



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

Programa de Maestría en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

**Evolución de la deficiencia de oxígeno en la perovskita $\text{SrFeO}_{2.5}$
mediante un proceso de reacción en estado sólido termodinámicamente
controlado**

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales
presenta:

Ing. Luis Emmanuel Reyes Gordillo

Director de Tesis:

Dr. Ricardo Morales Estrella

Morelia; Michoacán, Marzo 2017

Índice General

Lista de Figuras.

Resumen.

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Justificación.	3
1.2. Hipótesis.	4
1.3. Objetivos.	5
Capítulo 2. Revisión del Estado del Arte.	
2.1. Estructura de un óxido complejo tipo ABO.	6
<i>2.1.1. Cristalografía de un compuesto ABO_{3-x}.</i>	6
<i>2.1.2. Cristalografía de la fase $SrFeO_{2.5}$.</i>	7
2.2. Difusión en estado sólido.	10
<i>2.2.1. Mecanismo de difusión.</i>	10
<i>2.2.1.1. Migración de vacancias e intersticios.</i>	10
<i>2.2.1.2. Efecto de la temperatura sobre la difusión.</i>	11
<i>2.2.2. Defectos en óxidos de metales de transición.</i>	14
<i>2.2.3. Defectos cristalinos intrínsecos metal-oxígeno-metal.</i>	15
<i>2.2.4. Vacancias aniónicas.</i>	15

2.3.	<i>Deficiencia de oxígeno.</i>	16
2.3.1.	<i>Mecanismos para la deficiencia de oxígeno.</i>	18
2.3.2.	<i>Efecto de la Temperatura en la fase SrFeO_{2.5}.</i>	19
2.3.3.	<i>Efecto de la pO₂ en la fase SrFeO_{2.5}.</i>	21
2.3.4.	<i>Aplicaciones del SrFeO_{2.5}.</i>	24
2.4.	Termogravimetría.	25
2.5.	Caracterización estructural.	26
2.5.1.	<i>Difracción de rayos-X.</i>	26
2.5.2.	<i>Refinamiento Rietveld.</i>	28
Capítulo 3. Desarrollo experimental.		
3.1.	<i>Equipo Termogravimétrico.</i>	32
3.2.	<i>Síntesis de la fase SrFeO_{2.5} en estado sólido.</i>	33
3.3.	<i>Análisis de la deficiencia de oxígeno en la fase SrFeO_{2.5}.</i>	35
3.3.1.	<i>Deficiencia de oxígeno en atmósfera inerte (He).</i>	35
3.3.2.	<i>Deficiencia de oxígeno en atmósfera oxidante (Aire).</i>	36
3.3.3.	<i>Deficiencia de oxígeno en atmósfera reductora (2%H₂/He).</i>	36
3.3.4.	<i>Deficiencia de oxígeno en atmósfera ambiente.</i>	36
3.4.	<i>Caracterización del SrFeO_{2.5}.</i>	37
3.4.1.	<i>Difracción de rayos-X (DRX).</i>	37
3.4.2.	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB).</i>	37

Capítulo 4. Análisis de resultados y discusión.	
4.1. Síntesis de la fase SrFeO_{2.5}.	38
4.1.1. <i>Análisis termogravimétrico de la síntesis del SrFeO_{2.5}.</i>	38
4.1.2. <i>Caracterización de la fase SrFeO_{2.5}.</i>	42
4.1.2.1. Difracción de rayos-X.	42
4.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido.	44
4.2. Análisis de la deficiencia de oxígeno.	45
4.2.1. <i>Deficiencia de oxígeno en atmósfera inerte (He).</i>	46
4.2.2. <i>Deficiencia de oxígeno en atmósfera oxidante (Aire).</i>	52
4.2.3. <i>Deficiencia de oxígeno con atmósfera reductora (2% H₂).</i>	56
4.3. Caracterización de la fase producto de la deficiencia inducida.	58
4.3.1. <i>Análisis Rietveld de difracción de rayos-X.</i>	59
4.3.2. <i>Caracterización por MEB de la muestra deficiente de oxígeno.</i>	63
4.4. Cálculo de defectos.	64
Capítulo 5. Conclusiones.	70
Referencias.	71

Resumen

La deficiencia de oxígeno en el sistema $\text{SrFeO}_{2.5}$ resulta de interés científico debido al comportamiento estructural de este material al ser expuesto en ambientes de trabajo termodinámicamente controlados y no controlados. Además, al ser empleado como fase precursora de materiales cerámicos más complejos es sometido a una atmósfera altamente reductora. Sin embargo, al ser puesto en contacto en condiciones ambientales presenta una descomposición paulatina, producto del potencial químico de la fase aniónica que promueve la deficiencia ordenada de oxígeno derivando en una mezcla $\text{SrFeO}_{2.5} + \text{SrFeO}_2$ con un alto porcentaje de la fase SrFeO_2 teóricamente inestable.

En este trabajo polvos precursores de SrCO_3 (Aldrich, 99.9%) y Fe_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%) fueron deshumidificados en un horno de lecho seco durante 20 h a 100°C . Después, fueron mezclados en relación 2:1 en un mortero de ágata durante 1h para su posterior carga en una balanza termogravimétrica donde se llevó a cabo la síntesis de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. Una vez obtenida la fase fue caracterizada por DRX y se comprobó una ruta exitosa y reproducible para la síntesis de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. Para el análisis de la deficiencia ordenada de oxígeno muestras de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ fueron sometidas a atmósferas inertes, reductoras y oxidantes dentro de una termobalanza, y al ambiente expuestas a la intemperie. Empleando los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) se relacionó la pérdida de peso con la pérdida de oxígeno calculada mediante un balance de materia. Se demostró que la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ no es estable incluso en condiciones de atmósfera inerte, y observándose una tendencia favorable para la deficiencia ordenada de oxígeno en atmósferas con mayor contenido de oxígeno. Además, se definió una temperatura máxima de integridad estructural para la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ de 750°C . Las fases resultantes de la deficiencia de oxígeno inducida en el TGA fueron caracterizadas empleando DRX y SEM-FE. Producto de la caracterización por rayos-X fue posible establecer una ruta de síntesis para la fase SrFeO_2 . Además, una vía para el cálculo de defectos que propician la deficiencia de oxígeno en la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ y su posterior transformación a la fase SrFeO_2 es propuesta considerando las especies formadoras de las fases evaluadas.

Palabras clave: *Termogravimetría, deficiencia de oxígeno, cálculo de defectos, temperatura crítica, $\text{SrFeO}_{2.5}$*

Abstract

The deficiency of oxygen is of great scientific interest due to the behavior of this material when is exposed in thermodynamically controlled and uncontrolled working environments. In addition, being used as precursor phase of more complex ceramic materials were brought under to a highly reducing atmosphere. However, when it was brought into contact under environmental conditions it presents a gradual decomposition, product of the chemical potential of the anionic phase that promotes the orderly oxygen deficiency, resulting in a mixture $\text{SrFeO}_{2.5}$ + SrFeO_2 with a high percentage of the theoretically unstable SrFeO_2 phase.

In this work precursor powders of SrCO_3 (Aldrich, 99.9%) and Fe_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%) were dehumidified in a dry bed oven for 20 h at 100 ° C. Then, they were mixed in a 2:1 ratio in an agate mortar for 1h for later loading on a thermogravimetric balance where the synthesis of the $\text{SrFeO}_{2.5}$ phase was carried out. Once the phase was obtained it was characterized by XRD and a successful and reproducible route for the synthesis of the $\text{SrFeO}_{2.5}$ phase was verified.

For the analysis of ordered oxygen deficiency samples of the $\text{SrFeO}_{2.5}$ phase were brought under to inert, reducing and oxidizing atmospheres within a thermobalance, and to the environment exposed to the elements. Using the results of the thermogravimetric analysis (TGA) it was possible to relate the weight loss of each sample analyzed with the oxygen loss calculated by means of a product balance of the ordered oxygen deficiency in each evaluated condition. It was shown that the $\text{SrFeO}_{2.5}$ phase is not stable even in inert atmosphere conditions, and a favorable trend is observed for orderly oxygen deficiency in atmospheres with higher oxygen content. In addition, to define a maximum structural integrity temperature for the $\text{SrFeO}_{2.5}$ phase of 750 ° C. The phases resulting from the oxygen deficiency induced in the TGA were characterized by driving XRD and SEM-FE. As a result of the X-ray characterization, it was possible to establish a synthesis path for the SrFeO_2 phase. In addition, a route for the calculation of defects that favor oxygen deficiency in the $\text{SrFeO}_{2.5}$ phase and its subsequent transformation to the SrFeO_2 phase is proposed considering the species forming the evaluated phases.

Palabras clave: *thermogravimetric analysis, oxygen deficiency, calculation of defects, critic temperature, $\text{SrFeO}_{2.5}$.*

Lista de Figuras.

Capítulo 2. Revisión del estado del Arte.

- Fig. 2.1 Estructura ideal de la perovskita ABO_{3-x} ($Pm\bar{3}m$). Wickoff; A $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, B (000) y O $(\frac{1}{2}00)$ [3].
- Fig. 2.2. Fallas de apilamiento de la Brownmillerita. Fallas tipo I (izquierda), brownmillerita ideal (centro) y Fallas tipo II (derecha) [7].
- Fig. 2.3. Estructura de la brownmillerita ideal. a) Esquema estructural de la brownmillerita, b) variaciones en el parámetro de red dentro de la cadena estructural en tilts[7].
- Fig. 2.4. Esquema de la barrera energética para formar una vacancia dentro de una celda para un átomo.
- Fig. 2.5. Clasificación de los defectos intrínsecos en óxidos de metales de transición.
- Fig. 2.6. Movilidad del oxígeno: a) $SrFeO_3$ con Fe^{3+} , b) $SrFeO_{2.5}$ con Fe^{2+} y c) $SrFeO_2$ con Fe^{4+} [12].
- Fig. 2.7. Mecanismos de deficiencia de oxígeno por túneles unidireccionales [32].
- Fig. 2.8 Esquema de salto ordenado en dirección preferencial de la especie formadora no metálica en una estructura brownmillerita [7].
- Fig. 2.9. Diagrama de transformaciones de fase reducido del sistema $SrFeO_{2.5+x}-O_2$ para x hasta 0.5, bajo condiciones de pO_2 fijas. CP: Perovskita, BM: Brownmillerita, OP: Ortorrómbica, TP: Tetraédrica [33].
- Fig. 2.10. Valores de la conductividad vs log de la pO_2 , para cada compuesto de Sr-Fe-O analizado por Patrakeevev a temperatura constante [20].
- Fig. 2.11. Imagen de la Termobalanza Setaram Setsys Evolution usada en el presente trabajo.
- Fig. 2.12. Reflexión de Bragg en una muestra sólida cristalina. En $n=1$ (permisividad del aire)[24].

Capítulo 3. Desarrollo Experimental.

- Fig. 3.1. Esquema de la ruta experimental propuesta para la síntesis del $\text{SrFeO}_{2.5}$
- Fig.3.2. Diseño de condiciones experimentales propuestas para la síntesis del $\text{SrFeO}_{2.5}$ mediante TGA.

Capítulo 4. Resultados y Discusión.

- Fig. 4.1. Curva termogravimétrica de la síntesis no-isotérmica del $\text{SrFeO}_{2.5}$. TG=Termogravimetría, T=Temperatura.
- Fig. 4.2. Gráfica de X vs T para la reacción de síntesis del $\text{SrFeO}_{2.5}$.
- Fig. 4.3. Resultados de DRX de la síntesis de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$; a) Patrón PDF de referencia y b) Patrón obtenido.
- Fig. 4.4. Micrografía de la morfología de las partículas del $\text{SrFeO}_{2.5}$
- Fig. 4.5. Curva termogravimétrica del $\text{SrFeO}_{2.5}$ sometido a calentamiento en una atmósfera completamente He y sin ser expuesta al ambiente.
- Fig. 4.6. Curva producto del análisis TGA de la deficiencia de oxígeno del $\text{SrFeO}_{2.5}$ bajo una atmósfera inerte.
- Fig. 4.7. Gráfica de G vs T, calculada matemáticamente por Weaver [41] y graficada en éste trabajo.
- Figura 4.8. Curva de la Fracción de conversión del $\text{SrFeO}_{2.5}$ en una atmósfera inerte de He.
- Fig. 4.9. Curva termogravimétrica del $\text{SrFeO}_{2.5}$ sometido a calentamiento en una atmósfera completamente Aire y sin ser expuesta al ambiente.
- Fig. 4.10. Curva producto del análisis TGA de la deficiencia de oxígeno del $\text{SrFeO}_{2.5}$ bajo una atmósfera oxidante con un contenido de 21% O (aire) expuesta al aire por 12h.
- Fig. 4.11. Curva de la Fracción de conversión del $\text{SrFeO}_{2.5}$ en una atmósfera inerte de He.
- Fig. 4.12. Curva producto del análisis TGA de la deficiencia de oxígeno del $\text{SrFeO}_{2.5}$ bajo una atmósfera oxidante con un contenido de 21% O (aire).

- Fig. 4.13. Difractograma de material producto de la deficiencia inducida en atmósfera inerte.
- Fig. 4.14. Difractograma producto de la deficiencia inducida en Aire del $\text{SrFeO}_{2.5}$.
- Fig. 4.15. Refinamiento por el método de Rietveld a la fase deficiente de $\text{SrFeO}_{2.5}$ evaluada en He.
- Fig. 4.16. Ajuste por método de Rietveld a la muestra deficiente evaluada en Aire.
- Fig. 4.17. Ajuste por método de Rietveld a la muestra deficiente en Aire en un rango 2θ de 30° - 33° .
- Fig. 4.18. Ajuste por el método de Rietveld a la fase deficiente expuesta al ambiente por 11 meses.
- Fig. 4.19. Micrografía de la morfología de las partículas del $\text{SrFeO}_{2.5} + \text{SrFeO}_2$.
- Fig. 4.20. Micrografía en el modo TOPO de electrones retrodispersados de la fase deficiente de oxígeno evaluada en Aire.
- Fig. 4.21. Cálculo de la concentración de defectos intrínsecos tipo Frenkel para el $\text{SrFeO}_{2.5}$
- Fig. 4.22. Gráfica de H y S en equilibrio en función de la temperatura para el $\text{SrFeO}_{2.5}$ obtenida a partir de los datos calculados por Weaver *et al.* [18] considerando una idealidad de condiciones.

Capítulo 1. Introducción.

En años recientes ha retomado interés científico la fabricación y aplicación de materiales compuestos de metales de transición y elementos no metálicos debido a la relativa facilidad de síntesis. El interés científico busca desarrollar modelos que expliquen el comportamiento en diferentes condiciones de trabajo a las ideales. La necesidad de establecer parámetros que controlen el proceso de síntesis y permitan mejorar las propiedades de cada compuesto durante su estudio es de suma importancia para el trabajo de investigación. Tsujimoto [1] describió un proceso de síntesis mediante reacciones sólido-gas para un óxido metálico mixto, desprecian las limitaciones termodinámicas generadas durante un proceso de síntesis isotérmica y química. Por lo tanto, en estos óxidos metálicos mixtos de estabilidad estructural son función directa de la temperatura y la presión parcial de oxígeno (pO_2) de la atmósfera.

Se ha estudiado la movilidad del oxígeno en el óxido precursor; como consecuencia de esta deficiencia de oxígeno en la estructura se propicia una transformación gradual de la idealidad de la celda unitaria. Esta deficiencia se presenta a temperaturas elevadas, incluso a bajas temperaturas. Se denomina deficiencia a la movilidad aniónica dentro de la celda de un óxido metálico compuesto. Este fenómeno involucra una absorción o desorción no estequiométrica de átomos de la especie no metálica (O^-) del compuesto. De esta manera, la estructura transforma y desencadena un cambio en la celda unitaria del óxido hasta alcanzar la fase termodinámicamente más estable para las condiciones en las que se encuentra el sistema. La elevada reactividad aniónica de estos óxidos depende de una alta movilidad intrínseca de las especies químicas formadoras o una alta concentración de defectos estructurales específicos presentes en la estructura. Los defectos que incrementan la reactividad pueden surgir en el proceso de preparación y síntesis [2]. Los metales alcalinos en conjunto con un metal de transición y el oxígeno forman óxidos complejos con una red primaria de perovskita cúbica. De acuerdo con investigaciones previas el compuesto formado por Sr, Fe y O cumplen con la estructura perovskita y presentan una deficiencia de oxígeno variable $SrFeO_{3-\delta}$ con valores de $\delta=0$ a $\delta=0.5$ [1]. Durante el proceso de síntesis del $Sr_2Fe_2O_5$, cuya fórmula nominal se describe como $SrFeO_{2.5}$ y se utilizará en el presente trabajo, se requieren elevadas temperaturas alcanzando la estabilidad y consolidación de la misma fase cerca de los $1000^\circ C$. Al someter al material a un proceso de

enfriamiento la fase permanece estable mientras no se exponga el producto a una atmósfera oxidante no iniciará un proceso de desorción de oxígeno. El análisis empleando termogravimetría permite contabilizar la pérdida en peso neto correspondiente al oxígeno durante la deficiencia de oxígeno. Además, permite determinar un rango de temperaturas y una temperatura crítica (T_c) que defina un rango de estabilidad estructural del $\text{SrFeO}_{2.5}$ bajo condiciones termodinámicamente controladas.

1.1. Justificación

El análisis de la deficiencia ordenada de oxígeno en perovskitas del tipo ABO_{3-x} derivó en cuestionar la estabilidad estructural de estos compuestos para una potencial aplicación. La deficiencia hiper-estequiométrica para la fase $SrFeO_{2.5}$ y la tendencia teórica a la vacancia ordenada de oxígeno se ha comprobado teórica y experimentalmente. Sin embargo, el análisis de la deficiencia ordenada de oxígeno hipo-estequiométrica para la fase $SrFeO_{2.5}$ presenta una importante oportunidad de comprender la tendencia a la deficiencia en función de las condiciones del sistema. La fase producto de la deficiencia apical de esta fase resulta de gran interés científico y tecnológico no sólo por sus propiedades sino por la actual y potencial aplicación que de estos se estudia. Las investigaciones con la fase precursora $SrFeO_{2.5}$ y sus potenciales fases producto no han sido analizadas considerando los parámetros del sistema pO_2 y T . La síntesis de la fase $SrFeO_{2.5}$ en ambientes ideales y reales controlados termodinámicamente se ha reportado pero la información reportada no es suficiente para explicar la susceptibilidad del material para la deficiencia hipo-estequiométrica.

Considerando los fenómenos físicos y termodinámicos para la formación del $SrFeO_{2.5}$ es posible estudiar el mecanismo de transición de este óxido complejo y establecer de manera favorable una temperatura crítica de transformación a la cual el $SrFeO_{2.5}$ cambia su estequiometría empleando un análisis termogravimétrico.

El estudio de la difusión en estado sólido de la oxígeno-deficiencia, así como las características físicas del producto de esta movilidad ordenada del oxígeno estructural son de gran importancia científica pues contribuyen al entendimiento del principio básico de los materiales a alcanzar un equilibrio estructural y termodinámico. Este conocimiento aporta y corrobora teoría previa en este campo. Al alcanzar un mayor entendimiento del mecanismo de transición estructural, así como las condiciones del sistema es posible reportar una aplicación para el material precursor y el material producto.

1.2. Hipótesis

El proceso de deficiencia de oxígeno hipo-estequiométrica en la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ depende directamente de la $p\text{O}_2$ de los alrededores y es potencializada por la temperatura del sistema. Este fenómeno modificará el equilibrio del sistema, propiciando una transformación estructural a producto no estequiométrica con características físicas diferentes a la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. El proceso de deficiencia ordenada de oxígeno en la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ será dependiente de la $p\text{O}_2$, hasta que el sistema alcance una temperatura crítica (T_c). Sin embargo, al llegar a T_c en condiciones ideales no se efectuará una transformación estructural mientras no se exponga a ambientes con mayor $p\text{O}_2$. En la transformación estructural $\text{SrFeO}_{2.5}$ - SrFeO_2 la cadena de empaquetado octaedro-tetraedro-octaedro-tetraedro (O-T-O-T') se romperá originando una estructura ordenada en capas infinitas (square-planar coordination [1]) termodinámicamente más estable a temperaturas elevadas.

1.3. Objetivos.

Objetivo General:

- Analizar el mecanismo de la deficiencia de oxígeno hipo-estequiométrica en la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ en una atmósfera inerte y una atmósfera oxidante, dentro de un sistema dinámico no isotérmico.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar el $\text{SrFeO}_{2.5}$ mediante reacciones sólido-gas bajo condiciones termodinámicamente controladas en atmósfera inerte de gas He.
- Determinar las condiciones de estabilidad estructural para la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ empleando un análisis termogravimétrico no-isotérmico.
- Determinar la temperatura crítica de deficiencia de oxígeno hipo-estequiométrica en la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ en atmósfera inerte y atmósfera oxidante.
- Caracterizar por DRX y refinamiento Rietveld las estructuras resultantes del fenómeno de deficiencia de oxígeno hipo-estequiométrica de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$.

Capítulo 2. Revisión del estado del arte.

2.1. Estructura de un óxido complejo tipo ABO.

Los óxidos complejos del tipo ABO, son materiales iónicos ternarios en los que A es un catión grande tal como un metal alcalino, alcalinotérreo o tierra rara, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por huecos octaédricos, regularmente un metal de transición. Estos óxidos muestran un ordenamiento preferencial a una estructura del tipo perovskita ideal. El ordenamiento y dimensiones de la red se encuentran dispuestos en función de los radios iónicos de los elementos metálicos formadores. Las especies formadoras deben alcanzar una estabilidad energética y satisfacer los criterios de neutralidad de carga como se muestra en la figura 2.1, para mantener la integridad estructural del compuesto [2].

2.1.1. *Cristalografía de un compuesto ABO_{3-x} .*

En una estructura tipo perovskita ideal los cationes A^+ y B^+ deben estar en contacto con los aniones O^- vecinos más próximos. Si no se cumple la condición afinidad B^+-O^- se presentan desviaciones de la simetría ideal. La estructura del ABO_{3-x} está formada por una red unitaria en la que las vacantes cubo-octaédricas del empaquetamiento cúbico compacto de iones O^{2-} están ocupadas por los cationes grandes A^+ . Una gran cantidad de óxidos metálicos forman esta estructura, tanto en la simetría cúbica simple, como en estructuras que presentan algún grado de distorsión en la celda unitaria. Sin embargo, regularmente tienen una menor simetría variable. Además, mientras más complejos sean los óxidos sus estructuras tenderán a la formación de capas o bloques perovskíticos intercalados (sandwiched) como unidades básicas estructurales [3-5].

Las posiciones descritas en trabajos anteriores, los compuestos con la estructura descrita pertenecen para el catión formador de la especie A^+ cuyo radio iónico es el mayor

se sitúa en la posición de Wickoff $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, justo en el centro del aristotipo cúbico de la estructura. La especie formadora B^+ se sitúa en la posición de Wickoff $(0\ 0\ 0)$, sitio referente a los vértices del aristotipo cúbico de la estructura. Esta posición disminuye la barrera energética de la celda, fenómeno que favorece la aparición de huecos octaédricos derivados por la afinidad química por la especie aniónica del compuesto (O^-) situado en la posición de Wickoff $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$.

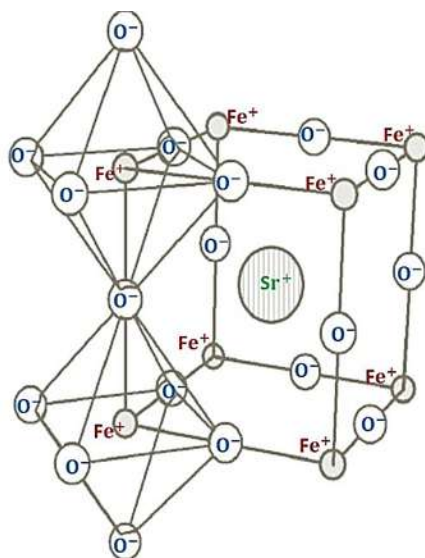


Figura 2.1. Estructura ideal de la perovskita ABO_{3-x} ($Pm\bar{3}m$). Wickoff; A $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, B (000) y O $(\frac{1}{2}00)$ [3].

2.1.2. Cristalografía de la fase $SrFeO_{2.5}$.

Así como muchos óxidos metálicos complejos presentan una estructura ideal de perovskita, existen algunos que de manera natural no adoptan la simetría del aristotipo cúbico propio de la perovskita. De esta manera, en la estructura de la perovskita el único parámetro variable es el de la celda unidad formada por $B^+ - O^-$. Goldschmidt definió un factor de tolerancia (t) para la perovskita que se muestra en la ecuación (1) [6]. Este factor relaciona directamente los radios iónicos de los elementos formadores. El tipo estructural

perovskita puede encontrarse para valores $0.75 < t < 1.0$. Para los óxidos complejos esta condición implica que $rA^+ > 0.90\text{Å}$ y $rB^+ > 0.51\text{Å}$, donde rA^+ es el radio del catión de posición $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ y rB^+ el radio del catión en la posición (000). Para la estructura de la perovskita ideal, $t=1$ que indica una simetría cúbica. Cuando t adquiere un valor diferente de 1 la estructura presenta diversas distorsiones. Si estas distorsiones se presentan regularmente generadas por giros o distorsiones octaédricas. Por ejemplo un desplazamiento de los cationes A^+ o B^+ , y efectos conjuntos dentro de la celda [6-8].

$$t = \frac{rA^+ + rO^-}{\sqrt{2}(rB^+ + rO^-)} \quad (1)$$

Considerando los parámetros tolerables ya descritos existen modificaciones por incompatibilidad electrónica (electroneutralidad), una diferencia desproporcional de radios iónicos de los átomos formadores, giros octaédricos (*tilts*), desplazamientos catiónicos, dislocación de celdas octaédricas y variaciones de empaquetado (*sandwiched*). Sin embargo, las alteraciones producidas por el reordenamiento de vacantes aniónicas dan origen a estructuras complejas formadas por cadenas coordinación diferente en una misma celda como la **brownmillerita**. Descubierta en 1964 por el químico americano Lorrin Thomas Brownmiller. La brownmillerita presenta desorden en el encadenado estructural desde este punto de vista de la alta reactividad inusual del $\text{SrFeO}_{2.5}$. De acuerdo con los datos obtenidos en investigaciones anteriores [9], la estructura contiene defectos extendidos de fallas de apilamiento y vacancias aniónicas. Estos defectos pueden ser considerados como los límites de dominio y antifase. Estos límites separan los dominios regulares de la brownmillerita el uno del otro (figura 2.2).

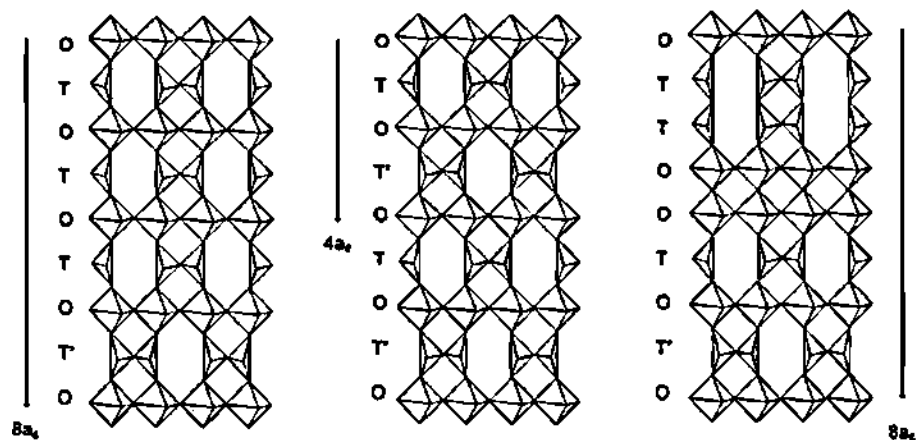


Figura 2.2. Fallas de apilamiento de la Brownmillerita. Fallas tipo I (izquierda), brownmillerita ideal (centro) y Fallas tipo II (derecha) [6].

En la brownmillerita $\text{SrFeO}_{2.5}$ el átomo de Sr^{2+} es el de mayor radio iónico y toma el lugar A^+ . El átomo de Fe^{2+} toma la posición B^+ y se coordina con el átomo de O^- (Figura 2.1). El empaçado (sandwiched) forma una cadena T-O-T'-O' (T=tetraedro, O=octaedro) como se muestra en la figura 2.3. Por lo tanto, ya no se cumple más con el aristotipo propio de la perovskita.

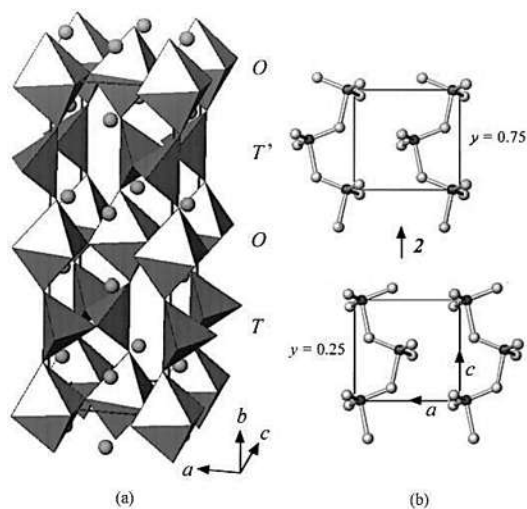


Figura 2.3. Estructura de la brownmillerita ideal. a) Esquema estructural de la brownmillerita, b) variaciones en el parámetro de red dentro de la cadena estructural en tilts [7].

2.2. Difusión en estado sólido.

La difusión es un proceso de movilidad atómica para alcanzar el equilibrio al acomodo de mayor equilibrio. Este proceso es generado por energía cinética que deriva en calor, y a su vez en vibración y movimiento de los átomos. Entonces, si en un sistema se cumplen ciertas condiciones será promovido un desplazamiento de los átomos y defectos. Sin embargo, durante la difusión la diferencia de potenciales químicos (energía libre) en distintos puntos del sistema es el factor que dominará la cinética de la difusión y no la diferencia de las concentraciones de los elementos en el sistema. Cuando el sistema presenta un gradiente de energía libre también presentará una diferencia de concentraciones en el cristal producto de la difusión que es posible que disminuya o tienda a incrementar.

2.2.1. Mecanismo de difusión.

Durante el desarrollo del estudio de la difusión se han realizado suposiciones a criterio de cada uno de los autores para que los parámetros de difusión adquieran sentido físico y calcular magnitudes en las ecuaciones propuestas [10-11]. Sin embargo, si se conoce el mecanismo de difusión o existe una suposición bien fundamentada con la teoría, además de considerar aspectos experimentales, un análisis del mecanismo de traslación de los átomos en las redes cristalinas compactas puede ser propuesto [12-13]. El tipo fundamental de movimiento que realizan los átomos en los cristales en forma de pequeñas oscilaciones cerca de la posición de equilibrio no deriva en difusión.

2.2.1.1. Migración de vacancias e intersticios.

Es comúnmente aceptado que dentro de una celda cristalina el volumen total de ésta no se encuentra completamente ocupado por los átomos formadores del sistema, además entre ellos existen huecos que denominamos “intersticios”. En estos huecos los átomos

pueden oscilar, pero si un átomo es introducido en un intersticio presenta una tendencia a separar a los átomos vecinos un sitio vacante, fenómeno que distorsiona la red en ese punto y sus alrededores. Esto fue considerado por Frenkel como evaporación interna [13]. Aun cuando el número de vacancias no sea igual al número de átomos en los intersticios si la energía excesiva no es suficiente para la superar la energía de activación de la separación completa del cristal el átomo sale de su medio ambiente y se coloca en una posición más superficial. Debido a que requiere menor aporte de energía extra la probabilidad de transición es mayor que para la separación completa. Entonces, en el sitio inicial se forma una vacancia y el átomo situado más profundamente puede ocupar ese sitio desencadenando un proceso en que la vacancia puede ser desplazada a mayor profundidad por todo el volumen del material.

Una vez que la vacancia surge penetra en el cristal, incluso sin que un átomo se introduzca en el intersticio, basta que algún átomo pase a la superficie. Si es el caso, cuando un átomo entra en el intersticio provoca una distorsión excesiva de la red formando las vacancias se puede considerar como la disolución en el cristal.

2.2.1.2. *Efecto de la temperatura sobre la difusión.*

El aumento en la temperatura de un cristal tiene dos efectos que permiten que los átomos se muevan más rápido aprovechando las vacancias. El primero está relacionado con el equilibrio químico y el segundo con la cinética química.

El primer efecto depende del equilibrio químico, por lo tanto, no es dependiente del tiempo. Es decir, a mayor temperatura se presenta mayor cantidad de energía cinética promedio por temperatura ($E_c = kT$, donde k es la constante de Boltzmann) en el cristal, por lo tanto mayor entropía en el mismo [14]. Entonces a 0K un cristal que se encuentra en equilibrio químico teóricamente debe encontrarse libre de defectos cristalinos. Si la temperatura incrementa, incluso a temperaturas elevadas si la barrera energética requerida

no es superada la energía de activación para formar algún defecto es alta. Entonces, el defecto no se formará debido a que la energía para romper el equilibrio en el cristal no se ha superado, por ejemplo las dislocaciones que por definición son energía por unidad de longitud.

Otro tipo de defectos son las vacancias, éstas regularmente requieren una menor cantidad de energía para su formación debido a la tendencia natural de las especies químicas a interactuar entre sí y al principio de electroneutralidad de las moléculas que favorece la movilidad de las especies aniónicas de un compuesto [15]. La energía necesaria formar una vacancia (E_v) es una propiedad única de la especie química, y depende directamente de la intensidad del enlace atómico. De esta manera, a temperaturas elevadas muy cercanas a la temperatura de fusión de cristal, por cada 1000 átomos podrá haber aproximadamente 1 vacancia al equilibrio por cada mil átomos, $C_v \approx 1/1000$ (número de vacancias / número de átomos) [13-14]. El segundo efecto se relaciona con la cinética química, lo cual implica considerar el tiempo. La cinética se refiere a la rapidez promedio con que se mueven los átomos (R_a) y las vacancias (R_v). Para estas velocidades las unidades son *saltos atómicos/unidad de tiempo*. Por ejemplo, si una vacancia cambia de sitio atómico 10 veces/segundo, entonces, $R_v = 10$ (saltos atómicos /s) [16].

Para que una vacancia se mueva un sitio atómico vecino, se requiere que el átomo de ese sitio salte a la vacancia. Para ello tal átomo debe superar una barrera energética (E_a), denominada *energía de migración*, que es la energía necesaria para mover una vacancia en un cristal. La E_a (figura 2.4) es una propiedad de cada cristal y se relaciona principalmente con la intensidad del enlace presente [14].

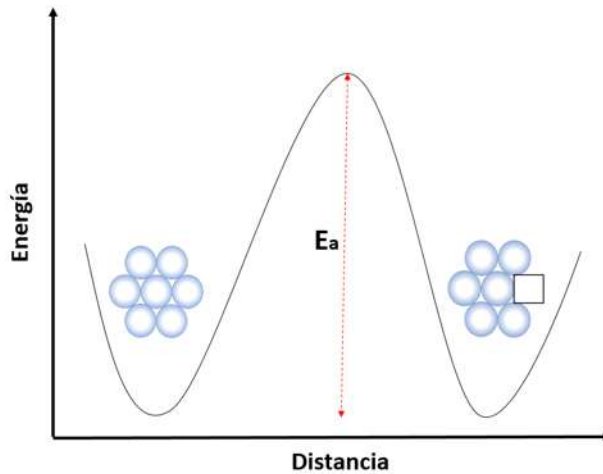


Figura 2.4. Esquema de la barrera energética para formar una vacancia dentro de una celda para un átomo.

En un sólido, cada átomo vibra en torno a su posición de equilibrio; cada ciclo de vibración atómica es un intento de salto. En función de la temperatura cada átomo presenta una distribución de energías de vibración. Mientras mayor sea la temperatura la distribución de energías de vibración aumenta. La probabilidad, w , de que un átomo supere la barrera energética, E_a , depende de la temperatura, según la estadística de Boltzmann representada por la ecuación 2 es la probabilidad de que un intento de salto atómico a la vacancia sea exitoso. Puesto que la frecuencia de vibración atómica ν [oscilaciones/s] es del orden de 10^{13} oscilaciones por segundo. Debido a que en torno a una vacancia hay un número de primeros vecinos dado por el número de coordinación (NC) se tiene que el número total de intentos por segundo para el salto de una vacancia entre intentos fallidos y exitosos. Este valor se expresa por el producto de NC y ν . Finalmente, el cálculo del número de intentos exitosos por segundo, de que una vacancia cambie de lugar se muestra en la ecuación (3) [14, 17]. Por lo tanto, al E_v y E_a son propiedades únicas para cada material y al igual que la temperatura de fusión, dependen de las características de enlace del cristal. La frecuencia de oscilación, ν , es también una propiedad del material [14].

$$w = e^{(-E_a/kT)} \quad (2)$$

$$R\nu = NC\nu e^{(-E_a/kT)} \quad (3)$$

2.2.2. Defectos en óxidos de metales de transición.

Los óxidos de metales de transición presentan una amplia variedad de funcionalidades producto de la combinación metal-oxígeno por mantener fuertes correlaciones entre los electrones de valencia del metal de transición y el elemento no metal. Además, presentan funcionalidades físicas intrínsecas como comportamiento dual de conductor-aislante electrónico o incluso resistencia magnética. Regularmente presentan una elevada cantidad de defectos iónicos que influyen directamente en la mejora de su funcionalidad.

Regularmente, muy pequeñas variaciones en la química de defectos derivan en cambios profundos en el comportamiento de la especie, por ejemplo, la inducción de la magnetización de un estado no magnético o la creación de una transición entre estados metálicos y aislantes.

Una especie de defectos que resulta de particular interés para este trabajo de investigación son las alteraciones generadas por vacancias de oxígeno en las cuales no sólo la especie aniónica es afectada, sino también los cationes pueden moverse producto de estos defectos. El movimiento se presenta al interior como al exterior de la celda provocando por ejemplo, transiciones metal-aislante como una función de la presión de oxígeno durante experimentos [18-19]. Los óxidos de metales de transición, son considerados sistemas de iones con una muy elevada difusión de vacancias a nanoescala y por lo tanto, pueden ser comparados como sistemas muestra para experimentos dentro de un rango de temperaturas habitualmente accesibles para su análisis [20].

Los cambios en el estado de valencia catiónico asociados con cambios en la concentración de vacancias de oxígeno afectan profundamente las propiedades magnéticas, electrónicas y de transporte. Debido a que las vacantes de oxígeno pueden alojar fenómenos iónicos que se ven fuertemente afectados y pueden ser controlados por campos eléctricos.

También, existe evidencia creciente de que las vacancias de oxígeno tienen grandes volúmenes atómicos en relación con la del contenido inicial de oxígeno en la celda. Estos

átomos de oxígeno que presentaron una movilidad generando una vacancia proporcionan un canal para aliviar el esfuerzo de tracción en óxidos depositados sobre sustratos con constantes de red de mayor tamaño [21].

2.2.3. Defectos cristalinos intrínsecos metal-oxígeno-metal.

Un defecto cristalino es cualquier clase de perturbación en la periodicidad de la red de un sólido cristalino. En la realidad, cualquier cristal presenta defectos en este modelo ideal, empezando por el hecho de que no hay cristales infinitos. La clasificación de los defectos intrínsecos se presenta principalmente en función de tres condiciones [13-14], 1) si son susceptibles a los gradientes de temperatura se denominan térmicos, 2) en función de su dimensión pueden ser puntuales, lineales o de superficie, y 3) si son intrínsecos o extrínsecos del sistema de análisis. Los defectos intrínsecos en los óxidos de metales de transición regularmente encajan en todas las clasificaciones pues son puntuales (vacancias, Shottky y Frenkel). Estos defectos son susceptibles a los gradientes de temperatura y a su vez son subdivididos en un par de grupos que relacionan la concentración de los elementos formadores como se muestra en la figura 2.5.

2.2.4. Vacancias aniónicas.

Las vacancias aniónicas de la forma más general representan una parte deficiente del ion metálico para ocupar la totalidad de las posiciones de coordinación del oxígeno en el cristal. La nomenclatura no quiere decir que exista una falta de metal sino una inestabilidad del anión para alcanzar un equilibrio. Al proceso de movilidad aniónica se denomina deficiencia de la especie no metálica. La estequiometría en los óxidos de metales de transición deficientes denota regularmente una compensación del sistema producto del

cambio de estado de oxidación de la especie metálica derivado de la movilidad aniónica descrita.

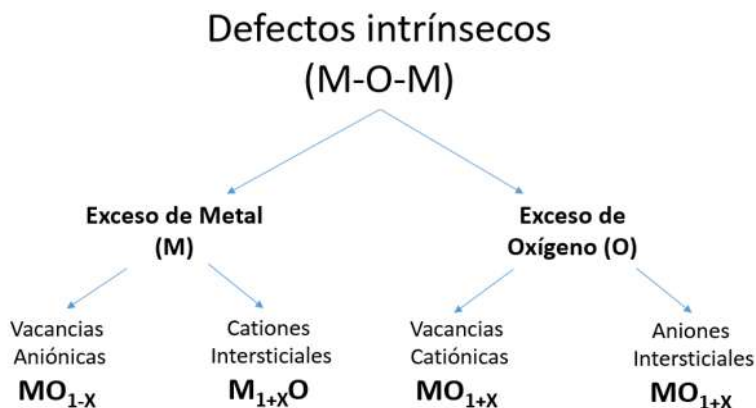


Figura 2.5. Clasificación de los defectos intrínsecos en óxidos de metales de transición

2.3. Deficiencia de oxígeno.

El término deficiencia de oxígeno se refiere a la movilidad aniónica de los átomos de oxígeno formadores de una estructura en estado sólido. Un modelo potencial para alta movilidad intrínseca de aniones de oxígeno sugiere una estrecha relación carga/radio de las especies formadoras del compuesto. Además, comúnmente es originada desde un estado de alta valencia del ion del metal de transición como se muestra en la figura 2.6.

Por otro lado, el aumento de la conductividad iónica conduce a una variación en el valor de la energía de activación necesaria para la formación de un solo defecto. El defecto que se presenta es un cambio de sitio de la especie no metálica regularmente el oxígeno generada por la separación espacial de los portadores (intersticiales o vacantes) y de manera habitual alcanzan una ubicación en diferentes capas.

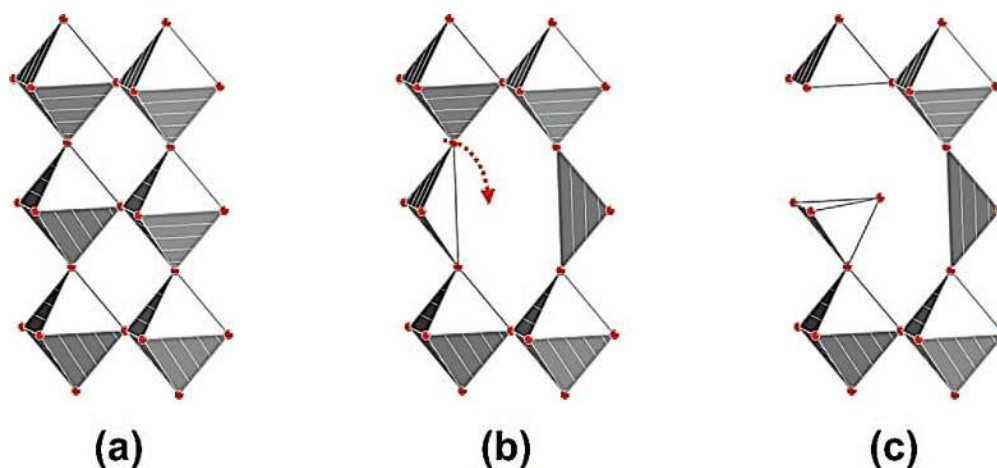


Figura 2.6. Movilidad del oxígeno. a) SrFeO_3 con Fe^{3+} , b) $\text{SrFeO}_{2.5}$ con Fe^{2+} y c) SrFeO_2 con Fe^{4+} [18].

Existe conocimiento de tres tipos de comportamiento de materiales deficientes de oxígeno. El primer tipo fue estudiado en la región de estequiometría más próxima al equilibrio (SrFeO_3). El primer avance fue realizado por Frenkel, Schottky y Wagner en la región donde la concentración de defectos es muy pequeña, se considera para esta composición la aparición solo de defectos puntuales. El segundo tipo se enfoca en la región de defectos extendidos y microdominios con una composición no estequiométrica fuera del equilibrio ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$) [22-23]. En esta zona la concentración de defectos constituye un 0.1 % de los defectos totales entre defectos puntuales y extendidos. En función de las características de cada sistema la interacción atómica puede propiciar la formación de defectos extendidos y microdominios. El tercer tipo enfatiza una región con interacción continua entre los defectos extendidos y los defectos puntuales en la celda en una composición no estequiométrica ($\text{SrFeO}_{2.5}$) más estable pero estructura saturada de defectos [25-25]. Dependiendo de la naturaleza y concentración determinada, los defectos extendidos pueden interactuar entre sí, dando origen a una migración de aniones llevada a cabo en esta interacción.

Al incrementar la temperatura a una $p\text{O}_2$ fija, disminuye el contenido de oxígeno y a partir de cierta temperatura de transición, T_c (O-T), algunos átomos que ocupaban sitios de “cono” (átomos de O que coordinan átomos de Fe) se mueven a la posición de las aristas.

Esto es resultado de la búsqueda de equilibrio termodinámico del sistema, compensando la energía de formación de los defectos con la entropía generada por el desorden configuracional (redistribución parcial de los átomos de oxígeno) [26].

2.3.1. Mecanismos para la deficiencia de oxígeno.

Los mecanismos físicos para la deficiencia ordenada de oxígeno, o vías físicas para la migración de oxígeno, son considerados en dos tipos. El primer tipo está directamente relacionado con el movimiento del oxígeno intersticial (ocupando huecos entre tetraedros y octaedros) a través de las vacancias estructurales. Producto de este movimiento presencial sobre el plano (101) como se muestra en la en la figura 2.7 [24-27]; que según la descripción Rıza Dervişoğlu [24], forman *túneles unidimensionales* en las capas de tetraedros como se muestra en la figura 2.7 c) para un óxido complejo In-Ba-O.

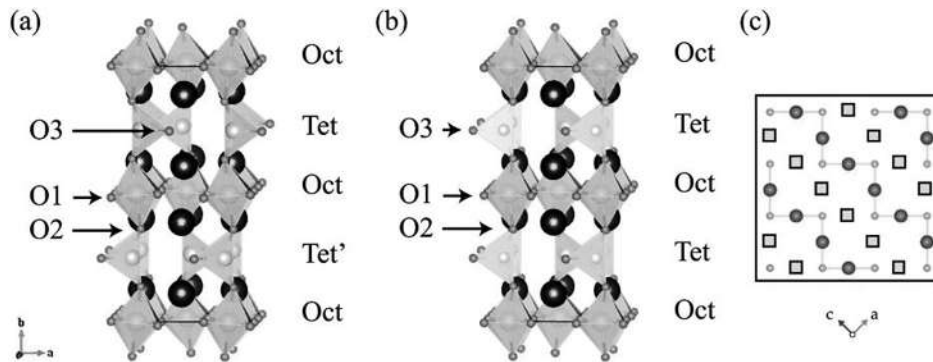


Figura 2.7. Mecanismos de deficiencia de oxígeno por túneles unidireccionales [24].

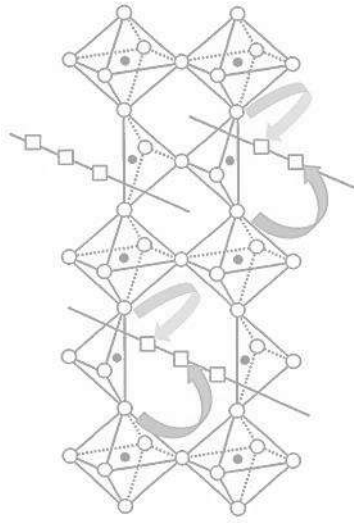


Figura 2.8. Esquema de salto ordenado en dirección preferencial de la especie formadora no metálica en una estructura brownmillerita [7].

Por otro lado, el segundo mecanismo físico para la migración de aniones de oxígeno estructural consiste en un movimiento en forma de “saltos direccionales” de los iones de oxígeno por encima de una red bidimensional de vacantes en las capas de octaedros en función de la energía de activación necesaria para que el ion salte. La energía de activación en las capas de Fe-O_6 puede ser menor que la necesaria para los saltos en las capas de Fe-O_4 (figura 2.8). Sin embargo, el producto de la concentración de oxígeno, δ_r , redistribuido por la concentración de vacantes ($2-\delta_r$), el cual "define que la disponibilidad salto, es mayor en las capas de octaedros que el valor respectivo δ_r ($1-\delta_r$) en las capas de tetraedros [28].

2.3.2. Efecto de la Temperatura en la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$.

Observaciones experimentales indican que el valor de la deficiencia de oxígeno (aumento en el número de vacancias) se incrementa debido al aumento en la temperatura. A partir de los 300 °C se activa un proceso de desorción de átomos de oxígeno (deficiencia hipo-estequiométrica), pero si la muestra se encontrara con deficiencia de oxígeno con

respecto al equilibrio, entonces comenzaría un proceso de absorción (deficiencia hiperestequiométrica) [28].

La temperatura influencia la transformación de una perovskita ideal a una estructura con deficiencia ordenada de oxígeno de tipo brownmillerita ($\text{SrFeO}_3 \rightarrow \text{SrFeO}_{2.5}$). A medida que sucede la transformación, la entropía se incrementa proporcionalmente con el aumento de la temperatura. Por lo tanto siempre habrá un desplazamiento a la estructura con mayor concentración de defectos. De esta manera, la transformación desordenada es influenciada por la temperatura y la concentración de defectos. A temperaturas menores a 850°C , el $\text{SrFeO}_{2.5}$ adquiere una estructura de brownmillerita. Esta estructura es estable a una presión parcial de oxígeno relativamente baja ($p\text{O}_2 < 10\text{Pa}$). Si la temperatura incrementa, incluso en atmósferas reductoras, se propicia una nueva transformación estructural hacia brownmillerita-cúbica simple.

Si la temperatura se incrementa a $p\text{O}_2$ fija, no sólo el contenido de oxígeno disminuye, sino que a partir de cierta temperatura de transición T_c (O-T) algunos átomos que ocupaban sitios de “cono” (átomos de O que coordinan átomos de Fe) se mueven a la posición de las aristas. Esto es resultado de la búsqueda de equilibrio termodinámico del sistema, compensando la energía de formación de los defectos con la entropía generada con el desorden configuracional o redistribución parcial de los átomos de oxígeno. Bajo estas condiciones, Tunney [29] empleó un diagrama de equilibrio para la fase deficiente $\text{SrFeO}_{2.5+X}$ en una atmósfera con $p\text{O}_2$ fija como se muestra en la figura 2.9.

En el diagrama se presenta la estructura cristalina que adopta el sistema Sr-Fe- $\text{O}_{2.5+X}$ con un valor de X de 0-0.5. Cada incremento de X en complemento con la temperatura propiciará una transformación estructural, sin embargo; el particular interés para este trabajo de investigación se presenta en el límite inferior ($X=0$). Debido a las condiciones propuestas el sistema $\text{SrFeO}_{2.5}$ presenta una estructura brownmillerita+Ortorrónica, y a medida que se incrementa la temperatura transforma el residuo de fase ortorrónica a un 100% de brownmillerita para finalizar en una estructura perovskita alrededor de los 900°C .

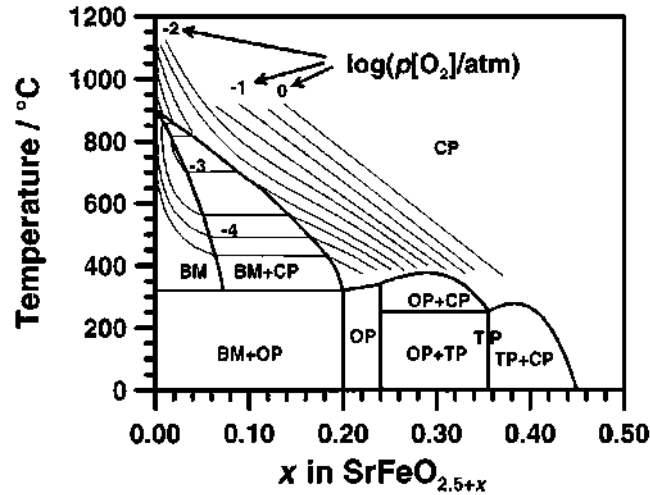
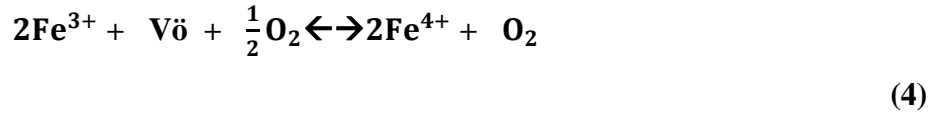


Figura 2.9. Diagrama de transformaciones de fase reducido del sistema $\text{SrFeO}_{2.5+x}-\text{O}_2$ para x hasta 0.5, bajo condiciones de $p\text{O}_2$ fijas. CP: Perovskita, BM: Brownmillerita, OP: Ortorrónica, TP: Tetraédrica [29].

2.3.3. Efecto de la $p\text{O}_2$ en la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$.

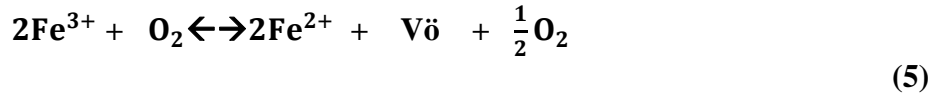
Si el material es tratado bajo un alta $p\text{O}_2$, la propiedad característica de conductividad del $\text{SrFeO}_{2.5}$ adopta un carácter pseudometálico, es decir, su comportamiento será similar a la conductividad de un metal. Esta conductividad va reduciendo su intensidad cuando se la incrementa la temperatura a una $p\text{O}_2$ fija. Por lo tanto, el $\text{SrFeO}_{2.5}$ mantendrá este comportamiento a medida que se exponga a una elevada concentración de oxígeno en los alrededores del sistema. Este fenómeno de intercambio durante la conductancia propicia el desprendimiento de electrones y por lo tanto la inserción de átomos de oxígeno de los alrededores del sistema en la celda.

La reinscripción y posterior desorción de átomos de oxígeno formadores en la estructura genera la presencia de un estado tetravalente altamente inestable en condiciones estándar para el Fe. En la ecuación (4), se muestra el comportamiento de esta condición ilustrada sólo con el comportamiento del Fe como lo propone Patrakeev y Leodinov [27].



$$K = \frac{[\text{O}^{2-}][\text{Fe}^{4+}]^2[\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{V}\ddot{\text{o}}]}$$

Sin embargo, adoptará un comportamiento de semiconductor bajo condiciones de trabajo empobrecidas de oxígeno (reductoras). Patrakeev [27], muestra que los isoterms de conductividad presentan un mínimo característico para determinados valores de $p\text{O}_2$ (figura 2.10), en el cual se alcanza un equilibrio entre vacancias-huecos-electrones. Cuando la presión parcial de oxígeno es muy baja, la interacción del sistema con la fase gaseosa produce una generación de electrones como se muestra en la ecuación (5).



$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{V}\ddot{\text{o}}][\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{O}^{2-}]}$$

Cuando el transporte aniónico de oxígeno se lleva a cabo a una temperatura superior a 850°C, sin importar la relación estequiométrica de los elementos formadores, solo la fase SrFeO_2 (estructura cúbica simple) es estable [30]. Si la deficiencia entre huecos y movilidad de electrones es depreciable, el mínimo valor de conductividad se relaciona directamente al oxígeno no estequiométrico presente en el estado de oxidación promedio del Fe (Fe^{3+}). De esta manera, los electrones portadores de carga a través de la formación de una vacancia y una disminución de temperatura se representan sólo con el efecto de disociación de los átomos de Fe como se muestra en la ecuación (6).

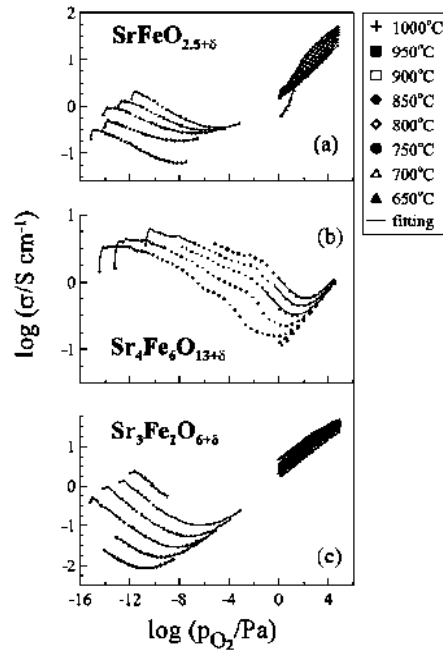


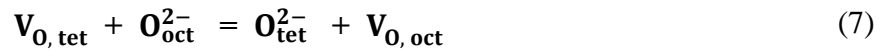
Figura 2.10. Valores de la conductividad vs log de la p_{O_2} , para cada compuesto de Sr-Fe-O analizado por Patrakeev a temperatura constante [27].



$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

Finalizada la transición, que ocurre en un rango de temperatura de 15 °C aproximadamente, las proporciones de átomos de oxígeno en los sitios de intercambio se igualan en promedio. De esta manera, se rompe la asimetría que daba lugar a la fase ortorrómbica y se pasa a tener una fase tetragonal, ya que los parámetros de red a y b se igualan. Bajo esta configuración que maximiza la entropía, se dice que el sistema se encuentra desordenado [31].

Si el SrFeO₂ es calentado en presencia una atmósfera rica en oxígeno, es fácilmente oxidada a perovskita SrFeO₃, demostrando que los iones de oxígeno pueden ser reinsertados dentro de la celda fácilmente. Tsujimoto [1], indicó que los procesos de reducción y oxidación proceden a través de la fase brownmillerita, SrFeO_{2.5}, que tiene una disposición similar a la del catión en SrFeO₂ y SrFeO₃, pero con hierro coordinado tetraédrica y octaédricamente. Por lo tanto, estas reacciones no pueden ser puramente topotácticas y el oxígeno, obviamente, tiene una alta movilidad en compuestos de este sistema a bajas temperaturas [25-29]. Una fracción de los iones de oxígeno en el octaedro Fe–O₆ puede dejar sus puestos regulares y llenar las vacantes estructurales en las capas de tetraedros Fe–O₄ en SrFeO_{2.5}. Esta reacción anti-Frenkel de alternado puede ser escrita como en la ecuación (7) [31]:



Alrededor de los puntos de equilibrio del sistema, las variaciones de oxígeno son relativamente pequeñas. En estos puntos, la concentración de huecos (vacancias) es proporcional al valor de $[pO_2]^{1/4}$ para una atmósfera oxidante y $[pO_2]^{-1/4}$ para una atmósfera empobrecida de oxígeno [28].

2.3.4. Aplicaciones del SrFeO_{2.5}.

Aunque el objetivo del presente trabajo no es darle una aplicación ingenieril al material de estudio, en investigaciones previas [32-33] se propone el SrFeO_{2.5}, y materiales que mantengan una estructura de ordenamiento similar a la brownmillerita con características de oxígeno-deficiencia ordenada, como excelentes material para la aplicación en celdas de detección de gases, membranas para la generación de oxígeno y recientemente para la captación de CO₂ en el ambiente. Esta última propuesta, perfila al

SrFeO_{2.5} como un candidato factible para aplicaciones en captura de gases de escape industriales.

2.4. Termogravimetría.

La termogravimetría o análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que permite medir la evolución de una reacción química asociada a la pérdida de peso de un material sólido empleando una balanza de alta precisión (figura 2.11).



Figura 2.11. Imagen de la Termobalanza Setaram Setsys Evolution usada en el presente trabajo.

Un ciclo térmico cuyas velocidades de calentamiento, temperatura máxima de calentamiento, así como la velocidad de enfriamiento y una atmósfera controlada son preprogramados para garantizar que los alrededores del sistema se encuentren en las condiciones termodinámicas (temperatura y pO_2) de estudio deseadas.

El principio de una termobalanza para TGA consta en un sistema de monitoreo constante a razón de 2s que registra el cambio de peso en tiempo real de una muestra sólida mientras reacciona. La balanza debe tener una precisión elevada de 1×10^{-3} g para garantizar la calidad del registro. La muestra sólida yace en un lado de la balanza mientras que en el extremo opuesto yace un contrapeso para estabilizar el sistema de medición. Valenzuela

[34] empleó el mismo equipo de termobalanza para su procedimiento experimental mostrado en la figura, y es descrito en el capítulo 3 de este documento.

2.5. Caracterización estructural.

2.5.1. Difracción de rayos-X.

Considere que un aproximado de 90% de los materiales son cristalinos, es decir, sus átomos están arreglados periódicamente sobre una red. Estos átomos mantienen un cierto movimiento característico que se refleja en una determinada cantidad de energía única para cada especie. El movimiento está en equilibrio mientras no sean excitados por alguna fuente externa; si son excitados emiten cuantos energéticos denominados fotones. Los fotones tienen cierta longitud de onda al momento de cambiar de nivel energético. La cantidad de energía emitida se describe por la ecuación de Planck (ecuación 8), en la que h es la constante propuesta por Planck, c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda característica del fotón. Cuando un átomo es excitado, emite una cantidad de energía. El átomo excitado es capaz de regresar energéticamente a su estado anterior sólo si absorbe la misma cantidad de energía que emitió debido a que admitirá la energía con la longitud de onda igual a la longitud de onda que emitió el fotón [35-38].

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

Los rayos-X son un fragmento del espectro electromagnético capaz de ionizar la materia al interactuar. El fenómeno produce una desaceleración de los electrones en la onda generando cierta dispersión energética con una longitud de onda característica. Por lo tanto, si se considera a la difracción como un fenómeno de dispersión de la longitud de onda de un espectro electromagnético los rayos dispersados por los átomos tienen relaciones de fase definidas entre ellos. Las relaciones producto conforman una interferencia destructiva

ocurrida en la mayoría de las direcciones de la dispersión. Si las relaciones se presentan en pocas direcciones favorecen una interferencia constructiva formando haces difractados.

Los rayos X son producidos en un tubo de vidrio sellado al vacío. Dentro de este tubo se encuentra un filamento de tungsteno y dos electrodos (ánodo y cátodo). El ánodo (electrodo positivo) es el receptor de electrones formado por un cilindro de cobre incrustado con un botón de tungsteno que sirve de blanco para los rayos catódicos producidos en el cátodo. El cátodo (electrodo negativo) es el productor de electrones y consiste en una pantalla de molibdeno que rodea el filamento.

Los átomos están separados a una distancia en el orden de la longitud de onda de los rayos-X, estos pueden ser dispersados por interferencia constructiva [35]. La difracción será completa sólo si la longitud de onda (λ) es de la misma magnitud que la distancia entre los centros que dispersen el espectro. Al entrar en contacto un haz de rayos-X con el cristal de la muestra, el haz es dispersado en diferentes direcciones según la simetría y orientación de los átomos. El fenómeno de difracción genera un patrón de intensidades que permiten una interpretación gráfica de la ubicación de cada grupo de átomos en los cristales de la muestra como se indica en la figura 2.12.

$$\lambda = n2dsen\Theta \quad (9)$$

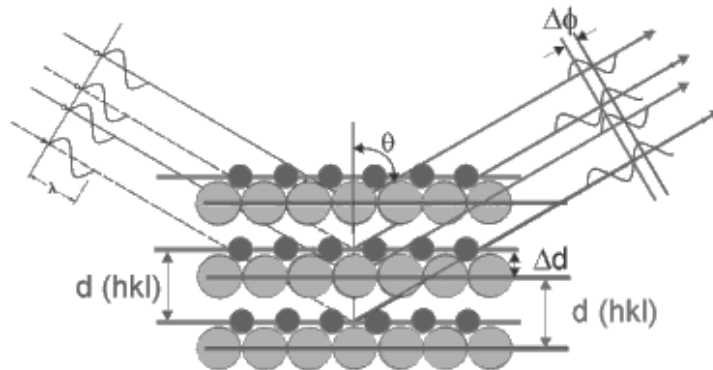


Figura 2.12. Reflexión de Bragg en una muestra sólida cristalina. En $n=1$ (permisividad del aire) [36].

De esta manera la difracción de rayos-X muestra la interferencia constructiva que se da en los materiales cristalinos y es representada por la ley Bragg (ecuación 9), donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el haz incidente y la superficie de la muestra [36-38].

2.5.2. Refinamiento Rietveld.

El método de refinamiento Rietveld se utiliza ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos para refinar patrones característicos de difracción de rayos-X de estructuras cristalinas. Consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-X utilizando el estadístico de diferencia por mínimos cuadrados [38]. De esta manera es posible obtener un buen ajuste entre las condiciones teóricas y experimentales.

El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc. La función que se reduce por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la ecuación (10) [38]:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{calc})})^2 \quad (10)$$

En donde, $y_{i(\text{obs})}$ y $y_{i(\text{calc})}$ son las intensidades experimentales y calculadas en un punto i del patrón de difracción, W_i es el peso a las intensidades. La sumatoria representa la suma de todas las lecturas bajo estas condiciones en cada uno de los puntos del patrón de difracción. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que

dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_j adopte el valor mínimo posible [38].

Para el tratamiento y análisis de los datos obtenidos se requieren programas computacionales de interface sencilla y regularmente son de uso libre. El usuario sólo requerirá las características teóricas ya calculadas de su material y elegir las *funciones de perfil* que requiera. La forma de perfil del difractograma se ajusta a las funciones, *Pseudo-Voigt*, *Pseudo-Voigt modificado* y la función *Pearson VII*. Estas funciones de perfil usan fórmulas matemáticas que permiten el refinamiento de la estructura y análisis de tensiones y microtensiones en el mismo programa computacional [39].

Rietveld sugirió la medición lenta de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción). La intensidad de un pico de difracción de rayos-X se calcula empleando la ecuación (11) [39].

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_K L_{k,j} F^2_{k,j} \Phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (11)$$

Donde $Y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción, $y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j , S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j , $K_{k,j}$ representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j , $L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad, $F^2_{k,j}$ es el Factor de estructura de la fase j , $\Phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de

la fase j , $P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria, A es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción y por último $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción. Una manera de determinar la cantidad de cada una de las fases en una mezcla como derivada de un componente de un componente del análisis Rietveld del patrón de difracción de polvos, se consideran la masa y el volumen de la celda unitaria. Si se identifican todas las fases cristalinas, la fracción de peso W de la fase p se define según la ecuación (12). Donde S , Z , M y V son, el factor de escala Rietveld, el número de fórmula por celda unitaria, la masa de la fórmula unidad y el volumen de la celda unitaria respectivamente [37].

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_i S_i(ZMV)_i} \quad (12)$$

Para determinar la calidad del refinamiento en cada una de las etapas que lo conforman es necesario considerar los parámetros R . El parámetro R_f , es el factor de estructura y relaciona la intensidad experimental en el punto i con la intensidad calculada en el mismo punto (ecuación 13). El parámetro R_w , es el factor del patrón analizado en peso y relaciona las intensidades observadas y las calculadas con $W_i = 1/y_{0i}$ (ecuación 14).

$$R_F = \frac{\sum_i I_{0i}^{1/2} - I_{ci}^{1/2}}{\sum_i I^{1/2}} \quad (13)$$

$$R_W = \left[\frac{\sum_i W_i (y_{0i} - y_{ci})^2}{\sum_i W_i y_{0i}^2} \right]^{1/2} \quad (14)$$

El indicador de la Bondad de Refinamiento (X^2) [38] se muestra en la ecuación (15), donde R es el factor esperado, N el número de datos y P el número de parámetros de refinamiento empleados. Es importante considerar que el valor óptimo debe ser menor a 1.3 [38-39].

$$X^2 = \left[\frac{S_y}{N-P} \right]^{1/2} = \left[\frac{\sum i W_i (y_{0i} - y_{ci})^2}{N-P} \right]^{1/2} \quad (15)$$

Capítulo 3. Desarrollo experimental.

En este capítulo se describe el método de síntesis y deficiencia de oxígeno inducida. También, se realiza una breve descripción de las técnicas de análisis para la caracterización de las fases producto en diferentes atmósferas.

3.1. Equipo termogravimétrico.

La muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{SrFeO}_{2.5}$ en su nomenclatura nominal) se preparó siguiendo el método de reacción en estado sólido utilizando una balanza termogravimétrica de la marca Setaram, modelo Setsys Evolution 16/18, con una precisión de 0.003 mg. Las muestras de análisis se encuentran en forma de partículas sólidas, las cuales son colocadas en un crisol de alúmina para su análisis termogravimétrico. El crisol con la muestra se coloca a su vez en una canastilla de platino la cual se encuentra suspendida en un extremo del mecanismo de la balanza utilizando un alambre platino. Tanto la canastilla como el crisol se sitúan dentro de la sección de mayor temperatura del reactor vertical. El reactor de la termobalanza consiste de un tubo de alúmina con un diámetro interior de 18 mm.

El control y monitoreo de temperatura se lleva a cabo utilizando un termopar Pt-Pt/13%Rh (tipo-S). El termopar se encuentra justo debajo de la posición final del crisol; de esta manera la temperatura registrada por el termopar es muy aproximada a la temperatura de la muestra. La termobalanza es controlada por medio de un equipo de cómputo personal a través de una interfaz. Un sistema de inyección de gases alimenta el gas de trabajo a la cámara de reacción utilizando controladores de flujo másico instalados en la termobalanza. El calentamiento del reactor se realiza por medio de una resistencia de grafito. La variación del peso de la muestra, producto de una reacción, se registra a intervalos comprendidos entre uno y tres segundos.

3.2. Síntesis de la fase SrFeO_{2.5} en estado sólido.

En el esquema de la figura 3.1 se muestra el proceso propuesto para la obtención del SrFeO_{2.5} a partir de los polvos reactivos Fe₂O₃ (Alfa Aesar, 99.5% de pureza) y SrCO₃ (Aldrich, 99.9% de pureza). Previamente, los polvos reactivos fueron secados en un horno de deshumidificador a 100°C durante un tiempo de 11h. Después, se mezclaron durante un tiempo de 1 h usando una relación estequiométrica de 2:1 (SrCO₃:Fe₂O₃). El proceso de mezclado en mortero ágata ha sido empleado con anterioridad para distribuir elementos dopantes en polvos y dispersar aglomerados de fases cerámicas [40].

La fase ordenada de tipo brownmillerita SrFeO_{2.5} se realizó aplicando un tratamiento térmico no isotérmico de calcinación a 1000°C a la mezcla 2SrCO₃ + Fe₂O₃ (figura 3.2) en una atmósfera de helio grado cromatográfico (99.9998%) con una $p_{O_2} < 3 \times 10^{-6}$ atm. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 1000°C seguida de una rampa de enfriamiento de 25°C/min.

La síntesis de fases cerámicas altamente ordenadas se obtiene regularmente por síntesis sol-gel o molienda mecánica, sin embargo, empleando técnicas de reacción sólido-gas es posible obtener un producto de alta calidad para las aplicaciones técnicas y científicas a las que materiales iso-estructurales como SrFeO_{2.5} son generalmente sometidos. Recientemente, autores como Tsujimoto [1] sugiere que las reacciones sólido-gas ofrecen ventajas sobre las técnicas de calcinación isotérmica y síntesis química tradicionales. En el presente trabajo se recurre a la técnica de termogravimetría para monitorear las reacciones en estado sólido de partículas precursoras bajo un régimen no isotérmico con atmósfera controlada para la síntesis de un SrFeO_{2.5} de alta cristalinidad.

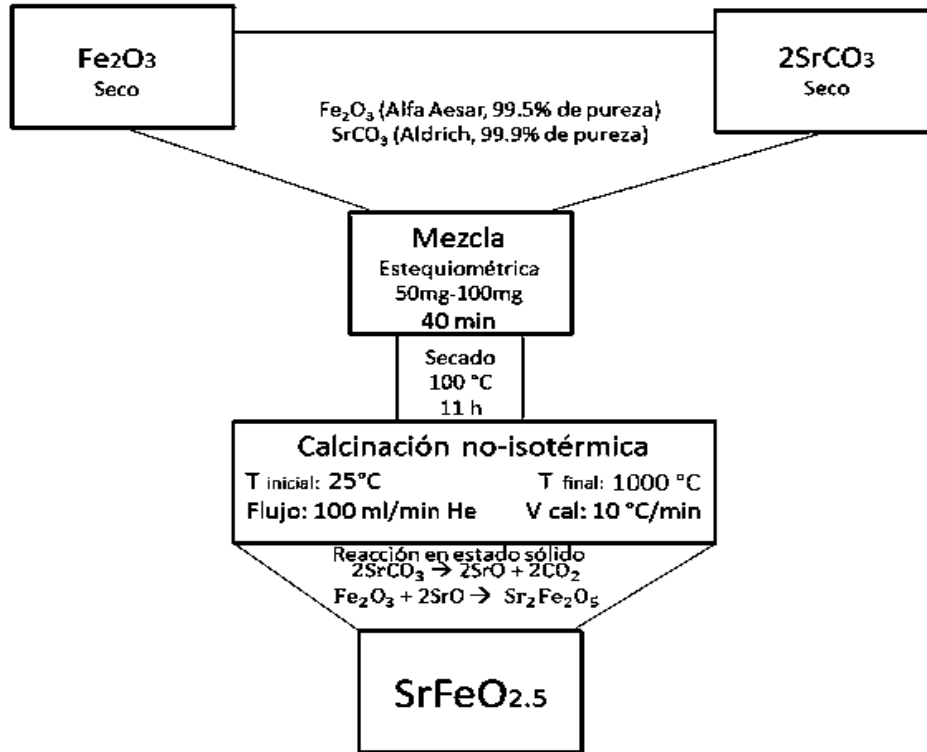


Figura 3.1. Esquema de la ruta experimental propuesta para la síntesis del SrFeO_{2.5}

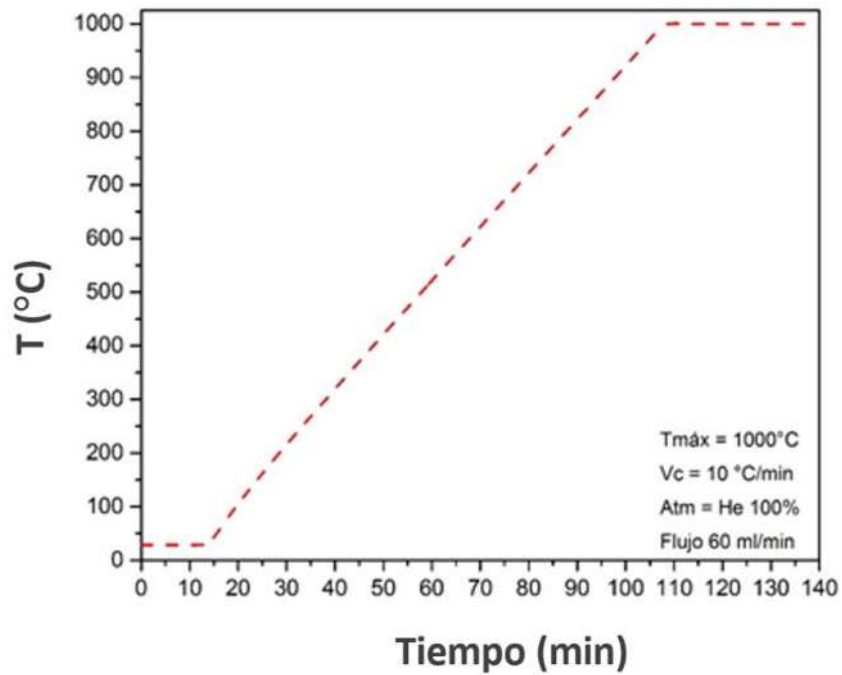


Figura 3.2. Diseño de condiciones experimentales propuestas para la síntesis del SrFeO_{2.5} mediante TGA.

3.3. Análisis de la deficiencia de oxígeno en la fase SrFeO_{2.5}.

La deficiencia de oxígeno fue analizada por termogravimetría. La fase SrFeO_{2.5} fue sometida a un tratamiento térmico bajo atmósfera controlada hasta 1000°C. La velocidad de calentamiento fue de 3, 10 y 15 °C/min. Al alcanzar la temperatura máxima de calentamiento, la muestra fue mantenida durante 30 minutos a temperatura constante a fin de observar variaciones en el cambio de peso que sugieran la continuidad de la deficiencia de oxígeno.

La pO_2 del sistema fue establecida bajo tres condiciones diferentes: la primera en una atmósfera completamente inerte, la segunda en una atmósfera reductora y por último en una atmósfera oxidante. Sin embargo, aunque la variación en la pO_2 permite evaluar el rango de estabilidad estructural en función de dos aspectos termodinámicos fundamentales como la temperatura y la pO_2 , se requiere exponer la fase SrFeO_{2.5} al ambiente y evaluar la integridad de la fase a la intemperie.

3.3.1. Deficiencia de oxígeno en atmósfera inerte (He).

La deficiencia ordenada de oxígeno en el SrFeO_{2.5} bajo condiciones inertes requirió usar un gas de acarreo no reactivo para obtener una atmósfera de trabajo con una pO_2 muy baja. El gas usado fue He grado cromatográfico cuyo contenido de oxígeno es, de acuerdo al fabricante es menor a 3 ppm.

El SrFeO_{2.5} fue colocado dentro de un crisol de Al₂O₃ usando una cantidad de muestra de entre 30-40 mg. Fueron evaluadas tres velocidades de calentamiento a 3, 5 y 10 °C/min a un flujo constante de He de 60 ml/min.

3.3.2. Deficiencia de oxígeno en atmósfera oxidante (Aire).

Para la deficiencia ordenada de oxígeno de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ en una atmósfera oxidante fue usado aire seco como gas de trabajo. Esta situación emula las condiciones en las que la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ es expuesta en aire al emplearse como base para celdas de detección de gas $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{10}$ [41].

Para la experimentación, muestras de $\text{SrFeO}_{2.5}$ entre 30 y 50 mg fueron colocadas en un crisol y calentadas a razón de 3, 5 y 10 °C/min a un flujo constante de 60 ml/min de aire. En esta serie experimental no fue necesario realizar un vacío por la naturaleza de la atmósfera de trabajo.

3.3.3. Deficiencia de oxígeno en atmósfera reductora (2% H_2 /He).

Una atmósfera reductora es empleada para la descomposición de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ al ser utilizado como fase precursora en la síntesis de cerámicos de magnetorresistencia colosal. Por lo tanto, inducir la deficiencia no ordenada de oxígeno durante la reducción de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ permite comprender el efecto del H_2 al interactuar con la fase precursora. El gas de acarreo empleado fue una mezcla gaseosa de un gas inerte y un gas reductor (He/H_2) en concentración de 2% de gas reductor en flujo total constante de 100ml/min debido a las limitaciones de los controladores de flujo másico integrados en la termobalanza. Las muestras de entre 30 y 40 mg requirieron un vacío previo para asegurar el control de la atmósfera dentro del reactor.

3.3.4. Deficiencia de oxígeno en atmósfera ambiente.

Considerando las fases $\text{SrFeO}_{2.5}$ y $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ son iso-estructurales [42], una muestra de 50mg de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ fue expuesta durante 120 días al ambiente para su posterior

caracterización por medio de DRX y evaluación de su estabilidad estructural de la fase sin que esta haya sido expuesta a algún factor que promueva el fenómeno de deficiencia de oxígeno.

3.4. Caracterización de la fase SrFeO_{2.5}.

Para la caracterización química y morfológica de la base SrFeO_{2.5}, así como de las fases resultantes del proceso de deficiencia en aire se emplearon los equipos de FE-SEM y DRX situados en las instalaciones del IIMM de la UMSNH.

3.4.1. Difracción de rayos-X (DRX).

Las fases producto obtenidas en los experimentos termogravimétricos fueron caracterizadas empleando un difractómetro Bruker modelo D8 Advance de geometría Bragg-Brentano [43] con un voltaje de 50kv y una intensidad de corriente de 30mA usando radiación K_α de un filamento de Cu y un filtro de Ni para suprimir la fluorescencia producida por el Fe en la muestra. Se utilizó un porta muestras de vidrio de silicio pulido sin orientación preferencial. Además, se colocaron ventanas de divergencia o aperturas de divergencia para el haz incidente y el difractado. Para el análisis de las fases se consideró un tiempo por paso de 2s y un rango angular 2theta de 15-90° con un desplazamiento por paso de 0.02°.

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La MEB fue utilizada para caracterizar la morfología de las partículas resultantes usando un equipo de emisión de campo (FE-SEM) marca JEOL modelo JSM-7600F. Las imágenes fueron capturadas empleando la técnica de detección de electrones secundarios y retrodispersados. Una fuente incidente de punta afilada de LaB₆, una caída de voltaje de 5kv y una intensidad de corriente de 70 μA fueron los parámetros de operación para la captura de las imágenes.

Capítulo 4. Análisis de resultados y discusión.

4.1. Síntesis de la fase SrFeO_{2.5}.

4.1.1. Análisis termogravimétrico de la síntesis del SrFeO_{2.5}.

La síntesis de la fase SrFeO_{2.5} se realizó por la calcinación de la mezcla estequiométrica de los reactivos SrCO₃ y Fe₂O₃ de acuerdo a las reacciones químicas que ocurren de manera simultánea representadas por las ecuaciones (16) y (17).



La primera etapa es la reacción química de descomposición del SrCO₃ en la ecuación (16), el producto de esta reacción está compuesto por una fase gaseosa (CO₂) y dos fases sólidas precursoras el SrO y el Fe₂O₃. La reacción requiere estar balanceada estequiométricamente; por lo tanto, la cantidad de masa de la fase gaseosa corresponde en su totalidad a una fracción de la masa inicial del material. La segunda etapa es la reacción química en estado sólido entre las fases precursoras SrO y Fe₂O₃. El mecanismo de reacción es un proceso difusivo entre las especies químicas. Como propuso Valenzuela [34], la reacción depende de la temperatura y las mismas condiciones fueron empleadas para la síntesis de la fase SrFeO_{2.5} descrita en el capítulo 3.

Es necesario encontrar el porcentaje de pérdida de peso (ΔW_{teo}) calculado teóricamente para cada una de las etapas de las reacciones químicas, empleando cálculos para el balance de materia, el porcentaje de ΔW_{teo} de la reacción se muestra en la tabla I. Es importante comprender que la cantidad de peso perdido producto de la reacción es atribuido únicamente a la pérdida teórica del producto volátil.

Tabla I; Balance de materia para la reacción de síntesis de la fase SrFeO_{2.5}.

	Reactivos		Productos	
Compuesto	SrCO ₃	Fe ₂ O ₃	SrFeO _{2.5}	CO ₂
W_{teo} (g/mol)	147.62	80	183.62	44
W_{teo} (%)	64.854	35.146	80.67	19.33

Por otro lado, el porcentaje de la pérdida de peso experimental (ΔW_{exp}) con respecto a la cantidad de masa inicial de la muestra al inicio del experimento se define como lo muestra la ecuación (18), en la cual W_0 corresponde a la cantidad de masa inicial de material cargado y W_i la cantidad de masa al final del experimento.

$$\Delta W_{\text{exp}} = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100 \quad (18)$$

Los datos obtenidos de ΔW_{exp} en función del tiempo se emplean para realizar una curva para el análisis de los resultados de la termogravimetría. La gráfica de la síntesis en estado sólido del SrFeO_{2.5} en atmósfera de He se muestra en la figura 4.1. La curva

termogravimétrica muestra el comportamiento característico de una reacción de síntesis completa ya que el cambio de peso permanece constante en la última etapa; además, en proceso donde existe una sola reacción. La velocidad de la conversión aumenta hasta llegar a una velocidad máxima y disminuye gradualmente hasta completar la reacción. El comportamiento observado y la cantidad de peso perdido demuestran que la reacción de síntesis de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ corresponde a las ecuaciones (16) y (17).

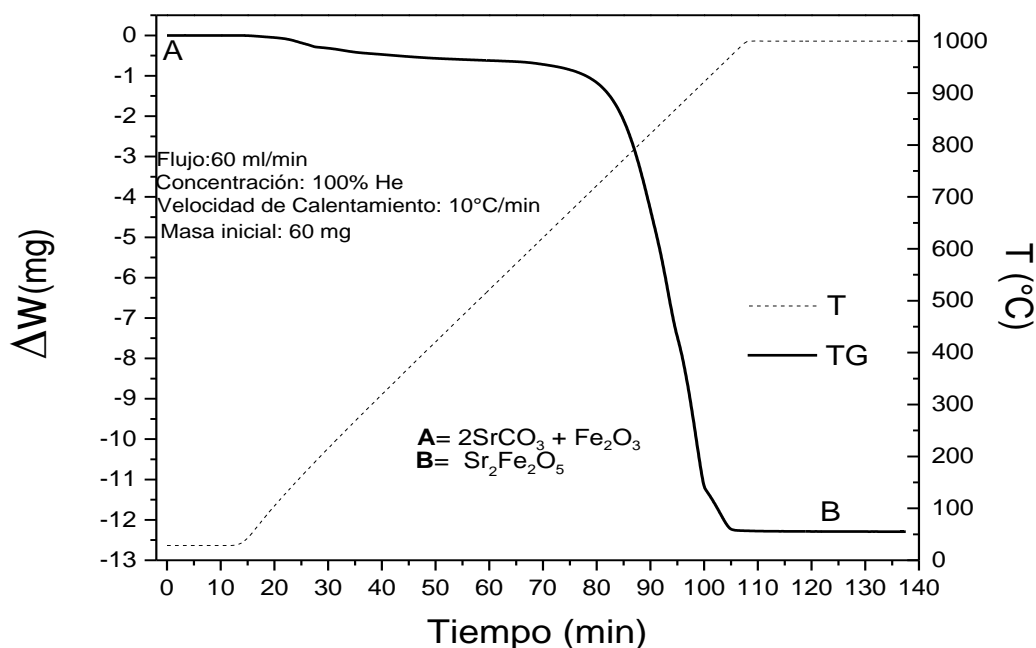


Figura 4.1. Curva termogravimétrica de la síntesis no-isotérmica del $\text{SrFeO}_{2.5}$. TG=Termogravimetría, T=Temperatura.

Además, la adición de energía en forma de calor incrementa la temperatura durante el experimento de termogravimetría, se observa un inicio de reacción desde temperaturas alrededor de 400°C y alcanza una velocidad máxima de reacción a partir de aproximadamente los 600°C . El notable incremento en la velocidad de pérdida de peso es atribuido a la descomposición del SrCO_3 en $\text{SrO}_{(\text{sólido})} + \text{CO}_{2(\text{gas})}$ dentro del rango de temperaturas de $600\text{-}750^\circ\text{C}$. Alrededor de los 1000°C , la reacción está completamente finalizada.

Sin embargo, aun cuando la gráfica presenta una pérdida de peso estable en la temperatura de la isoterma, al final del experimento, es necesario comparar la pérdida de peso experimental con la pérdida de peso teórica y calcular el denominado factor de conversión X . El factor de conversión es la relación de la cantidad de peso experimental perdido con respecto a la pérdida de peso calculado teóricamente como se muestra en la ecuación (19).

$$X = \frac{\Delta W_{\text{exp}}}{\Delta W_{\text{teo}}} \quad (19)$$

El valor de X para cuando una reacción termina satisfactoriamente debe ser $X=1$. El resultado puede o no presentar ligeras variaciones. La incertidumbre en X radica principalmente en las condiciones iniciales de la muestra de trabajo y el ruido instrumental generado por vibraciones externas al equipo. En la figura 4.2 se muestra la gráfica de X vs T para síntesis de $\text{SrFeO}_{2.5}$ en las condiciones experimentales descritas con anterioridad. El valor de X es ligeramente superior a 1; sin embargo, se encuentra dentro de un rango de tolerancia.

Los datos adquiridos experimentalmente fueron comparados con los obtenidos por Valenzuela [34], para síntesis efectiva de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. Cabe resaltar, que posterior a evaluar las cantidades de masa variable, los flujos másicos de gas y las velocidades de calentamiento es posible obtener la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ sin la necesidad de un aporte térmico que supere el límite de 950°C a una velocidad de calentamiento de hasta $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, efecto que reduce el costo de síntesis de la fase de interés.

Las condiciones experimentales propuestas para la síntesis, como el flujo del gas de acarreo, cantidad de masa y velocidad de calentamiento son similares a las evaluadas por Valenzuela [34] y tanto la cinética como los datos experimentales obtenidos concuerdan con los reportados para la síntesis efectiva de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$.

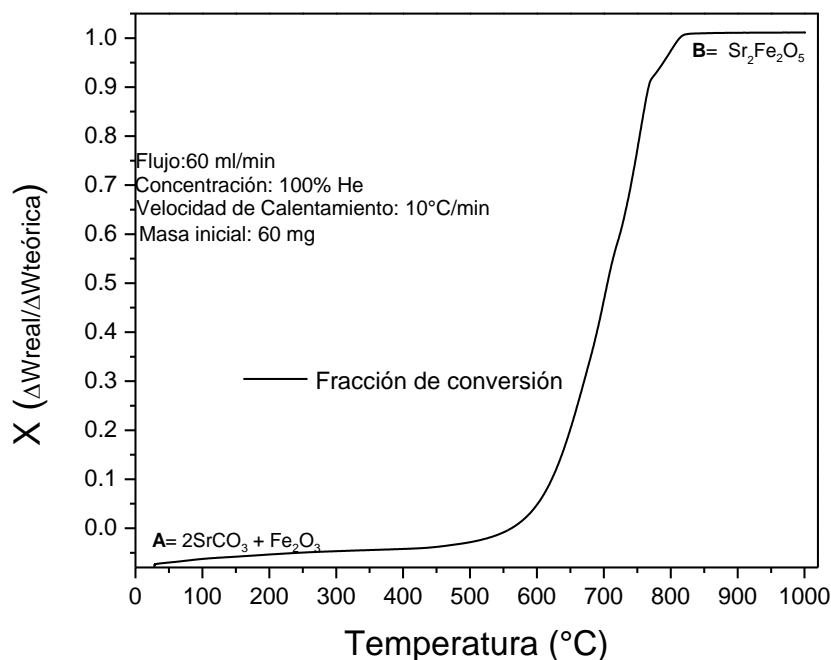


Figura 4.2. Gráfica de X vs T para la reacción de síntesis del $\text{SrFeO}_{2.5}$.

4.1.2. Caracterización de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$.

4.1.2.1. Difracción de rayos-X.

La fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ fue confirmada mediante difracción de rayos-X por el método de polvos como se muestra en la figura 4.3 b); la muestra experimental fue comparada e indexada empleando los software X Pert HighScore Plus y X Powder 12.

El análisis del patrón de referencia permitió corroborar que la estructura cristalina corresponde al Powder Diffraction File (PDF): 98-000-1548 reportada para la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ mostrado en la figura 4.3(a), donde todos los picos experimentales corresponden al mismo ángulo de difracción.

En la comparación de difractogramas es clara la presencia de pequeñas trazas ajenas al espectro de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ que se muestran en el difractograma de referencia no fueron

indexadas debido a la baja intensidad mostrada en el espectro resultante. Sin embargo, las trazas que se indican en forma de picos tenues pueden ser atribuidas a la formación, de compuestos del sistema Sr-Fe-O con una composición química similar al resto de la muestra pero con un arreglo cristalino alterno producto de la textura y esfuerzos residuales generados durante la síntesis de la fase muestra. Posteriormente fue indexada la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ perteneciente a la tarjeta PDF de referencia con los picos trazas no pertenecientes.

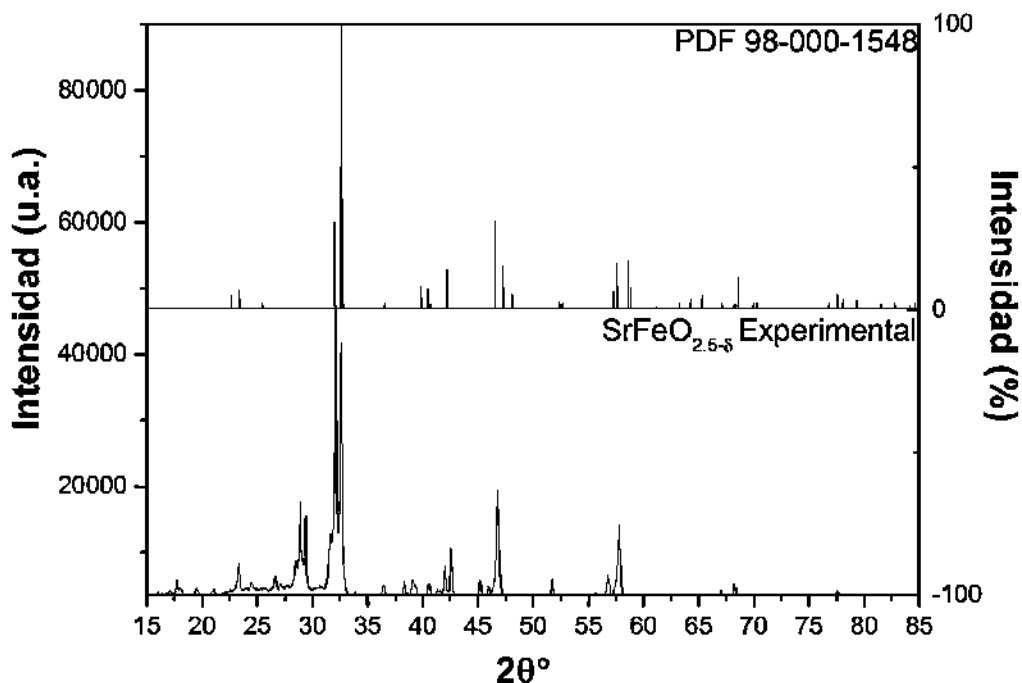


Figura 4.3. Resultados de DRX de la síntesis de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$; a) Patrón PDF de referencia y b) Patrón obtenido.

Una vez confirmada la formación exitosa de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ por el método de termogravimetría los resultados del TGA garantizan la conversión del total de la mezcla precursora con una elevada pureza, debido a la nula cantidad de picos sin identificar.

4.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

La morfología superficial del $\text{SrFeO}_{2.5}$ se caracterizó empleando la técnica de electrones secundarios (SEI). La técnica permite apreciar en la figura 4.4 una imagen de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ con 10000 X al momento de la captura. La morfología de la fase es irregular por el proceso de sinterizado que alcanzó el material, sin embargo; es posible detectar un cierto grado de hábito cristalino ortorrómbico en las partículas que preferentemente han sinterizado y comienzan a crecer gracias a la nula presencia de artefactos.

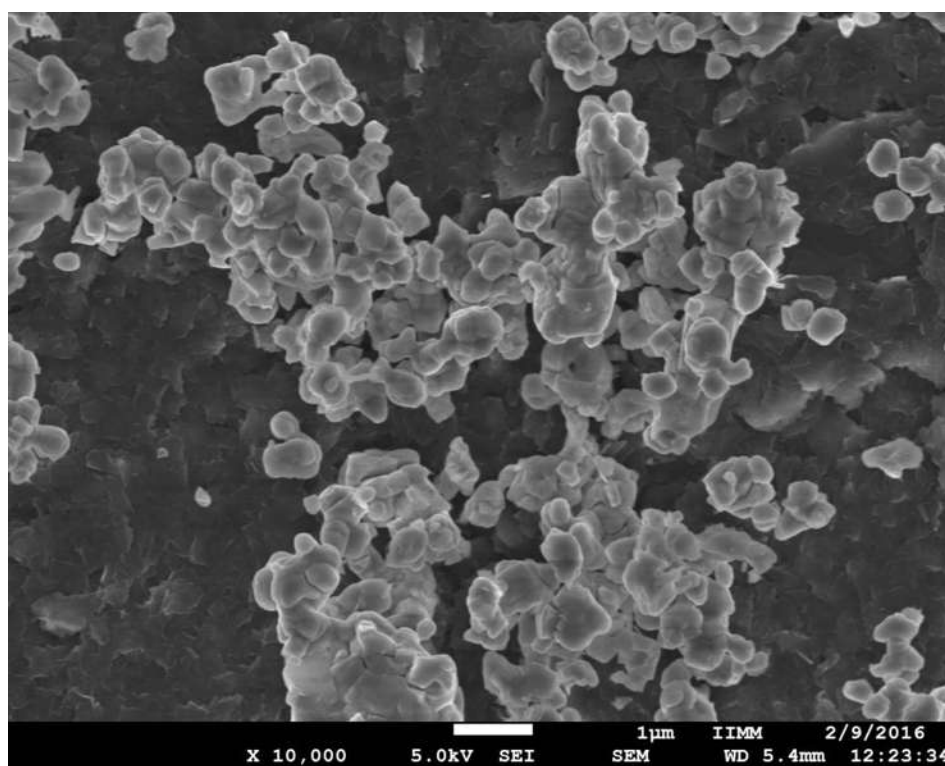


Figura 4.4. Micrografía de las partículas del $\text{SrFeO}_{2.5}$.

La fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ presentó un alto grado de sinterización producto de una elevada exposición a altas temperaturas. Por lo tanto, este grado de sinterización permite una disminución de la separación entre las partículas; tal efecto facilita difusión de las especies químicas formadoras obteniendo un producto cristalino de una sola fase.

Aún cuando la sinterización es apreciada con claridad, es posible notar un cierto hábito cristalino ortorrómbico en las partículas con menor grado de sinterizado. Las partículas aglomeradas sin sinterizar presentaron un tamaño menor a $1\mu\text{m}$. Un tamaño de partícula pequeño incrementa el área superficial de contacto reduciendo la barrera energética necesaria por la elevada energía de superficie libre para llevar a cabo la nucleación en un inicio y el crecimiento del cristal. En el fondo se muestra de color más oscuro la película adhesiva agregada para mantener la muestra en una posición adecuada dentro del equipo y evitar la dispersión del material.

4.2. Análisis de la deficiencia de oxígeno.

El proceso de síntesis de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ es altamente reproducible, con el procedimiento descrito se obtuvieron resultados satisfactorios. Tomando en cuenta la efectividad de la técnica de termogravimetría, esta se utilizó con algunas adecuaciones para analizar la deficiencia ordenada de oxígeno. Por lo tanto, un TGA con el control de condiciones termodinámicas de temperatura y $p\text{O}_2$ fue realizado. Las condiciones experimentales como flujo másico de gas de trabajo, cantidad de masa experimental y velocidades de calentamiento fueron las óptimas para cada uno de los casos evaluados.

La deficiencia ordenada de oxígeno, como ya se demostró, es influenciada por la temperatura a la que la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ es sometida. Sin embargo, considerando las características observadas por Schmidt [44] para el sistema $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$ expuesto a diferentes $p\text{O}_2$ y el comportamiento de la fase desde temperatura ambiente; se propuso evaluar el sistema $\text{SrFeO}_{2.5}$ a diferentes atmósferas variando el contenido de oxígeno con la finalidad de emular las condiciones de trabajo a las que se somete la fase de estudio para diferentes aplicaciones.

Tres son las condiciones de aplicación de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$; la primera, empleada por el grupo de trabajo del Dr. R. Morales Estrella y Valenzuela [34], es como fase precursora en la síntesis de cerámicos multifuncionales y es sometido a una atmósfera reductora

(2% H₂/He), la segunda condición es una atmósfera oxidante (aire seco) que emula las condiciones de trabajo ambientales al aplicar el material como membranas de detección de gas y celdas de separación de oxígeno y la tercera una atmósfera inerte (He) que permitió mantener y estudiar la integridad del material de estudio sin reacción del sistema con los alrededores.

4.2.1. Deficiencia de oxígeno en atmósfera inerte (He).

La deficiencia de oxígeno de la fase SrFeO_{2.5} bajo condiciones de atmósfera inerte se realizó un ciclo térmico similar al empleado para la síntesis de la fase inicial, variando únicamente la velocidad de calentamiento a un valor considerablemente menor, es decir, 3°C/min. La figura 4.5 muestra la curva termogravimétrica para el procedimiento descrito.

El comportamiento de la curva producto del TGA es errático y no muestra una forma típica de reacción de oxidación, ni de reducción. El comportamiento es afín a una ganancia y posterior pérdida de peso, y es claro que el material sufre un proceso de adsorción-desorción de átomos de oxígeno en la estructura del SrFeO_{2.5}. Cabe resaltar que la muestra en ningún momento durante el proceso de síntesis de la fase inicial, o en su posterior análisis de deficiencia fue expuesta a una atmósfera diferente a la inerte durante el TGA.

Para explicar el proceso absorción y desorción de átomos de oxígeno en la estructura de la fase SrFeO_{2.5} se presenta la ecuación (20) que define la descomposición del SrFeO_{2.5} donde $V\ddot{o}$ es el valor de las vacancias de la celda, en equilibrio es aproximadamente 1/6 del valor inicial [43], y δ es un coeficiente dado por la deficiencia de oxígeno con un valor que va de 0.5-0.



Esta inserción o salida de oxígeno estructural se verá reflejado en los gradientes de peso mostrados en las gráficas de TGA. Por definición, el proceso no debería efectuarse pues el sistema se encontraba con una pO_2 considerada como impureza en el gas de helio empleado (3 ppm máximo); sin embargo, la fase $SrFeO_{2.5}$ en una atmósfera inerte mantiene una constante pérdida de peso

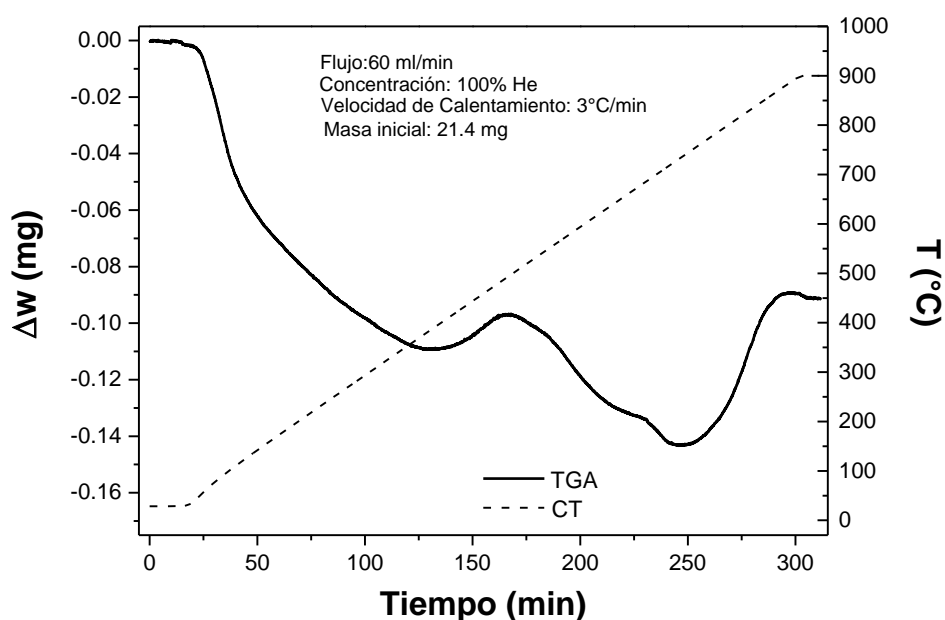


Figura 4.5. Curva termogravimétrica del $SrFeO_{2.5}$ sometido a calentamiento en una atmósfera completamente He y sin ser expuesta al ambiente.

En la Figura 4.5 la fase $SrFeO_{2.5}$ presenta cuatro comportamientos en rangos de temperatura que en principio no debería de perder peso. El primer comportamiento se presenta desde temperatura ambiente hasta los $350^{\circ}C$, en este punto el carácter del sistema desorbe átomos de oxígeno de manera constante hasta estabilizar por un periodo corto. El segundo comportamiento comienza inmediatamente después y el carácter de la fase cambia y el sistema absorbe átomos de oxígeno hasta alcanzar una temperatura cercana a los $500^{\circ}C$. El tercer cambio del sistema es una desorción constante de átomos de oxígeno

hasta alcanzar una temperatura cercana a los 723°C que como lo propuso Kozhevnikov [28] la fase SrFeO_{2.5} al llegar a esta temperatura crítica buscará alcanzar un equilibrio químico y estructural, en el cual, si la material presenta deficiencia hipoestequiométrica de oxígeno tenderá a absorber el oxígeno presente en ambiente como sucede en la condición descrita en este caso; de no ser así y al no superar el contenido de oxígeno apical el sistema tenderá a desorber átomos de oxígeno al ambiente. Posteriormente, en la cuarta etapa aunque la fase gana peso no es el suficiente para regresar a las condiciones iniciales culminando con una crítica pérdida de peso para las condiciones termodinámicas de temperatura y pO_2 evaluadas.

Por otro lado, una muestra de la fase SrFeO_{2.5} fue expuesta al ambiente por 12 h justo después de completar el proceso de síntesis. Una vez concluida la exposición, se indujo un tratamiento de calentamiento bajo las condiciones que se muestran en la figura 4.5 para el TGA de la deficiencia de oxígeno de la fase SrFeO_{2.5} sin exposición al ambiente. La curva termogravimétrica resultante de la fase expuesta se muestra en la figura 4.6 en la que el comportamiento adquirido por la fase es característico para una reacción donde se completó la reacción química a evaluar.

Durante el proceso de deficiencia de oxígeno inducido bajo condiciones inertes, teóricamente ninguna reacción química debería llevarse a cabo. Por lo tanto el fenómeno de la pérdida de peso aún en una atmósfera inerte es atípico. El comportamiento de la fase bajo estas condiciones no presentó un cambio de carácter físico, es decir, no absorbió átomos de oxígeno; por lo contrario, la pérdida de peso es constante desde temperatura ambiente y hasta llegar a la temperatura máxima de calentamiento en la cual el carácter de fase se estabiliza.

Es importante resaltar la coincidencia de los cambios de carácter mostrados en la figura 4.5 con los cambios de pendiente en la curva termogravimétrica de la figura 4.6. Al comparar las curvas resultantes en la condición inerte es claro que el potencial iónico del oxígeno de la fase SrFeO_{2.5}, al ser expuesto al ambiente, influye directamente en la

movilidad aniónica que deriva en la deficiencia de oxígeno hipostequiométrica en la estructura evaluada.

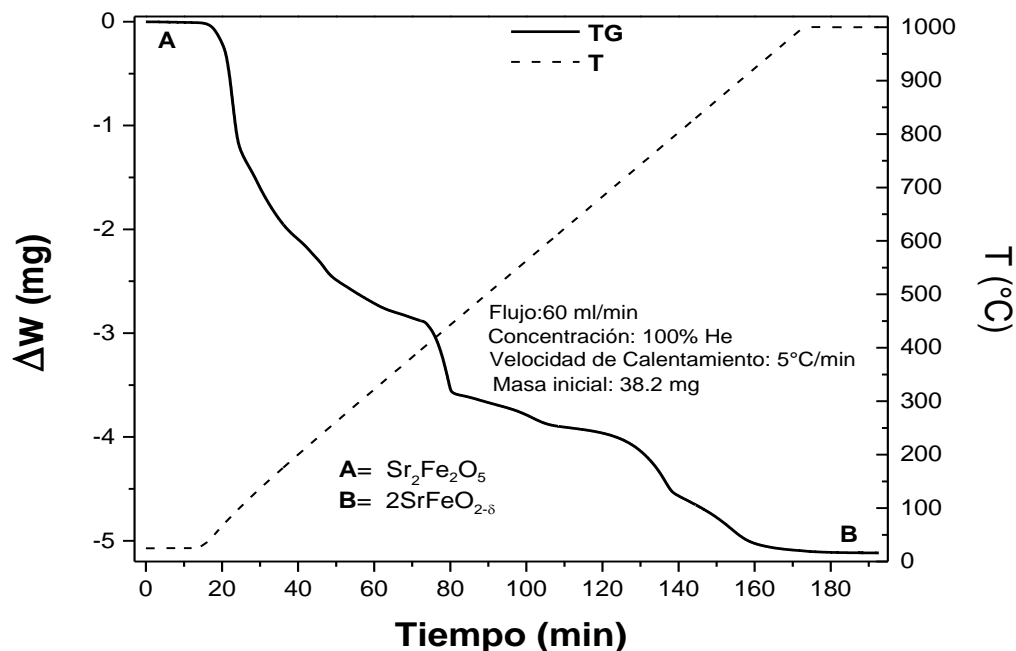


Figura 4.6. Curva producto del análisis TGA de la deficiencia de oxígeno del SrFeO_{2.5} bajo una atmósfera inerte.

Los resultados de la deficiencia de oxígeno de la fase SrFeO_{2.5} en una atmósfera inerte contrastan con los resultados reportados por Schmidt *et al* [44], en los cuales grafican una zona de estabilidad de la fase SrFeO_{2.5} para un rango de temperaturas a partir de los 673K (500°C) hasta los 1473K (1200°C) y p_{O_2} de entre 1×10^{-3} hasta 1×10^{-7} atm. La curva muestra una pérdida de peso desde temperatura ambiente en una atmósfera con una $p_{O_2} < 3 \times 10^{-6}$ atm. Sin embargo, Schmidt considera un cierto grado de influencia del potencial iónico del oxígeno dentro del fenómeno de deficiencia pero no es tan evidente como lo mostrado en las figuras 4.5 y 4.6.

En función de las condiciones propuestas por Schmidt [44] en la ecuación (21) se muestra el cálculo del coeficiente de reacción Q considerando una atmósfera empobrecida

de oxígeno como una atmósfera reductora tal y como sugiere Kozhevnikov [28], una constante de equilibrio K (ecuación 22) calculada por *Schmidt* a partir de una $\Delta G = 381$ kJ/mol a 1273 K obtenida experimentalmente y $\delta = 0.5$ para la ecuación 20 de la fase $\text{SrFeO}_{2-\delta}$.

$$Q_{\text{red}} = \frac{[V\ddot{o}][\text{SrFeO}_{2-\delta}]^2[p\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5][p\text{O}_2]}$$

$$\frac{[V\ddot{o}]}{[p\text{O}_2]^{-1/2}} \quad (21)$$

$$Q_{\text{red}} = [V\ddot{o}][p\text{O}_2]^{1/2}$$

$$K = e^{(-\Delta G/RT)} \quad (22)$$

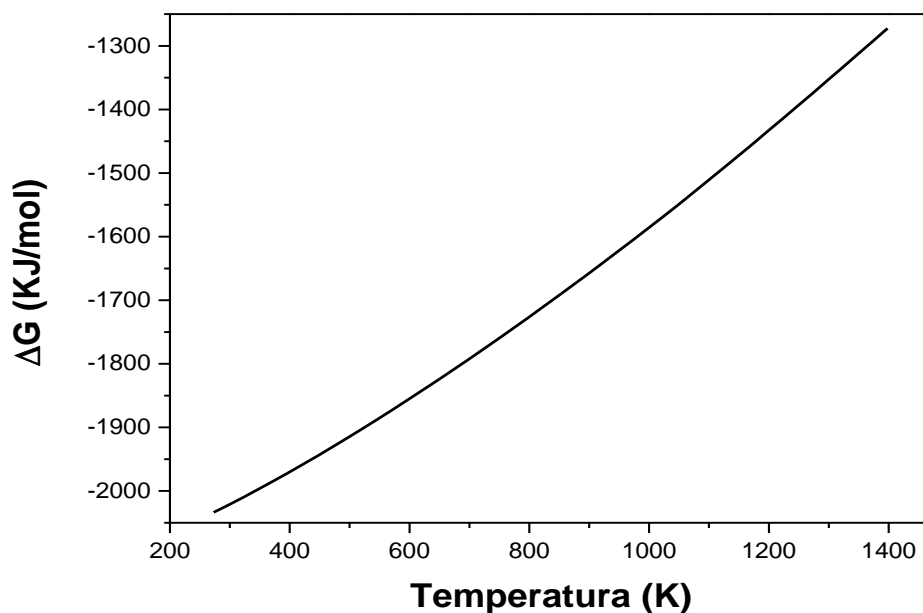


Figura 4.7. Gráfica de G vs T , calculada matemáticamente por Weaver [18] y graficada en este trabajo

Con los datos calculados a partir de las ecuación (21) y (22) es posible determinar la relación Q/K para el equilibrio químico. Considerando un valor de Q de 1.666×10^{-4} y una K de equilibrio de 4.347×10^{15} , resultando un valor de $(Q/K) < 1$ por lo tanto, la reacción se presentará de manera espontánea en la dirección escrita bajo las condiciones termodinámicas consideradas. En contraste a lo propuesto por Weaver [18] calculó la evolución de la energía libre de Gibbs (G), Entalpía (H) y Entropía (S) se obtienen datos experimentales suponiendo condiciones de equilibrio para atribuir la total dependencia de la deficiencia de oxígeno del $\text{SrFeO}_{2.5}$ al incremento de la temperatura como se muestra en la figura 4.7.

Los resultados de las figuras 4.5 y 4.6 comprueban la inestabilidad del material sometido a una rampa de temperatura, sin embargo, en comparación con el diferencial de peso teórico es mayor la pérdida de peso cuando el $\text{SrFeO}_{2.5}$ fue expuesto al ambiente por 12 h como se muestra en la figura 4.8 donde la fracción de conversión alcanzada por el material al inducirse a una deficiencia ordenada alcanza valores superiores a 1 (100% de conversión). Éste valor experimental se ve incrementado principalmente por la desorción de oxígeno por el sistema a los alrededores pues el estado entrópico del $\text{SrFeO}_{2.5}$ es muy elevado lo que facilita una deficiencia hiperestequiométrica del material, que al no tener un contenido de oxígeno estable el sistema tenderá a absorber oxígeno si lo requiere o a desprenderlo si la concentración de defectos se incrementa.

La Figura 4.8 muestra el comportamiento errático descrito por Kozhevnikov [28] donde la curva cambia de carácter en tres rangos de temperatura. Entre $350\text{-}400^\circ\text{C}$ se da el primer cambio; el material comienza con adsorción de oxígeno posterior a la desorción continua que mantenía desde temperatura ambiente. El segundo cambio se da justo después de llegar al denominado contenido “apical” de oxígeno se presenta una rápida desorción de oxígeno entre $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Por último cerca de los 750°C el material comienza con una transformación constante hasta los 850°C , punto en el que es más probable que el material estabilice su estructura desprendiendo átomos de oxígeno y estabilice cerca de los 950°C . Dentro de la curva de fracción de conversión se resalta el valor que teóricamente define la total conversión se las fases participantes en el proceso de deficiencia $\text{SrFeO}_{2.5} \rightarrow \text{SrFeO}_2$.

La fracción de conversión considera únicamente los cálculos esperados experimentalmente, sin embargo, no considera la cantidad de oxígeno absorbido por la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ durante el proceso de deficiencia.

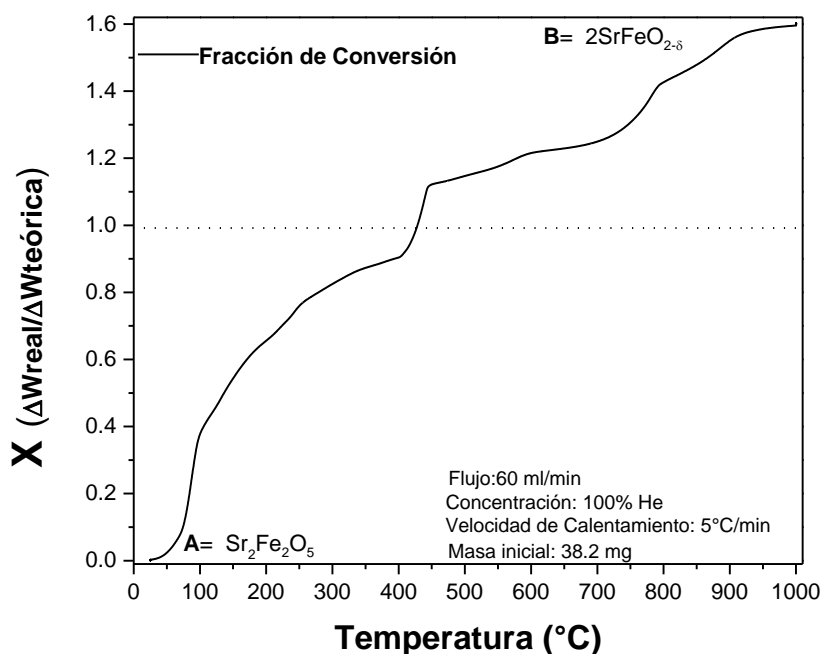


Figura 4.8. Curva de la Fracción de conversión del $\text{SrFeO}_{2.5}$ en una atmósfera inerte de He.

4.2.2. Deficiencia de oxígeno en atmósfera oxidante (Aire).

La curva termogravimétrica producto de la deficiencia ordenada de oxígeno inducida al $\text{SrFeO}_{2.5}$ sin ser expuesto al ambiente una vez completado el proceso de síntesis se muestra en la figura 4.9. De manera similar al comportamiento de la curva en atmósfera de He, la curva en atmósfera de aire presenta un comportamiento errático, sin embargo, las temperaturas límites determinados por los puntos críticos de temperatura varían considerablemente.

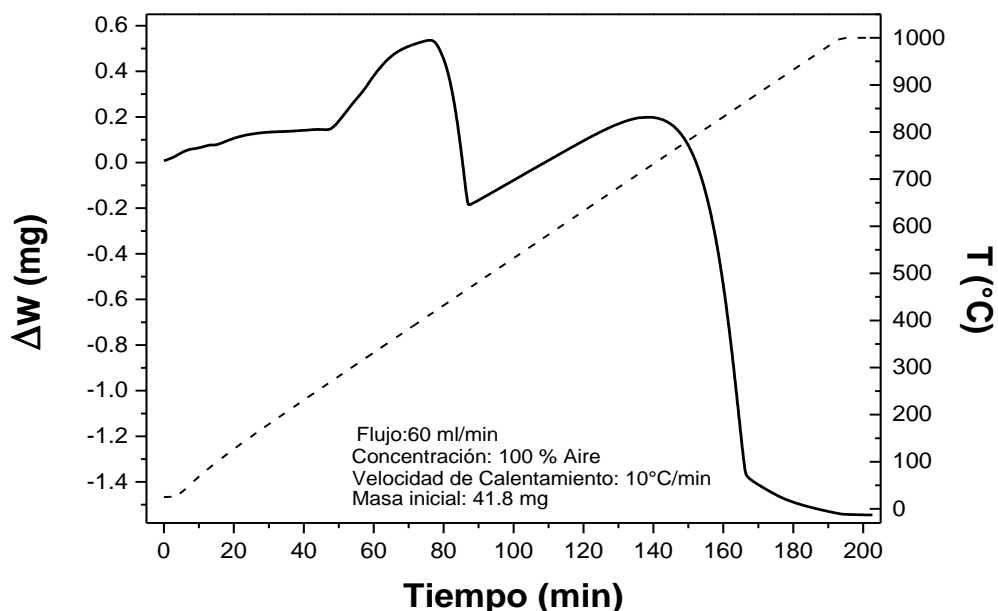


Figura 4.9. Curva termogravimétrica del $\text{SrFeO}_{2.5}$ sometido a calentamiento en una atmósfera completamente aire y sin ser expuesta al ambiente.

El primer punto que marca la temperatura crítica inicial se presenta los 300°C donde el material comienza un proceso de absorción de oxígeno mostrando una curva de oxidación y mantiene su carácter a una velocidad constante hasta llegar al segundo valor de 410°C . A esta temperatura, el carácter del $\text{SrFeO}_{2.5}$ comienza un proceso de desorción de átomos de oxígeno favorecido por la movilidad preferencial de los átomos al generarse un mayor espaciamiento entre celdas a una temperatura de 410°C . En este punto comienza una rápida desorción de oxígeno reflejada en pérdida de peso del material que se mantiene hasta aproximadamente 460°C , aun cuando del sistema se desorben átomos de oxígeno la cantidad que es desorbida supera la cantidad que absorbe el sistema lo que imposibilita regresar a condiciones iniciales. El siguiente cambio de carácter del sistema ocurre a una temperatura de 465°C donde comienza una nueva etapa de absorción de átomos de oxígeno hasta alcanzar su punto máximo muy cercano a las condiciones iniciales del experimento culminando a una temperatura de 633°C . En este rango, el $\text{SrFeO}_{2.5}$ presenta cierta estabilidad mientras la temperatura sea constante alrededor de los 828°C se mantendría la

estructura inicial del material aunque con un menor estado entrópico. Al mantenerse un calentamiento constante se llega al punto de temperatura crítica para el $\text{SrFeO}_{2.5}$ en aire a una temperatura de 830°C donde comienza una desorción rápida de oxígeno de la estructura ya re-oxidada hasta alcanzar la estabilidad en el punto máximo de pérdida de peso, aproximadamente 1000°C .

Por otro lado en la figura 4.10 se muestra la curva resultante del $\text{SrFeO}_{2.5}$, bajo las mismas condiciones experimentales que la figura 4.9, variando solamente el tiempo de exposición al ambiente por un aproximado de 12 h. Es sencillo notar la influencia de la exposición al potencial iónico de los alrededores del sistema y la influencia directa sobre la deficiencia hipoestequiométrica de oxígeno en el $\text{SrFeO}_{2.5}$. Al interactuar en sinergia con el aporte térmico se favorece la movilidad iónica de las especies formadoras principalmente del oxígeno que transforma paulatinamente la red al salir e ingresar de manera ordenada.

Para estas condiciones experimentales, es posible proponer un rango de trabajo que mantendrá cierta estabilidad estructural del $\text{SrFeO}_{2.5}$. De no ser superada la temperatura crítica de 795°C , a la cual se da inicio a un proceso de deficiencia hiperestequiométrica de oxígeno, que incrementa su rapidez a medida que se incrementa la temperatura y termina en una estabilidad en el punto máximo de deficiencia a la temperatura máxima evaluada de 1000°C . Durante el proceso no se observó algún punto en el que el material ganara peso, por lo tanto desde temperatura ambiente el material es susceptible al potencial iónico del oxígeno, la movilidad de los átomos de oxígeno formadores, movilidad y aparición de defectos, así como a captar moléculas ajenas a las especies químicas formadoras del sistema.

La Figura 4.8 muestra el comportamiento errático descrito por Kozhevnikov [28] donde la curva cambia de carácter en tres rangos de temperatura. Entre $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$ se da el primer cambio; el material comienza con adsorción de oxígeno posterior a la desorción continua que mantenía desde temperatura ambiente. El segundo cambio se da justo después de llegar al denominado contenido “apical” de oxígeno se presenta una rápida desorción de oxígeno entre $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$. Por último cerca de los 750°C el material comienza con una transformación constante hasta los 850°C , punto en el que es más probable que el material estabilice su estructura desprendiendo átomos de oxígeno y estabilice cerca de los 950°C .

Dentro de la curva de fracción de conversión se resalta el valor que teóricamente define la total conversión se las fases participantes en el proceso de deficiencia $\text{SrFeO}_{2.5} \rightarrow \text{SrFeO}_2$. proceso de deficiencia.

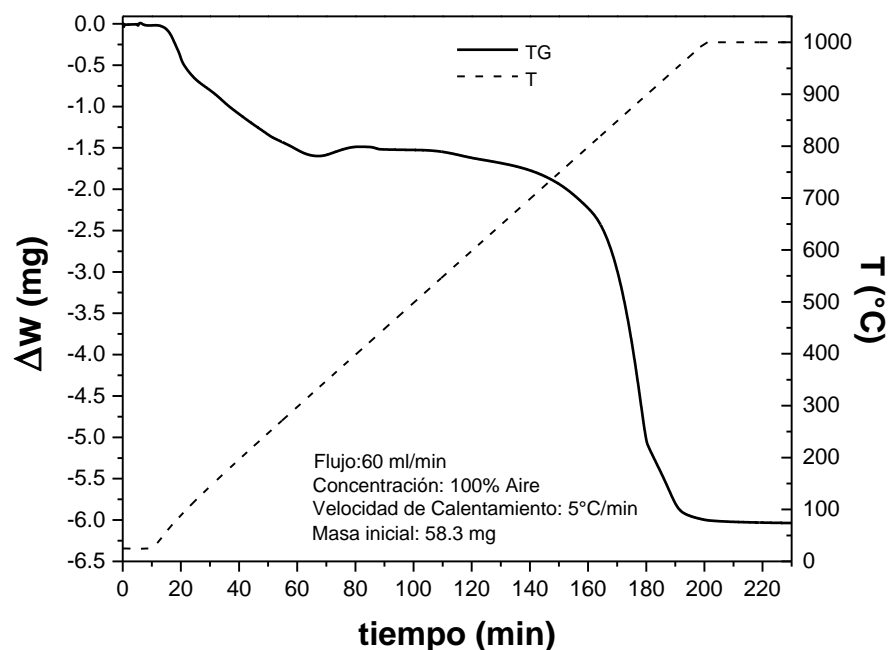


Figura 4.10. Curva producto del análisis TGA de la deficiencia de oxígeno del $\text{SrFeO}_{2.5}$ bajo una atmósfera oxidante con un contenido de 21% O (aire) expuesta al aire por 12h.

El resultado de la curva de fracción de conversión del análisis presentado en la figura 4.10 se presenta en la figura 4.11. Se aprecia que la fracción de conversión al igual que en el experimento mostrado en la figura 4.8 supera el valor máximo de 1; sin embargo, es considerablemente menor que el obtenido en la condición con He. No obstante, el fenómeno que explica este valor de la fracción de conversión es atribuido, a diferencia de la atmósfera de He, a la mayor actividad del oxígeno al salir del sistema.

Contrario a lo que propone Schmidt [44], el $\text{SrFeO}_{2.5}$ resulta ser más estable a una muy baja $p\text{O}_2$ y no muestra un comportamiento de re-inserción de oxígeno al ser expuesta

al ambiente del sistema que derive en un cambio en la estequiometría y desplazarla a los límites hiper-estequiométricos descritos en su trabajo.

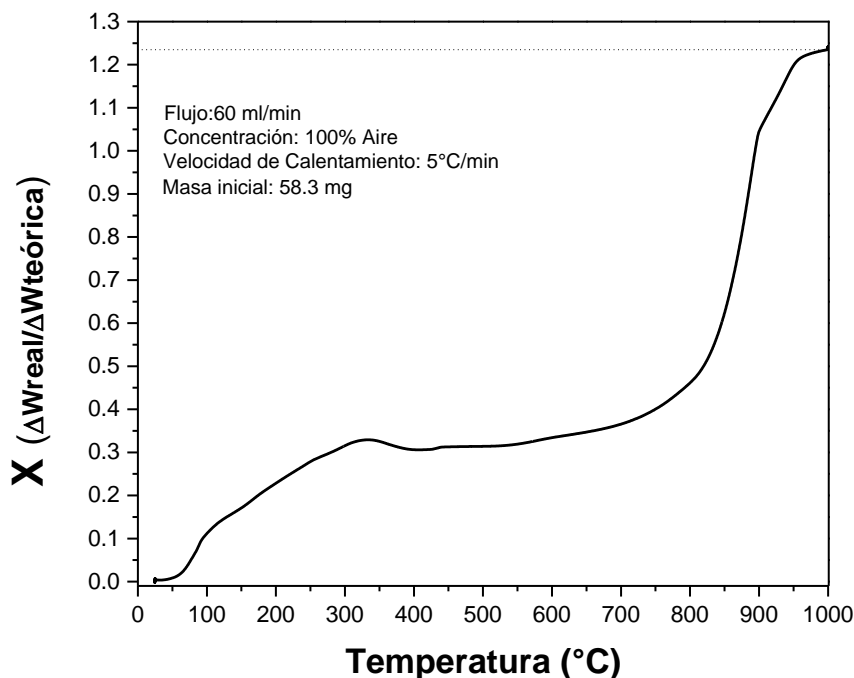
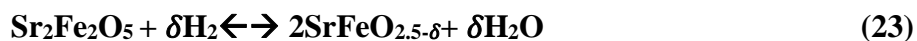


Figura 4.11. Curva de la Fracción de conversión del SrFeO_{2.5} en una atmósfera oxidante aire.

4.2.3. Deficiencia de oxígeno en atmósfera reductora (2% H₂).

La curva resultante de exponer el SrFeO_{2.5} a una atmósfera reductora con 2% H₂ se presenta en la figura 4.12 y emula las condiciones de síntesis empleadas por el presente equipo de trabajo para la síntesis de cerámicos multifuncionales empleándolo como precursor. Los resultados muestran, al ser el proceso gobernado por una reacción química (ecuación 23), un comportamiento poco selectivo de deficiencia de oxígeno.



Desde temperatura ambiente, la interacción química entre el hidrógeno de los alrededores y el oxígeno del sistema comienzan a descomponer la celda sin ser selectivo a los defectos físicos y condiciones metalúrgicas descritas con anterioridad.

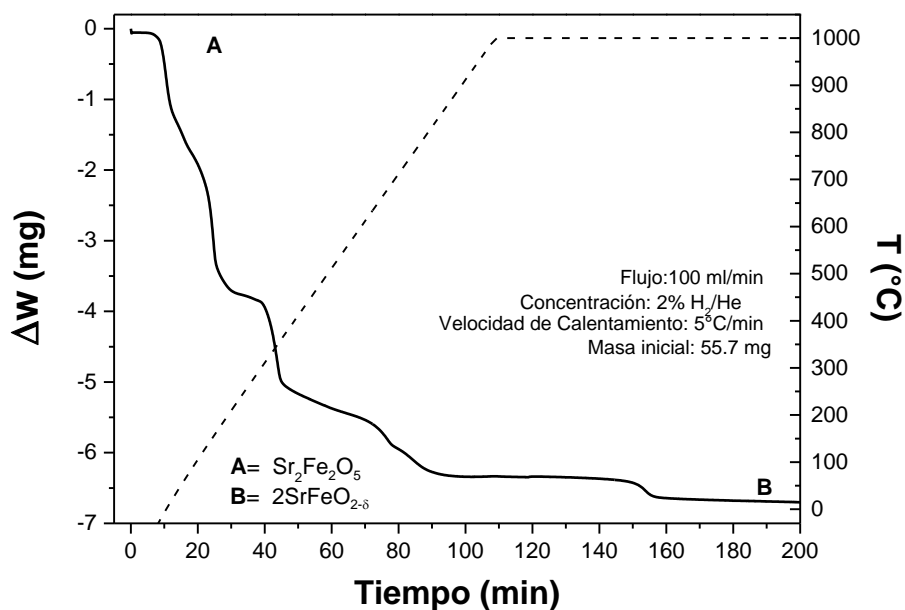


Figura 4.12. Curva producto del análisis TGA de la deficiencia de oxígeno del SrFeO_{2.5} bajo una atmósfera oxidante con un contenido de 21% O (aire).

Es posible apreciar en la curva de reducción del SrFeO_{2.5} bajo las condiciones descritas, una reacción química que descompone la totalidad de la estructura y es crítica desde temperatura ambiente, por lo que es necesario tener un control de la concentración de hidrógeno en la mezcla desde el inicio del experimento ya que bajo las condiciones evaluadas no es probable la estabilidad estructural ni estequiométrica del SrFeO_{2.5} para las aplicaciones que requieren una total estabilidad de la estructura.

4.3. Caracterización de la fase producto de la deficiencia inducida.

Como resultado de cada una de las condiciones de evaluación para la deficiencia ordenada de oxígeno, excepto la reducción con hidrógeno, se obtuvieron polvos de un material $\text{SrFeO}_{2.5-\delta}$ y fueron analizados mediante la técnica de difracción de rayos-X.

a) Fase $\text{SrFeO}_{2.5-\delta}$ en atmósfera inerte.

El difractograma resultado de la deficiencia inducida de $\text{SrFeO}_{2.5}$ en He se muestra en la figura 4.13 y se analiza empleando el software X'Pert Highscore Plus con una base PDF 2007, que permitió una indexación del 80% de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. La caracterización de un material monofásico aún con la pérdida de peso observada en el TGA indica una estabilidad de especies químicas en una fase inicial “desordenada”. En el valor de $2\theta = 28^\circ$ se presentan picos que no corresponden a textura de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ y no fue posible identificarlos dado que ningún patrón de la base de datos empata y no concuerdan claramente con la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$.

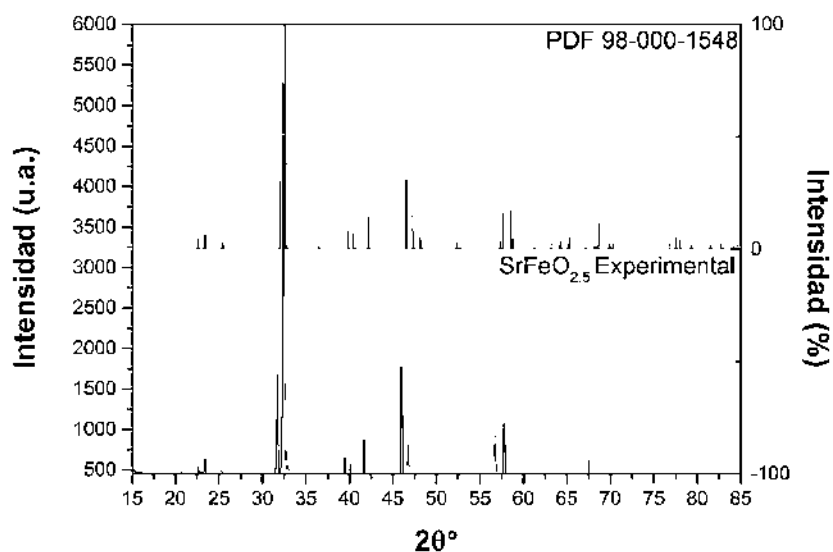


Figura 4.13. Difractograma de material producto de la deficiencia inducida en atmósfera inerte.

b) Fase $\text{SrFeO}_{2.5-\delta}$ en atmósfera oxidante.

Empleando las mismas condiciones de análisis para la muestra deficiente en atmósfera oxidante (aire) el difractograma resultado se muestra en la figura 4.14. Fue posible lograr una indexación de 93% de la fase SrFeO_2 . La caracterización de un material monofásico aún con la pérdida de peso observada en el TGA indica una pérdida total de la estabilidad estructural a una estructura con menor complejidad pero ordenada. Las especies químicas se ordenan en una fase SrFeO_2 que no es estable a temperatura ambiente, pero reportada por Tsujimoto [1].

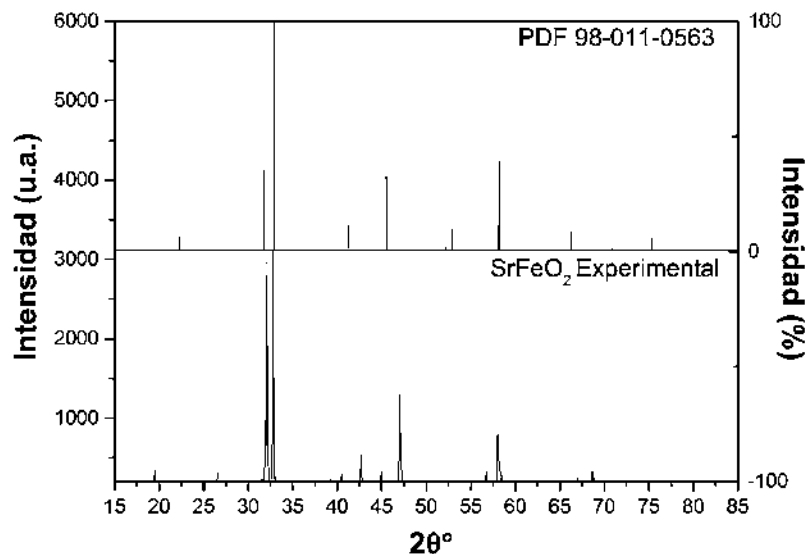


Figura 4.14. Difractograma producto de la deficiencia inducida en aire del $\text{SrFeO}_{2.5}$.

4.3.1. Análisis Rietveld de difracción de rayos-X.

Se realizó refinamiento por el método Rietveld para caracterizar estructuralmente las fases producto de la deficiencia en las condiciones evaluadas en He, aire y expuesta al ambiente, en cuyos picos de difracción de rayos-x no empatan con algún difractograma

correspondiente a la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. De esta manera, se buscó comprender la manera en que se produce el ordenamiento estructural de esta fase intermedia entre $\text{SrFeO}_{2.5}$ y los óxidos metálicos empleados como precursores.

Para analizar y comprender los mecanismos que rigen la deficiencia de oxígeno de estos sistemas, es necesario obtener información estructural como, por ejemplo, vibraciones atómicas, vacancias aniónicas, distancias y ángulos entre enlaces. En particular, los óxidos que presentan una falta de estequiometría de oxígeno, es fundamental conocer las características particulares de los sitios cristalográficos del oxígeno. Por lo que se requiere combinar la técnica de DRX con los resultados del TGA.

En la figura 4.15 se presentan los difractogramas de la fase deficiente de oxígeno evaluada en helio a temperatura ambiente. Se presentan el espectro, la curva de ajuste por el método de Rietveld, una curva que es la diferencia entre los datos medidos, el ajuste y las posiciones de Bragg de los picos.

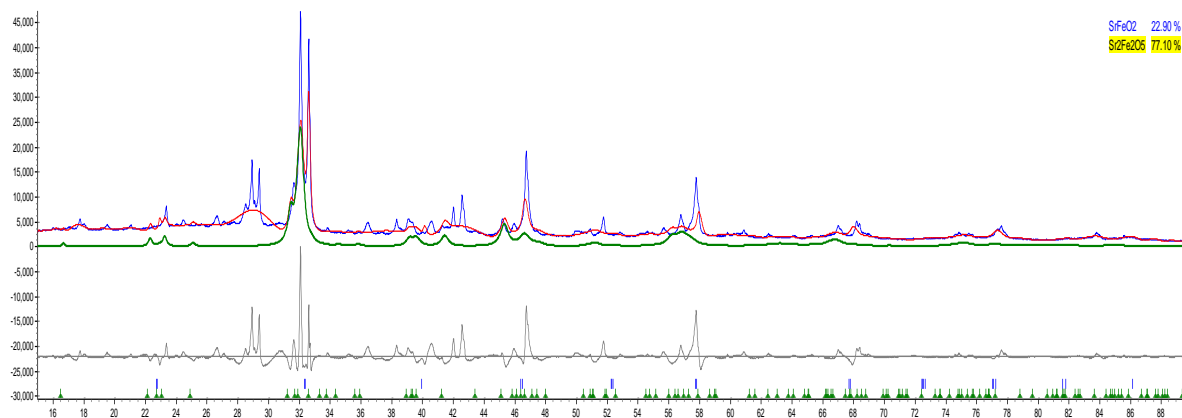


Figura 4.15. Refinamiento por el método de Rietveld [43] a la fase deficiente de $\text{SrFeO}_{2.5}$ evaluada en He.

La gráfica 4.15 muestra en color gris el residuo del ajuste, en color verde el aporte de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$, en color azul el patrón de difracción experimental y en color rojo el espectro calculado total que considera tanto la presencia de $\text{SrFeO}_{2.5}$ como la presencia de SrFeO_2 . El refinamiento permite brindar un análisis cuantitativo de las fases presentes con un factor de confiabilidad obtenido de $R_{wp}=16$. Se determinaron porcentajes de 77% $\text{SrFeO}_{2.5}$ y 22.9% SrFeO_2 .

Para la muestra cuya deficiencia fue inducida en aire el ajuste del difractograma correspondiente se muestra en la figura 4.16. El porcentaje del factor de confiabilidad R_{wp} alcanza un valor de 29. El difractograma de la muestra presenta dos picos de intensidades altas y cada uno ajusta perfectamente para las fases $\text{SrFeO}_{2.5}$ y SrFeO_2 respectivamente. Debido a la presencia de los picos de alta intensidad, se realiza otro ajuste abarcando un rango 2θ de 30° a 33° que se muestran en la figura 4.17, y en el cual el factor de confiabilidad R_{wp} alcanza un valor de 4, lo que garantiza la calidad del ajuste.

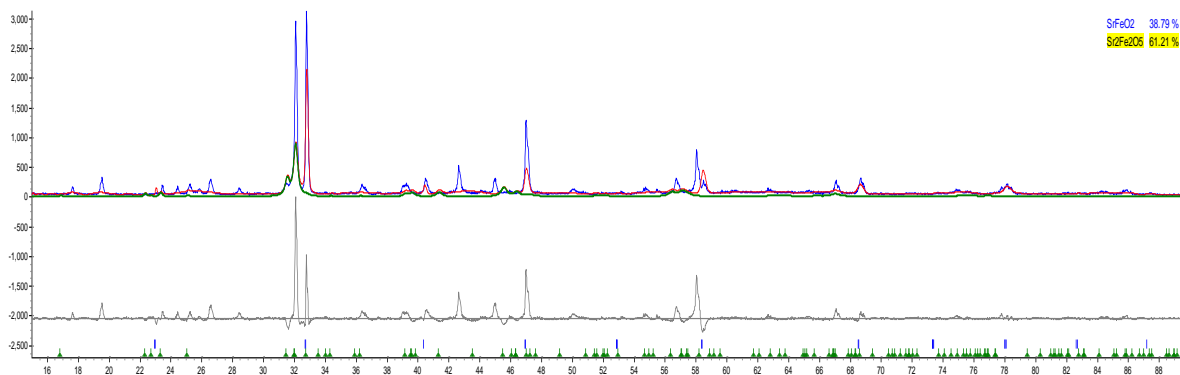


Figura 4.16. Ajuste por método de Rietveld [43] a la muestra deficiente evaluada en aire.

Para las figuras 4.16 y 4.17 la gráfica muestra en color gris el residuo del ajuste, en color verde el aporte de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$, en color azul el patrón de difracción experimental y en color rojo el espectro calculado total que considera tanto la presencia de $\text{SrFeO}_{2.5}$

como la presencia de SrFeO_2 . El análisis cuantitativo indica la presencia de 61.21% de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ y un 38.79% para la fase SrFeO_2 .

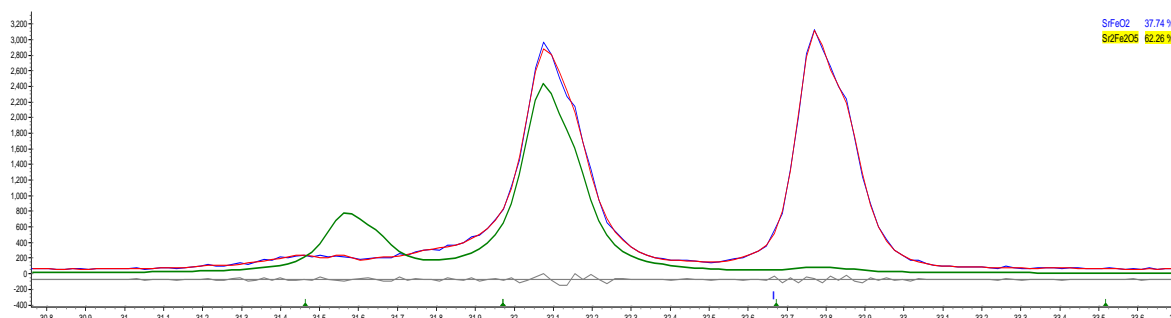
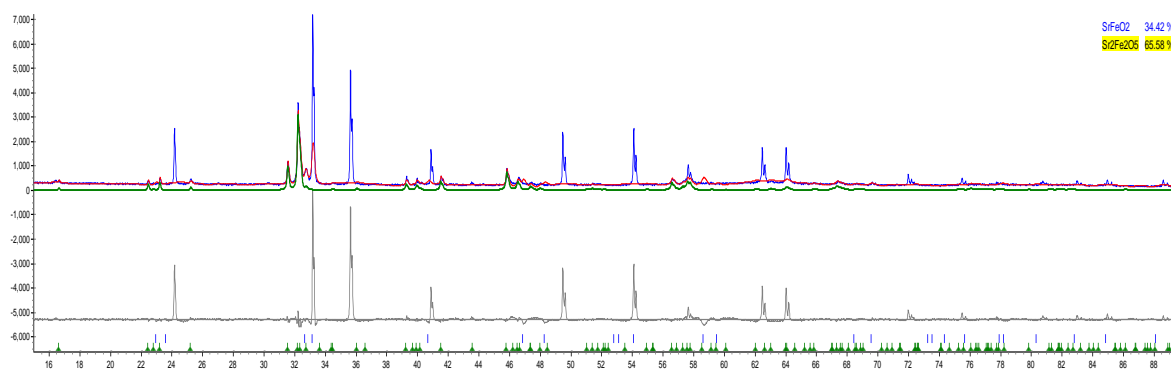


Figura 4.17. Ajuste por método de Rietveld [43] a la muestra deficiente en aire en un rango de 2θ 30° - 33° .

Se realizó un análisis Rietveld para una muestra deficiente expuesta al medio ambiente por 11 meses y el ajuste del difractograma correspondiente en la figura 4.18. El porcentaje del factor de confiabilidad Rwp alcanza un valor de 20. El difractograma ya no muestra la presencia de los dos picos de alta intensidad. Sin embargo, la presencia de ambas fases es evidente al realizar el refinamiento. De manera similar, la gráfica muestra en color gris el residuo del ajuste, en color verde el aporte de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$, en color azul el patrón de difracción experimental y en color rojo el espectro calculado total, que considera tanto la presencia de $\text{SrFeO}_{2.5}$ como la presencia de SrFeO_2 . El análisis cuantitativo indica la presencia de 65.48% de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ y un 34.52% para la fase SrFeO_2 .



4.18. Ajuste por el método de Rietveld [43] a la fase deficiente expuesta al ambiente por 11 meses.

4.3.2. Caracterización por MEB de la muestra deficiente de oxígeno.

Empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM), se caracterizó la morfología de la muestra $\text{SrFeO}_{2.5}$ con deficiencia de oxígeno en atmósfera de aire. Las partículas no requieren preparación superficial permitiendo una mayor resolución de imagen y una considerable reducción de artefactos. En la figura 4.19 se muestra una imagen de electrones secundarios (SEI). Las partículas presentaron un grado de sinterización generado por la temperatura de síntesis. Sin embargo, es posible notar con cierto hábito cristalino tetragonal en las partículas que no presentan sinterización avanzada. Las partículas aglomeradas, sin sinterizar, presentaron un tamaño menor a $1\mu\text{m}$ como se muestran en la imagen 4.20 obtenida por el método de electrones retrodispersados en el modo TOPO.

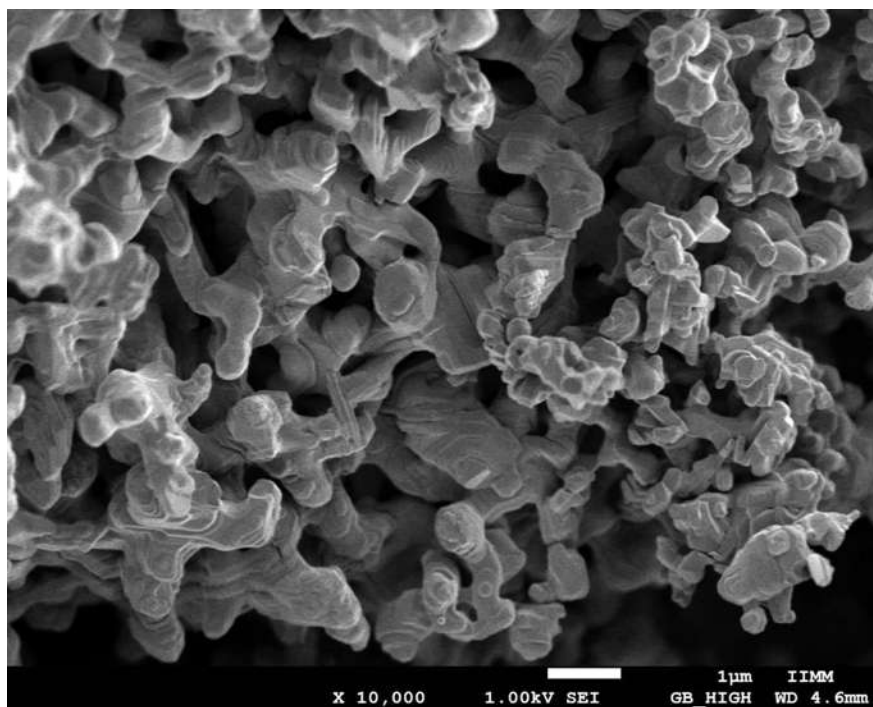


Figura 4.19. Micrografía de la morfología de las partículas del $\text{SrFeO}_{2.5} + \text{SrFeO}_2$.

El tamaño de la partícula promueve una rápida sinterización y al no presentarse sitios más brillantes que otros por la diferencia de los pesos atómicos se supone una buena dispersión de los elementos formadores.

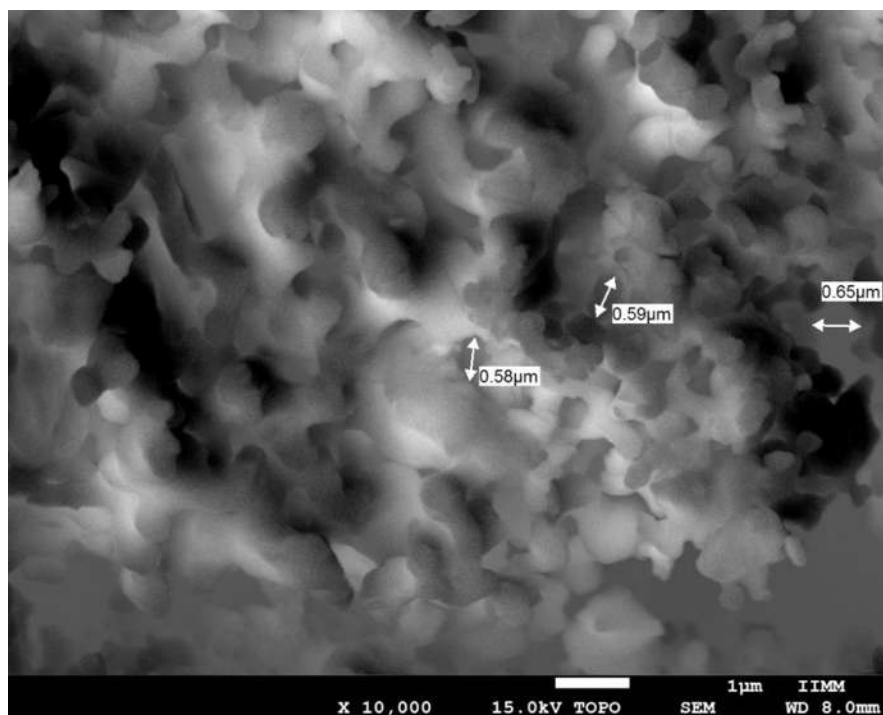


Figura 4.20. Micrografía en el modo TOPO de electrones retrodispersados de la fase deficiente de oxígeno evaluada en aire.

4.4. Cálculo de defectos.

Los defectos estructurales debido a la energía libre en cada punto de la celda resultan ser un factor detonante de la movilidad iónica en materiales de estructuras no compactas como la brownmillerita. Craig y col. [42] demostraron mediante técnicas de simulación con el software GULP la interacción y distancias entre las capas de FeO_4 y FeO_6 en el $\text{SrFeO}_{2.5}$, encontraron que los defectos intrínsecos del tipo Frenkel dominan la

formación de vacancias aniónicas en el sistema Sr-Fe-O; por lo tanto, proponer un cálculo que permitiera predecir la concentración de defectos intrínsecos tipo Frenkel brindaría al operador una aproximación de la susceptibilidad química y física de la estructura en función únicamente de las temperaturas de trabajo a las que pretenda emplear la fase SrFeO_{2.5}.

Los defectos intrínsecos generados por un exceso de oxígeno en la celda que derivan en la formación de huecos, y éstos a su vez en una transición estructural a temperatura alta promueven una vía efectiva para la deficiencia ordenada de oxígeno en la dirección [101] como lo propuso Grenier [45]. Por lo tanto, es posible considerar un cálculo para la concentración de defectos intrínsecos del tipo Frenkel en función únicamente de la temperatura de exposición del sistema SrFeO_{2.5}, y empleando las ecuaciones (24) y (25) propuestas por Shackerlford [46] en las que se propone el siguiente método.

$$n_f = (N N_i)^{1/2} e^{(-E_a / 2KT)} \quad (24)$$

$$N_v = N e^{(-E_a / KT)} \quad (25)$$

En donde n_f es la concentración de defectos Frenkel por unidad de volumen, N es el número de sitios disponibles para la aparición de una vacancia en el interior de la celda unitaria, N_i es el total de sitios disponibles (vacancias y huecos intersticiales) dentro de la celda unitaria en función de la temperatura, N_v el número de vacancias aniónicas, E_a es la energía necesaria para la formación de un solo defecto (barrera energética), K es la constante de Boltzman ($8,6173324 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$) y T la temperatura del sistema en unidades absolutas.

Las consideraciones propuestas por Shackerlford [46] son limitadas únicamente a los defectos en cristales de una sola especie química y en una estructura de arreglo compacto con una sola especie de huecos en la celda unitaria (octaédricos o tetraédricos).

Sin embargo, para materiales de estructuras complejas como la brownmillerita (O-T-O-T') de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ con un hábito cristalino euهدral del tipo ortorrómbico (ver tarjeta PDF 98-000-1548) no es posible adecuar tal cual el modelo inicial, debido a que la fase está constituida de tres diferentes especies químicas enlazadas iónicamente.

Al tener como fase inicial un óxido mixto con huecos de ambos tipos, el modelo propuesto por Shackerlford [46] podría adecuarse con las siguientes modificaciones:

En primer lugar es necesario entender el mecanismo de movilidad aniónica de un material iónico, en donde la E_a necesaria para formación de una vacancia-intersticio de la especie no metálica, en este caso el oxígeno, es muy baja y cuya reacción es presentada en la ecuación (24) [49]. En la que un oxígeno estructural (O_o^x) posterior a la reacción genera una vacancia (V_o'') en el sitio del tetraedro que le correspondía al oxígeno inicial y además de un ión de oxígeno libre en la celda que tenderá a salir de la estructura (O_i'').



Para calcular el valor de N_i se requiere suponer como el mismo valor de N_v de la ecuación (25), debido a que la estructura del $\text{SrFeO}_{2.5}$ está constituida por un intercalado de capas octaédricas y tetraédricas, y por lo tanto, no es correcto considerar una sola especie de intersticios o huecos intersticiales dentro de la celda unitaria.

Segundo, se requiere considerar el mecanismo de movilidad de la especie aniónica como el de “*migración por vacancias*”. Entonces, es necesario encontrar el valor de N_v desde el inicio del cálculo para aproximar el número de defectos formados por este mecanismo en función únicamente del incremento de la temperatura.

Por otro lado, empleando el software de apoyo académico Matter [14], se puede calcular N , usando la ecuación (27), en función de la estructura del material y así extrapolar los resultados del cálculo de la concentración de defectos a los posibles cambios

estructurales del $\text{SrFeO}_{2.5}$. Donde ρ es la densidad del elemento por molécula de $\text{SrFeO}_{2.5}$, N_A el número de Avogadro y PM el peso molecular de una molécula de $\text{SrFeO}_{2.5}$.

$$N = \frac{\rho N_A}{PM} \quad (27)$$

Tsujimoto [1] proponen una transición estructural de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ a temperaturas elevadas, tal transición complica el cálculo de la concentración de defectos del tipo Frenkel, debido a que en la ecuación (27) se propone un cálculo de N en función de la estructura de la fase. El cálculo entonces, requiere de una consideración dentro de un rango de estabilidad estructural y un cálculo adicional para la fase resultante de transición derivada de la deficiencia ordenada de oxígeno a la temperatura que se evalúa.

Una vez realizadas las consideraciones descritas anteriormente, se utilizaron los datos de temperatura punto a punto de un TGA aplicado para la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. Para el cálculo se considera una estructura ortorrómbica como lo sugiere la PDF 98-000-1548 hasta una temperatura de 723°C a la cual la pérdida de peso observada en un TGA se torna crítica. A partir de los 724°C se considera y ajusta el cálculo para una estructura tetragonal como lo sugiere la PDF 98-011-0563 perteneciente al SrFeO_2 , que como sugiere Tsujimoto [1], es la única estructura estable del sistema deficiente $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ a altas temperaturas.

Los resultados del cálculo fueron graficados como se muestra en la figura 4.21 en escala lineal. Se propone una transformación Ortorrómbica-Tetragonal a una temperatura aproximada de 1040 K (767°C), por lo que a partir de esta temperatura, los valores constantes de N , N_V y por lo tanto n_f son reajustados y facilitan el cálculo de concentración de defectos.

El cálculo de la concentración de defectos intrínsecos del tipo Frenkel muestra una tendencia clara a la formación ordenada de vacancias aniónicas desde temperaturas relativamente bajas; sin embargo, al llegar a la temperatura crítica de estabilidad de la fase

SrFeO_{2.5} la concentración de defectos Frenkel crece exponencialmente y no cambia su tendencia.

El comportamiento exponencial de la curva comportamiento refleja, como lo propone, la ecuación (26) una salida ordenada de oxígeno de la celda unitaria. Este fenómeno deriva en una transformación estructural del material a un estado de mayor estabilidad aún y cuando la nueva estructura represente un incremento entrópico del sistema que alcanzó un estado electrónico inusual del hierro como el Fe⁴⁺ [1].

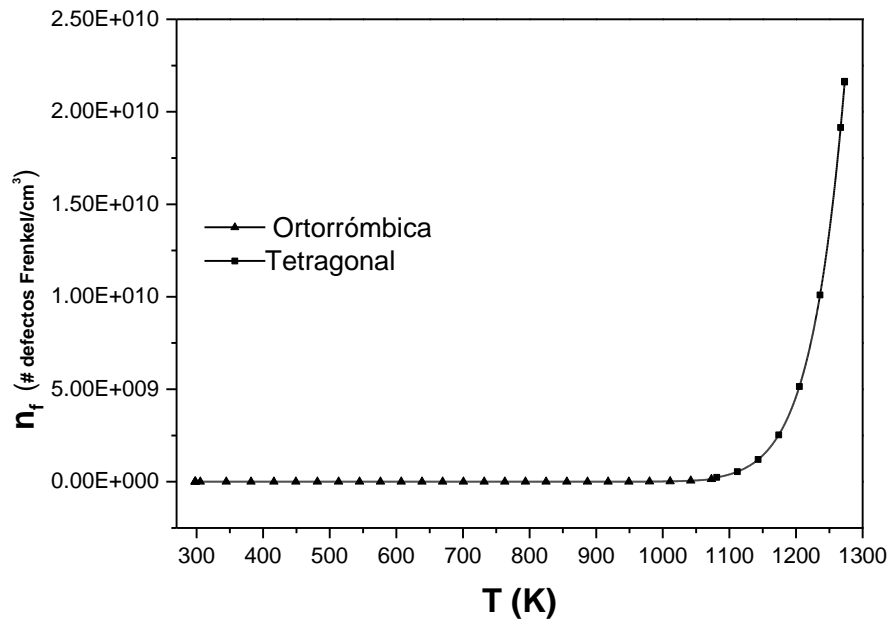


Figura 4.21. Cálculo de la concentración de defectos intrínsecos tipo Frenkel para el SrFeO_{2.5}

Para comprobar los datos obtenidos de transformación estructural en función del cálculo de defectos del tipo Frenkel, fueron graficados los datos obtenidos por Weaver [18], y son mostrados en la figura 4.22 con la finalidad de comprobar esta transformación estructural a la temperatura crítica en la que la concentración de defectos crece. Los datos calculados involucran variables de estado para el sistema SrFeO_{2.5} graficados contra

temperatura, se incluyeron entalpía y entropía para facilitar el entendimiento de la evolución de los valores calculados únicamente al incremento de la temperatura absoluta del sistema.

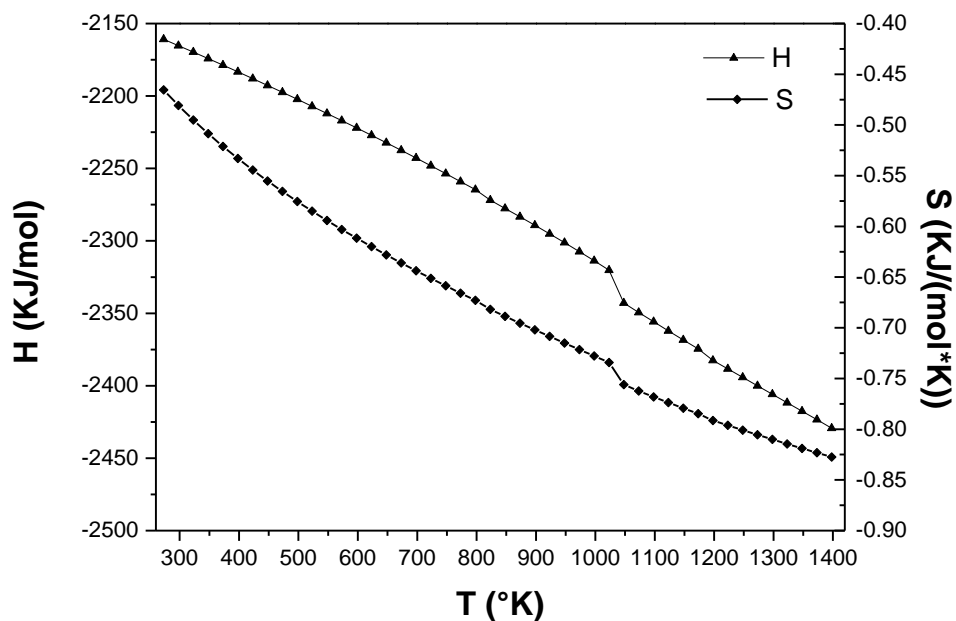


Figura 4.22. Gráfica de H y S en equilibrio en función de la temperatura para el SrFeO_{2.5} obtenida a partir de los datos calculados por Weaver *et al.* [18] considerando una idealidad de condiciones.

En la curva de la gráfica 4.22 es claro el cambio de pendiente para cualquier función de estado que se evalúe tanto la entropía como la entalpía sufren un cambio aproximadamente a una temperatura de 1040 K. Estos datos permiten respaldar lo encontrado mediante el cálculo de concentración de defectos tipo Frenkel en el a la temperatura crítica de 766°C la fase SrFeO_{2.5} sufre una transformación estructural producto de la deficiencia ordenada de oxígeno; por lo tanto, el material es comprometido y físicamente no cumplirá con las características físicas y químicas que se requieran.

Capítulo 5. CONCLUSIONES.

La síntesis por reacciones sólido-gas en atmósfera de He con un flujo de 60ml/min es eficiente para la síntesis de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$. El proceso de síntesis genera un material monofásico de alta cristalinidad con tamaño de partícula menor a $1\mu\text{m}$.

Los análisis termogravimétricos comprobaron que la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ no muestra estabilidad estructural en ninguna de las atmósferas evaluadas.

La muestra de $\text{SrFeO}_{2.5}$ expuesta al ambiente presenta mayor grado de deficiencia de oxígeno.

La temperatura de 750°C se propone como temperatura máxima para la estabilidad estructural del $\text{SrFeO}_{2.5}$ si es sometido a una atmósfera inerte.

Se pudo establecer que la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$ no es estable cuando se expone al ambiente o interacción con aire seco.

El proceso de deficiencia ordenada de oxígeno inducida en una atmósfera oxidante, así como la expuesta al ambiente presentan la presencia de la fase SrFeO_2 . La fase SrFeO_2 , producto de la deficiencia de oxígeno inducida por reacciones sólido-gas es estable a partir de temperatura ambiente.

La concentración de defectos intrínsecos de tipo Frenkel incrementa exponencialmente en función del incremento de temperatura. Por lo anterior, se establece que este mecanismo es el responsable de la deficiencia de oxígeno de la fase $\text{SrFeO}_{2.5}$

A partir de los resultados generados, fue posible establecer una nueva ruta para la síntesis de la fase SrFeO_2 empleando reacciones sólido-gas logrando tamaños de partículas menores a $1\mu\text{m}$ si se reduce el tiempo de exposición a altas temperaturas.

Referencias.

- [1] Y. TSUJIMOTO, "Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination". Nature 06382, Vol 450, 2007.
- [2] LOZANO GORRÍN, A. D. "Estudio Estructural y Magnético de Perovskitas de Óxidos Mixtos de Cobalto y Rutenio". Ph.D.thesis, Universidad de la Laguna, Departamento de Química Inorgánica, pp 63-83. 2003.
- [3] J. BERMÚDEZ-POLONIO. Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y Aplicaciones, Ediciones Pirámide, Madrid, 1981.
- [4] C. GIACOVAZZO, H. L. MONACO, D. VITERBO, F. SCORDARI, G. GILLI, G. ZANOTRI AND M. CATTI. "Fundamentals of Crystallography", IUCr, Oxford University Press, Department of Chemistry, University of Virginia, McCormick Road, Charlottesville, Virginia, USA, 1992.
- [5] J.P. HODGES, S. SHORT, J.D. JORGENSEN, X. XIONG, B. DABROWSKI, S.M. MINI, C.W. KIMBALL. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ ($n=2, 4, 8,$ and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties. Original Research Article. Journal of Solid State Chemistry, vol. 151, pp 190-209, 2000.
- [6] V.M. GOLDSCHMIDT V, T. BARTH, G. LUNDE, W. H. ZACHARIASEN, Geochemical distribution law of the elements. Skr. Norske Vidensk. Akad. pp 1-117, 1926.
- [7] O. CLEMENS, R. SLATER. Topochemical modifications of mixed metal oxide compounds by low-temperature fluorination routes. School of Chemistry, The University of Birmingham, Birmingham, UK, Reviews in Inorganic Chemistry, vol. 33, 2013.
- [8] LOZANO GORRÍN A. D., GREEDAN, J.E. NÚÑEZ, P. BOTTON, G.A. RADTKE. Structural characterization, magnetic behavior and high-resolution EELS study of new perovskites $Sr_2Ru_{2-x}Co_xO_{6-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$). Journal of Solid State Chemistry, vol. 134, pp. 3215-27 63-83. 2003.

-
- [9] J. D. JORGENSEN, B. W. VEAL, A. P. PAULIKAS, L. J. NOWICKI, G. W. CRABTREE, H. CLAUS, AND W. K. KWOK. Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 1863, 1990.
- [10] GALINSKY N., Y. HUANG, A. SHAFIEFARHOOD, F. LI. Iron Oxide with Facilitated O_2 -Transport for Facile Fuel Oxidation and CO_2 Capture in a Chemical Looping Scheme. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3, pp. 364–373, 2013.
- [11] PAULUS W, SCHOBBER H, EIBL S, JOHNSON M, BERTHIER T, HERNANDEZ O, CERETTI M, PLAZANET M, CONDER K, LAMBERTI C. Lattice Dynamics To Trigger Low Temperature Oxygen Mobility in Solid Oxide Ion Conductors. *J. AM. CHEM. SOC*, American Chemical Society. vol. 130, pp. 16080–16085. 2008.
- [12] W. MASSA. *Crystal Structure Determination*. Springer-Verlag, University of Marburg Department of Chemistry Hans-Meerwein –Straße Marburg, Germany, 2000.
- [13] M.C. MA. TERESITA SANTOYO ARREGUÍN. *Física del Estado Sólido*. Instituto Tecnológico de Morelia, Depto. Ingeniería en Materiales, pp. 239-290, México, 2007.
- [14] ANDREW GREEN, JHON HUMPHREYS, ROSS MACKENZIE. *Introduction to point defects 2.1 Materials Teaching Educational Resources (MATTER)*. University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, United Kingdom, 1996.
- [15] R. LÓPEZ FONSECA. *El alcance y conceptos básicos de la cinética química aplicada*. OCW, Departamento de Ingeniería Química – Universidad del País Vasco/EHU. 2007.
- [16] PAULUS W, SCHOBBER H, EIBL S, JOHNSON M, BERTHIER T, HERNANDEZ O, CERETTI M, PLAZANET M, CONDER K, LAMBERTI C. Lattice Dynamics to Trigger Low Temperature Oxygen Mobility in Solid Oxide Ion Conductors. *J. AM. CHEM. SOC*, American Chemical Society. vol. 130, pp. 16080–16085. 2008.
- [17] C. A. J. FISHER, M. S. ISLAM Y R. J. BROOK. *A Computer Simulation Investigation of Brownmillerite-Structured $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$* , Department of Materials, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PH, United Kingdom; and sDepartment of Chemistry, University of Surrey, Guildford GU2 5XH, United Kingdom, 1996.

[18] PAUL JOSEPH WEAVER. Computational Studies of Interstitial-type Oxide Ion Conductors for Applications in Solid Oxide Fuel Cells. Department of Chemistry, University of Bath, UK. 2011.

[19] S. INOUE, M. KAWAI, Y. SHIMAKAWA, M. MIZUMAKI, N. KAWAMURA, T. WATANABE, Y. TSUJIMOTO, H. KAGEYAMA, K. YOSHIMURA. Single-crystal epitaxial thin films of SrFeO₂ with FeO₂ infinite layers. Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan, Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan, Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502, Japan, Applied Physics Letters 92, American Institute of Physics, 2008.

[20] T. GRANDE, J. R. TOLCHARD, S. M. SELBACH. Anisotropic Thermal and Chemical Expansion in Sr-Substituted LaMnO_{3+δ}: Implications for Chemical Strain Relaxation”, Chem. Mater. **24**, pp. 338, 2012.

[21] U. ASCHAUER, R. PFENNINGER, S. M. SELBACH, T. GRANDE, N. A. Spaldin. Strain controlled oxygen vacancy formation and ordering in CaMnO₃. Materials Theory, ETH Zurich, Wolfgang-Pauli-Strasse 27, CH-8093 Zürich, Switzerland, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, NO-7491 Trondheim, Norway, 2013.

[22] T. TAKEDA AND H. WATANABE. Magnetic Structure of the Cubic Perovskite Type SrMnO₃. Faculty of General Education, Hiroshima University, Faculty of Science, Hiroshima University, The Physical Society of Japan, vol. 33, pp. 973 (1972).

[23] T. TAKEDA, Y. YAMAGUCHI, AND H. WATANABE. Magnetic Structure of SrFeO₃. The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, The Physical Society of Japan, vol. 33, pp. 967, 1972.

[24] R. DERVIŞOĞLU, D. S. MIDDLEMISS, F. BLANC, L. A. HOLMES, Y. LEE, D. MORGAN, C. P. GREY. Structural characterization of Brownmillerite Ba₂In₂O₅ was achieved by an approach combining experimental solid-state NMR spectroscopy, density

functional theory (DFT) energetics, and GIPAW NMR calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry. Volume 16. Issue 6, pp 2597-2606. 2014.

[25] A. NEMUDRY, M. WEISS, I. GAINUTDINOV, V. BOLDYREV AND R. SCHÖLLHORN. Room Temperature Electrochemical Redox Reactions of the Defect Perovskite $\text{SrFeO}_{2.5+x}$. Institute of Solid State Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Science, 630128 Novosibirsk, Russia, and Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, 10623 Berlin, German, pp 2403–2411, 1998.

[26] J. B. MACCHESNEY, R. C. SHERWOOD, AND J. F. POTTER. Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, pp 1907, 1965.

[27] M.V. PATRAKEEV, A J.A. BAHTEEVA, A E.B. MITBERG, A I.A. LEONIDOV, A V.L. KOZHEVNIKOV, A, AND K.R. POEPPELMEIER B. Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of RAS, Pervomaiskaia, Ekaterinburg 620219. Russia. Northwestern University, Department of Chemistry, 2145 Sheridan Road, Evanston IL-60208, USA *J. Solid State Chem.* pp. 172-219, 2002.

[28] V. L. KOZHEVNIKOV, I. A. LEONIDOV, M. V. PATRAKEEV, E. B. MITBERG. Electrical Properties of the Ferrite SrFeO_y at High Temperatures, Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of RAS, Pervomaiskaia, *Journal of Solid State Chemistry*, Ekaterinburg, Russia vol.158, pp. 320-326, 2000.

[29] J. J. TUNNEY, M. L. POST. The Electrical Conductance of $\text{SrFeO}_{2.5\sigma-x}$ Thin Films. Institute for Chemical Process and Environmental Technology, National Research Council of Canada, Montreal Road, Ottawa, Ontario, K1A 0R6, Canada, 1999.

[30] JUERGEN KOEHLER. Square-Planar Coordinated Iron in the Layered Oxoferrate(II) SrFeO_2 . *Angewandte Chemie International Edition*, vol 47, pp 4470–4472, 2008.

[31] R. J. CAVA, A. W. HEWAT, E. A. HEWAT, B. BATLOGG, M. MAREZIO, K. M. RABE, J. J. KRAJEWSKI, W. F. PECK AND L. W. RUPP. Structural Anomalies, Oxygen

Ordering and Superconductivity in Oxygen Deficient Barium Yttrium Copper Oxide ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$). *Physics C: Superconductivity and Its Applications*, vol. (5-6) pp. 419-433, 1996.

[32] K. GUPTA KAPIL, SHUBRA SINGHB, M.S. RAMACHANDRA RAO. Fast reversible CO_2 capture in nanostructured Brownmillerite $\text{CaFeO}_{2.5}$. Department of Physics, Nano Functional Materials Technology Centre and Materials Science Research Centre, Indian Institute of Technology Madras, vol. 11, pp. 146-153, Chennai, India, 2015.

[33] GALINSKY N., Y. HUANG, A. SHAFIEFARHOOD, F. LI. Iron Oxide with Facilitated O_2 -Transport for Facile Fuel Oxidation and CO_2 Capture in a Chemical Looping Scheme. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3, pp. 364-373, 2013.

[34] J.L. VALENZUELA HERNÁNDEZ. Cinética de las reacciones sólido-gas en la formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_6$, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas UMSNH. 23-74. 2014.

[35] J. BERMÚDEZ-POLONIO. Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y Aplicaciones. Ediciones Pirámide, Madrid, 1981.

[36] MA. L. RAMÓN-GARCÍA. Introducción al Método Rietveld, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.

[37] G. A. PÉREZ, H. D. COLORADO. Difracción de Rayos-X y el Método Rietveld, Teoría y Software de Refinamiento. Univalle, 2012.

[38] TH. DE KEIJSER, E. J. MITTEMEIJER, H. C. F. ROZENDAAL. The Determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of cristal structure. *Applied Crystallography. Part 1* 16(03) pp. 309-316, 1983.

[39] TH. DE KEIJSER, E. J. MITTEMEIJER, H. C. F. ROZENDAAL. The Determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of cristal structure. *Applied Crystallography. Part 2* pp. 103-116, 1983.

-
- [40] O. CLEMENS, R. SLATER. Topochemical modifications of mixed metal oxide compounds by low-temperature fluorination routes. School of Chemistry, The University of Birmingham, Birmingham, UK, *Reviews in Inorganic Chemistry*, vol. 33, 2013.
- [41] Y. WANG, J. CHEN, X. WUA. Preparation and gas-sensing properties of perovskite-type SrFeO oxide. Department of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, People's Republic of China b Basic Department, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, People's Republic of China, 2000.
- [42] CRAIG A., J. FISHER, M. SAIFUL ISLAM. Mixed ionic/electronic conductors Sr₂Fe₂O₅ and Sr₄Fe₆O₁₃: atomic-scale studies of defects and ion migration”, *Journal of Materials Chemistry*, The Royal Society of Chemistry 2005.
- [43] BRUKER AXS. TOPAS V4 General profile and structure analysis software for powder diffraction data–User's Manual. Karlsruhe, Germany. 2008.
- [44] MAREK WOJCIECH SCHMIDT. Phase formation and structural transformation of strontium ferrite SrFeO_x. P.h. D. thesis, The Australian National University. Australia. 2001.
- [45] J.C. GRENIER, E.A. NORBERT, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER. Structural Transitions at High Temperature in Sr₂Fe₂O₅. *Journal of solid state chemistry* vol 58, Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Universite' de Bordeaux I, Talence Cedex, France, pp. 243-252. 1985.
- [46] JAMES F. SHACKERLFORD. Introduction to materials science. University of California, Pearson Prentice Hall 6th.ed, USA, 2005.