0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
Param. :      13      14      15      16

```

APÉNDICE D. REFINAMIENTO RIETVELD - SALIDA DE SOFTWARE GSAS 108

```
Coeff.   : -3.608248E+00  1.424174E+00 -9.519572E-01  3.810264E-01
Sigmas   :  2.274881E-01  2.357472E-01  2.297304E-01  2.290875E-01
Shift/esd:      0.00      0.00      0.00      0.00
Background coef. sum(shift/error)**2 :      0.00

CPU times for matrix build   0.13 sec; matrix inversion   0.00 sec
Final variable sum((shift/esd)**2) for cycle1953:      2.22 Time:   0.13 sec
Marquardt factor for next cycle =  5.35
```