

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**



**TESIS DOCTORAL**

**Óxidos mixtos de manganeso en elevado estado de oxidación: estrategias de síntesis, análisis estructural y composicional y comportamiento funcional**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

**Isabel Gómez Recio**

DIRECTORES

**José María González Calbet**  
**José Calvino Gámez**

Madrid  
Ed. electrónica 2019



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Dpto. de Química Inorgánica



UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID

**ÓXIDOS MIXTOS DE MANGANESO EN ELEVADO ESTADO  
DE OXIDACIÓN: ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS, ANÁLISIS  
ESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL Y COMPORTAMIENTO  
FUNCIONAL**

**Isabel Gómez Recio**

Directores:

**Prof. José M. González Calbet**

**Prof. José J. Calvino Gámez**

Madrid, 2018



*A mi madre*

*A José*



## Agradecimientos

---

El trabajo de esta Tesis Doctoral no habría podido completarse sin la ayuda, las colaboraciones y el apoyo de numerosas personas, por lo que me gustaría nombrar aquí a algunas de ellas, reconociendo su contribución a este trabajo. Porque de la aportación de cada uno de ellos, mi formación ha sido reforzada.

Esta tesis se ha desarrollado, fundamentalmente, en el Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, aunque también han sido numerosas las estancias realizadas en el Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz, por lo que creo que debo comenzar agradeciendo su ayuda a los directores de ambos departamentos, Dra. Ana E. Sánchez y Prof. José M<sup>a</sup> Rodríguez-Izquierdo, respectivamente. Así como al Dr. José A. Campo, anterior Director del Dpto. de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Quisiera agradecer a mis directores de tesis, al Prof. José M<sup>a</sup> González Calbet y Prof. José Juan Calvino Gámez haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo bajo su tutela. Por las enseñanzas recibidas, el apoyo, el consejo y las distintas oportunidades que me han brindado. Sin olvidar la motivación y la pasión por la ciencia que han sabido transmitir. Quisiera dar las gracias a José M<sup>a</sup> por su dedicación y dirección diaria, porque siempre ha estado su puerta abierta, para responder a cualquier duda, solucionar cualquier problema o escuchar cualquier queja. A José Juan quisiera agradecerle que pese a que la mayor parte de esta tesis doctoral se ha desarrollado en la U.C.M., ha hecho que sienta a la U.C.A. como mi segunda *casa*. Resolviendo siempre las diferentes cuestiones que han ido surgiendo, tanto en la distancia, como en la cercanía. Por todas esas reuniones y llamadas telefónicas.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Prof. Marina Parras y a la Dra. Aurea Varela, que me han tratado, enseñado, aconsejado y cuidado como si fueran mis directoras. Por su ayuda casi diaria, en los primeros años y por sus ideas, consejos y aportaciones de los últimos.

A la Dra. M<sup>a</sup> Luisa Ruiz, quisiera agradecerle su inestimable ayuda, por ser un ejemplo de tesón y perseverancia, por sus enseñanzas y su enorme contribución en la caracterización de parte de los materiales recogidos en este trabajo. Sin ella, buena parte de este trabajo, no habría sido posible.

A la Dra. María Hernández (y a José M<sup>a</sup>), quiero darle las gracias por haberme dado la oportunidad de hacer mi trabajo de fin de carrera, gracias al cual comencé a formar parte de este grupo. Además, quiero agradecer a María todo lo que he aprendido de ella, por su ayuda con los refinamientos y por su compañía en Grenoble. Gracias por esas riquísimas cenas y por su ayuda limpiando portas y preparando muestras a horas intempestivas, si en la última visita nos hubieran concedido un día más de medida, no sé cómo habríamos acabado...

A la Dra. Almudena Torres, su ayuda y colaboración en el desarrollo de este trabajo, así como por estar siempre dispuesta a echar una mano. Al resto de los integrantes del grupo, Dr. Julio Ramírez, Dra. Raquel Cortes y Dr. José Alonso, quisiera agradecerles tanto su aportaciones y comentarios, como por los buenos momentos que hemos pasado juntos.

Como he comentado anteriormente, la U.C.A. ha sido mi segunda *casa*, por lo que no puedo dejar de agradecer a todos los integrantes de los grupos de investigación *Estructura y Química de Nanomateriales*, dirigido por el Prof. José Juan Calvino y *Química de Sólidos y Catálisis*, dirigido por el Prof. Miguel Ángel Cauqui, que hayan hecho posible que se desarrollara este sentimiento, muchas gracias por hacerme sentir como una más. Al Prof. Miguel Ángel, quiero agradecerle que me haya dado la posibilidad de trabajar en su laboratorio, teniendo pleno acceso a los equipos y que haya hecho cabriolas con la planificación estos, para que pudiera realizar todos los experimentos que tenía planeados, que no eran pocos... Al Dr. Juan José Delgado, por enseñarme a utilizarlos y a comprender cómo funcionan, por haberme aceptado como una más de sus estudiantes y haberme ayudado en consecuencia.

A los Dra. Xiaowei Chen, Dra. Ana Hungria, Prof. Jose A. Perez, Dra. Susana Trasobares, Dr. Juan Carlos Hernández y Dr. Miguel López por ofrecerme siempre una calurosa bienvenida. A Juan Carlos y a Miguel, además quisiera agradecerles su contribución a los resultados recogidos en esta tesis. A la Dra. Pili Yeste y Dr. Adrián Barroso, tanto por su cercanía, como por resolver todas las dudas que he ido planteado.

También quisiera agradecerle a Dra. Ana E. Sánchez, de la Universidad Complutense de Madrid, tanto su ayuda en los inicios de este trabajo, como su disponibilidad para discutir resultados o resolver dudas.

Agradezco también toda la ayuda recibida a todos los miembros del CAI de Difracción de Rayos X, en especial al Dr. Julián Velázquez y a Dr. Emilio Matesanz.

A todos los miembros del Centro Nacional de Microscopia, en especial al Dr. Javier García, quisiera agradecerle todas sus sugerencias, así como que me enseñara a utilizar un

microscopio SEM. Y a D. Juan Garvín, por su inestimable ayuda y buena disposición con todos los trámites y papeleos que han ido surgiendo durante todos estos años. A la Dra. Mariona Cabero, porque pese a que nuestra relación es reciente, sus aportaciones han sido valiosas para el desarrollo de este trabajo, así como por su buen humor y disposición a ayudar.

Al Prof. José Luis Martínez, por la realización y discusión de las medidas de magnetismo que se recogen en este trabajo.

I would like to express my gratitude to Prof. Clément Sanchez, Dr. David Portehault and colleagues, for carrying out conductivity and electrochemical measurements, and their following discuss that helped me in order to include them in this work.

A mis compañeros de despachos, que han sido muchos, Andrea, Achraf, Lau, Juan José, Susana, Lorena, Ismael, José Javier, Miguel, Ramón, Elena, Fazia y Otman, de los que solo puedo tener buenas palabras porque cuando lo he necesitado me han ayudado. A Ángel, por sus bromas y risas, por su apoyo y por ayudarme siempre que lo he necesitado. A Javi, por su humor, su paciencia, su paciencia con nuestro humor, su ayuda y su interés. Muchas gracias a Dani (UCM), por estar siempre dispuesto a echar una mano, ya sea con *la ciencia*, con que algo se ha *atascado* en el laboratorio o con que el ordenador se ha *revelado* y todo amenizado con sus bromas, por ser un compañero y un amigo. A Irma, por su cariño, su ayuda y consejos. Por cierto, Irma y Dani, gracias por vuestras visitas. A María, por su carácter afable, por ayudar siempre que se lo he pedido, por su interés y su sonrisa. A Maider, por sentarse tantas veces conmigo a discutir resultados, por las conversaciones, por las risas y los consejos de costura. De nuevo, gracias a Dani (UCA) por todas las veces que me has ayudado con uno u otro equipo, por la paciencia y dedicación que tienes, por todas las dudas resueltas y por haber instalado el *TeamViewer* en los equipos, gracias por ahorrarnos tantos paseos...

En particular, querría destacar a dos compañeros y amigos, Alberto y Huiyan, no solo por su apoyo personal constante, sino porque además han tenido un papel fundamental en el desarrollo de este trabajo. He tenido la suerte y la desgracia de que cada uno se encuentre en una universidad distinta, con ellos y con su ayuda he podido discutir la gran mayoría de los resultados recogidos en esta tesis. Los dos han sido un ejemplo de rigor y constancia. Gracias a Alberto, por toda la ayuda prestada, por sus consejos y comentarios, por escucharme todas las veces que lo he necesitado. Sin él, esta última parte habría sido más dura.

All my gratitude to Huiyan, for doing easier my stays in Cadiz. I can not express how your help has supported me. Thank you for your huge patience, because you didn't hesitate waste your time in order to help me, for performing all of the experiments that I needed for complete

my research. Thank you for joining me all the time that I spent in the lab, even on weekend or holidays. Thank you for all beers, ice-creams, lunches, dinners and excursions that we have had, this was the best experience I had in Cádiz. Thank you for all our chats, always I have felt free of asking you whatever I wanted. It has been a really pleasure met you.

A Laura, Chusa y *las Fátimas*, por todos los buenos y los no tan buenos momentos que hemos vivido juntas. Gracias por los viajes, las buenas conversaciones, los consejos, los ánimos y el apoyo continuo desde el principio de la carrera, hasta hoy en día. Porque siendo tan distintas hemos conseguido enriquecernos las unas a las otras, aunque no hemos estado siempre juntas.

A mi hermana, porque es la culpable de que siempre me haya interesado la ciencia, por haber plantado la semillita desde pequeña y porque me ha hecho los dos mejores regalos que he recibido en mi vida. A mi madre, porque sin ella nada de esto habría sido posible. Gracias por su apoyo y ayuda, por todos los años esperando a que llegara de trabajar, con la mesa puesta y con el *tupper* preparado. Por ser un ejemplo de esfuerzo y constancia.

Por último, a José, por estar siempre a mi lado, por apoyarme en todas mi decisiones, porque eres un pilar en mi vida, porque te he puesto mil veces la cabeza loca (y las que te quedan...), por ser mi *toma de tierra*, por ayudarme a desconectar y por quererme tanto.

Gracias a todos.

# Índice

---

Resumen .....	1
Abstract.....	7
1. Introducción .....	13
Bibliografía .....	23
2. Óxidos con estructura tipo Birnesita .....	27
2.1 Introducción.....	29
2.2 Procedimiento experimental .....	34
2.3 Caracterización Estructural y Composicional.....	36
2.3.1 Difracción de rayos X de policristal .....	36
2.3.2 Análisis composicional.....	38
2.3.3 Caracterización por microscopía electrónica.....	39
2.4 Estabilidad térmica y estudio de especies adsorbidas.....	50
2.5 Electrocatálisis .....	53
2.6 Conclusiones .....	57
2.7 Bibliografía.....	58
3. Óxidos con estructura tipo Hollandita .....	61
3.1 Introducción.....	63
3.2 Procedimiento experimental.....	71
3.2.1 Síntesis de óxidos con estructura tipo hollandita en dos etapas.....	71
3.2.2 Síntesis de óxidos con estructura tipo hollandita en un solo paso .....	72
3.2.3 Reacciones de intercambio.....	73
3.3 Caracterización Estructural y Composicional.....	74
3.3.1 Difracción de rayos X de policristal .....	74
3.3.2 Composición catiónica.....	86
3.3.3 Espectroscopia Infrarroja.....	91
3.3.4 Difracción de neutrones .....	92

3.3.5 Microscopia electrónica .....	100
3.3.6 Tomografía electrónica.....	127
3.3.7 Espectroscopia EDS cuantitativa .....	129
3.4 Caracterización textural .....	139
3.5 Caracterización magnética .....	142
3.6 Intercambio iónico .....	150
3.7 Conclusiones.....	153
3.8 Bibliografía.....	155
4. Comportamiento catalítico de óxidos con estructura tipo hollandita.....	161
4.1 Introducción .....	163
4.2 Estabilidad térmica y especies adsorbidas .....	175
4.3 Determinación de las condiciones de pretratamiento .....	181
4.4 Caracterización de las propiedades redox .....	185
4.5 Estudio de la actividad catalítica en la oxidación de CO .....	198
4.5.1 Influencia del pretratamiento.....	198
4.5.2 Influencia del método de síntesis.....	200
4.5.3 Influencia de la composición del óxido .....	201
4.5.4 Influencia de la composición del gas de reacción .....	211
4.5.5 Estudio de estabilidad .....	212
4.6 Oxidación Preferencial de CO, en presencia de H <sub>2</sub> .....	214
4.7 Electrocatálisis .....	216
4.8 Conclusiones.....	220
4.9 Bibliografía.....	221
5. Óxidos con estructura tipo Hidroxiapatita .....	227
5.1 Introducción .....	229
5.2 Procedimiento experimental.....	231
5.3 Caracterización Estructural y Composicional .....	233
5.3.1 Difracción de rayos X y análisis composicional .....	233

5.3.2	Espectroscopia Infrarroja .....	235
5.3.3	Difracción de neutrones .....	237
5.3.5	Microscopia electrónica .....	241
5.4	Estabilidad Térmica .....	247
5.4.1	Hidroxiapatita de Mn y Si: $Sr_5(Mn_{0.915}Si_{0.085}O_4)_3(OH)_{0.74}$ .....	247
5.4.2	Hidroxiapatita de Mn: $Sr_5(MnO_4)_3OH$ .....	249
5.5	Estudio de la actividad catalítica en la oxidación de CO .....	252
5.6	Caracterización magnética .....	255
5.7	Conductividad iónica .....	257
5.8	Conclusiones .....	260
5.9	Bibliografía .....	261
Anexo: Técnicas Experimentales .....		263
1.	Técnicas de análisis composicional promedio .....	265
2.	Técnicas de caracterización textural .....	268
3.	Técnicas de caracterización estructural, microestructural y composicional local 269	
4.	Caracterización magnética .....	288
5.	Conductividad iónica .....	288
6.	Caracterización catalítica .....	289
7.	Bibliografía .....	295



*Resumen*



Los óxidos de manganeso han despertado un especial interés debido a la elevada flexibilidad estructural que presentan y por su facilidad para estabilizar distintos estados de oxidación, en diferentes entornos de coordinación. Estas características, junto con su elevada abundancia, bajo coste y baja toxicidad, hacen que se perfilen como candidatos ideales para fabricar dispositivos con diversas aplicaciones de interés tecnológico. La posibilidad de manipular la subred aniónica modificando el estado de oxidación del manganeso por medio de las llamadas técnicas de ingeniería de oxígeno ha dado lugar a diferentes materiales funcionales basados en propiedades tan diferentes como las catalíticas o las magnéticas. La irrupción de las nuevas nanotecnologías ha dirigido las investigaciones a la obtención de estos óxidos funcionales en la escala nanométrica, de manera que algunas de sus propiedades pueden verse reforzadas, como las relacionadas, por una parte, con la catálisis y la electrocatálisis, y por otra, con las propiedades magnéticas y de transporte, que tienen aplicaciones capitales en áreas tan diferentes como el medio ambiente y la espintrónica.

Para dar respuesta a estas necesidades hace falta desarrollar y poner a punto nuevos métodos de síntesis que permitan la obtención reproducible de nanomateriales monofásicos y de composición controlada, de forma que la elección cuidadosa de las condiciones de síntesis permita la variación en la composición, manteniendo el tipo estructural y dando lugar a la posible modulación de las propiedades. De acuerdo con estas premisas, nuestro objetivo se ha dirigido a la optimización de métodos de síntesis en vía húmeda, para la obtención de óxidos mixtos de manganeso con reducido tamaño de partícula, así como a su profunda caracterización composicional y estructural, con objeto de conocer la respuesta a nivel atómico para intentar establecer la relación entre la estructura y su comportamiento funcional. Esto es posible debido a la información que proporcionan las técnicas avanzadas de microscopía electrónica mediante el uso de correctores de aberración y espectrómetros de última generación que permiten obtener, al mismo tiempo, imágenes estructurales y espectroscópicas con resolución sub-Ångstrom.

Esta tesis se estructura en cinco capítulos y un anexo, en el que se recogen una breve descripción de los equipos y las condiciones de medida empleadas. En el primer capítulo, se describe brevemente el estado del arte de las nuevas tendencias en la búsqueda de materiales funcionales basados en nanoóxidos mixtos, particularmente aquéllos que presentan estructuras complejas y/o laminares y elevados estados de oxidación del manganeso.

El segundo capítulo se dedica a la obtención y caracterización de óxidos de manganeso laminares, con estructura tipo birnesita, empleando un método de síntesis de coprecipitación

en medio básico. El procedimiento sintético empleado ha permitido obtener nanoplaquetas de óxidos dopados con Fe y Ti, en distintos márgenes de composición, como muestra la caracterización estructural y composicional realizada. El interés de estos materiales en el presente trabajo es doble: por un lado, se han utilizado como precursores de óxidos de manganeso con estructura túnel (hollandita) y, por otro, se ha evaluado su comportamiento electrocatalítico en la reacción de reducción de oxígeno (ORR), habitualmente considerada como la semirreacción limitante en términos cinéticos en la disociación del agua. Con respecto a este último punto, todas las composiciones estudiadas presentan buen comportamiento, ya que intercambian en dicho proceso más de tres electrones, siendo cuatro el máximo teórico.

En el tercer capítulo, se describe la síntesis y la caracterización composicional y estructural de nanopartículas de óxidos mixtos de manganeso con estructura tipo hollandita que se han preparado a partir de dos métodos de síntesis. El primero de ellos consiste en una síntesis hidrotermal en medio ácido, que utiliza como precursor nanopartículas de birnessitas. De esta forma se ha optimizado un método de síntesis que ha permitido la obtención, de forma reproducible, de hollanditas dopadas monofásicas. En concreto, se han obtenido hollanditas de manganeso dopadas con Ti y Fe, a partir de las correspondientes birnessitas. El segundo método, una síntesis a reflujo en medio ácido, ha dado lugar a la obtención de hollanditas dopadas con Ti, V, Fe y Ce, de pequeño tamaño de partícula.

Los productos obtenidos se han caracterizado composicional y estructuralmente mediante difracción de rayos X y neutrones, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y técnicas espectroscópicas asociadas. Esto ha permitido confirmar la incorporación de dichos cationes en la estructura del óxido y la determinación del estado de oxidación medio de éstos. Más importante aún, se ha determinado la presencia de deficiencia aniónica y, en el caso concreto de la hollandita dopada con hierro, se ha puesto de manifiesto que esta subred incluye la presencia de grupos hidroxilos ordenados, que pueden jugar un papel capital en su comportamiento catalítico. Por último, se ha caracterizado el comportamiento magnético de las distintas hollanditas sintetizadas.

En el cuarto capítulo, se estudia la influencia de la presencia de dopantes y su contenido en las propiedades *redox*, actividad catalítica y electrocatalítica de los óxidos con estructura tipo hollandita, preparados en el capítulo anterior. Se presta especial atención a la influencia del pretratamiento de estos materiales en la oxidación catalítica de CO a CO<sub>2</sub>, de forma que se han determinado las condiciones óptimas que permiten que estos materiales sean activos incluso a temperatura ambiente. Por otro lado, los resultados muestran el efecto beneficioso que

provoca, en su actividad catalítica, la incorporación de hierro en la estructura holandita, particularmente en el caso de la composición intermedia, que presenta una actividad excepcional, posiblemente condicionada por la presencia de grupos hidroxilo y manganeso en un estado de oxidación ligeramente reducido, como consecuencia de la incorporación del dopante. Del mismo modo, respecto a la actividad electrocatalítica en la reacción de reducción del oxígeno, estos materiales presentan tanto buena actividad, como adecuada estabilidad al ciclado, obteniéndose los mejores resultados en la holandita dopada con titanio. Por todo ello, estos óxidos se constituyen como potenciales candidatos a materiales de electrodo en celdas de combustible.

El quinto capítulo se dedica a la síntesis y caracterización de dos oxihidróxidos de manganeso con elevado estado de oxidación y estructura tipo apatita, uno de ellos dopado con silicio y otro sin dopar. Se ha llevado a cabo una profunda caracterización estructural y composicional por difracción de rayos X y neutrones, microscopía electrónica y técnicas espectroscópicas asociadas, confirmándose que, en ambos casos, el Mn se estabiliza como Mn(V). Además, se ha realizado el estudio del comportamiento magnético que, además de aportar información de las interacciones magnéticas, confirma la presencia de Mn(V). Los estudios realizados revelan que la incorporación de silicio, confiere una mayor estabilidad térmica a la fase, lo que ha permitido realizar un estudio de la conductividad iónica de esta hidroxiapatita. Los resultados obtenidos muestran que esta composición presenta una energía de activación próxima a la del material de referencia utilizado habitualmente en conductores iónicos, YSZ, incluso a temperaturas moderadas.



*Abstract*



Manganese oxides have awakened a special interest as a consequence of their high structural flexibility related to their ability of establishing different oxidation states, in various coordination environments. These features in conjunction with their high abundance, low cost and low toxicity, make them ideal candidates to manufacture devices with diverse applications of technological interest. The possibility to handle the anionic lattice by modifying manganese oxidation state, using the so-called oxygen engineering techniques, have given rise to different functional materials based on so different properties such as catalytic and magnetic. The emergence of new nanotechnologies had led the current research to obtain these functional oxides at the nanometric scale, so some of these properties can be reinforced, such as, on one hand, catalysis and electrocatalysis, and on the other, magnetic and transport properties, which have applications in areas as different as environment and spintronics.

In order to satisfy these needs, it is necessary to develop and tune new synthesis methods up which allow the production, in a reproducible way, of monophasic nanomaterials of controlled composition and structure, giving rise to the possible modulation of their properties. According to these premises, our objective follows tuning wet synthesis methods up, to obtain mixed manganese oxides with reduced particle size, as well as their deep compositional and structural characterization at atomic level to establish the relationship between their structure and functional behavior. This is possible due to the information provided by advanced aberration-corrected electron microscopy techniques and last generation spectrometers that allow obtaining, at the same time, structural and spectroscopic images with sub-Angstrom resolution.

This thesis is organized in five chapters and an annex, which includes a brief description of the equipment and experimental conditions. In the first chapter, there is a brief description of the state of the art of the new trends in the search for functional materials based on mixed nanoxides, particularly those that have complex and/or laminar structures and high oxidation states of manganese.

The second chapter is devoted to the synthesis and characterization of laminar manganese oxides, with birnessite structure, using a coprecipitation method in basic medium. As the structural and compositional characterization carried out shows, the synthetic pathway used has allowed us to obtain nanoflakes of oxides doped with Fe and Ti, in a wide compositional range. These materials have a dual interest in the present work: on one hand, they have been used as precursor of manganese oxides with tunnel structure (hollandite). On the other hand, these materials have been evaluated as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction (ORR),

usually considered as the most challenging semi-reaction in the water splitting reaction. Regarding this last point, all studied compositions show a good performance, because they exchange more than three electrons, being four the theoretical maximum.

The third chapter describes the synthesis method, structural and compositional characterization of nanoparticles of manganese oxides with hollandite structure prepared by two different approaches. The first one, a hydrothermal synthesis in an acidic medium, which uses birnessite nanoparticles as precursor. The synthesis method tuned up has allowed the production, in a reproducible way, of monophasic Ti and Fe doped hollandites from the corresponding birnessites. The second method, involving a reflux synthesis in an acidic medium, has led to Ti, V, Fe and Ce doped hollandites of small particle size.

The products obtained have been characterized compositionally and structurally by X-ray and neutron diffraction, high resolution transmission electron microscopy and associated spectroscopic techniques. These studies have confirmed that the incorporated cations insert into the oxide host structure as well as the determination of their average oxidation state. More important, anionic deficiency has been established, in a specific iron doped hollandite, for which it has become clear that its lattice includes ordered hydroxyl groups, which can play a key role in its catalytic behavior. Finally, the magnetic behavior of the different synthesized hollandites has been characterized.

The fourth chapter addresses the influence of dopants and their content on the redox properties, catalytic and electrocatalytic behavior of the hollandite oxides prepared in the previous chapter. Special attention is paid to the influence of the pretreatment conditions of these materials, on the catalytic oxidation of CO to CO<sub>2</sub>, finding the optimal conditions that allow these materials to be active even at room temperature. On the other hand, the results show that iron doping in the manganese oxide hollandite related structure promotes a beneficial effect in its catalytic behavior, especially for an intermediate composition, which shows an exceptional activity. This remarkable behavior could be related with the presence of hydroxyl groups and manganese in a slightly reduced oxidation state as a consequence of the incorporation of the dopant. Concerning the electrocatalytic behaviour in the oxygen reduction reaction, these materials show a good activity and a certain stability against redox cycling, the best performance observed on the titanium doped hollandite.

The fifth chapter deals with the synthesis and characterization of two manganese oxyhydroxides, with high oxidation state and apatite structure, both doped and undoped with silicon. A deep structural and compositional characterization has been carried out by diffraction

of X-rays and neutrons, electron microscopy and associated spectroscopic techniques, confirming in both cases that Mn has been stabilized as Mn(V). Moreover, the magnetic characterization carried out confirms the presence of Mn (V) and, provides also information about magnetic interactions. The studies performed reveal that silicon incorporation provides a higher thermal stability of the oxyhydroxide. This has allowed us to develop a study of its ionic conductivity. The results show that this composition has an activation energy close to that of the reference material commonly used in ionic conductors, YSZ, even at moderate temperatures.



# *1. Introducción*



Los óxidos de los metales de transición constituyen la base de un elevado número de materiales funcionales que forman parte, entre otras, de las tecnologías de la información, el transporte y las comunicaciones. Esta febril actividad tecnológica estimuló, a finales del siglo XX, el estudio de las correlaciones electrónicas, ya que los electrones *s* de estos metales se transfieren a los iones oxígeno, mientras que los electrones *d*, fuertemente correlacionados, que permanecen, determinan sus propiedades físicas, tales como magnetismo, superconductividad, transporte eléctrico, conductividad térmica y origina una enorme variedad de fenómenos que incluyen transiciones metal-aislante, orden de cargas, de orbital, de espín.

En estos últimos años se ha desarrollado un creciente interés tanto para controlar y modificar estos fenómenos, como para crear otros nuevos utilizando óxidos mixtos pertenecientes a distintas familias que exhiben características estructurales y/o morfológicas únicas, de forma que se consiguen sistemas en los que pueden coexistir diferentes funcionalidades que, asimismo, pueden modificarse mediante la introducción de pequeñas alteraciones composicionales y/o estructurales.

Este aspecto merece particular atención ya que los defectos iónicos pueden jugar un papel primordial en el desarrollo o mejora de un determinado comportamiento funcional de estas familias de óxidos. Sobre la idea, bien establecida, de que ligeras variaciones en la composición pueden originar modificaciones remarcables en una determinada propiedad, conviene resaltar que la facilidad que poseen algunos tipos estructurales para promover la movilidad de los iones oxígeno y provocar deficiencia aniónica, constituye el origen para desarrollar nuevas estrategias que modifiquen o mejoren el comportamiento funcional de muchos de esos materiales. La posible migración de iones adquiere especial relevancia en algunos tipos estructurales que presentan características tales como la presencia de distintas coordinaciones, grandes huecos y/o canales, como rutilo, delafosita, hollandita, perovskita, hidroxiapatita..., y se está explotando en sistemas que, basados en esta movilidad, han alcanzado extraordinaria notoriedad en la sociedad del bienestar.

Es el caso, por citar un ejemplo de enorme impacto en la calidad del medio ambiente, de los óxidos catalizadores [1], que pueden modificar su concentración de vacantes oxígeno afectando enormemente a sus propiedades [2] o el de los óxidos fuertemente correlacionados, que juegan un papel estelar en las tecnologías de almacenamiento magnético [3], debido a la capacidad de modificar la configuración electrónica a través de variaciones de composición en la subred catiónica. Esta capacidad para acomodar variaciones de la subred aniónica sin que se produzcan cambios significativos en su estructura media, junto con su bajo coste, hace que los

óxidos mixtos de los metales de transición representen una de las alternativas más consistentes para sustituir a los catalizadores basados en metales nobles [4, 5], tanto en el ámbito de la conversión de gases contaminantes en otros menos nocivos, como en el de la obtención de fuentes de energías renovables basados en la electrocatálisis. Otros ejemplos de enorme impacto para la sociedad, basados en óxidos mixtos de metales de transición, son la fabricación de nuevas baterías para dispositivos electrónicos [6] y el diseño de nuevos sistemas de almacenamiento de energía [7].

Esta prolífica cantera de materiales funcionales para el desarrollo de dispositivos tecnológicos tiene, en parte, su origen, en la facilidad del metal de transición para adoptar distintos estados de oxidación, así como diferentes entornos de coordinación, en una amplia gama de estructuras. Este comportamiento *redox* hace que estos sistemas sean candidatos prometedores como sustitutos de los metales nobles en procesos de conversión catalítica. En esta dirección, hay que destacar las atractivas posibilidades que ofrecen los óxidos mixtos laminares [8, 9]. Su estructura 2D tiene la capacidad de admitir un abanico muy amplio de grados de ocupación en el espacio interlaminares sin introducir distorsiones estructurales severas. Esta configuración favorece la movilidad iónica, así como distintos comportamientos *redox* asociados a las láminas en las que se encuentran los metales de transición, lo que influye en sus propiedades catalíticas y electrocatalíticas [10].

Todos estos sistemas tienen en común que tanto la subred aniónica como la catiónica son susceptibles de ser modificadas sin cambiar notablemente el armazón estructural. Efectivamente, la modificación racional de las mismas permite el control de las propiedades físico-químicas, dando lugar a la posibilidad de obtener nuevos comportamientos funcionales. El control de la subred aniónica y de sus defectos, a través de técnicas de ingeniería de oxígeno, término utilizado para describir las técnicas que permiten controlar y determinar con precisión el contenido en oxígeno [11], resulta fundamental para comprender las propiedades intrínsecas de los óxidos funcionales, tales como la movilidad de los mismos o su interacción con los cationes, y desarrollar su explotación como futuros dispositivos. Pero, además, la subred catiónica juega un papel fundamental, ya que la optimización de la concentración de portadores aniónicos tiene lugar, generalmente, a partir de la modificación de la subred catiónica. Los metales de transición, capaces de adoptar distintos estados de oxidación y diferentes entornos de coordinación, permiten modular y originar modificaciones notables en una determinada propiedad funcional. Esto es posible tanto a través de la coexistencia de estados de oxidación de un mismo metal como mediante la coexistencia de dos o más metales de transición.

Además de la mejora de las propiedades de los óxidos funcionales a través de la ingeniería de oxígeno y del control de las variaciones de composición, la disminución del tamaño de partícula constituye uno de los retos actuales de la química de materiales. Controlar estos factores, implica conocer, una vez realizada la síntesis, desde la estructura promedio, tamaño y morfología de las partículas, hasta la posición de los distintos elementos, identificando la presencia de defectos y/o fenómenos de orden-desorden a corto alcance que puedan afectar al comportamiento de los óxidos. Las reacciones en estado sólido para la obtención de óxidos mixtos se basan en un proceso de difusión, activado térmicamente, que da lugar a la estructura deseada, a partir del control estequiométrico preciso de los óxidos de partida. La difusión es un proceso lento que requiere elevadas temperaturas, a menudo superiores a los 1000 °C, y tiempos de recocido largos. Estas condiciones originan el crecimiento del grano y, por tanto, bajas superficies específicas, características poco adecuadas para las diferentes propiedades relacionadas con la actividad catalítica. Para evitar estos inconvenientes, en las dos últimas décadas del siglo XX empezaron a investigarse nuevos métodos de síntesis, habitualmente llamados métodos en solución de vía húmeda, entre los que ocuparon un papel protagonista los de coprecipitación, los hidrotermales y el sol-gel. El uso de un medio líquido asegura la presencia de un precursor más homogéneo y permite disminuir la temperatura de síntesis unos cientos de grados, dificultando el crecimiento de grano y la pérdida de superficie. En la actualidad el diseño, síntesis y estudio de nanopartículas es un área interdisciplinar que implica a la química del estado sólido y a la química en disolución, en la que intervienen reacciones líquido-sólido y gas-sólido, y juega un papel primordial en sectores tan diversos como la catálisis, la electroquímica, la biología, la medicina, las comunicaciones, la energía o el agroalimentario.

Sin embargo, el porcentaje de sólidos que se han desarrollado como nanomateriales es todavía pequeño en comparación con los estabilizados en reacciones en estado sólido, posiblemente debido, entre otros motivos, a la dificultad para el control estequiométrico. Una búsqueda bibliográfica [12] relacionada con la ciencia y la nanociencia de materiales indica que los metales y sus aleaciones y los óxidos constituyen las familias de nanopartículas más estudiadas, por encima de las basadas en carbono o polímeros, también ampliamente investigadas. Un análisis más detallado de esta clasificación indica que los nanoóxidos más analizados son, generalmente, óxidos de metales de transición binarios con elevado estado de oxidación. Existe una notable diferencia entre el elevado número de óxidos mixtos de metales de transición que tiene un papel activo en el sector productivo y en el del conocimiento científico básico y su presencia en el mundo de las nanotecnologías y las nanociencias. Dado que los conocimientos computacionales no se han desarrollado suficientemente todavía como para

poder predecir nuevas fases y comportamientos de la nanomateria [13], la búsqueda de nuevos métodos de síntesis parece el camino más apropiado para la obtención de nanomateriales con estequiometrías más complejas, como es el caso de los óxidos mixtos de los metales de transición.

En la búsqueda de sistemas basados en nanoóxidos mixtos que puedan presentar una subred aniónica que pueda participar activamente en procesos de oxidación y un armazón estructural que facilite la movilidad en las subredes catiónica y aniónica manteniendo su esqueleto, uno de los más versátiles, lo constituye el de los **óxidos mixtos de manganeso** [14-18]. Esta habilidad del Mn para adoptar distintos estados de oxidación y diferentes entornos de coordinación se ha aplicado con éxito en la actividad catalítica del sistema derivado del tipo estructural perovskita,  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , por medio de una manipulación adecuada de la subred aniónica bajo atmósfera reductora controlada. Así, el óxido  $\text{CaMnO}_3$  libera oxígeno, capaz de oxidar selectivamente propeno a benceno y 2-metil propeno a para-xileno [19].

El desarrollo de métodos de síntesis dirigidos a la obtención de nanopartículas ha conducido a nuevos comportamientos tanto en óxidos fuertemente correlacionados [20] como a la búsqueda de nanoóxidos activos en los ámbitos de la catálisis, electrocatálisis y electroquímica [21-23]. La asombrosa riqueza química del Mn, que puede estabilizarse en distintas especies con estados de oxidación formales comprendidos entre  $\text{Mn}^{7+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , dependiendo de las condiciones, así como la variedad de tipos estructurales (perovskita cúbica y hexagonal, espinela, delafosita, hollandita, apatita....) en los que se puede estabilizar los óxidos que forma, hace que sea posible diseñar distintas funcionalidades. Por otra parte, los óxidos mixtos de Mn son candidatos ideales para la sustitución, no sólo de los metales nobles, de elevado precio, sino de los óxidos de cobalto, de difícil extracción, debido a la abundancia del manganeso, sobre todo en los suelos oceánicos [24]. Efectivamente, se ha estudiado una gran variedad de fases por sus propiedades funcionales, algunas de las cuales se destacan a continuación.

En este contexto, es conocida la actividad electrocatalítica de los óxidos binarios de Mn ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ) frente a la reacción de ruptura de agua, pudiéndose incluso llegar a establecer una relación directa entre estructura y comportamiento catalítico [25]. Si bien es verdad que los óxidos binarios de manganeso no consiguen sobrepotenciales lo suficientemente bajos, hay ciertos métodos de activación que pueden mejorar su actividad sustancialmente [26], como la incorporación de otros elementos de transición o tierras raras que los convierten en electrocatalizadores realmente eficientes [27, 28]. La versatilidad de estos óxidos se pone de

manifiesto en sistemas que catalizan la ruptura de agua en medio ácido [29] u otras reacciones de interés industrial, como la oxidación de urea [30].

Por otra parte, la conductividad eléctrica e iónica de muchos de los óxidos de manganeso, conocidos hasta la fecha, también sitúa a estas especies a la cabeza en el desarrollo de electrodos para dispositivos electroquímicos. Su principal fortaleza radica, como se ha mencionado, en la relativa facilidad con la que se modifica el estado de oxidación del Mn en muchas de las estructuras de sus óxidos y en la habilidad con la que se pueden llegar a modificar sus subredes aniónicas, permitiendo la entrada y salida de oxígeno. Esto último es especialmente importante en las pilas de combustible donde la entrada y salida de oxígeno de la estructura del ánodo es necesaria para el funcionamiento del dispositivo. De hecho, se pueden encontrar ejemplos en óxidos de Mn derivados del tipo estructural perovskita, con deficiencia en la subred aniónica [31], en los que se utiliza una perovskita laminar de Mn como ánodo de una pila de combustible de hidrocarburos, con elevada eficiencia y ciclabilidad, siendo incluso resistente al daño químico producido por alguna de las impurezas del combustible.

Los óxidos de manganeso también se están utilizando en la fabricación de electrodos de baterías de ion Li. Entre los numerosos ejemplos que se pueden encontrar en la literatura destacan los novedosos electrodos para baterías de carga ultra-rápida de alta potencia específica en el que las fases laminares de óxidos de manganeso juegan un papel muy destacado [32]. Del mismo modo, las fases laminares de sodio con estructura P2 de los óxidos de manganeso son, actualmente, los mejores candidatos para la fabricación de cátodos para baterías de ion sodio [33].

Las estructuras que presentan túneles a lo largo de una dirección tienen un almacén más robusto y rígido que las laminares y pueden acomodar, en menor o mayor grado, cationes en su interior, y están siendo utilizadas como sistemas para almacenamiento de energía [34]. Esta capacidad para modificar el contenido catiónico del interior del túnel ha hecho que los óxidos de manganeso derivados del tipo estructural hollandita hayan sido investigados por su actividad catalítica y su capacidad para el intercambio iónico [35, 36].

En todos estos sistemas, el Mn suele presentar estados de oxidación (II), (III) y (IV). En los óxidos laminares y con estructuras en túneles, el estado de oxidación mayoritario es el Mn(IV). De este modo, variaciones de la composición del espacio interlaminar y de los túneles, así como la sustitución del Mn (IV) por otros metales de transición pueden conducir a la modificación del estado de oxidación del Mn y, por tanto, dar lugar tanto a distintos comportamientos electrónicos, como a la modificación de la movilidad de los iones confinados

en el espacio interlamilar y en los túneles. Si a estos hechos unimos la modificación de la subred aniónica, las posibilidades de modificar las funcionalidades aumentan. Más aún, como en otros sistemas de óxidos mixtos, la reducción del tamaño de partícula y, por tanto, el aumento de la relación superficie-volumen, permite modificar las propiedades, especialmente aquellas relacionadas con los fenómenos superficiales como son las catalíticas, las de transporte y las magnéticas. Sin embargo, la optimización de estos nuevos comportamientos requiere la obtención de nanoóxidos como fases puras y composición homogénea para poder entender y racionalizar sus propiedades en función de sus características estructurales y morfológicas. En este sentido, uno de los objetivos de este trabajo se dirige a la optimización de métodos de síntesis que permitan obtener nanoóxidos de Mn con estructuras laminares y en túneles para poder abordar un estudio sistemático de sus propiedades catalíticas. En concreto, nos hemos centrado en la obtención de óxidos de Mn laminares con estructura tipo birnesita y con estructura de túneles tipo hollandita. Además, en ambos sistemas, se ha abordado la sustitución del Mn por otros metales con objeto de estudiar cómo afectan las variaciones de composición en el comportamiento catalítico de estos óxidos, con pequeño tamaño de partícula. Para poder evaluar estos aspectos, inicialmente se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio composicional y estructural a través de distintas técnicas tanto de carácter promedio como local, incluyendo el estudio con resolución atómica, para garantizar la homogeneidad de los materiales preparados e intentar comprender la funcionalidad observada.

Por otra parte, en la búsqueda de óxidos de manganeso con elevado estado de oxidación y esqueleto estructural aparentemente capaz de favorecer la movilidad iónica, encontramos algunos, escasos, óxidos derivados del tipo estructural hidroxiapatita en los que el manganeso se encuentra en un estado de oxidación superior a los anteriormente mencionados y muy poco frecuente: Mn(V). Aunque la participación de óxidos del tipo hidroxiapatita en el campo de la catálisis parece reservado al de soporte de nanopartículas metálicas [37], la presencia de túneles en su armazón estructural a lo largo del eje c permite una cierta movilidad en la subred aniónica, responsable de la conductividad iónica que presenta [38]. De hecho, estudios recientes basados en la simulación de mecanismos de polarización en la hidroxiapatita indican que la conductividad iónica reportada en óxidos de este tipo estructural tiene lugar en la columna de iones hidroxilo a lo largo del eje c de la estructura, a través del intercambio de vacantes OH<sup>-</sup> [39]. Sin embargo, esta actividad no ha sido explorada en óxidos de manganeso del tipo estructural hidroxiapatita que podrían presentar buena conductividad iónica e, incluso, dado su elevado contenido en oxígeno, actividad catalítica digna de estudio.

Sobre la base de estas ideas, y teniendo en cuenta que en torno al 90% de todos los materiales manufacturados requieren, en una etapa u otra de su producción, la actividad de al menos un proceso catalítico y el papel crítico que las conversiones catalíticas juegan en sectores tan trascendentales como el petroquímico, el medioambiental, el farmacéutico o el agroquímico, el objetivo principal de esta tesis consiste en establecer las relaciones entre composición, estructura y propiedades que presentan diferentes óxidos de manganeso con estructuras laminares o en túneles y, en concreto, abordar los siguientes aspectos:

1. Síntesis de nanoóxidos mixtos laminares de manganeso derivados del tipo estructural birnessita de fórmula general  $K_xMn_{1-y}D_yO_{2-\delta}$ . Se estudiará el margen de composición que la estructura tipo birnessita admite de dopante ( $D=Fe, Ti$ ) y el papel que ejercen éstos en la actividad para catalizar la reacción de oxidación del agua.

2. Puesta a punto de nuevos métodos de síntesis para estabilizar nanoóxidos de manganeso que incluyan túneles en su estructura. Se ensayarán métodos de síntesis que incluyan un nuevo paso y otros en los que se utilizarán las birnessitas obtenidas anteriormente como precursores para la obtención de holanditas de manganeso dopadas y sin dopar. Asimismo, se utilizarán diferentes estrategias para introducir dopantes en la estructura dirigidas bien sea a ocupar las posiciones del Mn o bien a ocupar las del túnel estructural. A través de una profunda caracterización estructural, se prestará especial atención a la presencia de vacantes aniónicas y como varía su concentración en función del dopante, con objeto de analizar el papel que juegan en su actividad funcional.

3. Estudio de la actividad catalítica de las holanditas, obtenidas y caracterizadas composicional y estructuralmente en el capítulo anterior, en el proceso de oxidación de CO y de oxidación preferencial de CO, así como su comportamiento electrocatalítico.

4. Síntesis y determinación estructural de óxidos de manganeso derivados del tipo estructural hidroxiapatita, de composición  $Sr_5(Mn_{1-x}Si_xO_4)_3OH$ , con objeto de realizar una profunda caracterización composicional y estructural y evaluar su posible conductividad iónica y actividad catalítica.

5. En todos los casos, se realizará un profundo estudio estructural a través del uso conjunto de la información estructural obtenida por difracción de rayos X y de neutrones, con la obtenida a partir de las técnicas relacionadas con la microscopía electrónica: difracción de electrones de área seleccionada, microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) utilizando las técnicas HAADF (*High Angular Anular Dark Field*), ABF (*Anular Dark Field*) y otras técnicas asociadas, como la espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS)

o de dispersión de energía de rayos X (EDS). Asimismo, dada la presencia de Mn en diferentes estados de oxidación, se realizará el estudio del comportamiento magnético de la mayoría de los óxidos mixtos de manganeso sintetizados.

## Bibliografía

---

- [1] D. Chen, C. Chen, Z.M. Baiyee, Z. Shao, F. Ciucci, Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices, *Chemical Reviews*, 115 (2015) 9869-9921.
- [2] A.e. Hadri, I. Gómez-Recio, E.d. Río, J.C. Hernández-Garrido, R. Cortés-Gil, M. Hernando, Á. Varela, Á. Gutiérrez-Alonso, M. Parras, J.J. Delgado, J.A. Pérez-Omil, G. Blanco, J.J. Calvino, J.M. González-Calbet, Critical Influence of Redox Pretreatments on the CO Oxidation Activity of  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  Perovskites: An in-Depth Atomic-Scale Analysis by Aberration-Corrected and in Situ Diffraction Techniques, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 8653-8663.
- [3] A.J. Millis, Lecture notes on "Strongly Correlated" Transition Metal Oxides, Columbia University, 2012.
- [4] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 10292-10368.
- [5] J.G. Lee, J. Hwang, H.J. Hwang, O.S. Jeon, J. Jang, O. Kwon, Y. Lee, B. Han, Y.-G. Shul, A New Family of Perovskite Catalysts for Oxygen-Evolution Reaction in Alkaline Media:  $\text{BaNiO}_3$  and  $\text{BaNi}_{0.83}\text{O}_{2.5}$ , *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 3541-3547.
- [6] C. Tian, F. Lin, M.M. Doeff, Electrochemical Characteristics of Layered Transition Metal Oxide Cathode Materials for Lithium Ion Batteries: Surface, Bulk Behavior, and Thermal Properties, *Accounts of Chemical Research*, 51 (2018) 89-96.
- [7] C. Yuan, H.B. Wu, Y. Xie, X.W. Lou, Mixed Transition-Metal Oxides: Design, Synthesis, and Energy-Related Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 1488-1504.
- [8] S. Birgisson, T.L. Christiansen, B.B. Iversen, Exploration of Phase Compositions, Crystal Structures, and Electrochemical Properties of  $\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  Sodium Ion Battery Materials, *Chemistry of Materials*, 30 (2018) 6636-6645.
- [9] A.E. Azor Lafarga, Estrategias de Síntesis Sencillas para la Obtención de Nanoóxidos Complejos: Variaciones Composicionales Mediante Procesos de una Sola Etapa, Dpto. Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2017.
- [10] A. Azor, M.L. Ruiz-Gonzalez, F. Gonell, C. Laberty-Robert, M. Parras, C. Sanchez, D. Portehault, J.M. González-Calbet, Nickel-Doped Sodium Cobaltite 2D Nanomaterials: Synthesis and Electrocatalytic Properties, *Chemistry of Materials*, 30 (2018) 4986-4994.
- [11] M. Karppinen, H. Yamauchi, International Book Series: Studies of High Temperature Superconductors, Nova Science Publishers, New York, 2001.
- [12] D. Portehault, S. Delacroix, G. Gouget, R. Grosjean, T.-H.-C. Chan-Chang, Beyond the Compositional Threshold of Nanoparticle-Based Materials, *Accounts of Chemical Research*, 51 (2018) 930-939.
- [13] M.S. Dyer, C. Collins, D. Hodgeman, P.A. Chater, A. Demont, S. Romani, R. Sayers, M.F. Thomas, J.B. Claridge, G.R. Darling, M.J. Rosseinsky, Computationally Assisted Identification of Functional Inorganic Materials, 340 (2013) 847-852.
- [14] A. Varela, S.d. Dios, M. Parras, M. Hernando, M.T. Fernández-Díaz, A.R. Landa-Cánovas, J.M. González-Calbet, Ordered Rock-Salt Related Nanoclusters in  $\text{CaMnO}_2$ , *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 8660-8668.
- [15] R. Cortés-Gil, M.L. Ruiz-González, J.M. Alonso, M. García-Hernández, A. Hernando, M. Vallet-Regí, J.M. González-Calbet, Magnetoresistance in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$ , 17 (2011) 2709-2715.
- [16] R. Cortés-Gil, L. Ruiz-González, J.M. Alonso, M. García-Hernández, A. Hernando, J.M. González-Calbet, Stair-like Metamagnetic Transition Induced by Controlled Introduction of Oxygen Deficiency in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ , *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 2519-2526.

- [17] M. Hernando, L. Miranda, A. Varela, K. Boulahya, S. Lazar, D.C. Sinclair, J.M. González-Calbet, M. Parras, Direct Atomic Observation in Powdered 4H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>2.7</sub>, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 548-554.
- [18] A. Mazarío-Fernández, A. Torres-Pardo, A. Varela, M. Parras, J.L. Martínez, M.T. Fernández-Díaz, M. Hernando, J.M. González-Calbet, Atomically Resolved Short-Range Order at the Nanoscale in the Ca–Mn–O System, *Inorganic Chemistry*, 56 (2017) 11753-11761.
- [19] A. Reller, J.M. Thomas, D.A. Jefferson, M.K. Uppal, Superstructures formed by the ordering of vacancies in a selective oxidation catalyst: grossly defective CaMnO<sub>3</sub>, *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 394 (1984) 223-241.
- [20] H.L. Thi N'Goc, L.D.N. Mouafo, C. Etrillard, A. Torres-Pardo, J.-F. Dayen, S. Rano, G. Rousse, C. Laberty-Robert, J.G. Calbet, M. Drillon, C. Sanchez, B. Doudin, D. Portehault, Surface-Driven Magnetotransport in Perovskite Nanocrystals, 29 (2017) 1604745.
- [21] J.A. Haber, E. Anzenburg, J. Yano, C. Kisielowski, J.M. Gregoire, Multiphase Nanostructure of a Quinary Metal Oxide Electrocatalyst Reveals a New Direction for OER Electrocatalyst Design, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1402307.
- [22] A. Mazarío Fernández, *Ingeniería de Oxígeno y Resolución Atómica: Herramientas Ineludibles para el Estudio de Nuevos Óxidos en el Sistema Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8-d</sub>*, Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2017.
- [23] S. Doubaji, L. Ma, H.D. Asfaw, I. Izanjar, R. Xu, J. Alami, J. Lu, T. Wu, K. Amine, K. Edström, I. Saadoun, On the P2-Na<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>(Mn<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>)yO<sub>2</sub> Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: Synthesis, Electrochemical Performance, and Redox Processes Occurring during the Electrochemical Cycling, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (2018) 488-501.
- [24] J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles, 334 (2011) 1383-1385.
- [25] A. Indra, P.W. Menezes, M. Driess, Uncovering Structure–Activity Relationships in Manganese-Oxide-Based Heterogeneous Catalysts for Efficient Water Oxidation, 8 (2015) 776-785.
- [26] M. Huynh, C. Shi, S.J.L. Billinge, D.G. Nocera, Nature of Activated Manganese Oxide for Oxygen Evolution, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 14887-14904.
- [27] C. Li, X. Han, F. Cheng, Y. Hu, C. Chen, J. Chen, Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis, *Nature Communications*, 6 (2015) 7345.
- [28] M.P. Browne, H. Nolan, G.S. Duesberg, P.E. Colavita, M.E.G. Lyons, Low-Overpotential High-Activity Mixed Manganese and Ruthenium Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 2408-2415.
- [29] M. Huynh, D.K. Bediako, D.G. Nocera, A Functionally Stable Manganese Oxide Oxygen Evolution Catalyst in Acid, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 6002-6010.
- [30] S. Periyasamy, P. Subramanian, E. Levi, D. Aurbach, A. Gedanken, A. Schechter, Exceptionally Active and Stable Spinel Nickel Manganese Oxide Electrocatalysts for Urea Oxidation Reaction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 12176-12185.
- [31] S. Sengodan, S. Choi, A. Jun, T.H. Shin, Y.-W. Ju, H.Y. Jeong, J. Shin, J.T.S. Irvine, G. Kim, Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells, *Nature Materials*, 14 (2014) 205.
- [32] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, X. Chen, Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 5926-5940.
- [33] R.J. Clément, P.G. Bruce, C.P. Grey, Review-Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (2015) A2589-A2604.
- [34] L.M. Housel, L. Wang, A. Abraham, J. Huang, G.D. Renderos, C.D. Quilty, A.B. Brady, A.C. Marschilok, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, Investigation of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Tunneled Structures as Model Cation Hosts for Energy Storage, *Accounts of Chemical Research*, 51 (2018) 575-582.

- [35] A.S. Poyraz, W. Song, D. Kriz, C.-H. Kuo, M.S. Seraji, S.L. Suib, Crystalline Mesoporous  $K_{2-x}Mn_8O_{16}$  and  $\epsilon\text{-MnO}_2$  by Mild Transformations of Amorphous Mesoporous Manganese Oxides and Their Enhanced Redox Properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 10986-10991.
- [36] S.L. Suib, Structure, porosity, and redox in porous manganese oxide octahedral layer and molecular sieve materials, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 1623-1631.
- [37] M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Gold/hydroxyapatite catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity to CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 (2009) 245-251.
- [38] B. Singh, S. Kumar, B. Basu, R. Gupta, Enhanced ionic conduction in hydroxyapatites, *Materials Letters*, 95 (2013) 100-102.
- [39] S. Kasamatsu, O. Sugino, First-principles investigation of polarization and ion conduction mechanisms in hydroxyapatite, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 8744-8752.



## *2. Óxidos con estructura tipo*

*Birnesita*



## 2.1 Introducción

Los óxidos de manganeso han recibido especial atención, a lo largo de la historia, debido a su elevada abundancia, conociéndose más de 30 óxidos e hidróxidos distintos, de origen natural [1]. Este interés no ha estado motivado únicamente por su abundancia sino, fundamentalmente, por la gran variedad de aplicaciones tecnológicas que presentan. Entre éstas, se cuentan, además de sus aplicaciones anteriormente citadas como materiales magnetorresistentes, su uso en baterías y supercapacitores [2, 3], en estrategias para descontaminación [4], como tamices iónicos [5, 6] y moleculares [7], en aplicaciones médicas [8, 9] o en catálisis [10, 11]. Esta variada aplicabilidad se relaciona con las particularidades químicas de este elemento, que es capaz de estabilizar gran variedad de estados de oxidación y distintos entornos de coordinación, junto con su bajo coste y elevada disponibilidad.

Dentro de este tipo de óxidos se encuentra el grupo del  $\text{MnO}_2$ , que presenta una gran diversidad estructural. Todos los óxidos de este grupo tienen como característica estructural común que el manganeso presenta coordinación octaédrica ( $\text{MnO}_6$ ), siendo las variaciones en conectividad de estos octaedros la que da lugar a los distintos polimorfos conocidos ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - y  $\epsilon$ -) [12, 13].

En este capítulo, nos vamos a centrar en el estudio del polimorfo  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ , que recibe el nombre de birnesita. Esta estructura está formada por láminas de octaedros de Mn ( $\text{MnO}_6$ ), que comparten aristas a lo largo del plano  $ab$ . En el espacio interlaminar se localizan cationes y moléculas de agua [14] (Figura 2.1).

Debido a que las birnesitas de origen natural carecen de la cristalinidad suficiente para realizar estudios precisos de caracterización estructural, no fue hasta 1990 cuando J. E. Post y colaboradores determinaron que una birnesita de sodio cristaliza en el grupo espacial  $C2/m$  y parámetros de red  $a=5.174 \text{ \AA}$ ,  $b=2.850 \text{ \AA}$ ,  $c=7.336 \text{ \AA}$  y  $\beta=103.18^\circ$  [15].

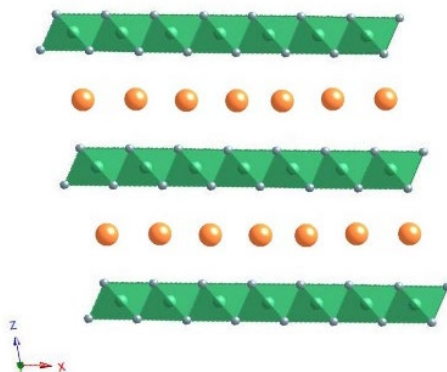


Figura 2.1 Modelo estructural del óxido tipo birnesita.

En este tipo de óxido, el estado de oxidación del Mn es mixto ( $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ ), neutralizándose la carga de las láminas con los cationes situados en el espacio interlaminar. Los cationes que se incorporan suelen ser alcalinos o alcalinotérreos [15], aunque también se ha descrito la presencia de cationes de metales de transición, así como tierras raras, como el Ce (Figura 2.2) [1, 16, 17]. Los defectos más comunes que presentan este tipo óxidos son las vacantes, debido a la sustitución de  $Mn^{4+}$  por  $Mn^{3+}$  o la migración de  $Mn^{4+}$  al espaciado interlaminar [18].

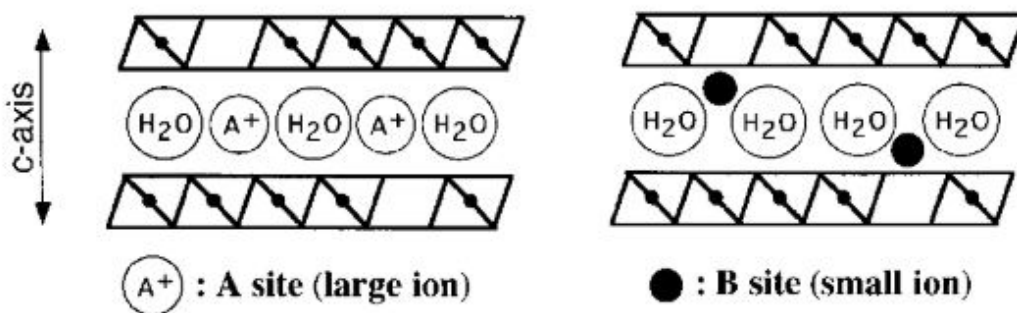


Figura 2.2 Representación esquemática de las posiciones ocupadas por diferentes cationes en la estructura tipo birnesita [19].

Las aplicaciones de estos óxidos se extiende a diversos campos, siendo materiales de interés en procesos de descontaminación, por ejemplo, en instalaciones nucleares, debido a que permiten la eliminación de radioisótopos de  $Sr^{2+}$  y  $Co^{2+}$  [20], así como en suelos contaminados por As [21]. Sin embargo, no es necesario recurrir a circunstancias tan específicas como las anteriores, para encontrar una aplicación de interés medioambiental de las birnesitas, ya que han demostrado ser activas en la eliminación de uno de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) considerado como contaminante ambiental principal en ambientes cerrados, el formaldehído. Este COV, que se produce en determinadas condiciones de humedad y temperatura, por degradación de los barnices del mobiliario de madera es causante de un gran número de problemas de salud en humanos [17, 22, 23].

Más recientemente, estos óxidos han despertado elevadas expectativas como materiales de cátodo para baterías, debido a la elevada movilidad iónica que presentan las especies alojadas en el espacio interlaminar. En este ámbito, las birnesitas de sodio han recibido una especial atención como baterías de ion-Na, debido a la elevada abundancia y el bajo coste de este catión frente al Li. Además, la respuesta del dispositivo se puede modular aumentando la difusión del Na, mediante el control del contenido de agua en el espacio interlaminar. Así, trabajos recientes, como el de K. Zhu y colaboradores [24], demuestran que birnesitas hidratadas de sodio presentan una capacidad de carga del 190%, con respecto a las

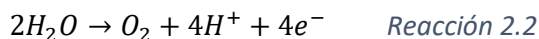
deshidratadas, y mejor comportamiento funcional incluso después de 20 ciclos de carga/descarga.

Debido a su elevada densidad de carga como a su buena ciclabilidad, las birnesitas no solo presentan propiedades como materiales para baterías, sino que también se están estudiando en el ámbito de los materiales para el almacenamiento de la energía, como supercapacitores [25, 26]. En algunos casos, como en las birnesitas dopadas con vanadio, la mejora en el comportamiento se debe a un aumento tanto de la movilidad de las especies del espacio interlaminaar como de la conductividad eléctrica [27].

Un nuevo objetivo, que está empezando a cobrar interés en el campo del almacenamiento de energía, es la posibilidad de almacenar la energía proveniente del sol en forma de combustible. Una estrategia para abordar este desafío consiste en la obtención de  $H_2$  por disociación del agua (*Water Splitting*) (Reacción 2.1).



Esta reacción de disociación consta de dos procesos químicos: la oxidación del agua (Oxygen Evolution Reaction, OER, Reacción 2.2) y la reducción de protones (Hydrogen Evolution Reaction, HER, Reacción 2.3).



Para que desde un punto de vista termodinámico la reacción tenga lugar en el sentido indicado, se necesita tanto el aporte de la energía solar como la retirada en continuo de los productos de reacción, puesto que la constante de equilibrio es extremadamente pequeña. No obstante, el principal problema para que el proceso sea factible radica en su cinética, debido a su extremadamente baja velocidad de reacción como consecuencia de la transferencia de 4 electrones. En este aspecto, actualmente se considera que la OER es la semirreacción más eficaz, con mayor sobrepotencial para hacer el proceso viable. Basta recordar que, en la fotosíntesis, esta semirreacción está catalizada por el fotosistema II [28].

En los últimos años, los óxidos tipo birnesita se han empezado a postular como buenos candidatos para catalizar la oxidación del agua. Estudios teóricos sugieren que, debido a la interacción entre los cationes y las moléculas de agua del espacio interlaminaar, se produce una disminución en la barrera de transferencia de electrones requerida para esta reacción. La siguiente etapa, adoptada por diferentes investigadores en el diseño de estos materiales, ha

sido la inclusión de metales de transición (Co, Ni, Cu), en el espacio interlaminar, observándose una mejora notable en el comportamiento [16, 29-31].

Otra aplicación en el campo de electrocatálisis consiste en la posible implantación de óxidos con estructura tipo birnesita como materiales de electrodo en celdas de combustible y en baterías metal-aire, debido a que, por un lado, distintos politipos de  $MnO_2$  se han mostrado activos en la ORR y, por otro, los óxidos de manganeso monodimensionales de bajo tamaño de partícula presentan una notable conductividad eléctrica [32, 33]. Aunque se comentará más en detalle en el *Capítulo 4* del presente trabajo, de forma general se puede comentar que en estos dispositivos se produce la transformación de energía química en eléctrica, siendo la reacción catódica la reducción del oxígeno (*Oxygen Reduction Reaction, ORR, Reacción 2.4*), mientras que la reacción anódica es la de oxidación de hidrógeno (*Hydrogen Oxidation Reaction, HOR, Reacción 2.5*). Debido a que la semirreacción catódica es la que se encuentra menos favorecida, se hace necesario la obtención de materiales que permitan el desarrollo de estas aplicaciones.



Otro motivo por el que los óxidos del tipo estructural birnesita han sido tradicionalmente estudiados es su potencial como precursores para la preparación de otros óxidos de manganeso. Efectivamente, dependiendo del tratamiento que se aplique, se pueden obtener distintas fases, como se recoge en los estudios de Feng y colaboradores [19]. En este trabajo se describe, en particular, cómo, a partir de la birnesita de sodio, se pueden obtener óxidos de manganeso con distintas conectividades. La síntesis implica, tal como se recoge en el esquema representado en la figura Figura 2.3, un intercambio iónico de las especies presentes en el túnel previo al tratamiento hidrotermal.

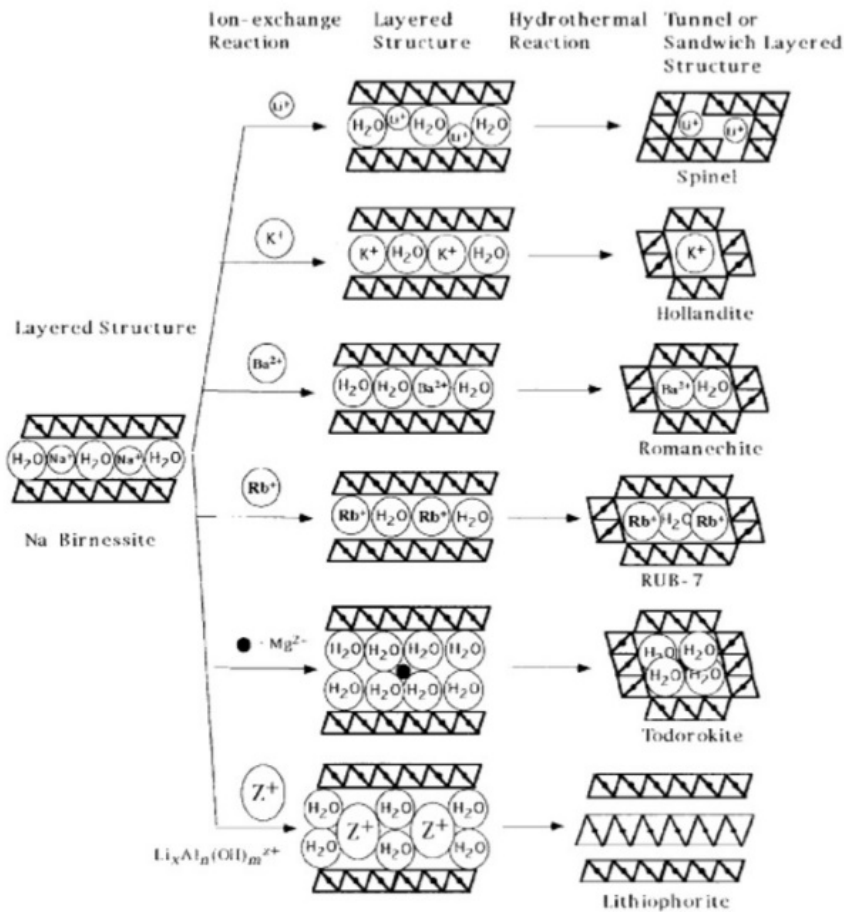


Figura 2.3 Esquema de posibles transformaciones de una birnesita de sodio a estructuras laminares y túnel, en condiciones hidrotermales [19].

Sin embargo, las condiciones de reacción para la obtención de estructuras tipo túnel deben ser cuidadosamente elegidas, ya que ligeras modificaciones en el procedimiento de síntesis dan lugar a la estabilización de distintas estructuras. Llegados a este punto, es importante destacar que, de forma general, la modificación en la conectividad de los octaedros de manganeso durante la síntesis de estos nuevos óxidos con túneles involucra el colapso de la estructura original en torno a los cationes del espacio interlaminar, que actúan como plantilla (*template*). En el Capítulo 3 se realizará una descripción más detallada de los procedimientos para la obtención de óxidos con estructura tipo túnel a partir de birnesitas.

## 2.2 Procedimiento experimental

El óxido laminar con estructura tipo birnesita  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> [34] se obtiene a través de la formación inicial de Mn(OH)<sub>2</sub> y la posterior oxidación de Mn(II) a Mn(III) y (IV). La estabilización de dicho hidróxido se produce en un medio fuertemente básico. La elección de la base, KOH, se realizó teniendo en cuenta que ésta debe desempeñar una doble función. Por una parte, proporcionar las condiciones de pH necesarias y, por otra, aportar al medio los iones K<sup>+</sup> que se alojarán en el espacio interlaminar de la birnesita [19].

En lo que se refiere a la etapa de oxidación, aunque en la bibliografía se recoge el uso de distintos oxidantes como, por ejemplo, persulfato potásico [35], oxígeno [19] o permanganato potásico [18, 36], se escogió H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido a que los productos de reacción resultantes se pueden eliminar fácilmente con agua, lo que permite aislar la fase de interés de forma más sencilla.

La Figura 2.4 muestra el diagrama de Pourbaix del sistema agua oxigenada-manganeso [37], en el que figuran las semirreacciones de reducción (en verde) y las de oxidación (en rojo) del agua oxigenada. En este diagrama se puede confirmar que el politipo  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (resaltado en naranja) es accesible en estas condiciones de síntesis ya que la especie mayoritaria a pH inferior a 11.63 es el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y a valores superiores HO<sub>2</sub><sup>-</sup> [38].

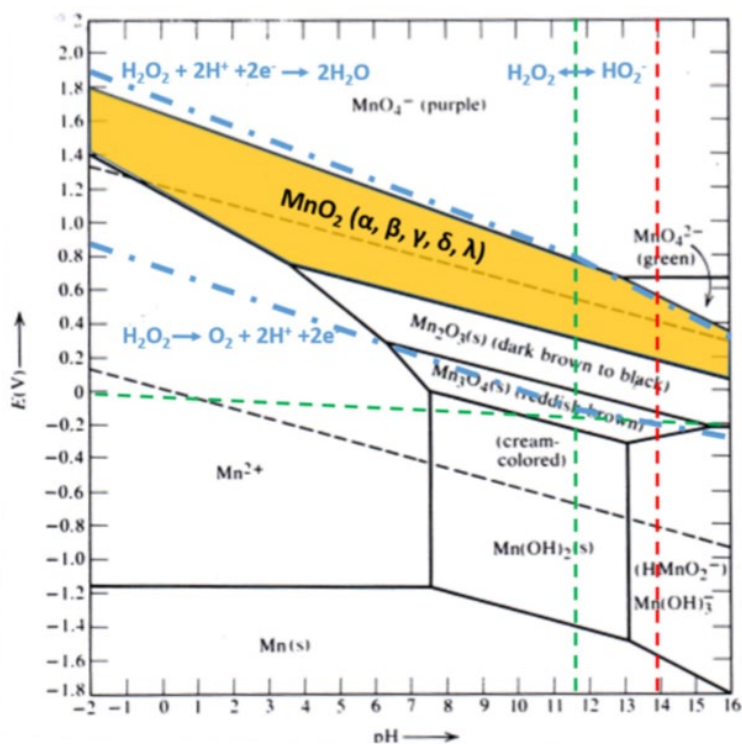


Figura 2.4 Diagrama de Pourbaix del sistema agua oxígeno-manganeso a 25°C [38].

La síntesis se realizó a temperatura ambiente, en un matraz de teflón, bajo agitación intensa y empleando agua Mili-Q, tanto para la preparación de las disoluciones, como para el lavado del sólido obtenido. El procedimiento experimental seguido para la obtención de este óxido consistió en añadir 6 mL de una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (33% w.w., Sigma Aldrich) sobre 300 mL de una disolución 0.8 M de KOH (Sigma Aldrich 99.99%). Sobre esta disolución, se añadió rápidamente 30 mL de una disolución 1 M de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , preparada a partir de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (97%, Sigma-Aldrich). Inmediatamente, tras añadir el precursor de Mn, se formó un sólido marrón oscuro. La disolución se mantuvo en agitación durante 15 min. Posteriormente, la disolución se centrifugó a 21000 rpm durante 15 min y el sólido recuperado se lavó con agua Mili-Q, hasta alcanzar pH neutro, repitiendo el proceso de centrifugado. Una vez alcanzado el pH deseado, el sólido se secó a 50°C, durante 12 h.

La obtención de birnesitas dopadas, de fórmula general  $\text{K}_x\text{Mn}_{1-y}\text{D}_y\text{O}_{2-\delta}$ , se realizó sustituyendo la disolución de nitrato de manganeso por el precursor del metal que se quiere incorporar al óxido, en la proporción nominal adecuada. El precursor empleado para la obtención de birnesitas dopadas con Fe fue  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98%, Sigma-Adrich), mientras que en el caso de las birnesitas dopadas con Ti se empleó bis(amoniolactato) dihidróxido de titanio (IV) (50%w.w., Sigma-Aldrich), al no estar disponible comercialmente el nitrato correspondiente. De este modo se prepararon óxidos dopados en el intervalo de composición nominal que figura en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Márgenes de composición nominal de las birnesitas dopadas, de fórmula general  $\text{K}_x\text{Mn}_{1-y}\text{D}_y\text{O}_{2-\delta}$ .

Catión dopante	Margen de composición
Ti	$0.06 < y < 0.26$
Fe	$0.05 < y < 0.46$

Debido al elevado número de composiciones preparadas, para facilitar la lectura del presente trabajo, se ha empleado la siguiente nomenclatura: tipo de óxido preparado ("Bir" para birnesitas), seguido del porcentaje molar del dopante empleado en la síntesis, respecto al contenido total de Mn y, por último, la naturaleza del dopante. En el caso de que no se indique nada, será debido a que dicho óxido no contiene dopantes. A continuación, se muestran dos ejemplos:

Bir: Birnesita libre de dopantes.

Bir5Fe: Birnesita dopada con 5% molar de Fe.

## 2.3 Caracterización Estructural y Composicional

La caracterización estructural de las muestras obtenidas se ha realizado mediante difracción de rayos X de policristal y microscopía electrónica de transmisión. El estudio composicional se ha llevado a cabo mediante microsonda y espectroscopia por dispersión de energías de rayos X (EDS).

### 2.3.1 Difracción de rayos X de policristal

El diagrama de difracción de rayos X (DRX) de la muestra sin dopar (Bir) se presenta en la Figura 2.5. En primer lugar, cabe destacar la presencia de un número reducido de máximos de difracción anchos, lo que sugiere, según la ecuación de Debye Scherrer, la presencia de cristalitas de pequeño tamaño. A pesar de esta situación, los máximos pueden asignarse a una fase  $\text{K}_{0.23}\text{MnO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (COD 9001272) con grupo espacial  $C2/m$  y parámetros de red  $a = 5.149(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.843(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.176(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 100,76(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . En el diagrama experimental se observa con claridad la reflexión (001), correspondiente al espaciado interlaminar de la estructura tipo birnesita, pero la relación de intensidades observada en los diagramas de difracción no coincide con la que cabría esperar para este tipo estructural. Este resultado sugiere anisotropía en la morfología de los cristales que da lugar a fenómenos de orientación preferente, responsables de la modificación de las intensidades en el diagrama de difracción de rayos X.

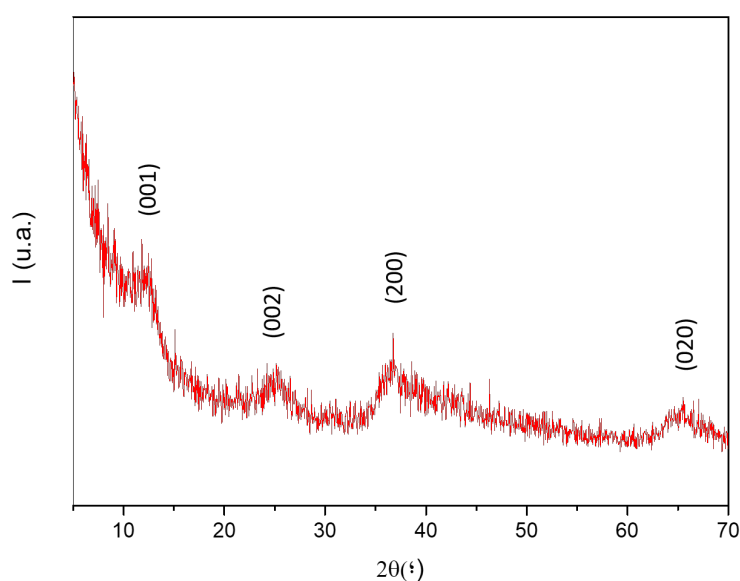


Figura 2.5 Diagrama de DRX de una muestra obtenida mediante oxidación de  $\text{Mn(II)}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio básico.

Los diagramas de DRX de las muestras dopadas con Fe y con Ti se muestran en la Figura 2.6 y Figura 2.7, respectivamente. De nuevo, los máximos de difracción que presentan estas composiciones son anchos y poco intensos, haciéndose este efecto más acusado a medida que aumenta el contenido en dopante. Esto sugiere una disminución del tamaño del grano y/o un aumento en el grado de amorfización de los materiales. En todos los diagramas de difracción de rayos X, todos los máximos se pueden asignar a una fase  $K_{0,23}MnO_2 \cdot 1.4H_2O$  (COD 9001272) con grupo espacial  $C2/m$  y parámetros de red  $a = 5.149(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.843(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.176(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,76(3)^\circ$ . Dado que no se observan máximos adicionales, los resultados sugieren que el dopante se ha introducido en la estructura o que se encuentra segregado, en una fase amorfa.

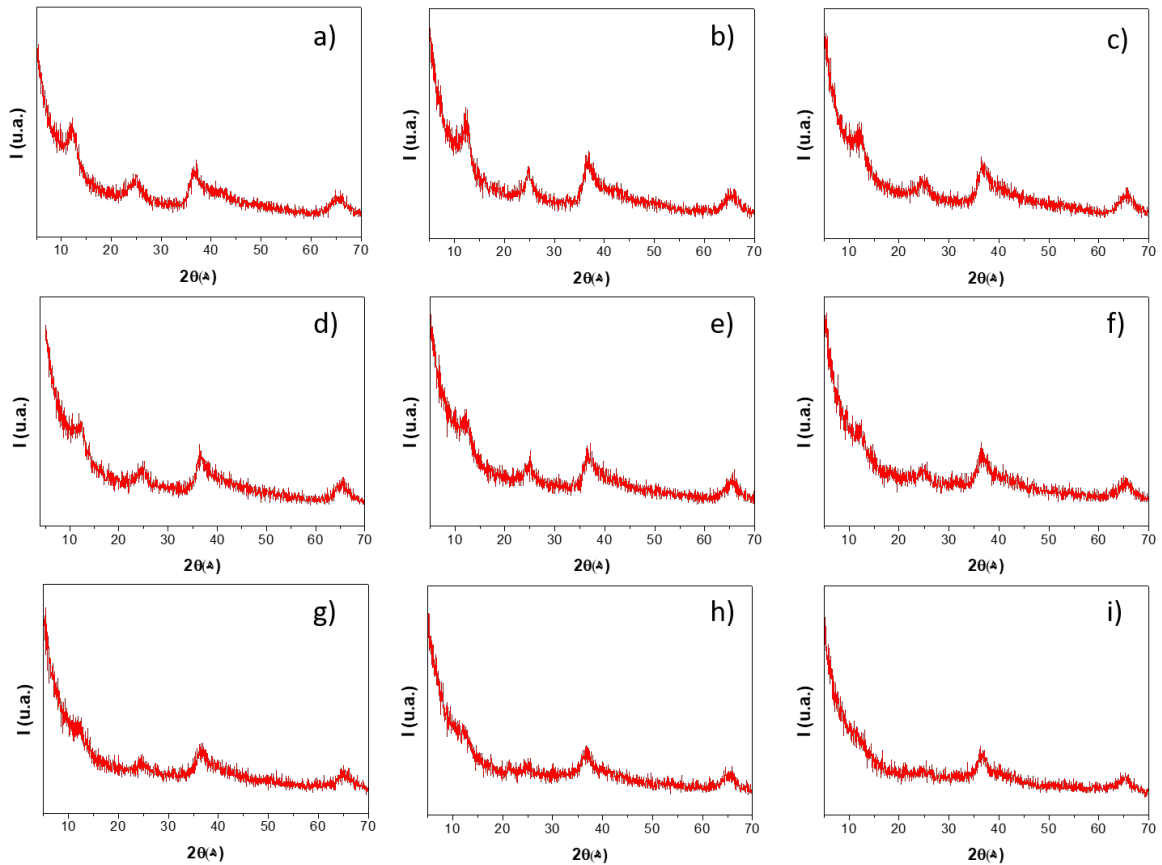


Figura 2.6 Diagrama de DRX de birnesitas dopadas con Fe: a) Birn5Fe, b) Birn10Fe, c) Birn15Fe, d) Birn20Fe, e) Birn25Fe, f) Birn30Fe, g) Birn35Fe, h) Birn40Fe y i) Birn45Fe.

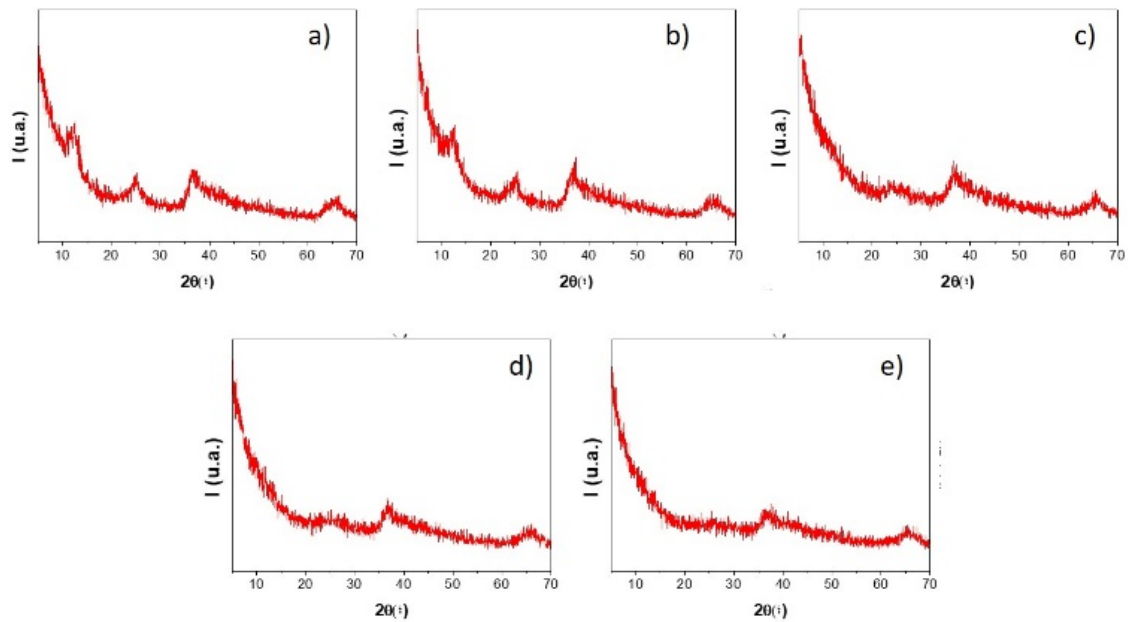


Figura 2.7 Diagrama de DRX de birnesitas dopadas con Ti: a) Birn5Ti, b) Birn10Ti, c) Birn15Ti, d) Birn20Ti y e) Birn25Ti.

Los máximos en los que se aprecia mayor disminución de la intensidad son los que corresponden a los planos (001) y (002), es decir, la dirección de apilamiento de las láminas, en la estructura. Estos resultados sugieren que, al aumentar el contenido en dopante, el orden en la dirección de apilamiento disminuye, de acuerdo con los resultados obtenidos por I. G. McKendry y colaboradores en birnesitas dopadas con Co [29].

### 2.3.2 Análisis composicional

Con objeto de confirmar la incorporación de dopantes en las muestras, se llevó a cabo el estudio de su composición catiónica promedio, mediante análisis por microsonda. En la Tabla 2.2 se recogen los valores de la composición catiónica obtenida para las distintas birnesitas preparadas.

Tabla 2.2 Composición catiónica molar de las birnesitas preparadas.

	K%	Mn%	D		D/Mn	Fórmula propuesta
			Fe%	Ti%		
<b>Birn</b>	26.68	73.32				$K_{0.36}MnO_{\delta}$
<b>Bir5Fe</b>	22.19	73.62	4.18		0.06	$K_{0.29}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_{\delta}$
<b>Bir10Fe</b>	21.87	69.58	8.54		0.12	$K_{0.28}Mn_{0.89}Fe_{0.11}O_{\delta}$
<b>Bir15Fe</b>	22.41	66.16	11.43		0.17	$K_{0.29}Mn_{0.85}Fe_{0.15}O_{\delta}$
<b>Bir20Fe</b>	22.28	63.13	14.59		0.23	$K_{0.29}Mn_{0.81}Fe_{0.19}O_{\delta}$
<b>Bir25Fe</b>	20.07	60.94	18.99		0.31	$K_{0.25}Mn_{0.76}Fe_{0.24}O_{\delta}$
<b>Bir30Fe</b>	21.37	55.13	23.50		0.42	$K_{0.27}Mn_{0.70}Fe_{0.30}O_{\delta}$
<b>Bir35Fe</b>	21.87	51.84	26.29		0.50	$K_{0.28}Mn_{0.66}Fe_{0.34}O_{\delta}$
<b>Bir40Fe</b>	21.73	46.99	31.27		0.67	$K_{0.28}Mn_{0.60}Fe_{0.40}O_{\delta}$
<b>Bir45Fe</b>	21.17	42.75	36.08		0.84	$K_{0.27}Mn_{0.54}Fe_{0.46}O_{\delta}$
<b>Bir5Ti</b>	20.66	74.4		4.95	0.07	$K_{0.26}Mn_{0.94}Ti_{0.06}O_{\delta}$
<b>Bir10Ti</b>	21.76	69.91		8.33	0.12	$K_{0.28}Mn_{0.89}Ti_{0.11}O_{\delta}$
<b>Bir15Ti</b>	21.75	65.78		12.46	0.19	$K_{0.28}Mn_{0.84}Ti_{0.16}O_{\delta}$
<b>Bir20Ti</b>	24.40	59.22		16.08	0.27	$K_{0.32}Mn_{0.79}Ti_{0.21}O_{\delta}$
<b>Bir25Ti</b>	25.12	55.51		19.38	0.35	$K_{0.34}Mn_{0.74}Ti_{0.26}O_{\delta}$

Los análisis realizados ponen de manifiesto la presencia de los cationes de partida con una relación próxima a la nominal, aunque en el caso de las muestras dopadas con Fe se aprecia un contenido en este catión ligeramente inferior al inicialmente empleado en la disolución. Esto sugiere que parte de los iones Fe quedan en el medio de síntesis, en buen acuerdo con el grado de coloración que queda en las disoluciones, una vez separado el sólido.

Estos resultados, junto con los datos de DRX, sugieren que, en las condiciones experimentales anteriormente descritas, se estabilizan óxidos con estructura tipo birnesita.

### 2.3.3 Caracterización por microscopía electrónica

Con objeto de obtener información del tamaño de partícula, morfología y microestructura de las fases preparadas se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión.

En primer lugar, el estudio a bajos aumentos de la muestra sin dopar puso de manifiesto la presencia de partículas con un elevado grado de aglomeración, como puede observarse en la Figura 2.8, lo que dificulta la identificación del tamaño y morfología de las mismas. A medida

que se trabaja a mayores aumentos, se hace evidente la presencia de nanoestructuras laminares (Figura 2.8b, zona A) constituidas por un número reducido de láminas (entre 2 y 5), superpuestas sobre una matriz muy fina (Figura 2.8b, zona B). El espaciado reticular entre las láminas es de, aproximadamente, 0.7 nm (Figura 2.8c) y está en buen acuerdo con el espaciado interlaminar de la fase birnesita, a lo largo del eje c (ver modelo estructural esquemático a lo largo del eje de zona [100]). Sin embargo, cabe destacar que la medida experimental puede variar, de unas zonas a otras e incluso en la misma zona, en función del grado de distorsión o curvatura de las láminas (Figura 2.8c). Estas variaciones podrían estar relacionadas con la pérdida de moléculas de agua y/o potasio del espacio interlaminar, como consecuencia de la interacción con el haz de electrones. En cuanto a la matriz delgada, es importante resaltar que el elevado grado de superposición de las partículas dificulta su caracterización. En ocasiones, en el borde de los aglomerados se encuentran pequeñas zonas de esta matriz (en torno a 2 nm), libres de partículas laminares, de contraste muy débil, lo que sugiere un espesor muy delgado (Figura 2.7) que contribuye a que se deterioren con facilidad bajo el haz de electrones. A pesar de ello hay zonas, como la que se muestra en la Figura 2.8e, en la que se distinguen distribuciones hexagonales de contrastes, rotadas entre sí, con periodicidades de 0.25 nm. Esta situación se observa con mayor claridad en la FFT en la zona marcada en azul, en la que aparecen máximos de difracción en anillos correspondientes a las partículas rotadas. Por el contrario, la FFT correspondiente a un área pequeña (marcada en amarillo) muestra máximos de difracción distribuidos en una simetría hexagonal que, junto con la periodicidad observada, están de acuerdo con la celda unidad birnesita a lo largo del eje [100] (ver modelo esquemático). De este modo, podemos concluir que la muestra sin dopar está constituida por partículas muy pequeñas de birnesita (2-5 láminas) a lo largo de dos orientaciones [100] y [001].

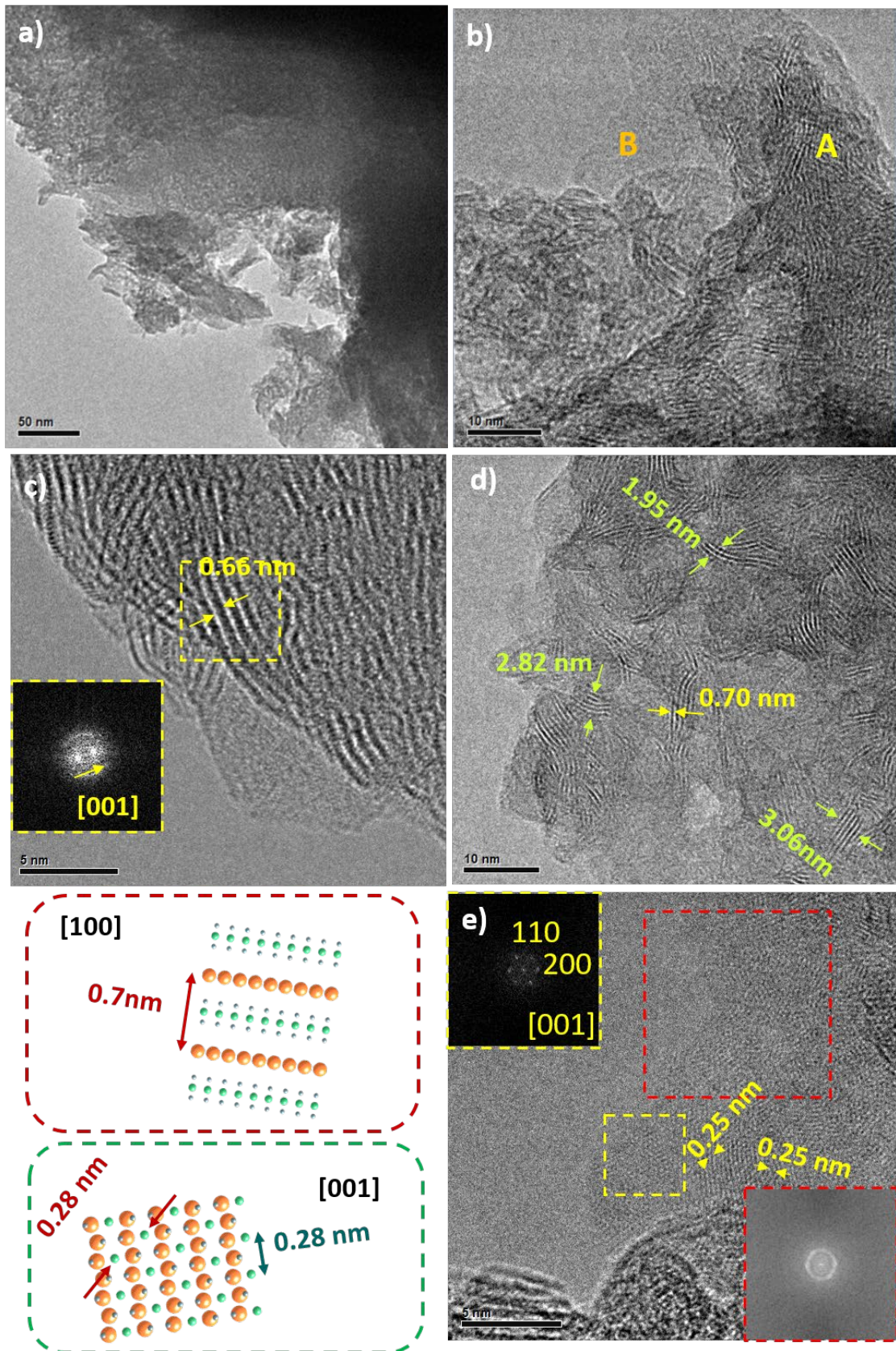


Figura 2.8 a) Imagen TEM característica de bajos aumentos; b) Imagen HRTEM en la que se observan diferentes características microestructurales (A y B); c) Imagen HRTEM característica de la zona A; d) Imagen TEM en la que se pueden apreciar distintas nanoestructuras laminares; e) Imagen HRTEM característica de la zona B y FFTs correspondientes a las zonas marcadas.

En el caso de las birnesitas dopadas, el estudio TEM muestra de nuevo la presencia de aglomerados de partículas orientadas paralela y perpendicularmente al eje de zona [001] de la estructura, como puede verse en la imagen representativa de la muestra dopada con un 10% de hierro (Figura 2.9a). Sin embargo, es importante destacar que al introducir el dopante disminuye la proporción de partículas con orientación paralela al eje [100], favoreciéndose la aparición de aglomerados con tamaño de partícula muy pequeño en la orientación en la dirección perpendicular. Como refleja la imagen representativa de la Figura 2.9b, la superposición de un número elevado de cristalitas a lo largo de la dirección [001] dificulta en gran medida la determinación del tamaño de partícula. No obstante, las imágenes sugieren tamaños de partícula entre 6-10 nm. Aunque una cuantificación precisa resulta compleja, en las birnesitas dopadas las partículas están constituidas por un menor número de láminas que en el óxido sin dopar, lo que favorece la orientación a lo largo del eje de zona [001]. Este resultado estaría en buen acuerdo con la aparente disminución de la intensidad del máximo de difracción (001), que se observa en el diagrama de difracción de rayos X.

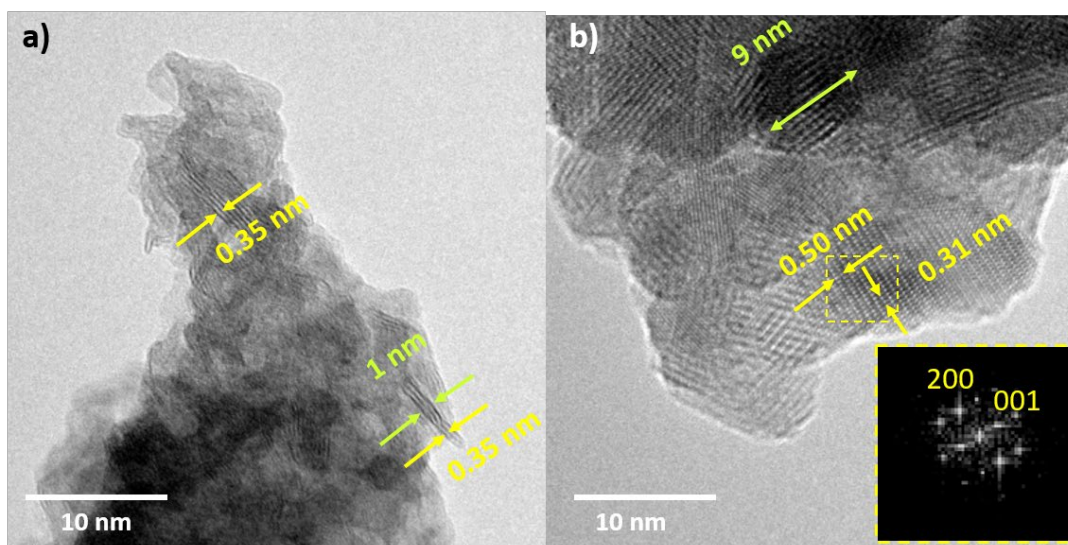


Figura 2.9 Imagen TEM de a, b) Birn10Fe.

El estudio microestructural de las muestras dopadas se completó con la obtención de imágenes HRTEM en un microscopio JEOL GRAND ARM 300cFEG, equipado con corrector de aberración en la lente objetivo y utilizando un voltaje de aceleración de 120 kV, para minimizar el deterioro de estos materiales bajo el haz de electrones. Se describe, a continuación, la caracterización correspondiente a la birnesita dopada con un 25% de hierro. Las imágenes recogidas a bajos aumentos (Figura 2.10a) muestran, con mayor nitidez, que el material presenta una textura en forma de aglomerados de láminas finas que parecen doblarse en los bordes. La imagen HRTEM (Figura 2.10b) pone de manifiesto, de nuevo, la presencia de dos

orientaciones, paralela (zona A) y perpendicular (zona B) al eje c. Ambas zonas evidencian, a pesar del alto grado de aglomeración, una buena cristalinidad del sólido, como confirman las FFT realizadas en las regiones marcadas en las imágenes. En el detalle ampliado (Figura 2.10c) puede observarse que la distribución de contrastes y las distancias experimentales correspondientes están de acuerdo con la celda unidad birnesita a lo largo del eje de zona [100] (ver modelo esquemático). Sin embargo, el elevado grado de solapamiento dificulta la obtención de imágenes HRTEM estructurales a lo largo del eje de zona [001].

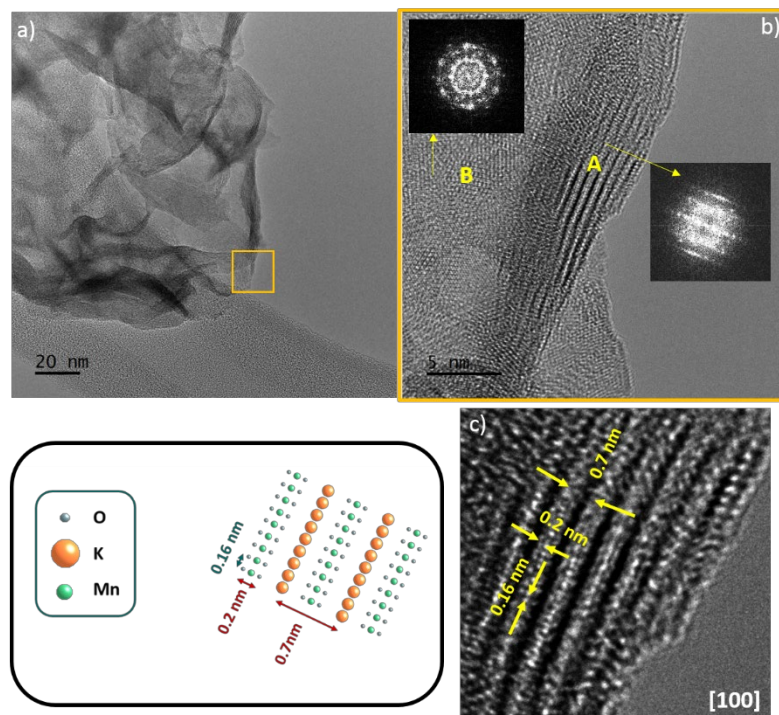


Figura 2.10 Imágenes características de una birnesita dopada con hierro ( $Bir_n5Fe$ ). (a) Imagen a bajos aumentos. (b) Imagen HRTEM, (c) detalle ampliado de la zona A. El inset muestra el modelo estructural esquemático a lo largo de la proyección indicada.

Esta caracterización microestructural confirma que la anchura observada en los máximos de difracción de rayos X se relaciona con un bajo tamaño de partícula y no con la presencia de un sólido amorfo.

El análisis mediante EDS en los aglomerados de las distintas nanopartículas en las que se ha llevado a cabo la caracterización microestructural pone de manifiesto la presencia de K, Mn y Fe. En la Figura 2.11 se presenta un espectro representativo correspondiente a la muestra dopada con 25% de hierro. Debido al elevado grado de solapamiento de las nanopartículas es arriesgado proporcionar un resultado cuantitativo de la relación catiónica partícula a partícula por medio de esta técnica.

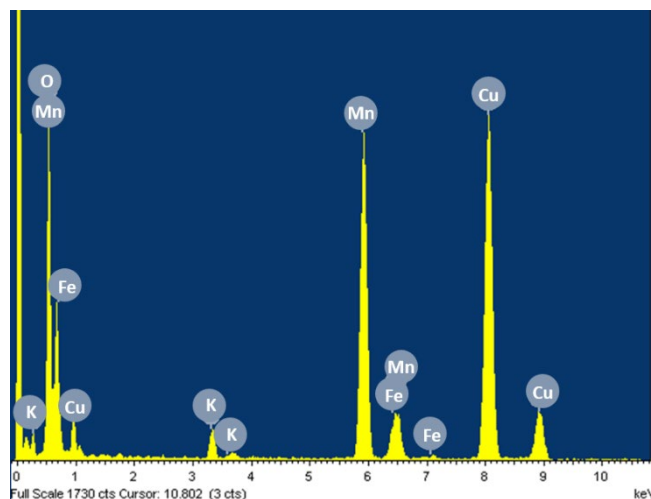


Figura 2.11 Espectro EDS de una birnesita dopada con 25% de hierro.

Con objeto de complementar esta información estructural y composicional, se recurrió a la microscopía electrónica en modo STEM y la espectroscopia EELS. Este estudio se llevó a cabo en un microscopio ARM 200cFEG, que incorpora un corrector de aberración en la lente condensadora, por lo que la sonda formada por el haz de electrones es muy fina, siendo comparable sus dimensiones con las de las columnas atómicas, lo que permite obtener información estructural y composicional con resolución atómica.

Mediante la adquisición de imágenes en modo STEM, empleando el detector anular de campo oscuro (HAADF) es posible obtener información de los elementos pesados presentes en los materiales (ver *Anexo*). En las imágenes con resolución atómica HAADF, las columnas atómicas se registran en las imágenes en forma de contrastes brillantes sobre un fondo oscuro. Debido a que en este tipo de imágenes el contraste depende del número atómico  $Z$ , con una dependencia del tipo  $Z^{1.8}$ , esta técnica presenta un gran potencial para la identificación de elementos pesados. Sin embargo, en las birnesitas objeto de estudio, la proximidad de los números atómicos, de los metales de transición presentes, Fe y Mn ( $Z_K = 19$ ,  $Z_{Mn} = 25$  y  $Z_{Fe} = 26$ ), dificulta su discriminación. Por este motivo, se requiere el uso simultáneo de técnicas analíticas directas, con resolución atómica, para detectar los distintos elementos dentro de la estructura. En este caso, la Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS, Energy Loss Electron Spectroscopy) resulta particularmente adecuada, dado que los bordes de absorción de cada uno de los elementos se encuentran suficientemente separados entre sí en la escala de pérdida de energía (ver *Anexo*).

Antes de empezar a describir los resultados es importante comentar que, en modo STEM, las muestras son especialmente sensibles al haz de electrones. De modo que, para minimizar el daño, se hizo necesario emplear un voltaje de aceleración bajo, de 80 kV. Por otro

lado, conviene recordar, de nuevo, que la aglomeración y solapamiento de partículas con distintas orientaciones dificulta en gran medida su caracterización.

En la Figura 2.12 se muestra una imagen HAADF característica de la birnesita dopada con hierro, caracterizada anteriormente por HRTEM, es decir, con un 25%. En la imagen se distinguen dos zonas marcadas como A y B. En la zona A (recuadro rojo), se pueden observar columnas atómicas de contraste brillante, que definen láminas, con espaciados de acuerdo con los de la celda unidad birnesita a lo largo del eje de zona [110]. El contraste entre las láminas es, de forma predominante, oscuro o, muy localmente, menos brillante que las columnas indicadas. Estas columnas más brillantes deberían corresponder, fundamentalmente, al elemento de mayor número atómico, Mn ( $Z=26$ ), probablemente parcialmente sustituido por Fe ( $Z=27$ ). En el espacio interlaminar, se encontrarían los cationes K ( $Z=19$ ) (ver modelo estructural), si bien no se visualizan con claridad. Este hecho podría estar relacionado, en parte, con bajo contenido en potasio pero también con el mayor contraste de los cationes Mn y Fe adyacentes. En cuanto a la zona B (recuadro verde), claramente más delgada, presenta una distribución hexagonal de columnas atómicas de contraste brillante muy débil, cuyos espaciados experimentales están de acuerdo con la celda unidad birnesita a lo largo del eje de zona [001]. Nuevamente, los contrastes brillantes estarían relacionados, fundamentalmente, con los átomos de Mn, aunque, por los motivos anteriormente indicados, la localización del K no es evidente. Por tanto, para identificar la presencia de dicho elemento es fundamental el uso de la EELS.

Para obtener información cualitativa de la homogeneidad composicional a nivel local se registraron espectros EELS a lo largo de líneas (espectro línea) en distintas zonas de la muestra. Así, a modo de ejemplo, la Figura 2.13 presenta un espectro línea representativo correspondiente a la zona marcada en la figura 1.13a. Para registrar todos los elementos, K (K, 296 eV), Mn ( $L_3$ - 640 eV,  $L_2$ - 651 eV) y Fe ( $L_3$ -708 eV,  $L_2$ -721 eV), se utilizó una dispersión en energía de 0.4 eV. En el espectro suma (Figura 2.13b) pueden observarse los bordes característicos de K, Mn y Fe, lo que confirma la presencia de los tres elementos. Nótese, por otro lado, que la señal del Fe es poco intensa con respecto a la de Mn o K. Este estudio se ha realizado en un promedio de 30 zonas diferentes y los tres elementos están siempre presentes.

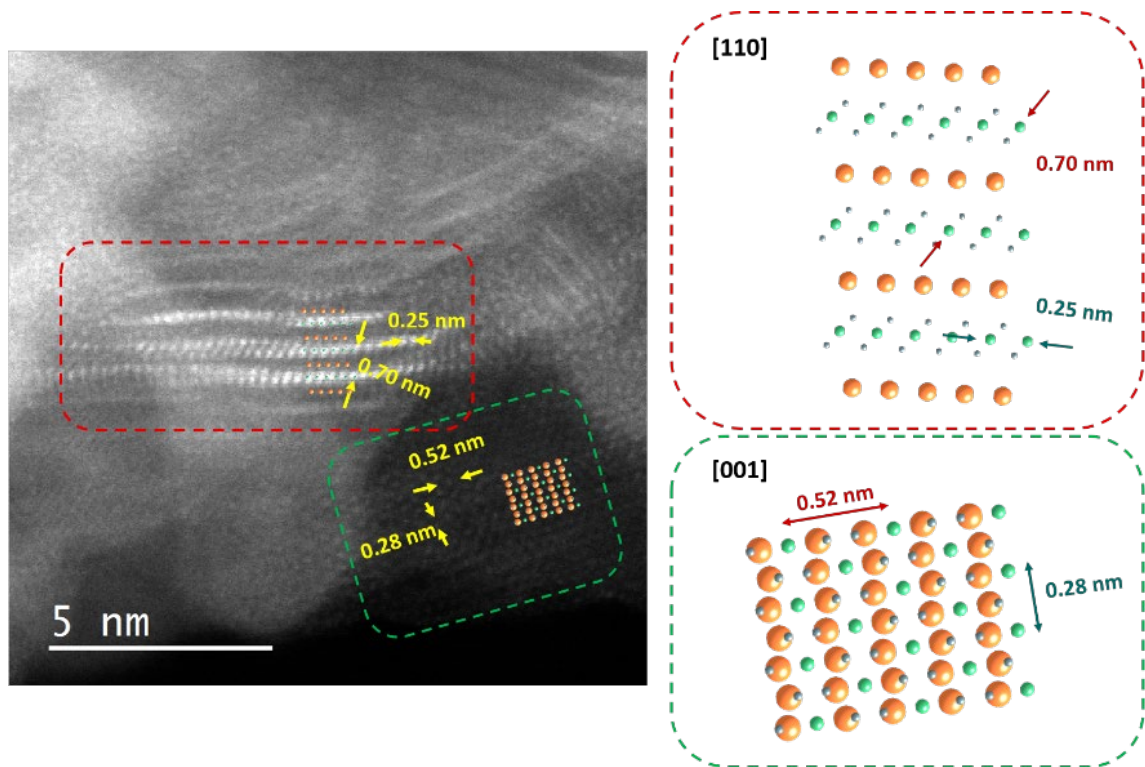


Figura 2.12 Imagen HAADF de un óxido tipo hollandita dopado con hierro (Brin25Fe). Se incluyen representaciones esquemáticas de la estructura a lo largo de los ejes de zona [110] y [001].

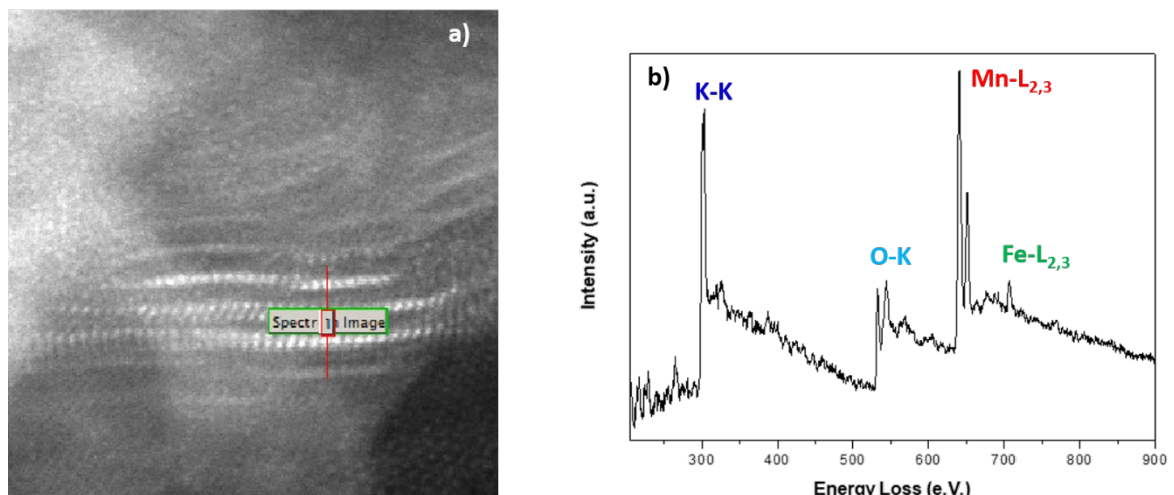


Figura 2.13 Espectro-Línea a) Imagen HAADF de un óxido tipo hollandita dopado con hierro (Bir25Fe); se marca la línea a lo largo de la cual se adquieren los espectros EELS b) espectro suma.

Para obtener información del estado de oxidación de los metales de transición, se registraron espectros EELS en la región característica de energía empleando menor dispersión en energía, 0.1 eV. Para realizar este análisis se requiere determinar de forma precisa la posición en energía del borde de absorción, para su comparación con las señales correspondientes a patrones de los elementos objeto de estudio en estados de oxidación concretos. Por tanto, se

recogieron de forma simultánea la señal de interés y la señal correspondiente al cero de pérdida de energía (ver Anexo).

La Figura 2.14 recoge un estudio EELS representativo llevado a cabo en una birnesita sin dopar, a partir de la adquisición de espectros línea en distintas zonas como la que se observa en la imagen HAADF de la Figura 2.14. El espectro suma correspondiente se muestra en la Figura 2.14b, en color negro. Además, se han incorporado en esta figura las señales correspondientes a patrones de  $Mn^{2+}$ , ( $CaMnO_2$ ),  $Mn^{3+}$  ( $LaMnO_3$ ) y  $Mn^{4+}$  ( $Ca_2Mn_3O_8$ ). Se observa claramente que la posición en energía de la señal  $Mn-L_{2,3}$  de la birnesita se sitúa aproximadamente a 644.10 eV, entre las señales de los patrones de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . Se aprecia, también, la presencia del pre-pico característico del borde de absorción de  $Mn^{4+}$ . La señal, de hecho, es ancha, englobando los valores de pérdida de energía característicos de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . Estos resultados, junto con el valor de la relación de intensidades  $L_3/L_2 = 2.03$  (Tabla 2.3), confirman la presencia de Mn en estados de oxidación III y IV en la birnesita.

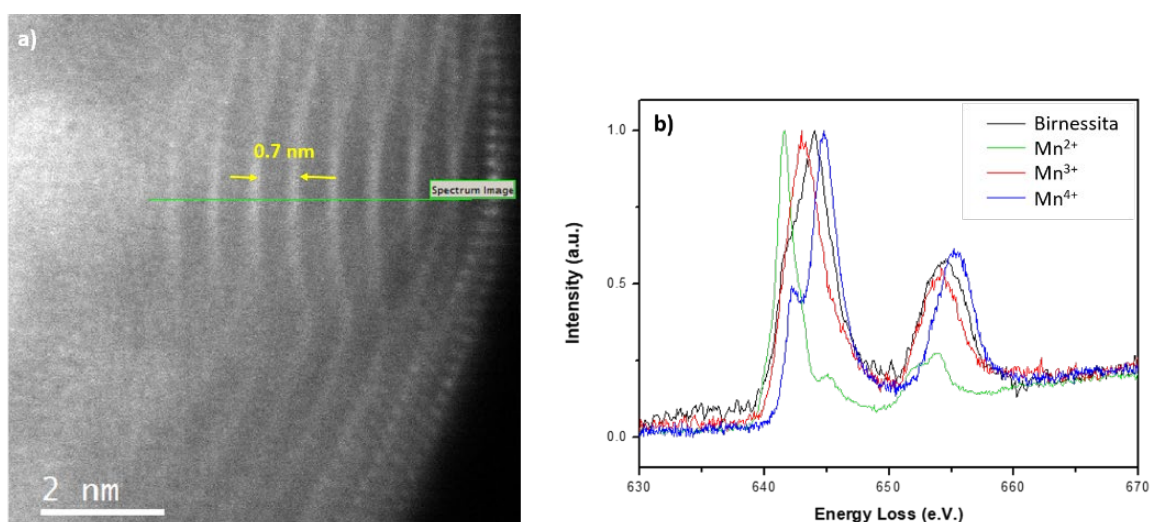


Figura 2.14 a) Imagen HAADF en la que se marca la línea a lo largo de la cual se realiza el estudio EELS. B) Espectro EELS del borde de adsorción del Mn-L<sub>2,3</sub>.

Tabla 2.3 Relación de intensidades  $L_3/L_2$  para distintos óxidos de manganeso

	$I (L_3/L_2)$
$K_{0.28}Fe_{0.10}(Mn_{0.82}Fe_{0.18})O_6$	2.03
$Ca_2Mn_3O_8$ (Patrón $Mn^{4+}$ )	1.82
$LaMnO_3$ (Patrón $Mn^{3+}$ )	2.48
$CaMnO_2$ (Patrón $Mn^{2+}$ )	4.66

Un estudio equivalente se ha llevado a cabo en las birnesitas dopadas. De nuevo se ha puesto de manifiesto la presencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . Sin embargo, no ha sido posible determinar el estado de oxidación del hierro debido a que, como se ha comentado anteriormente, presenta una señal con valor bajo de la relación señal/ruido, que dificulta en gran medida las comparaciones con patrones, así como el cálculo de la relación de intensidades entre las líneas blancas  $L_2$  y  $L_3$ .

Por otra parte, hemos intentado llevar a cabo la estimación del valor numérico a partir de la relación de intensidades  $L_3/L_2$  de la señal del Mn, utilizando el procedimiento descrito por M. Varela y colaboradores [39]. En dicho trabajo, se establece la siguiente correlación lineal:  $y = -5 - 0.73x$  entre la relación de intensidades  $L_{2/3}$  del Mn ( $y$ ) y el estado de oxidación del Mn ( $x$ ) en la disolución sólida  $La_{1-z}Ca_zMnO_3$ , en la que el estado de oxidación del Mn aumenta paulatinamente desde  $Mn^{3+}$  ( $LaMnO_3$ ,  $z=0$ ) hasta  $Mn^{4+}$  ( $CaMnO_3$ ,  $z=1$ ). En nuestro caso, hemos interpolado los valores experimentales de la relación  $L_{2/3}$  para la birnesita sin dopar en la recta de calibrado anterior [39]. Dicha relación se determinó en un conjunto de espectros-línea en los que previamente habíamos comprobado que la posición en energía del borde Mn- $L_{2,3}$  estaba de acuerdo con la presencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . Para calcular el área bajo la curva de las señales  $L_2$  y  $L_3$ , utilizamos dos métodos: el Método de *Hartree-Slater* y el Método de la segunda derivada (ver *Anexo*), llegándose, en ambos casos a resultados comparables. Sin embargo, en la presentación del resultado final se ha escogido el método de *Hartree-Slater* ya que es el procedimiento utilizado en el trabajo de M.Varela y colaboradores.

Para hacer una estimación numérica del estado de oxidación del Mn, tanto en la birnesita sin dopar como en la birnesita dopada con Fe al 25%, se ha realizado un total de 30 espectros, con 74 puntos en las mismas condiciones experimentales (80 kV, dispersión de 0.25 eV,  $t=0.2$  s). En la Figura 2.15 se muestra un histograma del estado de oxidación correspondiente a la muestra Bir25Fe que indica que el Mn se ha reducido, siendo el valor medio  $3,57 \pm 0.32$ . A pesar de que la desviación estándar indica que tenemos cierta dispersión en nuestros datos, la moda muestra que el estado de oxidación es 3.65. Este resultado sustenta numéricamente lo observado cualitativamente en la forma de los bordes  $L_{23}$  de la Figura 2.14.

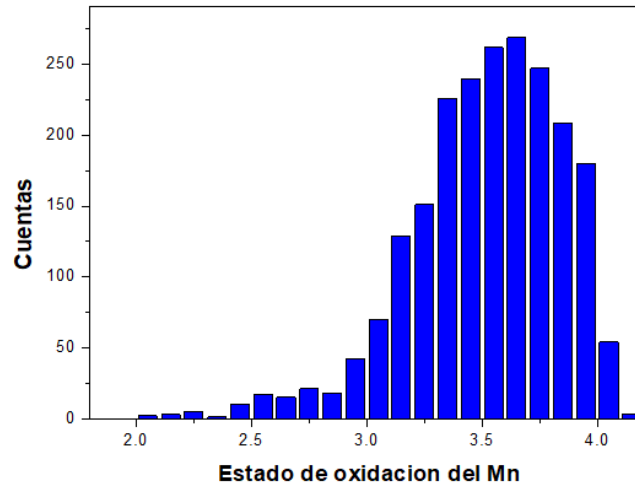


Figura 2.15 Distribución de los estados de oxidación del Mn en intervalos de 0.1 para espectros de 74 puntos tomados en las mismas condiciones experimentales

## 2.4 Estabilidad térmica y estudio de especies adsorbidas

---

La determinación de especies adsorbidas, así como el estudio de la estabilidad térmica, se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno, junto con un estudio de desorción térmica programada en helio (TPD).

El diagrama de análisis termogravimétrico, Figura 2.16a, presenta dos pérdidas de masa. Sin embargo, entre estas pérdidas no se observa ninguna zona de estabilización (*plateau*), lo que sugeriría la ausencia de una fase intermedia. Esto sugiere que la fase inicial resulta estable en un margen de temperaturas más o menos amplio. La primera de estas pérdidas comienza a temperatura ambiente y finaliza a una temperatura próxima a 300°C. El aumento de la señal correspondiente a la relación  $m/q = 18$ , en el mismo intervalo de temperatura, en el TPD (Figura 2.16b), indica que este proceso está relacionado con la pérdida de agua, tanto de hidratación como de cristalización. Es decir, tanto del agua adsorbida sobre la superficie de la muestra, como de la alojada en el espacio interlaminar.

La segunda pérdida de masa, que comienza aproximadamente a 350°C y se extiende hasta unos 600 °C, se debe principalmente, tal como se observa en la evolución de la relación  $m/q = 44$  del TPD, a la eliminación de carbonatos de la muestra. Estos deben de ser carbonatos superficiales, debido a la baja temperatura de descomposición que presentan y al hecho de que no han sido detectados mediante difracción de rayos X (Figura 2.5).

Finalmente, en torno a 850 °C, se observa una pequeña pérdida de masa que, de acuerdo con la señal, muy bien definida, registrada en la relación  $m/q = 32$ , debe asociarse a desoxigenación de la birnesita. En cualquier caso, este efecto de reducción a alta temperatura en ambiente inerte parece ser poco significativo en términos cuantitativos, lo que indica una alta estabilidad del óxido en estas condiciones hasta temperaturas muy elevadas.

A temperaturas superiores, el óxido descompone, para dar lugar a una mezcla de óxidos de manganeso. Estos resultados están de acuerdo con los recogidos en la bibliografía [40].

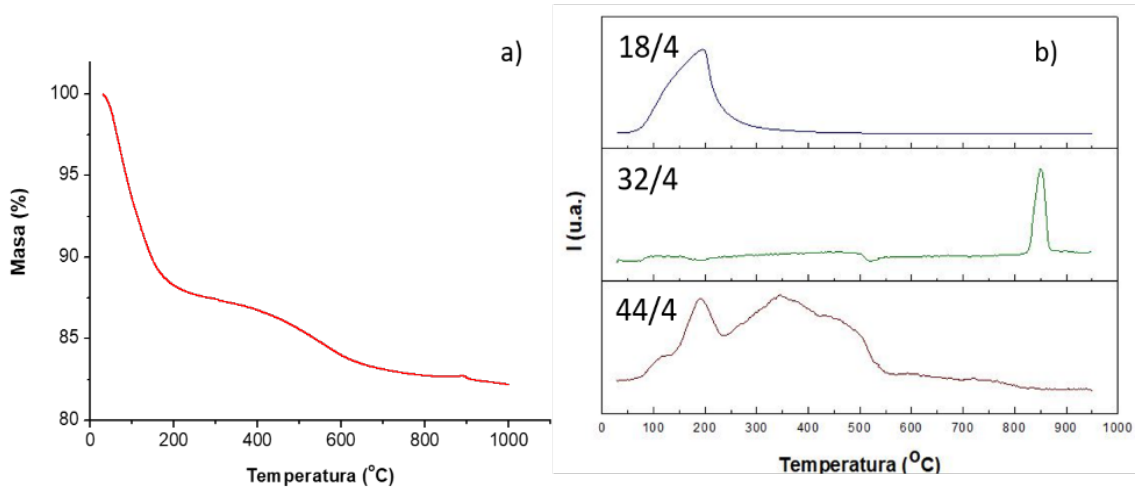


Figura 2.16 a) Análisis termogravimétrico, b) Desorción a Temperatura Programada de una birnesita sin dopar

Debido a que la incorporación de dopantes en una estructura puede modificar la estabilidad térmica de la misma, se realizaron análisis termogravimétricos de birnesitas dopadas con Fe y con Ti (Figura 2.17). Los resultados de dichos análisis, realizados hasta 800°C, muestran, de nuevo, dos pérdidas de masa. La primera, análoga en las distintas composiciones, está relacionada con la deshidratación de la muestra. La segunda pérdida, debida fundamentalmente a la descarbonatación, es ligeramente distinta, probablemente como consecuencia de la presencia de cationes de distinta naturaleza en superficie que den lugar a diversos tipos de carbonatos superficiales.

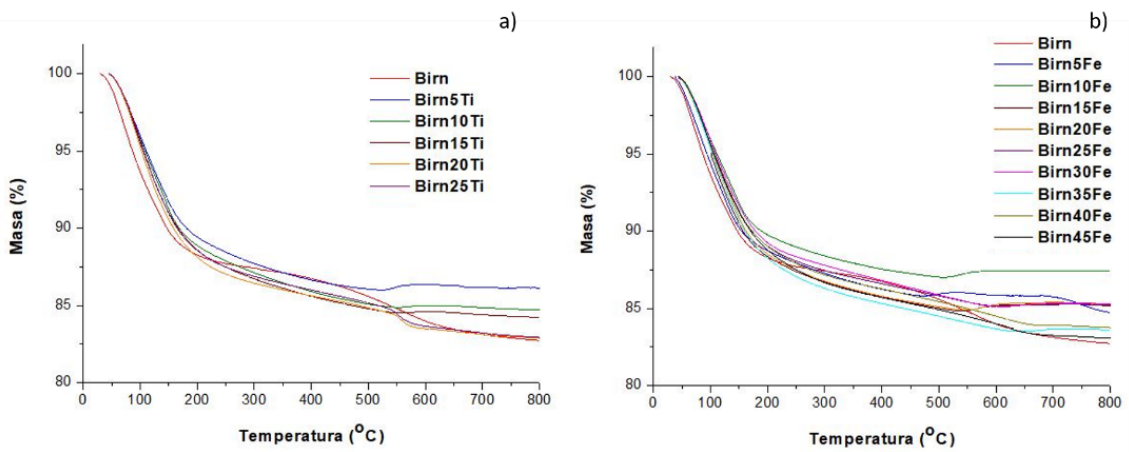


Figura 2.17 Análisis termogravimétrico de birnesitas dopadas con a) Ti y b) Fe

Los diagramas de difracción de rayos X (Figura 2.18), correspondientes a los productos obtenidos al finalizar la descomposición, muestran como fase mayoritaria a un óxido  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  (ICDS 00-029-1020) con grupo espacial  $I4/m$  y parámetros de red  $a = 9.8150 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8470 \text{ \AA}$ ,

pertenciente al grupo estructural hollandita. En la birnesita sin dopar (Figura 2.18a) también se observa la formación de  $Mn_2O_3$  (ICDS 00-024-0734) con grupo espacial I41/amd y parámetros de red  $a = 5.7621 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.4696 \text{ \AA}$ .

En las birnesitas dopadas con titanio, hasta una composición nominal del 15% en dicho catión, no se observa segregación de fases (Figura 2.18b) en el producto final de descomposición, pudiéndose asignar todos los máximos de difracción a un óxido con estructura tipo hollandita. Por el contrario, en composiciones superiores, se observan máximos de difracción característicos de  $Mn_2O_3$  y un óxido de titanio,  $TiO_2$ -II (ICDS 00-015-0875) con grupo estructural Pcab y parámetros de red  $a = 5,4558 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1819 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,1429 \text{ \AA}$  (Figura 2.18c).

De modo análogo, los productos de descomposición de las birnesitas dopadas con hierro, en las condiciones anteriormente descritas, muestran diagramas de difracción que pueden asignarse a un óxido con estructura tipo hollandita, sin que se produzca mezcla de fases, hasta una composición nominal del 25% en hierro (Figura 2.18d). A partir de dicha composición, se produce la descomposición de la fase en una mezcla de óxidos con estructura tipo hollandita,  $Mn_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  (ICDS 00-040-1139). Este último, de simetría hexagonal y parámetros de red  $a = 5.92 \text{ \AA}$ ,  $b = 35.69 \text{ \AA}$  (Figura 2.18e).

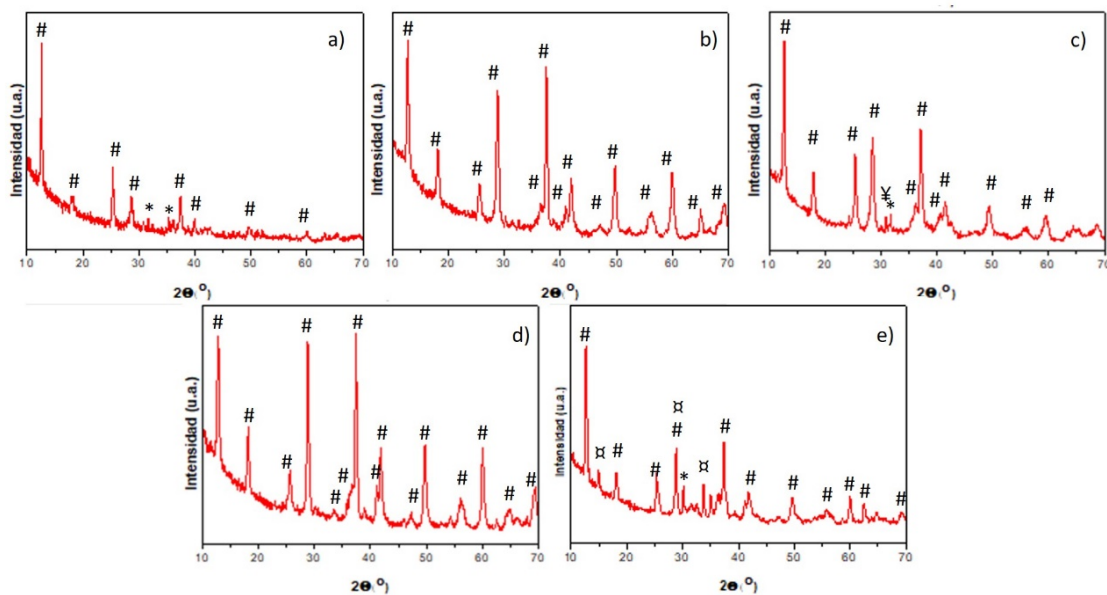


Figura 2.18 Diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos, tras la realización del análisis termogravimétrico a) Birn, b) Birn5Ti, c) Birn20Ti, d) Birn25Fe, e) Birn30Fe.  $KMn_8O_{16}$  (#),  $Mn_2O_3$  (\*),  $TiO_2$  (¥),  $Fe_2O_3$  (x)

## 2.5 Electrocatálisis

El estudio de la actividad electrocatalítica de los óxidos con estructura tipo birnesita, en la reacción de reducción de oxígeno (*Oxygen Reduction Reaction*, ORR), se realizó mediante voltamperometría de barrido lineal (*Linear Sweep Voltammograms*, LSV), en las condiciones que se recogen en el *Anexo* del presente trabajo. La Figura 2.19a recoge las curvas LSV de las distintas birnesitas. Debido a que los óxidos presentan distinto tamaño de partícula, se normalizaron las curvas, obteniéndose de esta forma la actividad específica de los distintos materiales (Figura 2.19b).

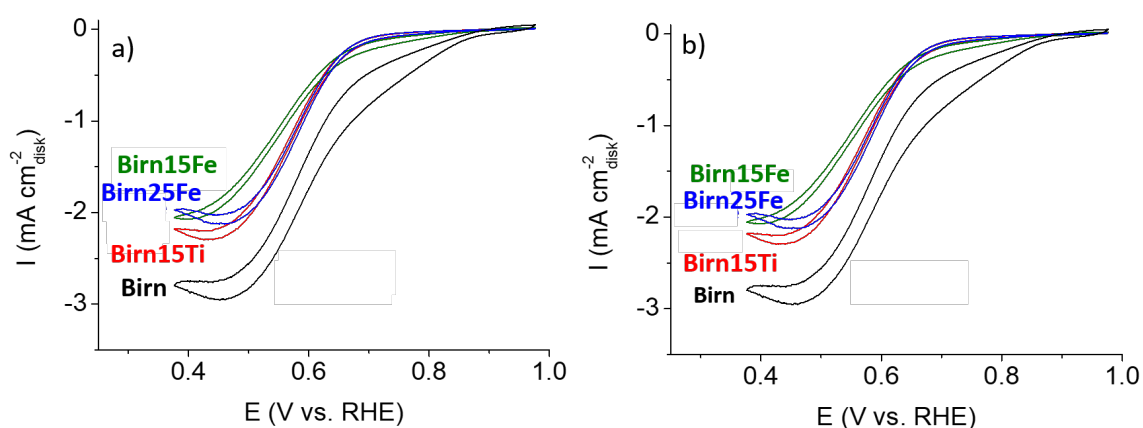


Figura 2.19 Voltamperometría de barrido lineal de distintas birnesitas, recogidas a una velocidad de rotación del electrodo de 1600 rpm y a un potencial de barrido de 10mV·s<sup>-1</sup>

De forma general se observa que la reacción ORR comienza, aproximadamente, a 0.86 V y que el potencial de transporte limitado de oxígeno, en el que comienzan a producirse problemas difusionales, es aproximadamente 0.48 V [41], generándose las densidades de corriente límite que se muestran en la Tabla 2.4. De acuerdo con estos resultados, resulta claro que la birnesita sin dopar y la dopada con titanio son las que presentan mejor actividad en la reacción ORR, debido a que generan mayores densidades de corriente (densidad de corriente límite,  $I_l$ ). Por otro lado, los resultados sugieren que la variación en la incorporación de hierro, no da lugar a modificaciones en dicho parámetro. Sin embargo, al usar como indicador de la actividad electrocatalítica el potencial necesario para que se genere la mitad de la densidad de corriente límite (potencial de media onda,  $E_{1/2}$ ), se observa cómo la composición correspondiente a Birn25Fe da lugar a un mejor comportamiento que la composición con menor contenido de dopante [33, 42, 43]. Por tanto, los resultados sugieren un empeoramiento de la actividad electrocatalítica con la incorporación de dopantes.

Tabla 2.4 Resumen de los parámetros característicos, de diferentes birnesitas, en la asistencia electrocatalítica a ORR.

	Composición	$I_l$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$E_{1/2}$ (V)	n	$\Delta I_l$ (%)
<b>Birn</b>	K <sub>0.36</sub> MnO <sub>δ</sub>	2.94	0.63	4.4	77
<b>Birn15Ti</b>	K <sub>0.33</sub> Ti <sub>0.19</sub> MnO <sub>δ</sub>	2.34	0.57	3.3	70
<b>Birn15Fe</b>	K <sub>0.34</sub> Fe <sub>0.17</sub> MnO <sub>δ</sub>	2.10	0.55	3.5	76
<b>Birn25Fe</b>	K <sub>0.33</sub> Fe <sub>0.31</sub> MnO <sub>δ</sub>	2.10	0.59	3.1	76

Otra forma de evaluar el comportamiento electrocatalítico de un material es la determinación del promedio de electrones intercambiados durante el proceso ORR. Para ello es necesario recoger voltamperogramas a diferentes velocidades de rotación del electrodo (Figura 2.20). Como sería de esperar, una disminución en dicha velocidad da lugar a un menor acceso del O<sub>2</sub> al electrodo, disminuyendo la actividad de los distintos materiales.

La determinación del número de electrones intercambiados se realiza empleando el análisis de Koutecky-Levich, en la región de potencial en la que la transferencia de oxígeno se encuentra limitada (0.4 V) (consultar *Anexo*) [41]. El promedio de electrones intercambiados se recogen en la Tabla 2.4. Como se comentará más en detalle en el *Capítulo 4*, el número máximo teórico de electrones intercambiados en un proceso ORR es 4. Debido a que el óxido sin dopar intercambia un promedio de 4.4 electrones, los resultados sugieren que el óxido sin dopar debe sufrir algún proceso de reducción adicional, al contemplado por la reacción de reducción del oxígeno. Por otro lado, los óxidos dopados intercambian entre 3.1 y 3.5 electrones, esto se puede explicar teniendo en cuenta que la reducción del O<sub>2</sub> a OH<sup>-</sup>, que pone en juego 4 electrones, compite con la reducción de O<sub>2</sub> a HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que es un proceso menos eficiente y da lugar al intercambio de 2 electrones [42]. No obstante, el número de electrones intercambiados por los materiales estudiados es superior al recogido en la bibliografía por otros autores (1.7 [32], 2.92 [42]), lo que puede deberse a una mejor interacción entre el catalizador y el electrolito, así como con un aumento de la conductividad debido a una disminución del tamaño de partícula [44].

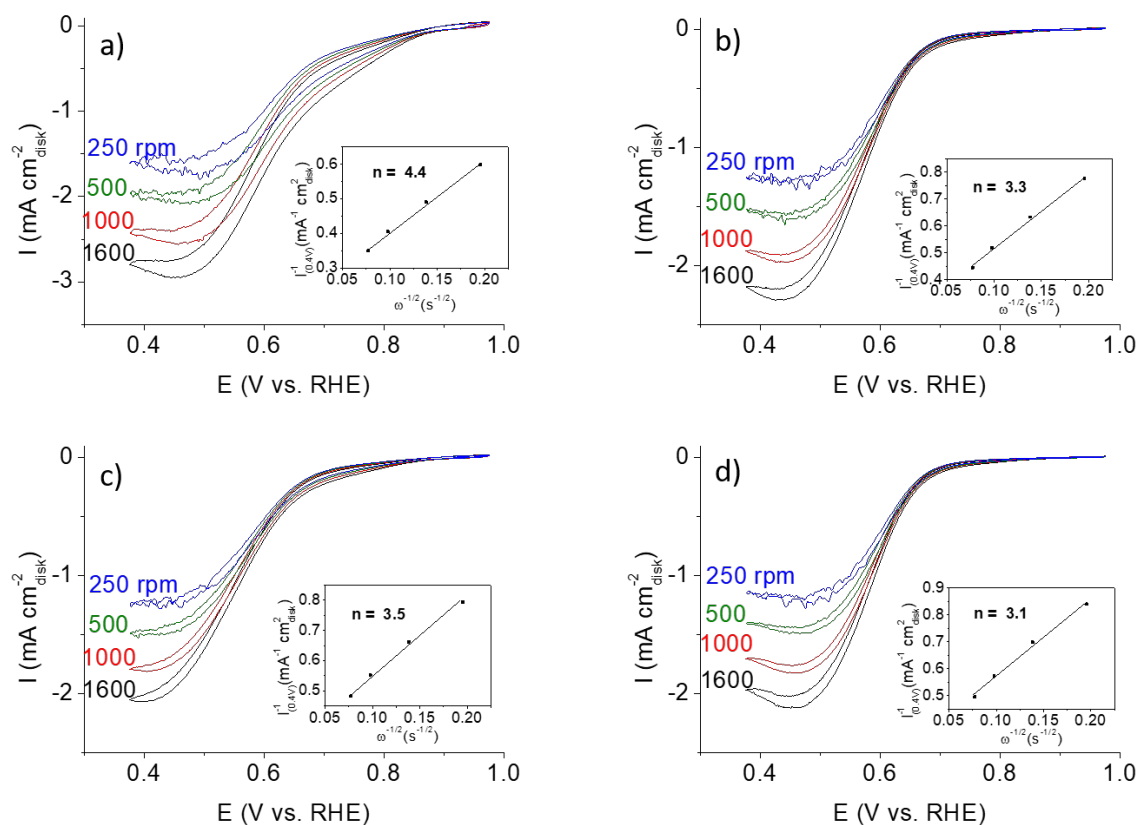


Figura 2.20 Influencia de la velocidad de rotación del electrodo en voltamperometrias de barrido lineal de a) Birn, b) Birn15Ti, c) Birn15Fe y d) Birn25Fe. Los inset muestran el ajuste de Koutecky-Levich realizado a 0.4 V.

La ciclabilidad de estos materiales se evaluó realizando 12 ciclos. En todas las composiciones se observan efectos de desactivación, debido a la disminución de la intensidad de corriente generada, en ciclos consecutivos, así como al desplazamiento del potencial de media onda a menores valores (Figura 2.21). Considerando la intensidad de corriente generada, los distintos materiales sufren una desactivación promedio del 75%

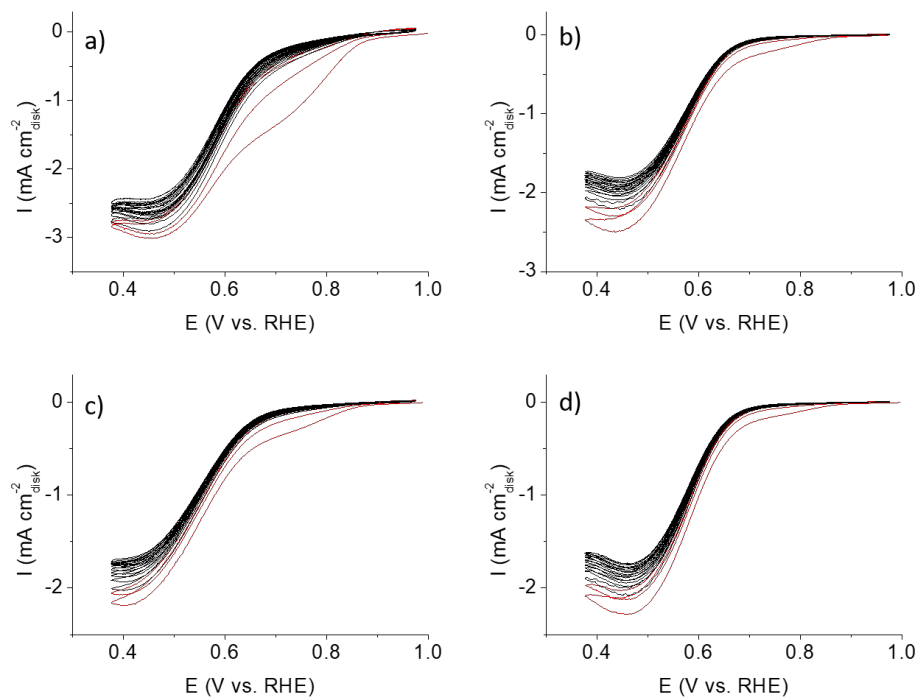


Figura 2.21 Ciclos de polarización en condiciones ORR de a) Birn, b) Birn15Ti, c) Birn15Fe y d) Birn25Fe recogidas a una velocidad de rotación del electrodo de 1600 rpm y a un potencial de barrido de  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (Rojo: 1º y 2º ciclo, negro: 3-12º ciclo).

## 2.6 Conclusiones

---

El conjunto de resultados obtenidos permite obtener las siguientes conclusiones:

1. Se ha puesto a punto un método de síntesis en disolución a temperatura ambiente para la obtención de nanopartículas de óxidos de manganeso con estructura tipo birnesita. Por medio de difracción de rayos X se pone de manifiesto que se estabiliza una disolución sólida con estructura birnesita que admite hierro o titanio como dopantes.
2. El análisis químico realizado por microsonda confirma los márgenes de composición de las citadas disoluciones sólidas.
3. Por medio de microscopia electrónica de transmisión se observa la presencia de partículas delgadas, con periodicidades características de la celda unidad birnesita, constituidas por un número reducido de láminas (entre dos y cinco) que se disponen en dos orientaciones, paralela y perpendicular al eje largo de la estructura. La introducción de dopante da lugar a una disminución del tamaño de partícula, de acuerdo con el ensanchamiento de las reflexiones observado en el diagrama de DRX, que favorece la orientación preferencial [001].
4. El estudio por espectroscopia EELS sugiere la presencia de un estado de oxidación mixto entre Mn(III) y Mn(IV).

Finalmente, el conjunto de conclusiones ha permitido establecer que los óxidos mixtos preparados con estructura birnesita son candidatos adecuados como precursores para la síntesis de hollanditas.

## 2.7 Bibliografía

---

- [1] J. E. Post, Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96 (1999) 3447-3454.
- [2] U. Gulzar, S. Goriparti, E. Miele, T. Li, G. Maidecchi, A. Toma, F. De Angelis, C. Capiglia, R.P. Zaccaria, Next-generation textiles: from embedded supercapacitors to lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 16771-16800.
- [3] B. Mendoza-Sánchez, Y. Gogotsi, Synthesis of Two-Dimensional Materials for Capacitive Energy Storage, *Advanced Materials*, 28 (2016) 6104-6135.
- [4] J.-P. Zou, H.-L. Liu, J. Luo, Q.-J. Xing, H.-M. Du, X.-H. Jiang, X.-B. Luo, S.-L. Luo, S.L. Suib, Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide Coupled with  $Mn_3O_4$  for Highly Efficient Removal of Sb(III) and Sb(V) from Water, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 18140-18149.
- [5] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Hydrothermal Synthesis of Lithium and Sodium Manganese Oxides and Their Metal Ion Extraction/Insertion Reactions, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 1226-1232.
- [6] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 148-153.
- [7] J. Cai, J. Liu, W.S. Willis, S.L. Suib, Framework Doping of Iron in Tunnel Structure Cryptomelane, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 2413-2422.
- [8] V.M. Kulkarni, D. Bodas, K.M. Paknikar, Lanthanum strontium manganese oxide (LSMO) nanoparticles: a versatile platform for anticancer therapy, *RSC Advances*, 5 (2015) 60254-60263.
- [9] N. Polley, S. Saha, A. Adhikari, S. Banerjee, S. Darbar, S. Das, S. Kumar Pal, Safe and symptomatic medicinal use of surface-functionalized  $Mn_3O_4$  nanoparticles for hyperbilirubinemia treatment in mice, 2015.
- [10] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 10292-10368.
- [11] M.M. Najafpour, G. Renger, M. Hołyńska, A.N. Moghaddam, E.-M. Aro, R. Carpentier, H. Nishihara, J.J. Eaton-Rye, J.-R. Shen, S.I. Allakhverdiev, Manganese Compounds as Water-Oxidizing Catalysts: From the Natural Water-Oxidizing Complex to Nanosized Manganese Oxide Structures, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 2886-2936.
- [12] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvåg, P. Norby, Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 13134-13140.
- [13] T. Gao, P. Norby, Frame Stability of Tunnel-Structured Cryptomelane Nanofibers: The Role of Tunnel Cations, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013 (2013) 4948-4957.
- [14] X. Yang, W. Tang, Q. Feng, K. Ooi, Single Crystal Growth of Birnessite- and Hollandite-Type Manganese Oxides by a Flux Method, *Crystal Growth & Design*, 3 (2003) 409-415.
- [15] J.E. Post, D.R. Veblen, Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method, *American Mineralogist*, 75 (1990) 477-489.
- [16] A.C. Thenuwara, E.B. Cerkez, S.L. Shumlas, N.H. Attanayake, I.G. McKendry, L. Frazer, E. Borguet, Q. Kang, R.C. Remsing, M.L. Klein, M.J. Zdilla, D.R. Strongin, Nickel Confined in the Interlayer Region of Birnessite: an Active Electrocatalyst for Water Oxidation, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 10381-10385.
- [17] L. Zhu, J. Wang, S. Rong, H. Wang, P. Zhang, Cerium modified birnessite-type  $MnO_2$  for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, 211 (2017) 212-221.

- [18] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J.-P. Jolivet, Design of Hierarchical Core–Corona Architectures of Layered Manganese Oxides by Aqueous Precipitation, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 6140-6147.
- [19] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, Manganese oxide porous crystals, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 319-333.
- [20] S.S. Metwally, M. Ghaly, E.A. El-Sherief, Physicochemical properties of synthetic nano-birnessite and its enhanced scavenging of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions from aqueous solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 193 (2017) 63-72.
- [21] C.M. McCann, C.L. Peacock, K.A. Hudson-Edwards, T. Shrimpton, N.D. Gray, K.L. Johnson, In situ arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil, *Journal of Hazardous Materials*, 342 (2018) 724-731.
- [22] J. Wang, J. Li, C. Jiang, P. Zhou, P. Zhang, J. Yu, The effect of manganese vacancy in birnessite-type  $\text{MnO}_2$  on room-temperature oxidation of formaldehyde in air, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 147-155.
- [23] S. Selvakumar, N. Nuns, M. Trentesaux, V.S. Batra, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier, Reaction of formaldehyde over birnessite catalyst: A combined XPS and ToF-SIMS study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 223 (2018) 192-200.
- [24] K. Zhu, S. Guo, Q. Li, Y. Wei, G. Chen, H. Zhou, Tunable Electrochemistry via Controlling Lattice Water in Layered Oxides of Sodium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 34909-34914.
- [25] H.U. Shah, F. Wang, M.S. Javed, N. Shaheen, Y. Ye, J. Wen, S. Ali, Z. Wang, K. He, Growth of hierarchical birnessite-type  $\text{Cu}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$  nanosheets on flexible carbon textile for high-performance supercapacitors electrode, *Journal of Alloys and Compounds*, 725 (2017) 1223-1229.
- [26] H. Sun, H. Gu, L. Zhang, Y. Chen, Redox deposition of birnessite  $\text{MnO}_2$  on ZIF-8 derived porous carbon at room temperature for supercapacitor electrodes, *Materials Letters*, 216 (2018) 123-126.
- [27] L. Liu, M. Min, F. Liu, H. Yin, Y. Zhang, G. Qiu, Influence of vanadium doping on the supercapacitance performance of hexagonal birnessite, *Journal of Power Sources*, 277 (2015) 26-35.
- [28] R.K. Hocking, R. Brimblecombe, L.-Y. Chang, A. Singh, M.H. Chean, C. Glover, W.H. Casey, L. Spiccia, Water-oxidation catalysis by manganese in a geochemical-like cycle, *Nature Chemistry*, 3 (2011) 461-466.
- [29] I.G. McKendry, A.C. Thenuwara, S.L. Shumlas, H. Peng, Y.V. Aulin, P.R. Chinnam, E. Borguet, D.R. Strongin, M.J. Zdilla, Systematic Doping of Cobalt into Layered Manganese Oxide Sheets Substantially Enhances Water Oxidation Catalysis, *Inorganic Chemistry*, 57 (2018) 557-564.
- [30] A.C. Thenuwara, S.L. Shumlas, N.H. Attanayake, Y.V. Aulin, I.G. McKendry, Q. Qiao, Y. Zhu, E. Borguet, M.J. Zdilla, D.R. Strongin, Intercalation of Cobalt into the Interlayer of Birnessite Improves Oxygen Evolution Catalysis, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 7739-7743.
- [31] A.C. Thenuwara, S.L. Shumlas, N.H. Attanayake, E.B. Cerkez, I.G. McKendry, L. Frazer, E. Borguet, Q. Kang, M.J. Zdilla, J. Sun, D.R. Strongin, Copper-Intercalated Birnessite as a Water Oxidation Catalyst, *Langmuir*, 31 (2015) 12807-12813.
- [32] Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S.-Y. Chen, S.L. Suib, Structure–Property Relationship of Bifunctional  $\text{MnO}_2$  Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 11452-11464.
- [33] H. Huang, Y. Meng, A. Labonte, A. Doble, S.L. Suib, Large-Scale Synthesis of Silver Manganese Oxide Nanofibers and Their Oxygen Reduction Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 25352-25359.
- [34] Y. Sun, L. Wang, Y. Liu, Y. Ren, Birnessite-Type  $\text{MnO}_2$  Nanosheets with Layered Structures Under High Pressure: Elimination of Crystalline Stacking Faults and Oriented Lamellar Assembly, *Small*, 11 (2015) 300-305.

- [35] S. Ching, J.P. Franklin, C.M. Spencer, Cr-hollandite: Breaking tradition with todorokite-type manganese oxides, *Polyhedron*, 58 (2013) 53-59.
- [36] D. Portehault, S. Cassaignon, N. Nassif, E. Baudrin, J.-P. Jolivet, A Core–Corona Hierarchical Manganese Oxide and its Formation by an Aqueous Soft Chemistry Mechanism, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 6441-6444.
- [37] M. Pourbaix, *M. Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [38] A.E. Azor Lafarga, *Estrategias de Síntesis Sencillas para la Obtención de Nanoóxidos Complejos: Variaciones Composicionales Mediante Procesos de una Sola Etapa*, Dpto. Química Inorganica I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2017.
- [39] M. Varela, M.P. Oxley, W. Luo, J. Tao, M. Watanabe, A.R. Lupini, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, Atomic-resolution imaging of oxidation states in manganites, *Physical Review B*, 79 (2009) 085117.
- [40] O. Prieto, M.D. Arco, V. Rives, Characterisation of K, Na, and Li birnessites prepared by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a basic medium. Ion exchange properties and study of the calcined products, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 2815-2824.
- [41] J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries, *Nature Chemistry*, 3 (2011) 546.
- [42] W. Xiao, D. Wang, X.W. Lou, Shape-Controlled Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 1694-1700.
- [43] X.X. Wang, Z.H. Tan, M. Zeng, J.N. Wang, Carbon nanocages: A new support material for Pt catalyst with remarkably high durability, *Scientific Reports*, 4 (2014) 4437.
- [44] F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, MnO<sub>2</sub>-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 898-905.

### *3. Óxidos con estructura tipo*

*Hollandita*



### 3.1 Introducción

Los óxidos con estructura tipo hollandita, derivados del polimorfo  $\alpha$  del grupo del  $\text{MnO}_2$ , han recibido gran interés como consecuencia del amplio abanico de propiedades que presentan. Entre ellas, las más reseñables están relacionadas con el almacenamiento de energía en baterías recargables o supercondensadores [1-4], el intercambio iónico, la inmovilización de residuos radioactivos [5, 6], el comportamiento magnético [7, 8], aunque su actividad catalítica es la que recibe una atención prioritaria [9-14].

El  $\alpha\text{-MnO}_2$  habitualmente se clasifica dentro del grupo de óxidos de manganeso con estructura tipo túnel o tamices moleculares octaédricos (*Octahedral Molecular Sieves, OMS-2*) [15]. Su estructura está constituida por cadenas de dímeros de octaedros de manganeso que comparten aristas, unidos entre sí por los vértices a otras cadenas, en el plano  $ab$ , formando túneles de (1x1) y (2x2) octaedros, a lo largo de la dirección  $c$  (Figura 3.1). En la mayoría de los óxidos que presentan este tipo estructural, el túnel (1x1) se encuentra vacío, mientras que el túnel (2x2) puede estar ocupado por cationes de gran tamaño, como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$ . Esta estructura recibe el nombre de criptomelano, coronadita u hollandita, siendo este último, el nombre más aceptado para este tipo de óxidos [16, 17].

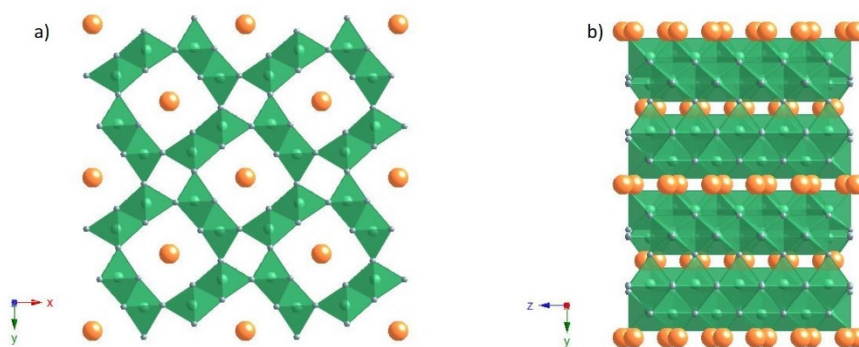


Figura 3.1 Representación de la estructura tipo hollandita, a) a lo largo de la dirección  $c$  y b) en el plano  $[100]$ .

La fórmula general de la hollandita puede expresarse como  $\text{A}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), donde  $A$  es el catión que ocupa el túnel y el  $\text{Mn}$  forma las cadenas de octaedros [18]. Este óxido puede cristalizar en dos politipos distintos: i) uno, en el sistema tetragonal ( $I_4/m$ ), con parámetros de red  $a = 9.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.86 \text{ \AA}$  [19]; ii) otro, con simetría monoclinica ( $I_2/m$ ) y parámetros de red  $a = 9.956(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.8705(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.706(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.95(3)^\circ$ . El origen de la distorsión monoclinica se debe a la presencia de cationes  $A$  de pequeño tamaño en el túnel que producen

un giro en las cadenas de octaedros del armazón estructural (Figura 3.2). Habitualmente, esta distorsión se observa en óxidos con relación de radios  $r_B/r_A > 0.48$  [20].

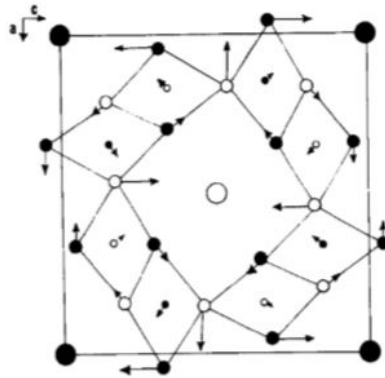


Figura 3.2 Proyección de la estructura hollandita en el plano [010]. Las flechas indican el desplazamiento de las posiciones atómicas en la hollandita monoclinica, respecto a la tetragonal. La longitud de las flechas es proporcional a la magnitud del desplazamiento [20].

Debido a la presencia de cationes en el túnel, el estado de oxidación del manganeso se reduce dando lugar a la coexistencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  [15] que, en muchas ocasiones, es la responsable de las diversas propiedades magnéticas, electroquímicas y catalíticas.

El túnel (2x2) de la hollandita tiene unas dimensiones de 0.46 nm, por lo que presenta las propiedades características de un tamiz molecular para cationes con radio efectivo de 0.14 nm [21]. Por ello, el  $K^+$ , con radio iónico de 0.138 nm, es uno de los cationes más adecuados, para su estabilización. Sin embargo, hay gran variedad de cationes de dimensiones similares, que pueden estar presentes en estos túneles, como  $H_3O^+$  (0.089 nm),  $Li^+$  (0.074 nm),  $Na^+$  (0.102 nm),  $NH_4^+$  (0.147 nm) y  $Rb^+$  (0.149 nm) [16]. Una característica de estos óxidos, debida a la flexibilidad de su estructura, es la posibilidad de intercambiar dichos cationes, generalmente en disolución acuosa [1, 21]. Esto ofrece la oportunidad de modificar, e incluso modular, sus propiedades [22], como recogen numerosos estudios sobre el comportamiento electroquímico y magnético de estas fases.

La elevada movilidad de los cationes presentes en el túnel ha provocado que los óxidos derivados del tipo estructural hollandita se hayan estudiado como materiales de cátodo en baterías [2, 23, 24]. Sin embargo, este tipo de estudios, en las baterías de ion-Li, son tan novedosos que aún existe controversia respecto a qué situación favorece la difusión de  $Li^+$  en la estructura. Algunos trabajos sostienen que una menor ocupación del túnel por cationes  $K^+$  evitaría una posible repulsión electrostática [3]. Otros autores, sin embargo, defienden que una ocupación parcial del túnel evitaría su contracción impidiendo la difusión del  $Li^+$  [25].

Otra propiedad que puede verse afectada por el grado de ocupación de los canales es el comportamiento magnético, lo que permite su aplicación en nanodispositivos magnéticos [26].

En el sistema  $K_xMnO_2$  se pueden observar dos comportamientos distintos en función del contenido en potasio. El  $\alpha$ - $MnO_2$  es antiferromagnético (AFM) cuando los canales están vacíos. Sin embargo, cuando estos canales se empiezan a llenar, este comportamiento se modifica y el óxido se hace ferromagnético si menos de la mitad de las posiciones  $K^+$  están ocupadas ( $x \leq 0.125$ ), debido a la distribución al azar de los cationes  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . Si la ocupación de las posiciones  $K^+$  es superior a la mitad, se observa, de nuevo, comportamiento AFM debido a que los iones  $K^+$  se ordenan en el túnel, provocando, a su vez, orden de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  en la estructura [7, 22, 27].

A pesar de esta rica variedad de comportamientos, la mayor parte de las investigaciones se dirige al estudio de las propiedades catalíticas debido a la versatilidad composicional y estructural que presentan estos óxidos. Esta buena actividad puede deberse no sólo a la presencia del estado de oxidación mixto del manganeso, sino también a la posibilidad de poder modificar otros factores como i) el tamaño y la morfología de los cristales, ii) el contenido de oxígeno, iii) la presencia de defectos y distorsiones estructurales, y iv) la incorporación de diversos dopantes [14, 28-34].

El enorme esfuerzo investigador realizado en torno a estos óxidos no se ha plasmado en una caracterización convincente de la subred aniónica. Aunque, en general se acepta la presencia de vacantes aniónicas [23, 28, 32], no suele cuantificarse con precisión el contenido de oxígeno y, por tanto, la relación  $Mn(III)/Mn(IV)$  tampoco se determina con exactitud. Entre estos estudios, fundamentalmente teóricos, destaca el de Tompsett y colaboradores [35], en el que, por medio de simulaciones *Ab initio*, se muestra que la formación de vacantes aniónicas en estos óxidos es un proceso termodinámicamente favorable, cuya energía de formación se encuentran en el intervalo 0.07-1.09 eV. En este mismo trabajo se propone un modelo de partícula con morfología alargada (Figura 3.3), en la que las superficies dominantes son, la (100), presente en un 54%; la (110), que representa un 20% del área superficial y, por último, la (112), con una contribución del 17%. Estos resultados son consistentes con las observaciones experimentales [36-38]. Según este trabajo, la superficie sobre la que se forman favorablemente vacantes aniónicas es la (112), debido a que los últimos átomos que expone son, principalmente, oxígeno, por lo que éstas pueden actuar como sitios clave para la reducción y la adsorción de especies durante la actividad catalítica. En otras palabras, la actividad catalítica de este tipo de óxidos podría depender no únicamente de su superficie específica, sino también, de la morfología de las partículas.

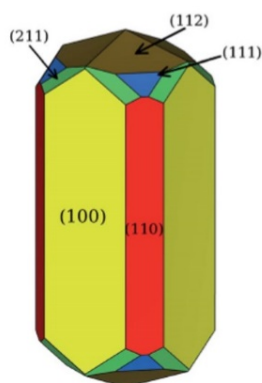


Figura 3.3 Modelo *Ab initio* de la morfología cristalina de  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  [35].

Por otra parte, la incorporación de dopantes parece modular alguna de estas propiedades, por lo que son muy frecuentes estudios de incorporación de dopantes catiónicos, tanto en la subred A como en la posición del Mn. En general, se ha observado una mejora en el comportamiento electroquímico y catalítico, como consecuencia de la generación de defectos que aumentan la movilidad de los oxígenos de la red [39-42].

Así, en el campo de las baterías de ion Li en hollanditas, la incorporación del catión  $\text{Ag}^+$  mejora la conductividad de estos óxidos, debido, tanto a que se trata de un catión electroquímicamente activo, como a que provoca un aumento en la movilidad del Li [43]. En estos óxidos dopados, el ión  $\text{Ag}^+$  se desplaza de la posición central del túnel, disminuyendo su entorno de coordinación con respecto al  $\text{K}^+$ . Según el trabajo de Wu y colaboradores [23], la incorporación de  $\text{Ag}^+$  produce una disminución del contenido en oxígeno, dando lugar a la apertura de las paredes de los túneles, a través de las cuales aumenta la difusión de  $\text{Li}^+$  en el plano *ab*.

Las hollanditas de plata también se han estudiado en el campo de la electrocatálisis, en concreto en la reacción de reducción de oxígeno (ORR), presentando una densidad de corriente ( $32.9 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) diez veces superior a la del electrodo de referencia, una capacidad de descarga de  $2741 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  y 3.94 electrones transferidos, siendo 4 el valor ideal para esta reacción. En este caso, la mejora se debe, fundamentalmente, a tres motivos. El primero está relacionado con la presencia de enlaces Mn-O débiles en la superficie del óxido, los cuales pueden mediar en el transporte de oxígeno molecular. En segundo lugar, la adsorción de oxígeno puede estar favorecida en las vacantes aniónicas, cuyo contenido aumenta debido a la presencia de  $\text{Ag}^+$ . Y por último, su elevada porosidad [13].

La incorporación de dopantes en los óxidos tipo hollandita puede dar lugar a diferentes modificaciones estructurales, ya que el ión dopante puede sustituir al potasio en los túneles o bien ocupar las posiciones del manganeso en el esqueleto. De este modo, metales como  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ , podrían sustituir al  $\text{K}^+$  en los túneles [44], mientras que cationes como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{V}^{5+}$  se incorporan en el esqueleto del óxido [45]. En concreto, en la hollandita de vanadio (V-OVS), la incorporación de este catión aumenta el contenido de vacantes oxígeno, aumentando la movilidad aniónica y aumentando el número de centros ácidos de Lewis en la superficie. Como consecuencia, se observa un mejor comportamiento en reacciones de oxidación de CO y oxidación preferencial de CO (PROx), que el que presenta la hollandita sin dopar [32, 45, 46]. Además, habría que tener en cuenta la posibilidad de que el dopante ocupara ambas posiciones, como se recoge en el trabajo de Ching y colaboradores [33]. En este caso, se introduce  $\text{Cr}^{3+}$  tanto en las posiciones del túnel, como en las del esqueleto.

Aunque en la bibliografía se recogen numerosos trabajos de hollanditas dopadas con diversos metales, no se ha realizado un estudio exhaustivo que confirme la presencia del dopante en la posición propuesta, ni el efecto que esta sustitución ejerce en la subred aniónica. En este sentido, uno de los objetivos de este capítulo es llevar a cabo una caracterización estructural y composicional completa en hollanditas dopadas a través del uso de distintas técnicas, tanto de carácter local como promedio. Más aún, este estudio se ha realizado en hollanditas de tamaño nanométrico, con objeto de mejorar su comportamiento catalítico. Para ello, el punto de partida ha consistido en la optimización de un método de síntesis que permita obtener, de forma controlada, otros óxidos tipo hollandita con diferente grado de sustitución catiónica, en la escala nanométrica. De esta forma, se han preparado hollanditas utilizando dos vías alternativas:

1. Transformación hidrotermal de un intermedio sólido laminar birnesita, en un óxido tipo hollandita.
2. Reacción a reflujo, en la que se obtiene el producto en una sola etapa.

En ambos métodos, las condiciones de reacción deben ser cuidadosamente escogidas, debido a que modificaciones en el pH, la temperatura e incluso la naturaleza del ácido, pueden dar lugar a otras estructuras túnel, distintas a la hollandita, o mezcla de ambas (Figura 3.4) [47, 48].

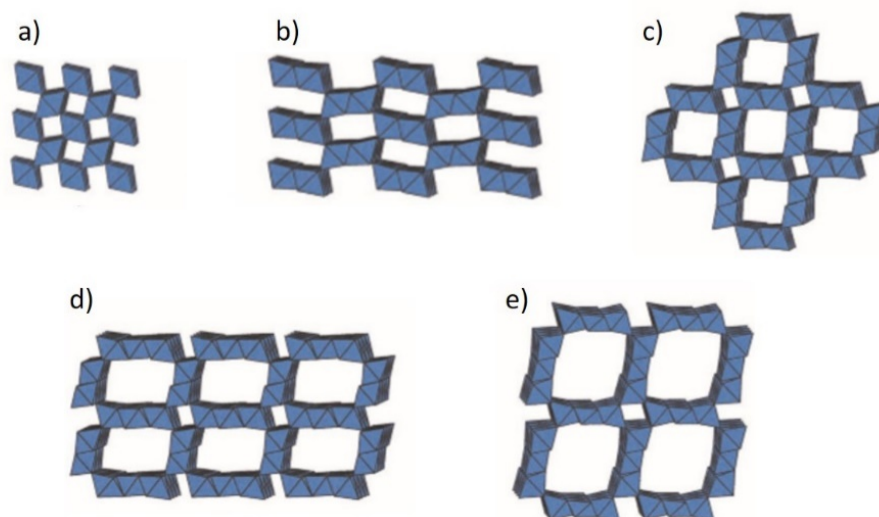


Figura 3.4 Representación de las estructuras cristalinas a) pirolusita ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>), b) ( $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>) ramsdelita, c) hollandita ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>), d) romanechita y e) todorikita [49]

Aunque el mecanismo mediante el cual la estructura birnesita se modifica para dar lugar a una hollandita no es bien conocido, de forma general, se admite que sucede debido al colapso de la estructura en torno a los aniones del espaciado interlaminar, actuando éstos como *template* y modificándose la conectividad de los octaedros de manganeso. Esta idea se apoya en que el valor del espaciado interlaminar ( $d_{002} \approx 0.697 \text{ \AA}$ ) es próximo a la distancia interplanar (110), del criptomelano ( $d_{110} \approx 0.694 \text{ \AA}$ ), como muestra la Figura 3.5 [16].

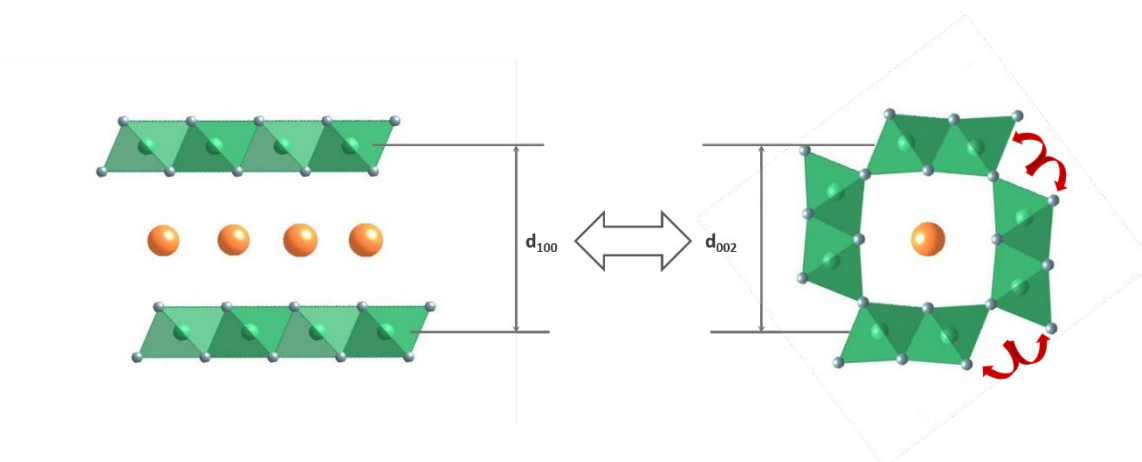


Figura 3.5 Representación de la relación estructural entre la estructura tipo birnesita y la hollandita.

Llegados a este punto, cabe destacar la importancia del tamaño del catión, en el espaciado interlaminar, para la obtención de la hollandita. Como se ha comentado anteriormente, los iones potasio, debido a que presentan un tamaño comparable al del túnel de dicha estructura, favorecen la estabilización de ésta, mientras que la presencia de otros cationes, podría estabilizar otra estructura túnel. Por esta razón, la estrategia seguida en este trabajo, para la consecución de uno de los objetivos marcados, ha sido la obtención de birnesitas

de potasio dopadas. Así, si el dopante presente en el óxido birnesita ocupa las posiciones del manganeso, debería permanecer ocupando dichas posiciones en la correspondiente hollandita, ya que las condiciones de síntesis son bastante suaves. Además, la obtención de nanopartículas de birnesita debería favorecer la formación de la hollandita con bajo tamaño de partícula, lo que puede provocar una mejora de las propiedades catalíticas. Este criterio de tamaño es el que se ha seguido en este trabajo para sustituir parcialmente al manganeso en su posición octaédrica o al potasio en el túnel. Para este último, parece adecuado el cerio que, además de presentar excelente actividad cuando se estabiliza en óxidos con estado de oxidación mixto [50], puede coexistir en la superficie de nanopartículas en estado de oxidación (III) y (IV) [51]. Por lo que se refiere a posibles candidatos a utilizar como dopantes en la posición del manganeso, se han elegido cationes con radio iónico similar a los del Mn(III) y Mn(IV) y que puedan estabilizarse en estos estados de oxidación en las condiciones de síntesis empleadas. Conviene destacar que el cromo no parece un buen candidato porque, por una parte, se necesitan presiones elevadas para estabilizar el Cr(IV) [52] y, por otra, en procesos de síntesis en vía húmeda tiene tendencia a estabilizarse como CrOOH [53], un óxido con estructura tipo InOOH [54], que es una distorsión ortorrómbica de la estructura tipo rutilo y, por tanto, con presumible poca tendencia a acomodarse en una disolución sólida tipo hollandita. Titanio, vanadio y hierro ya han mostrado ser buenos candidatos para ocupar esas posiciones [31, 32, 55, 56]. Tanto Ti como V presentan el valor añadido de poder estabilizarse en un estado de oxidación alto en el entorno octaédrico de la estructura hollandita, pero el hierro presenta un aspecto particularmente importante que no ha sido explorado en su papel de dopante en la hollandita de manganeso. Efectivamente, las sales de hierro en medio acuoso pueden favorecer la estabilización de oxihidróxidos de hierro, FeOOH [57]. En particular, la fase  $\beta$  de este oxihidróxido, un mineral que recibe el nombre de akaganeita, cristaliza en la celda tetragonal del tipo hollandita [58]. La estructura del  $\beta$ -FeOOH está formada, de manera similar al  $K_xMnO_2$ , por dímeros de octaedros que comparten aristas conectados entre sí por vértices dando lugar a túneles ocupados por moléculas de agua que pueden vaciarse a temperaturas moderadas [59]. A la vista de estos antecedentes se estudiará si la incorporación de hierro a la estructura va acompañada de la presencia de iones hidroxilo.

Por último, es importante recordar el hecho de que en la bibliografía se menciona en numerosas ocasiones la presencia de vacantes aniónicas en este tipo de óxidos, que aumenta con la introducción de dopantes. Este aspecto es muy importante, ya que parece ser el responsable de parte del buen comportamiento de estos materiales, fundamentalmente en procesos electroquímicos y catalíticos [23, 28, 32, 45, 60, 61]. Sin embargo, pese a que ésta es una idea comúnmente aceptada, no se encuentran estudios sistemáticos que describan su

cuantificación ni la determinación del margen de composición de vacantes que admite este tipo de estructura ni el tipo de distribución que adopten en el cristal. Teniendo en mente la enorme dificultad que presenta este tipo de estudio, en el presente trabajo, hemos intentado dar respuesta a parte de estas preguntas. En este sentido conviene recordar, que a pesar de ser ampliamente admitido que el comportamiento catalítico de los óxidos mixtos depende en gran medida de la presencia de defectos estructurales, existen muy pocos estudios dirigidos a la caracterización estructural y composicional a escala atómica de estas características estructurales. En este capítulo se realiza una caracterización exhaustiva de las subredes catiónicas y aniónicas de los óxidos tipo holandita sintetizados, combinando una variedad de técnicas difractométricas que incluyen, no solo los tradicionales estudios por difracción de rayos X que generalmente se utilizan para describir la estructura media del catalizador, sino la difracción de neutrones y una variedad de técnicas STEM para poder relacionar la estructura a nivel atómico con la actividad catalítica de los óxidos objeto de estudio.

## 3.2 Procedimiento experimental

---

La obtención de óxidos de manganeso con estructura tipo hollandita, de fórmula  $K_xMnO_{2-\delta}$ , se ha llevado a cabo mediante dos métodos de síntesis distintos, para así poder evaluar el efecto de éstos en el comportamiento de los óxidos obtenidos.

El primero de ellos se basa en una síntesis en dos etapas, obteniéndose en primer lugar un óxido laminar con estructura tipo birnesita ( $K_xMnO_2$ ), mediante una reacción de coprecipitación en medio básico y su posterior tratamiento hidrotermal en medio ácido. El segundo método consiste en una reacción a reflujo, en medio ácido, en la que se obtiene en una sola etapa el óxido con estructura tipo hollandita.

### 3.2.1 Síntesis de óxidos con estructura tipo hollandita en dos etapas

En la bibliografía se describe la obtención del óxido con estructura tipo hollandita ( $\alpha$ - $MnO_2$  [26]) a partir de la birnesita, mediante síntesis hidrotermal en medio ácido. Durante esta reacción hidrotermal, se produce un colapso de la estructura en torno a los cationes  $K^+$ , actuando éstos como plantilla en la formación del túnel (2x2) característico de la hollandita[33]. Debido a esta función, la síntesis hidrotermal se realiza en presencia de KCl, para prevenir la posible desintercalación de cationes  $K^+$  del espaciado interlaminar de la birnesita. En este trabajo, los óxidos derivados del tipo estructural hollandita se obtuvieron mediante un procedimiento similar, partiendo de 1.5 g de birnesita, obtenida según las indicaciones mencionadas en el *Capítulo 2*. A dicha cantidad, se añaden 58 ml de una disolución ácida 1 M KCl (99.99% Sigma Aldrich). Debido a que en la bibliografía se recoge el uso de distintos ácidos para la obtención de hollanditas por síntesis hidrotermal, así como diferentes temperaturas y tiempos de reacción, se evaluó la influencia de estas variables [33, 47, 62]. Esta suspensión se introduce en un reactor de teflón de 116 ml que, a su vez, se aloja en una camisa de acero cerrada, en la que se lleva a cabo la reacción hidrotermal. El sólido obtenido se lava con agua Mili-Q, hasta alcanzar pH neutro y se seca a 50°C, durante 12 h.

La obtención de hollanditas dopadas, de fórmula general  $K_xMn_{1-y}D_yO_{2-\delta}$ , se realiza a partir de la correspondiente birnesita. De este modo se prepararon óxidos dopados en el intervalo de composición nominal que figura en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Márgenes de composición nominal de las hollanditas dopadas, de fórmula general  $K_xMn_{1-y}D_yO_{2-\delta}$ , obtenidas por síntesis hidrotermal.

Catión dopante	Margen de composición
Ti	0.05<y<0.25
Fe	0.05<y<0.45

### 3.2.2 Síntesis de óxidos con estructura tipo hollandita en un solo paso

La obtención de hollanditas en un solo paso puede realizarse mediante oxidación de sales de Mn(II) con permanganato potásico, en medio ácido [19, 30]. Los cationes  $H_3O^+$  actúan, en este caso, como plantillas en la formación de los túneles [19]. El  $KMnO_4$ , además de actuar como agente oxidante, proporciona los cationes manganeso y potasio, que se alojarán en el interior del túnel.

El procedimiento experimental seguido para la obtención de estas fases está basado en el trabajo de Y. Li y colaboradores [10]. Para ello, se llevó a cabo la adición lenta de 30 mL de una disolución  $Mn(SO_4)_2$  1.75 M (98%, Sigma-Aldrich) y 3 mL de  $HNO_3$  (65% w.w. Sigma-Aldrich), sobre 100 mL de una disolución 0.37 M de  $KMnO_4$  (99%, Sigma-Aldrich), bajo agitación intensa y constante. Tras 30 min de agitación, se conecta la calefacción hasta alcanzar condiciones de reflujo, el cual se mantiene durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el sólido obtenido se lava con agua Mili-Q, con la que también se habían preparado las disoluciones anteriores. Posteriormente, el sólido obtenido se seca a 50 °C durante 12 h.

La obtención de hollanditas dopadas se realiza añadiendo a la disolución de  $Mn(SO_2)_2/HNO_3$  el precursor del metal escogido:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98%, Sigma-Adrich), bis(amoniolactato) dihidróxido de titanio (IV) (50% w.w., Sigma-Aldrich),  $NH_4VO_3$  (99%, Sigma-Aldrich) y  $Ce(NO_3)_3$  (99.99%, Sigma-Aldrich), para Fe, Ti, V y Ce, respectivamente. Se estabilizaron los intervalos de composición que figuran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Márgenes de composición nominal preparados para hollanditas dopadas, de fórmula general  $K_xMn_{1-y}D_yO_{2-\delta}$ , obtenidas por síntesis a reflujo.

Catión dopante	Margen de composición
Ti	0.05<y<0.15
V	0.05<y<0.20
Fe	0.05<y<0.35
Ce	0.05<y<0.10

### 3.2.3 Reacciones de intercambio

Con objeto de modificar el contenido y la naturaleza de los iones presentes en el túnel se llevaron a cabo reacciones de intercambio iónico. El primer paso consiste en la disminución del contenido de iones potasio del túnel y una vez vaciado, el segundo paso se dirige a la incorporación de otros cationes.

Debido a que en la bibliografía se recoge un número considerable de trabajos que describen una mayor avidez de esta estructura por los iones  $H^+$ , frente a  $K^+$ , se comenzó intentando intercambiar dichos cationes, en una hollandita sin dopar [1, 21, 63]. Para ello, se emplearon distintos ácidos para evaluar su influencia:  $HNO_3$  (65% w.w. Sigma-Aldrich) y  $H_2SO_4$  (96.5%, Sigma-Aldrich). El proceso de optimización tuvo en cuenta variables como la concentración del ácido, la relación hollandita: ácido y el tiempo de intercambio. El sólido obtenido se lava con agua Mili-Q, hasta alcanzar pH neutro y se seca a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 12 h.

Pese a los esfuerzos realizados, no se produjo la disminución del contenido en potasio del óxido, por lo que no pudo llevarse a cabo la segunda etapa de intercambio, en la cual se introducirían nuevos cationes en la estructura.

### 3.3 Caracterización Estructural y Composicional

La caracterización estructural de las muestras obtenidas se ha realizado mediante difracción de rayos X de policristal, difracción de neutrones y microscopía electrónica.

#### 3.3.1 Difracción de rayos X de policristal

##### 3.3.1.1 Óxidos con estructura tipo hollandita preparados en dos etapas

- a. Hollanditas sin dopar: Optimización de las condiciones de síntesis

Con objeto de obtener un óxido con estructura tipo hollandita a partir de la birnesita, evitando la estabilización de otros polimorfos de  $\text{MnO}_2$ , se evaluó la influencia de las condiciones de síntesis. La cuidadosa elección de estos parámetros facilita la reproducibilidad de este método de síntesis, así como la comprensión de la transformación estructural llevada a cabo.

Las condiciones de partida escogidas fueron las descritas por A. Azor [64], en cuyo trabajo se obtiene un óxido con estructura tipo hollandita a partir de una birnesita mediante una reacción hidrotermal. En este trabajo, el medio ácido lo proporciona una disolución de HCl 0.1 M, llevándose a cabo el tratamiento hidrotermal durante 48 h a 155 °C. Sin embargo, el mismo autor describe que si bien en ocasiones se obtiene la hollandita sin presencia de fases secundarias, en otras, además de dicho óxido, se obtiene el polimorfo  $\beta\text{-MnO}_2$  (Figura 3.6a). La pirolusita ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), igual que la hollandita, es un óxido con túneles estructurales pero, en este caso, los túneles están formados por (1x1) octaedros de manganeso (Figura 3.6b).

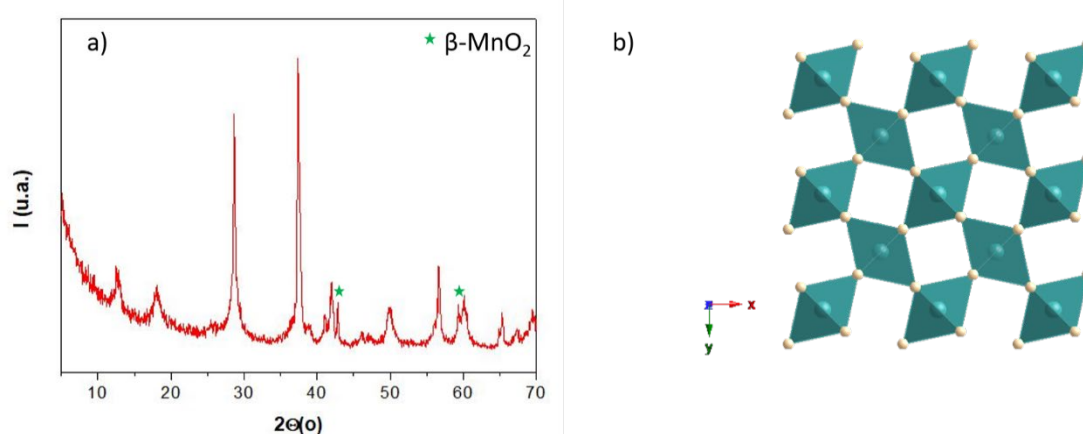


Figura 3.6 a) DRX de una muestra obtenida por tratamiento hidrotermal de una fase birnesita, en la que se observan máximos adicionales debidos a la presencia de una fase secundaria tipo pirolusita [64], b) Representación esquemática de la estructura del  $\beta\text{-MnO}_2$ .

En la búsqueda de las condiciones adecuadas para obtener, de forma reproducible,  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , se estudió la influencia de la naturaleza del ácido. Así, en el trabajo de Feng y colaboradores [62], se propone la obtención de hollandita, a una temperatura próxima a la empleada en la anterior síntesis, utilizando una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M. Por tanto, se repitió el proceso hidrotérmal en las mismas condiciones, de temperatura y tiempo de reacción, descritas anteriormente, empleando este ácido. El diagrama de difracción de rayos X del sólido obtenido en estas condiciones (Figura 3.7b), muestra, de nuevo, una mezcla de fases, aunque el diagrama está dominado por la contribución de los máximos de difracción de una estructura tipo hollandita, con grupo espacial  $I4/m$  y parámetros de red  $a = 9.8150 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8470 \text{ \AA}$ . (ICDS 00-029-1020). La fase minoritaria corresponde a un óxido con estructura tipo pirolusita (ICDS 04-003-1024) con grupo espacial  $P4_2/mnm$  y parámetros de red  $a = 4.3983(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.87303(3) \text{ \AA}$ . A pesar de que no se pudo eliminar la fase pirolusita, es importante destacar que se produce una importante reducción de la misma como se refleja en la disminución en la intensidad relativa de los máximos de difracción característicos de dicha fase ( $42.8^\circ$ ) (Figura 3.7a y Figura 3.7b). Este hecho podría estar relacionado con i) la modificación en el pH de la disolución (pH 1 en la primera situación y 0 en la segunda) o ii) el cambio en la naturaleza del contraión (aniones cloruro en el primer caso y sulfato en el segundo). De acuerdo con estos datos, se evaluó la influencia de la naturaleza del contraión, empleando pH 0, provisto por ácido clorhídrico. En estas condiciones, se obtuvo un sólido que presenta un diagrama de difracción de rayos X, Figura 3.7c, en el que todos los máximos de difracción se asignan a una fase  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . Estos resultados sugieren que la presencia del anión sulfato favorece la estabilización de la estructura tipo hollandita, ya que en las mismas condiciones de temperatura, tiempo de reacción y pH, a partir del mismo óxido laminar, se puede obtener hollandita como fase mayoritaria modificando únicamente la naturaleza del contraión, empleando ácido sulfúrico, o pirolusita, con ácido clorhídrico.

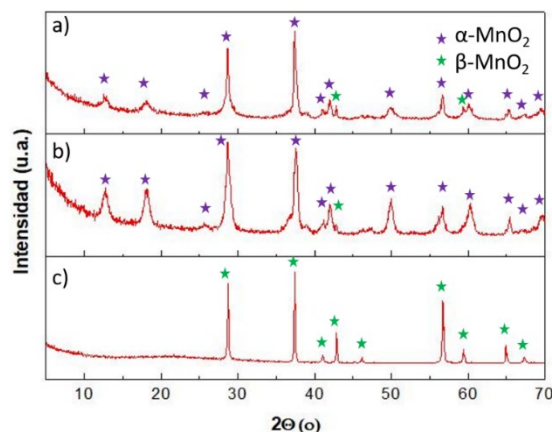


Figura 3.7 Diagrama de difracción de rayos X de los productos obtenidos en una síntesis hidrotérmal al mismo tiempo y temperatura de reacción, empleando distintas disoluciones ácidas a) 0.1M HCl, b) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y c) 1 M HCl.

Además, los anteriores resultados sugieren que durante el proceso hidrotermal, la estructura laminar no sólo colapsa entorno a los cationes potasio, sino que también los contraiones juegan un papel fundamental en la formación de una u otra estructura. La formación de los túneles (2x2) de la hollandita, de 0.46 nm, se ve favorecida en presencia de los aniones sulfato, de mayor tamaño (0.23 nm). Sin embargo, en la pirolusita, los túneles (1X1), de 0.26 nm, se estabilizan con los aniones cloruro, de menor tamaño (0.18 nm) [65]. De este modo, se determinó que las condiciones de reacción más adecuadas, para la obtención de hollandita como fase mayoritaria, requieren el uso de una disolución 0.5 M de ácido sulfúrico.

Una vez optimizada esta variable en el proceso de síntesis, y de acuerdo con trabajos anteriores [47, 48, 66], se modificaron las condiciones de tiempo y temperatura de reacción, ya que dichos estudios sugieren que la estructura tipo pirolusita se estabiliza a temperaturas y tiempos de reacción más elevados. En la Figura 3.8 se recogen los diagramas de difracción de rayos X de productos obtenidos a 125 y 155°C, durante 24 y 48 h. Puede observarse que a menor temperatura la intensidad de los máximos de difracción característicos de la pirolusita disminuye sensiblemente. Por lo que se refiere al tiempo de tratamiento, no se aprecia un cambio significativo entre los productos obtenidos a 125°C, a 24 y 48 h, aunque parece intuirse que en el producto obtenido durante 48 h, todavía se observa una reflexión débil (42.8°) característica de la pirolusita.

Este conjunto de resultados experimentales, permite establecer que las condiciones óptimas de pH, naturaleza del ácido, temperatura y tiempo, para la obtención mediante síntesis hidrotermal de óxidos tipo hollandita, a partir de óxidos tipo birnesita son pH 1, ácido sulfúrico, 125°C y 24 h.

Además, en la elección del menor tiempo de reacción se ha tenido en cuenta la posible aplicación de estos óxidos en catálisis heterogénea ya que menor tiempo de reacción debe conducir a partículas de menor tamaño, de acuerdo con los objetivos perseguidos, habitualmente, en catálisis heterogénea. En este punto, es importante destacar que en las condiciones anteriormente descritas, se obtiene de forma reproducible un óxido tipo hollandita. Los diagramas de difracción de rayos X muestran mayor cristalinidad que los obtenidos para las birnesitas. Así, se pudo realizar un ajuste de Le Bail, confirmándose que cristaliza en el grupo espacial I4/m, con parámetros de red,  $a = 9.8136(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.85380(7) \text{ \AA}$  y sin observarse máximos de difracción adicionales correspondientes al grupo espacial I2/m, . (Figura 3.9).

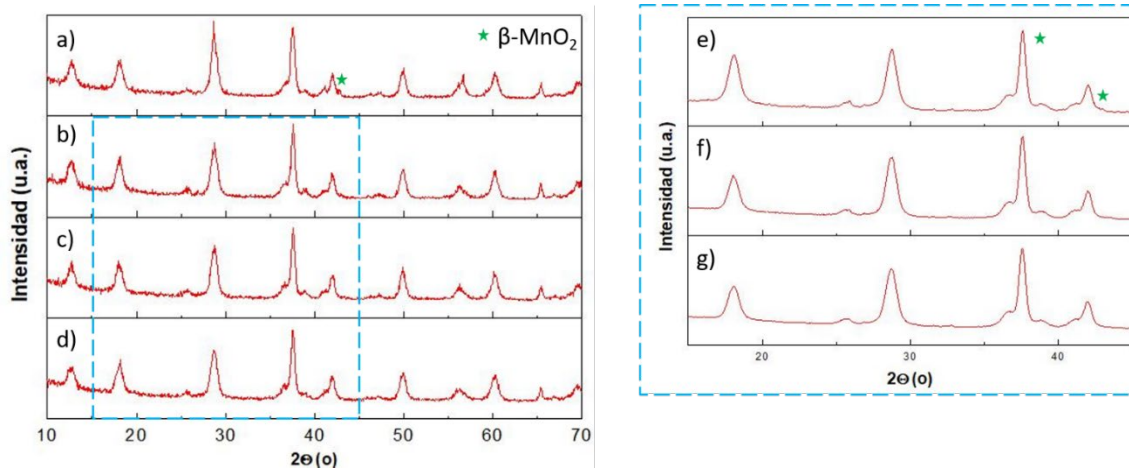
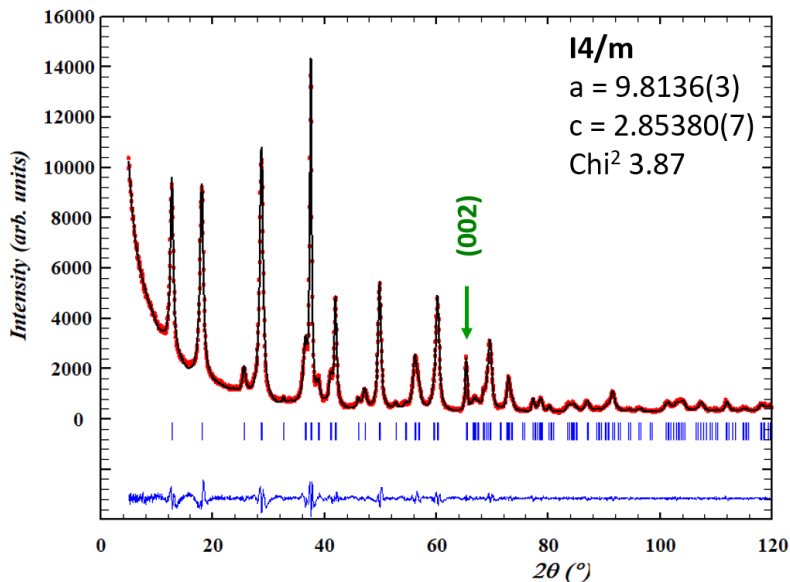


Figura 3.8 Diagrama de difracción de rayos X de los productos obtenidos, en condiciones hidrotermales a a) 155°C, 48h; b) 155°C, 24h; c) 125°C, 48h, d) 125°C, 24h, e) ampliación de b, f) ampliación de c, g) ampliación de d.

Figura 3.9 Ajuste de Le Bail del producto obtenido después del tratamiento hidrotermal.



El diagrama de difracción de rayos X aporta información sobre la morfología de las partículas que componen el sólido. De forma general, en todos los diagramas de difracción de rayos X de los óxidos con estructura tipo hollandita se observan máximos de difracción anchos lo que sugiere, según la ecuación de Debye Scherrer, pequeño tamaño de partícula. Pero a diferencia del resto de los máximos (hk0), el máximo (002) (65.3°), presenta menor ensanchamiento. Debido a este motivo, en el ajuste de Le Bail fue necesaria la utilización de un modelo anisotrópico de ensanchamiento de los máximos de difracción por armónicos esféricos. Estos resultados sugieren la presencia de anisotropía en la morfología, siendo el tamaño medio del dominio cristalino mayor en las direcciones paralelas a [001] que en las perpendiculares, indicando que los cristales muestran una morfología con crecimiento preferencial a lo largo de

la dirección [001], en forma de varilla. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en la bibliografía, para fases de composición similar y mayor tamaño de partícula [22].

b. Hollanditas dopadas

Una vez determinadas las condiciones de síntesis óptimas para la obtención de una hollandita sin dopar, a partir de una birnesita sin dopar, éstas se reprodujeron para la obtención de hollanditas dopadas, a partir de las correspondientes birnesitas. En la Figura 3.10 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos en la síntesis hidrotermal de las birnesitas dopadas con un 5-45% de Fe. Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas muestran, de forma general, que a medida que aumenta el contenido en Fe los máximos de difracción se ensanchan y disminuyen de intensidad. Esta situación sugiere una disminución del tamaño de partícula al aumentar el contenido de dopante. Por otra parte, los diagramas de difracción de rayos X pueden asignarse a una única fase, con estructura tipo hollandita, hasta un 25% nominal de hierro (Figura 3.10e), sin observarse máximos de difracción adicionales. Sin embargo, para contenidos superiores en Fe, las muestras obtenidas mediante síntesis hidrotermal presentan mezcla de fases, como se recoge en Figura 3.10f-i. La relativa baja calidad de los diagramas de difracción obtenidos para estas muestras, debido al ensanchamiento y disminución de la intensidad de las reflexiones, dificulta la identificación de las fases secundarias presentes, correspondiendo éstas, probablemente, a óxidos de hierro. Puede concluirse, por tanto, que el 25% nominal en hierro es la composición máxima que admite este tipo estructural, en las condiciones experimentales descritas anteriormente.

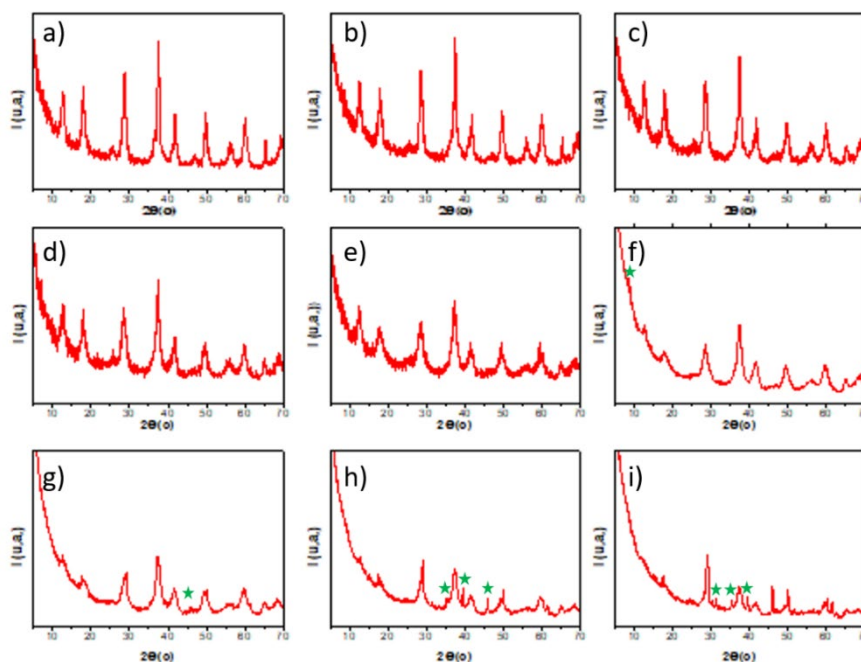


Figura 3.10 Diagrama de difracción de rayos X de muestras obtenidas por síntesis hidrotermal, a partir de birnesitas dopadas con hierro, con una composición nominal de dopante a) 5%, b) 10%, c) 15%, d) 20%, e) 25%, f) 30%, g) 35%, h) 40%, i) 45%.

De modo análogo al anterior, se obtuvieron muestras mediante síntesis hidrotermal a partir de birnesitas dopadas con titanio, en el margen de composición 0.05-0.25%. En las composiciones preparadas, todos los máximos de difracción pueden asignarse a una estructura tipo hollandita, sin que haya máximos extra que sugieran la presencia de una mezcla de fases (Figura 3.11). Por otra parte, aunque de manera menos acusada que en las hollanditas dopadas con Fe, se observa que al aumentar el contenido en dopante, los máximos de difracción se ensanchan y son menos intensos, sugiriendo, una vez más, una disminución del tamaño de partícula.

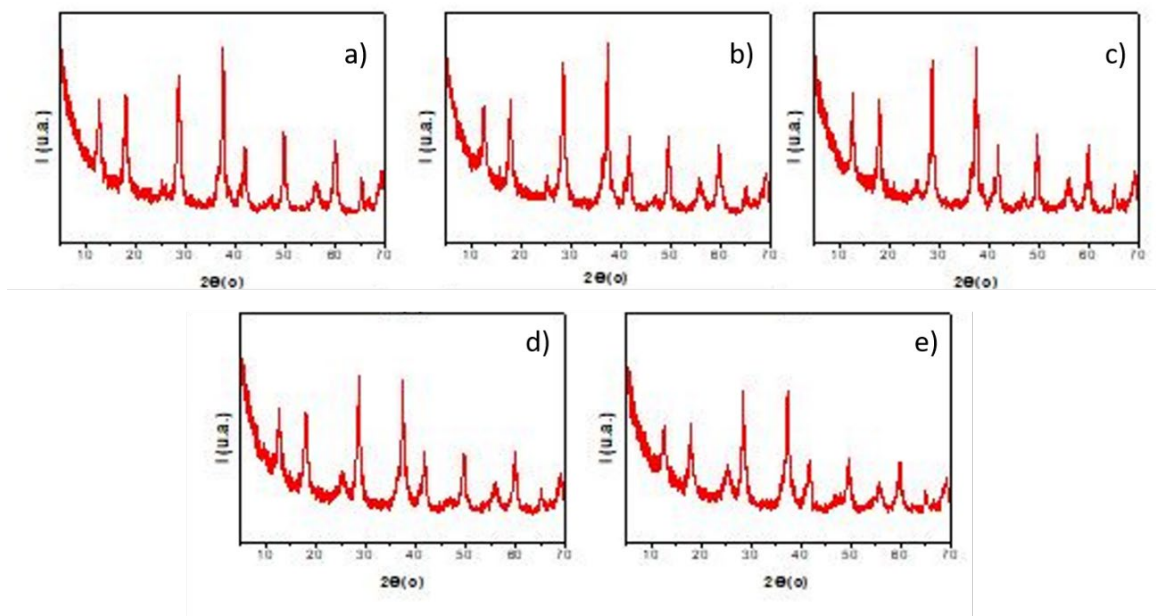


Figura 3.11 Diagrama de difracción de rayos X de muestras obtenidas por síntesis hidrotermal, a partir de birnesitas dopadas con titanio, con una composición nominal de dopante a) 5%, b) 10%, c) 15%, d) 20%, e) 25%.

Del mismo modo que en la hollandita sin dopar, se realizaron ajustes de Le Bail de las hollanditas dopadas con titanio y con hierro (Figura 3.12). Todos los máximos de difracción se pueden asignar a un grupo espacial  $I4/m$ , cuyos parámetros se indican en la (Tabla 3.3). En el caso de las muestras dopadas con Fe, los ajustes se realizaron en las composiciones en las que no se observa mezcla de fases. En las fases que contienen Ti, se realizó dicho análisis hasta una composición superior al 15% nominal ya que, como se comprobará más adelante, sección 3.3.2 de este capítulo, las composiciones superiores presentan contenidos heterogéneos en dicho catión, de acuerdo con los datos del análisis composicional realizado en cristales independientes mediante Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

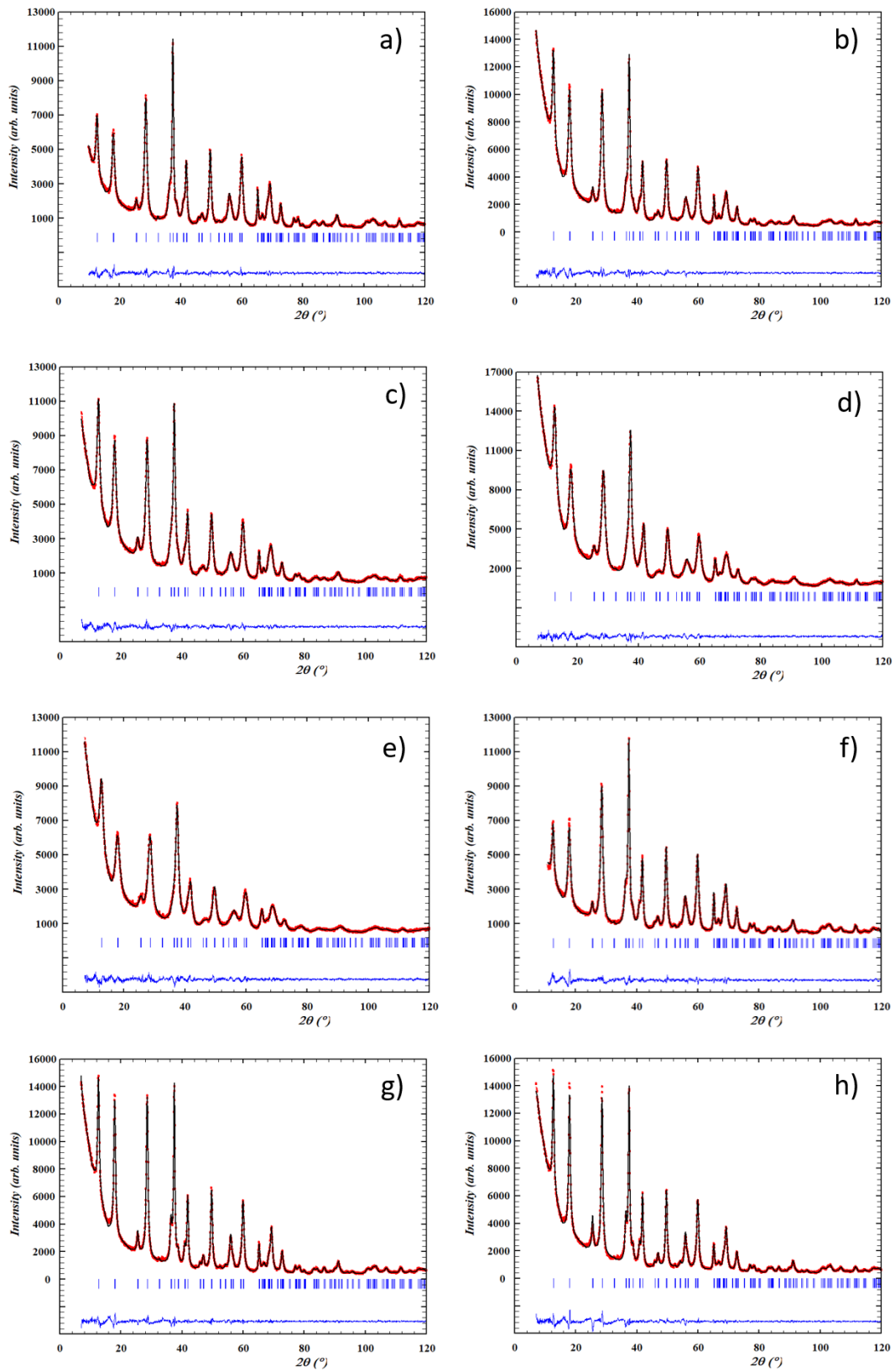


Figura 3.12 Ajuste de Le Bail de hollanditas dopadas a)  $\text{HollH5Fe}$ , b)  $\text{HollH10Fe}$ , c)  $\text{HollH15Fe}$ , d)  $\text{HollH20Fe}$ , e)  $\text{HollH25Fe}$ , f)  $\text{HollH5Ti}$ , g)  $\text{HollH10Ti}$ , h)  $\text{HollH15Ti}$

Tabla 3.3 Parámetros de red y datos de los ajustes de Le Bail de las hollanditas dopadas obtenidas por síntesis hidrotermal.

	a (Å)	c (Å)	Chi <sup>2</sup>
<b>HollH</b>	9.8136(3)	2.85380(7)	3.87
<b>HollH5Fe</b>	9.8511(3)	2.85787(7)	2.54
<b>HollH10Fe</b>	9.8502(3)	2.85750(7)	2.45
<b>HollH15Fe</b>	9.8614(4)	2.85881(9)	2.24
<b>HollH20Fe</b>	9.8718(5)	2.86122(1)	2.60
<b>HollH25Fe</b>	9.8557(7)	2.8604(2)	2.42
<b>HollH5Ti</b>	9.8680(3)	2.85820(7)	2.58
<b>HollH10Ti</b>	9.8585(2)	2.85863(6)	2.39
<b>HollH15Ti</b>	9.8645(3)	2.85998(7)	3.35

De forma general, los óxidos dopados presentan parámetros de red mayores que el correspondiente óxido sin dopar, siendo este efecto más acusado en el parámetro *a*. Sin embargo, es necesario realizar un ajuste de Le Bail para poder identificar pequeñas variaciones en los parámetros de red como consecuencia de la incorporación de dopantes.

Teniendo en cuenta el aumento de los parámetros de red y la variación de los radios iónicos de los cationes (Tabla 3.4) presentes en los óxidos preparados, los resultados sugieren la incorporación de dichos cationes en la estructura, en las posiciones ocupadas por el Mn. Efectivamente en la Tabla 3.4, puede observarse una mayor similitud de los radio iónicos del Fe y del Ti con el del Mn.

Tabla 3.4 Radios iónicos de los cationes presentes en las hollanditas, en coordinación octaédrica [67].

Estado de oxidación	r <sub>K</sub> (Å)	r <sub>Ti</sub> (Å)	r <sub>Mn</sub> (Å)	r <sub>Fe</sub> (Å)
<b>I</b>	1.38			
<b>III</b>		0.67	0.65	0.65
<b>IV</b>		0.61	0.53	

Como la hollandita presenta simetría tetragonal, con túneles paralelos a la dirección [001], los resultados indican que la distorsión producida por la incorporación de dopantes en las posiciones del Mn produce una expansión en la sección del túnel, viéndose reflejada en el aumento del parámetro *a*.

Como se ha comentado anteriormente, y como sucede en la hollandita sin dopar, en las muestras dopadas, el ajuste de Le Bail aporta información sobre la morfología de las partículas

permitiendo realizar una estimación del tamaño medio del dominio cristalino (Tabla 3.5). A la vista de estos resultados, la incorporación de dopantes produce una clara disminución en la longitud del dominio cristalino a lo largo de la dirección [001], mientras que la variación en la dirección [010] es más sutil, disminuyendo solo al aumentar el contenido en hierro, en las correspondientes hollanditas. La disminución del tamaño de partícula podría estar relacionada con la aparición de distorsiones y/o tensiones estructurales, como consecuencia de la incorporación de dopantes en la estructura, que dificultarían el crecimiento cristalino. Igualmente, se aprecia una pérdida de anisotropía en la morfología, como se deduce del ensanchamiento de la reflexión (002) ( $65.3^\circ$ ) al aumentar el contenido en dopante (Figura 3.12).

Tabla 3.5. Estimación del dominio cristalino de hollanditas a lo largo de las direcciones [002] y [010].

	[001] (nm)	[010] (nm)
<b>HollH</b>	23.1	8.1
<b>HollH5Fe</b>	19.0	5.9
<b>HollH10Fe</b>	16.6	5.8
<b>HollH15Fe</b>	11.2	4.8
<b>HollH20Fe</b>	8.0	3.8
<b>HollH25Fe</b>	6.6	3.2
<b>HollH5Ti</b>	20.6	5.8
<b>HollH10Ti</b>	15.8	8.6
<b>HollH15Ti</b>	15.4	9.1

### 3.3.1.2 Óxidos con estructura tipo hollandita obtenidos en un solo paso

#### a. Hollanditas sin dopar

Mediante este método de síntesis se obtuvo un producto monofásico, como muestra su diagrama de difracción de rayos X (Figura 3.13), en el cual todos los máximos de difracción se pueden asignar a una estructura tipo hollandita (ICDS 00-029-1020). De manera análoga al estudio realizado para los óxidos tipo hollandita obtenidos en dos etapas, se realizó un ajuste de Le Bail (Figura 3.13), confirmándose la cristalización del óxido en el grupo espacial  $I4/m$ , sin observarse la presencia de reflexiones extra debidas a la distorsión monoclinica y parámetros de red  $a = 9.8326(4)\text{Å}$ ,  $c = 2.85080(9)\text{Å}$ , obteniéndose un valor de ajuste de  $\chi^2$  2.33.

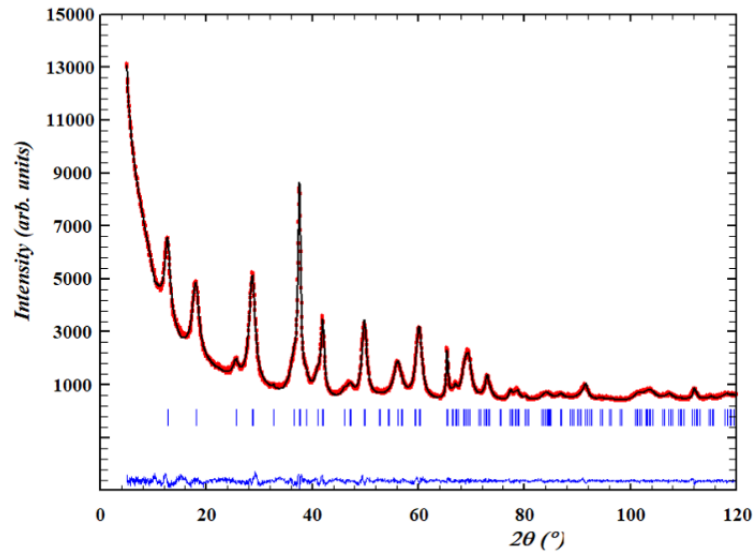


Figura 3.13 Ajuste de Le Bail de un óxido con estructura tipo hollandita obtenido en una sola etapa.

b. Hollanditas dopadas

Una vez confirmado que dicho método de síntesis permite la obtención de un óxido con estructura tipo hollandita, se realizaron las modificaciones experimentales descritas anteriormente para la obtención de los correspondientes óxidos dopados con titanio, vanadio, hierro y cerio.

De forma general, en los diagramas de difracción de rayos X de los productos preparados en presencia de dopantes, todas las reflexiones se pueden asignar a un óxido con estructura tipo hollandita (ICDS 00-029-1020), con grupo espacial  $I4/m$  y parámetros de red  $a = 9.8150 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8470 \text{ \AA}$ .

Cabe destacar que, como en el caso de la síntesis hidrotérmica, los máximos de difracción se ensanchan y reducen su intensidad. De nuevo, esta situación se debe probablemente a la disminución del dominio coherente de los productos obtenidos. Sin embargo, aunque no se observa ninguna modificación significativa del diagrama de difracción de rayos X en los productos preparados hasta con un 20% en vanadio y un 30% en hierro, si se manifiesta dicho cambio en productos con composición nominal en titanio superior al 10%. Debido al bajo tamaño de partícula, se hace difícil la identificación de fases secundarias que, probablemente, corresponden a óxidos de titanio.

Una vez más, se calcularon los parámetros de red correspondientes a las distintas fases preparadas mediante un ajuste de Le Bail. A modo de ejemplo, la Figura 3.14 muestra los ajustes de los diagramas de difracción de rayos X de las composiciones dopadas con un 5% nominal de

cada uno de los dopantes. En la Tabla 3.6 se recogen los parámetros de red calculados para cada una de las composiciones, junto con la bondad del ajuste.

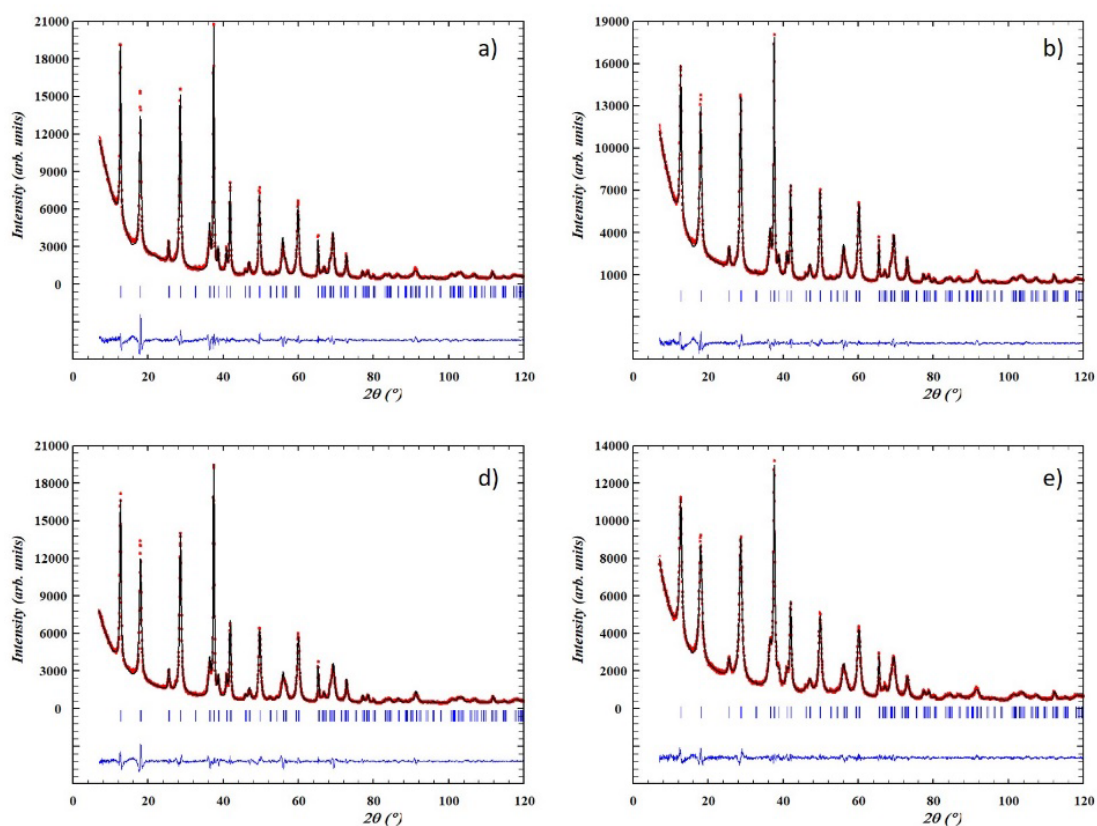


Figura 3.14 Ajustes de Le Bail de hollanditas dopadas a) HolIR5Ti, b) HolIR5V, c) HolIR5Fe, d) HolIR5Ce.

Tabla 3.6 Parámetros de red y datos bondad de los ajustes de Le Bail de las hollanditas dopadas, obtenidas por síntesis a reflujo.

	a (Å)	c (Å)	Chi <sup>2</sup>
<b>HolIR</b>	9.8326(4)	2.85080(9)	2.33
<b>HolIR5Ti</b>	9.8672(3)	2.85719(6)	6.01
<b>HolIR10Ti</b>	9.8824(4)	2.85948(8)	4.98
<b>HolIR5V</b>	9.8332(2)	2.84820(5)	3.81
<b>HolIR10V</b>	9.8305(4)	2.84650(9)	1.79
<b>HolIR15V</b>	9.8277(9)	2.8442(2)	1.52
<b>HolIR5Fe</b>	9.8533(3)	2.85509(6)	5.66
<b>HolIR10Fe</b>	9.8673(4)	2.85455(8)	3.01
<b>HolIR15Fe</b>	9.8709(5)	2.8566(1)	2.31
<b>HolIR20Fe</b>	9.8365(8)	2.8543(2)	2.19
<b>HolIR25Fe</b>	9.829(1)	2.8598(6)	1.25
<b>HolIR5Ce</b>	9.8309(3)	2.84777(6)	2.21

Es importante destacar que no se realizaron los ajustes para todas las composiciones preparadas debido a que, como se recoge más adelante en este mismo capítulo, algunos de los óxidos obtenidos fueron descartados al observarse cambios en la morfología mediante microscopia electrónica de transmisión. En otros casos, el aumento de la concentración del dopante en el medio de reacción, como en el caso de óxidos dopados con cerio, no da lugar a un óxido con mayor contenido en dicho catión.

Los datos recogidos en la Tabla 3.6 muestran un aumento de los parámetros de red en las hollanditas dopadas con titanio y con hierro, en estas última hasta una composición nominal del 25%. Dicha composición, presenta ya parámetros de red menores que los obtenidos para la correspondiente hollandita sin dopar. Por el contrario, en las hollanditas dopadas con vanadio y con cerio, los parámetros disminuyen al aumentar la presencia de dicho catión. Teniendo en cuenta los radios iónicos de los cationes involucrados (Tabla 3.7), los resultados sugieren la sustitución de las posiciones cristalográficas del manganeso por los dopantes. Efectivamente, el titanio y el hierro dan lugar a óxidos con mayores parámetros de red, debido a que presentan mayores radios iónicos que el manganeso. Por su parte, los óxidos dopados con vanadio presentan parámetros de red menores, debido al menor radio iónico de dicho dopante. Hay que destacar, sin embargo, que en la hollandita dopada con cerio, los parámetros de red disminuyen a pesar de que el radio iónico del cerio es mayor que el del manganeso. Una explicación plausible a esta modificación en la tendencia observada, podría ser la sustitución de iones potasio, de mayor tamaño, por cationes cerio.

Tabla 3.7 Radios iónicos de los cationes presentes en las hollanditas [67]

Estado de oxidación	$r_K(\text{Å})$	$r_{Ti}(\text{Å})$	$R_V(\text{Å})$	$r_{Mn}(\text{Å})$	$r_{Fe}(\text{Å})$	$r_{Ce}(\text{Å})$
I	1.38					
III		0.67		0.65	0.65	1.01
IV		0.61		0.53		0.87
V			0.46			

Igual que en el caso de las hollanditas dopadas obtenidas mediante síntesis hidrotermal, la variación de los parámetros de red es más acusada en el parámetro  $a$  que en  $c$ , lo que sugiere una expansión o contracción del túnel, en función del dopante presente en la estructura. Las partículas obtenidas mediante este método de síntesis también deben presentar morfología anisotrópica, debido a que, como recoge la Figura 3.14, el máximo de difracción correspondiente a la familia de planos (002) ( $65.3^\circ$ ), presenta un menor ensanchamiento que el resto de reflexiones. Sin embargo, como se había observado en las hollanditas obtenidas en dos pasos,

los resultados sugieren una pérdida de la anisotropía al aumentar el contenido de dopante, debido al ensanchamiento de dicha reflexión. Este mismo efecto se refleja en la variación de la estimación del dominio cristalino (Tabla 3.8), obteniéndose una mayor relación de esbeltez para el óxido sin dopar, disminuyendo ésta al aumentar el contenido de dopante. No obstante, para las hollanditas obtenidas en un sólo paso, se obtienen dominios cristalinos de mayor tamaño en las muestras dopadas que en el óxido sin dopar. Este hecho podría estar relacionado con los mecanismos de crecimiento en unas y otras partículas, como refleja el trabajo de D. Portehault y colaboradores [30], en el cual se sugiere que las variaciones en el diámetro y longitud de partículas se deben a interacciones electrostáticas.

Tabla 3.8 Estimación del dominio cristalino de hollanditas, a lo largo de las direcciones [001] y [010].

	[001] (nm)	[010] (nm)	$d_{[001]}/d_{[010]}$
<b>HolIR</b>	20.9	3.8	5.50
<b>HolIR5Ti</b>	38.3	11.3	3.39
<b>HolIR10Ti</b>	25.0	7.5	3.33
<b>HolIR5V</b>	35.6	9.8	3.63
<b>HolIR10V</b>	12.9	5.7	2.26
<b>HolIR15V</b>	6.4	3.6	1.78
<b>HolIR5Fe</b>	32.8	9.6	3.42
<b>HolIR10Fe</b>	26.5	5.2	5.10
<b>HolIR15Fe</b>	16.8	3.6	4.67
<b>HolIR20Fe</b>	7.4	2.8	2.64
<b>HolIR25Fe</b>	7.5	2.2	3.41
<b>HolIR5Ce</b>	25.0	6.4	3.91

### 3.3.2 Composición catiónica

Con objeto de confirmar la composición de las muestras y estudiar su homogeneidad, se determinó, en primer lugar, la composición catiónica, empleando dos técnicas complementarias: Análisis por microsonda, que permite el estudio de grandes áreas de la muestra y proporciona información de la composición media, y análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), que es una técnica local que permite analizar cristales independientes y evaluar la homogeneidad de los materiales preparados. Sin embargo, el solapamiento entre las líneas de emisión características de Fe y Mn ( $K_{\alpha,Fe}$  y  $K_{\beta,Mn}$ , a 6.404 y 6.490 KeV, respectivamente) dificulta la cuantificación simultánea de estos elementos mediante EDS [68].

### 3.3.2.1 Óxidos con estructura tipo hollandita en dos etapas

Las composiciones catiónicas, determinadas por microsonda, se recogen en la Tabla 3.9. Para cada una de las muestras se analizó un promedio de 20 zonas, de unas 5 µm de diámetro.

Tabla 3.9 Composición catiónica molar de las muestras preparadas por síntesis hidrotermal a partir de birnesitas dopadas.

	K%		Mn%		D			
	$\bar{X}$	$\sigma$	$\bar{X}$	$\sigma$	Fe%		Ti%	
					$\bar{X}$	$\sigma$	$\bar{X}$	$\sigma$
<b>HollH</b>	10.89	0.15	89.11	1.31				
<b>HollH5Fe</b>	10.37	0.12	85.73	1.21	3.89	0.15		
<b>HollH10Fe</b>	10.54	0.10	81.61	0.69	7.84	0.14		
<b>HollH15Fe</b>	10.04	0.12	79.39	0.83	10.57	0.17		
<b>HollH20Fe</b>	9.10	0.27	76.60	2.31	14.29	0.44		
<b>HollH25Fe</b>	8.57	0.18	75.22	1.27	16.21	0.29		
<b>HollH30Fe</b>	7.74	0.31	72.12	2.55	20.14	0.77		
<b>HollH35Fe</b>	7.68	0.24	69.91	2.48	22.41	0.75		
<b>HollH40Fe</b>	7.25	0.25	69.84	2.17	22.91	0.58		
<b>HollH45Fe</b>	8.30	0.80	65.34	7.17	26.36	2.87		
<b>HollH5Ti</b>	10.01	0.18	83.18	0.33			6.82	0.31
<b>HollH10Ti</b>	9.85	0.15	79.09	1.13			11.05	0.58
<b>HollH15Ti</b>	9.42	0.15	74.71	0.95			15.87	0.29
<b>HollH20Ti</b>	8.33	0.15	68.80	1.08			22.88	0.82
<b>HollH25Ti</b>	7.67	0.21	64.47	1.65			27.85	0.87

Los análisis composicionales muestran una disminución del contenido en potasio en las hollanditas dopadas, con respecto a la hollandita sin dopar, lo que podría estar relacionado con los mismos motivos expuestos en el *Capítulo 2*, para las birnesitas. Es decir, podría deberse a una disminución de la carga media de la estructura, que hiciera necesaria la incorporación de un menor contenido en potasio en los túneles, para alcanzar la electroneutralidad y/o a la incorporación del dopante en las posiciones del K. Sin embargo, en las hollanditas dopadas con hierro habría que tener en cuenta que este catión es capaz de estabilizar una estructura similar a la hollandita, constituida por cadenas dobles de octaedros  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ , unidas por los vértices, formando un túnel análogo al de la hollandita, ocupado por moléculas de agua, en lugar de cationes potasio [59, 69]. De este modo, la incorporación de cationes hierro a la hollandita,

probablemente no requiera la estabilización de los túneles mediante la presencia de potasio, lo que estaría de acuerdo con una disminución de su contenido en el análisis composicional.

El análisis EDS se realizó en un microscopio electrónico de transmisión Jeol 2100 que incorpora un espectrómetro Oxford INCA. Para ello se promediaron los resultados obtenidos en el análisis de en torno 20 cristales en cada una de las muestras. En la Figura 3.15 se muestran espectros EDS de hollanditas, donde se confirma la presencia de los cationes esperados, K, Mn, Fe y Ti, de acuerdo con la composición preparada. En el sistema con hierro, los análisis indican, dentro del error experimental comentado, una distribución homogénea de los cationes en los óxidos preparados. Sin embargo, en las hollanditas dopadas con titanio (Tabla 3.10), se observa que a medida que aumenta el contenido en dicho metal, su distribución se hace más heterogénea. Por este motivo, y teniendo en cuenta que uno de los objetivos es la obtención de nanoóxidos composicionalmente homogéneos para evaluar su aplicación en catálisis heterogénea, decidimos establecer la composición nominal de titanio del 15% como el límite máximo para su posterior estudio.

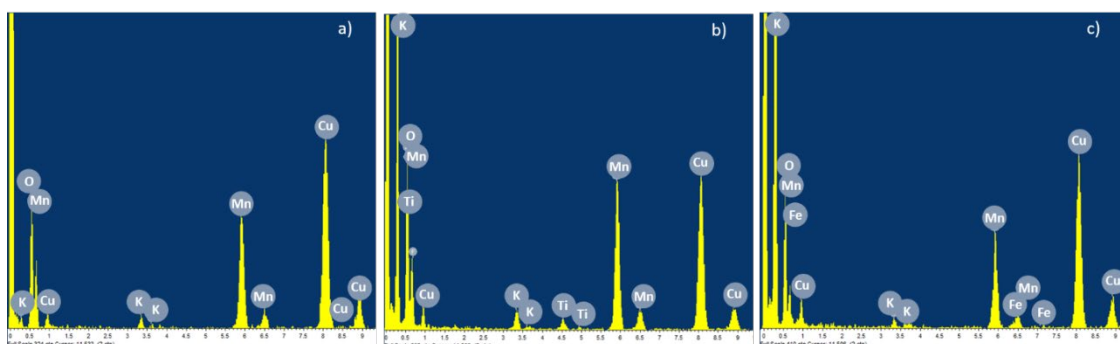


Figura 3.15 Espectro EDS de a) hollandita sin dopar, b) hollandita dopada con Ti, c) hollandita dopada con Fe.

Tabla 3.10 Análisis EDS de hollanditas dopadas con Ti

	K%		Mn%		Ti %	
	$\bar{X}$	$\sigma$	$\bar{X}$	$\sigma$	$\bar{X}$	$\sigma$
<b>HollH5Ti</b>	11.85	1.68	84.77	0.52	3.70	0.8
<b>HollH10Ti</b>	8.82	1.60	80.01	1.66	11.17	1.31
<b>HollH15Ti</b>	8.63	1.97	77.47	2.64	13.89	3.07
<b>HollH20Ti</b>	10.60	1.12	67.83	3.06	13.24	3.97
<b>HollH25Ti</b>	3.87	3.76	16.06	10.20	71.73	13.58

Por tanto, teniendo en cuenta que el catión dopante introducido sustituye al Mn, los márgenes de composición para un óxido de fórmula general  $\text{KnMn}_{1-x}\text{D}_x\text{O}_\delta$  (D= Ti, Fe) son:

0.03≤x≤0.19, para el caso del hierro y 0.08≤x≤0.18, para el titanio. En la (Tabla 3.11) se recogen las composiciones promedio para cada una de las muestras.

Tabla 3.11 Fórmulas propuestas para hollanditas dopadas

	Fórmula		Fórmula
<b>HollH</b>	$K_{0.12}MnO_6$		
<b>HollH5Fe</b>	$K_{0.12}Mn_{0.96}Fe_{0.04}O_6$	<b>HollH5Ti</b>	$K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_6$
<b>HollH10Fe</b>	$K_{0.12}Mn_{0.91}Fe_{0.09}O_6$	<b>HollH10Ti</b>	$K_{0.11}Mn_{0.88}Ti_{0.12}O_6$
<b>HollH15Fe</b>	$K_{0.11}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_6$	<b>HollH15Ti</b>	$K_{0.10}Mn_{0.82}Ti_{0.18}O_6$
<b>HollH20Fe</b>	$K_{0.10}Mn_{0.84}Fe_{0.16}O_6$		
<b>HollH25Fe</b>	$K_{0.09}Mn_{0.82}Fe_{0.18}O_6$		

### 3.3.2.2 Óxidos con estructura tipo hollandita obtenidos en una etapa

Las composiciones catiónicas promedio, determinadas mediante análisis por microsonda de forma análoga a la descrita en el apartado anterior, se recogen en la Tabla 3.12. Se confirma la presencia de dopantes en el óxido final, así como un aumento de éste al aumentar su disponibilidad en el medio de reacción.

Tabla 3.12 Composición catiónica molar de las muestras preparadas por síntesis a reflujo.

	K%		Mn%		D									
					Ti%		V%		Fe%		Ce%			
<b>HollR</b>	10.32	0.08	89.68	0.80										
<b>HollR5Ti</b>	9.50	0.24	84.21	0.38	6.28	0.25								
<b>HollR10Ti</b>	7.43	0.06	78.85	0.46	13.72	0.15								
<b>HollR5V</b>	10.59	0.37	85.10	0.40			4.31	0.16						
<b>HollR10V</b>	9.82	0.22	81.96	1.98			8.22	0.18						
<b>HollR15V</b>	8.74	0.42	79.43	3.72			11.84	0.56						
<b>HollR5Fe</b>	10.65	0.23	84.86	0.27					4.50	0.13				
<b>HollR10Fe</b>	9.33	0.07	82.99	0.49					7.68	0.09				
<b>HollR15Fe</b>	8.48	0.15	80.82	1.09					10.71	0.19				
<b>HollR20Fe</b>	6.70	0.21	80.33	1.27					12.97	0.23				
<b>HollR25Fe</b>	3.52	0.06	81.55	0.47					14.93	0.15				
<b>HollR30Fe</b>	1.52	0.30	80.05	1.49					18.42	0.70				
<b>HollR5Ce</b>	10.07	0.11	87.20	1.06								2.73	0.05	
<b>HollR10Ce</b>	8.24	0.11	90.21	1.33								1.55	0.04	

De manera análoga a las hollanditas obtenidas por síntesis hidrotermal, se evaluó la homogeneidad local de las composiciones obtenidas por este método de síntesis por medio de espectroscopia EDS. La Figura 3.16 recoge espectros representativos de hollanditas dopadas en los que se observa la presencia de todos los cationes, K, Mn, Fe o Ti, en todos los cristales analizados. Adicionalmente, los análisis confirman la buena homogeneidad de las diferentes muestras preparadas (Tabla 3.13).

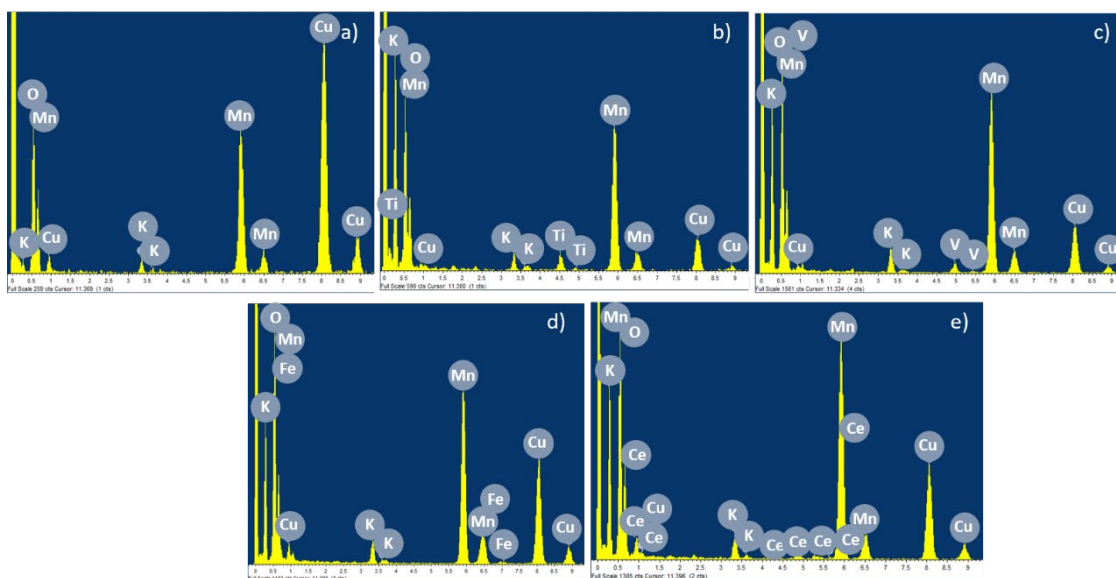


Figura 3.16 Espectro EDS de a) hollandita sin dopar, b) hollandita dopada con Ti, c) hollandita dopada con V, d) hollandita dopada con Fe, e) hollandita dopada con Ce.

Tabla 3.13 Análisis EDS de hollanditas sin dopar y dopadas con Ti, V y Ce

	K%		Mn%		D %	
	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.
HollR5Ti	6.39	2.21	69.92	1.81	6.04	0.89
HollR10Ti	8.64	0.86	79.54	1.31	11.82	1.81
HollR5V	9.33	1.40	86.08	1.65	4.59	0.64
HollR10V	9.66	0.60	81.70	0.63	8.64	0.50
HollR15V	7.84	1.58	78.82	1.77	13.34	1.08
HollR5Ce	9.90	0.86	87.18	0.86	2.93	0.84
HollR10Ce	9.24	1.45	87.72	0.94	3.04	0.77

En esta ocasión se observan dos tendencias: en los óxidos dopados con Ti, Fe y V se aprecia una clara disminución del contenido en Mn al aumentar la presencia de estos dopantes, pero en los óxidos dopados con Ce, el contenido en Mn se mantiene más o menos constante en

torno al 3%. Estos resultados sugieren que en el caso de las muestras con Ce se ha alcanzado el contenido máximo de dicho metal que acepta la estructura. Sin embargo, el margen de composición que este tipo de óxidos es capaz de estabilizar para Ti, Fe y V es mayor. Debido a esta tendencia, así como a la relación de radios iónicos de los dopantes (Tabla 3.7), los resultados sugieren que en el caso de Ti, V y Fe, los cationes ocupan las posiciones cristalográficas del Mn, mientras que el Ce, probablemente, sustituye las posiciones del K. De acuerdo con estas hipótesis, se proponen las siguientes fórmulas nominales (Tabla 3.14):

Tabla 3.14 Fórmulas propuestas para hollanditas dopadas obtenidas por síntesis a reflujo

	Fórmula		Fórmula
<b>HollR</b>	$K_{0.12}MnO_6$	<b>HollR10Fe</b>	$K_{0.10}Mn_{0.92}Fe_{0.08}O_6$
<b>HollR5Ti</b>	$K_{0.10}Mn_{0.93}Ti_{0.07}O_6$	<b>HollR15Fe</b>	$K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_6$
<b>HollR10Ti</b>	$K_{0.08}Mn_{0.85}Ti_{0.15}O_6$	<b>HollR20Fe</b>	$K_{0.07}Mn_{0.86}Fe_{0.14}O_6$
<b>HollR5V</b>	$K_{0.12}Mn_{0.95}V_{0.05}O_6$	<b>HollR25Fe</b>	$K_{0.04}Mn_{0.85}Fe_{0.15}O_6$
<b>HollR10V</b>	$K_{0.11}Mn_{0.91}V_{0.09}O_6$	<b>HollR30Fe</b>	$K_{0.02}Mn_{0.81}Fe_{0.19}O_6$
<b>HollR15V</b>	$K_{0.10}Mn_{0.87}V_{0.13}O_6$	<b>HollR5Ce</b>	$K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_6$
<b>HollR5Fe</b>	$K_{0.12}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_6$	<b>HollR10Ce</b>	$K_{0.09}Ce_{0.02}MnO_6$

### 3.3.3 Espectroscopia Infrarroja

El espectro de infrarrojo característico de dos óxidos con estructura tipo hollandita, uno sin dopar y uno dopado, HollH y HollH15Fe respectivamente, se recogen en la Figura 3.17. A bajas frecuencias,  $400-800\text{ cm}^{-1}$ , aparecen las bandas características de las vibraciones Mn-O y Fe-O de los octaedros  $(Mn,Fe)O_6$  [11, 31, 70] en el tipo estructural hollandita [71, 72]. La banda a  $1625\text{ cm}^{-1}$ , debida a la flexión de la molécula del agua, generalmente se asocia con la presencia de esta especie en el interior de los túneles del óxido, mientras que la banda ancha, centrada aproximadamente a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , se debe a la presencia agua y de grupos hidroxilo superficiales [10, 11, 17]. Mientras que las bandas poco intensas a aproximadamente  $2850-2920$ , podrían estar relacionadas con la presencia de grupos hidroxilo, como recoge el espectro IR del polítipo  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

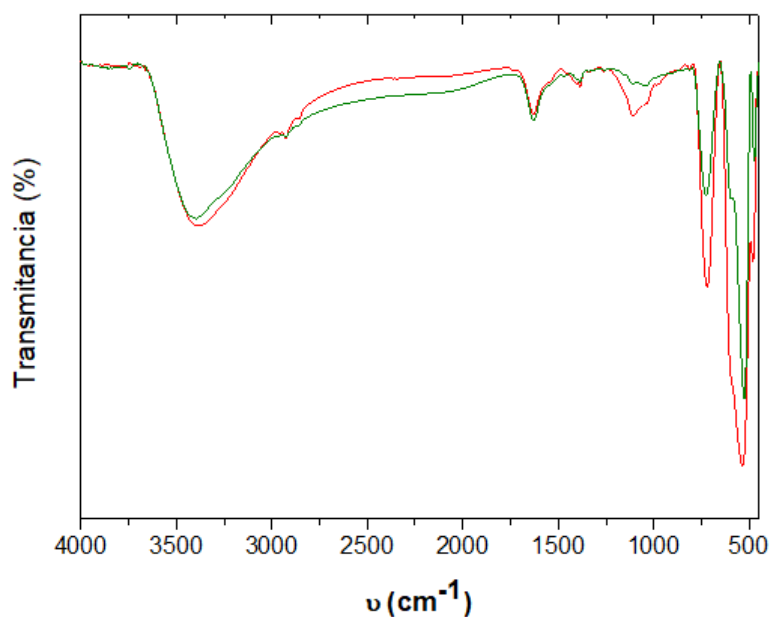


Figura 3.17 Espectro infrarrojo de HollH (verde) y HollH5Fe (rojo).

### 3.3.4 Difracción de neutrones

Con el fin de determinar la composición en oxígeno de las muestras y, por tanto, la presencia de vacantes de oxígeno, se realizó un estudio estructural más detallado por difracción de neutrones en la hollandita sin dopar y dos hollanditas dopadas con Fe, con composición nominal del 15 y 25%, todas obtenidas por síntesis a reflujo. La elevada sensibilidad al H que presenta la difracción de neutrones permite localizar a los grupos hidroxilo, así como determinar su contenido, siempre y cuando se encuentren ordenados. Esta es una cuestión de interés en este caso, dado que, como se ha comentado en el apartado anterior, las hollanditas están hidroxiladas.

En la bibliografía, la mayoría de los trabajos de caracterización estructural en hollanditas se basan en el análisis de medidas realizadas en sincrotrón [3, 17, 23]. Sin embargo, hay pocos trabajos basados en difracción de neutrones, probablemente debido a dos factores que dificultan la caracterización estructural de estas muestras, que se detallan a continuación. Uno es, sin duda, que el pequeño tamaño del dominio cristalino origina máximos de difracción anchos y de baja intensidad, como también se aprecia en difracción de rayos X. Sin embargo, el principal problema está relacionado con la gran cantidad de agua adsorbida que presentan. La elevada contribución del *scattering* incoherente del H al fondo del diagrama de difracción origina una relación máximos de difracción/fondo pequeña, que dificulta la detección de los

máximos de difracción menos intensos [73]. Este efecto puede ser tan acusado que, en óxidos con tamaño de dominio cristalino muy reducido, solo sea posible diferenciar del fondo unos pocos máximos, en cuyo caso resulta inviable un estudio estructural mediante esta técnica.

Los efectos comentados anteriormente se observan en el diagrama de difracción de neutrones de la hollandita sin dopar (Figura 3.18a) y aún más acusados en la hollandita dopada con hierro al 15% (HollR3Fe), en la que apenas se diferencian los máximos más intensos del fondo (Figura 3.18b). Sin embargo, esta situación cambia al calentar los materiales para eliminar, al menos, parte del agua adsorbida. Efectivamente, cuando las dos hollanditas, sin dopar y dopada con Fe, se tratan a 180°C durante 24 h, los correspondientes diagramas de difracción de neutrones de la fase sin dopar y la dopada al 15%, Figura 3.18c y Figura 3.18d respectivamente, muestran una disminución de la contribución de *scattering* inelástico del H al fondo, observándose una mayor relación señal/fondo. Para ambas muestras estos datos permiten abordar su caracterización estructural. Por tanto, previamente a la medida de difracción de neutrones, los óxidos fueron calentados, en las condiciones anteriormente descritas, y el contenedor cilíndrico usado como portamuestras se selló con parafina, con el fin de evitar una posible adsorción de agua de las muestras durante las 3 h que dura la medida.

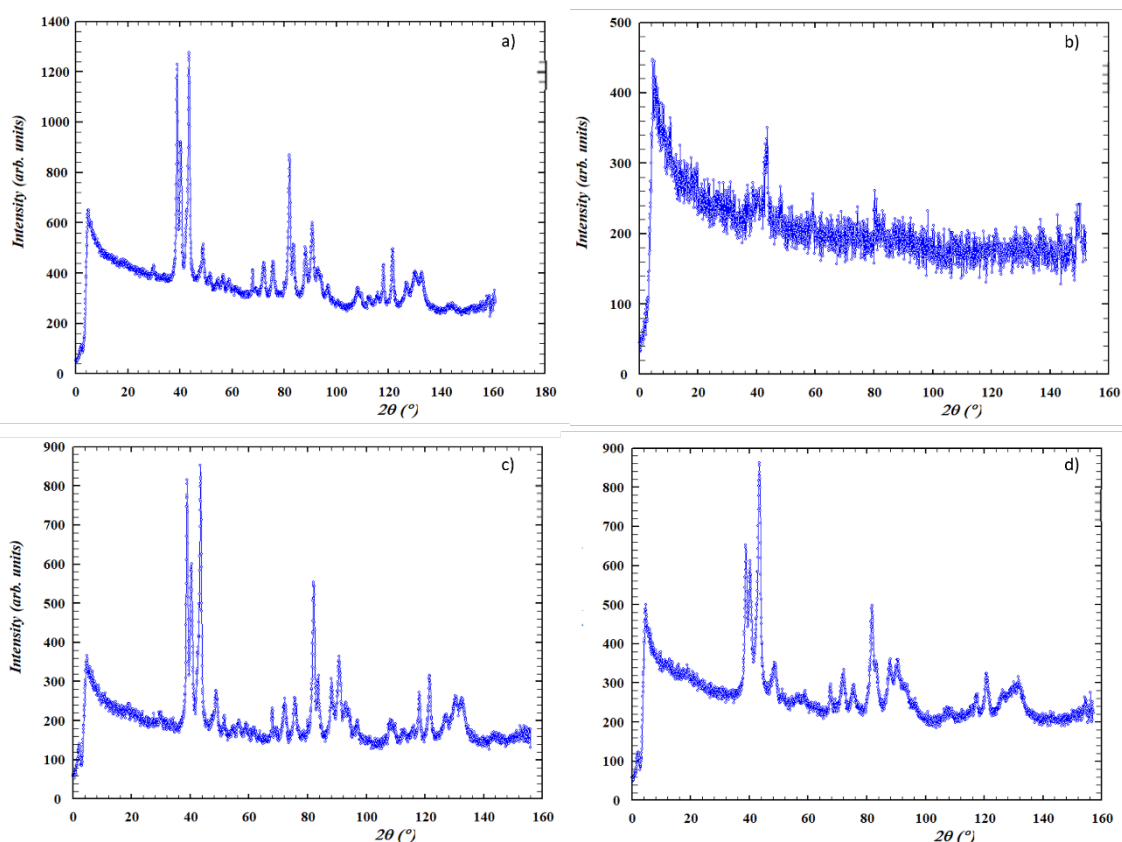


Figura 3.18 Diagramas de difracción de neutrones de hollanditas hidratadas, a) hollandita sin dopar y b) hollandita dopada con un 15% hierro y de hollanditas parcialmente deshidratadas c) hollandita sin dopar y d) una hollandita dopada con hierro un 15% de hierro.

Los datos de difracción de neutrones se refinaron mediante el método Rietveld utilizando como modelo de partida el óxido  $K_{0.11}MnO_2$ , de simetría tetragonal y grupo espacial  $I4/m$  [17]. La Figura 3.19 muestra el ajuste de los datos de difracción de neutrones correspondiente a la hollandita sin dopar. Para ajustar la anchura de los máximos se ha empleado un modelo anisotrópico de ensanchamiento de las reflexiones por armónicos esféricos. El patrón utilizado para obtener el fichero de resolución instrumental fue el  $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$  [73]. El refinamiento de los datos confirma la presencia de una única fase, ya que no se detectan reflexiones adicionales ni de fases secundarias ni del polimorfo de simetría monoclinica. Los parámetros estructurales y las distancias de enlace Mn-O se recogen en la Tabla 3.15.

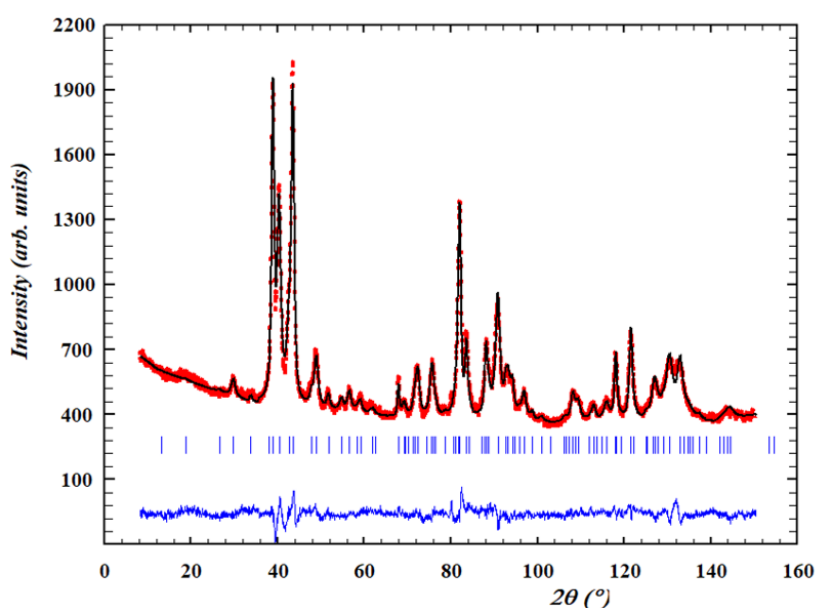


Figura 3.19 Refinamiento Rietveld de la hollandita sin dopar.

Tabla 3.15 Parámetros estructurales y distancias de enlace, para la hollandita sin dopar.

	x	y	z	Biso(Å <sup>2</sup> )	Occ	d(Å)	
<b>Mn</b>	0.3489(4)	0.1661(4)	0	0.60742	1	<b>(Mn-Mn)<sub>intra</sub></b>	2.919(5)
<b>K</b>	0	0	0.5	3.76503	0.44	<b>(Mn-Mn)<sub>inter</sub></b>	3.426(5)
<b>O1</b>	0.1535(3)	0.2025(2)	0	0.68892	1	<b>Mn-O1</b>	1.951(5)
<b>O2</b>	0.5417(3)	0.1663(4)	0	0.68892	0.96(1)		1.922(3)x2
I4/m; a = 9.8099(2) Å, c = 2.85354(5) Å						<b>Mn-O2</b>	1.891(5)
R <sub>B</sub> =5.75, X <sup>2</sup> =2.54, R <sub>p</sub> =2.71, R <sub>wp</sub> =3.50							1.883(3)x2

En la Figura 3.20a se muestra una representación esquemática de la estructura, formada por dímeros de octaedros  $MnO_6$  que comparten aristas, unidos a otros dímeros por los vértices,

dando lugar a la formación de un túnel de tamaño  $2 \times 2$  octaedros, en cuyo interior se localizan los cationes  $K^+$ .

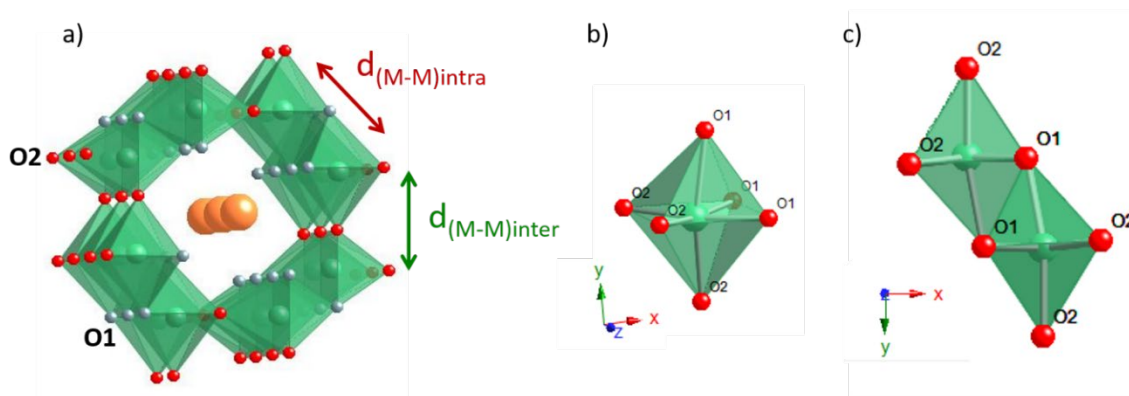


Figura 3.20 a) Representación esquemática de la estructura de la hollandita sin dopar, b) entorno octaédrico distorsionado del Mn, c) representación del dímero; puede observarse el desplazamiento del Mn hacia el O2.

Las distancias Mn-O (Tabla 3.15) muestran la presencia de octaedros distorsionados con tres distancias más cortas ( $\bar{d} = 1.89 \text{ \AA}$ ) y tres más largas ( $\bar{d} = 1.93 \text{ \AA}$ ). El origen de dicha distorsión no parece estar relacionada con efectos tipo Jahn-Teller, como consecuencia de la presencia de  $Mn^{3+}(d^4)$  ya que, en este caso, se observarían distancias equivalentes en las posiciones ecuatoriales y otras más cortas o más largas en las posiciones axiales, dependiendo del tipo de distorsión Jahn-Teller presente [74]. Por el contrario, como muestra la Figura 3.20b, la distorsión se debe a que el metal se desplaza de la posición central del octaedro, de forma que los núcleos metálicos de los dímeros de octaedros se alejan unos de otros (Figura 3.20c), probablemente para disminuir las interacciones electrostáticas entre ambos. Además, cabe destacar que la distancia media Mn-O de  $1.91 \text{ \AA}$  está en buen acuerdo con la encontrada para otros polimorfos de  $MnO_2$ , como la pirolusita ( $1.89 \text{ \AA}$ ) [75] y la ramsdellita ( $1.90 \text{ \AA}$ ) [76]

Los datos de difracción de neutrones han permitido refinar los factores de temperatura isotrópicos, para cada tipo de átomo. Es importante destacar que el elevado valor del factor de temperatura del K revela el desorden local del catión, como consecuencia de la enorme movilidad presente en el túnel de la estructura. La fuerte correlación entre el factor de temperatura de este átomo y la ocupación de esta posición no permite cuantificar la cantidad de potasio, por lo que se ha fijado el valor nominal en el refinamiento.

Con respecto a la ocupación del oxígeno, se confirma la presencia de vacantes localizadas en el oxígeno O2 que se corresponde con las posiciones de los oxígenos que dan lugar a la compartición de vértices entre los octaedros de manganeso (Figura 3.19b). Esta distribución de las vacantes está en buen acuerdo con el modelo teórico propuesto por L. Wu y

colaboradores [23]. El conjunto de estos resultados permite obtener la composición del óxido,  $K_{0.11}MnO_{1.96(1)}$ . Para mantener la electroneutralidad el Mn se encuentra en estado de oxidación IV y III de acuerdo con esta expresión  $K_{0.11}Mn^{4+}_{0.8}Mn^{3+}_{0.2}O_{1.96}$ .

De modo análogo al anterior, se realizó el análisis de los datos de neutrones de la hollandita dopada con hierro, con una composición nominal de dopante del 15%. El refinamiento confirma que el óxido dopado es isoestructural a la hollandita sin dopar con grupo espacial  $I4/m$ . Sin embargo, en la hollandita dopada, los mapas de diferencia de Fourier (Figura 3.21a) calculados a partir de los datos de difracción de neutrones muestran claramente la presencia de densidad de *scattering* negativo próxima al oxígeno O1 a aproximadamente  $x \sim 0.44$ ,  $y \sim 0.35$  y  $z = 0.50$  (Figura 3.21b), que se puede corresponder con H de un grupo hidroxilo en el interior del túnel. Por esta razón, el modelo estructural es incompleto y los átomos de H se incluyen en el refinamiento. La Figura 3.22 muestra el ajuste de los datos de difracción de neutrones. Los parámetros estructurales y las distancias se recogen en la Tabla 3.16, de modo que la distancia O-H obtenida es de 1.09 Å comparable a la distancia O-H del  $\beta$ -FeOOH (0.94 Å) [77]. Las distancias Mn/Fe-O (Tabla 3.16) muestran un menor grado de distorsión en los octaedros (Mn,Fe)O<sub>6</sub>, que en la correspondiente hollandita sin dopar, con tres distancias más cortas ( $\bar{d} = 1.91$  Å) y tres más largas ( $\bar{d} = 1.93$  Å).

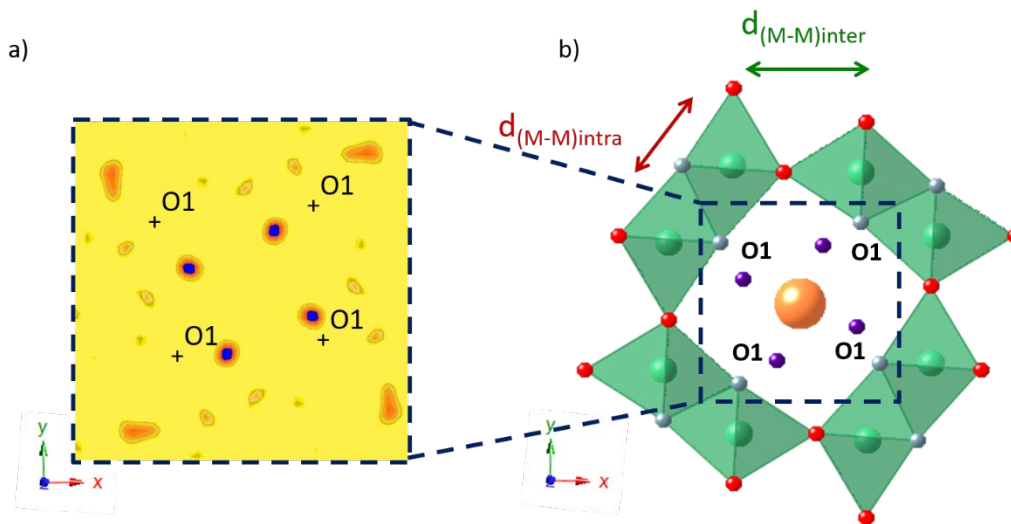


Figura 3.21 a) Mapa de diferencia de Fourier, en la sección  $z \sim 0.5$  y b) modelo estructural de una hollandita de composición  $K_{0.11}Mn_{0.876(1)}Fe_{0.123(1)}O_{1.80(1)}(OH)_{0.090(8)}$ . Código de colores: K naranja, Mn/Fe verde, O1 gris, O2 rojo y H morado.

Los resultados experimentales (Tabla 3.15 y Tabla 3.16) indican un aumento de la distancia entre los centros metálicos de distintos dímeros ( $d_{(M-M)inter}$ ), con respecto a la hollandita sin dopar, 3.48(1) y 3.426(5) Å, respectivamente. Este alejamiento podría estar relacionado con un aumento de las repulsiones electrostáticas entre los mismos, como consecuencia de un menor apantallamiento de las cargas por parte de los oxígenos (O2), debido al aumento de las

vacantes aniónicas en dicha posición. La compresión que sufrirían los centros metálicos del mismo dímero ( $d_{(M-M)_{intra}}$ ), por parte de los dímeros adyacentes, junto con la distorsión estructural que debe introducir la presencia de grupos hidroxilo, da lugar al acercamiento de los mismos, estando esta situación en buen acuerdo con las distancias experimentales observadas, 2.863(1) y 2.919(5) para la hollandita dopada y sin dopar, respectivamente.

Aunque el tratamiento térmico previo a la medida ha mejorado la relación señal/fondo con respecto a la situación inicial (Figura 3.22 y Figura 3.18b), posiblemente debido al pequeño tamaño de partícula ( $\approx 16.8\text{nm} \times 3.6\text{nm}$ ), los máximos son muy anchos y poco definidos. Por esta razón, el refinamiento solo permite obtener el factor de temperatura global. El contenido en potasio, como en la fase anterior, se fijó en el refinamiento al valor nominal.

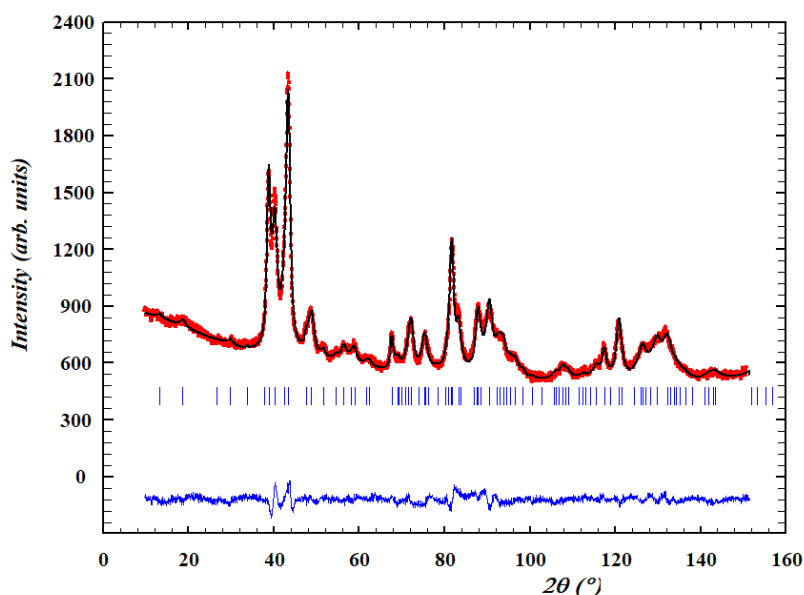


Figura 3.22 Refinamiento Rietveld de una hollandita dopada con hierro (HollR15Fe)

Tabla 3.16 Parametros estructurales y distancias de enlace para la hollandita dopada con un 15 % de hierro (HollH15Fe).

	x	y	z	Occ	d(Å)		
<b>Mn/Fe</b>	0.3465(8)	0.1691(8)	0	0.876(1)/0.123(1)	<b>(Mn-Mn)<sub>intra</sub></b>	2.863(1)	
<b>K</b>	0	0	0.5	0.44	<b>(Mn-Mn)<sub>inter</sub></b>	3.48(1)	
<b>O1</b>	0.1537(3)	0.2027(2)	0	1	<b>Mn/Fe-O1</b>	1.9258(8)	
<b>O2</b>	0.5425(3)	0.16883	0	0.89(1)		1.906(5)x2	
<b>H</b>	0.4414(9)	0.356(4)	0.5	0.090(8)	<b>Mn/Fe-O2</b>	1.927(8)	
I4/m; a = 9.8381(4) Å, c = 2.86373(9) Å						1.905(5)x2	
R <sub>B</sub> =4.18, X <sup>2</sup> =2.12, R <sub>p</sub> =1.95, R <sub>wp</sub> =2.46, B <sub>overall</sub> = 0.88(1)						<b>O1-H</b>	1.09(3)

La longitud de *scattering* del Mn (-3.73 fm) y del Fe (9.45 fm) hace que la difracción de neutrones sea una técnica adecuada para determinar la relación Mn/Fe en la hollandita (Tabla 3.16) [78]. Como en la fase sin dopar, las vacantes de oxígeno se localizan en las posiciones que actúan como nexos de unión entre los dímeros de octaedros (O2), de modo que la composición obtenida para este óxido es  $K_{0.11}Mn_{0.876(1)}Fe_{0.123(1)}O_{1.80(1)}(OH)_{0.090(8)}$ , considerando la presencia de  $OH^-$  y  $K^+$  en el túnel. Por tanto, la muestra dopada con Fe presenta una mayor cantidad de vacantes oxígeno que la fase sin dopar. Este hecho, estaría en buen acuerdo con la sustitución de  $Mn^{4+}$ , por  $Fe^{3+}$ .

El refinamiento estructural por el método Rietveld de la hollandita dopada con hierro, con una composición del 25% nominal de dopante (HollR25Fe), confirma que el óxido es isoestructural a  $K_{0.11}MnO_{1.96(1)}$ , cristalizando en el grupo espacial I4/m con los parámetros de red y posiciones atómicas que se recogen en Tabla 3.16. En la Figura 3.23 se muestra el ajuste de los datos de difracción de neutrones. En esta composición los mapas de Fourier no muestran un exceso de densidad de dispersión negativa próxima al O1, como sucede en la composición anterior, por lo que no es posible confirmar la presencia de grupos hidroxilo ordenados en la estructura. Las distancias de enlace M-O (Tabla 3.16), muestran la presencia de octaedros distorsionados. En esta ocasión, con respecto a la hollandita sin dopar, se produce un alejamiento de los centros metálicos del mismo dímerno, debido al aumento del contenido de  $Mn^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ , de mayor tamaño que el  $Mn^{4+}$  (Tabla 3.4); mientras que los centros metálicos de dímeros adyacentes se acercan.

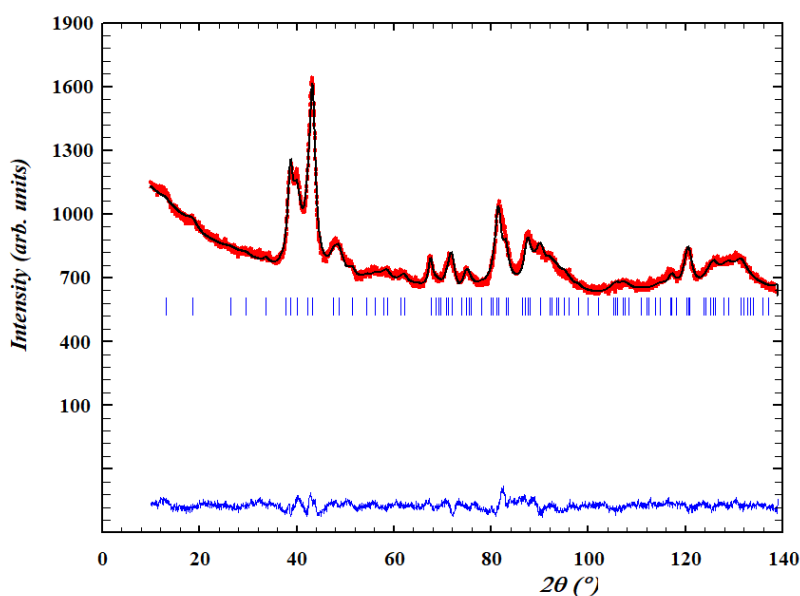


Figura 3.23 Refinamiento Rietveld de una hollandita dopada con hierro (HollR25Fe)

Tabla 3.17 *Parámetros de red, coordenadas atómicas, factores térmicos, distancias de enlace, valores de acuerdo obtenidos a partir de un refinamiento Rietveld de una hollandita dopada con hierro (HollR25Fe).*

	x	y	z	Occ	d(Å)	
<b>Mn/Fe</b>	0.359(2)	0.162(2)	0	0.806(2)/0.191(2)	<b>(Mn-Mn)<sub>intra</sub></b>	3.05(2)
<b>K</b>	0	0	0.5	0.36	<b>(Mn-Mn)<sub>inter</sub></b>	3.38(3)
<b>O1</b>	0.1472(4)	0.2023(3)	0	1	<b>Mn/Fe-O1</b>	2.09(1)
<b>O2</b>	0.5389(4)	0.1729(5)	0	0.87(2)		1.94(1)x2
I4/m; a = 9.8759(9) Å, c = 2.8670(1) Å					<b>Mn/Fe-O2</b>	1.81(1)
R <sub>B</sub> =, X <sup>2</sup> =, R <sub>p</sub> =, R <sub>wp</sub> =						1.91(1)x2

Con respecto a la ocupación de oxígeno, no se observa una modificación significativa, respecto a la composición anterior, encontrándose localizadas las vacantes en la posición O2, de modo que la composición calculada para este óxido es  $K_{0.09}Mn_{0.806(2)}Fe_{0.191(2)}O_{1.87(2)}$ .

Al llevar a cabo una comparación de los resultados obtenidos por DRX y DN se observan discrepancias en los valores de los parámetros de red, como muestra la Tabla 3.18. De forma general, se observan valores menores para los parámetros de red obtenidos por DN. Esto podría estar relacionado con la eliminación parcial del agua del interior de los túneles durante el tratamiento térmico previo a la medida de DN, que daría lugar a la contracción del túnel y a la disminución del parámetro a.

Tabla 3.18 *Parámetros de red de hollanditas dopadas con hierro, calculados a partir de datos de difracción de rayos X y neutrones.*

Muestra	Fórmula	DRX		DN	
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
HollR	$K_{0.11}Mn^{4+}_{0.83}Mn^{3+}_{0.17}O_{1.96}$	9.8136(3)	2.85380(7)	9.8099(2)	2.85354(5)
HollR15Fe	$K_{0.11}Mn^{4+}_{0.58}Mn^{3+}_{0.29}Fe^{3+}_{0.123}O_{1.80}(OH)_{0.09}$	9.8614(4)	2.85881(9)	9.8381(4)	2.86373(9)
HollR25Fe	$K_{0.09}Mn^{4+}_{0.65}Mn^{3+}_{0.15}Fe^{3+}_{0.19}O_{1.87}$	9.8557(7)	2.8604(2)	9.8759(9)	2.8670(1)

Los parámetros de red calculados a partir de los datos de DN aumentan al aumentar el contenido en dopante, como cabría esperar al incorporar  $Fe^{3+}$ , de mayor tamaño que  $Mn^{4+}$  (Tabla 3.4). Sin embargo en los valores calculados a partir de DRX, no se observa esta tendencia (Tabla 3.3 y Tabla 3.18), siendo la composición nominal del 15% en dopante la que presenta el mayor parámetro de red. La mayor divergencia entre los parámetros de red calculados por ambas técnicas en esta composición podría estar relacionada con una mayor presencia de grupos

hidroxilo, que podrían estabilizar un mayor contenido en agua debido a interacciones de Van der Waals.

Por último, la Tabla 3.19 recoge la evolución de las distancias M-M dentro de los dímeros ( $d_{(M-M)intra}$ ) y entre centros metálicos de dímeros adyacentes ( $d_{(M-M)inter}$ ) (Figura 3.24). De modo que los resultados experimentales sugieren la presencia de dos fenómenos, el primero de ellos, condicionado por el aumento del contenido de vacantes aniónicas y por la presencia de grupos hidroxilo, daría lugar a un alejamiento entre los centros metálicos de dímeros adyacentes debido al menor apantallamiento de las repulsiones electrostáticas por parte del oxígeno O2. El segundo fenómeno produciría un alejamiento entre los centros metálicos del mismo dímero, debido a un mayor contenido en  $Mn^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ , de mayor tamaño que el  $Mn^{4+}$  (Tabla 3.4) en óxidos con un contenido en vacantes de oxígeno similar.

Tabla 3.19 Distancias metal-metal, dentro de los dímeros y entre dímeros adyacentes.

Muestra	Fórmula	$d_{(M-M)intra}$ (Å)	$d_{(M-M)inter}$ (Å)
HollR	$K_{0.11}Mn^{4+}_{0.83}Mn^{3+}_{0.17}O_{1.96}$	2.919(5)	3.426(5)
HollR15Fe	$K_{0.11}Mn^{4+}_{0.58}Mn^{3+}_{0.29}Fe^{3+}_{0.123}O_{1.80}(OH)_{0.09}$	2.863(1)	3.48(1)
HollR25Fe	$K_{0.09}Mn^{4+}_{0.65}Mn^{3+}_{0.15}Fe^{3+}_{0.19}O_{1.87}$	3.05(2)	3.38(3)

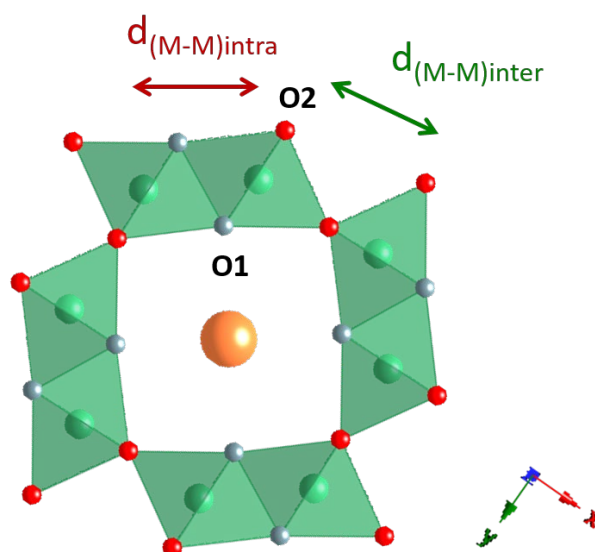


Figura 3.24 Modelo estructural de la hollandita.

### 3.3.5 Microscopía electrónica

La caracterización microestructural de las distintas fases obtenidas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión. De forma general, aunque se comentarán más adelante con más detalle, las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

registradas a bajos aumentos (Figura 3.25) muestran, especialmente en las hollanditas con baja proporción de dopante, una morfología alargada (Figura 3.25a y Figura 3.25b), como sugerían los datos de difracción de rayos X. La anisotropía disminuye al aumentar el contenido de dopante (Figura 3.25b y Figura 3.25c), acortándose el eje largo de las partículas, pasando de una morfología de nanohilos, a otra tipo barril, hasta perder totalmente la anisotropía en las composiciones superiores. Es importante destacar el elevado grado de dificultad que presenta la caracterización de estos óxidos, debido tanto al pequeño tamaño de partícula, la formación de aglomerados, así como su deterioro bajo el haz de electrones. Esta situación complica enormemente el estudio mediante alta resolución de las partículas individuales ya que el alto grado de solapamiento hace muy difícil, la interpretación de los contrastes y, además, no es posible orientar los cristales correctamente.

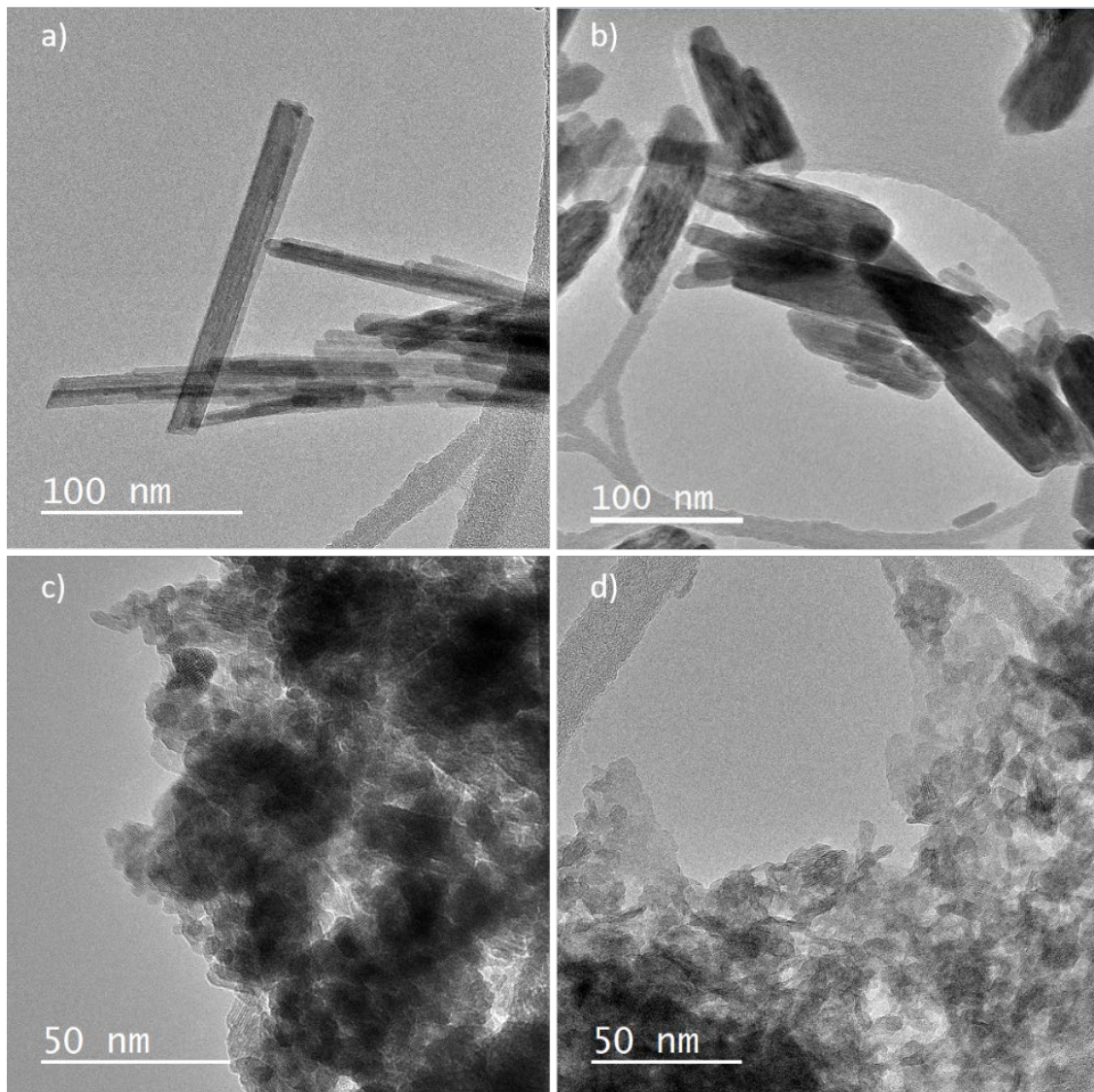


Figura 3.25 Imagen de microscopía electrónica TEM a bajos aumentos de hollanditas dopadas con un a) 0%, b) 5%, c) 15% y d) 25% nominal de Fe, respectivamente.

### 3.3.5.1 Hollanditas sin dopar

La caracterización que a continuación se va a detallar corresponde al óxido obtenido por síntesis hidrotermal (HollH).

#### Microscopía electrónica de transmisión TEM

El estudio mediante TEM de bajos aumentos, realizado en los microscopios JEOL JEM 2010 y JEM 300F, pone de manifiesto la homogeneidad de la muestra, constituida siempre por partículas de morfología alargada, como las que se observan en la imagen representativa de la Figura 3.26a. En promedio, las partículas presentan una sección entre 10 y 20 nm y longitud variable, generalmente superior a 200nm. Las imágenes adquiridas a mayores aumentos (Figura 3.26b,c,d) indican la asociación de partículas superpuestas, lo que podría sugerir un posible mecanismo de crecimiento orientado [30]. Tanto los espaciados medidos en las imágenes, como las distancias y ángulos obtenidos en las FFT, están de acuerdo con los valores típicos de una hollandita tetragonal, orientada según los ejes de zona que se recogen en cada imagen HRTEM (Figura 3.26b,c,d)

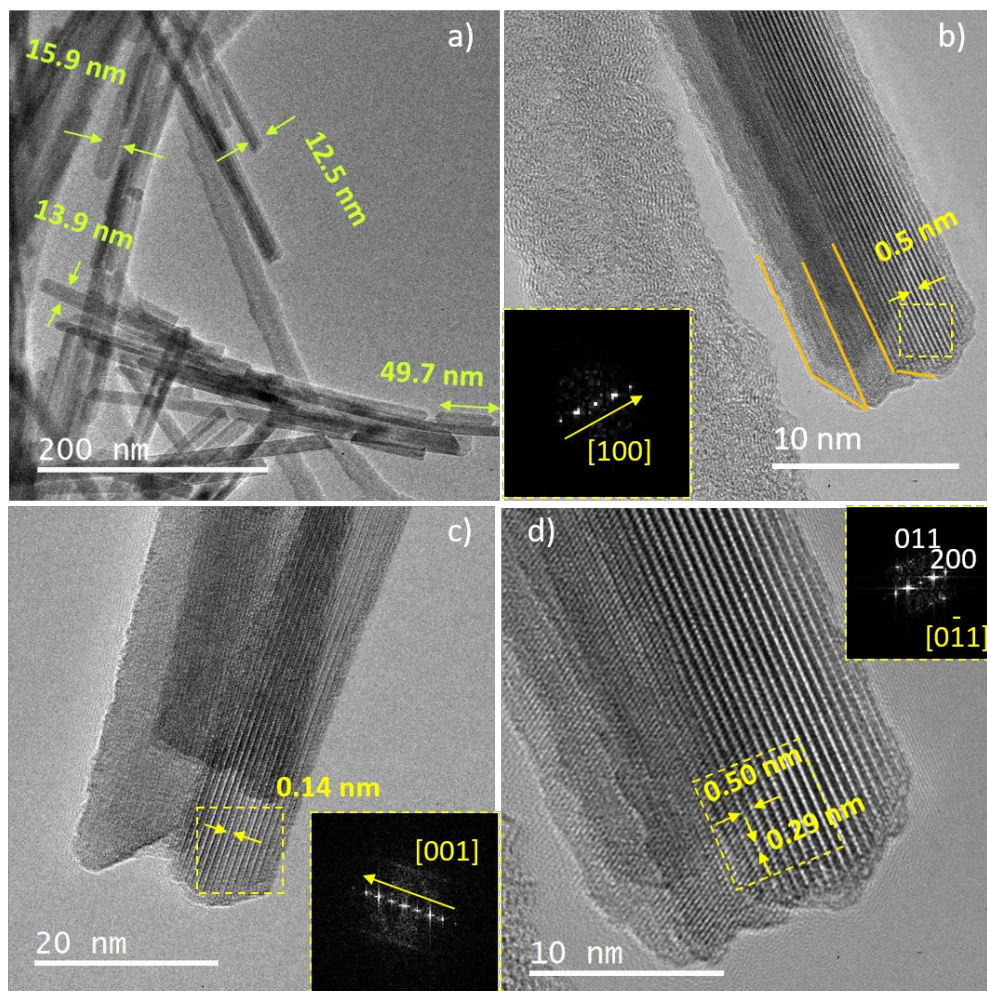


Figura 3.26 Imágenes TEM representativas del óxido  $K_{0.12}MnO_6$ . a) Imagen TEM adquirida a bajos aumentos. b, c, d) Imágenes HRTEM a lo largo de distintos ejes de zona.

Para poder realizar un estudio estructural de alta resolución más completo, minimizando el deterioro de la muestra y optimizando el efecto de deslocalización en la superficie, se utilizó un microscopio con corrector de aberración en la lente objetivo, JEOL GRAND ARM 300cF, fijando el voltaje de aceleración a 60 kV. En las Figura 3.27 y Figura 3.28 se muestran partículas con bajo nivel de solapamiento orientadas a lo largo de los ejes de zona  $[31-1]$  y  $[111]$ , respectivamente. En ambos casos, tanto las distancias medidas en la imagen experimental como la información de la FFT correspondiente, distancias y ángulos, son consistentes con dicha orientación. En cada imagen se ha insertado una representación esquemática del modelo estructural, a lo largo del eje de zona correspondiente, marcándose la celda unidad para facilitar la comparación visual con la imagen experimental. Además, se han realizado cálculos de imagen, teniendo en cuenta la celda unidad obtenida mediante el refinamiento Rietveld. Puede observarse un buen acuerdo entre las imágenes experimentales y calculadas para los valores de espesor especificados en el pie de cada figura (Figura 3.27 y Figura 3.28).

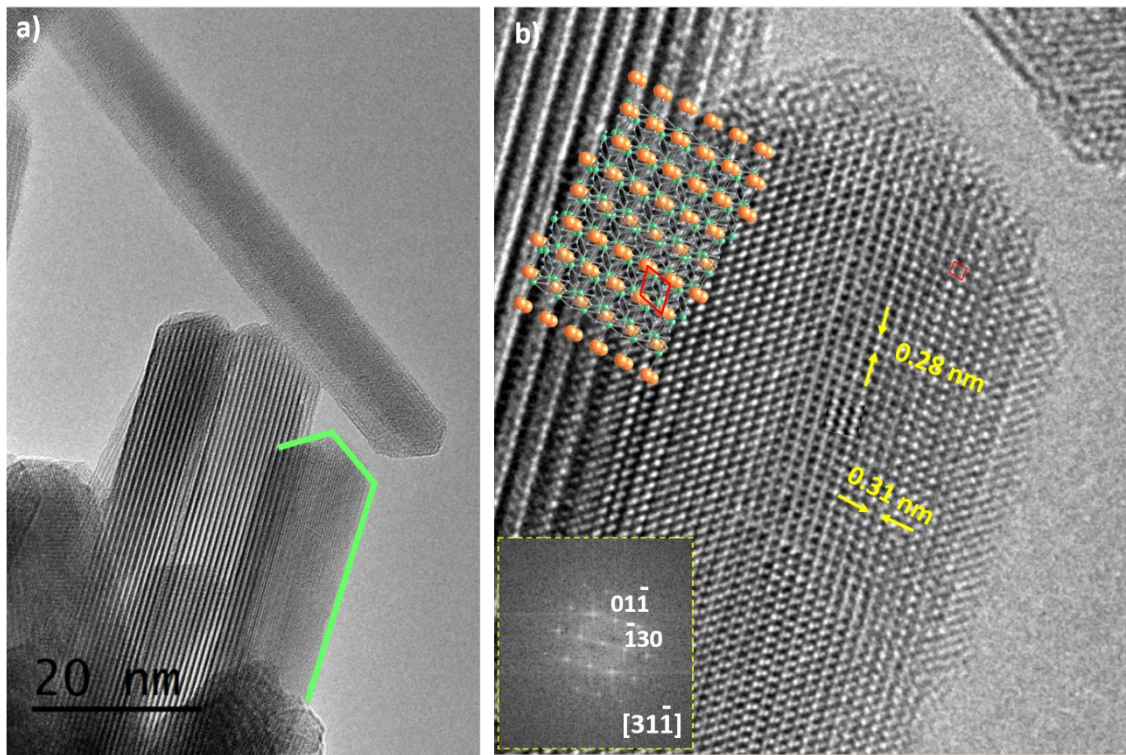


Figura 3.27 a) Imagen TEM de bajos aumentos en la que se marca el nanohilo de la imagen de alta resolución contigua; b) Imagen HRTEM y FFT correspondiente a lo largo del eje de zona  $[31-1]$ . Se ha insertado el modelo estructural a lo largo de esta proyección y el cálculo de imagen realizado para los valores de espesor  $\Delta t = 5$  nm y de foco  $\Delta f = -20$  nm.

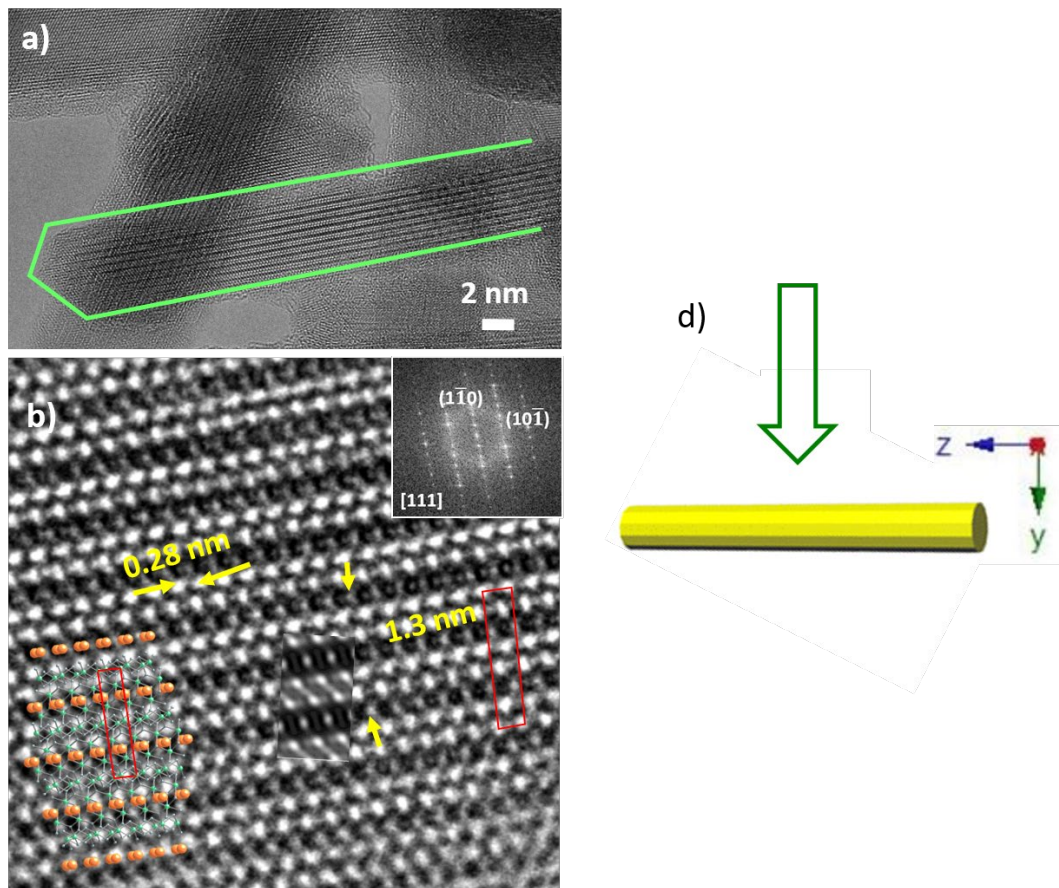


Figura 3.28 a) Imagen TEM de bajos aumentos en la que se marca el nanohilo de la imagen de alta resolución contigua; b) Imagen HRTEM y FFT correspondiente a lo largo del eje de zona [111]. Se ha insertado el modelo estructural a lo largo de esta proyección y el cálculo de imagen realizado para los valores de espesor  $\Delta t = 8$  nm y de foco  $\Delta f = -20$  nm; d) ilustración de cómo afecta la anisotropía en la adquisición de distintas orientaciones.

En el estudio por microscopía electrónica de estos óxidos es común encontrar, mayoritariamente, partículas orientadas a lo largo de los ejes de zona [111], [112] y [113], lo que claramente está relacionado con la anisotropía de las mismas, como muestra el esquema de la Figura 3.28d. Por este motivo, para acceder a la información estructural a lo largo del eje de zona [001], es decir, en la dirección perpendicular a los hilos, se embutió una muestra en resina y se realizaron cortes transversales. Así en la Figura 3.29a se muestra una imagen correspondiente a la sección de un hilo, de dimensiones 10 x 15 nm. A pesar de las dificultades asociadas al espesor de los cortes y al efecto de la resina amorfa, las distancias experimentales medidas están de acuerdo con los parámetros de la celda unidad hollandita a lo largo del eje de zona [001] (Figura 3.29b). En la Figura 3.29c se muestra una representación esquemática del modelo a lo largo de dicha dirección.

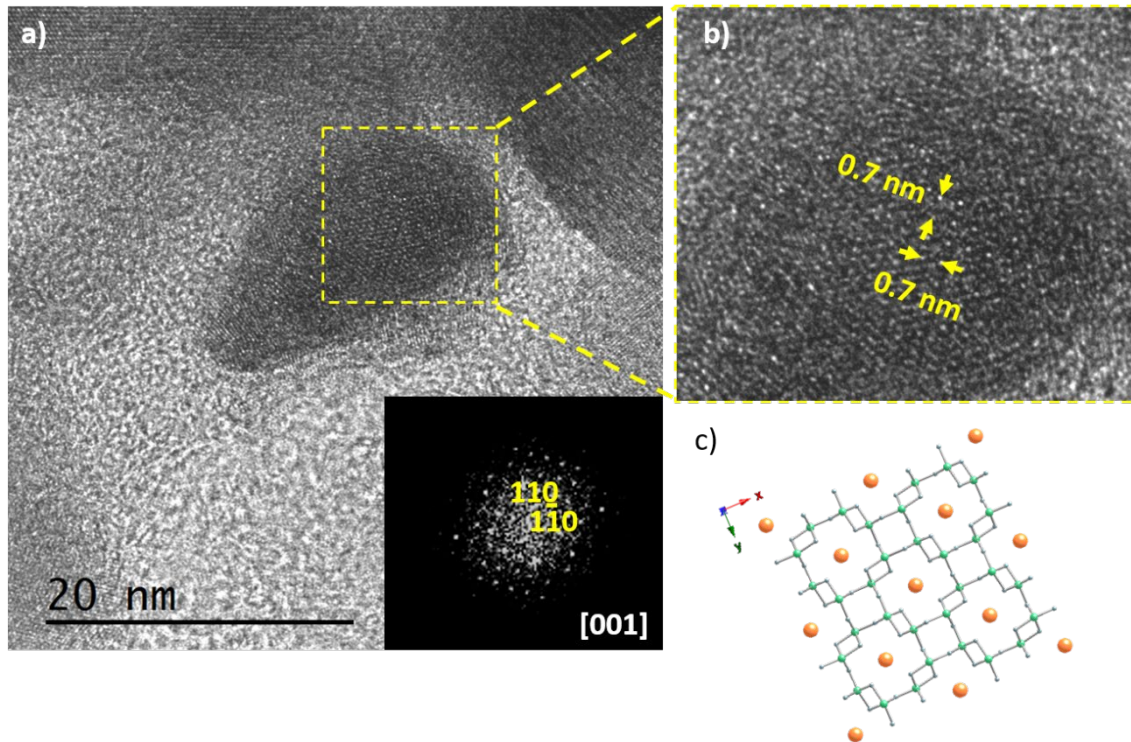


Figura 3.29 Imagen HRTEM de un corte transversal representativo de un óxido  $K_{0.12}MnO_6$ , embutido en resina, orientado a lo largo de la dirección [001], b) ampliación de la zona marcada e c) modelo estructural orientado en el eje de zona [001].

Microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) y espectroscopía electrónica por pérdida de energía (EELS)

Con objeto de complementar este estudio estructural con un análisis composicional a nivel local, se realizó un estudio en modo STEM en el microscopio ARM 200cFEG, con corrector de aberración en la lente condensadora, con un voltaje de aceleración de 80 kV, para evitar el deterioro de la muestra. En estas condiciones, se realizó i) un estudio combinado HAADF-EELS, es decir, adquisición del espectro-imagen con la mayor resolución espacial posible para realizar mapas químicos que permitan identificar los elementos presentes; ii) adquisición de espectros-línea para estudiar la composición relativa y confirmar la homogeneidad de la muestra a nivel local y, finalmente iii) adquisición de espectros EELS puntuales y/o a lo largo de una línea, utilizando una dispersión en energía adecuada para identificar el estado de oxidación del Mn.

La Figura 3.30a muestra una imagen HAADF característica a bajos aumentos en la que se observan un conjunto de partículas alargadas y una imagen ampliada de uno de ellas (Figura 3.30b).

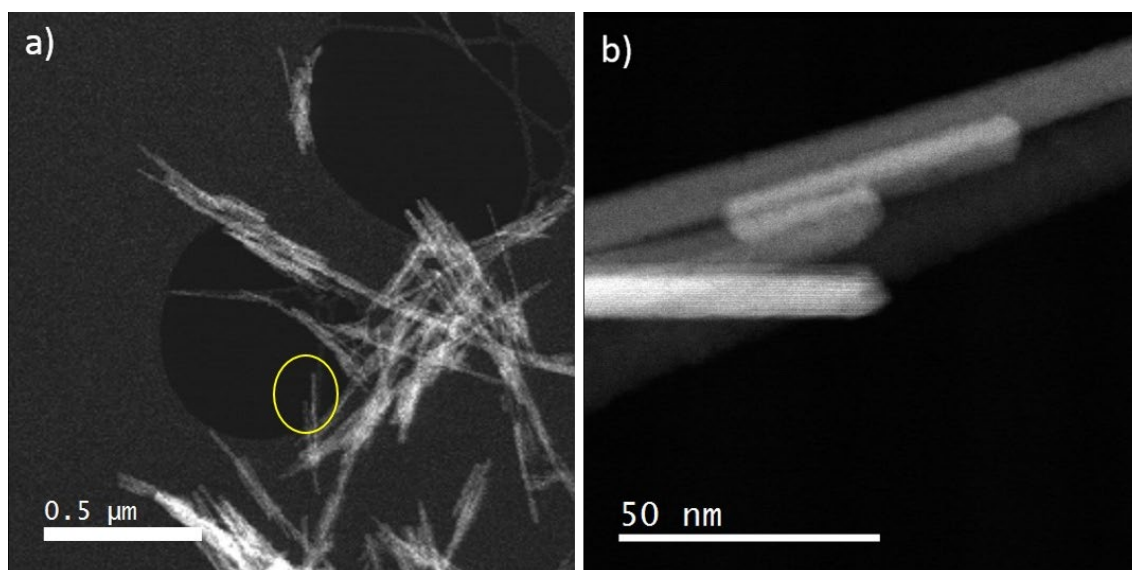


Figura 3.30 a) Imagen HAADF característica de un conjunto de partículas de la fase hollandita; b) imagen HAADF adquirida a mayores aumentos.

Es conveniente destacar que la obtención de imágenes HAADF con resolución atómica no es sencilla porque hay que encontrar una zona delgada, de espesor constante y razonablemente bien orientada. Estas dificultades inherentes a la muestra se ven reflejadas en la Figura 3.30b. Además, a esta situación hay que unir el mayor deterioro de las muestras que se produce en modo STEM. Así, en la Figura 3.31a se muestra una imagen HAADF característica en la que, debido a los problemas mencionados, solo es posible resolver la estructura a lo largo de una dirección, la  $[1-10]$  (marcada en la figura), de acuerdo con la periodicidad medida. En la imagen se observa la presencia de dos tipos de contrastes: brillantes, probablemente debidos a la presencia de iones Mn ( $Z=25$ ) y oscuros que se corresponden con los iones K, de menor número atómico ( $Z=19$ ) y/o posiciones sin ocupar. En la Figura 3.31b se presenta la imagen HAADF adquirida simultáneamente con los espectros. El espectro suma correspondiente al área anterior (Figura 3.31c) muestra los bordes de absorción correspondientes a los elementos presentes: K ( $L_{2,3}$  294 eV); O (K 530 eV) y Mn ( $L_{2,3}$  649 eV). A partir de este espectro, la selección de las ventanas de energía características de cada uno de los elementos permite realizar mapas composicionales como los que se muestran en las Figura 3.31d-g. En estos mapas se confirma la distribución alterna de cationes K y Mn, de acuerdo con la distribución de contrastes brillantes y oscuros de la imagen de contraste Z o HAADF (Figura 3.31a). En este punto, hay que mencionar que en la imagen se observa una modulación periódica en la intensidad de los contrastes brillantes, ya que a lo largo de la dirección  $[110]$  siempre se observan dos contrastes de menor intensidad entre dos más intensos. Para una mayor claridad en la Figura 3.31h se muestra un esquema que incluye, de arriba abajo: un detalle de la imagen HAADF, el correspondiente en la

imagen *online* y el mapa químico del manganeso. En la parte superior de la figura, se marca con una flecha roja gruesa el contraste brillante de mayor intensidad, mientras que el contraste brillante de menor intensidad se señala con una flecha roja de trazo más fino. Puede observarse la correlación que hay entre estos tres contrastes (también apreciados en la imagen *online*) con el mapa químico del Mn. Efectivamente, nótese que, en este último, se observa una zona central roja de mayor intensidad que se difumina tanto a la izquierda como hacia la derecha de la misma, indicando la disminución de la intensidad de la concentración de Mn, de acuerdo con los cambios de intensidad que muestran los contrastes brillantes en la imagen HAADF. Un análisis de la estructura tipo hollandita revela que, efectivamente, a lo largo de la dirección [1-10] alternan filas de átomos de Mn con distinta concentración (ver modelo estructural insertado debajo del mapa químico del Mn en la Figura 3.31 h).

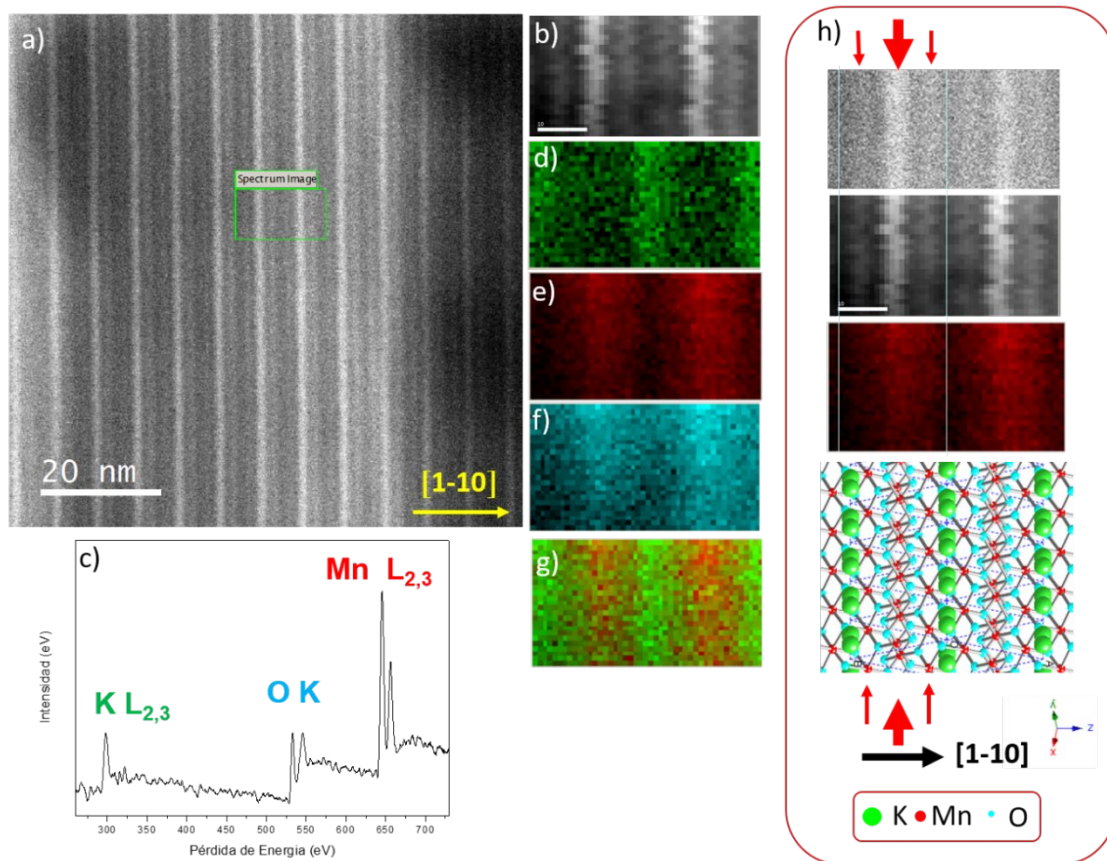


Figura 3.31 a) Imagen HAADF representativa de  $K_{0.12}MnO_5$ . b) Imagen HAADF *online*, adquirida simultáneamente con el espectro EELS, c) espectro suma, d) mapa químico correspondiente al borde  $L_{2,3}$  del K, e) mapa químico correspondiente al borde K del O, f) mapa químico correspondiente al borde  $L_{2,3}$  del Mn, g) mapa químico correspondiente a los bordes K- $L_{2,3}$  y Mn- $L_{2,3}$ . h) Recopilación esquemática que incluye de arriba a abajo: imagen HAADF, HAADF *online*, mapa químico del Mn y modelo estructural (ver texto principal).

Para analizar la composición catiónica, a nivel local, se realizó un estudio similar a lo largo de una línea (espectro-línea). En la Figura 3.32a se muestra una imagen HAADF representativa de dicho estudio en la que, de nuevo, se observa la alternancia de tres contrastes

brillantes, de distinta intensidad (como también se refleja en el perfil de intensidad de la Figura 3.32b), con uno oscuro (ver *inset*). Las distancias experimentales están de acuerdo con la periodicidad de la hollandita a lo largo de la dirección [1-10]. En la Figura 3.32c se indica la línea a lo largo de la cual se adquirieron los espectros EELS. El espectro suma (Figura 3.32d) refleja, de nuevo, la presencia de K, Mn y O, mientras que el perfil de intensidad de cada señal (Figura 3.32e) confirma la alternancia de K y Mn, en buen acuerdo con la distribución de contrastes en la imagen HAADF. A partir del espectro suma se estimó la composición relativa de K y Mn (Figura 3.32f),  $K_{0.12}MnO_6$ , de acuerdo con la composición catiónica determinada por otras técnicas experimentales. El análisis en distintas partículas codujo a idénticos resultados, poniendo de manifiesto la homogeneidad de la muestra a nivel local.

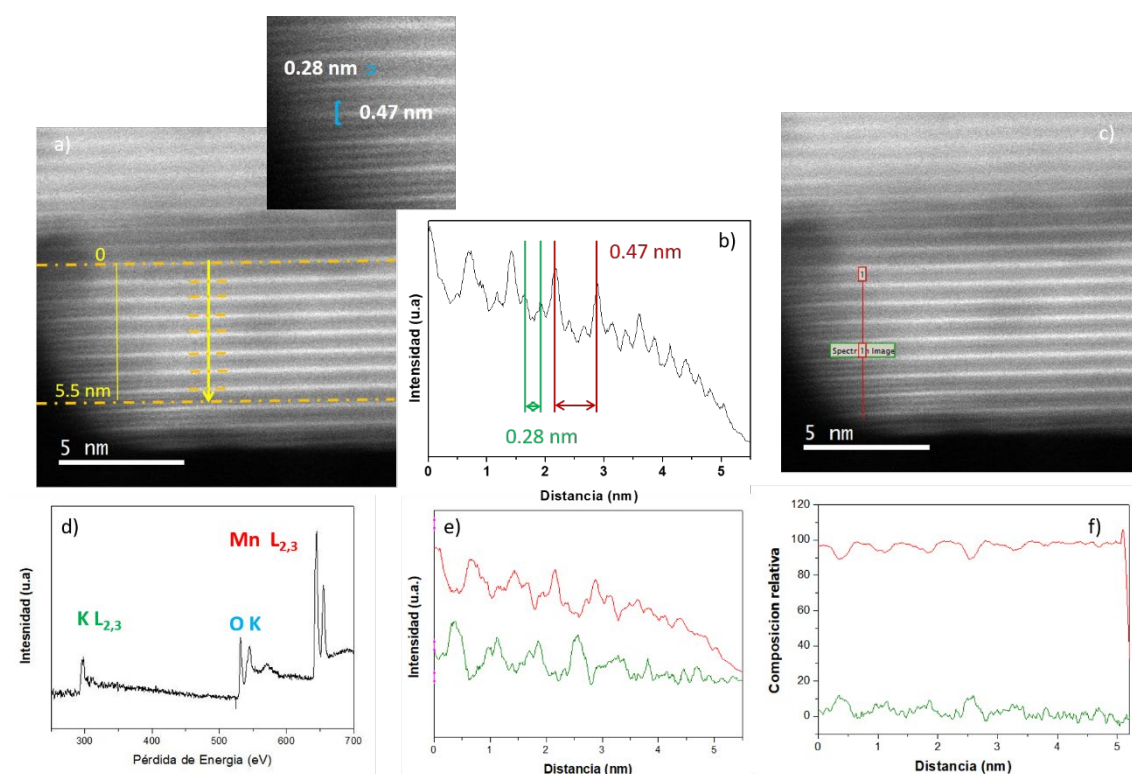


Figura 3.32 a) Imagen STEM-HAADF, cuyo inset muestra los espaciados entre los distintos tipos de contrastes, b) perfil de intensidad HAADF, c) zona del cristal sobre la que se realizó un espectro línea, d) espectro suma, e) distribución de la intensidad de las señales de los bordes de adsorción  $L_{2,3}$  del K y  $L_{2,3}$  del Mn, f) distribución de la composición catiónica relativa.

Finalmente, se llevó a cabo la estimación del estado de oxidación del Mn mediante espectroscopia EELS, empleando dos métodos: por un lado, el análisis de la posición en energía del borde de adsorción del Mn y, por otro, la determinación de la relación de intensidades  $L_3/L_2$ . Es importante destacar que, debido a la baja estabilidad de estos óxidos bajo el haz de electrones, fue necesario optimizar el modo de adquisición de datos, para evitar la posible reducción de la muestra debido a los efectos del haz de electrones. De este modo, se optó por adquirir espectros línea, recogiendo espectros durante períodos de tiempo cortos (<30 s), para evitar el posible deterioro de la muestra. Adicionalmente, se recogió una media de treinta

espectros línea, en distintas partículas, para asegurar la representatividad de los resultados obtenidos. Se utilizaron dispersiones en energía de 0.25 eV para obtener las señales del Mn y O conjuntamente y de 0.1 eV para obtener únicamente la señal del Mn. Las señales se adquirieron, siempre, simultáneamente con la señal de pérdida cero para poder establecer con precisión la posición del borde de energía  $L_{2,3}$  del Mn, que se compara con patrones de óxidos de manganeso con estado de oxidación conocido:  $\text{CaMnO}_2$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ),  $\text{LaMnO}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) y  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ). La Figura 3.33a presenta un espectro suma característico de la muestra. Aunque, aparentemente, el borde de absorción del Mn coincide con el patrón de  $\text{Mn}^{4+}$ , éste se extiende a la izquierda, hacia el  $\text{Mn}^{3+}$ . Además, si nos fijamos en la forma del borde del Mn de la hollandita, se aprecia con claridad el pre-pico característico del  $\text{Mn}^{4+}$  (Figura 3.33), si bien a distinta energía. Estos datos sugieren que, aunque el estado de oxidación mayoritario debe ser  $\text{Mn}^{4+}$ , debe haber, también, cierta contribución de  $\text{Mn}^{3+}$ . La relación  $L_3/L_2$  resultante es 1.90 y sugiere la presencia de Mn en estado de oxidación III y IV, cuando se compara con las relaciones  $L_{2,3}$  obtenidas para los distintos patrones (Tabla 3.20).

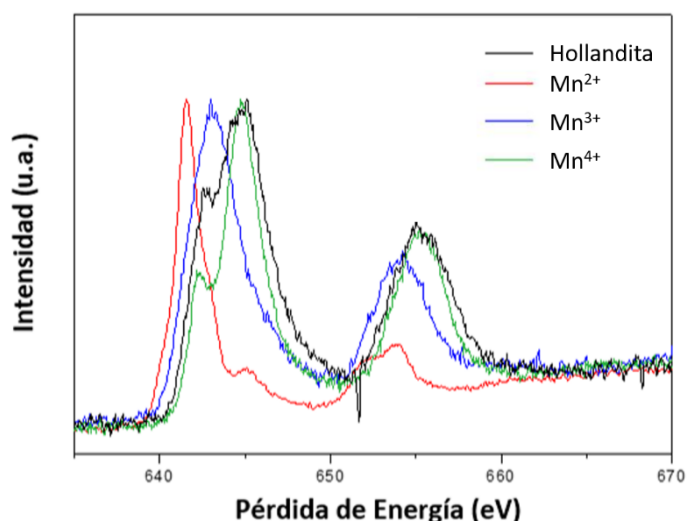


Figura 3.33 Comparación de la señal Mn- $L_{3,2}$  de un óxido de composición  $\text{K}_{0.12}\text{MnO}_{2-\delta}$ , con patrones de Mn en distintos estados de oxidación.

Tabla 3.20 Relación de intensidades  $L_3/L_2$ , del borde del Mn, para distintos óxidos de manganeso

	$I(L_3/L_2)$
$\text{K}_{0.12}\text{MnO}_{2-\delta}$	1.90
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (Patrón $\text{Mn}^{4+}$ )	1.82
$\text{LaMnO}_3$ (Patrón $\text{Mn}^{3+}$ )	2.48
$\text{CaMnO}_2$ (Patrón $\text{Mn}^{2+}$ )	4.66

Además, se ha comparado el borde de adsorción del oxígeno con el descrito en la bibliografía [79] para distintos politipos de  $\text{MnO}_2$ . En la Figura 3.34 se muestra la señal O-K, de una muestra representativa de hollandita, en comparación con distintos espectros de óxidos de manganeso con estructuras túnel: *ramsdellite*, *pyrolusite* y *cryptomelane*) y relacionadas: *manganite* (rutilo distorsionado) y *bixbyite* (estructura fluorita)). Puede observarse que el borde del oxígeno de la fase hollandita presenta el mismo tipo de perfil que las fases *ramsdellite* ( $\text{Mn}^{4+}$ ), *pyrolusite* ( $\text{Mn}^{4+}$ ) y *cryptomelane* ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ), mientras que se diferencia de los perfiles correspondientes a las fases *manganite* (rutilo distorsionado) y *bixbyite* (estructura fluorita) en las que, además, el Mn presenta estado de oxidación  $\text{Mn}^{3+}$ .

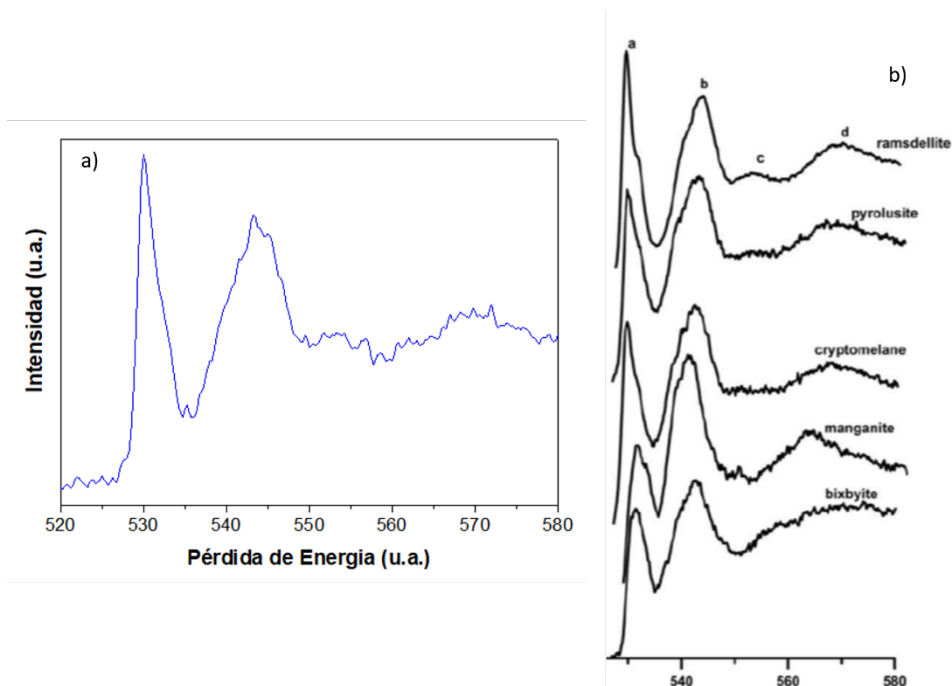


Figura 3.34 a) Señal O-K de una hollandita sin dopar, b) borde de absorción K del oxígeno, en distintos politipos de  $\text{MnO}_2$  [79].

El conjunto de datos EELS mostrados hasta este punto es consistente con la presencia de un estado de oxidación mixto del Mn (III, IV), probablemente con mayor porcentaje de  $\text{Mn}^{4+}$  [79]. Confirmado este aspecto, hemos llevado a cabo, como en el caso de las birnesitas, la estimación del valor numérico a partir de la relación de intensidades  $L_3/L_2$  de la señal del Mn, utilizando el procedimiento descrito por M. Varela y colaboradores [80]. El valor promedio del estado de oxidación resultante del análisis (espectro-línea) en varias zonas, cada una de ellas con más de 100 puntos, es de  $3.8 \pm 0.1$ , de acuerdo con el estado de oxidación correspondiente al contenido en oxígeno determinado por técnicas promedio (difracción de neutrones y TPR). A modo de ejemplo, en la Figura 3.35a se representa el estado de oxidación en función de la distancia correspondiente al espectro-línea adquirido en la posición señalada en la imagen HAADF de la Figura 3.35b. En la parte superior derecha de la gráfica se incluye el valor promedio

del estado de oxidación para los 200 puntos analizados junto con su desviación estándar. Por otra parte, para cada punto en la gráfica se incluye una barra de error (en azul) que resulta de la diferencia entre los estados de oxidación del Mn calculados por el mismo método utilizando una ventana, idéntica a la inicial, pero un pixel por encima y un pixel por debajo (ver anexo). El perfil de intensidad a lo largo de la línea se muestra en la Figura 3.35c. Es importante destacar que, aunque aparentemente se observan cambios en la intensidad, no hay cambios de orden de magnitud de la escala. El espectro suma correspondiente a esta línea (Figura 3.35d) confirma la presencia de todos los elementos, K, O y Mn.

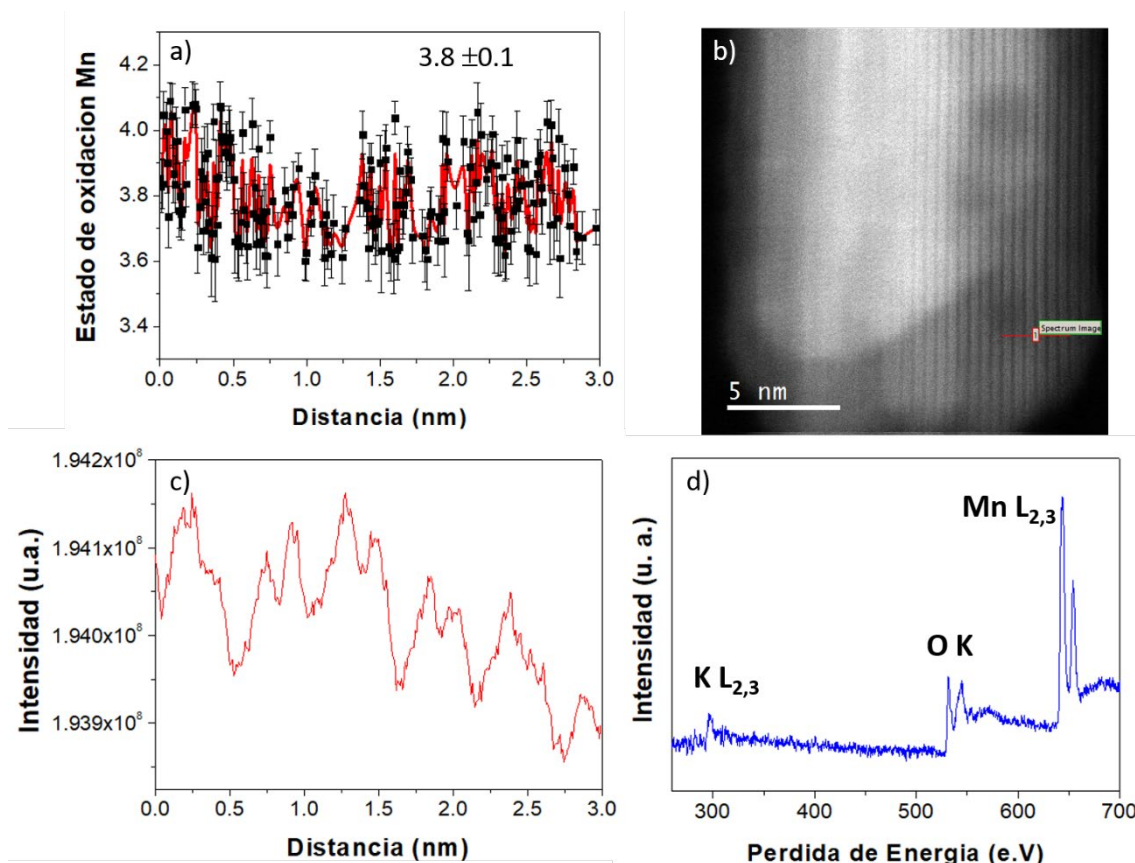


Figura 3.35 a) Representación del estado de oxidación del Mn vs distancia junto con la barra de error (en color azul) b) Imagen HAADF, en la que se marca la línea a lo largo de la cual se adquirieron los espectros, c) perfil de intensidad a lo largo de la línea, d) Espectro suma.

### 3.3.5.2 Hollanditas dopadas

La caracterización microestructural de hollanditas dopadas se ha centrado fundamentalmente en las muestras de Fe ya que, como se verá más adelante, son las que mejor comportamiento catalítico presentan. Adicionalmente, también se muestran algunos resultados correspondientes a la incorporación de Ti y Ce.

#### Microscopía electrónica de transmisión TEM

El estudio mediante TEM a bajos aumentos pone de manifiesto cambios en el tamaño y en la morfología de las partículas. Efectivamente, al aumentar el porcentaje de dopante

disminuye el tamaño de partícula, como puede observarse en la Figura 3.36, en la que se comparan dos imágenes TEM características de dos hollanditas: sin dopar y dopada con Fe. Además, puede apreciarse una pérdida paulatina de la forma alargada al aumentar el contenido de dopante, por lo que resulta más sencillo encontrar partículas orientadas a lo largo del eje de zona [001], que permiten la observación directa del túnel de la estructura, (Figura 3.36c-d). Por otra parte, en estas figuras se aprecia que, al disminuir el tamaño de partícula, el grado de solapamiento de las partículas aumenta, lo que dificulta la obtención de imágenes HRTEM de partículas aisladas. A modo de ejemplo, en la Figura 3.37 se incluyen imágenes adquiridas a distintos aumentos (microscopio GRAND ARM 300cF a 60 KV), características de partículas de la muestra con un 25% en Fe. A pesar del alto grado de aglomeración, en algunas zonas se observan distancias experimentales que están de acuerdo con la celda unidad hollandita a lo largo del eje de zona [011] como ponen de manifiesto las correspondientes FFT.

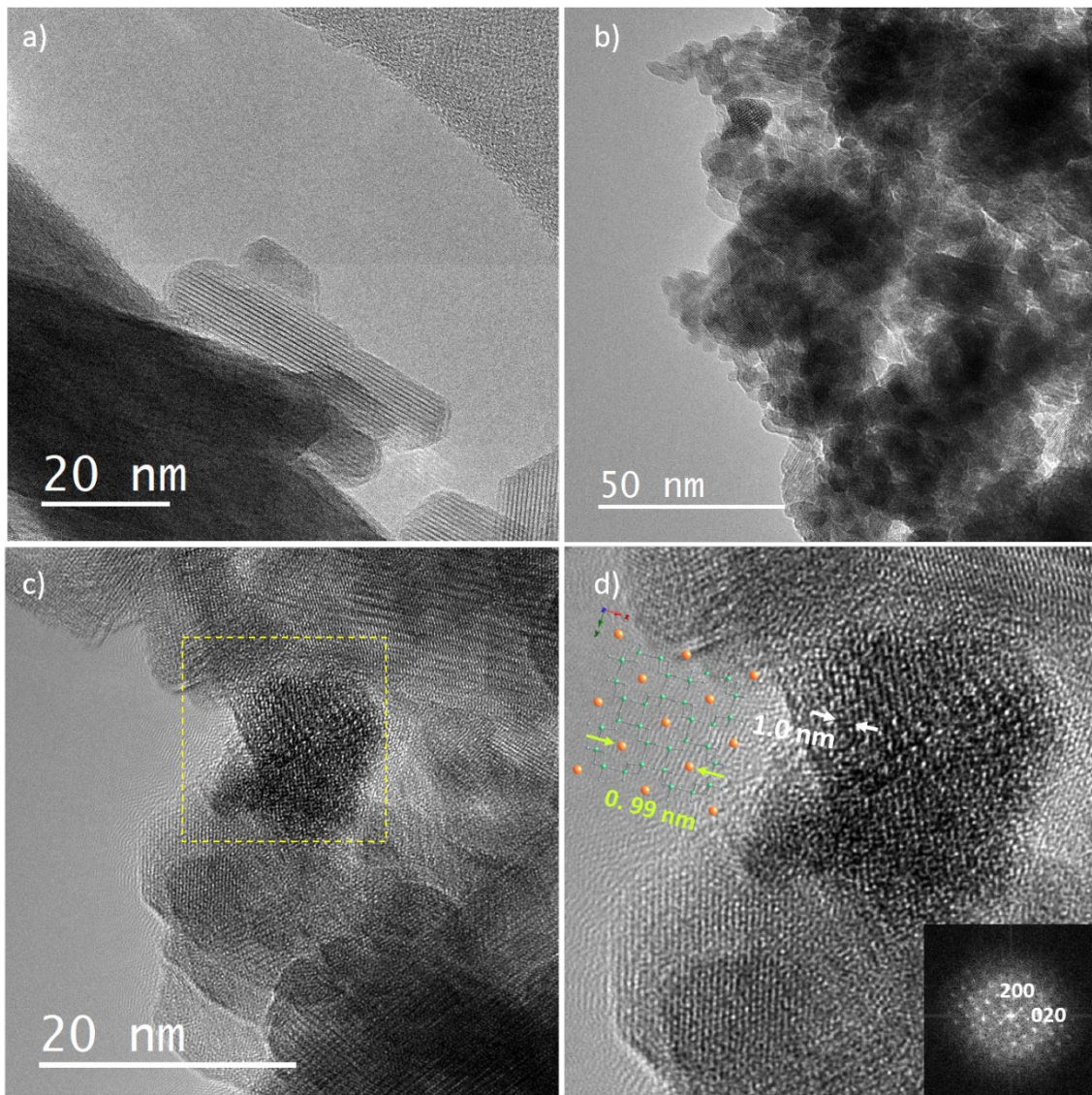


Figura 3.36 a) Imagen TEM característica de  $\text{HollR5Fe}$ ; b) Imagen TEM característica de  $\text{HollR15Fe}$ ; c) HRTEM correspondiente a una de las partículas de la muestra  $\text{HollR15Fe}$ ; d) Detalle ampliado de la partícula marca en c.

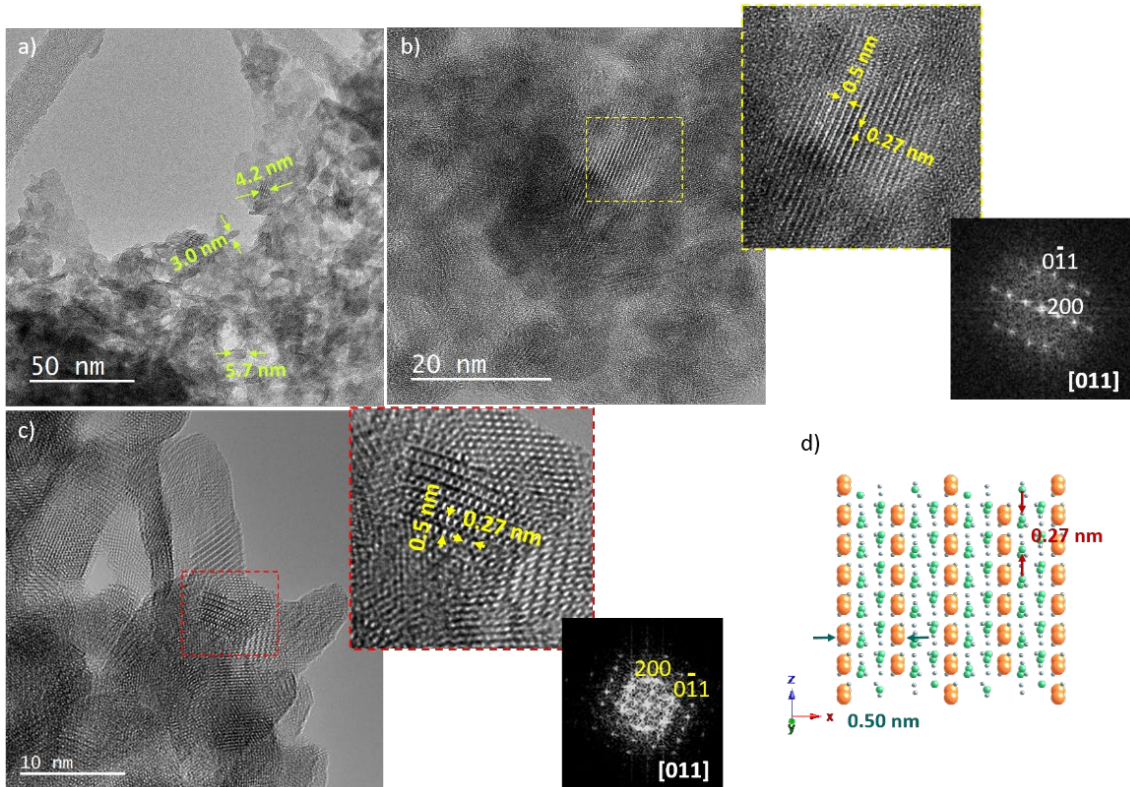


Figura 3.37 Micrografías HR-TEM de  $\text{HollR}_{25}\text{Fe}$  recogidas a a) bajos, b) medios y c) altos aumentos; en cuyos insets se muestran partículas orientadas a lo largo del eje de zona [011], d) representación esquemática de la estructura orientada según el eje de zona [011].

Una situación similar a la descrita se ha observado en las hollanditas dopadas con Ti y Ce. A modo de ejemplo, en la Figura 3.38 se muestran imágenes de bajos aumentos de hollanditas dopadas con un 5% en Ti y un 3% en Ce. La presencia de partículas alargadas de menor longitud que la fase sin dopar es, de nuevo, evidente.

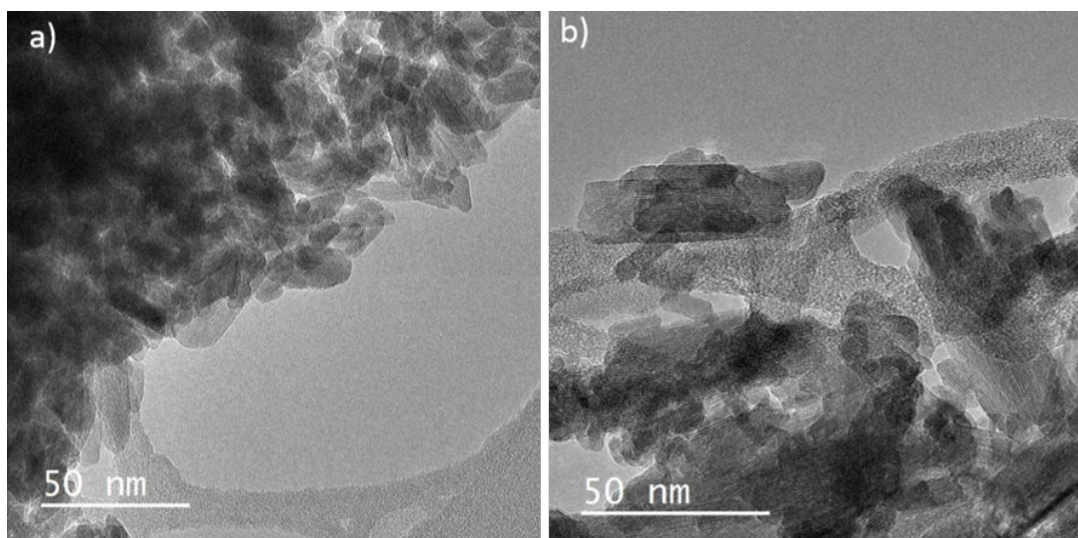


Figura 3.38 Imágenes TEM de bajos aumentos correspondientes a hollanditas a) 5% Ti y b) 3% Ce.

### Microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) y espectroscopía electrónica por pérdida de energía (EELS)

En la Figura 3.39, se muestran dos imágenes HAADF representativas, con resolución atómica, recogidas a 80 KV, de hollanditas dopadas, una con hierro (HollR15Fe) y otra con titanio (HollH5Ti), orientadas a lo largo de los ejes de zona [113] y [115], respectivamente. El análisis de los contrastes es idéntico al realizado en la muestra sin dopar.

De acuerdo con los radios iónicos de los elementos presentes y con la información suministrada por difracción de rayos X y neutrones, los dopantes, Fe o Ti, deberían ocupar las posiciones del Mn. Efectivamente, a pesar de tratarse de imágenes de contraste en Z, en las posiciones de las columnas atómicas del Mn no parecen apreciarse cambios de intensidad significativos. Esta situación no resulta extraña ya que los números atómicos son muy parecidos ( $Z_K = 19$ ,  $Z_{Ti} = 22$ ,  $Z_{Mn} = 25$  y  $Z_{Fe} = 26$ ). Por otra parte, si el Fe o el Ti sustituyeran al K, debería aparecer un contraste brillante en las franjas de contraste oscuro de las imágenes HAADF. Como quiera que este tipo de contraste no se ha observado, la situación más plausible es que ambos cationes, Fe y Ti, sustituyan al Mn.

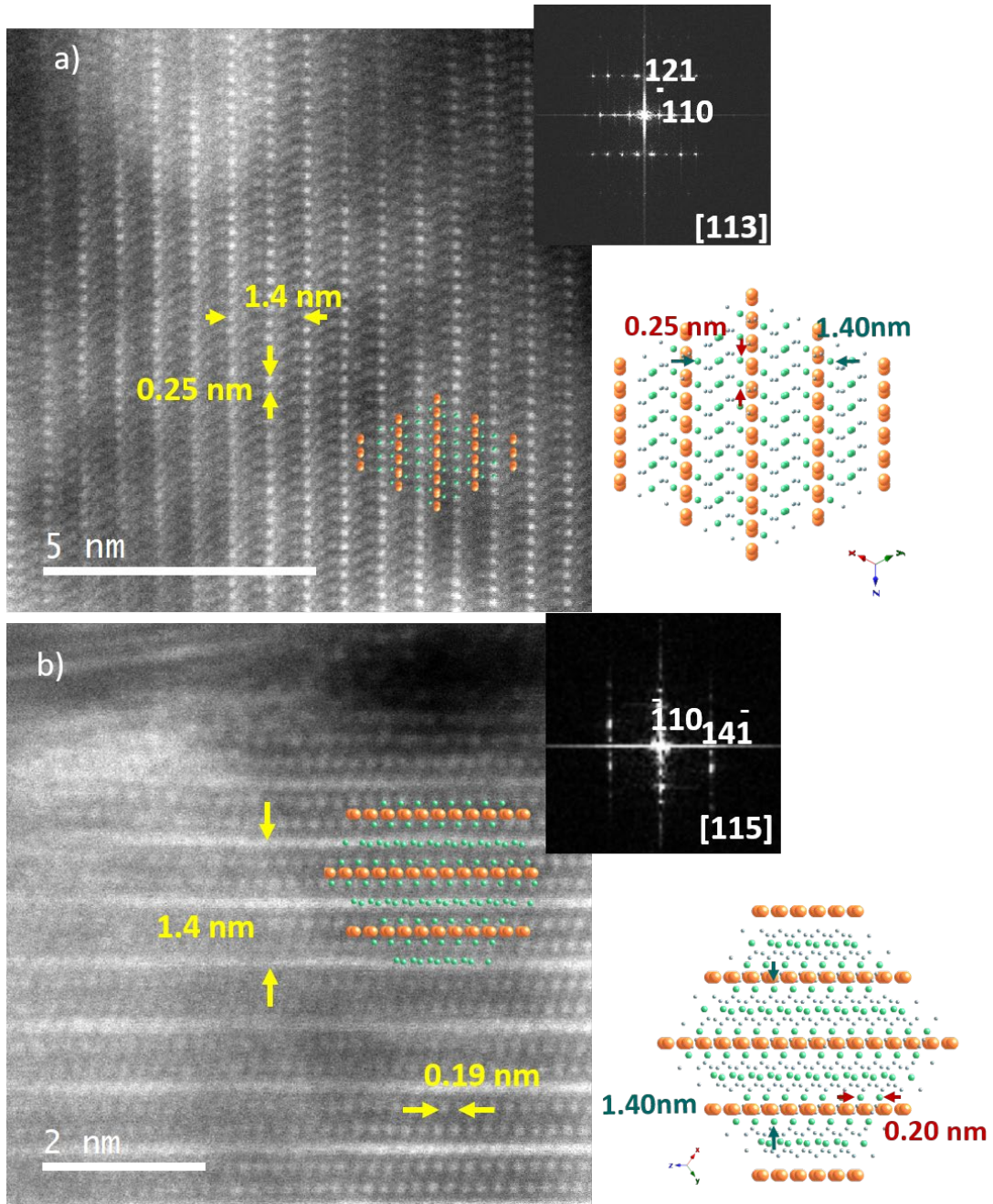


Figura 3.39 Imagen de STEM-HAADF de óxidos de composición a)  $K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_{\delta}$  y b)  $K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_{\delta}$

En cuanto a la hollandita dopada con Ce, cabe destacar la mayor facilidad para visualizar, en modo HAADF, partículas a lo largo del eje [001], como se observa en la Figura 3.40a, en la que aparece una partícula a lo largo de dicha dirección (marcada en amarillo), sobre un conjunto de nanoestructuras alargadas. En la imagen de la Figura 3.40b se muestra la imagen de una partícula aislada a lo largo de [001] en la que, a pesar de su pequeño tamaño, se aprecian contrastes brillantes correspondientes a columnas atómicas que, de acuerdo con la representación de la celda unidad en esta proyección, corresponderían a las posiciones atómicas del Mn en la hollandita sin dopar. En nuestro caso, el contraste brillante podría estar relacionado

con la ocupación de átomos de Mn (Z=25) y/o Ce (Z=58). Aparentemente, también se observa un cierto contraste brillante, mucho más débil, en las posiciones K (ver modelo estructural hollandita sin dopar) lo que tampoco descartaría que pudieran coexistir K y Ce en estas posiciones.

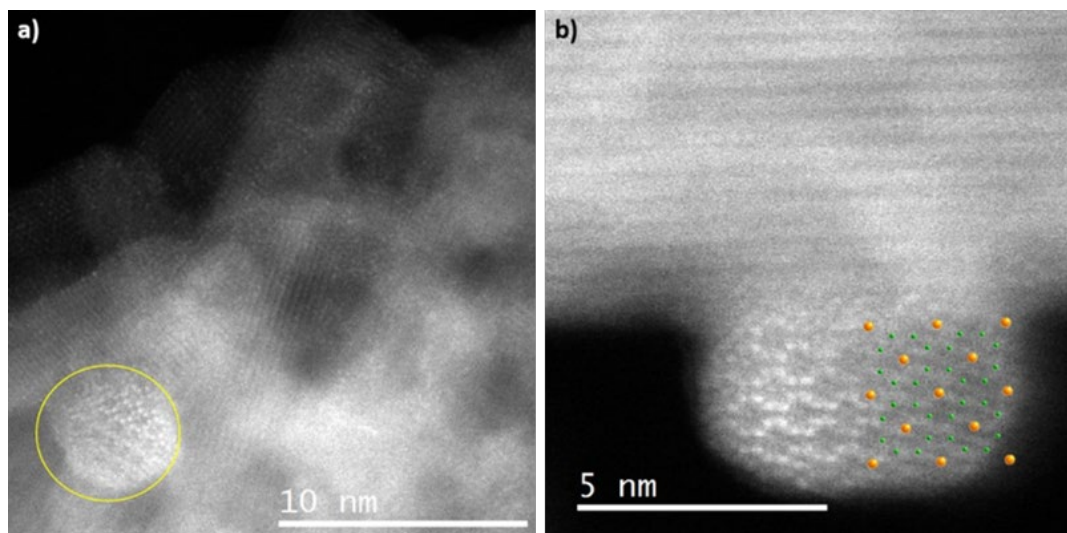


Figura 3.40 a) Imagen HAADF de un óxido de composición  $K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_6$ , b) Imagen HAADF de una partícula aislada de un óxido de composición  $K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_6$  orientado en el eje de zona [001]

Para confirmar si, efectivamente, los contrastes más brillantes se deben a la presencia tanto de Mn como de Fe o Ti, se realizó el análisis composicional adquiriendo espectros EELS simultáneamente con la imagen HAADF. Así, en los cristales anteriormente analizados se seleccionó un área, marcada en la figura (Figura 3.41a y Figura 3.41i), y se recogió una nueva imagen HAADF (Figura 3.41b y Figura 3.41k), adquiriendo de forma simultánea espectros EELS con una dispersión de 0.25 eV/píxel. Las imágenes HAADF online se muestran en las Figura 3.41b y Figura 3.41k, respectivamente. Los espectros suma (Figura 3.41c y Figura 3.41j), muestran los bordes de adsorción característicos de cada uno de los elementos presentes en ambas composiciones (K -L<sub>2,3</sub> 294 eV, O-K 530 eV, Mn-L<sub>2,3</sub> 649 eV, Fe-L<sub>2,3</sub> 708 eV, Ti-L<sub>2,3</sub> 455 eV). De este modo, seleccionando el borde de energía de cada uno de los elementos, se pueden obtener mapas composicionales que se observan en la Figura 3.41d-h, para la hollandita dopada con Fe y Figura 3.41l-p, para la dopada con Ti. En el óxido dopado con Fe, los mapas químicos sugieren que el Fe (Figura 3.41e) y el Mn (Figura 3.41d) se encuentran en las mismas posiciones, dando lugar a una disposición alterna con respecto al K (Figura 3.41f); en buen acuerdo con el modelo estructural (Figura 3.41a). El mapa químico que contempla todos los elementos presentes en este óxido permite visualizar la situación anteriormente descrita (Figura 3.41h). De modo análogo, en el óxido dopado con Ti, los mapas químicos confirman que el Ti (Figura 3.41m) y el

Mn (Figura 3.41II) ocupan las mismas posiciones, alternándose con las posiciones ocupadas por el K (Figura 3.41I). Para esta composición, en vez de representar el mapa químico completo, resulta más sencilla la visualización de los mapas del metal de transición y el potasio (Figura 3.41o y Figura 3.41p).

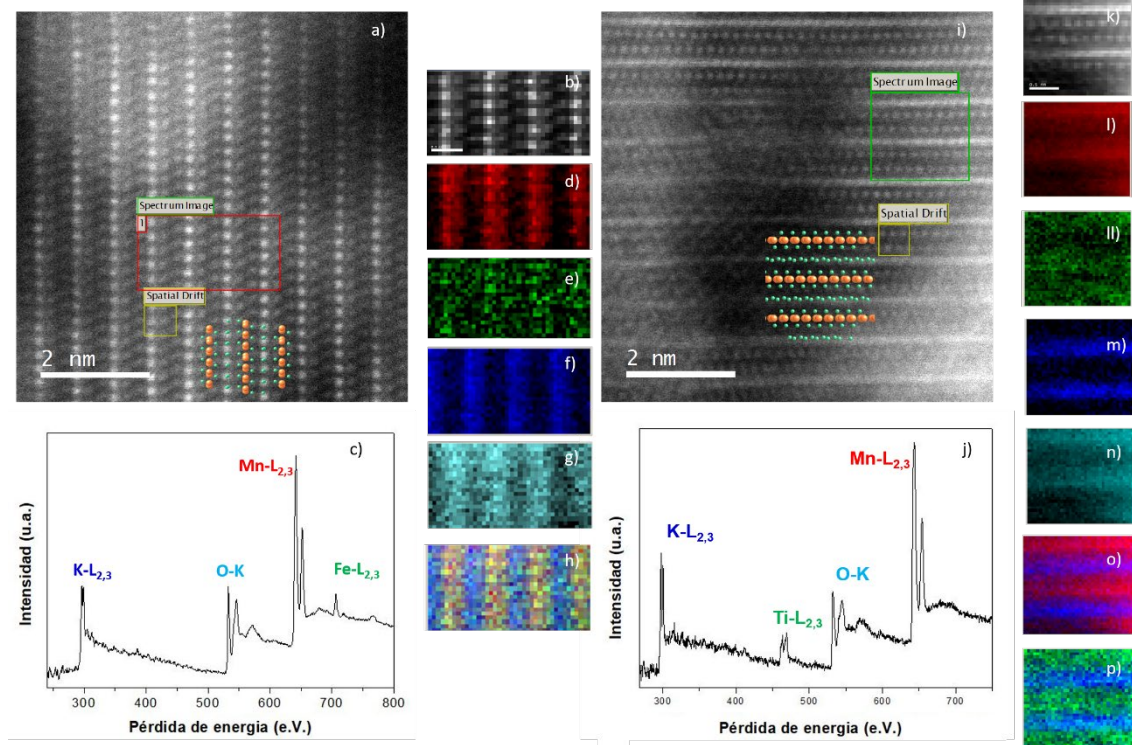


Figura 3.41 a) Imagen STEM-HAADF de  $K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_6$ , b) Imagen HAADF online, adquirida simultáneamente con el espectro EELS, c) espectro suma, d) mapa químico correspondiente al borde  $L_{2,3}$  del Mn, e) mapa químico correspondiente al borde  $L_{2,3}$  del Fe, f) mapa químico correspondiente al borde L del K, g) mapa químico correspondiente al borde K del O, h) mapa químico completo, i) Imagen STEM-HAADF de  $K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_6$ , j) espectro suma, k) imagen HAADF online, l) mapa químico del borde Mn- $L_{2,3}$ , ll) mapa químico del borde Fe- $L_{2,3}$ , m) mapa químico del borde K- $L_{2,3}$ , n) mapa químico del borde O-K, o) mapa químico de los bordes K- $L_{2,3}$  y Mn- $L_{2,3}$

En el caso de la hollandita dopada con Ce, el estudio realizado indica que dicho catión está presente en todas las zonas analizadas. Sin embargo, no se ha podido identificar, mediante esta técnica, las posiciones que ocupa dicho catión en la celda unidad. Efectivamente, el conjunto de espectros-imagen realizados tanto en dirección paralela como perpendicular al eje largo de la estructura proporcionan una distribución de Ce aleatoria en el material. Esta situación está, probablemente, relacionada con la intensidad, muy débil, de la señal Ce- $M_{4,5}$  debido al bajo porcentaje de dicho catión (3%). Los mapas químicos de la Figura 3.42, correspondiente a la zona marcada en la imagen HAADF (Figura 3.42a) de una partícula perpendicular al eje c, muestran la distribución alterna de cationes Mn (Figura 3.42d) y K (Figura 3.42e) mientras que la señal del Ce (Figura 3.42f) es muy ruidosa y dispersa sobre todo

el área analizada. Para mayor claridad también pueden verse los mapas combinados de las señales K-Mn (Figura 3.42g) y K-Ce (Figura 3.42h).

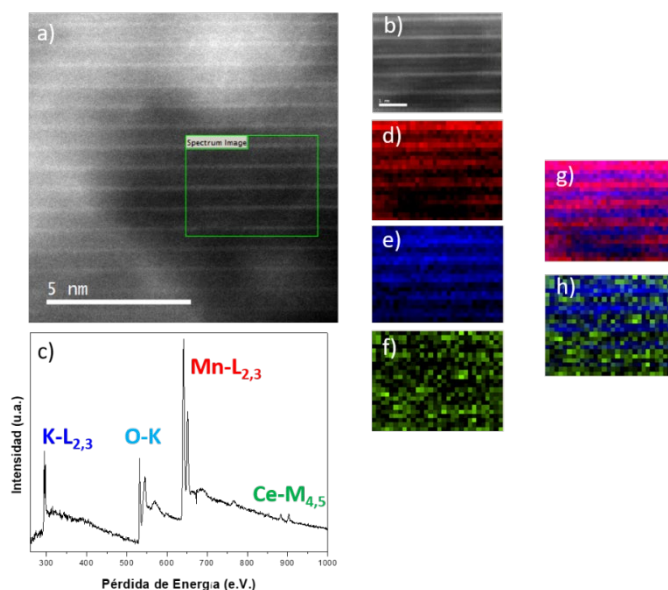


Figura 3.42 a) Imagen HAADF de  $K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_6$ , de una partícula perpendicular al eje de zona [001], b) Imagen HAADF online, adquirida simultáneamente con el espectro EELS, c) espectro suma, d) mapa químico correspondiente al borde L<sub>2,3</sub> del Mn, e) mapa químico correspondiente al borde L del K, f) mapa químico correspondiente al borde M<sub>4,5</sub> del Ce, g) mapa químico correspondiente a los bordes del Mn y K, h) mapa químico correspondiente a los bordes del K y Ce.

En la Figura 3.43 se muestra un estudio equivalente en una partícula a lo largo del eje de zona [001]. En ambos ejemplos (Figura 3.32 y Figura 3.43) se aprecia la alternancia de los cationes K y Mn; no es posible dar una localización concreta para el Ce.

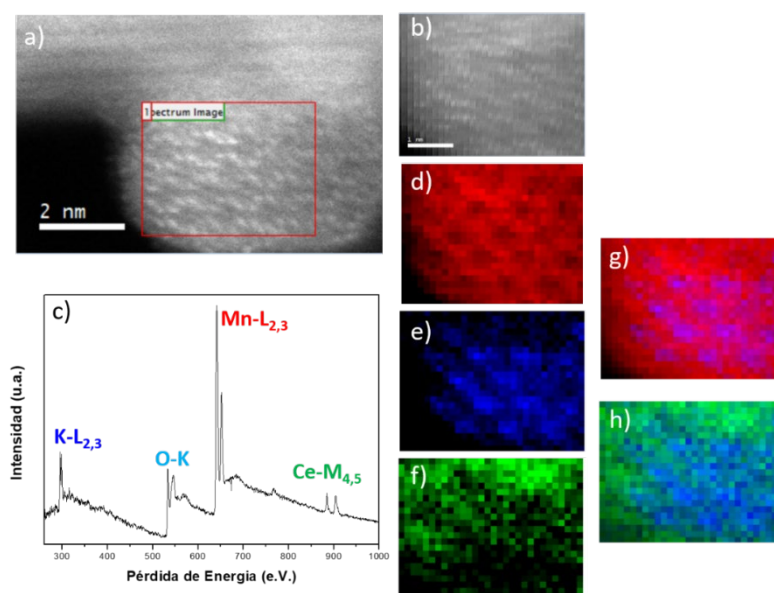


Figura 3.43 a) Imagen HAADF de  $K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_6$ , de una partícula a lo largo del eje de zona [001], b) Imagen HAADF online, adquirida simultáneamente con el espectro EELS, c) espectro suma, d) mapa químico correspondiente al borde L<sub>2,3</sub> del Mn, e) mapa químico correspondiente al borde L del K, f) mapa químico correspondiente al borde M<sub>4,5</sub> del Ce, g) mapa químico correspondiente a los bordes del Mn y K, h) mapa químico correspondiente a los bordes del K y Ce.

Con objeto de evaluar la homogeneidad composicional a nivel local de los óxidos dopados, se analizó la composición catiónica relativa a partir de espectros EELS a lo largo de una línea (espectro-línea) de aproximadamente 3 nm, con una dispersión en energía de 0.25 eV en distintas partículas de las muestras. En todos los casos, el análisis indicó la presencia de K, Mn y dopante en una relación próxima a la nominal, dentro del error experimental. En la Tabla 3.21 se recoge la composición catiónica relativa promedio (se analizaron en torno a 10 partículas en cada muestra) para muestras con distinto dopaje. A modo de ejemplo, se ha representado uno de estos espectros-línea para cada uno de los sistemas (Figura 3.44-Figura 3.46) estudiados. Las figuras a, b y c representan la imagen HAADF (en la que se superpone la línea a lo largo de la cual se adquieren los espectros), el espectro suma y el perfil de intensidad HAADF, respectivamente. Los perfiles de intensidad de cada elemento y su composición relativa se muestran en d-e.

Tabla 3.21 Composición catiónica promedio de hollanditas dopadas, determinadas en espectro línea

	<b>Composición catiónica promedio espectro línea (<math>\pm 0.1</math>)</b>	<b>Composicion catiónica promedio microsonda</b>
<b>HolIR15Fe</b>	$K_{0.08}Mn_{0.88}Fe_{0.13}O_x$	$K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_6$
<b>HolIH5Ti</b>	$K_{0.06}Mn_{0.93}Ti_{0.09}O_x$	$K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_6$
<b>HolIR5Ce</b>	$K_{0.07}Ce_{0.04}MnO_x$	$K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_6$

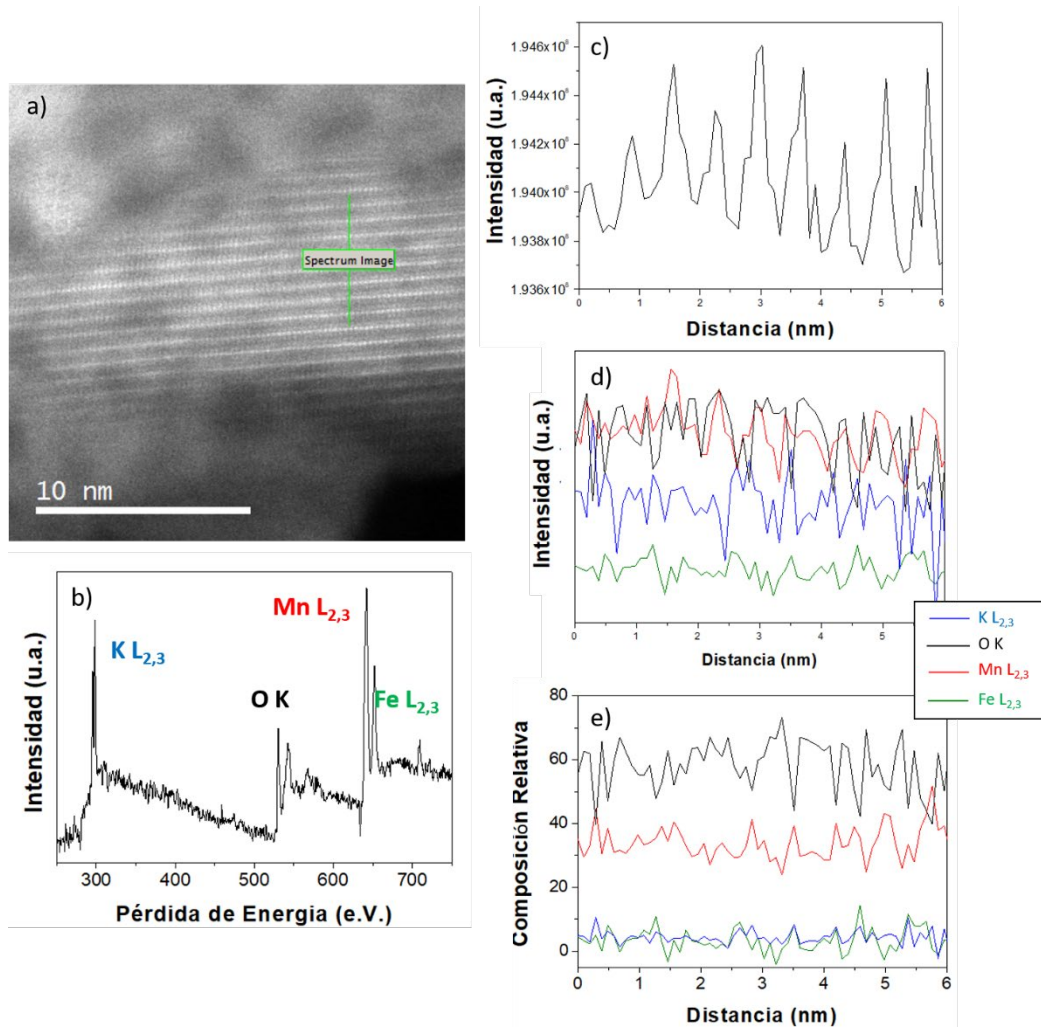


Figura 3.44 Espectro-línea  $K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_{\delta}$  a) Imagen de HAADF, b) espectro suma, c) perfil HAADF de la línea analizada, d) distribución de la intensidad de la señal EELS, e) distribución de la composición relativa

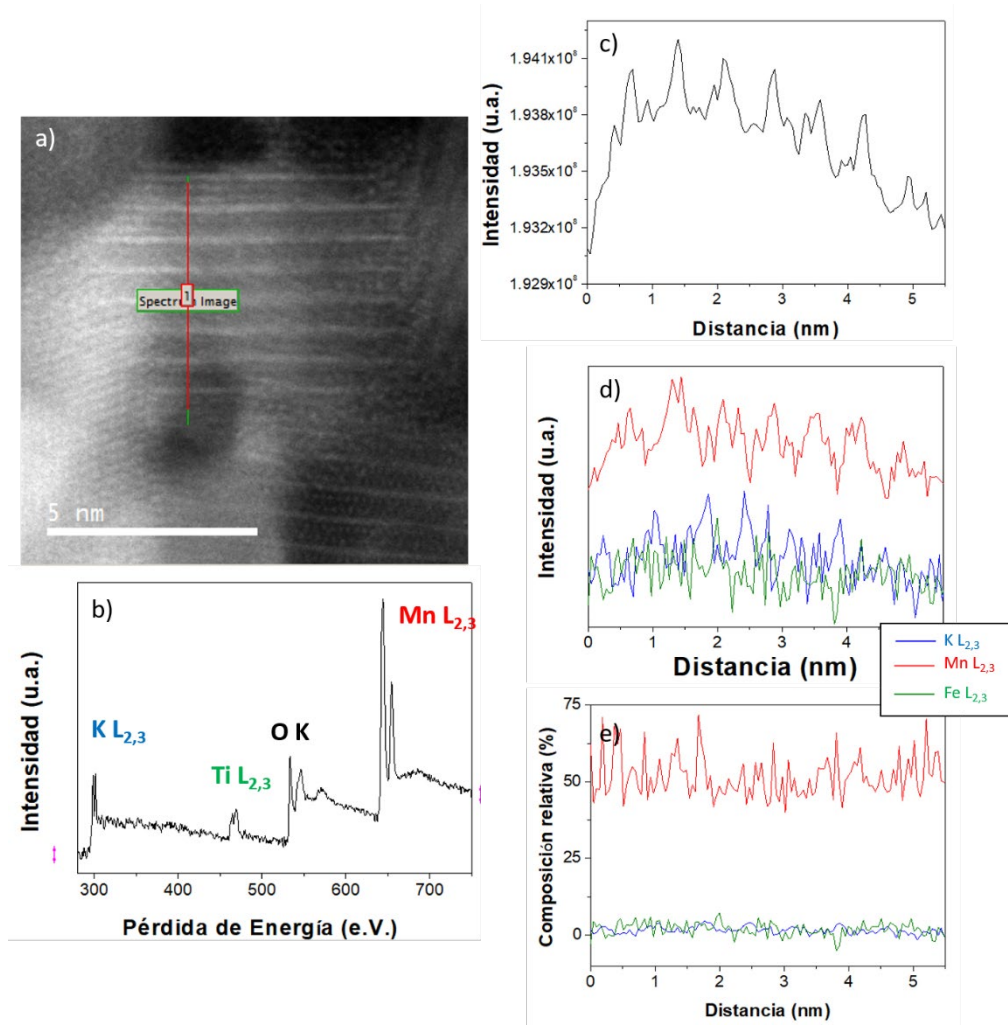


Figura 3.45 Espectro-línea  $K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_6$  a) Imagen de HAADF, b) espectro suma, c) perfil HAADF de la línea analizada, d) distribución de la intensidad de la señal EELS, e) distribución de la composición relativa

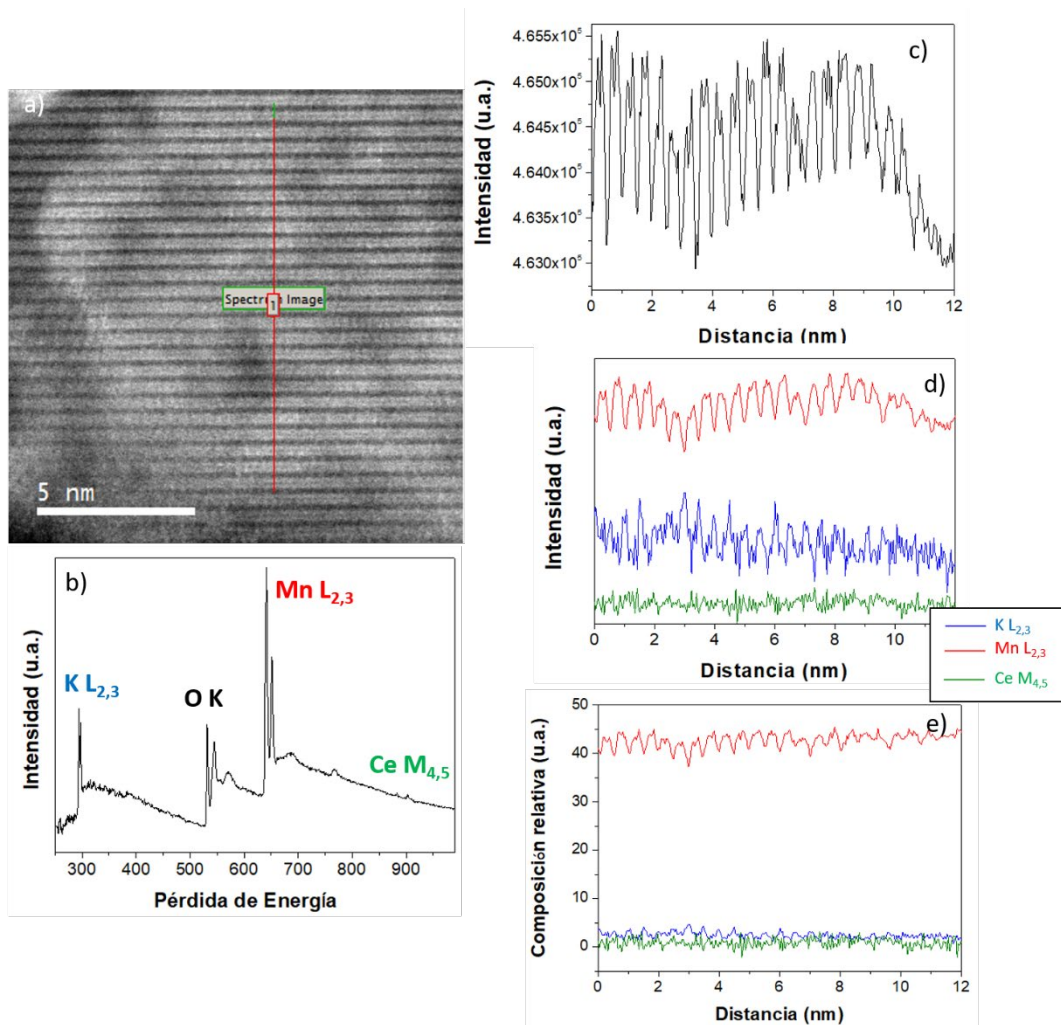


Figura 3.46 Espectro-línea  $K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_6$  a) imagen de HAADF, b) espectro suma, c) perfil HAADF de la línea analizada, d) distribución de la intensidad de la señal EELS, e) distribución de la composición relativa

El estudio del estado de oxidación del Mn mediante EELS en los óxidos dopados se realizó, de nuevo, a partir de la comparación de la posición en energía con patrones ( $CaMnO_2$  ( $Mn^{2+}$ ),  $LaMnO_3$  ( $Mn^{3+}$ ) y  $Ca_3Mn_2O_8$  ( $Mn^{4+}$ )) y el cálculo de la relación  $L_{2,3}$ . El estado de oxidación del Fe y del Ti se evaluó por comparación con la posición de patrones ( $FeTiO_3$  ( $Fe^{2+}$ ),  $Fe_2O_3$  ( $Fe^{3+}$ ),  $Ti_2O_3$  ( $Ti^{3+}$ ) y  $TiO_2$  ( $Ti^{4+}$ )). Los espectros se recogieron a lo largo de líneas, poniéndose de manifiesto, inicialmente, que las muestras dopadas se reducen, bajo el haz de electrones, con mucha más facilidad que la muestra sin dopar. Por ello fue necesario tener especial cuidado no sólo en utilizar tiempos cortos (<30s) sino en recoger los espectros a lo largo de la línea a distancias lo suficientemente separados ( $d > 1 \text{ \AA}$ ).

La Figura 3.47 resume el estudio del estado de oxidación del Mn y del Fe en la hollandita de composición  $K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_6$  (HollR15Fe). Las dos señales características Mn- $L_{2,3}$  y Fe- $L_{2,3}$  (Figura 3.47a) se comparan, de forma independiente, con los patrones correspondientes de Mn (Figura 3.47b) y Fe (Figura 3.47c), respectivamente. De nuevo, como en la hollandita sin dopar, la posición y forma del borde Mn- $L_{2,3}$  sugiere la presencia de manganeso en estado de oxidación

mixto  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . En el caso del Fe, la señal correspondiente coincide con la del patrón del  $Fe^{3+}$  ( $Fe_2O_3$ ), situándose, claramente, a la derecha del patrón de  $Fe^{2+}$  ( $FeTiO_3$ ). Los resultados del estudio equivalente realizado en la hollandita dopada con Ti, de composición  $K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_6$  (HollH5Ti) se representan en la Figura 3.48, indicando la presencia de  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$  y  $Ti^{4+}$ , de acuerdo con su posición respecto a los patrones.

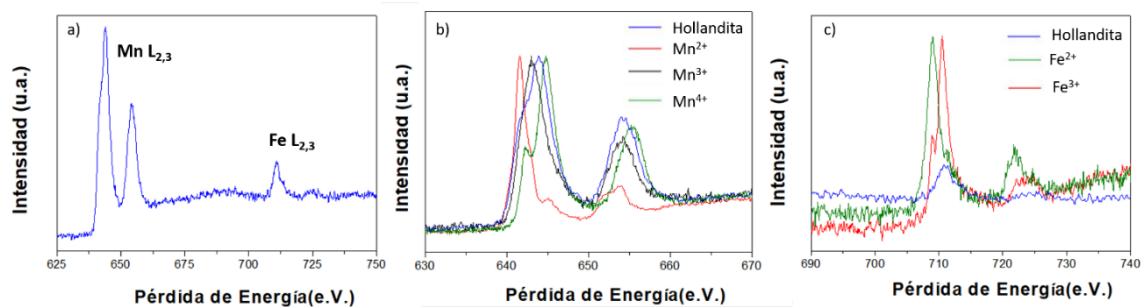


Figura 3.47 a) Espectro EELS representativo de una hollandita dopada con Fe ( $K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_6$ ). Comparación de los bordes b) Mn-L<sub>2,3</sub> y c) Fe-L<sub>2,3</sub> de dicho óxido con los bordes de patrones de óxidos con estado de oxidación conocido.

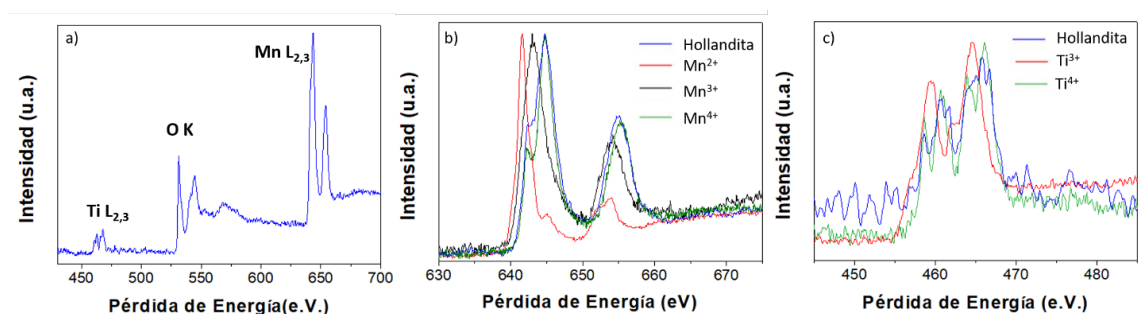


Figura 3.48 a) Espectro EELS representativo de una hollandita dopada con Ti ( $K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_6$ ). Comparación de los bordes b) Mn-L<sub>2,3</sub> y c) Ti-L<sub>2,3</sub> de dicho óxido con los bordes de patrones de óxidos con estado de oxidación conocido.

Finalmente, en la hollandita dopada con Ce (Figura 3.49a), el estado de oxidación del Mn también se situaría entre  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , a la vista de la posición en energía de la señal en relación con los patrones (Figura 3.49b). En cuanto al estado de oxidación del Ce, no se ha podido todavía realizar la comparación con patrones medidos en las mismas condiciones experimentales de la muestra. Así en la figura Figura 3.49c se ha representado únicamente la señal experimental Ce-M<sub>4,5</sub>. Nótese la alta relación señal ruido debido fundamentalmente a la pequeña cantidad de Ce presente, lo que dificulta su interpretación. De acuerdo con la bibliografía [81] (ver Figura 3.49d), las líneas M<sub>5</sub> y M<sub>4</sub> del  $Ce^{4+}$  están separadas por una diferencia de energía de 17.6 eV y consisten en dos máximos principales simétricos (B y B') a 884 y 901.6 e.V a los que siguen dos máximos anchos de menor intensidad (Y y Y'). Además, también aparece

un máximo débil (A) en el borde  $M_5$  a 879.0 eV. En el  $Ce^{3+}$ , la línea  $M_5$  tiene un máximo de baja intensidad en torno a 878 eV y un pinco principal ancho de 881.7 a 882.3 eV. La línea  $M_4$  es más asimétrica y presenta pequeños hombros en su parte izquierda. Si comparamos estas características con la señal  $Ce-M_{4,5}$  experimental (Figura 3.49c) podemos observar que la posición en energía es muy parecida a la del  $Ce^{4+}$  de la bibliografía y que también presenta los máximos débiles: A, Y e  $Y'$ . Sin embargo, también presenta características del  $Ce^{3+}$ , como por ejemplo la asimetría de la línea  $M_4$  y hombros en su parte izquierda. Aunque estos datos no son definitivos, el conjunto de resultados sugiere en una primera aproximación la coexistencia de  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$ .

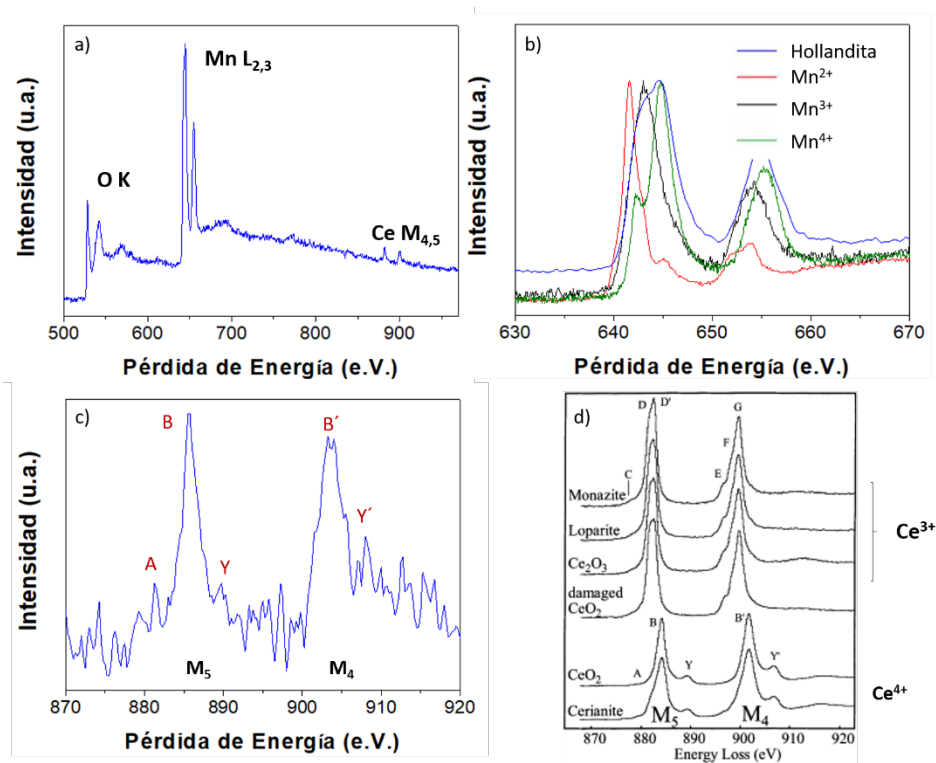


Figura 3.49 a) Espectro EELS representativo de una hollandita dopada con Ce ( $K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_8$ ). b) Comparación del borde  $Mn-L_{2,3}$  con los patrones de óxidos con estado de oxidación conocido, c) Señal  $Ce-M_{4,5}$ , d) Figura adaptada del trabajo de L. A. Garvie y colaboradores [81].

La relación  $Mn-L_{3/2}$  en las tres hollanditas dopadas está en buen acuerdo con la presencia de un estado de oxidación mixto, como se recoge en la Tabla 3.22. También se calculó la relación  $Fe-L_{2,3}$  cuya comparación con patrones, sugiere la presencia de  $Fe^{3+}$ . Sin embargo, consideramos que el dato de la posición en energía es más fiable, ya que la intensidad de la señal del Fe, especialmente el borde  $L_2$ , es bastante débil. En la hollandita dopada con titanio, tanto la forma, como la posición del borde del Ti, concuerdan con las del patrón de  $Ti^{4+}$ , lo que sugiere que dicho

metal se encuentra en estado de oxidación IV en la muestra. Debido a la complejidad de esta señal, no se analizó la relación  $L_{3/2}$ .

Tabla 3.22 Relación  $L_3/L_2$  para el borde del Mn y del Fe, para distintos óxidos de dichos metales de transición.

	$I_{Mn} (L_3/L_2)$	$I_{Fe} (L_3/L_2)$
$K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_8$	$1.9 \pm 0.1$	$5.3 \pm 0.1$
$K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_8$	$2.0 \pm 0.1$	
$K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_8$	$2.0 \pm 0.1$	
$Ca_2Mn_3O_8$ (Patrón $Mn^{4+}$ )	$1.8 \pm 0.1$	
$LaMnO_3$ (Patrón $Mn^{3+}$ )	$2.4 \pm 0.1$	
$CaMnO_2$ (Patrón $Mn^{2+}$ )	$4.6 \pm 0.1$	
$Fe_2O_3$ (Patrón $Fe^{3+}$ )		$5.2 \pm 0.1$
$FeTiO_3$ (Patrón de $Fe^{2+}$ )		$3.9 \pm 0.1$

Por otra parte, se llevó a cabo la estimación del valor numérico del estado de oxidación del Mn utilizando la relación  $L_{2,3}$  de acuerdo con el procedimiento descrito en la hollandita sin dopar. En las distintas zonas analizadas, en las tres hollanditas dopadas con Fe (15%), Ti (5%) y Ce (3%) se han obtenido, mayoritariamente, estados de oxidación promedio (en cada línea) del Mn entre 3.75 y 3.9. En los tres casos, también se han encontrado, de forma minoritaria, zonas en las que el estado de oxidación de dicho catión es prácticamente 4, a pesar de la presencia de K y dopante (Fe o Ti). El valor promedio correspondiente a un conjunto de líneas para cada una de las muestras se recoge en la Tabla 3.23. A modo de ejemplo, en las Figura 3.50, Figura 3.51 y Figura 3.52 se muestra una representación característica, para cada muestra, del estado de oxidación del Mn en función de la distancia. En cada caso, en la gráfica se incluye el estado de oxidación del Mn a lo largo de la línea junto con su desviación estándar. Para cada punto se incluye una barra de error calculada, como se ha indicado anteriormente para la hollandita sin dopar.

Tabla 3.23 Estado de oxidación promedio del Mn, en hollanditas dopadas.

	<b>Estado de oxidación promedio espectro línea</b>
$K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_8$	$3.8 \pm 0.1$
$K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_8$	$3.9 \pm 0.1$
$K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_8$	$3.8 \pm 0.1$

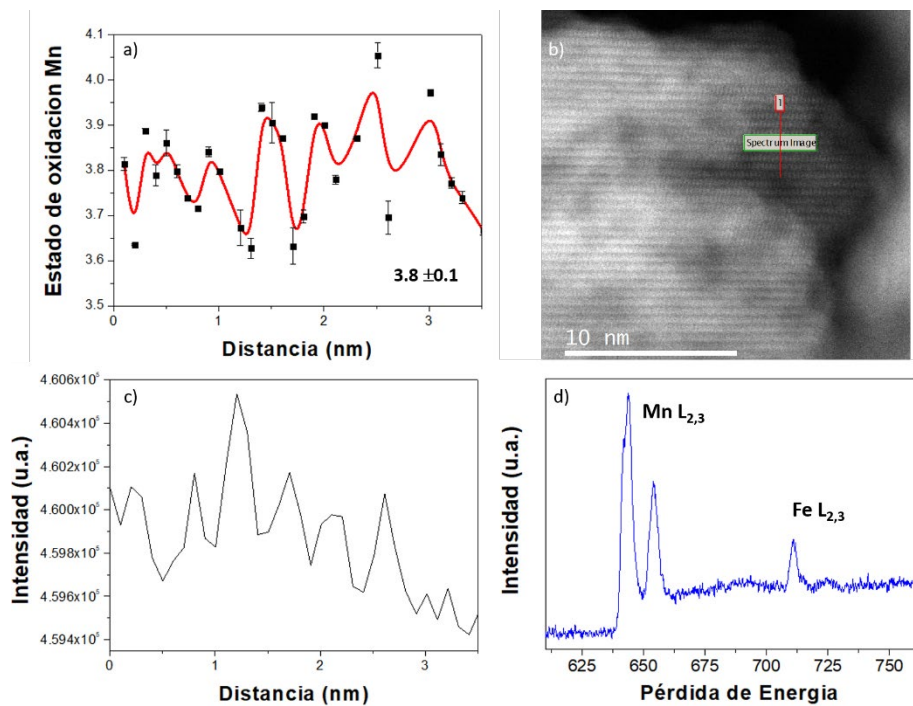


Figura 3.50 Hollandita dopada con Fe ( $K_{0.09}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_6$ ) a) Representación del estado de oxidación del Mn vs distancia junto con la barra de error (en color azul) b) Imagen HAADF, en la que se marca la línea a lo largo de la cual se adquirieron los espectros, c) perfil de intensidad a lo largo de la línea, d) Espectro suma.

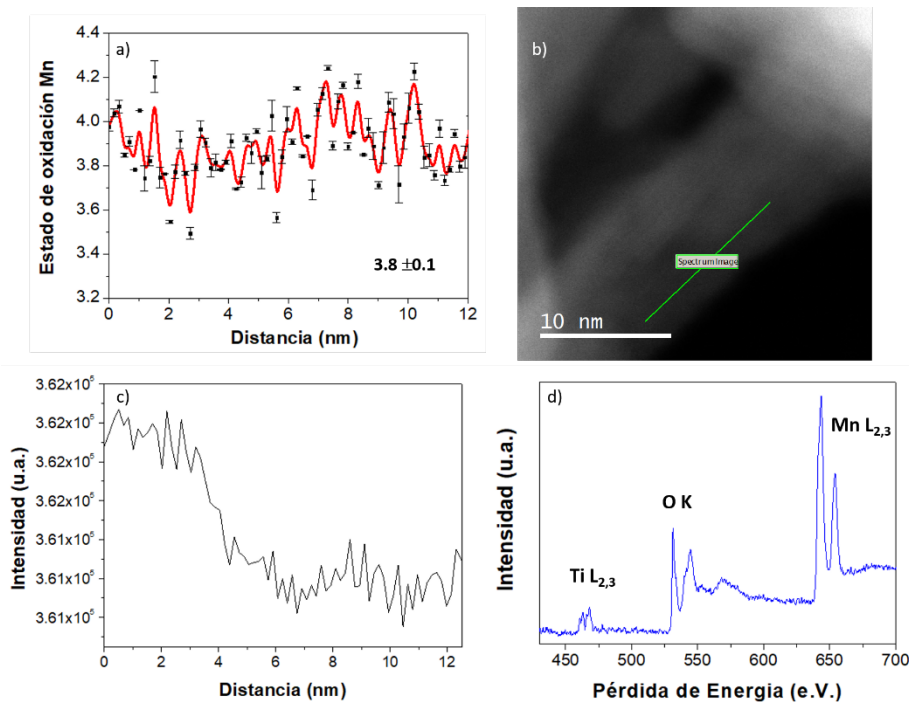


Figura 3.51 Hollandita dopada con Ti ( $K_{0.11}Mn_{0.92}Ti_{0.08}O_6$ ) a) Representación del estado de oxidación del Mn vs distancia junto con la barra de error (en color azul) b) Imagen HAADF, en la que se marca la línea a lo largo de la cual se adquirieron los espectros, c) perfil de intensidad a lo largo de la línea, d) Espectro suma.

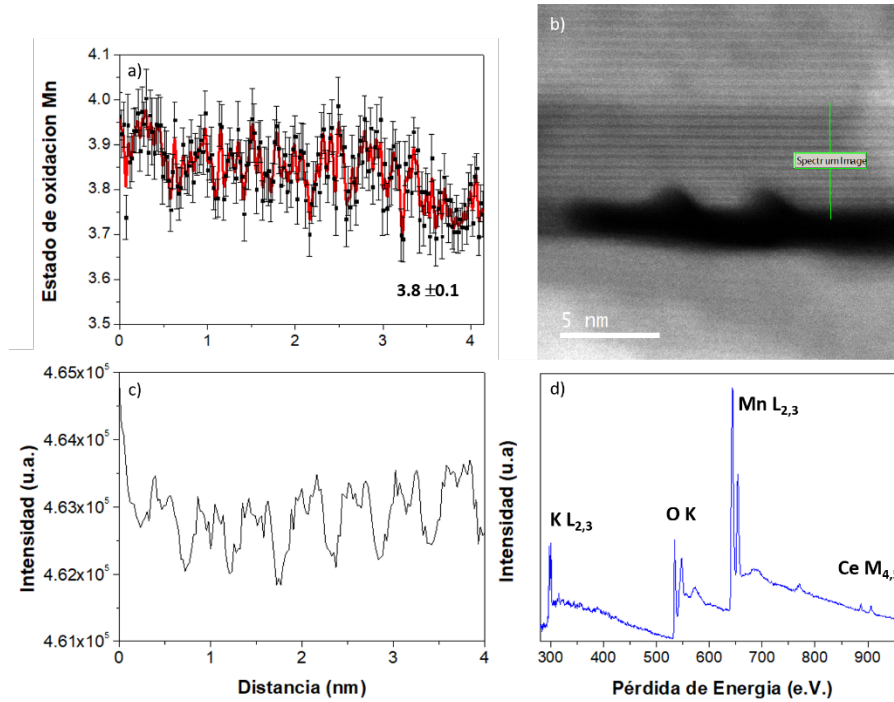


Figura 3.52 Hollandita dopada con Ce ( $K_{0.12}Ce_{0.03}MnO_8$ ) a) Representación del estado de oxidación del Mn vs distancia junto con la barra de error (en color azul) b) Imagen HAADF, en la que se marca la línea a lo largo de la cual se adquirieron los espectros, c) perfil de intensidad a lo largo de la línea, d) Espectro suma.

Todos los datos aportados permiten, por tanto, concluir que el Mn presenta un estado de oxidación mixto  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , siendo este último mayoritario, tanto en las hollanditas dopadas como sin dopar. Dentro de las dificultades que presenta el estudio del estado de oxidación de los dopantes, debido a su menor concentración con respecto al Mn, los datos experimentales sugieren la presencia de  $Fe^{3+}$  y  $Ti^{4+}$ .

### 3.3.6 Tomografía electrónica

Dada la similitud observada entre las imágenes TEM/STEM 2D de las distintas muestras de hollanditas, se realizó un estudio morfológico más preciso, en 3D, del óxido sin dopar mediante técnicas de tomografía electrónica. Se registraron series tomográficas tanto en modo TEM-BF como en modo STEM-HAADF, a 80 kV (consultar Anexo: *Técnicas Experimentales*).

La Figura 3.53a muestra las imágenes correspondientes a algunas de las inclinaciones, registradas en el experimento de tomografía en modo TEM-BF (HRTEM). Se observa claramente la morfología en forma de hilo de las partículas de esta muestra. Algunas de las imágenes sugieren de hecho que las partículas contienen más de una estructura fibrilar.

En efecto, la reconstrucción tomográfica de la partícula mostrada en la Figura 3.53a está formada por un total de tres nanohilos, cada uno de ellos con diámetros de 10-20 nm (Figura 3.53b). Es más, al analizar con más detalle las secciones transversales (orthoslices) que pueden obtenerse a partir del volumen reconstruido, se observa que dichos nanohilos presentan una sección regular, con caras bien definidas (Figura 3.53c). Las secciones transversales de las reconstrucciones sugieren, además, que la unión de los distintos nanohilos se verifica a través de determinadas caras cristalográficas. Es importante destacar en este punto la dificultad de la reconstrucción de una serie tomográfica como ésta, a partir de imágenes HRTEM, debido a la aparición de contrastes de difracción, que deben eliminarse antes de proceder a realizar la reconstrucción. A pesar de ello, la calidad de las reconstrucciones es lo suficientemente elevada como para revelar la presencia, en 3D, de algunos de los planos cristalinos característicos de la estructura hollandita.

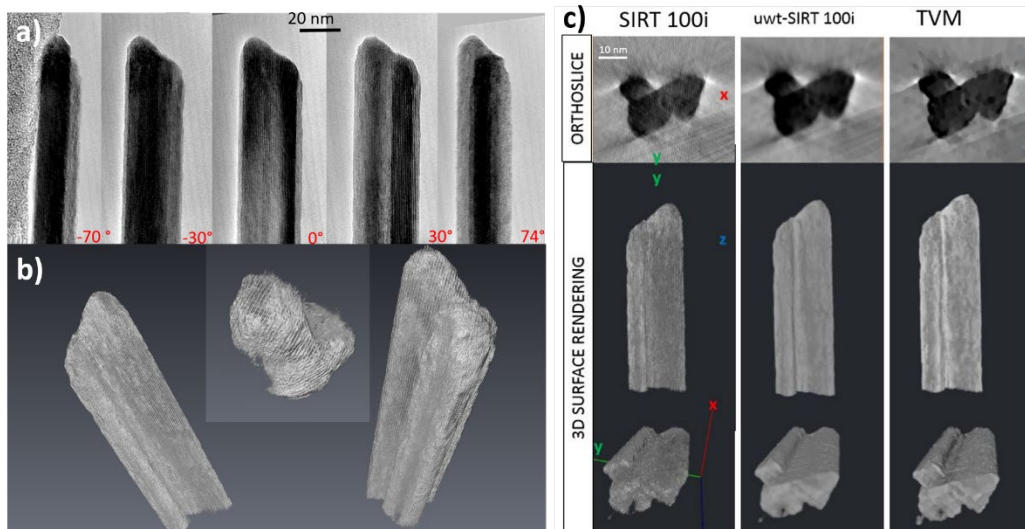


Figura 3.53 Serie tomográfica de imágenes BF-HRTEM (a) y su reconstrucción tomográfica (b y c), para la cual se han utilizado distintos algoritmos (c)

Los resultados obtenidos de la reconstrucción tomográfica realizada a partir de imágenes registradas en modo HAADF-STEM, están en buen acuerdo con los resultados de tomografía BF-TEM. Así, en la Figura 3.54, que muestra la reconstrucción de una serie tomográfica HAADF-STEM registrada sobre el óxido sin dopar, el cristal de forma fibrilar está integrado por cuatro nanohilos, unidos entre sí en una configuración que otorga a la fibra completa una sección en forma de aspa o cruz.

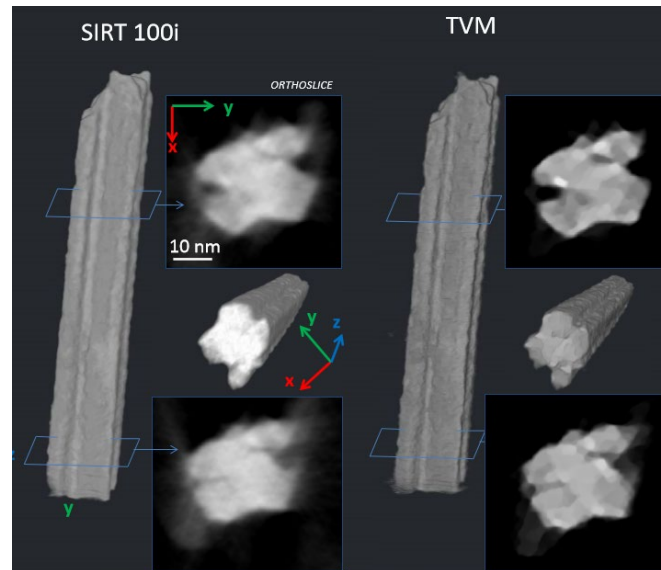


Figura 3.54 Reconstrucción tomográfica de imágenes HAADF-STEM

En ningún caso se encontraron en la muestra nanohilos aislados. La formación de estos agregados sugiere, por tanto, que el crecimiento cristalino tiene lugar, en este caso, a través de un mecanismo de acoplamiento orientado, *oriented attachment mechanism*; en buen acuerdo con el trabajo de Portehault y colaboradores [30].

### 3.3.7 Espectroscopia EDS cuantitativa

Con objeto de complementar la información obtenida mediante difracción de neutrones, espectroscopia EELS y Reducción Térmica Programada, se ha determinado el contenido en oxígeno a nivel local mediante Espectroscopia EDS cuantitativa. La técnica utiliza aproximaciones crono-espectroscópicas que permiten la determinación del contenido en oxígeno a  $t = 0$  es decir cuando el deterioro de la muestra aún no ha comenzado (consultar *Anexo Técnicas Experimentales*), lo que hace posible el estudio de materiales sensibles bajo el haz de electrones. El estudio se ha realizado, exclusivamente, en la fase hollandita sin dopar.

La Figura 3.55 muestra la imagen STEM-HAADF y los mapas químicos característicos de los elementos presentes, K, Mn y O de uno de los nanohilos de hollandita analizados. De acuerdo con los mapas químicos, los tres elementos se encuentran distribuidos de forma homogénea en todo el nanohilo.

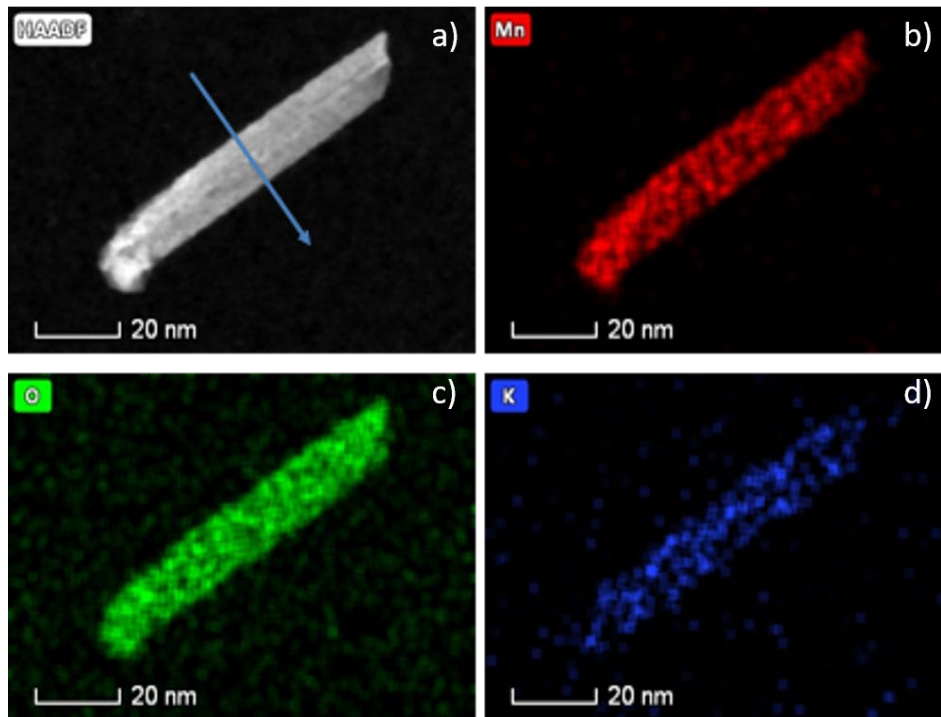


Figura 3.55 a) Imagen HAADF-STEM y mapas químicos de b) Mn (b), c) O y d) K de un nanohilo de la hollandita.

La Figura 3.56a muestra la variación del número neto de cuentas registradas para cada uno de los elementos a lo largo de la línea marcada sobre la imagen HAADF-STEM. Se observa claramente que los elementos que muestran mayor número de cuentas son Mn y O, siendo mucho menos intensa la señal de K. Por otro lado, son claras las variaciones locales en el número neto de cuentas en todas las señales, si bien dichas variaciones siguen tendencias distintas en cada elemento.

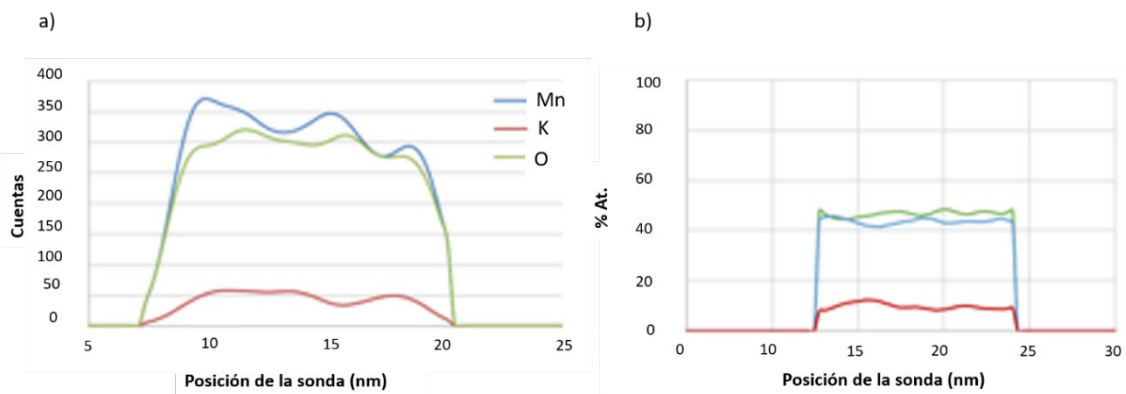


Figura 3.56 a) Perfil de intensidad de las señales de Mn, K y O, a lo largo de la línea marcada en la Figura 3.55a. Se representan valores de cuentas netas en el espectro, es decir tras sustraer el fondo, en función de la posición de la sonda; b) Variación del porcentaje de cada uno de los elementos a lo largo del perfil, a partir de una cuantificación mediante factores de Cliff-Lorimer.

Si se realiza una cuantificación de los porcentajes de cada elemento mediante el procedimiento de factores Cliff-Lorimer, se obtienen los perfiles de concentración que se muestran en la Figura 3.56b. Nótese que las variaciones de concentración a lo largo del perfil

quedan más atenuadas. La estimación de la composición media del nanohilo en el perfil da lugar a los resultados que se recogen en la Tabla 3.24. Con estos valores, las relaciones atómicas O/Mn y K/Mn resultantes son de 1.07 y 0.22 respectivamente. La relación K/Mn resulta alta y la O/Mn muy baja, si se compara con los valores obtenidos tanto por difracción de neutrones como por microsonda. Ambas desviaciones en la composición del sólido se deben, fundamentalmente, a que en la cuantificación realizada el porcentaje de oxígeno es muy bajo, lo que está relacionado claramente con la absorción de la señal del O.

Tabla 3.24 Composición media del nanohilo en el perfil calculada mediante el método de factores de Cliff-Lorimer

	<b>Mn</b>	<b>K</b>	<b>O</b>
<b>At. %</b>	44	9	47

Para solventar esta limitación se aplicó el método de factores Z. Se partió de un valor experimental del factor Z para el oxígeno de 60.9 kg·e<sup>-</sup>/m<sup>2</sup>·fotón medido a 80kV teniendo en cuenta una sección eficaz tipo Shreiber-Wimm, para un sistema Super X [82].

A partir de este valor del factor Z para el oxígeno, se estimaron los valores de los factores Z para Mn y K. Para ello se empleó la siguiente relación entre los factores de Cliff-Lorimer y los factores Z:

$$K_{AB} = \frac{\zeta_A}{\zeta_B} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Por tanto, podemos escribir:

$$\zeta_{Mn} = K_{Mn-O} \cdot \zeta_O \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$\zeta_K = K_{K-O} \cdot \zeta_O \quad \text{Ec. 3.3}$$

De esta forma, tenemos una primera estimación de los factores Z para todos los elementos que necesitamos y podemos, por tanto, comenzar el proceso iterativo descrito en el *Anexo de Técnicas Experimentales*, que nos llevará finalmente a un espesor y a una composición.

Para validar si el procedimiento empleado es adecuado, se comparó el valor del espesor obtenido mediante el método de factores Z con el determinado experimentalmente mediante la reconstrucción de la serie tomográfica.

La Figura 3.57 muestra las secciones transversales, a lo largo de un plano paralelo (XY) y otro perpendicular (XZ) al eje del nanohilo, obtenidas mediante dos reconstrucciones distintas: la convencional de tipo SIRT, con 100 iteraciones, y la avanzada, combinando UWT y TVM 3D.

Llegados a este punto, es importante destacar varios aspectos. En primer lugar, parece clara la necesidad de emplear los procedimientos de reconstrucción avanzados para conseguir la mejor definición posible en la reconstrucción y evitar las distorsiones en la forma del nanohilo. Esto es particularmente visible si se comparan las secciones del volumen reconstruido a lo largo de los planos XZ, que es dónde se acumulan los efectos de elongación asociados al fenómeno denominado de missing-wedge [83]. La suma de ambos efectos, peor definición y distorsión en la reconstrucción, hacen que la estimación del espesor del nanohilo en las zonas analizadas conlleve un error significativo si se emplea la aproximación de reconstrucción convencional SIRT. Por tanto, parece clara la necesidad de emplear los algoritmos avanzados en el procedimiento de cuantificación que se propone.

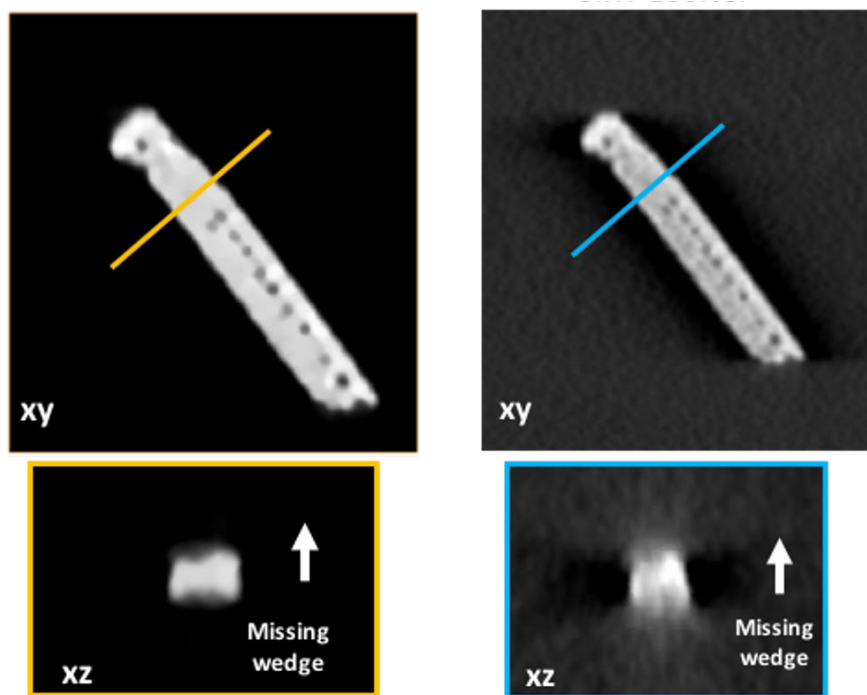


Figura 3.57 Secciones longitudinales (XY) y transversales (XZ) de las reconstrucciones de la serie tomográfica realizada sobre el nanohilo de la Figura 3.55. A la izquierda se muestran los resultados obtenidos empleando la reconstrucción UWT-TVM 3D; a la derecha los obtenidos mediante 100 iteraciones SIRT. El efecto de missing-wedge distorsiona las dimensiones del nanohilo en la dirección de análisis EDS y dificulta una medida fiable del espesor del nanohilo.

En segundo lugar, parece claro que los nanohilos presentan cierta porosidad interna. Este hecho da lugar a variaciones locales del espesor que pueden llegar a ser significativas, dado que el tamaño de los poros es del orden del 20% del diámetro de los nanohilos. Se requiere, por tanto, localizar de forma exacta sobre la reconstrucción tomográfica, la zona empleada para realizar el análisis cuantitativo EDS.

La Figura 3.58 muestra el resultado de la reconstrucción 3D del nanohilo analizado y un mapa de espesores del nanohilo en cada punto de la muestra. Nótese que el espesor varía en el

intervalo entre 7 y 9 nm, aproximadamente. Por su parte, la Figura 3.59a muestra la variación del espesor calculado mediante el método de factores Z a lo largo del perfil de la Figura 3.55. Los valores se sitúan en el intervalo 7-9 nm, en buen acuerdo con lo determinado mediante tomografía electrónica. Este resultado confirma, por tanto, la validez del método de cuantificación composicional propuesto.

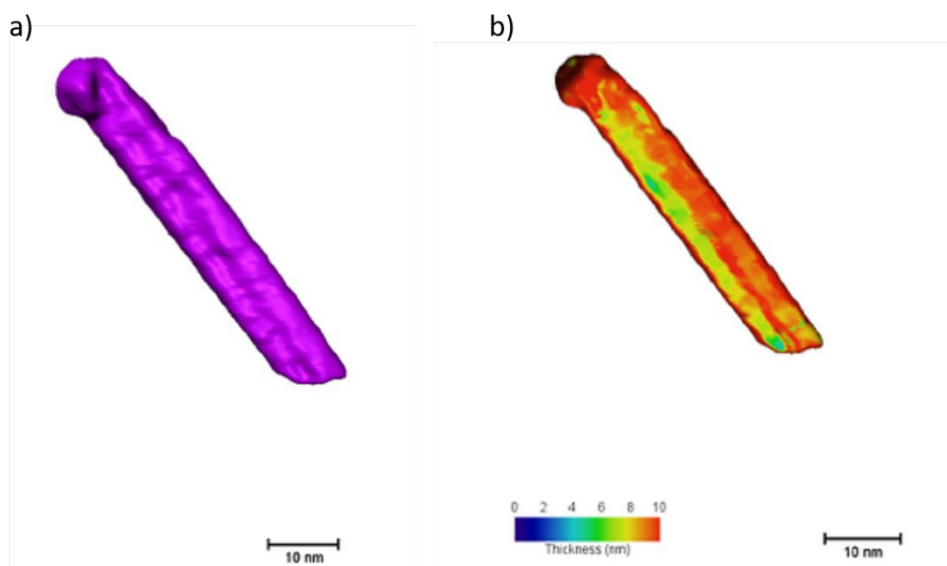


Figura 3.58 Reconstrucción 3D de la reconstrucción UWT-TVM 3D (a) y mapa de espesor (b) del nanohilo de la Figura 3.55. Se incluye tanto la barra de escala como una escala de colores para el mapa 3D de espesores.

La Figura 3.59b muestra la variación de la composición del nanohilo a lo largo del perfil. Se observa con claridad que, como sería de esperar, los valores fluctúan en un intervalo muy pequeño ( $\pm 3\%$ ). El valor medio de los porcentajes atómicos de Mn, O y K se recogen en la Tabla 3.25. Nótese cómo en este caso el % at. de oxígeno ha aumentado considerablemente respecto de la cuantificación realizada mediante factores de Cliff- Lorimer, llegando a un valor del orden del 61%. La relación molar K/Mn se aproxima, hasta el orden de las centésimas, al valor determinado mediante difracción de neutrones y la relación O/Mn se acerca más también a la determinada mediante esta técnica.

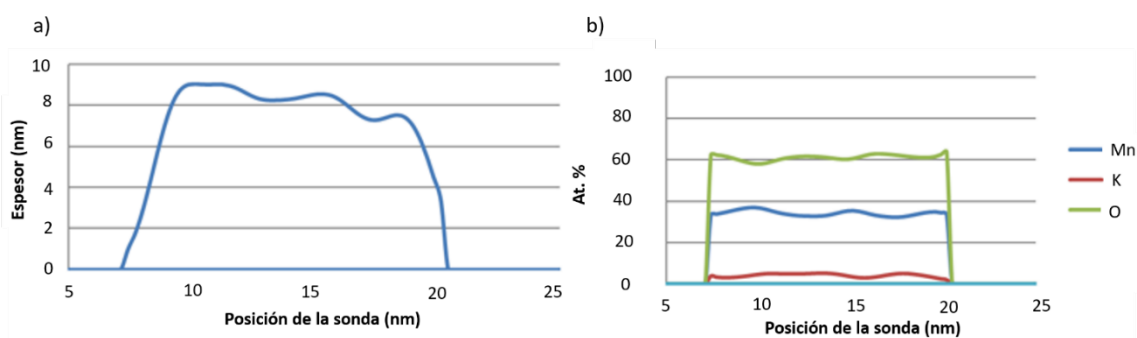


Figura 3.59 a) Estimación del espesor a lo largo del perfil empleando el método de factores zeta; b) estimación de los porcentajes atómicos de Mn, O y K a lo largo del perfil, empleando el método de factores zeta

Tabla 3.25 Composición media del nanohilo (en % atómicos) en el perfil calculada mediante el método de factores zeta. Se incluyen los valores de las relaciones molares respecto al Mn.

	Mn	K	O		K/Mn	O/Mn
<b>At. %</b>	34.3	4.4	61.2	<b>Relación</b>	0.13	1.78

Para entender las diferencias existentes entre el valor O/Mn determinado mediante STEM-EDS y difracción de neutrones debemos tener en cuenta, en mayor detalle, los efectos relacionados con el daño por irradiación durante el experimento de microscopía electrónica. Este efecto se hace visible, por ejemplo, en la serie de imágenes HAADF-STEM registradas durante el experimento STEM-EDS que se muestran en la Figura 3.60. Parece razonable que el potencial reductor del haz de electrones modifique, reduzca, cuan menos el contenido en O de la muestra y que, por tanto, sea necesario hacer un análisis más detallado del contenido de oxígeno considerando la variable tiempo. Es decir, se requiere de un estudio de tipo cronospectroscópico, que determine para tiempos de exposición crecientes al haz de electrones, el valor de las relaciones O/Mn y K/Mn. Este tipo de estudio puede realizarse con los registros realizados en nuestro experimento y los resultados de la cuantificación mediante el método de factores Z descritos anteriormente se muestran en la Figura 3.61 para los espectros correspondientes a tiempos totales de exposición de 15, 60, 120 y 240 segundos. Los perfiles de concentración de O a lo largo de la línea marcada sobre la Figura 3.55 muestran claramente una disminución del contenido de oxígeno a medida que aumenta el tiempo de exposición al haz de electrones, tal como cabe esperar, Figura 3.61a. La irradiación produce, tal como se observa en la Figura 3.61b, variaciones pequeñas en el espesor local de la muestra.

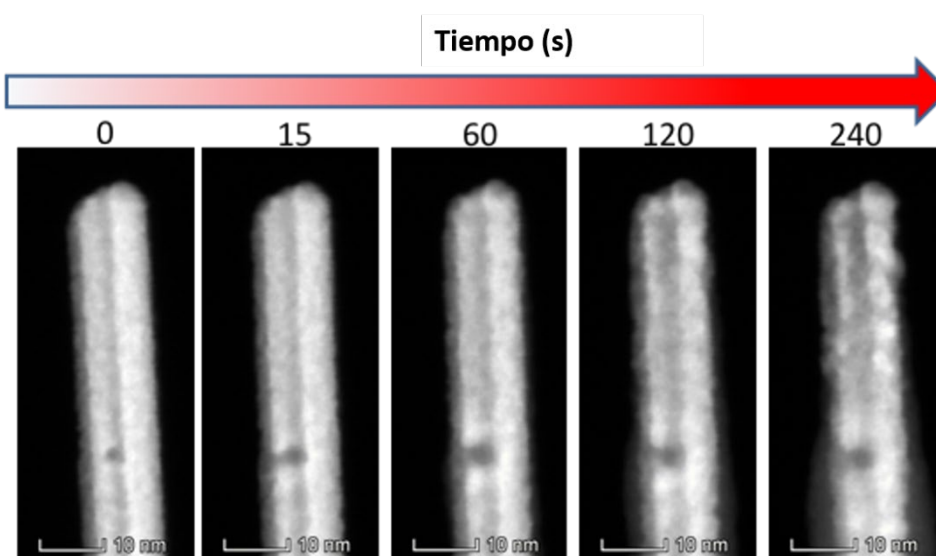


Figura 3.60 Secuencia de imágenes STEM-HAADF a tiempos crecientes, que ponen claramente de manifiesto los efectos de irradiación.

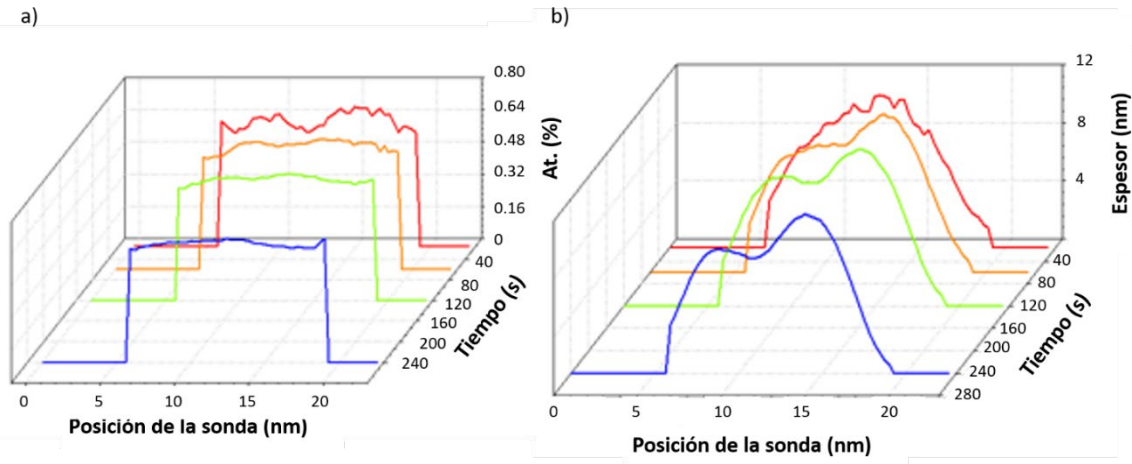


Figura 3.61 Evolución con el tiempo de a) irradiación del perfil de concentración de O y b) del espesor de muestra.

El valor del contenido medio de cada uno de los elementos en el perfil a los distintos tiempos de exposición al haz de electrones se recoge en la Tabla 3.26. De acuerdo con estos datos, la relación O/Mn sufre una variación de 0.3, desde 1.91 a t=0 hasta 1.61 tras cuatro minutos de exposición al haz de electrones. Por su parte, la relación K/Mn se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el experimento. Estos resultados indican claramente que el haz de electrones no modifica esencialmente el contenido catiónico de la muestra pero reduce, significativamente, el contenido de oxígeno.

Tabla 3.26 Evolución en el tiempo de la composición, estimada mediante el método de factores z.

Tiempo (s)	At. %			Relación	
	Mn	K	O	K/Mn	O/Mn
15	32.7	4.9	62.4	0.15	1.91
60	34.1	4.5	61.5	0.13	1.80
120	35.4	4.6	60.1	0.13	1.70

La Figura 3.62 muestra la evolución en el tiempo de la relación O/Mn. El ajuste a un comportamiento parabólico, tal como se muestra en esa misma figura, muestra un coeficiente de correlación muy próximo a la unidad.

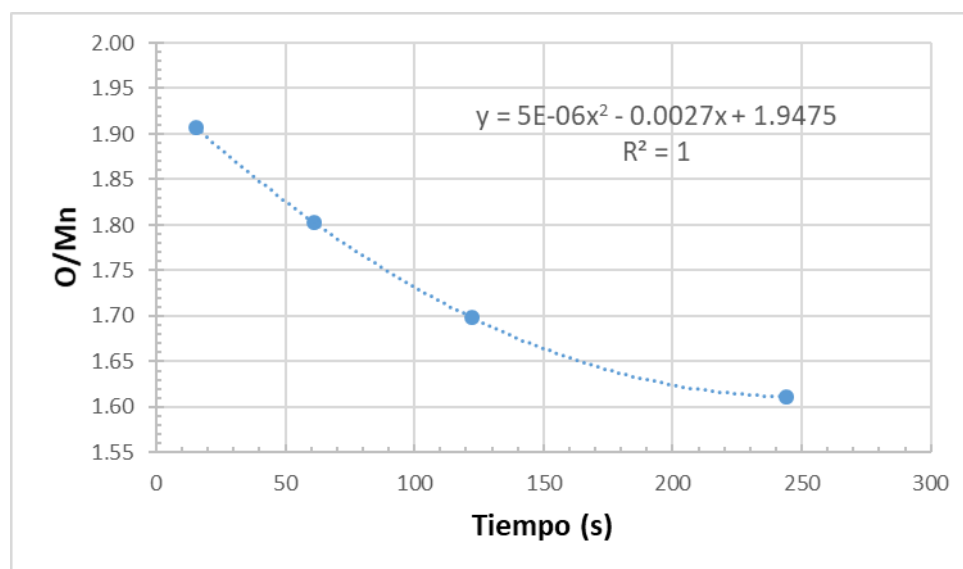


Figura 3.62 Evolución con el tiempo de irradiación de la relación O/Mn. Se incluye curva de ajuste a un comportamiento parabólico así como el resultado de la extrapolación a  $t=0$ .

Dada la bondad del ajuste, parece adecuado que para determinar el contenido inicial en oxígeno de la muestra, antes de ser afectado por los fenómenos de reducción bajo el haz, deberíamos extrapolar la curva ajustada a tiempo  $t=0$ . Si hacemos esto, obtenemos un valor de la relación O/Mn de 1.95, muy próximo ya al determinado mediante difracción de neutrones. Este buen acuerdo, en el orden de la centésima, con el valor obtenido mediante una técnica de análisis macroscópica tan radicalmente diferente hace pensar en la validez del método propuesto en base a los experimentos STEM-EDS.

Los resultados espectro-cinéticos STEM-EDS pueden analizarse en mayor detalle en términos de un modelo cinético. Para esto hace falta determinar, a partir de las relaciones O/Mn determinadas mediante el procedimiento de factores Z, los valores correspondientes a fracción de oxígeno transformado en función del tiempo, es decir los valores de las relaciones

$$\alpha(t) = \frac{(O/Mn)_0 - (O/Mn)_t}{(O/Mn)_0 - (O/Mn)_f} \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde se consideran los valores de las relaciones O/Mn a tiempo 0,  $(O/Mn)_0$ , a tiempo  $t$ ,  $(O/Mn)_t$ , y al final del experimento,  $(O/Mn)_f$ . Si representamos la función  $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$  frente al tiempo, Figura 3.63, se consigue un ajuste con un valor de correlación muy alto. Esta función integrada  $g(\alpha)$  es la que corresponde a un modelo cinético de tipo R2 [84]. En este modelo cinético, denominado convencionalmente de contracción de superficie, se considera que el frente de reacción, de eliminación de oxígeno en este caso, avanza desde la superficie hasta el interior de una partícula, de tipo cilíndrica, a velocidad constante,  $v=k_g$ , hasta que se produce la transformación total de la partícula del sólido. Se trata de un modelo cinético

razonable, si se tiene en cuenta tanto la morfología cristalina de la muestra como que la superficie de estas partículas es la zona expuesta en primera instancia a los efectos del haz de electrones y que los efectos de reducción deberían afectar sucesivamente a regiones cada vez más internas de la partícula.

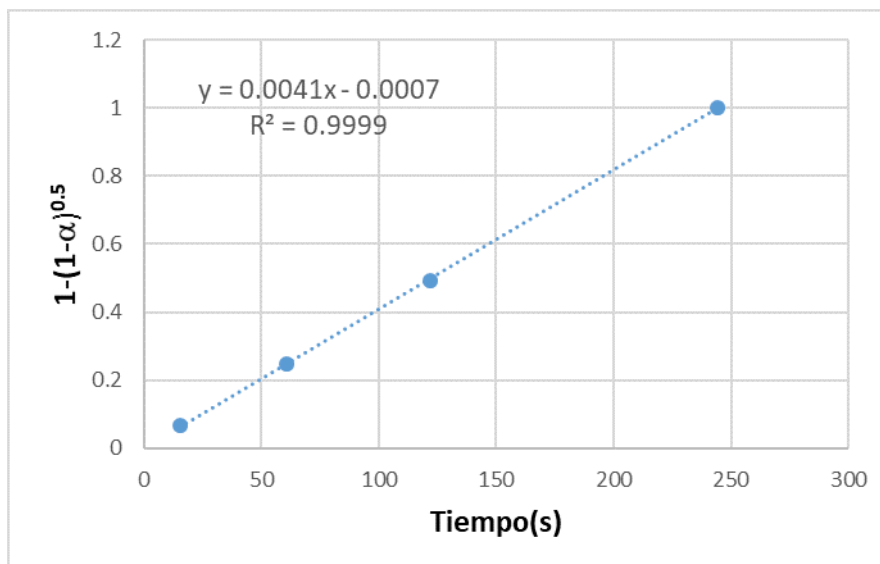


Figura 3.63 Estudio cinético del proceso de reducción de la hollandita bajo el haz de electrones. Se considera en concreto el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de tipo R2. Se incluye asimismo la recta de ajuste al modelo y el valor del coeficiente de correlación.

A partir del ajuste realizado se puede determinar un valor para la pendiente  $k = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Si tenemos en cuenta que en este modelo cinético  $k_g = k \cdot r_0$ , siendo  $r_0$  el radio de la partícula cilíndrica, y que  $r_0$  es del orden de 5 nm, se puede estimar una velocidad de avance del frente de reacción de unos  $2 \cdot 10^{-2} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Por tanto, para varillas de 7-9 nm de espesor medio, el tiempo necesario para producir la transformación de toda la masa se sitúa entre unos 175-225 s. Este valor es del orden de los empleados en nuestro estudio. Por tanto, cabe esperar que el estado final de reducción de las varillas de la hollandita estudiadas se sitúe en valores de relación O/Mn en torno a 1.6.

Con objeto de obtener una confirmación adicional de la validez del método de cuantificación de la relación O/Mn mediante STEM-EDS puesto a punto, se determinó el valor de dicha relación mediante un tercer método. En concreto, a partir de la cuantificación de un experimento de Reducción Térmica Programada en hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>). En el Capítulo 4 de este trabajo se comenta en mayor detalle la información que proporciona esta técnica, pero por el momento basta con tener en cuenta que en este tipo de experimentos se calienta una porción de muestra bajo una mezcla reductora, en nuestro caso H<sub>2</sub> (5%)/He. El consumo de hidrógeno puede traducirse en términos de oxígeno extraído de la muestra. Si conocemos la composición final del sólido residual podemos determinar, por simple adición, el contenido inicial de oxígeno.

Teniendo en cuenta esta información; que la cuantificación del perfil experimental de la hollandita corresponde a un consumo de 10.9 mmoles de  $H_2$  por gramo de muestra; y que la relación K/Mn en la hollandita es del orden de 0.13, se pudo determinar una relación O/Mn mediante TPR- $H_2$  de 1.93. De nuevo, este valor está muy próximo al determinado mediante STEM-EDS. De hecho, el valor medio de la relación O/Mn medida mediante tres técnicas tan distintas como difracción de neutrones (1.97), STEM-EDS (1.95) y TRP- $H_2$  (1.93), las dos primeras de naturaleza física y la última de tipo químico, es precisamente 1.95.

Resumiendo, se ha puesto a punto un procedimiento para determinar el contenido en oxígeno en una nanopartículas con estructura hollandita a partir del análisis cuantitativo de experimentos STEM-EDS. La sensibilidad de la muestra al haz de electrones hace totalmente necesario el registro de experimentos en modo espectro-cinético, en condiciones de bajo voltaje y con una corriente del haz de electrones que representa un compromiso entre ralentizar el daño a la muestra y el registro de espectros EDS con relación señal/ruido aceptables.

El proceso de irradiación afecta esencialmente a la subred de aniones de la muestra y se manifiesta en forma de un proceso de reducción química, que sigue una cinética de tipo R2, de contracción de superficie. En las condiciones de trabajo, la muestra alcanza un estado de reducción final bajo el haz correspondiente a una relación O/Mn de 1.61, esto es, a un contenido en  $Mn^{3+}$  del orden del 90%. Esta reducción tiene lugar en un período de tiempo inferior a los 4 minutos de exposición al haz de electrones.

La determinación del contenido en oxígeno inicial de la muestra debe realizarse necesariamente por extrapolación a  $t=0$  de los resultados del experimento espectrocinético. El análisis de un único espectro aislado, correspondiente a un tiempo de registro cualquiera, dará como resultado un valor de la relación O/Mn en defecto, que se situará en el intervalo entre el valor inicial (1.95) y el final (1.61). Se clarifica por tanto también con este estudio cuál debe ser la aproximación metodológica correcta para abordar el análisis del contenido de oxígeno en este tipo de materiales.

Respecto del contenido en oxígeno medio de la muestra de hollandita estudiada, indicar que el valor obtenido,  $O/Mn=1.95$ , corresponde a un contenido en  $Mn^{4+}$  del orden del 80%, en buen acuerdo con el análisis STEM-EELS presentado en un apartado anterior.

### 3.4 Caracterización textural

Para determinar la superficie específica y el volumen de poro de los materiales preparados se realizó un análisis de las propiedades texturales mediante fisorción de nitrógeno a 77 K. Las isothermas de adsorción de óxidos con estructura hollandita, sin dopar y obtenidos por síntesis hidrotérmal y a reflujo (Figura 3.64), corresponden a isothermas tipo II, con un bucle de histéresis tipo H3, según la clasificación de la IUPAC [85]. De acuerdo con la adsorción del adsorbato, se forma en primer lugar una monocapa sobre la que, posteriormente, se forman más capas a medida que aumenta la presión relativa. Este tipo de isoterma es debida a la adsorción sobre una superficie que puede ser no porosa o macroporosa. La presencia de un bucle de histéresis tipo H3 indica la formación de agregados de partículas no rígidos, en buen acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía [13, 16, 86].

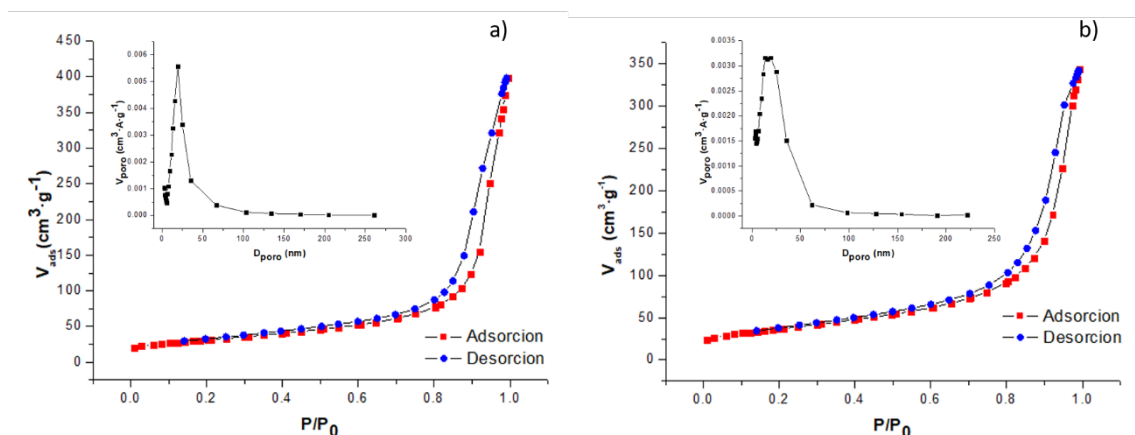
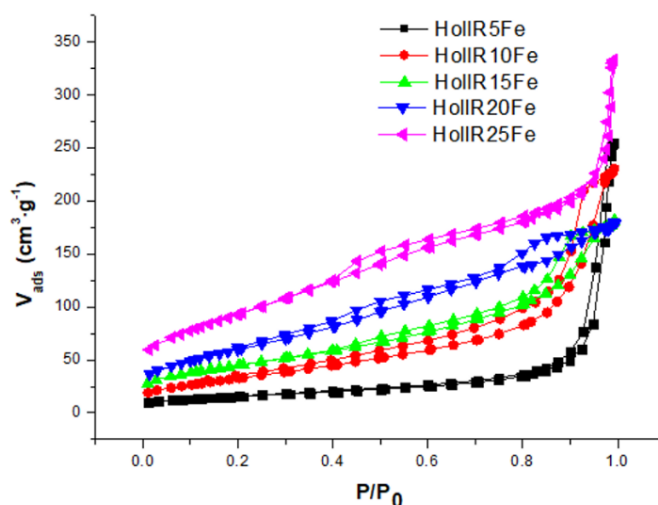


Figura 3.64 Isothermas de adsorción de nitrógeno a) HollH, b)HollR, en los inset se muestra la distribución de tamaño de poro

En la región en la que se produce la adsorción de la monocapa (bajas presiones relativas), ambas isothermas presentan pendientes similares, lo que sugiere que ambos óxidos poseen superficies específicas próximas.

La distribución del tamaño de poro se ha llevado a cabo siguiendo el método BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*)[87]. Sin embargo, pese a que estos óxidos presentan un *poro estructural*, debido al túnel (2x2), esta técnica no permite determinar si éste se encuentra o no accesible desde el exterior de la partícula, debido a que las moléculas de nitrógeno no pueden difundir hacia el interior de éste, como consecuencia de la presencia de cationes en su interior. Por lo tanto, solo puede ser determinada la presencia de macroporos debidos a la agregación de las nanopartículas [16].

La distribución de poros en ambos materiales (Figura 3.64) muestra la presencia de *poros* de 20 nm en HollH, mientras que HollR presenta un intervalo de 13-19 nm.



La determinación de la superficie específica se realizó siguiendo el método BET (*Brunauer–Emmett–Teller*), siendo 111 y 132  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente, para HollH y HollR.

Debido a que la tendencia que se observa en las distintas familias de hollanditas dopadas (Figura 3.65) únicamente se representa las isoterma de adsorción de hollanditas dopadas con hierro, obtenidas por síntesis a reflujo. Todas ellas se pueden ajustar a una isoterma tipo II. La principales diferencia reside en el aumento de la pendiente a bajas presiones al aumentar el contenido de dopante. Esto sugiere un aumento de la superficie específica. La presencia de distintos tipos de ciclos de histéresis podría ser consecuencia de las distintas morfologías de las partículas, que darían lugar a diferentes relaciones *poro-hueco* entre las mismas.

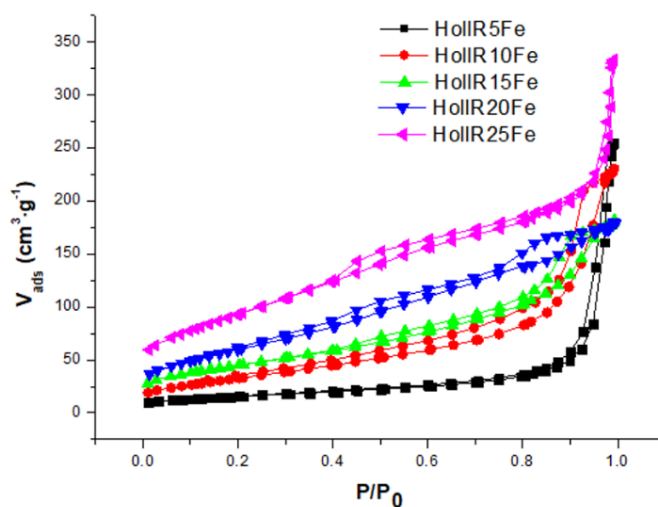


Figura 3.65 Isoterma de adsorción de a) HollHnFe, b) HollRnFe, c) HollHnTi, d) HollRnTi, e) HollRnV y f) HollRnCe.

Los valores de la superficie específica de hollanditas dopadas se recogen en la Tabla 3.27, confirmándose de modo general, un aumento de la superficie al aumentar el contenido en dopante. Aunque si bien es cierto, que no en todas las composiciones se observa este efecto.

Tabla 3.27 Superficie específica de hollanditas dopadas

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
<b>HollH5Ti</b>	138	<b>HollR5Ti</b>	60
<b>HollH10Ti</b>	138	<b>HollR10Ti</b>	120
<b>HollH15Ti</b>	98		
		<b>HollR5V</b>	78
		<b>HollR10V</b>	172
		<b>HollR15V</b>	226
<b>HollH5Fe</b>	141	<b>HollR5Fe</b>	55
<b>HollH10Fe</b>	141	<b>HollR10Fe</b>	121
<b>HollH15Fe</b>	167	<b>HollR15Fe</b>	162
<b>HollH20Fe</b>	189	<b>HollR20Fe</b>	220
<b>HollH25Fe</b>	202	<b>HollR25Fe</b>	337
		<b>HollR5Ce</b>	100

En esta ocasión, al llevar a cabo la distribución del tamaño de poro, los valores obtenidos en gran parte de los materiales corresponderían a poros de menos de 10 nm. Debido a que el modelo BJH presenta una menor fiabilidad en la determinación de poros pequeños, no es aplicable para distribuciones de mesoporos entre 3 y 15 nm [88]; por esta razón no se han incluido dichos resultados en el presente trabajo.

### 3.5 Caracterización magnética

---

El estudio del comportamiento magnético de estos materiales se realizó mediante magnetometría en DC, en presencia de un campo de 1000 Oe, recogiendo curvas de imanación tanto en condiciones de enfriamiento en presencia de un campo aplicado (*Zero Field Cooled, ZFC*), como en ausencia de este (*Field Cooled, FC*). Estos resultados se complementan con los obtenidos en estudios de la evolución de la magnetización en función del campo aplicado, a temperatura constante. Estas medidas permiten determinar las interacciones entre los momentos magnéticos de los átomos.

La evolución de la magnetización-DC, en función de la temperatura, de los óxidos sin dopar, obtenidos por los dos métodos de síntesis descritos anteriormente, se muestra en la Figura 3.66. Se observa que las curvas ZFC y FC son idénticas a temperaturas superiores a 50 K y que se produce una bifurcación de ambas a temperaturas inferiores a la temperatura de irreversibilidad ( $T_i$ ). Este efecto sugiere la presencia de un desorden magnético. La irreversibilidad se alcanza 48 K para las hollanditas obtenidas mediante síntesis hidrotermal y a 34 K para las obtenidas a reflujo.

A temperaturas inferiores a  $T_i$ , se produce un aumento significativo de la magnetización, debido al alineamiento progresivo de los spines del sólido, alcanzándose valores de imanación típicos de materiales antiferromagnéticos (AFM) y observándose un valor máximo de magnetización, en la curva ZFC, debido al bloqueo de los spines. Este máximo se observa a 33 y 20 K ( $T_{ZFC}$ ), para las hollanditas obtenidas mediante síntesis hidrotermal y a reflujo, respectivamente. Por otro lado, en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $T_i$  y  $T_{ZFC}$ , se observa un cambio de pendiente, el cual podría corresponder con la temperatura de Neel ( $T_N$ ); siendo esta 37 y 44 K, para HollH y HollR, respectivamente. Este resultado está en buen acuerdo con la temperatura de bloqueo descrita por Luo y colaboradores (32.8 K), en una hollandita de composición  $K_{0.087}MnO_2$  [7, 26]. Llegados a este punto, es importante recordar que el comportamiento magnético del sistema  $K_xMnO_2$ , es sensible al contenido en potasio de estos óxidos, desplazándose las temperaturas características no solo por efecto del contenido en potasio, sino también por las modificaciones en el tamaño del grano [8]. Por su parte, el intervalo de temperaturas comprendido entre  $T_i$  y  $T_{ZFC}$ , está relacionado con la anchura de la distribución de tamaños de grano, empezando a producirse el bloqueo de las partículas de mayor tamaño a la temperatura de irreversibilidad y continuando con un bloqueo de modo progresivo. Es decir, la temperatura del máximo de la curva ZFC, no marca una transición de fase [89, 90].

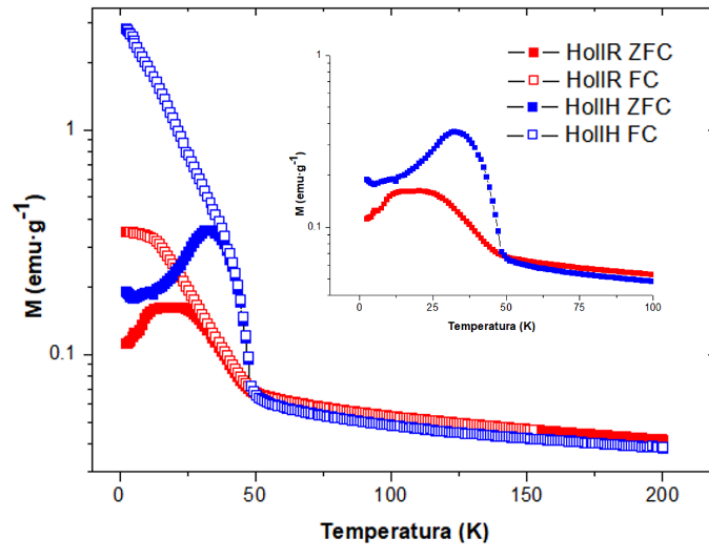


Figura 3.66 Curvas de magnetización-DC en condiciones de ZFC y FC, para hollanditas sin dopar. El inset muestra una ampliación de la zona de baja temperatura de las curvas ZFC.

Aunque el presente estudio no permite determinarlo, en la bibliografía se recogen numerosos trabajos en los que se describe el comportamiento magnético de estos óxidos como un vidrio de spin (*spin glass, SG*). Este comportamiento se debería a la frustración magnética producida por la disposición triangular de los momentos magnéticos de los iones  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (Figura 3.67), tal como puede determinarse a partir del desplazamiento observado de la temperatura del máximo en función de la frecuencia aplicada en las curvas de susceptibilidad-AC [22].

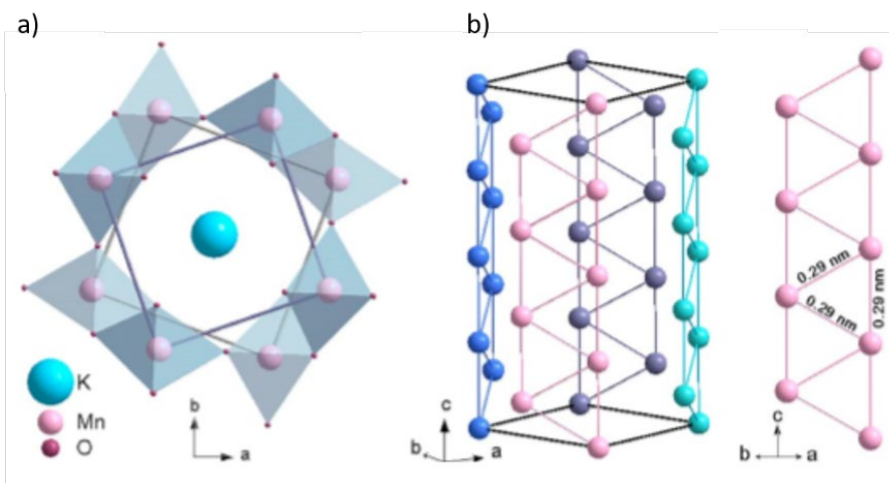


Figura 3.67 a) Modelo estructural  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ , b) Estructura cristalina del  $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ , en la que solo se muestra los iones de Mn, adoptando un ordenamiento triangular [26].

A partir de la inversa de la susceptibilidad magnética, en la zona paramagnética, a temperaturas superiores a  $T_i$  (100-200 K) y ajustando la curva correspondiente a la ley de Curie

Weiss, se determinaron la constante de Curie (C) y la temperatura de Curie-Weiss ( $\Theta$ ) (Ec. 3.5),  
 Tabla 3.28.

$$X^{-1} = \frac{T-\theta}{C} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Tabla 3.28 Temperaturas de transición observadas en los óxidos con estructura tipo hollandita, junto con los parámetros de la ley de Curie-Weiss y el momento magnético efectivo.

	$T_i$ (K)	$T_{ZFC}$ (K)	$T_N$ (K)	C (mol·Oe·emu <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Theta$ (K)
<b>HollH</b>	48	33	44	1.91	-334.55
<b>HollR</b>	34	20	37	1.73	-254.19

Los valores obtenidos de la temperatura de Curie-Weiss confirman que ambos solidos presentan interacciones antiferromagnéticas a baja temperatura, en buen acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía [22, 26]. La ley de Curie-Weiss también permite calcular el momento magnético efectivo ( $\mu_{eff}^{exp}$ ) de los cationes magnéticos presentes en el sólido (Ec 3.6). En la Tabla 3.29 se recogen los valores correspondientes.

$$\mu_{eff}^{exp} \approx \sqrt{8C} \mu_B \quad \text{Ec. 3.6}$$

Tabla 3.29 Momento magnético efectivo de óxidos con estructura tipo hollandita

	$\mu_{eff}^{exp}$ ( $\mu_B$ )		$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
<b>HollH</b>	3.91	<b>Mn<sup>4+</sup> (d<sup>3</sup>)</b>	3.87
<b>HollR</b>	3.71	<b>Mn<sup>3+</sup> (d<sup>4</sup>)</b>	BS 2.82
			AS 4.90

Debido a que cabría esperar la presencia de manganeso en estado de oxidación mixto, se hace necesario realizar el cálculo del momento magnético debido a la presencia de Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup>, empleando la Ec. 2.7. Si suponemos que el contenido en Mn<sup>3+</sup> es igual al contenido en potasio se obtiene un valor de 3.76  $\mu_B$ , para la situación en la que el Mn<sup>3+</sup> se encuentra en bajo spin (BS) y 4.00  $\mu_B$ , para alto spin (AS). Al llevar a cabo la comparación de estos resultados, con los obtenidos experimentalmente, se observa que el momento magnético, obtenido para la hollandita preparada por síntesis hidrotermal, está en buen acuerdo con el cálculo realizado, para la situación de AS, así como con los resultados recogidos en la bibliografía. Sin embargo, los resultados sugieren la presencia de Mn<sup>3+</sup> en BS, para la hollandita preparada por síntesis a

reflujo, que no resulta habitual para este catión [91, 92]. Llegados a este punto, es necesario tener en cuenta que un ion  $Mn^{3+}(d^4)$ , en coordinación octaédrica, presenta efecto Jahn-Teller, dando lugar a la estabilización del sistema adquiriendo configuración de AS ( $t^3_{2g}e^1_g$ ). Sin embargo la presencia de un ion de un mayor estado de oxidación, podría suprimir dicha distorsión, dando lugar a la estabilización de una situación de BS, como muestra el trabajo de Shen y colaboradores [93]. En este trabajo se estudia el comportamiento magnético de un óxido con estructura tipo hollandita, con  $Mn^{3+}$ , en situación de BS, y se observa un momento magnético efectivo de  $3.74 \mu_B$ , en buen acuerdo con los resultados presentados para HollR.

$$\mu_{eff}^{calc} = \{ \mu_{eff}^2(Mn^{4+})(1-x) + \mu_{eff}^2(Mn^{3+})x \}^{1/2} \mu_B \quad Ec. 3.7$$

La dependencia del campo con la magnetización, en condiciones isotermas, a 5 y 100 K para HollH y 2, 30y 70 K para HollR., se muestra en la Figura 3.68. A alta temperatura, en ambos casos, no se observa la presencia de histéresis, indicando que los óxidos presentan un comportamiento paramagnético. Mientras que a temperaturas inferiores a la temperatura de Neel, sí se produce dicho ciclo. La presencia de un ciclo de histéresis sugiere una contribución ferromagnética, debida a que los espines no se encuentran perfectamente alineados, posiblemente por efectos de *canting* o debido a que en óxidos nanoestructurados cabe esperar la presencia de spines cercanos a la superficie con un alineamiento descompensado. Ambos efectos pueden dar lugar a fenómenos de desorden en la estructura magnética del material, pudiendo conferir al sistema comportamientos de SG [94, 95].

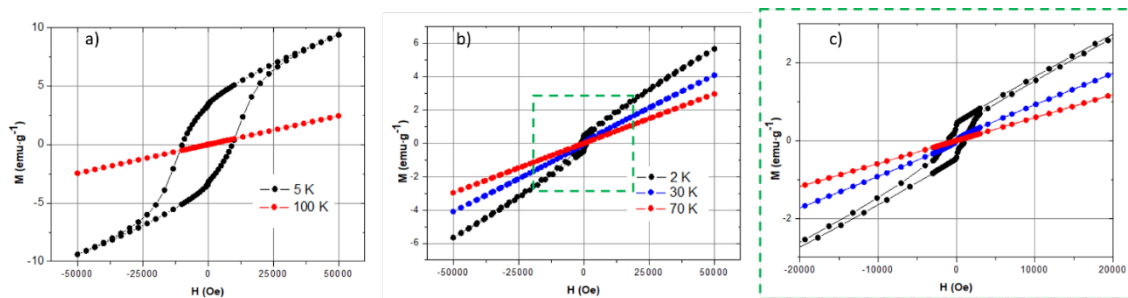


Figura 3.68 Medidas de la dependencia de la magnetización frente al campo aplicado de a) HollH, b) HollR, c) detalle del ciclo de histéresis de HollR.

Los valores de la magnetización remanente y del campo coercitivo de los ciclos de histéresis se recogen en la Tabla 3.30. Pese a que las curvas de imanación de baja temperatura, no han sido recogidas a la misma temperatura para ambas muestras, los resultados sugieren la presencia de una componente ferromagnética mayor en HollH, debido a que este óxido presenta mayores valores de  $H_c$  y  $M_r$ .

Tabla 3.30 Valores de magnetización remanente y campo coercitivo de los ciclos de histéresis.

	T (K)	H <sub>c</sub> (Oe)	H <sub>EB</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (emu·g <sup>-1</sup> )
<b>HolIH</b>	5	9.6 · 10 <sup>3</sup>	326	3.3
<b>HolIR</b>	2	10 <sup>3</sup>		0.40
	30	45		10 <sup>-3</sup>

Por otro lado, al estudiar con más detalle los ciclos de histéresis en experimentos a menor temperatura, en ambas muestras se observan la presencia de interacciones magnéticas complejas.

En la hollandita obtenida por síntesis hidrotermal el ciclo de histéresis se encuentra desplazado, con respecto al valor de campo nulo. Este efecto, conocido con el nombre de Exchange Bias, se atribuye a la interacción en la interfase de un material AFM con uno ferromagnético (FM). En dicha interfase, a temperaturas  $T_N < T < T_C$ , los spines FM del solido se encuentran alineados con el campo, mientras que los spines AFM se mantienen orientados al azar (Figura 3.69i). Sin embargo, a  $T < T_N$ , en presencia de un campo magnético los spines AFM adyacentes a los FM, se pueden alinear ferromagnéticamente a estos, mientras que el resto del solido AFM se mantiene orientado antiferromagnéticamente (Figura 3.69ii). Al revertir el campo magnético, los spines del FM comienzan a rotar (Figura 3.69iii) pero, debido a la interacción antiferromagnética, es necesario aplicar un campo magnético extra para producir el giro de los spines del FM (Figura 3.69iv). Al revertir nuevamente el campo magnético, los spines comienzan a rotar a valores de campo inferiores a los que cabría esperar en ausencia de la interacción de las interfaces (Figura 3.69v) [96].

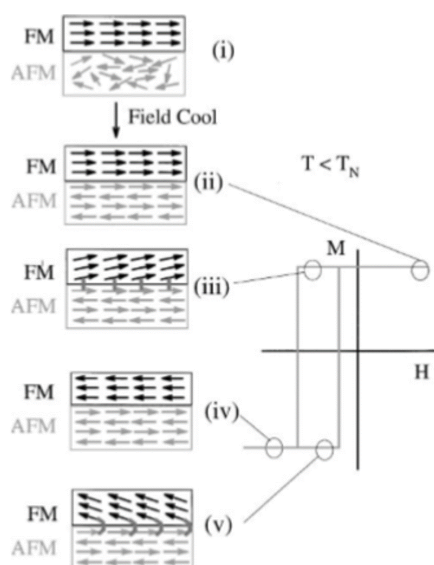


Figura 3.69 Esquema de la interacción de los spines en una interfase FM-AFM [96]

Para estos materiales además del campo coercitivo ( $H_c$ ), se define el campo debido al efecto Exchange bias ( $H_{EB}$ ). Correspondiendo el valor de este último al desplazamiento del ciclo de histéresis.

Este efecto juega un papel fundamental en aplicaciones tecnológicas como en espintrónica, en almacenamiento de datos de memorias magnéticas o en sensores de campos magnéticos. Sin embargo, el principal requerimiento para la posible aplicabilidad en este tipo de dispositivos es que el efecto de exchange bias permanezca a temperatura ambiente [95].

De manera análoga a la anterior, se llevó a cabo un estudio del comportamiento magnético de las hollanditas dopadas con hierro. En la Figura 3.70 se recogen las curvas de magnetización-DC. Se observan comportamientos similares en las distintas composiciones, lo cual no es de extrañar, debido a que las diferencias en los contenidos en hierro son muy pequeñas. Con respecto a los óxidos sin dopar, se observa un desplazamiento a menores valores tanto de  $T_i$  como de la temperatura de bloqueo, presentando al igual que las anteriores, un comportamiento AFM (Tabla 3.31). Se descarta que esta disminución sea debida al intercrecimiento de  $\beta$ -FeOOH, puesto que éste es un oxihidróxido AFM, con  $T_N \approx 240$ -299 K [94, 95]. Dicha variación podría estar motivada, entre otros factores, por la disminución del tamaño de partícula observada en estas composiciones. Además atendiendo al intervalo de temperaturas comprendido entre  $T_i$  y  $T_{ZFC}$ , los resultados sugieren una menor dispersión en el tamaño de partícula de estas fases que las correspondientes a las hollanditas sin dopar.

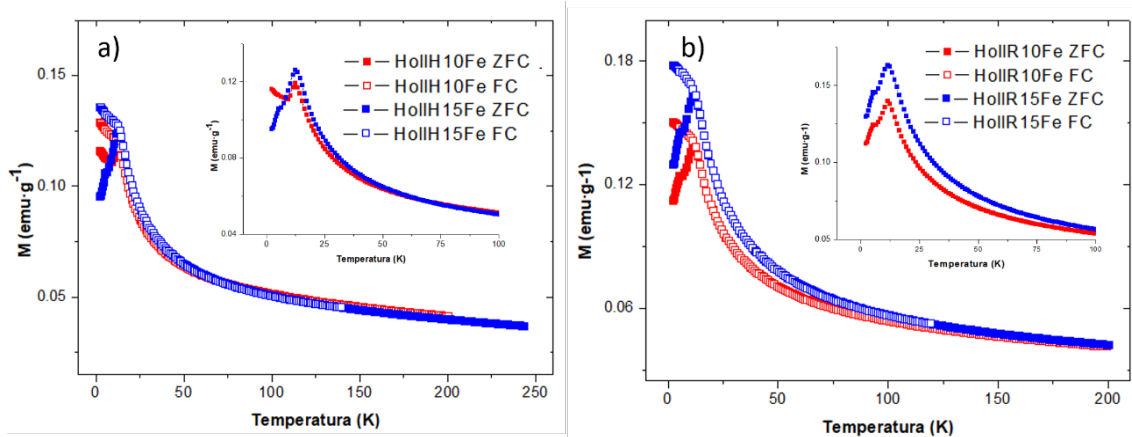


Figura 3.70 Curvas de magnetización-DC en condiciones de ZFC y FC, para a) HollH10Fe, b) HollH15Fe, c) HollR10Fe, d) HollR15Fe. El inset muestra una ampliación de la zona de baja temperatura de las curvas ZFC.

Tabla 3.31 Temperaturas de transición observadas de hollanditas dopadas con hierro, junto con los parámetros de la ley de Curie-Weiss y el momento magnético efectivo.

	$T_i$ (K)	$T_N$ (K)	$C$ (mol·Oe·emu <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Theta$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
<b>HollH10Fe</b>	12	12	1.71	-253.25	3.69
<b>HollH15Fe</b>	13	12	1.56	-209.22	3.52
<b>HollR10Fe</b>	12	11	1.64	-236.19	3.61
<b>HollR15Fe</b>	12	11	1.55	-207.28	3.51

La comparación de los momentos magnéticos experimentales con valores teóricos no es trivial, debido a que en esta situación no disponemos de composición relativa de los distintos estados de oxidación. Si bien es cierto, que los datos de EELS sugieren la presencia de Fe<sup>3+</sup>, en este caso, no se puede asumir que la composición de Mn<sup>3+</sup>, sea igual a la composición en potasio.

Los momentos magnéticos obtenidos a partir de datos experimentales, se muestran en la Tabla 3.31. La comparación de estos resultados con valores calculados es una labor compleja, ya que en esta situación no se disponen de la distribución de los estados de oxidación de los cationes presentes en dichos óxidos. Sin embargo, se observa una disminución del momento magnético, que resulta más acusada en composiciones con un mayor contenido en dopante. Esta tendencia podría ser debida a la presencia de Mn<sup>3+</sup> y/o Fe<sup>3+</sup>, en situación de BS, según los valores recogidos en la Tabla 3.32.

Tabla 3.32 Momento magnético efectivo teórico para Mn y Fe

	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )		$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
<b>Fe<sup>3+</sup> (d<sup>5</sup>)</b>	BS 1.73	<b>Mn<sup>4+</sup> (d<sup>3</sup>)</b>	3.87
	AS 5.92	<b>Mn<sup>3+</sup> (d<sup>4</sup>)</b>	BS 2.82
			AS 4.90

La variación de la magnetización en función del campo muestra, en todos los casos a 30 K, la ausencia de ciclos de histéresis, debido a un comportamiento paramagnético de los distintos materiales. No obstante, a 2 K, temperatura inferior a  $T_N$ , sí que se produce la formación de dichos ciclos (Figura 3.71). Sin embargo, se observa una menor contribución ferromagnética, dando lugar a ciclos de histéresis con menores campos coercitivos y magnetización remanente, que los correspondientes óxidos sin dopar (Tabla 3.33).

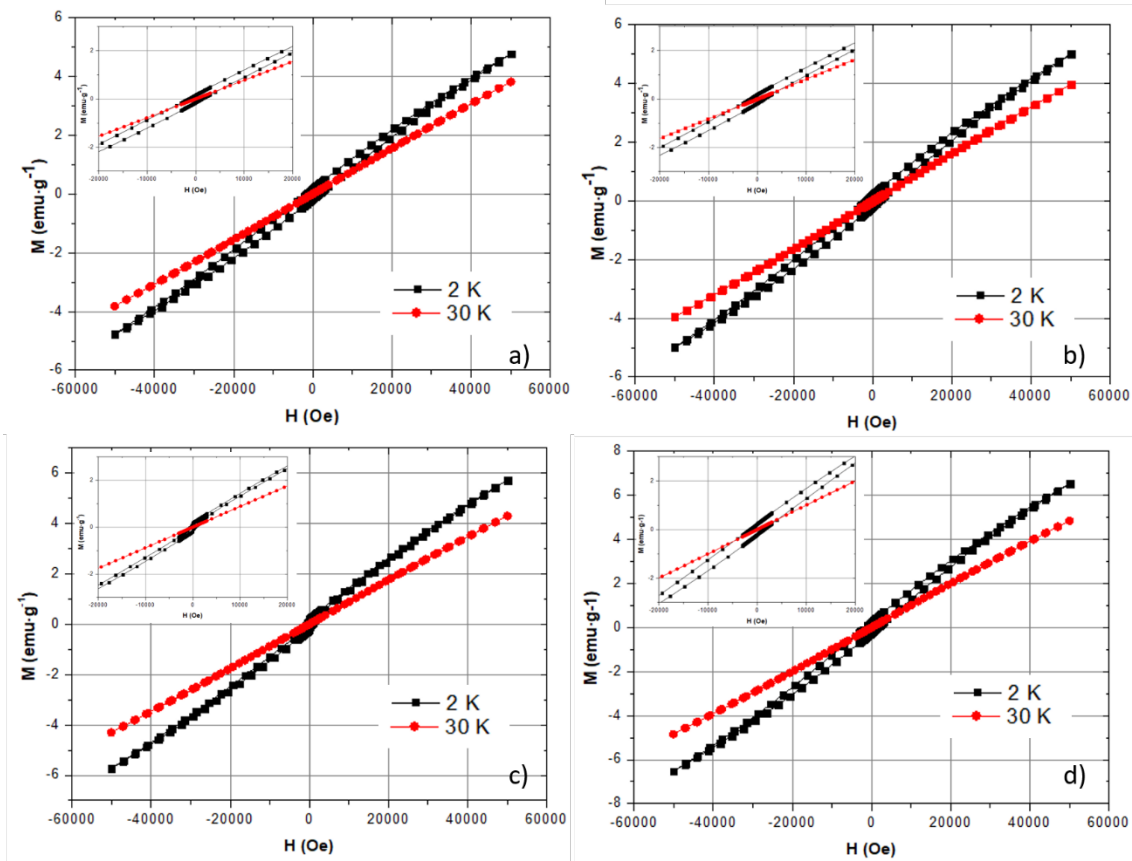


Figura 3.71 Medidas de la dependencia de la magnetización frente al campo aplicado de a) HollH10Fe, b) HollH15Fe, c) HollR10Fe, d) HollR15Fe

Tabla 3.33 Valores de magnetización remanente y campo coercitivo de los ciclos de histéresis, recogidos a 2 K

	$H_c$ (KOe)	$M_r$ (emu·g <sup>-1</sup> )
<b>HollH10Fe</b>	1.39	0.16
<b>HollH15Fe</b>	1.46	0.19
<b>HollR10Fe</b>	0.45	0.17
<b>HollH15Fe</b>	1.38	0.23

Debido a la presencia de ciclos de histéresis estrechos, estos materiales pueden ser clasificados como materiales magnéticos blandos, es decir de fácil imanación y desimanación, lo que permite su utilización en dispositivos de corriente alterna, como generadores y transformadores, además de como relés o electroimanes, entre otros.

### 3.6 Intercambio iónico

Con objeto de disminuir el contenido en potasio de estos óxidos, se llevó a cabo una serie de reacciones de intercambio iónico, para determinar las condiciones óptimas para dicho proceso. En dichas reacciones, los cationes potasio deberían ser sustituidos por  $H^+$ , por lo que se hace necesario utilizar un medio ácido.

Dicha batería de reacciones tuvo en cuenta las siguientes variables:

- Naturaleza del ácido, empleándose  $HNO_3$  y  $H_2SO_4$ .
- Concentración del ácido.
- Relación óxido: ácido.
- Tiempo de reacción.

Para ello se diseñó una primera serie de experimentos en los que se emplearon 5 mL de ácido, a concentraciones 0.25, 0.5 y 1 M, con 100, 200 y 300 mg de muestra, manteniendo el sistema en agitación (500 rpm) a 50 °C, durante un periodo de tiempo de 4 días.

Los diagramas de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos son típicos de un óxido con estructura tipo hollandita, con grupo espacial  $I4/m$  y parámetros de red  $a = 9.8150 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8470 \text{ \AA}$ . (ICDS 00-029-1020), lo que indica que durante el proceso de intercambio iónico la estructura no se ha visto modificada. Un diagrama representativo se muestra en la Figura 3.72a. Para el posterior comentario de resultados, nos referiremos a esta preparación como *HollInt1*.

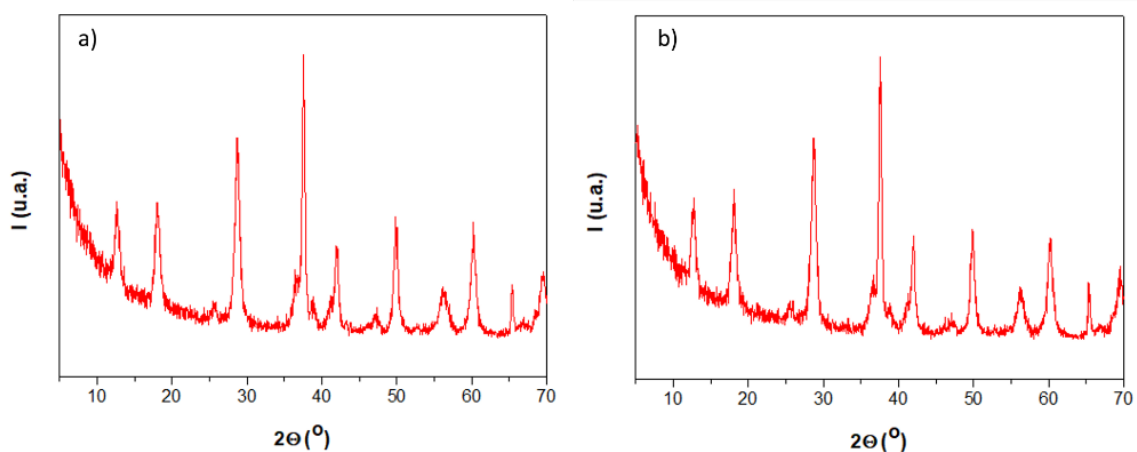


Figura 3.72 Diagrama de difracción de rayos X de los productos obtenidos tras realizar el proceso de intercambio iónico a) empleando una disolución 1 M de  $HNO_3$  y 100 mg de óxido tipo hollandita, durante 4 días, b) 1 M de  $HNO_3$  y 200 mg de óxido tipo hollandita, durante 7 días, cambiando la disolución acida cada 24 h.

La evaluación de la disminución del contenido en potasio se realizó mediante análisis por microsonda, obteniéndose una composición similar a la del óxido de partida (Tabla 3.34).

Tabla 3.34 Composiciones catiónica molar de los productos tras llevar a cabo el intercambio iónico.

	K%	Mn%	Composición
<b>Óxido original</b>	10.89	89.11	$K_{0.12}MnO_8$
<b>HollInt1</b>	8.89	91.12	$K_{0.10}MnO_8$
<b>HollInt2</b>	9.58	90.42	$K_{0.11}MnO_8$

Con la idea de aumentar el gradiente de concentración entre el sólido y la disolución, que favoreciera la reacción de intercambio, se diseñó una nueva serie de experimentos en los que la disolución de ácido se cambió cada 24 h, durante un periodo de 7 días. Se emplearon, en este caso, 200 mg de sólido y una disolución 1M de ácido nítrico (*HollInt2*). De nuevo se obtuvieron resultados similares a los descritos anteriormente, ya que no se produce ninguna modificación significativa, ni estructural (Figura 3.72b), ni composicional (Tabla 3.34).

Las condiciones experimentales para realizar el intercambio iónico empleadas en este trabajo son similares a las recogidas por otros autores [1] que han conseguido vaciar prácticamente el túnel de iones potasio. Sin embargo, en nuestro caso no se producen variaciones significativas en la composición. Estos resultados negativos sugieren que, al contrario que en el trabajo citado, los túneles de la holandita preparada por nosotros no se encuentran accesibles desde el exterior de la partícula. Efectivamente, de acuerdo con la caracterización textural y estructural realizada previamente [35, 64], el túnel crece de forma longitudinal al eje largo del nanohilo y, en los extremos de las partículas se produce un cambio en la orientación del cristal (Figura 3.73), aislando al túnel del exterior. En ambos experimentos, el porcentaje de  $K^+$  (entorno al 9%) disminuye ligeramente con respecto al material de partida (entorno al 11%), lo que podría indicar que sólo los extremos de los nanohilos son susceptibles de promover el intercambio iónico.

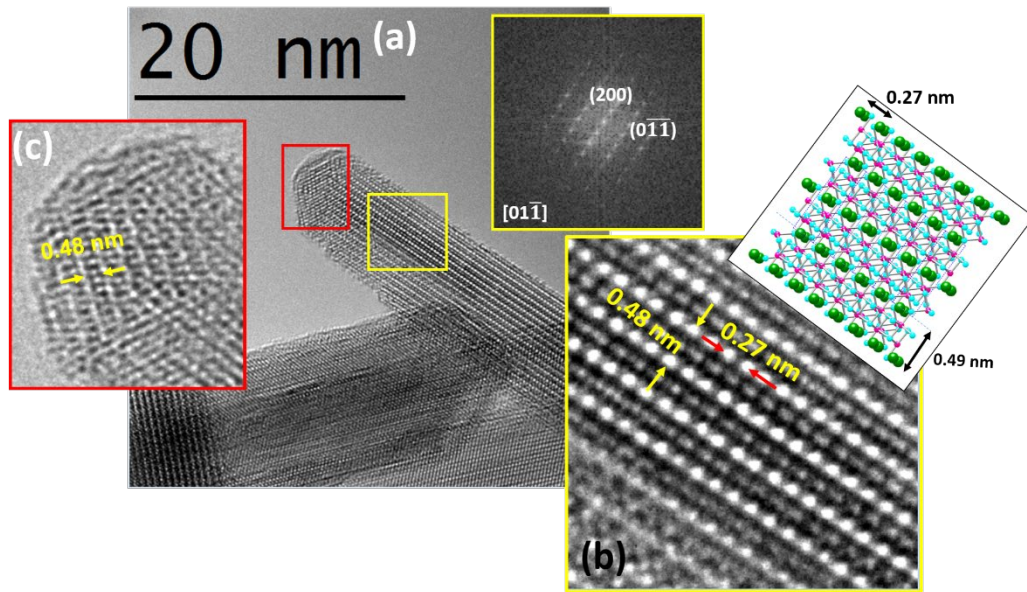


Figura 3.73 Imagen HRTEM de un nanohilo de hollandita. El cuerpo principal del nanohilo y la terminación del mismo están orientados según el eje de zona  $[01\bar{1}]$ . En el recuadro en (b) se muestra una simulación de la estructura hollandita donde se identifican los espaciados observados en la imagen (esferas verdes: K, esferas rosas: Mn y esferas azules: O) [64].

### 3.7 Conclusiones

---

El conjunto de resultados descritos a lo largo de este capítulo permite establecer las siguientes conclusiones:

1. Se han optimizado dos métodos de síntesis que conducen, de forma reproducible, a la estabilización de óxidos con fórmula general  $K_nMn_{1-m}DO_{2-\delta}$  (D= Ti, V, Fe y Ce) derivados del tipo estructural hollandita y tamaño nanométrico:
  - A partir de síntesis hidrotermal, empleando como precursores las correspondientes birnesitas dopadas.
  - Por un método directo mediante síntesis a reflujo.
 El primer método ha permitido obtener hollanditas dopadas con Ti y Fe, el segundo las correspondientes con Ti, V, Fe y Ce.
2. El estudio mediante difracción de rayos X confirma la presencia de fases puras con estructura tipo hollandita que se mantiene en los márgenes de composición descritos en el capítulo y, por tanto, no admiten concentraciones de dopante  $m > 0.15$ . Particular atención se dedicará a los óxidos dopados con hierro, tal y como se describe en el *Capítulo 4* del presente trabajo. De forma general, se observa un aumento de los parámetros de red al aumentar el contenido en dopante, de acuerdo con una disolución sólida entre los óxidos  $K_nMnO_{2-\delta}$  y el  $\beta$ -FeOOH, ambos con estructura tipo hollandita.
3. La difracción de neutrones en las hollanditas dopadas con Fe pone de manifiesto que el Fe sustituye al Mn y, además, de acuerdo con la información suministrada por espectroscopia IR, revela la presencia de grupos hidróxido. Las diferencias entre los parámetros de red determinados a partir de DRX y DN debe estar relacionada con la presencia de agua y la expansión que ésta podría provocar en la estructura. Igualmente, la composición  $K_{0.11}Mn_{0.876(1)}Fe_{0.123(1)}O_{1.80(1)}(OH)_{0.090(8)}$ , en la que se observa la presencia de hidroxilos ordenados en el interior del túnel, coincide con el máximo de expansión de la estructura.
4. En las distintas composiciones analizadas, se confirma la presencia de vacantes aniónicas por difracción de neutrones y espectroscopía EDS cuantitativa, con un valor de la deficiencia de oxígeno en torno a  $\delta = 0.1$ .
5. La caracterización microestructural mediante microscopía electrónica TEM y STEM (HAADF-EELS) muestra la disminución del tamaño de partícula a medida

que aumenta el contenido en dopante y confirma la homogeneidad tanto estructural y composicional a nivel local.

6. El estudio del estado de oxidación del Mn mediante espectroscopia EELS, en las distintas hollanditas dopadas, indica la coexistencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , con mayor porcentaje de  $Mn^{4+}$ . El estado de oxidación calculado promedio se sitúa entre 3.8 y 3.9 lo que, de acuerdo con los datos de difracción de neutrones y espectroscopia EDS cuantitativa, indica, una vez más, la presencia de vacantes aniónicas.

### 3.8 Bibliografía

---

- [1] Y. Yuan, C. Zhan, K. He, H. Chen, W. Yao, S. Sharifi-Asl, B. Song, Z. Yang, A. Nie, X. Luo, H. Wang, S.M. Wood, K. Amine, M.S. Islam, J. Lu, R. Shahbazian-Yassar, The influence of large cations on the electrochemical properties of tunnel-structured metal oxides, *Nature Communications*, 7 (2016) 13374.
- [2] F. Xu, L. Wu, Q. Meng, M. Kaltak, J. Huang, J.L. Durham, M. Fernandez-Serra, L. Sun, A.C. Marschilok, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, M.S. Hybertsen, Y. Zhu, Visualization of lithium-ion transport and phase evolution within and between manganese oxide nanorods, *Nature Communications*, 8 (2017) 15400.
- [3] A.S. Poyraz, J. Huang, C.J. Pelliccione, X. Tong, S. Cheng, L. Wu, Y. Zhu, A.C. Marschilok, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, Synthesis of cryptomelane type [small alpha]-MnO<sub>2</sub> (K<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>) cathode materials with tunable K<sup>+</sup> content: the role of tunnel cation concentration on electrochemistry, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 16914-16928.
- [4] G. Zhou, H. Liu, Z. Ma, H. Li, Y. Pei, Spatially Confined Li–Oxygen Interaction in the Tunnel of α-MnO<sub>2</sub> Catalyst for Li–Air Battery: A First-Principles Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 16193-16200.
- [5] L. Li, D.L. King, Synthesis and Characterization of Silver Hollandite and Its Application in Emission Control, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 4335-4343.
- [6] J. Luo, X. Meng, J. Crittenden, J. Qu, C. Hu, H. Liu, P. Peng, Arsenic adsorption on α-MnO<sub>2</sub> nanofibers and the significance of (100) facet as compared with (110), *Chemical Engineering Journal*, 331 (2018) 492-500.
- [7] J. Luo, H.T. Zhu, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Tuning Magnetic Properties of α-MnO<sub>2</sub> Nanotubes by K<sup>+</sup> Doping, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 8782-8786.
- [8] J.B. Yang, X.D. Zhou, W.J. James, S.K. Malik, C.S. Wang, Growth and magnetic properties of MnO<sub>2</sub>-, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 3160-3162.
- [9] A. Davó-Quiñero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, Unexpected stability of CuO/Cryptomelane catalyst under Preferential Oxidation of CO reaction conditions in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, *Applied Catalysis B: Environmental*, 217 (2017) 459-465.
- [10] Y. Li, Z. Fan, J. Shi, Z. Liu, J. Zhou, W. Shangguan, Modified manganese oxide octahedral molecular sieves M'-OMS-2 (M'=Co,Ce,Cu) as catalysts in post plasma-catalysis for acetaldehyde degradation, *Catalysis Today*, 256 (2015) 178-185.
- [11] W. Huang, J. Shi, Water-promoted low-concentration NO removal at room temperature by Mg-doped manganese oxides OMS-2, *Applied Catalysis A: General*, 507 (2015) 65-74.
- [12] M. Sun, L. Yu, F. Ye, G. Diao, Q. Yu, Z. Hao, Y. Zheng, L. Yuan, Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether, *Chemical Engineering Journal*, 220 (2013) 320-327.
- [13] H. Huang, Y. Meng, A. Labonte, A. Doble, S.L. Suib, Large-Scale Synthesis of Silver Manganese Oxide Nanofibers and Their Oxygen Reduction Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 25352-25359.
- [14] C.K. King'andu, N. Opembe, C.-h. Chen, K. Ngala, H. Huang, A. Iyer, H.F. Garcés, S.L. Suib, Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Multiple Framework Substitutions: A New Route to OMS-2 Particle Size and Morphology Control, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 312-323.
- [15] R.N. DeGuzman, Y.-F. Shen, E.J. Neth, S.L. Suib, C.-L. O'Young, S. Levine, J.M. Newsam, Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure, *Chemistry of Materials*, 6 (1994) 815-821.
- [16] T. Gao, P. Norby, Frame Stability of Tunnel-Structured Cryptomelane Nanofibers: The Role of Tunnel Cations, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013 (2013) 4948-4957.

- [17] T. Gao, M. Glerup, F. Krumeich, R. Nesper, H. Fjellvåg, P. Norby, Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 13134-13140.
- [18] H. Sato, T. Enoki, J.-I. Yamaura, N. Yamamoto, Charge localization and successive magnetic phase transitions of mixed-valence manganese oxides  $K_{1.5}(H_3O)_xMn_8O_{16}$  ( $0 < x < 0.5$ ), *Physical Review B*, 59 (1999) 12836-12841.
- [19] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, Manganese oxide porous crystals, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 319-333.
- [20] J.E. Post, R.B. Von Dreele, P.R. Buseck, Symmetry and Cation Displacements in Hollandites: Structure Refinements of Hollandite, Cryptomelane and Priderite, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 38 (1982) 1056-1065.
- [21] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 148-153.
- [22] T. Barudzija, V. Kusigerski, N. Cvjeticanin, S. Šorgić, M. Perovic, M. Mitrić, Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesized  $\beta$ - $MnO_2$  and  $\alpha$ - $K_xMnO_2$  nanorods, *Journal of Alloys and Compounds*, 665 (2016) 261-270.
- [23] L. Wu, F. Xu, Y. Zhu, A.B. Brady, J. Huang, J.L. Durham, E. Dooryhee, A.C. Marschilok, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, Structural Defects of Silver Hollandite,  $Ag_xMn_8O_y$ , Nanorods: Dramatic Impact on Electrochemistry, *ACS Nano*, 9 (2015) 8430-8439.
- [24] J. Huang, A.S. Poyraz, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, A.C. Marschilok,  $M_xMn_8O_{16}$  ( $M = Ag$  or  $K$ ) as promising cathode materials for secondary Mg based batteries: the role of the cation M, *Chemical Communications*, 52 (2016) 4088-4091.
- [25] Y. Yuan, C. Zhan, K. He, H. Chen, W. Yao, S. Sharifi-Asl, B. Song, Z. Yang, A. Nie, X. Luo, H. Wang, S.M. Wood, K. Amine, M.S. Islam, J. Lu, R. Shahbazian-Yassar, The influence of large cations on the electrochemical properties of tunnel-structured metal oxides, 7 (2016) 13374.
- [26] J. Luo, H.T. Zhu, F. Zhang, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, Z.M. Du, Spin-glasslike behavior of  $K^+$ -containing  $\beta$ - $MnO_2$  nanotubes, *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 093925.
- [27] L.-T. Tseng, Y. Lu, H.M. Fan, Y. Wang, X. Luo, T. Liu, P. Munroe, S. Li, J. Yi, Magnetic properties in  $\alpha$ - $MnO_2$  doped with alkaline elements, *Scientific Reports*, 5 (2015) 1-8.
- [28] L. Pahalagedara, D.A. Kriz, N. Wasalathanthri, C. Weerakkody, Y. Meng, S. Dissanayake, M. Pahalagedara, Z. Luo, S.L. Suib, P. Nandi, R.J. Meyer, Benchmarking of manganese oxide materials with CO oxidation as catalysts for low temperature selective oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 411-420.
- [29] T. Hamaguchi, T. Tanaka, N. Takahashi, Y. Tsukamoto, N. Takagi, H. Shinjoh, Low-temperature NO-adsorption properties of manganese oxide octahedral molecular sieves with different potassium content, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 234-239.
- [30] D. Portehault, S. Cassignon, E. Baudrin, J.-P. Jolivet, Morphology Control of Cryptomelane Type  $MnO_2$  Nanowires by Soft Chemistry. Growth Mechanisms in Aqueous Medium, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 5410-5417.
- [31] J. Cai, J. Liu, W.S. Willis, S.L. Suib, Framework Doping of Iron in Tunnel Structure Cryptomelane, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 2413-2422.
- [32] L. Sun, Q. Cao, B. Hu, J. Li, J. Hao, G. Jing, X. Tang, Synthesis, characterization and catalytic activities of vanadium-cryptomelane manganese oxides in low-temperature NO reduction with  $NH_3$ , *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 323-330.
- [33] S. Ching, J.P. Franklin, C.M. Spencer, Cr-hollandite: Breaking tradition with todorokite-type manganese oxides, *Polyhedron*, 58 (2013) 53-59.
- [34] S. Ching, P.F. Driscoll, K.S. Kieltyka, M.R. Marvel, S.L. Suib, Synthesis of a new hollandite-type manganese oxide with framework and interstitial Cr(III), *Chemical Communications*, (2001) 2486-2487.

- [35] D.A. Tompsett, S.C. Parker, M.S. Islam, Surface properties of [small alpha]-MnO<sub>2</sub>: relevance to catalytic and supercapacitor behaviour, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 15509-15518.
- [36] M. Xu, L. Kong, W. Zhou, H. Li, Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Hollow Spheres and Hollow Urchins, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 19141-19147.
- [37] X. Zhang, X. Sun, H. Zhang, D. Zhang, Y. Ma, Microwave-assisted reflux rapid synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures and their application in supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 87 (2013) 637-644.
- [38] Y. Chen, C.G. Liu, C. Liu, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Growth of single-crystal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods on multi-walled carbon nanotubes, *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 1935-1941.
- [39] W. Gac, The influence of silver on the structural, redox and catalytic properties of the cryptomelane-type manganese oxides in the low-temperature CO oxidation reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (2007) 107-117.
- [40] L.-C. Wang, Q. Liu, X.-S. Huang, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan, Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 204-212.
- [41] R.K. Kunkalekar, A.V. Salker, Low temperature carbon monoxide oxidation over nanosized silver doped manganese dioxide catalysts, *Catalysis Communications*, 12 (2010) 193-196.
- [42] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, S. Ivanova, M. Montes, J.A. Odriozola, Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen, *Catalysis Today*, 157 (2010) 160-165.
- [43] S. Zhu, A.C. Marschilok, C.-Y. Lee, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, Synthesis and Electrochemistry of Silver Hollandite, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13 (2010) A98-A100.
- [44] M. Özacar, A.S. Poyraz, H.C. Genuino, C.-H. Kuo, Y. Meng, S.L. Suib, Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 462 (2013) 64-74.
- [45] X. Tang, J. Li, J. Hao, Significant enhancement of catalytic activities of manganese oxide octahedral molecular sieve by marginal amount of doping vanadium, *Catalysis Communications*, 11 (2010) 871-875.
- [46] H.C. Genuino, Y. Meng, D.T. Horvath, C.-H. Kuo, M.S. Seraji, A.M. Morey, R.L. Joesten, S.L. Suib, Enhancement of Catalytic Activities of Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide for Total and Preferential CO Oxidation through Vanadium Ion Framework Substitution, *ChemCatChem*, 5 (2013) 2306-2317.
- [47] Y. Wang, M. Liu, K. Li, A. Zhang, X. Guo, Crystallization behavior of 3D-structured OMS-2 under hydrothermal conditions, *CrystEngComm*, 17 (2015) 3636-3644.
- [48] Y. KADOMA, T. AKAHIRA, T. FUKUDA, K. UI, N. KUMAGAI, Synthesis and Electrochemical Properties of Nano fiber Hollandite-Type Manganese Oxides using a Hydrothermal Method, *Functional Materials Letters*, 05 (2012) 1250004.
- [49] J. E. Post, Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96 (1999) 3447-3454.
- [50] J.A. Rodriguez, J. Graciani, J. Evans, J.B. Park, F. Yang, D. Stacchiola, S.D. Senanayake, S. Ma, M. Pérez, P. Liu, J.F. Sanz, J. Hrbek, Water-Gas Shift Reaction on a Highly Active Inverse CeO<sub>x</sub>/Cu(111) Catalyst: Unique Role of Ceria Nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 8047-8050.
- [51] J. Xu, J. Harmer, G. Li, T. Chapman, P. Collier, S. Longworth, S.C. Tsang, Size dependent oxygen buffering capacity of ceria nanocrystals, *Chemical Communications*, 46 (2010) 1887-1889.
- [52] R.S. Schwartz, I. Fankuchen, R. Ward, The Products of Thermal Decomposition of Chromium Trioxide<sup>1,2</sup>, *Journal of the American Chemical Society*, 74 (1952) 1676-1677.

- [53] Y. Shibasaki, Synthesis of orthorhombic CrOOH and the reaction mechanism, *Materials Research Bulletin*, 7 (1972) 1125-1133.
- [54] M.S. Lehmann, F. Krebs Larsen, F. Reibke Poulsen, A. Norlund Christensen, S.E. Rasmussen, Neutron and X-Ray Crystallographic Studies on Indium Oxide Hydroxide, *Acta Chemica Scandinavica*, 24 (1970) 1662-1670.
- [55] R. Cheary, Structural analysis of hollandite  $Ba_xTi_{3+2x}Ti_{4+8-2x}O_{16}$  with  $x = 1.07$  and  $1.31$  from 5 to 500 K, *Acta Crystallographica Section B*, 46 (1990) 599-609.
- [56] M. Polverejan, J.C. Villegas, S.L. Suib, Higher Valency Ion Substitution into the Manganese Oxide Framework, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 7774-7775.
- [57] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second Edition, Wiley-VCH2003.
- [58] A.L. Mackay, beta-Ferric Oxyhydroxide, *Min. Mag.*, 32 (1960) 545-557.
- [59] J.M. González-Calbet, M.A. Alario-Franco, M. Gayoso-Andrade, The porous structure of synthetic akaganeite, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43 (1981) 257-264.
- [60] J. Jia, W. Yang, P. Zhang, J. Zhang, Facile synthesis of Fe-modified manganese oxide with high content of oxygen vacancies for efficient airborne ozone destruction, *Applied Catalysis A: General*, 546 (2017) 79-86.
- [61] X. Liu, K. Zhou, L. Wang, B. Wang, Y. Li, Oxygen Vacancy Clusters Promoting Reducibility and Activity of Ceria Nanorods, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 3140-3141.
- [62] Q. Feng, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures, *Journal of Porous Materials*, 5 (1998) 153-162.
- [63] M. Tsuji, S. Komarneni, Selective exchange of divalent transition metal ions in cryptomelane-type manganic acid with tunnel structure, *Journal of Materials Research*, 8 (1993) 611-616.
- [64] A.E. Azor Lafarga, *Estrategias de Síntesis Sencillas para la Obtención de Nanoóxidos Complejos: Variaciones Composicionales Mediante Procesos de una Sola Etapa*, Dpto. Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2017.
- [65] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.-Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87 (1991) 2995-2999.
- [66] G. Qiu, H. Huang, S. Dharmarathna, E. Benbow, L. Stafford, S.L. Suib, Hydrothermal Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Catalytic and Electrochemical Properties, *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 3892-3901.
- [67] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, A32 (1976) 751.
- [68] J.A. Bearden, X-Ray Wavelengths, *Reviews of Modern Physics*, 39 (1967) 86-99.
- [69] C.M. Flynn, Hydrolysis of inorganic iron(III) salts, *Chemical Reviews*, 84 (1984) 31-41.
- [70] M. Sun, L. Yu, F. Ye, G. Diao, Q. Yu, Z. Hao, Y. Zheng, L. Yuan, Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether, *Chemical Engineering Journal*, 220 (2013) 320-327.
- [71] R. M. Potter, G. Rossman, The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy, *American Mineralogist*, 64 (1979) 1199-1218.
- [72] C.M. Julien, M. Massot, C. Poinسیون, Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (2004) 689-700.
- [73] B. Ouladdiaf, J. Rodríguez-Carvajal, C. Goutaudier, S. Ouladdiaf, B. Grosgeat, N. Pradelle, P. Colon, Crystal structure of human tooth enamel studied by neutron diffraction, *Materials Research Express*, 2 (2015) 025401.
- [74] X. Li, X. Ma, D. Su, L. Liu, R. Chisnell, S.P. Ong, H. Chen, A. Toumar, J.-C. Idrobo, Y. Lei, J. Bai, F. Wang, J. Lynn, Y.S. Lee, G. Ceder, Direct visualization of the Jahn-Teller effect coupled to Na ordering in  $Na_{5/8}MnO_2$ , *Nature Materials*, 13 (2014) 586-592.
- [75] A. Bolzan, C. Fong, B. Kennedy, C. Howard, Powder Neutron Diffraction Study of Pyrolusite,  $\beta$ - $MnO_2$ , *Australian Journal of Chemistry*, 46 (1993) 939-944.

- [76] J.E. Post, P.J. Heaney, Neutron and synchrotron X-ray diffraction study of the structures and dehydration behaviors of ramsdellite and "groutellite", *American Mineralogist*, 89 (2004) 969-975.
- [77] J.E. Post, P.J. Heaney, R.B. Von Dreele, J.C. Hanson, Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite, *American Mineralogist*, 88 (2003) 782-788.
- [78] V.F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News*, 3 (1992) 26-37.
- [79] S. Zhang, K. Livi, A.C. Gaillot, A. Stone, D. Veblen, Determination of manganese valence states in (Mn<sub>3+</sub>, Mn<sub>4+</sub>) minerals by electron energy-loss spectroscopy, *American Mineralogist*, 95 (2010) 1741-1746.
- [80] M. Varela, M.P. Oxley, W. Luo, J. Tao, M. Watanabe, A.R. Lupini, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, Atomic-resolution imaging of oxidation states in manganites, *Physical Review B*, 79 (2009) 085117.
- [81] L.A.J. Garvie, P.R. Buseck, Determination of Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> in electron-beam-damaged CeO<sub>2</sub> by electron energy-loss spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 (1999) 1943-1947.
- [82] M. Lopez-Haro, P. Bayle-Guillemaud, N. Mollard, E. Robin, Obtaining an accurate quantification of light elements by EDX K-factors vs. Zeta-factors, *International Microscopy Conference*, 2014.
- [83] P.A. Midgley, S. Bals, Electron Tomography, in: Wiley-VCH (Ed.) *Handbook of Nanoscopy* 2012.
- [84] A.K. Galwey, M.E. Brown, Chapter 3 - Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry, in: M.E. Brown (Ed.) *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science B.V. 1998, pp. 147-224.
- [85] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [86] X. Chen, Y.-F. Shen, S.L. Suib, C.L. O'Young, Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (M-OMS-2) Materials with Different Metal Cation Dopants, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 940-948.
- [87] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [88] P. Palomino Arenas, *Carbones y Xerogeles de Resocinol-Formaldehído: Porosidad y Aplicaciones*, Dpto Química Física I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2015.
- [89] R. Sappey, E. Vincent, N. Hadacek, F. Chaput, J.P. Boilot, D. Zins, Nonmonotonic field dependence of the zero-field cooled magnetization peak in some systems of magnetic nanoparticles, *Physical Review B*, 56 (1997) 14551-14559.
- [90] J.Á. de Toro Sánchez, *Propiedades magnéticas tipo vidrio de espín en materiales aleados mecánicamente*, Dpto Física Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 2001.
- [91] N. Barrier, O.I. Lebedev, M.M. Seikh, F. Porcher, B. Raveau, Impact of Mn<sup>3+</sup> upon Structure and Magnetism of the Perovskite Derivative Pb<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeMnO<sub>5</sub> (x ~ 0.7), *Inorganic Chemistry*, 52 (2013) 6073-6082.
- [92] M. Chebaane, R. Bellouz, M. Oumezzine, E.K. Hlil, A. Fouzri, Copper-doped lanthanum manganite La<sub>0.65</sub>Ce<sub>0.05</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> influence on structural, magnetic and magnetocaloric effects, *RSC Advances*, 8 (2018) 7186-7195.
- [93] X.-F. Shen, Y.-S. Ding, J. Liu, Z.-H. Han, J.I. Budnick, W.A. Hines, S.L. Suib, A Magnetic Route to Measure the Average Oxidation State of Mixed-Valent Manganese in Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS), *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 6166-6167.
- [94] C. Luna, M. Ilyn, V. Vega, V.M. Prida, J. González, R. Mendoza-Reséndez, Size Distribution and Frustrated Antiferromagnetic Coupling Effects on the Magnetic Behavior of Ultrafine

Akaganéite ( $\beta$ -FeOOH) Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 21128-21139.

[95] M. Tadic, I. Milosevic, S. Kralj, M.-L. Saboungi, L. Motte, Ferromagnetic behavior and exchange bias effect in akaganeite nanorods, 2015.

[96] J. Nogués, I.K. Schuller, Exchange bias, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192 (1999) 203-232.

*4. Comportamiento catalítico de  
óxidos con estructura tipo  
hollandita*



## 4.1 Introducción

---

En este trabajo se ha ensayado el comportamiento de los materiales preparados como catalizadores de diversas reacciones de interés en Catálisis ambiental, tanto desde el punto de vista de la eliminación de contaminantes procedentes de fuentes móviles, como en la producción de nuevos combustibles alternativos. Se han estudiado en concreto los procesos de oxidación de CO (OXI-CO), de oxidación preferencial de CO en presencia de grandes cantidades de hidrógeno (PROX) y el comportamiento electrocatalítico en la reacción de reducción del oxígeno.

En este apartado revisamos en primer lugar algunos aspectos fundamentales relacionados con cada uno de estos procesos así como los resultados previos publicados empleando hollanditas. A pesar de que no se ha tenido la oportunidad de realizar medidas experimentales en el contexto de esta Tesis Doctoral sobre la eliminación de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), parece interesante incluir en este primer apartado algunos comentarios generales relacionados con este apartado de la Catálisis Medioambiental, dado que se ofrece una panorámica más integral de la potencial aplicación de los materiales que se han preparado.

- **Eliminación de CO: OXI-CO y CO-PROX**

El monóxido de carbono se produce en numerosas actividades humanas, debido a la combustión inadecuada de hidrocarburos, carbón y madera, tanto en el ámbito doméstico, como en el industrial. Sin duda, una de las contribuciones principales a las emisiones, de origen antropogénico, de este contaminante es la de los gases de escape de los automóviles. La peligrosidad de este gas, no solo radica en su elevada toxicidad sino en que, además, modifica la química atmosférica, participando tanto en la formación de ozono troposférico como en otros procesos relacionados con el cambio climático [1, 2].

Debido a los efectos adversos de las emisiones de CO, su total eliminación o su limitación hasta niveles admisibles, resulta una cuestión fundamental. Para contribuir a este objetivo, la investigación en el ámbito de la Catálisis Heterogénea se ha centrado tanto en el desarrollo de materiales que permitan eliminar a este contaminante de las emisiones en las que suele aparecer como en el desarrollo de nuevos combustibles más limpios, como es el caso por ejemplo del hidrogeno.

La combustión total es el proceso implementado tecnológicamente para controlar las emisiones de CO, en particular empleando catalizadores basados en nanopartículas de metales

nobles (Pt, Pd, Au, Ag), soportadas sobre distintos óxidos [3, 4]. Sin embargo, el elevado coste de estos elementos y, lo que es aún más importante, su limitada disponibilidad y carácter de materias primas críticas, ha motivado un interés creciente en la investigación de catalizadores de OXICO libres de metales nobles. En particular, se han buscado alternativas en compuestos de metales de transición, que presentan una mayor disponibilidad, como por ejemplo óxidos (en particular, óxidos binarios simples y óxidos mixtos de los tipos estructurales espinela y perovskita) o aleaciones [5-8].

También en relación con el control del CO, pero en la vertiente de los procesos relacionados con la producción de nuevos combustibles, encontramos la oxidación catalítica preferencial de CO en presencia de grandes cantidades de H<sub>2</sub> (Reacción 4.1). Se trata de un proceso tecnológico muy relevante, clave en la obtención de hidrogeno para su aplicación en celdas de combustible de tipo PEM (Proton Exchange Membrane). En estos dispositivos, los electrodos de Pt se envenenan por adsorción irreversible de CO, incluso en presencia de concentraciones de este gas en el orden de los pocos ppm. Se hace necesario, por tanto, purificar las corrientes de hidrógeno procedentes, habitualmente, de procesos de reformado de hidrocarburos (*Steam Reforming* Reacción 4.2 o *Dry Steam Reforming* Reacción 4.3) y que contienen cantidades elevadas de CO.



El objetivo del proceso CO-PROX es llevar a cabo la oxidación de CO de forma selectiva, es decir minimizando la oxidación del componente mayoritario, el H<sub>2</sub>, con una composición de O<sub>2</sub> en la mezcla reactiva próxima a la estequiométricamente necesaria para la transformación total del CO. Un catalizador CO-PROX ideal debe ser activo y selectivo a la oxidación de CO, en el margen de temperaturas entre la de la salida del reactor en el cual se produce el gas de síntesis y la de entrada a la celda de combustible (80°C). Se requiere, además, estabilidad del catalizador a largo plazo[9].

Se han investigado una gran variedad de materiales como catalizadores de esta reacción, principalmente metales nobles (Pt, Au, Rh, Ru) o metales de transición soportados sobre diversos óxidos. Uno de los sistemas más estudiados ha sido el CuO/CeO<sub>2</sub>, para el que se ha descrito una fuerte interacción sinérgica entre la fase de CuO soportada y el CeO<sub>2</sub>. Esta interacción tendría su origen en la alta capacidad de intercambio de oxígeno del CeO<sub>2</sub>, asociada

a su vez con el carácter reversible del par redox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  y una elevada movilidad de oxígeno en la subred aniónica fluorita.

Sin embargo, los problemas medioambientales asociados a la extracción y procesado de las menas de las tierras raras y su carácter de materias primas críticas hacen necesaria la búsqueda de materiales alternativos para esta reacción. En este sentido, resulta relevante la interacción demostrada entre el Mn y el Cu en la hopcalita ( $CuMn_2O_4$ ) en la oxidación de CO, base de su uso en las máscaras anti-gas desde la Primera Guerra Mundial; así como las interacciones CuO/criptomelano descritas en la bibliografía [9-11].

Así, recientemente Davo-Quiñonero y colaboradores han puesto de manifiesto que el sistema CuO/criptomelano presenta a 80°C una selectividad al CO próxima al 90% a valores de conversión del 75% [9]. Otros trabajos, en los que se evalúan los procesos de desactivación de dicho material, muestran el envenenamiento del catalizador por  $CO_2$ , debido al bloqueo de los centros de adsorción del CO. Igualmente se demuestra que el efecto sobre la actividad de la presencia de  $H_2O$  en la corriente reactiva depende de la temperatura de reacción. Por debajo de un valor de temperatura crítica esta molécula tiene un efecto inhibitor. Por el contrario, actúa como promotor a temperaturas superiores a la crítica. Este cambio de comportamiento tiene su origen en la contribución a la conversión del CO de la reacción inversa a la de desplazamiento del gas de agua (RWGS, por Reverse Water Gas Shift, Reacción 4.4) a alta temperatura [10].



#### ○ **Eliminación de NOx: Adsorción y Reducción Selectiva**

Junto al CO, los óxidos de nitrógeno (NOx, x= 1, 2), se consideran otros de los agentes principales de la contaminación atmosférica. Su emisión se relaciona, fundamentalmente, con procesos de combustión, tanto en vehículos automóviles como en procesos industriales. Estos NOx son responsables de la contaminación urbana, así como de fenómenos tales como la lluvia ácida y la destrucción de la capa de ozono.

Los niveles más altos de estos contaminantes se suelen registrar en ambientes urbanos, debido principalmente al tráfico rodado. En ambientes cerrados como túneles o aparcamientos se han llegado a registrar concentraciones de NOx de hasta 10 ppm o superiores. Se estima que los efectos de estos gases a largo plazo han sido subestimados y se les asocia a la aparición de diversas patologías respiratorias y dermatológicas [12].

Con el objetivo de controlar las emisiones de NO<sub>x</sub> a la atmósfera, se han propuesto varias alternativas. Una de ellas, la más simple, consiste en su adsorción. Para esta aplicación se han estudiado materiales tales como el carbón activo [13], las zeolitas [14] y diversos óxidos metálicos [15]. Sin embargo estos adsorbentes no son buenos candidatos para trabajar en condiciones realistas de concentraciones de NO<sub>x</sub> en torno a 10 ppm.

Otra alternativa, en la que se han centrado numerosos trabajos consiste en la reducción catalítica selectiva (SCR), a baja temperatura, de NO<sub>x</sub> hasta N<sub>2</sub>. Entre los reductores ensayados se cuentan diversas especies nitrogenadas, como NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) o urea. En este proceso, distintos óxidos han demostrado una buena actividad [16, 17].

El desarrollo de la reducción de NO<sub>x</sub> por NH<sub>3</sub> tiene su origen en una patente en Estados Unidos de Englehard Corporation en 1957, en la cual se emplearon como catalizadores tanto metales nobles, como óxidos metales de transición (Co, Ni, Fe, Cr). Sin embargo, la necesidad de emplear altas temperaturas y la generación de una atmósfera explosiva, por la formación de nitrato amónico, resultaron en la sustitución de estos catalizadores por otros de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>. Este catalizador, si bien presenta una eficacia aceptable a temperaturas intermedias, sufre una desactivación rápida, especialmente cuando la atmósfera reactiva contiene especies sulfuradas. Actualmente se dispone de materiales compuestos del tipo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub>, que presentan una excelente eficiencia en la ventana de temperatura entre 300 y 400°C. Sin embargo, los materiales basados en manganeso, se presentan como una buena alternativa para catalizadores SCR de baja temperatura, estando su actividad fuertemente influenciada por diversas variables como, por ejemplo, estructura, cristalinidad, morfología, estado de oxidación del Mn o la acidez superficial [18, 19].

### **HOLLANDITAS EN CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL**

Centrándonos ya en el uso de los óxidos de manganeso con estructura hollandita en catálisis conviene mencionar en primer lugar que, en general, su campo de aplicación en procesos con interés en Catálisis Medioambiental es amplio. Así, se han demostrado como materiales activos en reacciones de oxidación como OXICO [20], CO-PROX [11], o en oxidación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [21, 22]. Igualmente, se han demostrado activos en procesos relacionados con la eliminación de NO [18], entre otras reacciones.

Un método ensayado para mejorar el comportamiento catalítico de estos óxidos ha sido la incorporación de dopantes. En principio esta modificación puede llevarse a cabo de tres

maneras distintas: incorporando al dopante en la superficie, en la estructura o en el túnel. Las dos últimas estrategias pueden implicar, claro está, cambios tanto a nivel de la morfología de las partículas como de su estructura, modificando la naturaleza o concentración de defectos en el sólido.

Estudios previos sugieren, por ejemplo, que el dopaje con  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Ag}^+$ , mejora la respuesta de estos materiales en la oxidación total de CO; mientras que la incorporación de cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ , favorecen la reacción de oxidación preferencial de CO. Los cationes  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , mejoran ambos comportamientos. Si bien se desconoce el efecto exacto de estos dopantes sobre la estructura a nivel atómico y sobre la nanoestructura de estos materiales, se postula que la mejora de las propiedades catalíticas tiene su origen en un aumento de la movilidad del oxígeno, promovida por la interacción del dopante con la estructura [10, 23-25].

De hecho, son diversos los trabajos en los que se propone que tanto la presencia de vacantes de oxígeno como una alta movilidad del oxígeno en la estructura favorecen los procesos de oxidación, que se verificarían a través de un mecanismo tipo Mars-van Krevelen[26]. En este mecanismo, (Figura 4.1), los átomos de oxígeno, responsables de la oxidación de la molécula de interés, provienen de la red cristalina del catalizador, en lugar del  $\text{O}_2$  presente en la mezcla reactiva. La transferencia del oxígeno de la red hasta la forma adsorbida, sobre la superficie de la hollandita, de la molécula que se está oxidando genera una vacante de oxígeno en la superficie del sólido (centro ácido de Lewis). La incorporación de oxígeno del gas de la mezcla de reacción a la vacante creada da lugar a la reoxidación del sólido y cierra el ciclo catalítico.

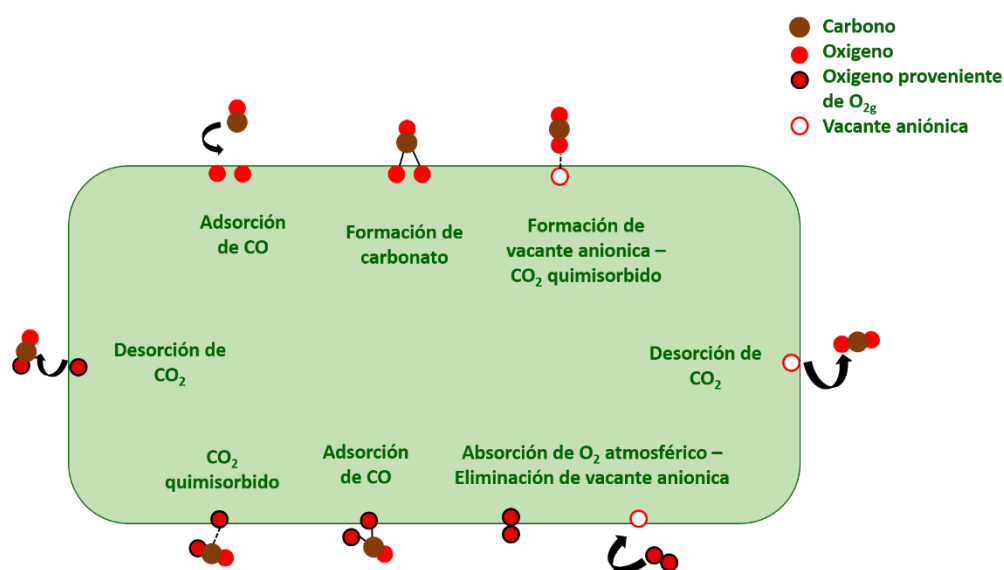


Figura 4.1 Esquema del mecanismo de reacción Mars-van Krevelen para la reacción de oxidación de CO.

Así, Ozacar y colaboradores [2], estudiaron el comportamiento de criptomelano y de una hollandita dopada con plata en la oxidación de CO, observando conversión total a temperaturas próximas a 140°C. Los autores proponen como mecanismo de reacción el anteriormente descrito.

Esta hipótesis se vería confirmada con el trabajo de Luo y colaboradores [27], que ponen de manifiesto que una hollandita es capaz de producir CO<sub>2</sub> a partir de CO, en ausencia de O<sub>2</sub>, durante un corto periodo de tiempo, a partir del cual la conversión decae. Igualmente observan cómo al introducir oxígeno en la corriente gaseosa el material recupera su capacidad de oxidación. Ambos hechos apuntan claramente a la participación del oxígeno de la red en el proceso de oxidación y su regeneración a partir del gas de reacción.

En esta misma reacción se han ensayado hollanditas modificadas con Nb, en un margen de composición 2-20% [28]. Se ha observado que todas las hollanditas modificadas presentan mejor comportamiento catalítico que el criptomelano, alcanzándose un óptimo para un contenido en Nb del 10%.

Un efecto análogo se ha descrito para hollanditas modificadas con vanadio, cuya composición óptima corresponde también a un contenido en V del 10% [29].

En lo que se refiere al control de las emisiones de óxidos de nitrógeno, se ha comentado anteriormente que las soluciones tecnológicas propuestas implican bien procesos de adsorción o la conversión a especies inocuas, como por ejemplo la reducción a N<sub>2</sub>.

El principal problema que plantea la adsorción de los NO<sub>x</sub>, producidos principalmente en los motores de combustión diésel, radica tanto en la temperatura de trabajo (300°C), como en la presencia de otras especies en los gases de escape, como CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, que compiten con el NO por los sitios de adsorción.

No obstante, debido a que la adsorción de óxidos de nitrógeno más oxidados no se ve afectada por la presencia de estos compuestos, la búsqueda de adsorbentes que puedan oxidar NO a baja temperatura (200°C) ha despertado gran interés [30]. En este contexto, se han estudiado adsorbentes basados en óxidos como, por ejemplo, BaSnO<sub>3</sub>, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como óxidos mixtos de manganeso y Ce o Zr [31-35]. En concreto, el criptomelano se ha propuesto como un buen candidato a adsorbente de NO<sub>x</sub>, debido a su capacidad para oxidar al monóxido de nitrógeno y para adsorber a las especies oxidadas resultantes en forma de nitratos.

En el caso del criptomelano, Hamaguchi y colaboradores [30] identifican a los átomos de K en los canales de la estructura como los sitios activos de la adsorción, debido a que los

óxidos con un mayor contenido en dicho metal presentan mayor capacidad de adsorción. Del mismo modo, se ha observado que las hollanditas modificadas con 10% Mg, presentan una capacidad de conversión/adsorción a temperatura ambiente del 99%, manteniendo dicha capacidad durante 8 horas de ensayo, tras las cuales decae hasta el 20% al cabo de 22 horas. Sin embargo, cuando la corriente de gas contiene agua, la actividad se mantiene al 50% durante 250 horas. Se propone en este caso que la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> tiene lugar por la acción del par redox Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>, seguido del llenado de vacantes con oxígeno proveniente del O<sub>2</sub> de la mezcla de reacción o de la disociación del agua. La mejora en el comportamiento con la incorporación de Mg se ha asociado en este caso a un aumento de la estabilidad y de la capacidad de intercambio de oxígeno en la hollandita modificada con Mg [36].

A diferencia de los procesos catalíticos descritos anteriormente, para el proceso SCR se proponen mecanismos de tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) (Figura 4.2a) o Eley-Rideal (ER) (Figura 4.2b).

Si obviamos los procesos de transferencia de masa hacia y desde la interfase sólido-gas, en el primer mecanismo se contempla como primera etapa la adsorción de los reactivos en la superficie. Las especies adsorbidas pueden migrar sobre la superficie hasta que, en un segundo paso, se produce la reacción entre las formas adsorbidas. En un último paso tiene lugar la desorción de los productos de reacción.

A diferencia del mecanismo LH, en el mecanismo ER se propone la adsorción de tan solo uno de los reactivos de la fase gas. Las siguientes etapas coincidirían con las del mecanismo LH [37]. En la Figura 4.2c, se ilustra el mecanismo de reacción tipo LH propuesto para la reacción SCR sobre un catalizador basado en manganeso soportado sobre TiO<sub>2</sub> [19].

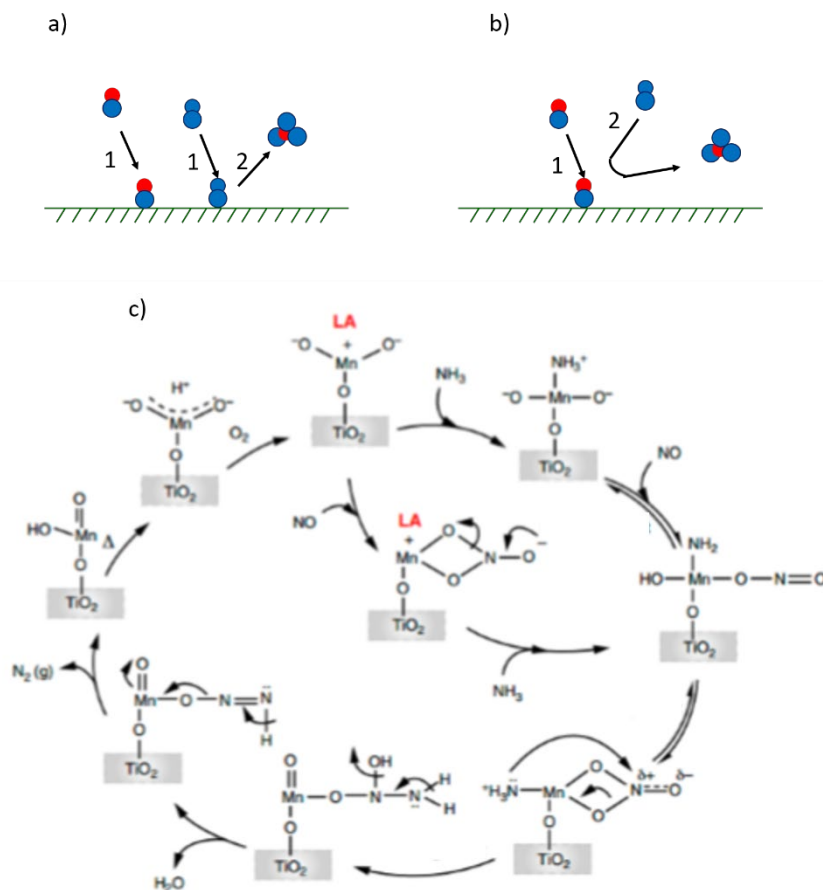


Figura 4.2 Mecanismos de reacción a) Langmuir-Hinshelwood, b) Eley-Rideal, c) LH propuesto para un proceso SCR en un catalizador basado en Mn, soportado sobre  $\text{TiO}_2$  [19]

Para la reacción  $\text{NH}_3$ -SCR, se propone que la etapa controlante es la adsorción de  $\text{NH}_3$ , que se puede producir tanto sobre centros ácidos de Brönsted, a alta temperatura, como sobre centros ácidos de Lewis, a baja temperatura. En el primer caso el  $\text{NH}_3$  queda adsorbido como  $\text{NH}_4^+$ , en el segundo en forma de complejos con los centros metálicos.

Entre los óxidos de manganeso, el  $\alpha\text{-MnO}_2$  ha mostrado una alta capacidad de adsorción y activación del  $\text{NH}_3$ , así como una buena respuesta en  $\text{NH}_3$ -SCR [38, 39], debido a la presencia de centros ácidos de Lewis. También se han publicado trabajos en las que algunas hollanditas muestran, además de buena actividad, alta resistencia al envenenamiento por parte de metales alcalinos, que se reconocen como los principales inhibidores de este tipo de catalizadores. Esta particular *resistencia al envenenamiento por alcalinos* se atribuye a que los óxidos con este tipo de estructura, a diferencia de otros materiales catalizadores, presentan dos tipos de centros de adsorción bien diferenciados, lo que evita que el metal alcalino bloquee los sitios activos sobre el que se produce la adsorción de  $\text{NH}_3$  [40].

Parece claro que una de las vías para mejorar el comportamiento NH<sub>3</sub>-SCR de estos óxidos, consistiría en modificar el contenido de centros ácidos de Lewis, por ejemplo mediante la incorporación de dopantes. Así, el trabajo de Sun y colaboradores [18] evidencia que la modificación de hollanditas con V<sup>5+</sup> da lugar a una mejora sustancial de la actividad, de forma que en una muestra con un contenido en vanadio de tan solo el 2% se alcanzó una conversión del 100% en la ventana de temperaturas entre 150 y 200°C, incluso en condiciones de alto flujo de gases. Se propone en este trabajo que la incorporación de V<sup>5+</sup> produce un aumento del contenido de vacantes aniónicas, que actuarían como sitios activos para la adsorción de NH<sub>3</sub>.

Las hollanditas se han mostrado también activas en la oxidación en fase líquida de compuestos orgánicos, siendo ésta una de las opciones más atractivas para eliminarlos de medios acuosos [41, 42] y remediar la contaminación de acuíferos. Este es el caso, por ejemplo de algunos antibióticos [22] o de ciertos productos cancerígenos y mutagénicos como el acetaldehído [43] o el etilbenceno [44].

Sin embargo, en la aplicación medioambiental de estos óxidos no solo hay que tenerlos en cuenta en la eliminación de contaminantes sino, también, como materiales para dispositivos de generación limpia de energía, alternativos a aquellos basados en los procesos de combustión tradicionales. Este es el caso, por ejemplo, de las celdas de combustible y las baterías metal aire. En estos dispositivos electroquímicos, de transformación de energía química en energía eléctrica se produce, en el cátodo, la reacción de reducción del oxígeno (*Oxygen Reduction Reaction*, ORR, Reacción 4.5) y en el ánodo la reacción de oxidación de hidrogeno (*Hydrogen Oxidation Reaction*, HOR, Reacción 4.6).

La reacción ORR es, con diferencia, la más lenta, debido, entre otras cuestiones, al mayor número de electrones implicados en el proceso de transformación. Por tanto, el desarrollo de materiales para cátodos capaces de catalizar de forma eficiente la reducción del O<sub>2</sub> resulta clave para la implantación de las tecnologías mencionadas.

Debe tenerse en cuenta, además, que hasta el momento los materiales empleados como catalizadores en los electrodos de estos dispositivos se basan en nanopartículas de Pt [45, 46], lo que plantea no solo problemas de coste sino, lo más serio, limitaciones en su capacidad de implantación, al tratarse, como ya se ha comentado, de un elemento de escasa disponibilidad y alto carácter crítico.



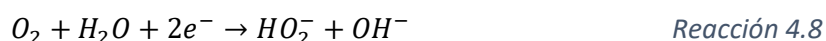
En los últimos años, los óxidos de manganeso han recibido gran atención en este campo, debido a, como se ha comentado anteriormente, su abundancia, bajo coste, baja toxicidad y versatilidad estructural. En algunos casos se han observado comportamientos comparables con los presentados por los metales nobles.

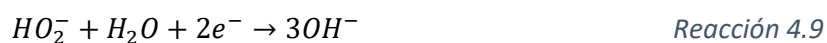
Pese a que se desconocen los detalles del mecanismo de reacción sobre estos óxidos, diversos estudios han permitido establecer la siguiente secuencia del rendimiento catalítico en óxidos de manganeso  $Mn_5O_8 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnOOH$ ; mientras que dentro de la familia del  $MnO_2$  se establece el siguiente orden  $\beta- < \lambda- < \gamma- < \alpha-MnO_2$  [47].

El desarrollo de métodos de síntesis que favorecen la obtención de estos materiales en escala nanométrica ha permitido mejorar su conductividad eléctrica, otra propiedad de interés de cara a aplicaciones electrocatalíticas. De forma alternativa, se han observado mejoras en la conductividad eléctrica, de hasta tres órdenes de magnitud, soportando nanopartículas de metales, como por ejemplo Ni [47], Ag [48] o In [49]. En el caso particular de nanopartículas de Ni soportadas sobre  $\alpha-MnO_2$ , se ha demostrado la existencia de un efecto sinérgico, observándose valores de conductividad superiores al que presentan las nanopartículas de Ni, aisladas.

Uno de los parámetros empleados habitualmente para evaluar la eficiencia electrocatalítica de un material es el número de electrones intercambiados en el proceso. En un proceso con máxima eficiencia el valor teórico de este parámetro para la reacción ORR es de cuatro electrones intercambiados (Reacción 4.5 y Reacción 4.7, en medio ácido y básico, respectivamente).

Diversos estudios apuntan a que el mecanismo de la ORR en óxidos de manganeso, en medio básico, se inicia con la reducción del oxígeno molecular a iones de tipo peróxido de hidrógeno ( $HO_2^-$ ), que se formarían tras el intercambio de tan solo dos electrones (Reacción 4.8). Estos aniones pueden ser o bien reducidos electroquímicamente a grupos hidroxilo, con el consiguiente intercambio de dos electrones adicionales (Reacción 4.9) o descompuestos en  $OH^-$  y  $O_2$  (Reacción 4.10). Si la reducción de los iones peróxido predomina frente a su descomposición, la reacción global del proceso (Reacción 4.7), daría lugar al intercambio de los cuatro electrones comentados anteriormente, pero si los dos procesos resultan importantes se observan valores de electrones intercambiados entre 2 y 4.



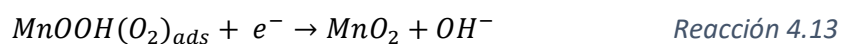
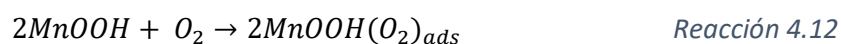
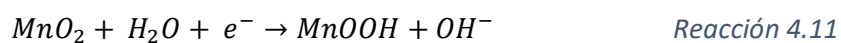


El número de electrones intercambiados para  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ - $MnO_2$ , es respectivamente 3.1, 2.7 y 2.3, lo que indica la mejor respuesta por parte de  $\alpha$ - $MnO_2$ . Cheng y colaboradores postulan que este politipo presenta una estructura más abierta, que favorece la transferencia de iones, y un mayor contenido de defectos y grupos hidroxilo que, favorece la adsorción de  $O_2$  y la ruptura del enlace  $O - O$  [47].

Se ha descrito igualmente que la morfología de las partículas juega un papel determinante en el número de electrones intercambiados, observándose valores de hasta 3.8 y 3.7, para nanohilos y nanoestructuras que recuerdan a los pétalos de las flores. Se propone que esta mejora tendría su origen en una mejor interacción entre el catalizador y el electrolito, así como en un aumento en la conductividad debido al efecto de la nanoescala [47].

Aunque el mecanismo de acción del  $MnO_2$  en el proceso ORR aún no se ha clarificado suficientemente, se han propuesto las siguientes transformaciones para racionalizarlo en base a los resultados experimentales disponibles sobre el comportamiento de sus distintas fases. El proceso debe iniciarse con la electroreducción del catalizador, formándose  $MnOOH$  (Reacción 4.11), etapa ésta en la que se produce la ruptura de enlaces  $Mn - O$ . Esto explicaría, por ejemplo, el peor comportamiento en ORR de las birnessitas frente a las hollanditas. En efecto, la menor distancia de enlace  $Mn - O$  en el  $\gamma$ - $MnO_2$  (1.94 Å) que en el  $\alpha$ - $MnO_2$  (1.98 Å) da lugar a una menor reducibilidad de las primeras y, por ende, en un comportamiento menos eficiente en ORR.

Dado que las dimensiones del túnel 1x1 son comparables a la distancia de enlace  $O - O$ , en un segundo paso se puede producir la adsorción de  $O_2$  sobre este sitio, dando lugar a la formación de puentes entre dos centros  $MnOOH$  adyacentes (Reacción 4.12) [47, 50].



En una tercera etapa tendría lugar la transferencia de un segundo electrón (Reacción 4.13) y se cierra el ciclo con la recuperación del  $MnO_2$ .

Revisados los aspectos relacionados tanto con las reacciones de interés para esta Tesis como los antecedentes sobre el uso de óxidos de manganeso, en particular hollanditas, en

dichas reacciones, en los apartados que siguen se aborda el estudio de propiedades químicas y de comportamiento catalítico de los materiales preparados en esta Tesis Doctoral.

Se ha prestado especial atención a dos cuestiones muy relevantes. La primera se refiere a la influencia de los pretratamientos de activación sobre el comportamiento catalítico. Aunque habitualmente soslayado en muchos de los estudios publicados, se trata de un aspecto fundamental, dado que todos los procesos estudiados implican el intercambio de oxígeno entre los reactivos, y que el estado superficial y masivo de la subred de oxígeno en el material que actúa como catalizador puede verse modificado de entrada por los tratamientos previos que suelen emplearse para limpiar la superficie del sólido.

En segundo lugar, se ha prestado también especial atención a la caracterización de las propiedades redox de los materiales preparados, por su relevancia en reacciones de oxidación.

## 4.2 Estabilidad térmica y especies adsorbidas

La caracterización de posibles especies adsorbidas sobre los materiales a ensayar como catalizadores resulta una cuestión fundamental a la hora de definir los protocolos de limpieza, pretratamientos, necesarios para preparar su superficie. Por otra parte, dado que dicha limpieza implica habitualmente elevar la temperatura, resulta igualmente importante conocer de forma previa las transformaciones químicas o estructurales que pueden conllevar dichos pretratamientos.

En nuestro caso, el estudio de la estabilidad térmica de las hollanditas preparadas se realizó mediante el uso combinado de experimentos de análisis termogravimétrico en nitrógeno (TGA) y termodifracción de rayos X (HT-XRD). Para la determinación de especies adsorbidas se realizaron estudios de desorción térmica programada en helio (*Thermal Programmed Desorption*, TPD).

En la Figura 4.3, se muestran los diagramas de TGA de las dos hollanditas sin dopar, HollH y HollR. Es importante destacar, en primer lugar, la similitud de los dos perfiles, lo que sugiere que el método de síntesis no afecta significativamente a la estabilidad térmica de los óxidos obtenidos. En ambos casos se observan dos etapas consecutivas de pérdida de masa, sin que aparezca una zona de estabilización, *plateau*, entre ambas. Por la forma del perfil, en la segunda etapa parecen tener lugar varios procesos de pérdida de masa.

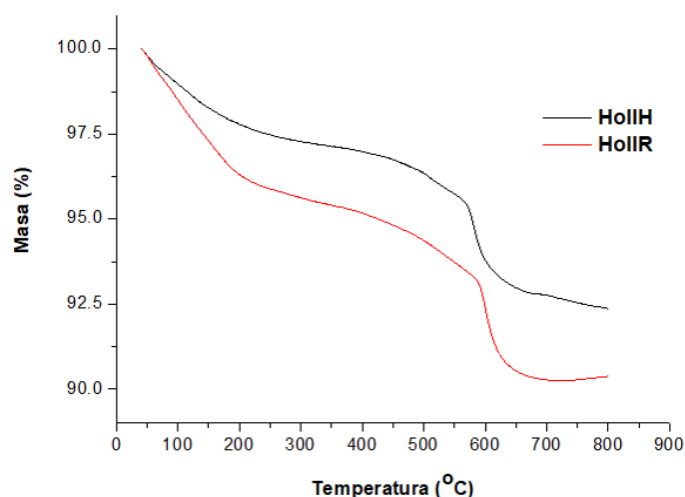


Figura 4.3 Análisis termogravimétrico de HollH y HollR,

La primera pérdida de masa comienza a temperatura ambiente y se extiende hasta, aproximadamente 300°C; mientras que la segunda se inicia en torno a 400°C, sin llegar a estabilizarse hasta a alta temperatura.

Si atendemos a los valores de dichas pérdidas, en la primera destaca que la muestra obtenida por síntesis a reflujo tiene una pérdida de masa mayor, que la obtenida a reflujo, 4.6 y 2.9%, respectivamente; mientras que la segunda en ambos casos es próxima al 5% de la masa total.

Por tanto, en términos porcentuales, la pérdida de masa en la muestra preparada a reflujo ( $\approx 10\%$ ) resulta algo mayor que en la preparada por vía hidrotermal ( $\approx 8\%$ ). Esta diferencia cuantitativa debe estar relacionada, fundamentalmente, con la mayor superficie específica de la primera, que implica, necesariamente, una mayor contribución a la masa de especies adsorbidas. De hecho, la relación entre las pérdidas de masa totales resulta muy próxima a la relación de las superficies específicas de ambas muestras ( $111 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,  $132 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente).

Para una mejor comprensión de los procesos responsables de las anteriores pérdidas de masa, se llevaron a cabo estudios de termodifracción y He-TPD. En la Figura 4.4, se muestran los difractogramas recogidos a distintas temperaturas, para una hollandita obtenida a reflujo, siendo análogos los obtenidos para el óxido homólogo, preparado por síntesis hidrotermal. Los diagramas HT-XRD recogidos sugieren la estabilidad de la estructura hasta  $550^\circ\text{C}$ , dado que hasta dicha temperaturas no se observa la aparición de máximos adicionales. A temperaturas superiores, la estructura comienza a descomponer, para dar lugar a la formación de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (ICSD 00-024-0734), con grupo espacial  $I4_1/amd$  y parámetros de red  $a = 5.7621 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.4696 \text{ \AA}$ . Este proceso de descomposición se produce en el margen de temperaturas correspondiente a la segunda pérdida de masa en el TGA. Por tanto, dicha pérdida de masa contiene una contribución de disminución del contenido de oxígeno del óxido.

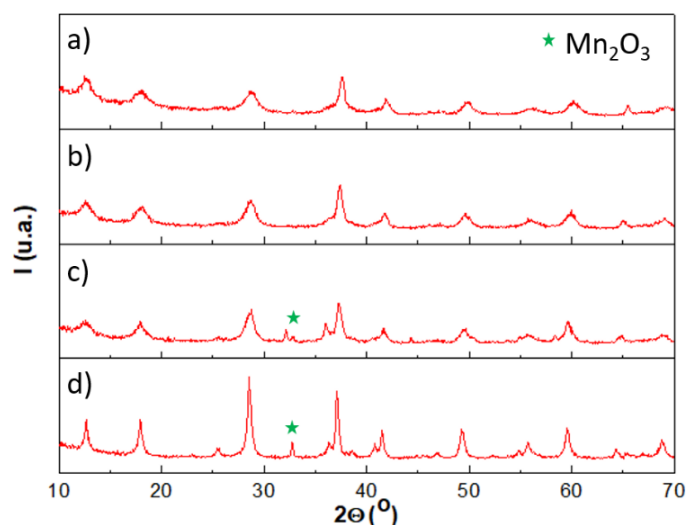


Figura 4.4 DRX de un óxido con estructura tipo hollandita, recogidos a a)  $25^\circ\text{C}$ , b)  $550^\circ\text{C}$ , c)  $650^\circ\text{C}$ , d)  $850^\circ\text{C}$

Los análisis He-TPD de ambos óxidos, Figura 4.5, muestran que a temperaturas inferiores a 400°C tan solo se produce la desorción de agua (m/q 18/4) y la descomposición de carbonatos superficiales (m/q 44/4). Ninguno de estos procesos implica la reducción de la muestra.

En buen acuerdo con los resultados de HT-DRX, la evolución de la señal de oxígeno (m/q 32/4) confirma que la reducción del óxido comienza a partir de 400°C, si bien los dos procesos principales ocurren aproximadamente a 580°C y 750°C.

De acuerdo con estos experimentos de He-TPD, la principal diferencia entre ambos óxidos se refiere a la evolución de grupos nitrato superficiales (m/q 30/4), que solo se detecta en el óxido obtenido mediante síntesis a reflujo. Esta diferencia debe estar relacionada con la utilización de ácido nítrico en el proceso de síntesis.

En lo que respecta a la evolución de la señal de agua, 18/4, la aparición de un máximo a temperaturas superiores a 400°C sugiere que la muestra no solo está hidratada, sino que también debe estar hidroxilada, en buen acuerdo con la bibliografía [36]. Por otro lado, es importante destacar que los trabajos previos describen la evolución del análisis termogravimétrico en términos de una primera pérdida de agua, siendo ésta tanto agua físisorbida como agua de cristalización; seguida de una segunda pérdida, motivada por el proceso de reducción de la muestra [51, 52]. Nuestros resultados apuntan sin embargo a contribuciones de otras especies adsorbidas, tales como carbonatos o nitratos, estos últimos, en el caso particular de la muestra preparada a reflujo.

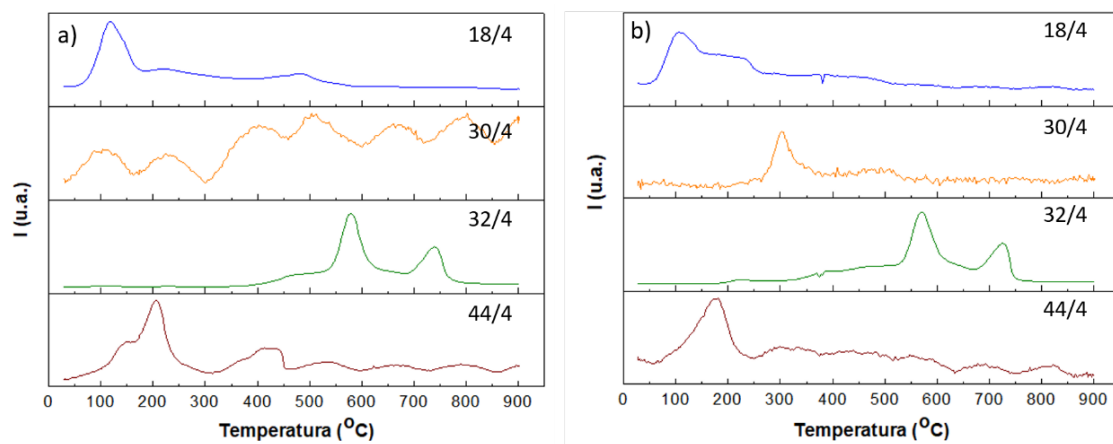
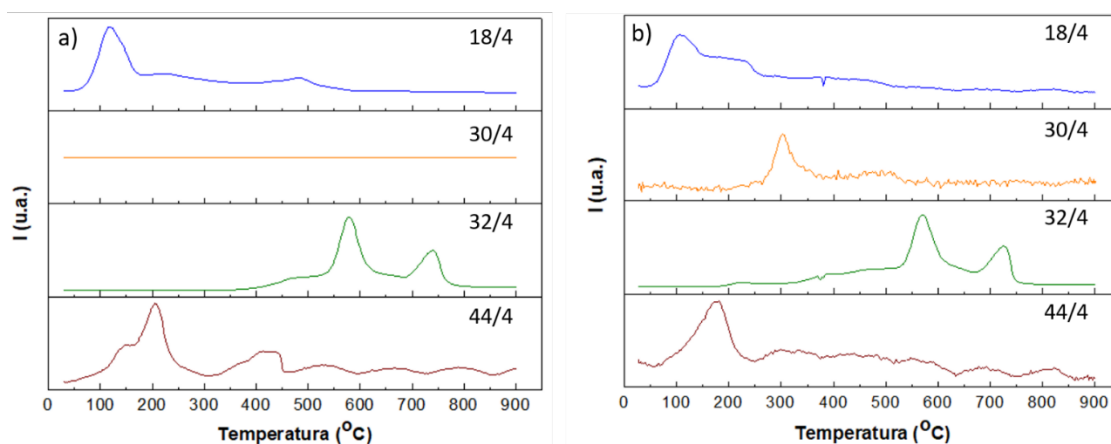


Figura 4.5 He-TPD de a) HollH y b) HollR



El estudio de estabilidad térmica de los óxidos dopados se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Dado que los resultados observados son en todos los casos similares entre sí y similares a los comentados para las hollanditas sin dopar, se ilustran en la Figura 4.6 los correspondientes a las hollanditas dopadas con hierro obtenidas mediante síntesis hidrotérmica. De nuevo, los termogramas están dominados por dos pérdidas de masa: una, que va desde temperatura ambiente hasta 400-500°C, cuya intensidad varía dependiendo del contenido de dopante, y otra que comienza aproximadamente a 600°C. En todos los casos, la temperatura a la que comienza esta segunda pérdida se desplaza a valores menores al aumentar el contenido del elemento modificador. Esta observación apunta a un aumento de la reactividad en inerte de los óxidos dopados.

Por otro lado, es importante destacar que pese a que la segunda pérdida es aproximadamente del 4% en todas las composiciones, la primera pérdida varía desde un 4.4% para HollH5Fe, hasta 9.0% para Holl25Fe. Dado que en los diagramas de difracción de rayos X no se observa la presencia de fases adicionales a la tipo hollandita, y que los estudios de desorción térmica programada muestran la desorción de las mismas especies que los óxidos sin dopar, estos resultados sugieren que las muestras con un mayor contenido en dopante tienen una mayor cantidad de especies adsorbidas. Estos resultados, junto con el aumento en la

reactividad comentado previamente, sugieren una disminución del tamaño de partícula al aumentar el contenido en dopante. Esta hipótesis está en buen acuerdo con las variaciones observadas en el tamaño de dominio cristalino, estimado mediante un ajuste de LeBail (Tabla 3.5), así como en los valores de superficie específica (Tabla 3.27).

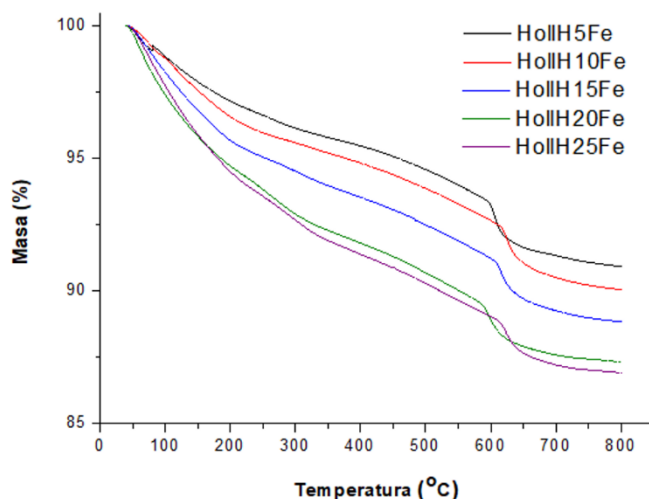


Figura 4.6 Análisis termogravimétrico de hollanditas dopadas con hierro, obtenidas por síntesis hidrotermal.

En el caso de las muestras dopadas, los diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos tras el análisis termogravimétrico muestran una mezcla de óxidos de manganeso y óxidos del dopante.

El estudio de desorción térmica programada de los óxidos dopados muestra un comportamiento similar al descrito para los óxidos sin dopar, por lo que en la Figura 4.7 se muestran únicamente los He-TPDs de dos hollanditas dopadas con Fe. Nótese que la deshidratación y deshidroxilación de la muestra (m/q 18/4), así como la descomposición de carbonatos superficiales (m/q 44/4), ocurre a temperaturas moderadas (300-400°C).

En el caso de las hollanditas dopadas preparadas a reflujo se observa, como en la muestra no dopada, la presencia de nitratos superficiales (m/q 30/4), que descomponen a temperaturas inferiores a 400°C. Como en las muestras dopadas hidrotermales, en las preparadas a reflujo se observa que el proceso de reducción se inicia a temperaturas inferiores (m/q 32/4), así como una mayor hidroxilación de los óxidos dopados. El aumento de la señal m/q 18/4, en torno a 200°C, podría asociarse a dicho incremento en el contenido de grupos hidroxilo. Hay que destacar, en este sentido, que este máximo resulta más intenso que el asociado a pérdida de agua de hidratación, el centrado a 100°C (Figura 4.7b), al contrario de lo observado en el óxido sin dopar (Figura 4.5b). Llegados a este punto es importante recordar que

el hierro es capaz de estabilizar el tipo estructural hollandita, formando un oxohidroxido ( $\beta$ -FeOOH), lo cual estaría en buen acuerdo con un aumento significativo de grupos hidroxilo.

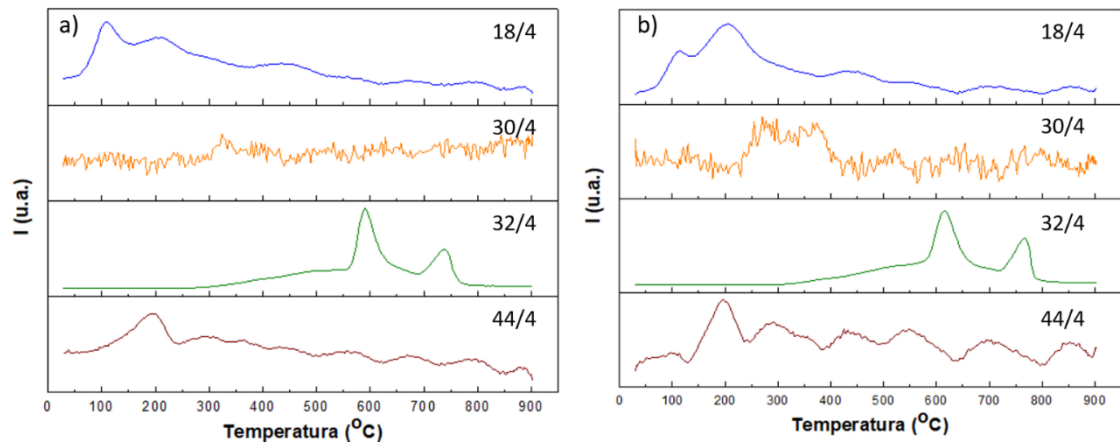


Figura 4.7 He-TPD de a) HollH5Fe y b) HollR5Fe.

### 4.3 Determinación de las condiciones de pretratamiento

---

Los resultados de He-TPD ponen claramente de manifiesto la necesidad de activar la superficie de los materiales preparados, eliminando especies adsorbidas que pudieran eventualmente interferir en la interacción del sólido con las especies reactivas. Trabajos previos han puesto de manifiesto una influencia muy notable de los tratamientos de activación sobre la actividad catalítica de óxidos complejos [53]. Por este motivo, resulta necesario definir de forma precisa las condiciones más adecuadas para limpiar la superficie que, al mismo tiempo, eviten transformaciones químicas que puedan influir de forma negativa sobre la actividad.

La necesidad de llevar a cabo este estudio se hace más evidente si consideramos que habitualmente el tratamiento escogido en los trabajos publicados hasta el momento para este tipo de óxidos suele ser a baja temperatura (120-200°C) en atmósferas inertes. De acuerdo con los datos comentados en el apartado anterior parece claro que este tipo de tratamientos solo debe producir la eliminación del agua adsorbida en la superficie, pero sin llegar a afectar al resto de especies adsorbidas [2, 28, 54].

Como indican los diagramas He-TPD (Figura 4.7), la elección de una atmósfera inerte no parece la más adecuada para llegar a una superficie limpia sin llegar a descomponer, reducir, los materiales preparados. De hecho, para eliminar de forma efectiva, bajo inerte, todas las especies adsorbidas hace falta emplear temperaturas a las que ya empieza a verificarse el proceso de reducción de la muestra.

En principio este efecto de reducción no sería un problema si, posteriormente, durante el enfriamiento, el contenido en oxígeno del óxido se pudiera recuperar. Sin embargo esta recuperación no resulta factible en una atmósfera inerte. Por tanto, con el objetivo de llevar a cabo una limpieza superficial efectiva, a la menor temperatura posible, y garantizando un estado final totalmente oxidado, se escogió para el pretratamiento una atmósfera oxidante, de composición 5% O<sub>2</sub>/ 95% He.

El estudio de la influencia de los tratamientos oxidantes sobre la química de los materiales preparados se llevó a cabo mediante experimentos de Oxidación a Temperatura Programada monitorizados, como en el caso de los TPDs, mediante espectrometría de masas (*Thermal Programmed Oxidation*, TPO).

En la Figura 4.8, se recogen análisis TPO representativos de cada una de las distintas familias de hollanditas preparadas. Nótese que todas las composiciones están hidratadas e

## CAPÍTULO 4

hidroxiladas, así como carbonatadas. Por las bajas temperaturas de descomposición, puede pensarse que dichos carbonatos son superficiales. De la misma forma que lo observado en los He-TPD, únicamente en las composiciones preparadas mediante síntesis a reflujo, se detectó la presencia de óxidos de nitrógeno en los gases de salida, asignables a la descomposición de los nitratos o nitritos superficiales que pudieran generarse por la acción del ácido nítrico empleado en este tipo de síntesis.

Por último, en todas las composiciones se observan procesos de reducción, a pesar de que el tratamiento se realiza bajo presión parcial de  $O_2$  de unos 40 torr. Las diferencias más importantes entre las distintas composiciones, se refiere, de hecho, a las temperaturas e intensidades de la señal asociada a este proceso de reducción.

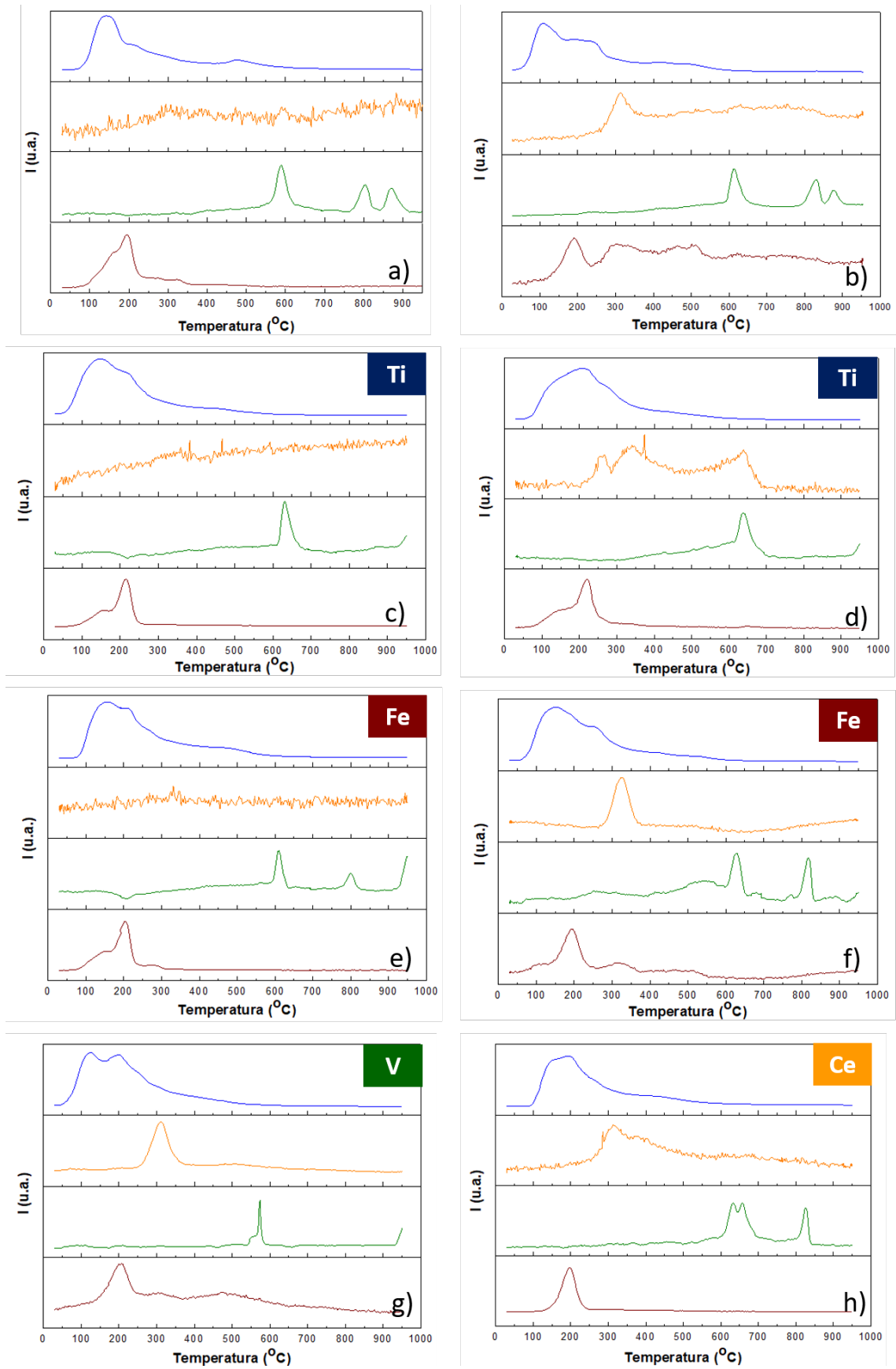


Figura 4.8 Perfiles de oxidación térmica programada de a) HollH, b) HollR, c) HollH10Ti, d) HollR10Ti, e) HollH10Fe, f) HollR10Fe, g) HollR10V y h) HollR5Ce. Leyenda: señal 18/4 azul, 30/4 naranja, 32/4 verde y 44/4 marrón.

Así, analizando en más detalle la evolución del oxígeno (32/4), se observa que el proceso de reducción bajo  $O_2$  ocurre en distintas etapas, estabilizándose probablemente estados de oxidación intermedios entre las situaciones iniciales y finales. Por otro lado, los perfiles sugieren la incorporación de los dopantes en la estructura y no una segregación de fases, en la que se tendría una mezcla de óxidos tipo hollandita y los óxidos correspondientes de los dopantes. En esta segunda situación cabría esperar perfiles de la evolución del oxígeno similares a los de las hollanditas sin dopar (Figura 4.8a,d) y sobre estos, superpuestos los perfiles debidos a la presencia del óxido secundario; un aspecto que no se corresponde con lo observado.

Por último, indicar que los perfiles correspondientes a la señal de oxígeno muestran cómo en algunos casos la incorporación de un nuevo catión en la estructura hollandita, modifica significativamente el proceso de reducción del óxido final. El exponente más claro de este efecto es el del óxido dopado con vanadio (Figura 4.8g), para el que se observa un único pico estrecho de salida de oxígeno a temperatura ligeramente por debajo de  $600^\circ C$ . Igualmente, la incorporación del dopante es responsable, en algunos casos, de un nuevo proceso de reducción, debido probablemente a la reducción del nuevo catión, como sucede con el hierro (Figura 4.8c,f) o con el cerio (Figura 4.8h). En un apartado posterior de este capítulo se realizará un análisis más exhaustivo de las propiedades redox de estos materiales.

Llegados a este punto se plantean tres posibles tratamientos térmicos para la eliminación de especies adsorbidas: a baja temperatura ( $\approx 150^\circ C$ ), que elimina principalmente el agua fisorbida; a temperatura media ( $\approx 350^\circ C$ ), para eliminar la mayor parte de agua fisorbida, carbonatos y grupos nitrato superficiales o a alta temperatura ( $\approx 500^\circ C$ ), para además de desorber las especies anteriormente comentadas, disminuir la presencia de grupos hidroxilo. La realización de un tratamiento a temperaturas superiores a las anteriormente descritas no sería recomendable, dado que produciría la reducción masiva del óxido, con cantidades de oxígeno eliminadas que dependerían, en gran medida, tanto de la temperatura elegida como de la formulación exacta del óxido en cuestión.

## 4.4 Caracterización de las propiedades redox

---

Dado que las distintas reacciones que se estudian en esta Tesis implican el intercambio de oxígeno entre los reactivos, y que el papel como catalizador de los materiales preparados puede implicar tanto al oxígeno de la red como a las vacantes de oxígeno, resulta del mayor interés estudiar las propiedades redox de dichos materiales.

En nuestro caso, para evaluar la reducibilidad de los materiales preparados se llevaron a cabo experimentos de reducción térmica programada (*Temperature Programmed Reduction*, TPR). En la mayor parte de los análisis se empleó hidrogeno como agente reductor (H<sub>2</sub>-TPR), aunque también se llevaron a cabo experimentos de reducción con CO (CO-TPR). Para garantizar que dichos experimentos se realizaban sobre materiales de partida con superficies libres de especies adsorbidas, que pudieran limitar su interacción con el reductor, y totalmente oxidados, se realizaron tratamientos de limpieza previos a los test TPR. En el *Anexo: Técnicas Experimentales*, de este trabajo pueden consultarse las características exactas de dichos pretratamientos.

En la hollandita sin dopar obtenida por síntesis hidrotermal el H<sub>2</sub>-TPR se realizó empleando dos tipos de detectores. En un primer experimento se empleó un detector de conductividad térmica (*Thermal Conductivity Detector*, TCD), Figura 4.9a. En otro experimento el proceso de reducción se monitorizó mediante un espectrómetro de masas (*Mass Spectrometer*, MS) (Figura 4.9b). Estos experimentos proporcionan información complementaria. El primero permite una cuantificación más precisa del hidrógeno consumido durante los procesos de reducción así como separar el proceso total en diversas etapas individuales. El segundo aporta información sobre la naturaleza química de las especies que pueden estar implicadas en el proceso de reducción.

Como muestra la Figura 4.9a, la reducción de la hollandita sin dopar preparada por la ruta hidrotermal tiene lugar, en varias etapas, en el intervalo de temperaturas de 100-600°C. El diagrama de DRX del residuo, se asigna a una fase tipo MnO, tipo cloruro sódico, (ICSD 04-005-4310), con grupo espacial Fm-3m y parámetro de red  $a = 4.446 \text{ \AA}$ , en buen acuerdo con el trabajo de Li y colaboradores [55]. Tal como se ha mencionado, una de las principales ventajas de la utilización de un detector TCD es que permite la cuantificación del consumo de hidrogeno, siendo para este oxido de  $10.47 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dado que la reducción total de un oxido de composición  $\text{K}_{0.12}\text{MnO}_2$ , implicaría el consumo de  $11.64 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  de H<sub>2</sub>, estos resultados

sugieren que el contenido en oxígeno del óxido de partida es inferior al propuesto, lo que indica la presencia de vacantes aniónicas en este material.

La deconvolución de las curvas del H<sub>2</sub>-TPR (Figura 4.9a), permite descomponer el proceso de reducción en cinco etapas individuales (Tabla 4.1). Una primera contribución de baja intensidad y a baja temperatura, señal 1, puede atribuirse a la reducción superficial del óxido. Esta etapa contribuiría a la formación de vacantes pero sin modificar la estructura, por las temperaturas a las que se verifican [9, 11, 41, 56], así como por la relación de intensidades 2:1 entre ellas (Reacción 4.14y Reacción 4.15) [18, 20]. Las señales 2 y 3, pueden asignarse a las transformaciones sucesivas MnO<sub>2</sub>→Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→MnO, respectivamente. Si bien se ha descrito también en el trabajo de Jia y colaboradores [57], no parece claro el origen del proceso responsable de la aparición de la señal, de muy baja intensidad, marcada como 4. Por último, en buen acuerdo con las medidas de reducción en termobalanza realizadas en esta Tesis, el proceso de reducción que sucede a mayor temperatura (550°C), debe atribuirse a la reducción de óxidos de potasio, que segregan a temperaturas inferiores durante el proceso de reducción.

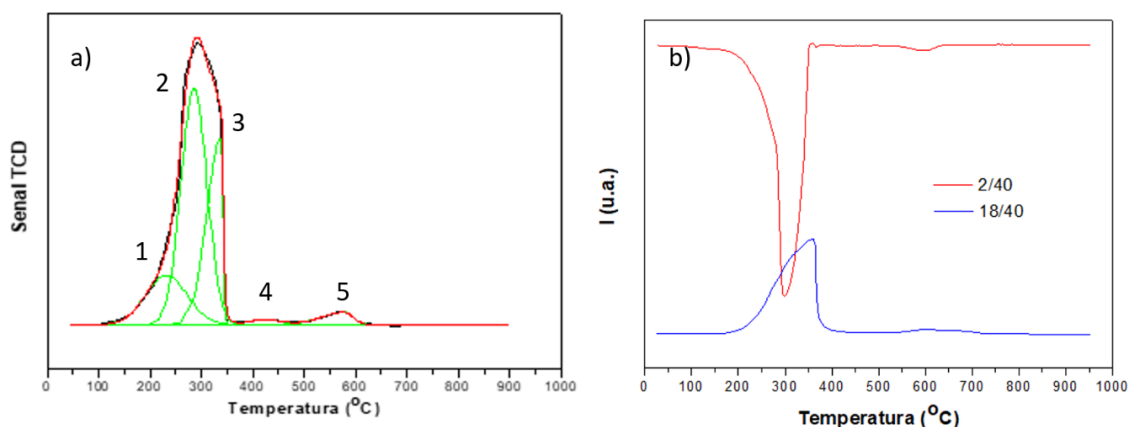
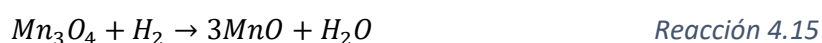


Figura 4.9 Reducción térmica programada en H<sub>2</sub>, de una hollandita obtenida mediante síntesis hidrotermal empleando distintos detectores a) TCD, b) MS.

Tabla 4.1 Parámetros de reducción obtenidos a partir de H<sub>2</sub>-TPR, de una hollandita obtenida por síntesis hidrotermal.

Pico	Temperatura (°C)	Área integrada (%)	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )
1	232	17.54	1.8361
2	285	52.52	5.4965
3	319	24.93	2.6090
4	423	1.52	0.1591
5	555	4.48	0.3650



Ya que en la bibliografía se nombra a los procesos descritos correspondientes a los máximos 1, 2 y 3, como  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , respectivamente, en adelante se utilizará esta nomenclatura [18]. Siguiendo esta propuesta, denominaremos a los picos 4 y 5 como  $\delta$  y  $\epsilon$ .

Por su parte, en la Figura 4.9b, se muestran los resultados del estudio TPR-MS para las señales debidas a la evolución del  $H_2$  (m/q 2/40) y del  $H_2O$  (m/q 18/40). A excepción de un pequeño desplazamiento entre ambas señales, se observa que éstas mantienen una relación especular, de forma que la salida de agua se corresponde en todo el rango de temperaturas con consumos de  $H_2$ . El ligero desplazamiento entre ambas señales debe relacionarse con las diferencias difusionales entre ambos gases en su recorrido desde el lecho del reactor hasta el sistema de detección. Si atendemos a la evolución de la señal m/q=2, la reducción de la muestra comienza aproximadamente a 150 °C y tiene lugar mayoritariamente en el intervalo 150 °C-300 °C. Aparece un segundo consumo de hidrógeno, de mucha menor intensidad, en torno a 600 °C; todo ello en buen acuerdo con lo observado mediante el detector TCD.

La comparación de ambos  $H_2$ -TPR, confirma que la señal del TCD corresponde, exclusivamente, a procesos de reducción del óxido y que, por tanto, su cuantificación nos permite determinar su estado redox. Hecha esta confirmación, para el resto de los materiales preparados mostraremos únicamente los resultados correspondientes a los  $H_2$ -TPR medidos con TCD.

El estudio de CO-TPR se realizó empleando como dispositivo de análisis un espectrómetro de masas. En este caso se siguió la evolución de las relaciones m/q 28 y 44, correspondientes a CO y  $CO_2$ , respectivamente. En la Figura 4.10 se muestra el resultado para la muestra HollH y HollH15F

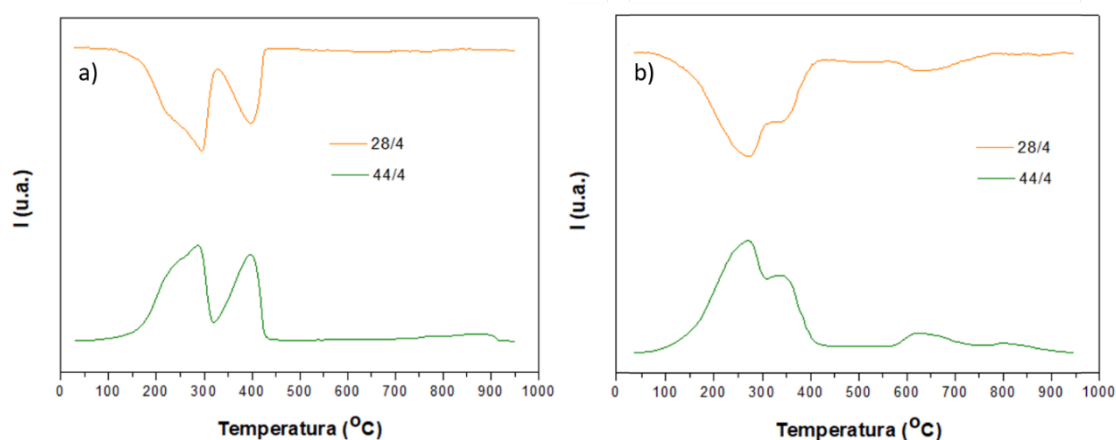


Figura 4.10 Reducción térmica programada en CO, de a) HollH y b) HollH15Fe.

Nótese en ambos casos la clara relación especular existente entre el consumo de CO y la formación de  $CO_2$ , así como en el óxido de composición  $K_{0.12}MnO_{2-\delta}$ , la existencia de tres

etapas de reducción, (Figura 4.10a). Las dos primeras señales se encuentran solapadas y pueden asignarse a eliminación de oxígeno lábil de la red, la de más baja temperatura (230 °C) y a la transformación  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ , la centrada en torno a 280 °C. El máximo que aparece a las temperaturas más altas, centrado en 396 °C, puede asignarse a la reducción de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $\text{MnO}$  [28, 29]. En el óxido dopado con hierro (Figura 4.10b), los tres procesos de reducción comentados anteriormente se encuentran solapados, produciéndose un desplazamiento a temperaturas inferiores (338 °C) al asignado a la reducción del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $\text{MnO}$ , mientras que a una temperatura próxima a 640 °C aparece un máximo adicional, de menor intensidad, que podría relacionarse con efectos de eliminación de oxígeno en el entorno del  $\text{Fe}^{3+}$ . De acuerdo con esta comparación, la introducción de dopante en la estructura modifica el comportamiento redox del óxido, dando lugar a una mayor reactividad del material.

El TPR- $\text{H}_2$  de una hollandita obtenida por síntesis a reflujo (Figura 4.11), es similar al descrito anteriormente, salvo que en este caso el pico  $\beta$ , puede deconvolucionarse en dos (238 y 296°C); lo que se atribuye en la literatura a la presencia de octaedros  $\text{MnO}_6$  no equivalentes. La existencia de dos tipos de octaedros se relaciona con el hecho de que el factor de ocupación del potasio no es del 100% sino inferior al 50%. Aparecen por ello en la estructura octaedros con K vecinos,  $\text{MnO}_6\text{-K}$ , y otros en las que la posición de K queda vacante,  $\text{MnO}_6\text{-}\square$  [18].

El consumo total de hidrogeno ( $10.94 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), como en el óxido anterior es inferior al valor teórico. La estimación del contenido en oxígeno de este óxido a partir de este valor, y teniendo en cuenta el contenido molar en potasio determinado mediante microsonda, resulta en una composición  $\text{K}_{0.12}\text{MnO}_{1.93}$ . Tal como ya se ha comentado en un capítulo anterior, este valor se encuentra en muy buen acuerdo con el determinado por difracción de neutrones ( $\text{K}_{0.12}\text{MnO}_{1.96}$ ) y STEM-EDS ( $\text{K}_{0.12}\text{MnO}_{1.95}$ ), lo que confirma la validez del  $\text{H}_2$ -TRP como método simple para estimar el estado redox de este tipo de materiales.

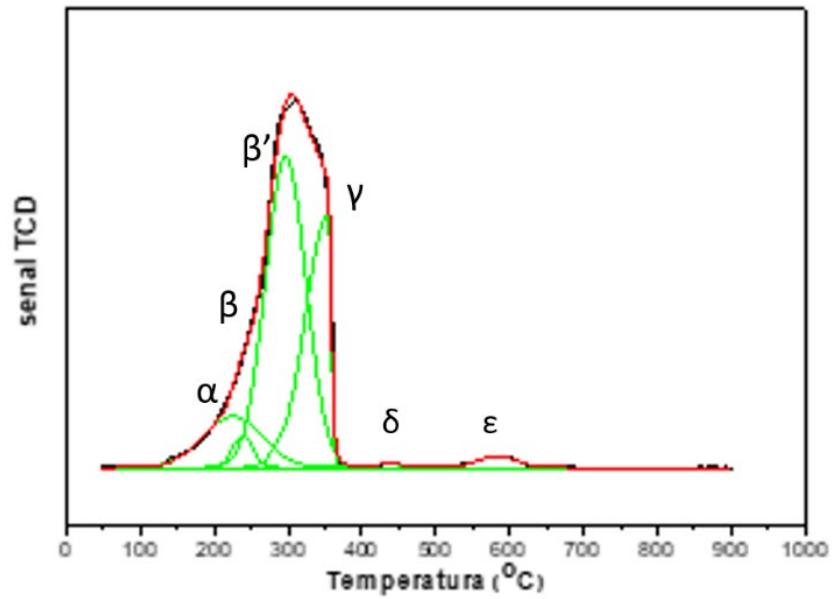


Figura 4.11 Reducción térmica programada en  $H_2$ , de una hollandita obtenida mediante síntesis a reflujo.

Para evaluar la influencia de la presencia de dopantes sobre la reducibilidad del óxido, se llevaron a cabo test  $H_2$ -TPR de todas las composiciones. Así, en la Figura 4.12 se muestran los  $H_2$ -TPR de las hollanditas dopadas con una menor proporción de dopantes para cada serie preparada. Tras llevar a cabo la deconvolución de los perfiles, se obtuvieron los parámetros de reducción que figuran en Tabla 4.2.

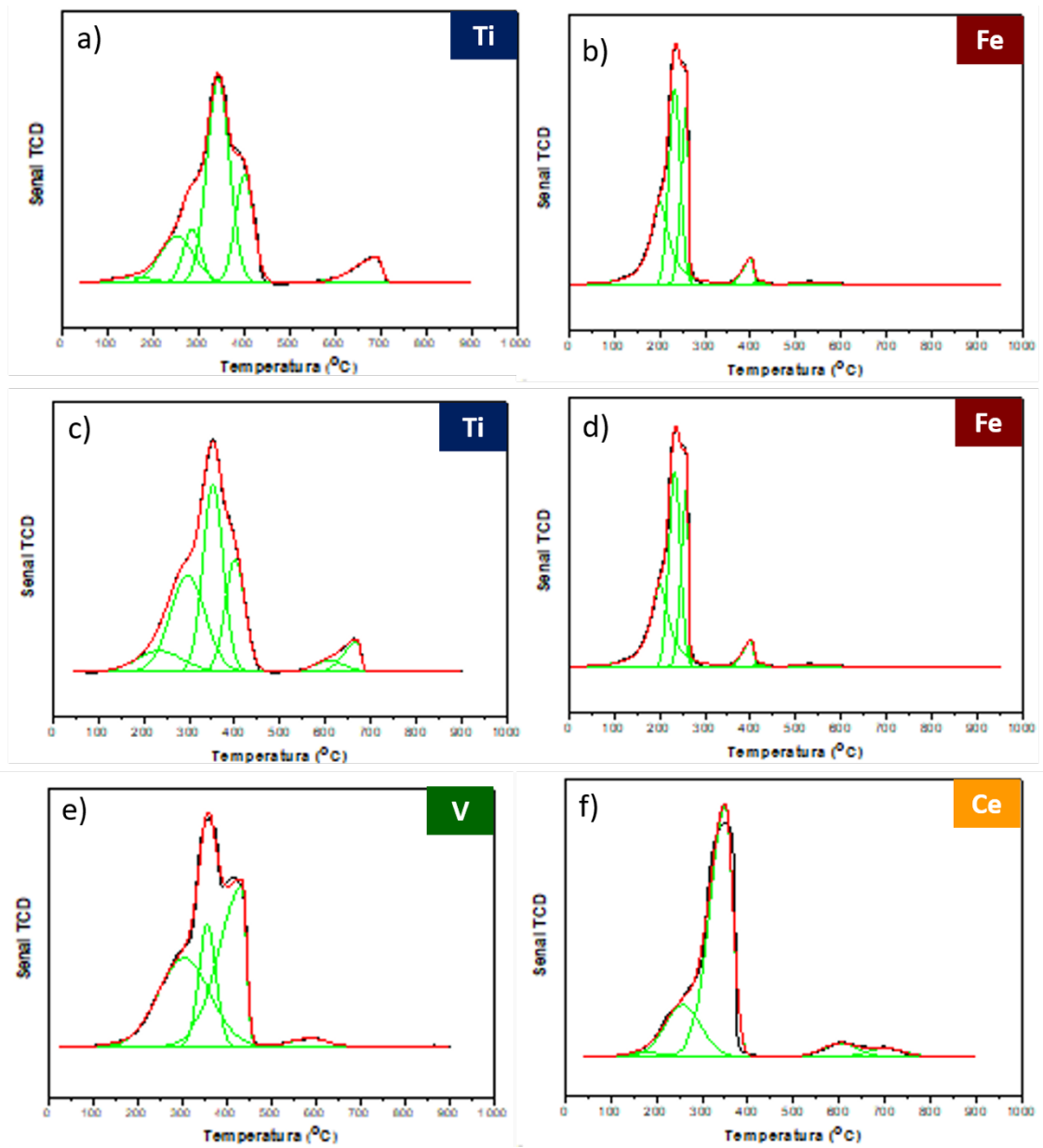


Figura 4.12 H<sub>2</sub>-TPR de a) HolH5Ti, b) HolH5Fe, c) HolR5Ti, d) HolR5Fe, e) HolR5V, f) HolR5Ce.

Tabla 4.2 Parámetros de reducción obtenidos a partir de la cuantificación de los H<sub>2</sub>-TPR, de hollanditas dopadas, con aproximadamente un 5% de dopante.

		1	2	3	4	5	6	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )
HollH5Ti	T (°C)	154(α)	253(β)	287(γ)	344	401(δ)	660(ε)	8.8756
	A (%)	2.42	15.98	9.45	45.74	19.39	4.02	
HollH5Fe	T (°C)	197(α)	234(β)	254(γ)	390	422(δ)	529(ε)	9.7689
	A (%)	36.14	38.03	17.68	5.00	1.21	1.95	
HollR5Ti	T (°C)	235(α)	297(β)	352	401	608(ε)	653	9.6388
	A (%)	8.45	30.22	33.91	19.91	4.60	2.92	
HollR5Fe	T (°C)	268(α)	298(β)	366(β')	400(γ)	627	685	9.6058
	A (%)	13.19	8.08	45.14	27.24	4.80	1.55(ε)	
HollR5V	T (°C)	140(α)	305(β)	358(γ)	401	584(ε)		9.0281
	A (%)	0.35	40.08	18.04	38.81	2.73		
HollR5Ce	T (°C)	176(α)	257	337	602	701		9.0804
	A (%)	1.73	21.68	67.79	5.40	3.41		

En el análisis de los resultados obtenidos se ha tenido en cuenta la posibilidad de que, eventualmente, el solapamiento de procesos muy próximos en temperatura puede dar lugar a una única señal en el H<sub>2</sub>-TPR. Teniendo esto en cuenta, se ha intentado asignar el origen de los procesos de reducción observados en cada caso.

En primer lugar hay que destacar que, de forma general, la presencia de dopantes, incluso en pequeñas concentraciones, produce un desplazamiento de la reducción a temperaturas menores. Este efecto podría deberse a un aumento de la movilidad del oxígeno lábil de la red, es decir el más próximo a la superficie, como consecuencia de variaciones bien en el contenido o en la distribución espacial de las vacantes en el entorno del Mn. Se trataría en este caso, de un efecto similar al observado en otros óxidos reducibles como el CeO<sub>2</sub>, para el que se ha detectado un aumento de la reducibilidad al aumentar la presencia de vacantes [58]. aunque

En determinadas composiciones, como HollH5Ti y HollH5Fe, se observa un desplazamiento a menores temperaturas de los procesos de reducción propios de Mn ( $\beta_{Mn}$ ,  $\gamma_{Mn}$ ), que podría atribuirse a un debilitamiento del enlace Mn-O, motivado por la incorporación de dopantes [56].

En otras composiciones surgen nuevos máximos, que deben asociarse a la reducción del dopante. Este es el caso de la muestra  $\text{HollH5Fe}$ , en la que el pico 4 podría deberse a la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$ [59-61].

Atendiendo al consumo total de hidrogeno, se observa una disminución en la capacidad de intercambio de oxígeno, de los óxidos dopados, con respecto a los óxidos de partida. Este resultado debe tener al menos una contribución asociada a la modificación en las vacantes de oxígeno, ya sea en su cantidad o en la forma en que se acomodan en cada estructura.

Una vez determinada la influencia de la presencia de dopantes, es interesante llevar a cabo un estudio de cómo afecta el contenido de dopante. En relación con este aspecto, señalar que encontramos dos comportamientos diferentes. Así, en el caso de Ti y V, al aumentar el contenido de dopantes, los procesos de reducción se desplazan a mayores temperaturas (Figura 4.13 y Tabla 4.3), si bien el solapamiento de diversos procesos complica en estos casos la asignación de los distintos eventos de reducción.

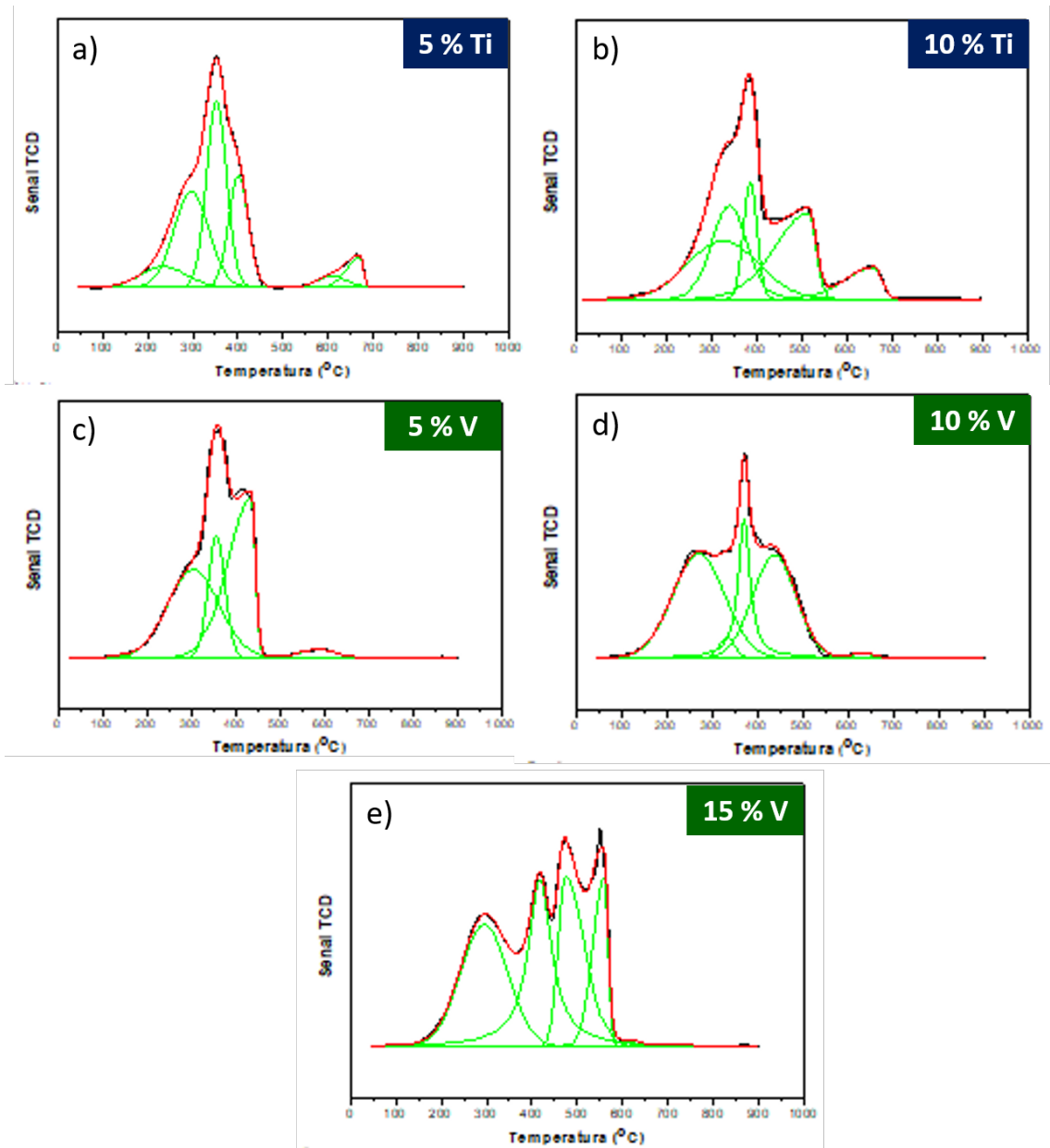


Figura 4.13  $H_2$ -TPR de a) HollR5Ti, b) HollR10Ti, c) HollR5V, d)HollR10V, e) HollR15V.

Tabla 4.3 Parámetros de reducción obtenidos a partir de  $H_2$ -TPR, de hollanditas dopadas con Ti y V, obtenidas por síntesis a reflujo.

		1	2	3	4	5	6	Consumo de $H_2$ ( $mmol \cdot g^{-1}$ )
HollR5Ti	T (°C)	235( $\alpha$ )	297( $\beta$ )	352	401	608( $\epsilon$ )	653	9.6388
	A (%)	8.45	30.22	33.91	19.91	4.60	2.92	
HollR10Ti	T (°C)	326( $\alpha$ )	340( $\beta$ )	387( $\gamma$ )	469	623		8.1186
	A (%)	30.00	23.87	11.60	25.93	8.59		
HollR5V	T (°C)	140( $\alpha$ )	305( $\beta$ )	358( $\gamma$ )	401	584( $\epsilon$ )		9.0281
	A (%)	0.35	40.08	18.04	38.81	2.73		
HollR10V	T (°C)	271( $\alpha$ )	333	370	438	631		7.51854
	A (%)	42.90	2.52	18.62	35.14	0.82		
HollR15V	T (°C)	294( $\alpha$ )	414	494	546	621		7.5582
	A (%)	31.27	30.48	24.14	13.95	0.16		

En contraste con lo anterior, en el caso de los óxidos dopados con hierro se observa que, en el mismo rango de contenido en dopante que en Ti y V, al aumentar el contenido en hierro el proceso de reducción se desplaza a menores temperaturas (Figura 4.14 y Tabla 4.4). El desplazamiento es contrario, a temperaturas mayores, al aumentar el contenido de Fe del 15 al 20%. Así, el evento de reducción denominado como  $\alpha$  tiene su máximo centrado a 197 °C en la muestra HollH5Fe, se desplaza hasta 108 °C en la muestra HollH15Fe, para volver a aumentar a 170 °C en la muestra con un 20% de Fe. Este resultado sugiere una mayor reducibilidad, disponibilidad de oxígeno a baja temperatura, para una composición en hierro próxima al 15%.

Para dicha composición los resultados sugieren que la reducción  $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$  ocurre en tres etapas ( $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ), en lugar de dos. Para hacer esta asignación se ha tenido en cuenta que la relación entre el área total de estas tres señales debe ser, aproximadamente, el doble que la correspondiente al proceso  $\gamma$  ( $Mn_2O_3 \rightarrow MnO$ ). De acuerdo con Sun y colaboradores [18], estos tres procesos  $\beta$  diferenciados, se relacionan con la presencia de octaedros  $MnO_6$  no equivalentes, como resultado de la incorporación de Fe en la estructura, precisamente compartiendo las posiciones octaédricas ocupadas solamente por Mn en el óxido no dopado.

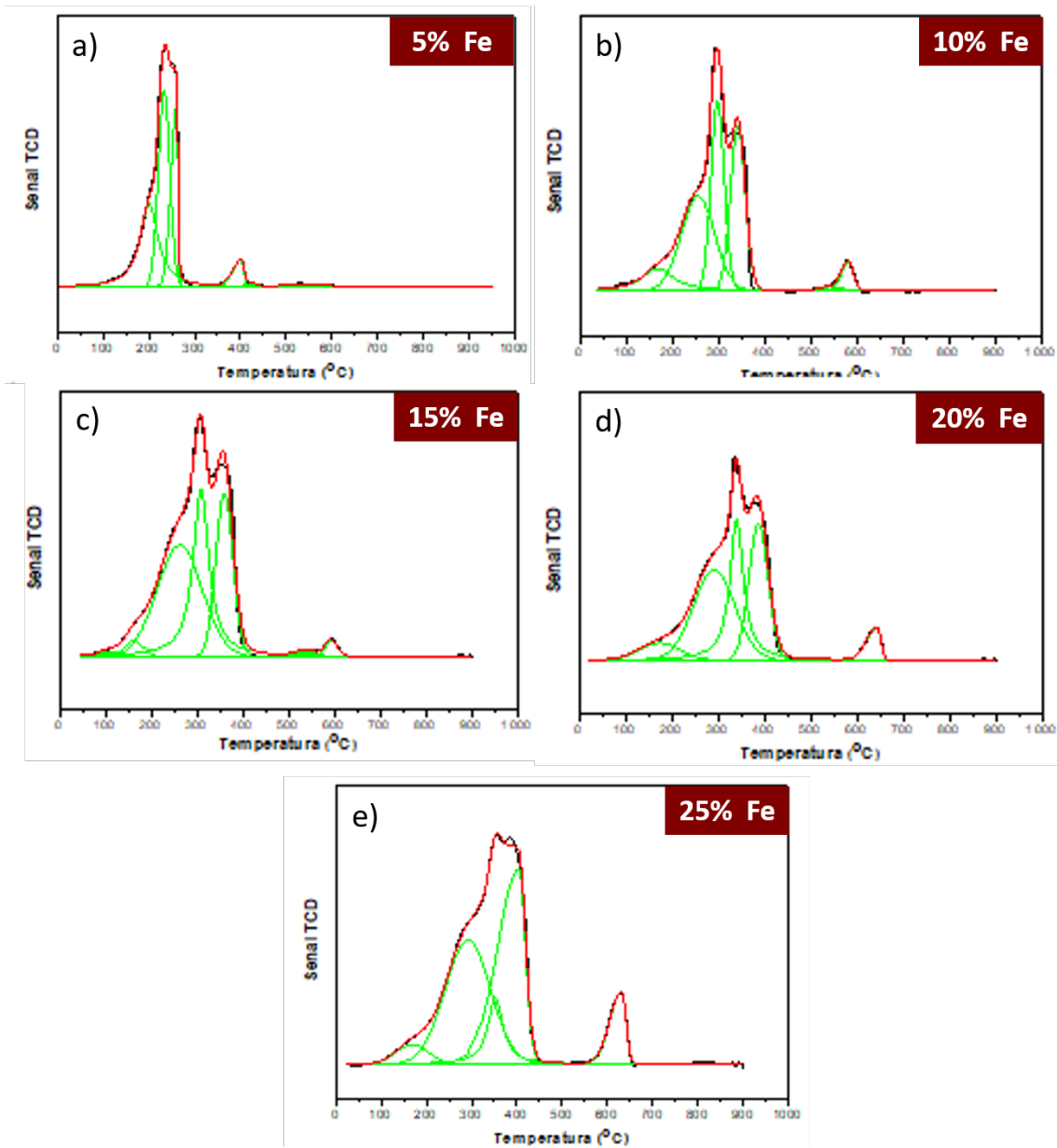


Figura 4.14  $H_2$ -TPR de a)  $HollH5Fe$ , b)  $HollH10Fe$ , c)  $HollH15Fe$ , d)  $HollH20Fe$ , e)  $HollH25Fe$ .

Tabla 4.4 Parámetros de reducción obtenidos a partir de H<sub>2</sub>-TPR, de hollanditas dopadas con Fe, obtenidas por síntesis hidrotermal.

		1	2	3	4	5	6	7	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )
HollH5Fe	T (°C)	197(α)	234(β)	254(γ)	390	422(δ)	529		9.7689
	A (%)	36.14	38.03	17.68	5.00	1.21	1.95		
HollH10Fe	T (°C)	170(α)	256(β)	298(β')	342(γ)	543	578		8.6349
	A (%)	9.89	33.22	26.48	25.81	0.94	3.67		
HollH15Fe	T (°C)	108(α)	160(β)	257(β')	301(β'')	338(γ)	554	581	8.46599
	A (%)	1.33	3.39	37.83	19.06	33.46	1.33	3.59	
HollH20Fe	T (°C)	174(α)	292(β)	339(β')	388(γ)	631			7.7165
	A (%)	6.74	36.27	26.98	25.42	4.59			
HollH25Fe	T (°C)	168(α)	291(β)	354(β')	379(γ)	619			7.6101
	A (%)	4.41	39.35	10.13	37.91	8.20			

Descartamos que el desplazamiento de los eventos de reducción respecto de los observados en las hollanditas no dopadas se relacione con las pequeñas variaciones en el contenido en potasio entre los distintos óxidos dopados, como sí es el caso en criptomelanos con contenido variable en K [62].

En lo que respecta al evento de más alta temperatura, hay que indicar, en primer lugar, que debe estar asociado a la reducción de los iones Fe<sup>3+</sup> y K<sup>+</sup>. Si tenemos en cuenta que al aumentar el contenido en Fe, la proporción molar Fe/K aumenta (ver composiciones en Tabla 3.11) desde 0,7 hasta 4, y, sobre todo, que la transformación del Fe<sup>3+</sup> a Fe implica el triple consumo de hidrógeno que la de K<sup>+</sup> a K, podemos considerar, en particular para contenidos en Fe por encima del 5%, que esta señal corresponde, fundamentalmente a la transformación del Fe<sup>3+</sup> en Fe.

Para una interpretación adecuada de esta señal habría que comparar con H<sub>2</sub>-TPRs de óxidos de hierro con estructura similar, es decir con β-FeOOH, pero no se dispone de este tipo de estudios en la bibliografía. Se ha recurrido, por tanto, a comparar con los resultados descritos para α-FeOOH y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [59-61, 63].

En estos trabajos se propone que el proceso de reducción del Fe<sup>3+</sup> ocurre en dos etapas (Reacción 4.16 y Reacción 4.17). La primera corresponde a la reducción del Fe<sup>3+</sup> hasta la espinela, con una mezcla de Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> y tiene lugar en el intervalo de temperaturas 380-460 °C. La

segunda etapa, en la que la espinela se reduce hasta la forma metálica, tiene lugar a temperaturas más altas, en el intervalo 570-680 °C.



De acuerdo con esta información, no podría descartarse que el máximo asignado a la etapa  $\delta$  pudiera contener una pequeña contribución de reducción del hierro. No obstante, dado que la relación entre las cantidades de hidrógeno consumidas en los procesos correspondientes a las Reacción 4.16 y Reacción 4.17 es de 8:1, dicha contribución, de haberla, sería muy pequeña. En concreto, en el caso del óxido con mayor contenido en Fe, HollH25Fe, su contribución máxima a la señal de la etapa  $\delta$  sería tan solo del orden del 3% del total de dicha señal.

Por otro lado, las temperaturas características del proceso descrito por la Reacción 4.17, están en el rango de lo observado en los diagramas experimentales para la señal de más alta temperatura, lo que confirma la asignación realizada. El aumento progresivo de la intensidad de esta señal con el contenido en Fe, desde una contribución del 1.5% en la muestra HollH5Fe hasta llegar a un 8% en la HollH25Fe, está también en buen acuerdo con la asignación propuesta.

Finalmente, y en relación con el consumo total de hidrogeno (Tabla 4.4), destacar que se observa claramente una disminución del oxígeno intercambiado al aumentar el contenido en hierro. Este resultado podría estar relacionado con la disminución del estado de oxidación medio del óxido y/o con un aumento del contenido de vacantes oxígeno, inducido por la incorporación en la estructura de Fe(III), como se apunta en la bibliografía.

## 4.5 Estudio de la actividad catalítica en la oxidación de CO

Como ya se ha comentado, la elección de las condiciones óptimas de limpieza de la superficie de un material, resulta clave de cara a su comportamiento catalítico, particularmente en el caso de óxidos complejos que medien en procesos redox, por lo que es precisamente éste el primer aspecto que se aborda en este apartado.

### 4.5.1 Influencia del pretratamiento

Los resultados de la actividad catalítica de un óxido tipo hollandita, obtenido por síntesis a reflujo, al cual se le han aplicado distintos tratamientos térmicos de limpieza, se muestran en la Figura 4.15. Como se comentó anteriormente, la atmosfera elegida para estos pretratamientos ha sido en todos los casos una mezcla de O<sub>2</sub> 5%/ He 95%, debido a que el uso de condiciones oxidantes, permite conseguir una limpieza de la superficie a temperaturas más bajas, evitándose posibles pérdidas de superficie específica por aumento del tamaño de las partículas del óxido. Las curvas de conversión de esta figura indican que la mejor respuesta catalítica corresponde al tratamiento de limpieza llevado a cabo a 350 °C (Tabla 4.5)

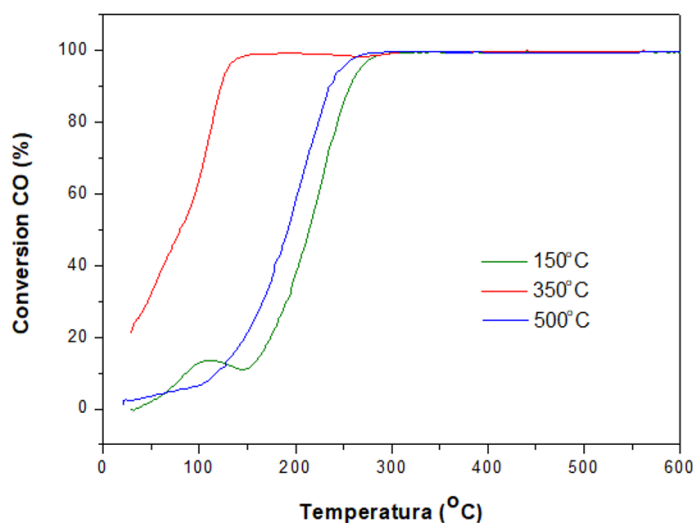


Figura 4.15 Influencia de las condiciones de pretratamiento en la reacción catalítica de oxidación de CO en una hollandita sin dopar, obtenida por síntesis a reflujo.

Tabla 4.5 Relación de temperaturas a las que se alcanza el 10, 50 y 90% de la conversión de CO a CO<sub>2</sub>, de un óxido con estructura hollandita, sobre el que se han llevado a cabo distintos pretratamientos.

T <sub>Pret</sub> (°C)	150	350	500
T <sub>10</sub> (°C)	84	-	127
T <sub>50</sub> (°C)	213	79	196
T <sub>90</sub> (°C)	257	120	239

En este punto es importante recordar qué especies, de acuerdo con los experimentos de TPO, se están eliminando de la superficie en cada uno de los tratamientos:

- 150°C: Principalmente agua fisisorbida.
- 350°C: Agua fisisorbida y de cristalización, si la hubiera; junto con carbonatos y nitratos superficiales.
- 500°C: Eliminación de grupos hidroxilo, junto con las especies anteriormente descritas.

El aumento de la actividad, al llevar a cabo el tratamiento a 350 °C, sugiere que las especies adsorbidas en forma de carbonatos y nitratos se encuentran bloqueando los centros activos o dificultando el acceso de la molécula de CO a éstos. Por su parte, la disminución de la actividad al eliminar los grupos hidroxilo podría estar relacionada con la participación de éstos en la reacción catalítica.

En relación con esto último, conviene mencionar que son diversos los estudios que apuntan a la participación de los grupos hidroxilo en la oxidación de CO a baja temperatura. Así, Parker y colaboradores proponen dos posibles mecanismos para la oxidación de CO sobre PdO, Figura 4.16a [64, 65]. Uno de ellos considera la coordinación del CO a un oxígeno superficial seguido de la transferencia de un grupo hidroxilo, que daría lugar a la formación de un intermedio de tipo bicarbonato. En el segundo mecanismo, la coordinación tendría lugar a una vacante de oxígeno, dando lugar a un intermedio tipo carboxílico tras su hidroxilación.

De forma análoga, Costello y colaboradores [66], en un estudio de oxidación de CO sobre un catalizador de Au soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , plantea la formación de grupos bicarbonato como intermedio de reacción, tal como se ilustra en la Figura 4.16b. Es decir, ambos trabajos plantean a los grupos hidroxilo como los sitios activos responsables, de la reacción de oxidación de CO a baja temperatura.

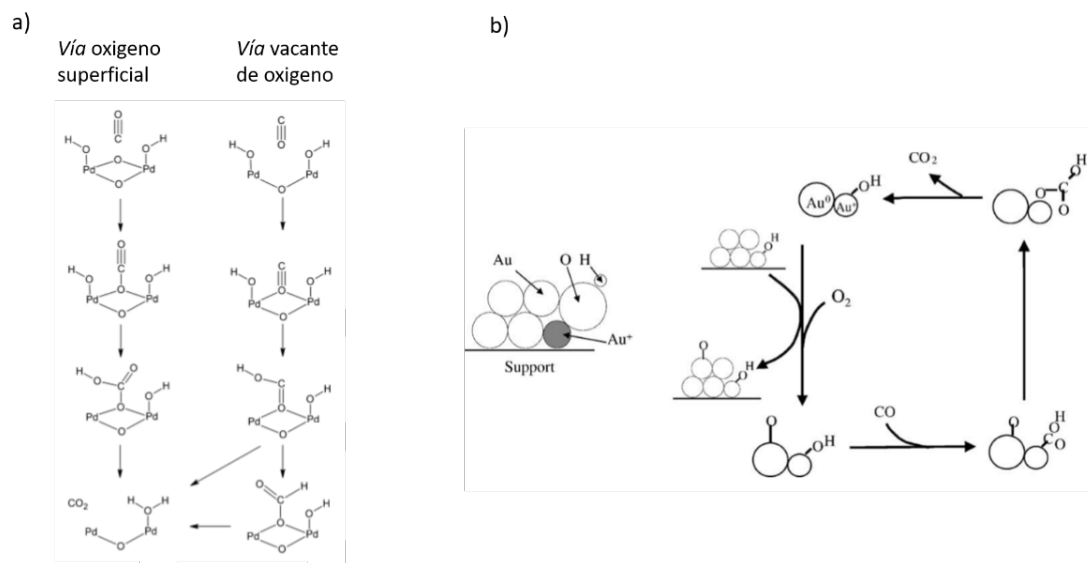


Figura 4.16 Representación esquemática del rol de los grupos hidroxilo como sitio activo en la reacción de oxidación de CO para a) PdO [64], b) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [66].

La curva de conversión vs T de la muestra pretratada a baja temperatura, 150 °C, resulta peculiar. No obstante, sin un estudio mucho más detallado del estado superficial del óxido tras este pretratamiento particular y su evolución bajo condiciones de reacción, no es posible adelantar una interpretación exacta al aumento y posterior disminución de la actividad en el intervalo de baja temperatura, entre 100-150 °C. De todos modos, de cara a obtener un comportamiento catalítico óptimo parece que el pretratamiento más adecuado es el de 350 °C. Por este motivo, para los ensayos de oxidación de CO realizados en apartados posteriores se ha optado por un tratamiento de limpieza previo a 350°C.

### 4.5.2 Influencia del método de síntesis

En la Figura 4.17, se muestran las curvas de *light-off* de los óxidos tipo hollandita sin dopar, obtenidos por síntesis hidrotérmal y a reflujo.

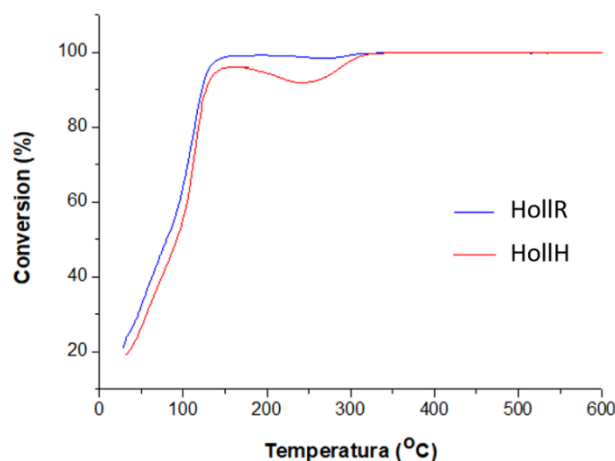


Figura 4.17 Influencia del método de síntesis, en la actividad catalítica en una hollandita sin dopar, obtenida por síntesis a reflujo

Los resultados muestran, comportamientos muy similares, siendo ambas muestras activas a temperatura ambiente. La principal diferencia se aprecia en torno a 100 °C, a la cual la muestra preparada por vía hidrotermal, HollH, muestra una pequeña pérdida de actividad que se recupera a temperaturas ligeramente superiores. En la bibliografía se han descrito fenómenos de desactivación en la zona de bajas temperaturas de reacción [28, 29, 54]. Si bien podrían estar relacionados con modificaciones en el óxido, no existe aún consenso sobre su origen.

Si tenemos en cuenta que el óxido obtenido por síntesis a reflujo presenta una superficie específica ligeramente superior, en torno a un 20%, a la del óxido obtenido por síntesis hidrotermal, podríamos explicar el mejor comportamiento del primero (Tabla 4.6)

Tabla 4.6 Temperaturas de conversión y superficie específica características de óxidos tipo hollandita.

	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
HollR	-	79	120	132
HollH	-	91	127	111

### 4.5.3 Influencia de la composición del óxido

El análisis del efecto del dopado sobre la actividad en esta reacción se ve complicada por el hecho de que al dopar la estructura no sólo se modifica la composición del óxido sino que, en paralelo, se producen cambios importantes en la superficie específica, que varían para el conjunto de las muestras en el intervalo 130-340 m<sup>2</sup>. En general, con los óxidos preparados, no estamos en condiciones de separar de forma nítida la contribución de cada uno de estos factores. La cuestión se complica aún más si pensamos que no solo debe tenerse en cuenta la cantidad de superficie expuesta sino, además, los detalles estructurales y químicos de dichas superficies, que introducirán variaciones más allá de las proporcionalidades que existieran en los valores de superficie específica.

Otra cuestión que complica las comparaciones es la relacionada con los procesos de desactivación que se observan en algunos intervalos de temperaturas. Con el fin de simplificar esta cuestión y dado que, tal como se ha descrito en el apartado anterior, las muestras hidrotermales son las que se ven más afectadas por esta cuestión, centraremos la discusión de los efectos del dopado con cada uno de los elementos sobre las muestras preparadas a reflujo, salvo que, puntualmente, se indique expresamente lo contrario.

#### 4.5.3.1 *Hollanditas dopadas con titanio*

Los estudios de la actividad catalítica de óxidos dopados con titanio sugieren, en general, un empeoramiento en la respuesta catalítica de estos materiales al aumentar el contenido en dopante, como muestra la Figura 4.18. Este efecto se manifiesta no solo en un desplazamiento de las curvas de conversión a temperaturas más altas con respecto al óxido sin dopar, sino que además se producen efectos de desactivación a baja temperatura que no se aprecian en la muestra sin dopar. En primera aproximación, el desplazamiento a mayores temperaturas al aumentar el contenido en titanio podría relacionarse con la disminución de la reducibilidad que se ha observado a través de los experimentos de H<sub>2</sub>-TPR (Figura 4.8 y Figura 4.9c). La muestra dopada con un 5% de Ti presenta una superficie específica mucho más baja, pero nótese que la dopada al 10% presenta también mucha menor actividad que la no dopada, especialmente a temperaturas bajas, pese a que sus superficies específicas son muy próximas.

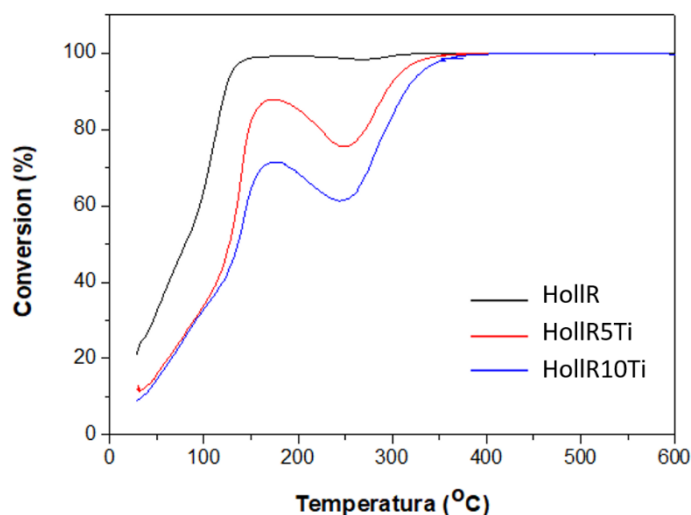


Figura 4.18 Curvas de oxidación de CO, para hollanditas dopadas con distintas composiciones de titanio.

Tabla 4.7 Temperaturas de conversión y superficie específica características de óxidos tipo hollandita dopados con hierro, así como la conversión a temperatura ambiente.

	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	Conv <sub>RT</sub> (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
<b>HoIIIR</b>	-	79	120	21	132
<b>HoIIIR5Ti</b>	-	125	293	12	60
<b>HoIIIR10Ti</b>	33	135	311	9	120

#### 4.5.3.2 *Hollanditas dopadas con vanadio*

No ha sido posible evaluar de forma rigurosa, el comportamiento de los óxidos dopados con vanadio. Debido a que, como se comenta en “Anexo: Técnicas experimentales”, es necesario alcanzar la situación de oxidación total del CO de la mezcla de reacción, para poder determinar

la conversión a las distintas temperaturas. Sin embargo, esta situación, no se alcanza en este sistema antes de que el óxido descomponga, por efecto de la atmosfera. En cualquier caso, de acuerdo con estos datos parece evidente de lo comentado que la incorporación de vanadio en la muestra sin dopar resulta en un empeoramiento significativo de la actividad catalítica.

#### 4.5.3.3 *Hollanditas dopadas con hierro*

Los resultados de los ensayos de oxidación de CO en óxidos con estructura hollandita dopados con hierro sugieren que la incorporación de dicho catión tiene un efecto positivo en la respuesta catalítica, como se muestra en la Figura 4.19. En el gráfico se observa, en general, un desplazamiento a menores temperaturas de las curvas de *light-off* en los óxidos dopados, respecto al óxido sin dopar, a excepción del óxido que presenta un menor contenido en dopante. No obstante, la comparación en este caso resulta complicada, puesto que su superficie específica cae al 40% de la muestra sin dopar (Tabla 4.8).

La muestra HolIR5Fe muestra además un proceso de desactivación a baja temperatura, similar al descrito anteriormente. En el experimento de actividad catalítica se registró también, naturalmente, la evolución de la señal de oxígeno ( $m/q=32$ ), para la que se observa un aumento brusco a temperaturas previas al proceso de desactivación. Este resultado sugiere, por tanto, que esta desactivación podría estar relacionada con la reducción parcial de este óxido en condiciones de reacción. En otras palabras, el óxido reducido, que se forma *in-situ*, en condiciones de reacción, es menos activo que el óxido de partida.

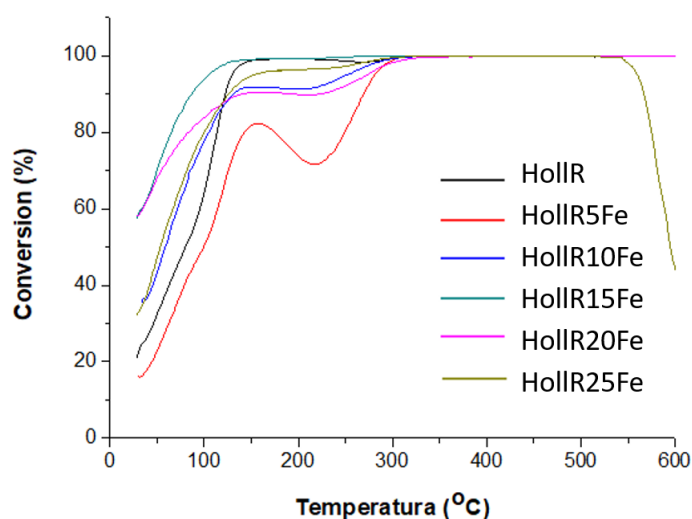


Figura 4.19 Curvas de oxidación de CO, para hollanditas dopadas con distintas composiciones de hierro.

Tabla 4.8 Temperaturas de conversión y superficie específica características de óxidos tipo hollandita dopados con hierro.

	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	Conv <sub>RT</sub> (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
HolIR	-	79	120	21	132
HolIR5Fe	-	58	129	15	55
HolIR10Fe	-	58	129	37	121
HolIR15Fe	-	-	85	57	162
HolIR20Fe	-	-	138	58	220
HolIR25Fe	-	52	124	32	337

Los datos recogidos en la Tabla 4.8, indican que al aumentar el contenido en hierro la actividad mejora, hasta alcanzar un máximo en HolIR15Fe, a partir de la cual, la actividad vuelve a disminuir.

Esta tendencia puede visualizarse de forma más clara si empleamos como parámetro de análisis la conversión específica a temperatura ambiente ( $Conv_{esp}$ ), pese a que este no resulte un parámetro estrictamente riguroso. Esta nueva variable puede considerarse como el porcentaje de CO que es oxidado a CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, por unidad de superficie específica. Al emplear este parámetro se asume que la naturaleza de las superficies expuestas por los cristales, así como la relación entre los distintos tipos de superficie se mantienen constantes al disminuir el tamaño de partícula. Si comparamos la actividad catalítica de las distintas composiciones empleando este parámetro, Figura 4.20, se observa la tendencia tipo “volcán” comentada anteriormente.

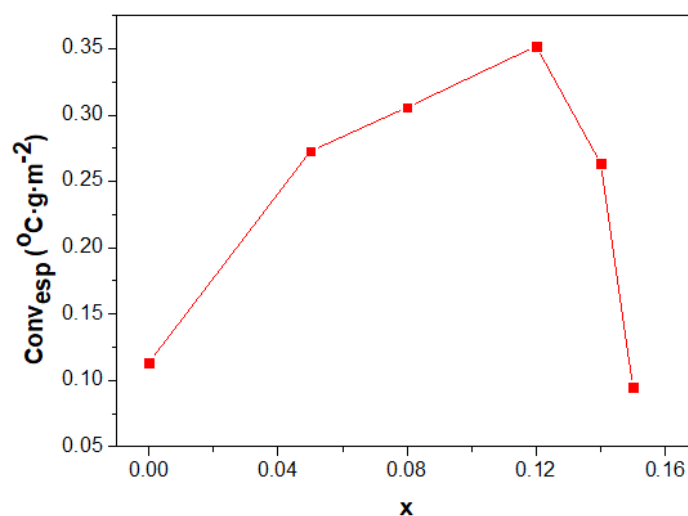


Figura 4.20 Evolución de la conversión específica en función de la composición de hierro, de hollanditas dopadas ( $K_nMn_{1-x}Fe_xO_8$ ).

Los efectos asociados a la incorporación de Fe en la estructura pueden ser varios:

- Aumento de la movilidad de oxígeno en la subred aniónica, debido al aumento de la presencia de vacantes.
- Mejora de las propiedades redox del material, como se ha confirmado con los H<sub>2</sub>-TPR mostrados en el presente capítulo. De hecho, la tendencia observada en el desplazamiento de la temperatura característica del proceso de reducción denominado como  $\alpha$  es la misma que la observada para la actividad catalítica, lo que sugiere una relación entre ambos fenómenos.
- Aumento del número de centros activos. De confirmarse la participación de los grupos hidroxilo en la reacción de oxidación de CO, debe tenerse en cuenta que el hierro es capaz de estabilizar la fase  $\beta$ -FeOOH. Indicar, en este sentido que, según lo descrito en el capítulo anterior, la composición que presenta una mayor actividad catalítica es la que estabiliza un mayor contenido en grupos hidroxilo.

En el caso de las muestras dopadas, a diferencia de lo comentado para las muestras sin dopar, el consumo de hidrógeno en los TPR-H<sub>2</sub> no permite determinar el contenido total de oxígeno, puesto que no ha sido posible identificar las fases presentes en la muestra obtenida tras reducir a las temperaturas más altas. Sin disponer de una descripción precisa de la composición de las fases más reducidas no puede llegarse, por adición del equivalente en oxígeno del hidrógeno consumido, a la composición inicial.

No obstante, sí se puede realizar una comparación del consumo de hidrogeno que requiere la reducción de los distintos óxidos, Tabla 4.10. Tal como se muestra en la Figura 4.21a, se observa que al aumentar el contenido en hierro el consumo de hidrogeno decae, hasta alcanzar un mínimo en la composición HolIR15Fe. Para contenidos mayores de Fe el consumo de hidrógeno vuelve a aumentar.

Si consideramos los contenidos de Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup> determinados mediante difracción de neutrones, Tabla 4.9, y que en el el TPR-H<sub>2</sub> el manganeso se reduce hasta Mn<sup>2+</sup>, las cantidades de hidrógeno consumidas, sin considerar el máximo de más alta temperatura, corresponden dentro del error experimental a la reducción de todo el Mn presente en los óxidos. De este modo, el menor consumo de hidrogeno corresponde al óxido con un mayor contenido en manganeso trivalente (HolIR15Fe).

## CAPÍTULO 4

Tabla 4.9 Composiciones de óxidos con estructura hollandita, calculadas a partir de datos de difracción de neutrones.

Muestra	Fórmula
HolIR	$K_{0.11}Mn^{4+}_{0.83}Mn^{3+}_{0.17}O_{1.96}$
HolIR15Fe	$K_{0.11}Mn^{4+}_{0.58}Mn^{3+}_{0.29}Fe^{3+}_{0.123}O_{1.80}(OH)_{0.09}$
HolIR25He	$K_{0.09}Mn^{4+}_{0.65}Mn^{3+}_{0.15}Fe^{3+}_{0.19}O_{1.87}$

De acuerdo con esto, el carácter antisimétrico de las Figura 4.20 y Figura 4.21a, sugiere una relación entre el estado de reducción inicial del manganeso en el óxido y su actividad catalítica.

Tabla 4.10 Consumo de hidrogeno, en H<sub>2</sub>-TPR de hollanditas dopadas con hierro, obtenidas con síntesis a reflujo.

	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )
HolIR	10.9406
HolIRFe	9.5847
HolIR10Fe	8.5849
HolIR15Fe	8.0449
HolIR20Fe	8.4456
HolIR25Fe	9.3340

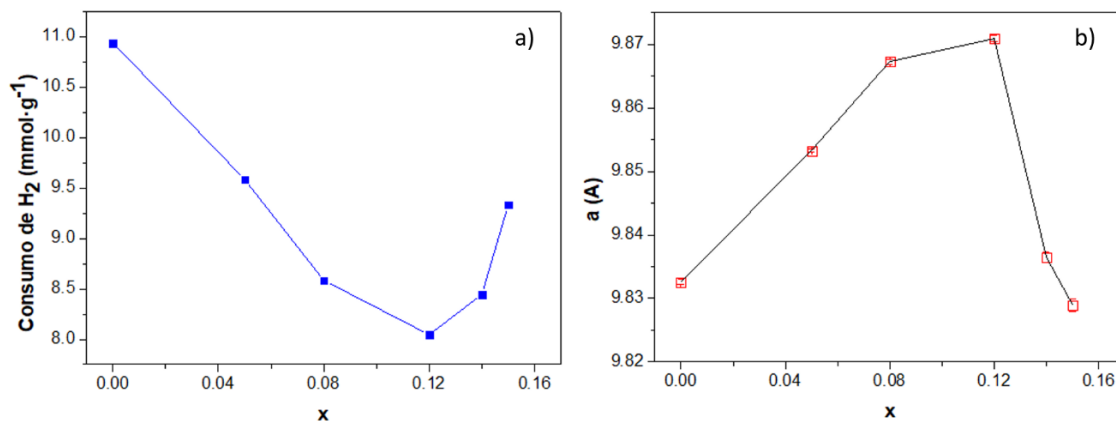


Figura 4.21 a) Evolución del consumo de hidrogeno en función de la composición de hierro, de hollanditas dopadas; b) Variación de los parámetros de red de hollanditas dopadas con hierro ( $K_nMn_{1-x}Fe_xO_\delta$ )

Una tendencia similar a la de la actividad catalítica se observa en la variación del parámetro cristalino  $a$ , calculado a partir de datos de DRX Figura 4.21b. Como se comentó en el Capítulo 3 del presente trabajo, la divergencia entre los parámetros de red calculados a partir de DRX y DN sugieren la presencia de un mayor contenido en grupos hidroxilo ordenados en la

composición correspondiente a HollR15Fe, los cuales podrían tener un papel fundamental en la oxidación de CO a baja temperatura, como indican los trabajos de Parker y colaboradores [64, 65].

En la Figura 4.22 se muestran los resultados del análisis estadístico de la correlación entre las distintas variables mencionadas anteriormente: contenido de Fe, reducibilidad, actividad catalítica y parámetro de red, en los *óxidos hidratados*. De acuerdo con este análisis, la incorporación de hierro está muy (anti)correlacionada (coeficiente de correlación=-0.72) con el consumo de hidrogeno en los H<sub>2</sub>-TPR; el cual, a su vez, anticorrelaciona muy bien tanto con la variación de la conversión específica (c.c.=-0.77) como con la evolución del parámetro *a*. (c.c.=-0,61). Este último correlaciona de forma directa con la actividad específica (c.c.=+0,88).

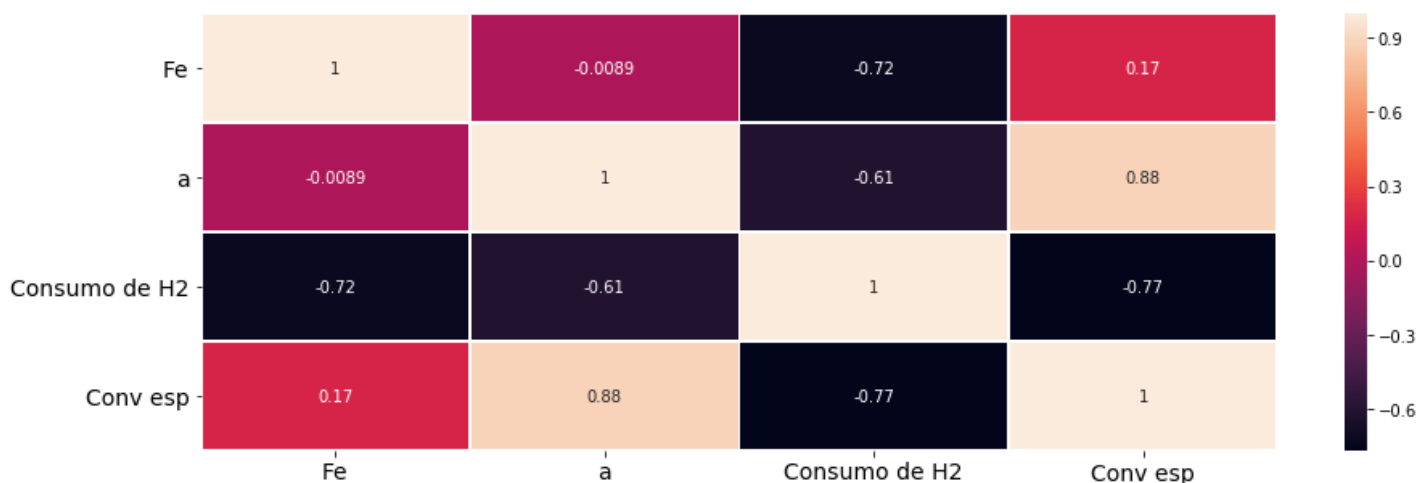


Figura 4.22 Mapa de correlación, el cual muestra la interacción entre distintas variables.

Estas correlaciones resultan igualmente válidas cuando se comparan muestras que han sido preparadas por los distintos métodos de síntesis. Así, si nos fijamos en las muestras más activas, HollR15Fe y HollH15Fe, la actividad específica de la hollandita de la serie preparada a reflujo HollR15Fe es mayor que la de su homóloga preparada por vía hidrotermal, que resulta ser la menos reducible de las dos, de acuerdo con los datos de TPR-H<sub>2</sub> (Figura 4.23 y Tabla 4.11)

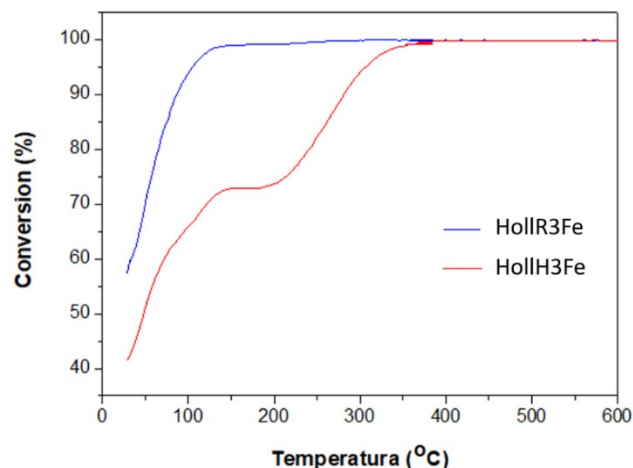


Figura 4.23 Influencia del método de síntesis, en la actividad catalítica de hollanditas dopadas con hierro, de composición  $K_nMn_{0.88}Fe_{0.12}O_\delta$ .

Tabla 4.11 Temperaturas de conversión y superficie específica características de óxidos tipo hollandita, de composición  $K_nMn_{0.88}Fe_{0.12}O_\delta$ , preparados por distinto método de síntesis.

	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	Conv <sub>RT</sub> (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	mmolH <sub>2</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )
HollR15Fe	-	-	85	57	162	8.0449
HollH15Fe	-	48	280	42	167	8.4660

#### 4.5.3.4 Hollanditas dopadas con cerio

Los resultados para las muestras preparadas por dopado con cerio se muestran en la Figura 4.24 y Tabla 4.12. Se observa un comportamiento catalítico comparable al criptomelano, a temperaturas inferiores a 100 °C. A temperaturas superiores, se observan valores de actividad inferiores a la del óxido sin dopar, así como un proceso de desactivación. Este resultado, opuesto al observado en otros óxidos en los que se dopa con Ce [67-69], podría estar relacionado con el desplazamiento a mayores temperaturas de los efectos de reducción en las muestras dopadas, tal como se ha descrito en un apartado anterior, Figura 4.8d,h.

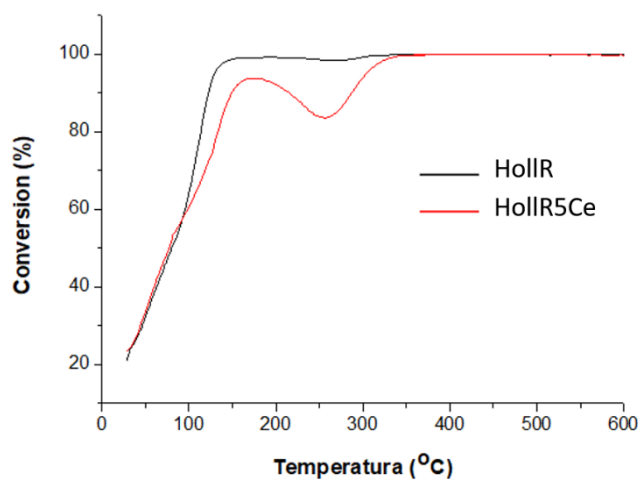


Figura 4.24 Influencia de la incorporación de Ce en hollanditas, en la oxidación de CO catalítica.

Tabla 4.12 Temperaturas de conversión y superficie específica características de óxidos tipo hollandita.

	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	Conv <sub>RT</sub> (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
HollR	-	79	120	21	132
HollR5Ce	-	77	285	23	167

A la hora de realizar un análisis de la influencia de la naturaleza del dopante o del método de incorporación de éste, surgen limitaciones, puesto que estas comparaciones solo tienen valor cuando, además de composiciones similares, las superficies específicas de los materiales comparados son del mismo orden. Este es el caso de las hollanditas dopadas con contenidos en dopante en torno al 12% nominal (Figura 4.25).

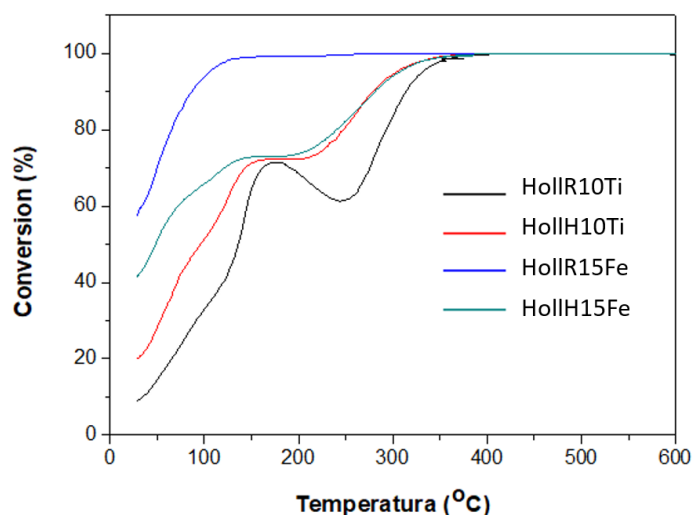


Figura 4.25 Curvas de oxidación de CO, para hollanditas con una composición nominal de dopante del 12% nominal.

Para un contenido en dopante del 12% (Figura 4.25 y Tabla 4.13), HollR15Fe es la muestra que presenta mejores resultados, proporcionando una conversión a temperatura ambiente del orden del 60% y próxima al 100% a 100 °C, temperatura a la que las muestras con titanio oxidan tan sólo a la mitad del CO disponible. Por otro lado, entre las distintas muestras comparadas, HollR15Fe es la única en la que no se aprecian fenómenos de desactivación.

Tabla 4.13 Temperaturas de conversión y superficie específica características de óxidos tipo hollandita dopados, con una composición nominal de dopante del 12%.

	Composición	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	Conv <sub>RT</sub> (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
HollR10Ti	K <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.85</sub> Ti <sub>0.15</sub> O <sub>δ</sub>	33	135	311	9	120
HollRH10Ti	K <sub>0.11</sub> Mn <sub>0.88</sub> Ti <sub>0.12</sub> O <sub>δ</sub>	-	95	278	20	138
HollR15Fe	K <sub>0.09</sub> Mn <sub>0.88</sub> Fe <sub>0.12</sub> O <sub>δ</sub>	-	-	85	57	162
HollH15Fe	K <sub>0.11</sub> Mn <sub>0.88</sub> Fe <sub>0.12</sub> O <sub>δ</sub>	-	48	280	42	167

La mayor actividad de los materiales dopados con hierro, frente a los dopados con titanio, podría estar relacionada, como se ha comentado anteriormente con una mayor presencia de grupos hidroxilo en las composiciones con hierro. Esta diferente capacidad para hidroxilarse debe relacionarse con el hecho de que la hollandita de titanio ( $Ba_xTiO_{2+\delta}$ ) no estabiliza grupos hidroxilo en la estructura [70], mientras que la hollandita de hierro ( $\beta$ -FeOOH) sí lo hace.

Alternativamente, se podría considerar la influencia del estado electrónico del metal en el proceso. Para esto debe tenerse en cuenta que la interacción que se establece entre el metal y el CO durante la reacción catalítica, corresponde a la formación de un enlace carbonílico M-CO, en el que el CO dona un par de electrones solitarios a un orbital 3d vacío del metal, dando lugar a la formación de un enlace  $\sigma$  enlazante, acompañado por la posterior formación de un enlace  $\pi$ , por retrodonación de los electrones  $t_{2g}$  del metal al orbital  $\pi^*$  de la molécula de CO. Esta retrodonación refuerza el enlace Metal-CO y debilita el enlace C-O. En esta activación del enlace C-O, la configuración electrónica del metal en el sólido resulta fundamental, dado que para que esta debe estar influenciada por la ocupación de los orbitales  $e_g$  del metal.

De hecho, estudios previos sugieren que la ocupación de los orbitales  $e_g$  constituye también uno de los factores determinantes de la actividad de perovskitas de los elementos de la primera serie de transición en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Se observa, en concreto, una mayor actividad en aquellas perovskitas en las que la ocupación de los orbitales  $e_g$  es próxima a la unidad [71-73].

Si tenemos en cuenta estas ideas y las composiciones de la Tabla 4.9, podríamos explicar la evolución observada de la actividad con el aumento en el contenido de  $Fe^{3+}$ , Figura 4.20, puesto que la configuración del  $Mn^{3+}$  es de tipo  $e_g^1$ , y  $e_g^2$  tanto la de  $Mn^{4+}$  como la de  $Fe^{3+}$ . Nótese, no obstante, que el mayor contenido en  $Mn^{3+}$  en la muestra HollR15Fe se debe al mayor grado de hidroxilación de esta muestra. Por tanto, no se pueden separar los efectos de hidroxilación, discutido en párrafos anteriores, de aquellos relacionados con la configuración electrónica del metal y su influencia sobre la intensidad de su interacción con el CO.

Mencionar, finalmente, que el factor electrónico, es decir el nivel de ocupación del nivel  $e_g$ , podría explicar igualmente las variaciones de actividad, ya comentadas, que se observan al incorporar dopantes como  $Ti^{4+}$  o  $V^{5+}$ , con configuración  $e_g^0$ .

#### 4.5.4 Influencia de la composición del gas de reacción

Debido a que en algunas composiciones se observan fenómenos de desactivación, se evaluó la influencia de la composición del gas de reacción sobre el comportamiento catalítico. Pensando inicialmente en la posibilidad de que un mayor aporte de oxígeno pudiera resultar en una mayor actividad, se aumentó la proporción de oxígeno en la mezcla de reacción, de 0.6% a 20% O<sub>2</sub>. Las composiciones escogidas para llevar a cabo el estudio fueron HoIR5Ti y HoIR5Fe. A diferencia de lo reportado en la bibliografía para esta misma reacción con otros materiales [2, 29, 74], el aumento de la presión de O<sub>2</sub> hasta un 20% en la mezcla de reacción da lugar a un empeoramiento de la actividad catalítica en las dos hollanditas ensayadas, Figura 4.26 y la Tabla 4.14.

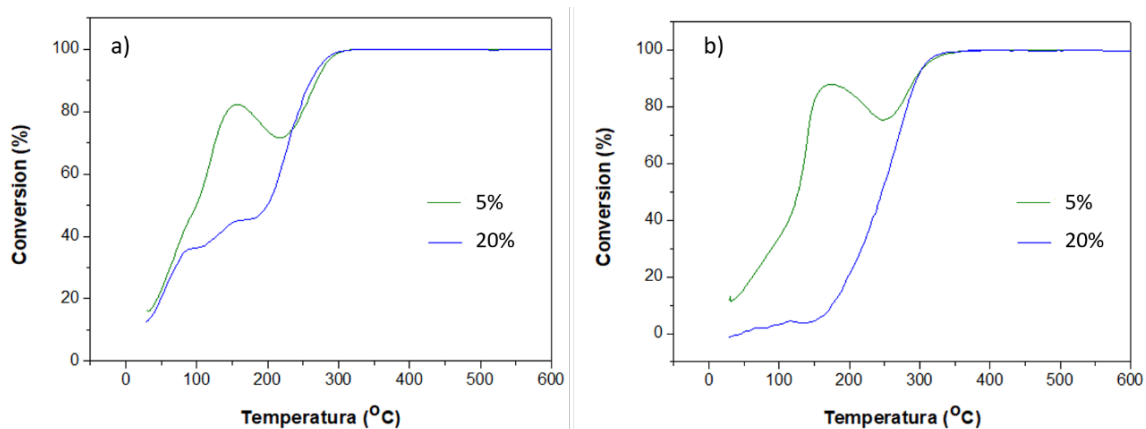


Figura 4.26 Influencia de la composición de la mezcla de reacción en oxidación de CO sobre a) HoIR5Fe y b) HoIR5Ti.

Tabla 4.14 Relación de temperaturas a las que se alcanza el 10, 50 y 90% de la conversión de CO a CO<sub>2</sub>, de óxidos con estructura hollandita, empleando mezclas de reacción con distinta composición en oxígeno.

	HoIR5Fe		HoIR5Ti	
	0.6%	20%	0.6%	20%
<b>T<sub>10</sub> (°C)</b>	-	-	-	173
<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	102	198	125	244
<b>T<sub>90</sub> (°C)</b>	278	259	293	295

Aparte de constatar fenomenológicamente el efecto, sin un estudio mucho más detallado del mecanismo de reacción resulta imposible establecer el origen de este efecto. No obstante, podría especularse con dos posibles escenarios: i) un proceso de competencia entre el O<sub>2</sub> y el CO por los sitios activos de la superficie. El aumento correspondiente en la presión de O<sub>2</sub> resultaría en este caso en el efecto observado. ii) La presencia de una atmosfera ligeramente

más oxidante podría dar lugar a la oxidación superficial del  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ , presentando una menor actividad, como se ha discutido en el apartado anterior

### 4.5.5 Estudio de estabilidad

Con el objetivo de evaluar el comportamiento de estos materiales como catalizadores en condiciones realistas, se evaluó su estabilidad, observando la evolución de la actividad catalítica en función del tiempo de reacción. Este estudio se realizó con un óxido sin dopar, manteniéndose la mezcla de reacción en condiciones isoterma (75 °C), durante 7 horas. Esta es una temperatura a la que la muestra ensayada presenta una actividad media y lo suficientemente alta como para que resulte experimentalmente viable mantenerla estable de forma adecuada.

Debido a que en este ensayo no se alcanza la oxidación total de CO a  $\text{CO}_2$ , no es posible realizar el cálculo de la conversión de CO (consultar sección *Técnicas Experimentales*), por lo que en la Figura 4.27a se muestra simplemente la evolución en el tiempo de la señal asociada a la formación de  $\text{CO}_2$  (m/q 44/4). Nótese cómo durante la primera hora del ensayo, durante la cual la temperatura de reacción se mantuvo aproximadamente a 30°C, se produce una disminución significativa de la actividad. Ésta vuelve a recuperarse rápidamente al aumentar la temperatura de reacción hasta 75 °C. En la nueva etapa isotérmica se vuelve a observar una desactivación rápida. Estos resultados indican, por tanto, que el material pierde su actividad en las condiciones de trabajo.

Puede descartarse totalmente que la disminución de la actividad sea debida a una participación del óxido en la reacción consumiéndose como reactivo. Las cantidades de CO convertidas a  $\text{CO}_2$  durante el ensayo, en el que se mantiene una actividad del 100 % durante más de 1 hora, requieren de un aporte de oxígeno al menos un orden de magnitud superior al oxígeno total de la muestra empleada en el ensayo. Se trata, claramente, de un proceso catalizado, en buen acuerdo con lo descrito previamente en la bibliografía [27].

Una de las posibles contribuciones a la desactivación podría venir del bloqueo de los sitios activos por los productos de reacción, por ejemplo, por adsorción del  $\text{CO}_2$  producido, en forma de carbonatos superficiales.

Para valorar esta hipótesis, se realizó un TPO de una muestra del óxido resultante de un ensayo de actividad de 7 h de duración. Si comparamos el TPO de la muestra salida del reactor (trazos en rojo en las Figura 4.27b y Figura 4.27c) con el correspondiente a la muestra fresca

(trazos en verde en las mismas Figuras), parece clara la presencia de formas de carbonatos en la primera que se desorben tan solo a alta temperatura, por encima de las características del ensayo catalítico. Así, mientras que la evolución de la señal de  $O_2$  es muy similar en las dos muestras, en la muestra salida del ensayo de reacción se observa una señal de  $CO_2$  a partir de 600 °C, que no está presente en la muestra fresca. Debe tenerse en cuenta que el TPO de la muestra desactivada en condiciones de reacción se realizó en el mismo dispositivo experimental en el que se llevó a cabo el test catalítico, por lo que cabe descartar un proceso de carbonatación de la muestra por re-exposición al aire.

Estos resultados de TPO están en buen acuerdo con otros estudios, que apuntan a una participación crucial de los carbonatos en la fuerte desactivación observada para este tipo de óxidos, incluso a baja temperatura [20, 24].

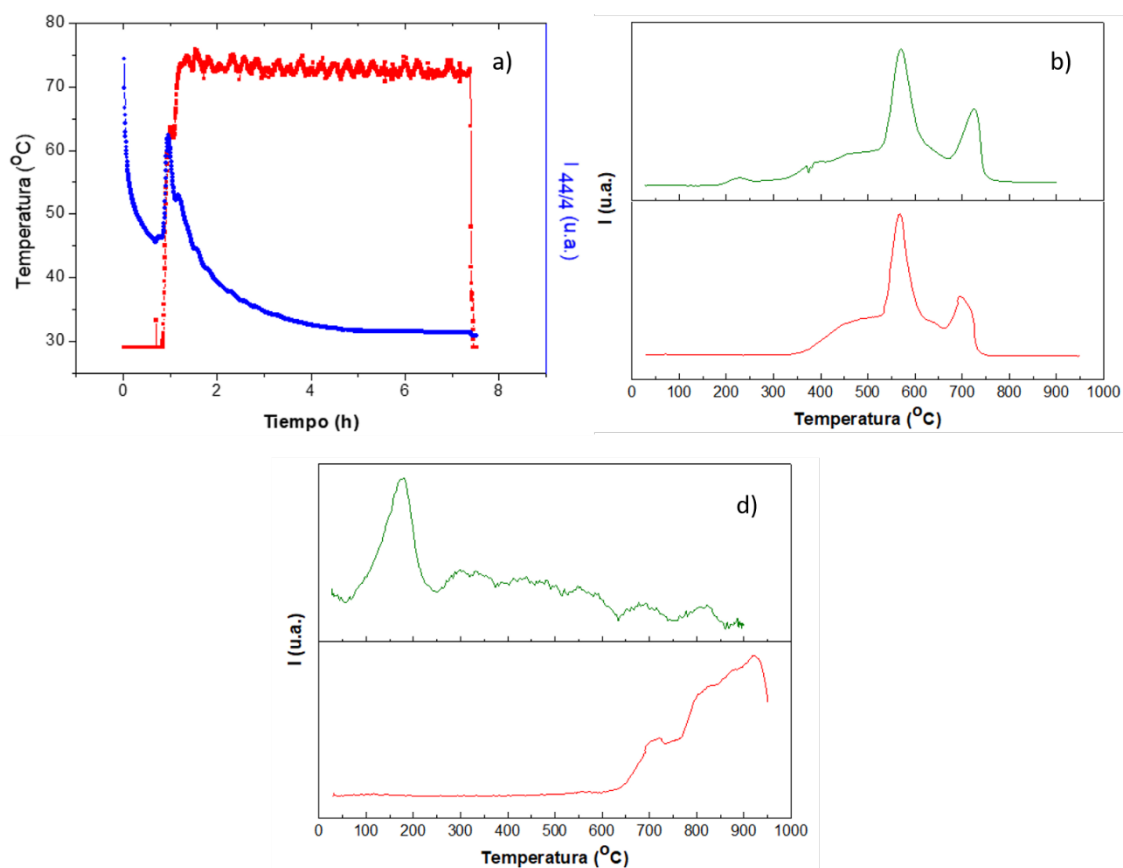


Figura 4.27 a) Evolución de la señal 44/4, al realizar un ensayo de estabilidad en condiciones isotermas, comparación de Oxidación Térmica Programada del óxido de partida (verde) con el producto tras llevar a cabo el ensayo de estabilidad (rojo) b) 32/4 y c) 44/4.

## 4.6 Oxidación Preferencial de CO, en presencia de H<sub>2</sub>

---

En la oxidación preferencial de CO, en presencia de H<sub>2</sub>, se produce una competición de ambas especies por ser oxidadas. El catalizador idóneo para este tipo de reacción es, por tanto, aquel que cataliza selectivamente la reacción de oxidación de CO. Dado que en la corriente de reactivos empleada la proporción CO/O<sub>2</sub> se mantiene en torno a la estequiométrica, no solo resulta interesante una alta conversión de CO sino, además, una alta selectividad del consumo de oxígeno, de modo que este oxide preferentemente a dicha especie.

Con esta reacción, tan solo hemos tenido oportunidad de evaluar la influencia del dopado con Fe. Los resultados, Figura 4.28, muestran, en primer lugar, que ninguna de las muestras ensayadas es activa a temperatura ambiente. Si tenemos en cuenta lo descrito para estas muestras en la oxidación de CO a temperatura ambiente, este hecho sugiere una mayor afinidad de las muestras hacia el H<sub>2</sub>, que podría bloquear el progreso de la oxidación de CO. Nótese, en relación con esto, que la conversión tanto de CO como de O<sub>2</sub> son bajas a temperaturas por debajo de 100 °C, por lo que puede descartarse la oxidación del H<sub>2</sub> en este intervalo de temperaturas. De hecho, aunque la actividad es muy baja, la selectividad hacia CO se encuentra en estas condiciones por encima del 80%.

La actividad solo empieza a ser apreciable a temperaturas por encima de 100 °C, si bien las conversiones máximas de CO no superan en ningún caso el 50%. La alta afinidad por el H<sub>2</sub> se manifiesta también en el hecho de que a partir de 100 °C la selectividad del O<sub>2</sub> hacia la oxidación de CO cae drásticamente, hasta valores tan solo del 20%. Es decir, a temperaturas por encima de 100 °C el producto principal de oxidación es agua.

En ambas composiciones se alcanza una conversión total de O<sub>2</sub> a temperaturas próximas a 250 °C; sin embargo, la selectividad de éste hacia la oxidación de CO a las temperaturas a las que se alcanza esta conversión es muy baja, en particular en la muestra no dopada.

En líneas generales, el dopado con Fe(III), conlleva una ligera mejora en la selectividad hacia CO. Por otro lado, aunque la actividad máxima no aumenta significativamente, si se observa un ligero desplazamiento de la curva conversión CO vs T hacia temperaturas más bajas en la muestra dopada.

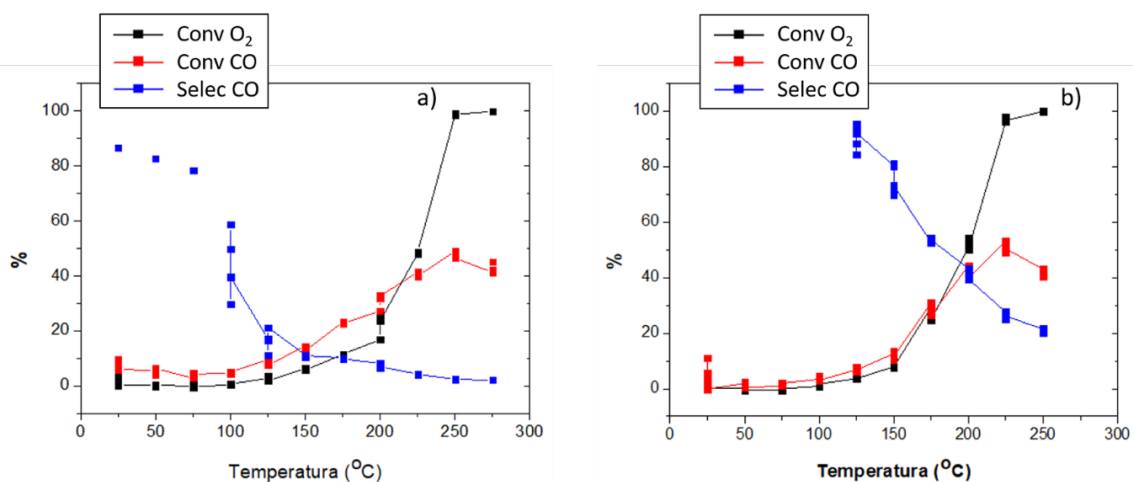


Figura 4.28 Experimentos CO-PROX en un óxidos tipo hollandita a) Ho1R y b) Ho1R15Fe.

Es importante destacar que las medidas de concentración de los distintos reactivos y productos se ha realizado para esta reacción empleando un cromatógrafo de gases. Con este dispositivo experimental, la medida de la composición de la mezcla a la salida del reactor se realiza cada 30 minutos, no de forma continua, como es el caso en los ensayos de oxidación de CO. La contribución de procesos rápidos de desactivación durante estos períodos en condiciones isotérmicas podría explicar los bajos valores de actividad observados.

## 4.7 Electrocatálisis

El estudio de la actividad electrocatalítica de óxidos con estructura tipo hollandita, en la reacción de reducción del oxígeno (ORR), se realizó de forma análoga al descrito en el *Capítulo 2* del presente trabajo, recogiendo las condiciones experimentales en el correspondiente *Anexo*.

De forma general la reacción de reducción del oxígeno, se inicia aproximadamente a 0.86 V y el potencial de transporte límite de oxígeno se alcanza a aproximadamente 0.50 V, como se recoge en los voltamperogramas de barrido lineal (Figura 4.29a). Debido a que la densidad de corriente límite producida se sitúa en el intervalo entre 3.5 - 4.5 mA·cm<sup>-2</sup>, y a que los valores del potencial a media onda, se encuentra desplazado hacia mayores valores que las correspondientes birnessitas (consultar Figura 2.19 y Figura 4.29a), los resultados sugieren que los óxidos con estructura tipo hollandita presentan una mejor actividad que los óxidos con estructura tipo birnessita, en buen acuerdo con lo descrito en la bibliografía [50, 75].

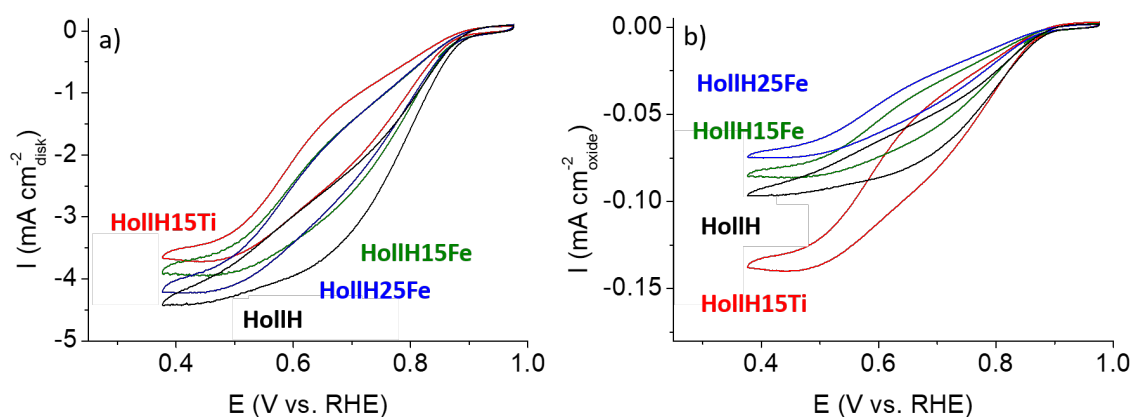


Figura 4.29 a) Voltamperometría de barrido lineal de hollanditas recogidas a una velocidad de rotación del electrodo de 1600 rpm y a un barrido de potencial de 10 mV·s<sup>-1</sup>, b) Actividad específica de óxidos con estructura tipo hollandita en ORR.

Debido a que las composiciones estudiadas, presentan una gran variación en la superficie específica expuesta, para realizar comparaciones se hace necesario llevar a cabo la normalización de las curvas, teniendo en cuenta dicho factor, Figura 4.29b. En la Tabla 4.15. se recogen los valores de los parámetros electroquímicos sobre los que realizar dicha comparación. Se observa que la mayor densidad de corriente es la generada por la hollandita dopada con Ti, mientras que los resultados sugieren que la incorporación del hierro en la estructura da lugar a un empeoramiento de la actividad.

Tabla 4.15 Resumen de los parámetros característicos, de diferentes hollanditas, en la asistencia electrocatalítica a ORR.

	<b>Composición</b>	<b><math>I_l</math> (mA·cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>E_{1/2}</math> (V)</b>	<b><math>n_e</math></b>	<b><math>\Delta I_l</math> (%)</b>
<b>HollH</b>	$K_{0.12}MnO_6$	0.10	0.76	5.1	92
<b>HollH15Ti</b>	$K_{0.10}Mn_{0.82}Ti_{0.18}O_6$	0.14	0.73	4.5	84
<b>HollH15Fe</b>	$K_{0.11}Mn_{0.88}Fe_{0.12}O_6$	0.09	0.75	4.6	85
<b>HollH25Fe</b>	$K_{0.09}Mn_{0.82}Fe_{0.18}O_6$	0.08	0.72	5.1	90

El número de electrones intercambiados en el proceso ORR se determinó mediante un ajuste lineal Koutecky-Levich (Tabla 4.15), a partir de las curvas LSV recogidas a distintas velocidades de rotación que se muestran en la Figura 4.30. El número de electrones intercambiados, en todos los casos superior al máximo teórico, sugiere lo siguiente: i) que tiene lugar un proceso de reducción adicional al de ORR y ii) no parece razonable esperar que se produzca de forma competitiva la reducción de  $O_2$  a  $HO_2^-$  (Reacción 4.8), lo que daría lugar a un menor número de electrones intercambiados. De forma análoga a lo observado en las birnessitas, las hollanditas presentan un promedio de electrones intercambiados superior al recogido en la bibliografía (3.91 [50], 3.94 [48], 4.2 [75]), lo que puede estar relacionado, como se ha comentado anteriormente, con que una disminución en el tamaño de partícula da lugar a una mejor interacción entre el sólido y el electrolito, así como con un aumento de la conductividad eléctrica.

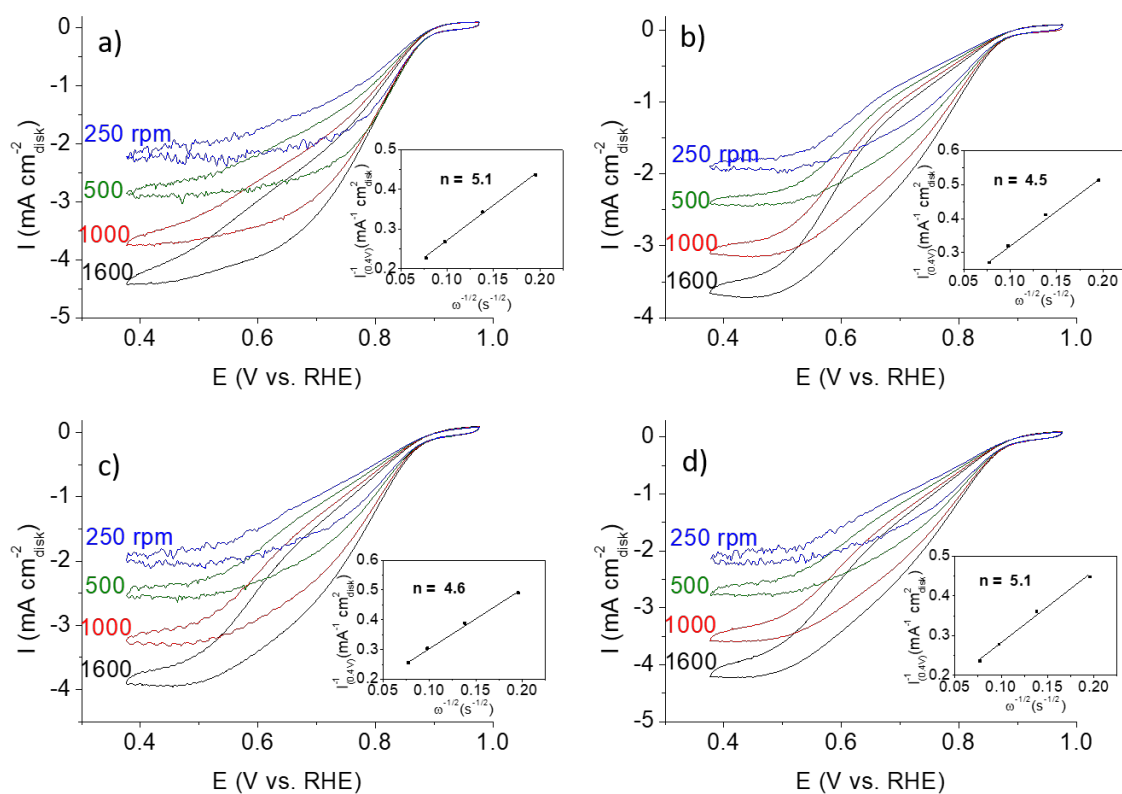


Figura 4.30 Influencia de la velocidad de rotación del electrodo en voltamperometrias de barrido lineal de a) HollH, b) HollH15Ti, c) HollH15Fe y d) HollH25Fe. Los inset muestran el ajuste de Koutecky-Levich realizado a 0.4 V.

La estabilidad de los óxidos con estructura tipo hollandita, en condiciones de reacción ORR, se evaluó realizando 12 ciclos de trabajo (Figura 4.31). Teniendo en cuenta la variación de corriente generada ( $\Delta I_i$ ), en todas las composiciones se aprecia una ligera desactivación (Tabla 4.15), aunque proporcionalmente menor que la observada en las correspondientes birnessitas (Tabla 2.4).

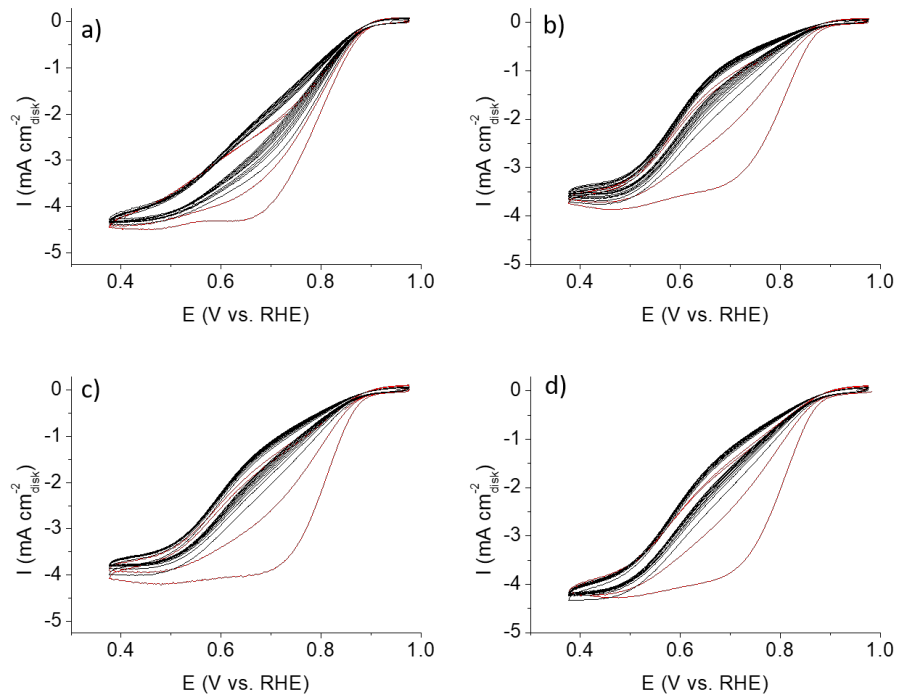


Figura 4.31 Ciclos de polarización en condiciones ORR de a) HollH, b) HollH15Ti, c) HollH15Fe y d) HollH25Fe recogidas a una velocidad de rotación del electrodo de 1600 rpm y a un potencial de barrido de  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (Rojo: 1º y 2º ciclo, negro: 3-12º ciclo).

En comparación con los resultados obtenidos en electrocatalisis por óxidos con estructura tipo birnessita, los resultados recogidos en esta sección no solo sugieren que este tipo de óxidos son capaces de generar mayores densidades de corriente, sino que además dan lugar a un mayor intercambio de electrones por molécula de  $\text{O}_2$  que ha reaccionado, así como una mejor estabilidad en condiciones de trabajo.

## 4.8 Conclusiones

---

Los resultados obtenidos permiten obtener las siguientes conclusiones:

1. La cuidadosa elección de las condiciones del pretratamiento ha dado lugar a la obtención de sistemas con una relevante actividad en la oxidación catalítica de CO, siendo activos incluso a temperatura ambiente. En concreto, las condiciones óptimas son aquellas que permiten eliminar grupos carbonato y nitrato, así como el agua fisisorbida, y mantener la presencia de grupos hidroxilo, en superficie.
2. La incorporación de hierro como dopante en hollanditas, produce una mejora significativa en la actividad de estos óxidos. La mejora en el comportamiento, podría estar relacionada tanto con la estabilización de grupos hidroxilo en la estructura, los cuales parecen jugar un papel fundamental en la oxidación de CO a baja temperatura, como con un aumento del contenido en Mn<sup>3+</sup>.
3. El material que presenta una mejor actividad, con composición  $K_{0.11}Mn^{4+}_{0.58}Mn^{3+}_{0.29}Fe^{3+}_{0.123}O_{1.80}(OH)_{0.09}$ , es aquel en el que se ha estabilizado una composición intermedia en hierro. De modo que es el que podría acomodar un mayor contenido en grupos hidroxilo, encontrándose además estos ordenados y el que presenta una mayor relación Mn<sup>3+</sup>:Mn<sup>4+</sup>.
4. La incorporación de titanio en óxidos con estructura tipo hollandita, da lugar a una mejora en el comportamiento electrocatalítico de estos materiales en la reacción de oxidación de oxígeno.

## 4.9 Bibliografía

---

- [1] <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/monoxido-carbono.aspx>, Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, España, 18/05/2015.
- [2] M. Özacar, A.S. Poyraz, H.C. Genuino, C.-H. Kuo, Y. Meng, S.L. Suib, Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 462 (2013) 64-74.
- [3] A.V. Salker, R.K. Kunkalekar, Palladium doped manganese dioxide catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1776-1780.
- [4] Y.-M. Dai, T.-C. Pan, W.-J. Liu, J.-M. Jehng, Highly dispersed Ag nanoparticles on modified carbon nanotubes for low-temperature CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103 (2011) 221-225.
- [5] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 10292-10368.
- [6] W. Yang, R. Zhang, B. Chen, N. Bion, D. Duprez, S. Royer, Activity of perovskite-type mixed oxides for the low-temperature CO oxidation: Evidence of oxygen species participation from the solid, *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 45-58.
- [7] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14 (1997) 105-115.
- [8] E.C. Njagi, C.-H. Chen, H. Genuino, H. Galindo, H. Huang, S.L. Suib, Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 103-110.
- [9] A. Davo-Quinonero, M. Navlani-Garcia, D. Lozano-Castello, A. Bueno-Lopez, CuO/cryptomelane catalyst for preferential oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub>: deactivation and regeneration, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 5684-5692.
- [10] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, S. Ivanova, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, J.A. Odriozola, Cu-modified cryptomelane oxide as active catalyst for CO oxidation reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124 (2012) 27-35.
- [11] A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, Unexpected stability of CuO/Cryptomelane catalyst under Preferential Oxidation of CO reaction conditions in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, *Applied Catalysis B: Environmental*, 217 (2017) 459-465.
- [12] <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/oxidos-nitrogeno.aspx>, Ministerio de Agricultura y Pesca Alimentación y Medio Ambiente, España, 18/05/2018.
- [13] D. López, R. Buitrago, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, F. Mondragón, Low-Temperature Catalytic Adsorption of NO on Activated Carbon Materials, *Langmuir*, 23 (2007) 12131-12137.
- [14] H. Liu, Z. Zhang, Y. Xu, Y. Chen, X. Li, Adsorption-Oxidation Reaction Mechanism of NO on Na-ZSM-5 Molecular Sieves with a High Si/Al Ratio at Ambient Temperature, *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 1233-1241.
- [15] H.Y. Huang, R.T. Yang, Removal of NO by Reversible Adsorption on Fe-Mn Based Transition Metal Oxides, *Langmuir*, 17 (2001) 4997-5003.
- [16] D.A. Peña, B.S. Uphade, P.G. Smirniotis, TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: I. Evaluation and characterization of first row transition metals, *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 421-431.

- [17] Z.-j. Kong, C. Wang, Z.-n. Ding, Y.-f. Chen, Z.-k. Zhang, Li-modified MnO<sub>2</sub> catalyst and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42 (2014) 1447-1454.
- [18] L. Sun, Q. Cao, B. Hu, J. Li, J. Hao, G. Jing, X. Tang, Synthesis, characterization and catalytic activities of vanadium–cryptomelane manganese oxides in low-temperature NO reduction with NH<sub>3</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 323-330.
- [19] F. Gao, X. Tang, H. Yi, S. Zhao, C. Li, J. Li, Y. Shi, X. Meng, A Review on Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over Mn–Based Catalysts at Low Temperatures: Catalysts, Mechanisms, Kinetics and DFT Calculations, *Catalysts*, 7 (2017) 199.
- [20] J. Chen, J. Li, H. Li, X. Huang, W. Shen, Facile synthesis of Ag–OMS-2 nanorods and their catalytic applications in CO oxidation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (2008) 586-592.
- [21] M. Abecassis-Wolfovich, R. Jothiramalingam, M.V. Landau, M. Herskowitz, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, Cerium incorporated ordered manganese oxide OMS-2 materials: Improved catalysts for wet oxidation of phenol compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 91-98.
- [22] L. Zhang, J. Tu, L. Lyu, C. Hu, Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin over Ce-doped OMS-2 microspheres, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 561-569.
- [23] W. Gac, The influence of silver on the structural, redox and catalytic properties of the cryptomelane-type manganese oxides in the low-temperature CO oxidation reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (2007) 107-117.
- [24] L.-C. Wang, Q. Liu, X.-S. Huang, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan, Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 204-212.
- [25] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, S. Ivanova, M. Montes, J.A. Odriozola, Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen, *Catalysis Today*, 157 (2010) 160-165.
- [26] P. Mars, D.W. Van Krevelen, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chemical Engineering Science*, 3 (1954) 41-59.
- [27] J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib, Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 3198-3207.
- [28] H.C. Genuino, M.S. Seraji, Y. Meng, D. Valencia, S.L. Suib, Combined experimental and computational study of CO oxidation promoted by Nb in manganese oxide octahedral molecular sieves, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 361-369.
- [29] H.C. Genuino, Y. Meng, D.T. Horvath, C.-H. Kuo, M.S. Seraji, A.M. Morey, R.L. Joesten, S.L. Suib, Enhancement of Catalytic Activities of Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide for Total and Preferential CO Oxidation through Vanadium Ion Framework Substitution, *ChemCatChem*, 5 (2013) 2306-2317.
- [30] T. Hamaguchi, T. Tanaka, N. Takahashi, Y. Tsukamoto, N. Takagi, H. Shinjoh, Low-temperature NO-adsorption properties of manganese oxide octahedral molecular sieves with different potassium content, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 234-239.
- [31] S. Tamm, S. Andonova, L. Olsson, Silver as Storage Compound for NO<sub>x</sub> at Low Temperatures, *Catalysis Letters*, 144 (2014) 674-684.
- [32] T. Tanaka, C. Ando, T. Hamaguchi, Y. Ikuta, Improved low temperature removal of NO<sub>x</sub> from lean-burn exhaust via adsorption on TiO<sub>2</sub>-modified Ag–alumina, *Applied Catalysis A: General*, 464-465 (2013) 296-304.
- [33] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Absorption/desorption of NO<sub>x</sub> process on perovskites: performances to remove NO<sub>x</sub> from a lean exhaust gas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26 (2000) 5-16.

- [34] M. Machida, D. Kurogi, T. Kijima,  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  Binary Oxides for Catalytic  $\text{NO}_x$ -Sorption at Low Temperatures. Selective Reduction of Sorbed  $\text{NO}_x$ , *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 3165-3170.
- [35] K. Eguchi, M. Watabe, M. Machida, H. Arai, Selective removal of  $\text{NO}$  by absorption in mixed oxide catalysts, *Catalysis Today*, 27 (1996) 297-305.
- [36] W. Huang, J. Shi, Water-promoted low-concentration  $\text{NO}$  removal at room temperature by Mg-doped manganese oxides OMS-2, *Applied Catalysis A: General*, 507 (2015) 65-74.
- [37] A. Vandenbroucke, Abatement of volatile organic compounds by combined use of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis, Department of Applied Physics, Ghent University, Gent, 2015.
- [38] Z.-M. Wang, S. Tezuka, H. Kanoh,  $\text{NH}_3$  desorption and decomposition behavior on microporous hollandite-type hydrous manganese oxide, *Catalysis Today*, 68 (2001) 111-118.
- [39] Z.M. Wang, S. Tezuka, H. Kanoh, Characterization of the Structural and Surface Properties of a Synthesized Hydrous Hollandite by Gaseous Molecular Adsorption, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 530-537.
- [40] Z. Huang, X. Gu, W. Wen, P. Hu, M. Makkee, H. Lin, F. Kapteijn, X. Tang, A "Smart" Hollandite  $\text{DeNO}_x$  Catalyst: Self-Protection against Alkali Poisoning, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 660-664.
- [41] M. Sun, L. Yu, F. Ye, G. Diao, Q. Yu, Z. Hao, Y. Zheng, L. Yuan, Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether, *Chemical Engineering Journal*, 220 (2013) 320-327.
- [42] R. Zhang, P. Li, R. Xiao, N. Liu, B. Chen, Insight into the mechanism of catalytic combustion of acrylonitrile over Cu-doped perovskites by an experimental and theoretical study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 196 (2016) 142-154.
- [43] Y. Li, Z. Fan, J. Shi, Z. Liu, J. Zhou, W. Shangguan, Modified manganese oxide octahedral molecular sieves  $\text{M}'\text{-OMS-2}$  ( $\text{M}'=\text{Co,Ce,Cu}$ ) as catalysts in post plasma-catalysis for acetaldehyde degradation, *Catalysis Today*, 256 (2015) 178-185.
- [44] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, Synthesis, characterization and catalytic oxidation activity of zirconium doped K-OMS-2 type manganese oxide materials, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252 (2006) 49-55.
- [45] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 3594-3657.
- [46] D.A. Tompsett, S.C. Parker, M.S. Islam, Surface properties of  $\alpha\text{-MnO}_2$ : relevance to catalytic and supercapacitor behaviour, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 15509-15518.
- [47] F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao, J. Chen,  $\text{MnO}_2$ -Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 898-905.
- [48] H. Huang, Y. Meng, A. Labonte, A. Doble, S.L. Suib, Large-Scale Synthesis of Silver Manganese Oxide Nanofibers and Their Oxygen Reduction Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 25352-25359.
- [49] Z. Liu, Y. Xing, C.-H. Chen, L. Zhao, S.L. Suib, Framework Doping of Indium in Manganese Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Reduction of Oxygen, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 2069-2071.
- [50] W. Xiao, D. Wang, X.W. Lou, Shape-Controlled Synthesis of  $\text{MnO}_2$  Nanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 1694-1700.
- [51] Y. Tanaka, M. Tsuji, Y. Tamaura, ESCA and thermodynamic studies of alkali metal ion exchange reactions on an  $\alpha\text{-MnO}_2$  phase with the tunnel structure, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2000) 1473-1479.
- [52] T. Gao, P. Norby, Frame Stability of Tunnel-Structured Cryptomelane Nanofibers: The Role of Tunnel Cations, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013 (2013) 4948-4957.
- [53] A.e. Hadri, I. Gómez-Recio, E.d. Río, J.C. Hernández-Garrido, R. Cortés-Gil, M. Hernando, Á. Varela, Á. Gutiérrez-Alonso, M. Parras, J.J. Delgado, J.A. Pérez-Omil, G. Blanco, J.J. Calvino, J.M.

González-Calbet, Critical Influence of Redox Pretreatments on the CO Oxidation Activity of BaFeO<sub>3-δ</sub> Perovskites: An in-Depth Atomic-Scale Analysis by Aberration-Corrected and in Situ Diffraction Techniques, *ACS Catalysis*, (2017) 8653-8663.

[54] L. Pahalagedara, D.A. Kriz, N. Wasalathanthri, C. Weerakkody, Y. Meng, S. Dissanayake, M. Pahalagedara, Z. Luo, S.L. Suib, P. Nandi, R.J. Meyer, Benchmarking of manganese oxide materials with CO oxidation as catalysts for low temperature selective oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 411-420.

[55] L. Li, D.L. King, Synthesis and Characterization of Silver Hollandite and Its Application in Emission Control, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 4335-4343.

[56] X. Tang, J. Li, J. Hao, Significant enhancement of catalytic activities of manganese oxide octahedral molecular sieve by marginal amount of doping vanadium, *Catalysis Communications*, 11 (2010) 871-875.

[57] J. Jia, W. Yang, P. Zhang, J. Zhang, Facile synthesis of Fe-modified manganese oxide with high content of oxygen vacancies for efficient airborne ozone destruction, *Applied Catalysis A: General*, 546 (2017) 79-86.

[58] X. Liu, K. Zhou, L. Wang, B. Wang, Y. Li, Oxygen Vacancy Clusters Promoting Reducibility and Activity of Ceria Nanorods, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 3140-3141.

[59] C. Milone, C. Crisafulli, R. Ingoglia, L. Schipilliti, S. Galvagno, A comparative study on the selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$  unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts, *Catalysis Today*, 122 (2007) 341-351.

[60] A. Von Held Soares, H. Atia, U. Armbruster, F.B. Passos, A. Martin, Platinum, palladium and nickel supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as catalysts for glycerol aqueous-phase hydrogenolysis and reforming, *Applied Catalysis A: General*, 548 (2017) 179-190.

[61] M.H. Jeong, D.H. Lee, G.Y. Han, C.-H. Shin, M.K. Shin, C.K. Ko, J.W. Bae, Reduction-oxidation kinetics of three different iron oxide phases for CO<sub>2</sub> activation to CO, *Fuel*, 202 (2017) 547-555.

[62] T. Liu, Q. Li, Y. Xin, Z. Zhang, X. Tang, L. Zheng, P.-X. Gao, Quasi free K cations confined in hollandite-type tunnels for catalytic solid (catalyst)-solid (reactant) oxidation reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 232 (2018) 108-116.

[63] G. Neri, A.M. Visco, S. Galvagno, A. Donato, M. Panziorlo, Au/iron oxide catalysts: temperature programmed reduction and X-ray diffraction characterization, *Thermochimica Acta*, 329 (1999) 39-46.

[64] S.F. Parker, The role of hydroxyl groups in low temperature carbon monoxide oxidation, *Chemical Communications*, 47 (2011) 1988-1990.

[65] S.F. Parker, K. Refson, A.C. Hannon, E.R. Barney, S.J. Robertson, P. Albers, Characterization of Hydrous Palladium Oxide: Implications for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 14164-14172.

[66] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.C. Kung, H.H. Kung, On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 243 (2003) 15-24.

[67] Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers, A. Blik, Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides, *Applied Catalysis A: General*, 235 (2002) 79-92.

[68] S.H. Oh, C.C. Eickel, Effects of cerium addition on CO oxidation kinetics over alumina-supported rhodium catalysts, *Journal of Catalysis*, 112 (1988) 543-555.

[69] L. Zhou, X. Li, Z. Yao, Z. Chen, M. Hong, R. Zhu, Y. Liang, J. Zhao, Transition-Metal Doped Ceria Microspheres with Nanoporous Structures for CO Oxidation, *Scientific Reports*, 6 (2016) 23900.

[70] R. Cheary, Structural analysis of hollandite Ba<sub>x</sub>Ti<sub>3+2x</sub>Ti<sub>4+8-2x</sub>O<sub>16</sub> with x = 1.07 and 1.31 from 5 to 500 K, *Acta Crystallographica Section B*, 46 (1990) 599-609.

[71] J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries, *Nature Chemistry*, 3 (2011) 546.

- [72] J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles, *334* (2011) 1383-1385.
- [73] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón, Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press 1989, pp. 237-328.
- [74] K.J. Takeuchi, S.Z. Yau, M.C. Menard, A.C. Marschilok, E.S. Takeuchi, Synthetic Control of Composition and Crystallite Size of Silver Hollandite,  $\text{Ag}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ : Impact on Electrochemistry, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *4* (2012) 5547-5554.
- [75] Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S.-Y. Chen, S.L. Suib, Structure–Property Relationship of Bifunctional  $\text{MnO}_2$  Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media, *Journal of the American Chemical Society*, *136* (2014) 11452-11464.



*5. Óxidos con estructura tipo*

*Hidroxiapatita*



## 5.1 Introducción

Como hemos mencionado en la introducción, uno de nuestros objetivos se dirige a la búsqueda de óxidos de manganeso con alto estado de oxidación, y, por tanto, con un elevado contenido de oxígeno que podría, como se ha observado en otros óxidos, estar implicado en el proceso de oxidación de CO [1]. Teniendo esto en consideración, un oxihidróxido de Mn(V),  $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}$ , descrito en la bibliografía, ha captado nuestro interés [2]. En este capítulo, describiremos la síntesis, caracterización y propiedades de dos oxihidróxidos de composición  $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}$  y  $\text{Sr}_5(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3\text{OH}$ . En ambos, el manganeso se presenta con un único estado de oxidación: Mn(V), muy inusual en óxidos de manganeso. Efectivamente, estados de oxidación superiores a IV tienden a ser inestables en óxidos binarios aunque pueden estabilizarse en óxidos mixtos de cationes muy básicos como por ejemplo Ba. En este sentido, podemos citar el óxido  $\text{Ba}_3\text{Mn}^{\text{V}}_2\text{O}_8$  [3], con estructura palmierita o el óxido  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mn}^{\text{V}}_x\text{O}_{5+x}$  con estructura tipo brownmillerita [4]. Sin embargo, la mayor parte de los óxidos de Ba y Mn(V) cristalizan con estructura apatita.

La estructura apatita presenta simetría hexagonal (GE:  $\text{P6}_3/\text{m}$ , o, menos frecuentes,  $\text{P6}_3$  y  $\text{P-3}$ ). Puede describirse como tetraedros aislados  $\text{MO}_4$  cuya disposición da lugar a túneles hexagonales a lo largo del eje c en los que se alojan los aniones X (Figura 5.1). El catión A presenta dos entornos aniónicos diferentes, nonacoordinado a átomos de oxígeno ( $\text{AO}_9$ ) y heptacoordinado a seis átomos de oxígeno y un anión X ( $\text{AO}_6\text{X}$ ) (Figura 5.1c). Dependiendo de la naturaleza del anión monovalente X (F, Cl o  $\text{OH}^-$ ), la posición del mismo en el túnel varía ligeramente (Tabla 5.1) [5-7].

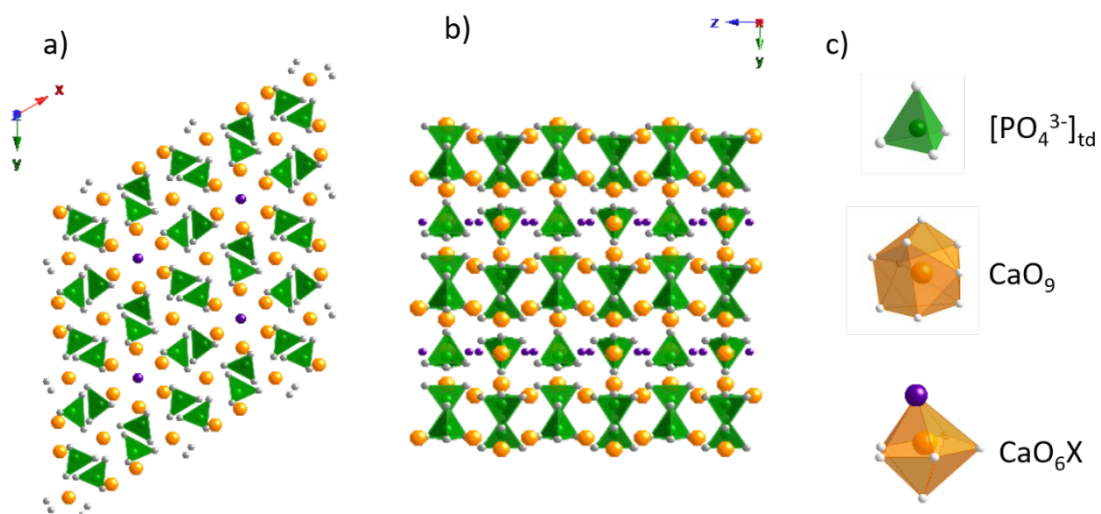


Figura 5.1 Representación de la estructura tipo apatita, a) a lo largo de la dirección c, b) en el plano [100] y c) poliedros de coordinación presentes en la estructura. Leyenda: verde: P, naranja: Ca, gris: O, morado: OH

Tabla 5.1 Parámetros de red de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ , con  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$  y valor  $z$  de la posición  $(0,0,z)$ .

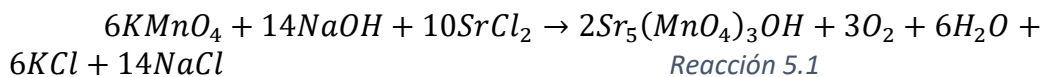
Anión (X)	a (Å)	c (Å)	(0,0, z)
F	9.397	6.878	¼
Cl	9.417	6.875	0.1979
OH	9.598	6.776	0.4323

El Mn (V) en coordinación tetrahedrica muestra una fuerte adsorción óptica en la región del verde, dando lugar a compuestos fuertemente coloreados desde el turquesa al verde. De hecho, las apatitas  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$  o  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_{3-x}(\text{M}'\text{O}_4)_x\text{Cl}$  ( $\text{M}'$ : Cr, P), que contienen el grupo cromóforo  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ , se están estudiando como potenciales “pigmentos fríos”. En todos estos compuestos, la presencia de Ba parece ser necesaria para estabilizar el Mn(V) en coordinación tetrahédrica; sin embargo, como hemos mencionado anteriormente, la bibliografía recoge la existencia de un oxihidróxido de estroncio,  $\text{Sr}_2(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{OH}$ , de acuerdo con su caracterización estructural a partir de difracción de rayos X [2]. Según estos resultados, el diagrama de difracción de rayos X correspondería a un óxido con estructura tipo apatita  $\text{A}_5(\text{MO}_4)_3\text{X}$ , ( $\text{A}:\text{M}=5:3$ ); sin embargo, la relación catiónica del óxido preparado, Sr:Mn 2:1, no es coherente con este tipo estructural.

A continuación, describiremos el método de preparación de estas fases así como los resultados obtenidos en la caracterización composicional y estructural de las mismas. Estudiamos las propiedades catalíticas y magnéticas de estas fases y se inicia el estudio de su conductividad iónica. En relación con este último aspecto, queremos señalar que en la última década, la bibliografía recoge un elevado número de trabajos en los que óxidos de lantano con estructura tipo apatita se postulan como candidatos para electrolitos de celdas de combustible sólido (*Solid Oxide fuel cells*, SOFC). En estos materiales, la conductividad iónica se relaciona, tanto con la presencia de un número significativo de portadores, como con la presencia de posiciones vacantes accesibles[8]. En función de la presencia o no de vacantes catiónicas en la estructura, los mecanismos de difusión de los iones pueden ser diferentes. Citaremos, por ejemplo, los trabajos de Sansom y colaboradores en la apatita  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [9] con vacantes en las posiciones A de la estructura ( $\approx 7\%$ ), en la que el oxígeno se desplaza a través de posiciones intersticiales de la red, o el de J.R Tolchard sobre la apatita estequiométrica  $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  en el que la difusión de iones tiene lugar vía posiciones iónicas vacantes a través del túnel de la estructura [7].

## 5.2 Procedimiento experimental

El compuesto  $Sr_5(Mn_{1-x}^V Si_x O_4)_3 OH$  se ha preparado siguiendo el procedimiento experimental descrito por Baran y colaboradores [2] reduciendo  $KMnO_4$  con  $NaOH$ , de acuerdo con la siguiente reacción:



Tanto el  $KMnO_4$  como  $NaOH$  se añaden en exceso ( $\approx 46\%$ ) para asegurar el medio fuertemente básico ( $pH > 14$ ) necesario para estabilizar Mn (V) en disolución. Por debajo de esos valores de pH, el Mn (V) dismuta en  $Mn^{VI}O_4^{2-}$  (verde) y  $Mn^{IV}O_2$  (sólido de color pardo) [6]. Como precursor de Sr se ha empleado  $SrCl_2$ ; la elección de un cloruro como fuente del alcalinotérreo facilita la formación de sales con los cationes presentes en el medio ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) que son solubles en agua y, por tanto, fácilmente eliminables del medio de reacción.

La síntesis se realiza en atmósfera de aire siguiendo un método a reflujo utilizando un matraz de vidrio de dos bocas de fondo redondo. El procedimiento experimental consiste en añadir sobre una disolución a reflujo 1.26 M de  $KMnO_4$  (Aldrich, 99%), 75 mL de  $NaOH$  10 M (Aldrich, 97%). Para asegurar la buena homogeneidad de la disolución resultante (color púrpura), se esperó 10 min antes de comenzar la adición, gota a gota, de 25 ml de una disolución 1.65 M de  $SrCl_2$  ( $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ , Aldrich, 99%). La disolución resultante se mantuvo en condiciones de reflujo durante 90 min. Transcurrido este tiempo, la disolución se filtró en caliente lavándose, posteriormente, con disoluciones acuosas básicas (20 mL de  $NaOH$ , 2.5 M; 30 mL de  $NaOH$ , 0.5M) y finalmente con agua destilada. Todos estos lavados se realizan con disolventes enfriados en hielo. El producto azul verdoso se seca en una estufa a 80 °C.

El rendimiento de la reacción suele ser próximo al 75-80%, por lo que, posiblemente, en el medio fuertemente básico en el que se lleva a cabo la reacción, el  $SrCl_2$  que queda sin reaccionar de lugar a la formación de  $Sr(OH)_2$  y/o  $Sr_2O$ . Estos compuestos se pueden eliminar del medio de reacción mediante lavados sucesivos con las disoluciones básicas comentadas anteriormente. Además, ya que ambos se carbonatan fácilmente y a que la eliminación del  $SrCO_3$  es más compleja, se hace necesario tanto el uso de una atmósfera inerte, como el filtrado en caliente. Las disoluciones se enfrían previamente en hielo, para evitar la posible disolución parcial del sólido obtenido.

La preparación de  $Sr_5(Mn_{1-x}^V Si_x O_4)_3 OH$  (HApMnSi) se ha llevado a cabo utilizando material de vidrio. Debido a que el medio de reacción es fuertemente básico y puede, por tanto,

dar lugar a la presencia de silicio en el medio de reacción (como veremos en el apartado de *Difracción de rayos X y Análisis Composicional*), se ha realizado una nueva preparación del  $\text{Sr}_3(\text{Mn}^{\text{V}}_4)_3\text{OH}$  (en las condiciones experimentales ya detalladas) utilizando material de teflón; la muestra así preparada la denominaremos HApMn.

## 5.3 Caracterización Estructural y Composicional

---

### 5.3.1 Difracción de rayos X y análisis composicional

El diagrama de difracción de rayos X de las muestras obtenidas, en un matraz de vidrio (muestra HApSiMn) y de teflón (HApMn) se muestran en la Figura 5.2a y Figura 5.2b, respectivamente. Comencemos por la muestra preparada en vidrio. El análisis de Le Bail del DRX indica que el compuesto cristaliza con una estructura apatita, de simetría hexagonal ( $P6_3/m$ ) y los parámetros de red que figuran en la Tabla 5.2. Sin embargo, recordemos que, de acuerdo con los datos publicados por Baran y colaboradores [2], la relación catiónica Sr:Mn de la muestra que prepararon es 2:1 no concordante con este tipo estructural. Con el fin de determinar la relación catiónica en nuestras muestras hemos llevado a cabo la caracterización composicional por EDS (Tabla 5.3). Como resultado se obtiene una relación catiónica Sr:Mn muy próxima a 2:1, por tanto, ampliamos la búsqueda a otros cationes que pudieran incorporarse en la subred catiónica de la estructura durante el proceso de síntesis, detectándose mediante fluorescencia de rayos X una pequeña cantidad de Si en una relación Sr:Mn:Si 1.84:1:0.08 (Tabla 5.3). La presencia de Si no es sorprendente si tenemos en cuenta que la síntesis se lleva a cabo en un medio fuertemente básico en material de vidrio. Simples consideraciones cristalográficas nos permiten suponer que el Si ocupa posiciones tetraédricas de oxígeno, junto con el Mn, de forma que aunque la relación Sr:Mn es muy próxima a 2:1, la relación Sr:(Mn+Si) es 5:3 como corresponde a una estructura tipo apatita. De acuerdo con los resultados obtenidos la fórmula del óxido HApMnSi resulta ser  $Sr_5(Mn_{0.92}Si_{0.08}O_4)_3(OH)_y$ .

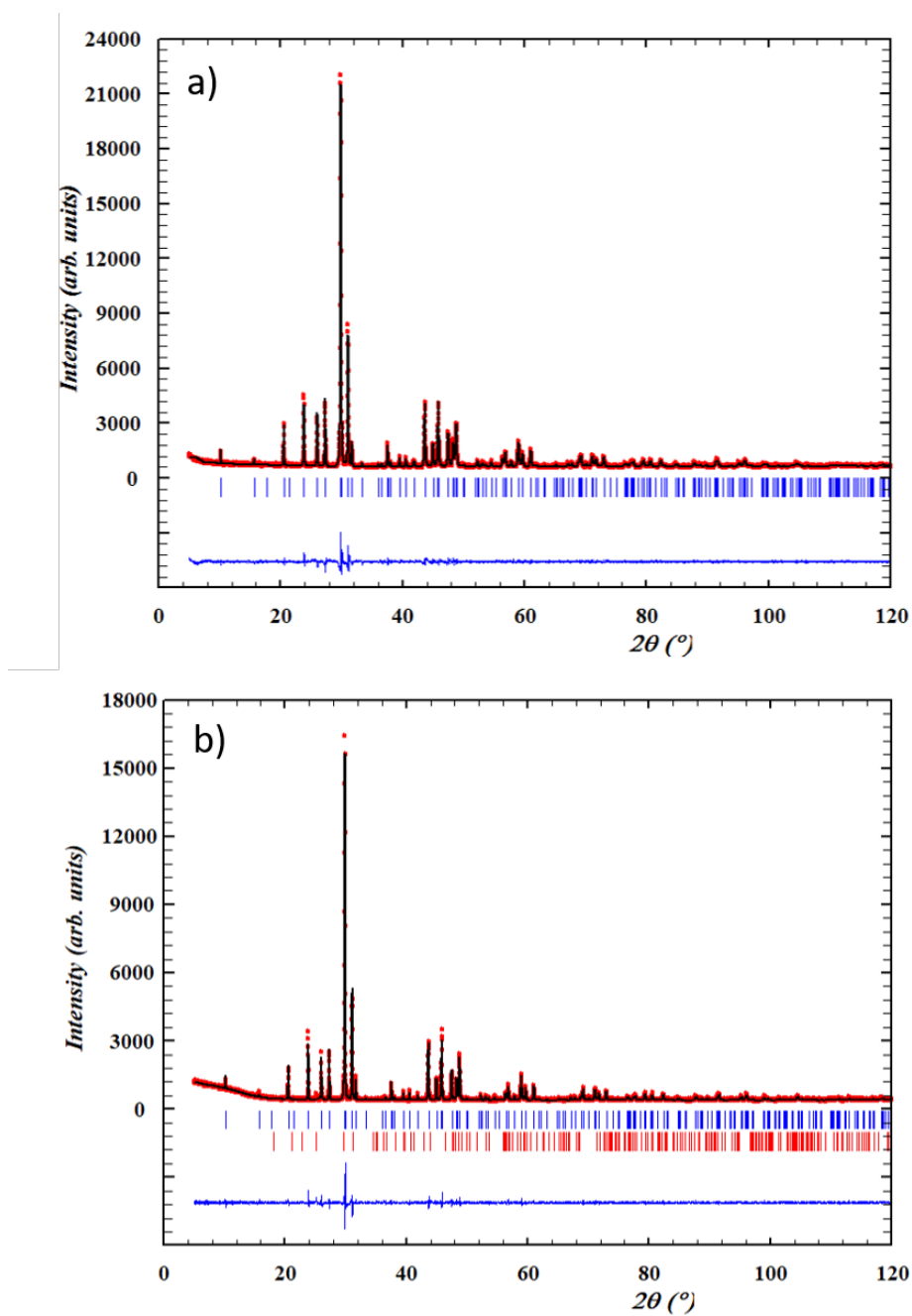


Figura 5.2 Ajustes de Le Bail de las muestras HApMnSi y HApMn obtenidas en material de a) vidrio y b) teflón. Las marcas en rojo corresponden a las reflexiones del SrCO<sub>3</sub>.

Tabla 5.2 Parámetros de red y bondad de los ajustes de Le Bail de las muestras Sr<sub>5</sub>(Mn<sub>1-x</sub><sup>V</sup>Si<sub>x</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH preparadas.

	a(Å)	c(Å)	$\chi^2$
HApMn	9.95591(7)	7.45452(7)	1.83
HApMnSi	9.95837(9)	7.44654(8)	2.48

Tabla 5.3 Análisis composicional de la muestra HApSiMn

	Sr%	Mn%	Si%
EDS	67.43	32.57	-
Fluorescencia de rayos X	62.79	34.21	2.99

El diagrama de difracción de rayos X de la muestra obtenida en teflón (HApMn) (Figura 5.2b), es totalmente análogo al de la muestra HApMnSi aunque se aprecia una pequeña cantidad de SrCO<sub>3</sub> que aparece como fase minoritaria. Nuevamente, el ajuste de Le Bail de este diagrama indica que la muestra obtenida es isoestructural con la anteriormente descrita. Los parámetros de celda se recogen en la Tabla 5.2. El análisis composicional por fluorescencia de rayos X (Tabla 5.4) indica que el óxido preparado no contiene silicio y la relación catiónica Sr:Mn 5:3 en perfecto acuerdo con la esperada para una apatita estequiométrica.

Tabla 5.4 Análisis composicional por fluorescencia de rayos X de HApMn

Sr%	Mn%	Si%
62.39	37.57	-

Una vez establecida la correcta composición catiónica de ambas muestras proseguimos con su caracterización estructural por espectroscopia infrarroja (IR), difracción de neutrones y microscopia electrónica.

### 5.3.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo (IR), en distintos rangos de frecuencias, de las apatitas preparadas, se muestran en las Figura 5.3a (4000-1500 cm<sup>-1</sup>), b (1200-600 cm<sup>-1</sup>) y c (550-200 cm<sup>-1</sup>). Se confirma tanto la presencia de agua como de grupos hidroxilo. A altas frecuencias (Figura 5.3a) pueden observarse las bandas anchas características de la deformación del enlace O-H, tanto de moléculas de agua (3030-3680 cm<sup>-1</sup>) [10-13], como de grupos hidroxilo (3569 cm<sup>-1</sup>) [10, 11]. Adicionalmente, a aproximadamente 1634 cm<sup>-1</sup>, se encuentra la banda característica de la flexión de la molécula del agua [11, 14]. A medias frecuencias (Figura 5.3b) aparecen los modos de vibración característicos de oscilaciones rotacionales de la molécula del agua, restringidas por los átomos vecinos [12, 13, 15-17]. De esta forma se confirma la presencia de moléculas de agua y grupos hidroxilo en las dos muestras preparadas. Además, se aprecia un hombro (321 cm<sup>-1</sup>) (Figura 5.3c), que puede corresponder a la vibración del enlace Sr-OH [13].

A menores frecuencias se observan las bandas características del anión hipermanganato ( $\text{MnO}_4^{3-}$ ); que corresponden a la tensión simétrica y asimétrica del enlace Mn-O ( $815\text{-}766\text{ cm}^{-1}$ ,  $280\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) (Figura 5.3b,c) [2, 6, 18].

Los espectros IR de ambas muestras indican que se encuentran carbonatadas. Efectivamente, el doblete  $1398\text{-}1414\text{ cm}^{-1}$  que se observa en la banda mas intensa, es debido a la presencia del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ . Esta banda es apreciable en ambas muestras aunque de mayor intensidad en la HApMn lo que sugiere que el grado de carbonatación es mayor en la apatita que no contiene Si. Recordemos que la presencia de  $\text{SrCO}_3$  es apreciable en el diagrama de difracción de rayos X de esta fase (Figura 5.2b). Es conocido que los grupos hidroxilo de las hidroxiapatitas pueden sustituirse por grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Sin embargo, la ausencia de la banda de absorción a  $1545\text{ cm}^{-1}$ , sugiere que el carbonato presente en ambas muestras es únicamente superficial, es decir los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  no se incorporan en la estructura de las fases [10, 14, 19].

Por último, en la apatita de Mn y Si (HApMnSi), se observa una banda adicional ( $956\text{-}1036\text{ cm}^{-1}$ ) que puede asignarse a la tensión asimétrica del enlace Si-O. [20-22].

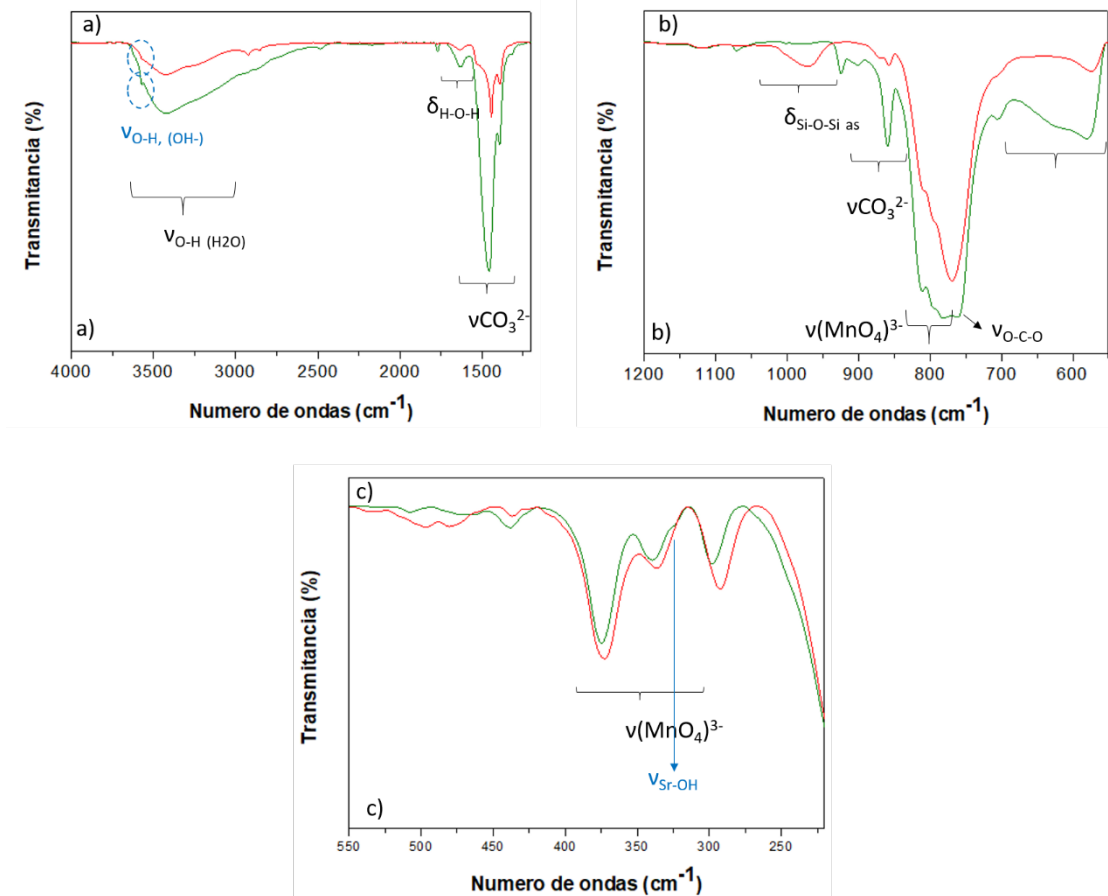


Figura 5.3 Espectro infrarrojo de HApMn (verde) y HApMnSi (rojo), a)  $4000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , b)  $1200\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  y c)  $550\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.3 Difracción de neutrones

Una caracterización estructural más detallada de ambos compuestos se realizó mediante difracción de neutrones. Como se comentó en el *Capítulo 3* del presente trabajo, la elevada sensibilidad de esta técnica a la presencia de hidrógeno permite localizar los grupos hidroxilo en la estructura así como determinar el contenido del mismo en las muestras. La presencia de hidrógeno se pone de manifiesto en los correspondientes mapas de Fourier obtenidos del refinamiento de los datos de difracción de neutrones considerando como modelo estructural de la apatita sin introducir los grupos hidroxilo. A título de ejemplo, la Figura 5.4a corresponde al mapa de Fourier correspondiente a la muestra HApMnSi para  $x = 0$ . Nótese las zonas de mayor densidad de carga negativa a  $z \sim 0$  y  $z \sim 0.5$  (color azul). Estas posiciones corresponden a átomos de hidrógeno presentes en la estructura (longitud de Fermi,  $\lambda = -3.7390 \text{ fm}$ ) que estarían asociados a los grupos hidroxil de la estructura apatita. Una vez establecida la presencia de estos grupos en ambas muestras, se lleva a cabo el refinamiento estructural por el método Rietveld tomando como modelo de partida la estructura de la hidroxiapatita de calcio,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  [23].

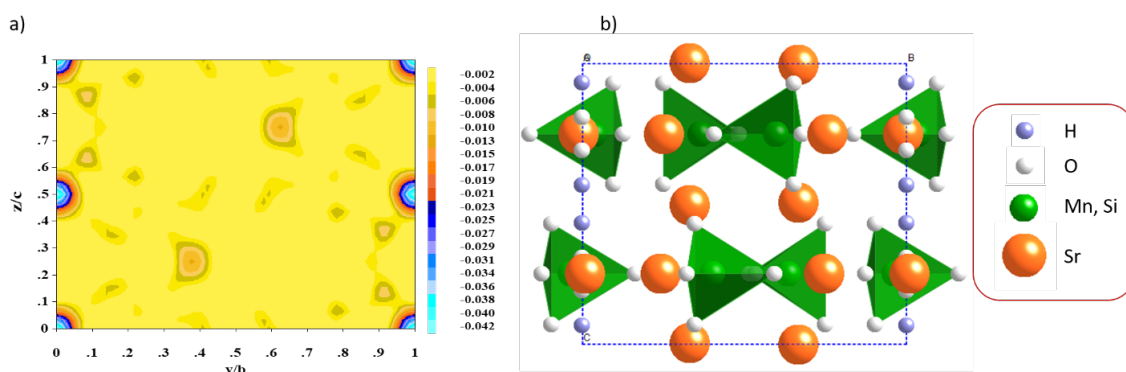


Figura 5.4 a) Mapa de diferencia de Fourier, en la sección  $x = 0$ , de la apatita de Mn y Si y b) Modelo estructural de la apatita orientada a lo largo de  $[100]$ [6]

El refinamiento estructural de los datos experimentales confirma los resultados obtenidos por DRX. Ambas apatitas cristalizan en el grupo espacial  $P6_3/m$ . Las Figura 5.5a y Figura 5.5b muestran los DN calculados y observados para las muestras HApMn y HApMnSi, respectivamente.

El resultado de este ajuste para la apatita HApMn y HApMnSi, se muestra en la Figura 5.5. Las Tablas 5.5-5.6 recogen los parámetros estructurales, factores de temperatura y las ocupaciones de cada uno de los átomos. En ambas hidroxiapatitas, se observa la presencia de  $\text{SrCO}_3$ , como fase minoritaria. El elevado fondo que se observa en el diagrama de DN es debido

al factor de dispersión inelástico del H [24], presente tanto en los grupos hidroxilo, como en el agua adsorbida por las muestras, cuya presencia se comenta en las secciones *Estabilidad Térmica* y *Estudio de la actividad catalítica en la oxidación de CO*, de este capítulo.

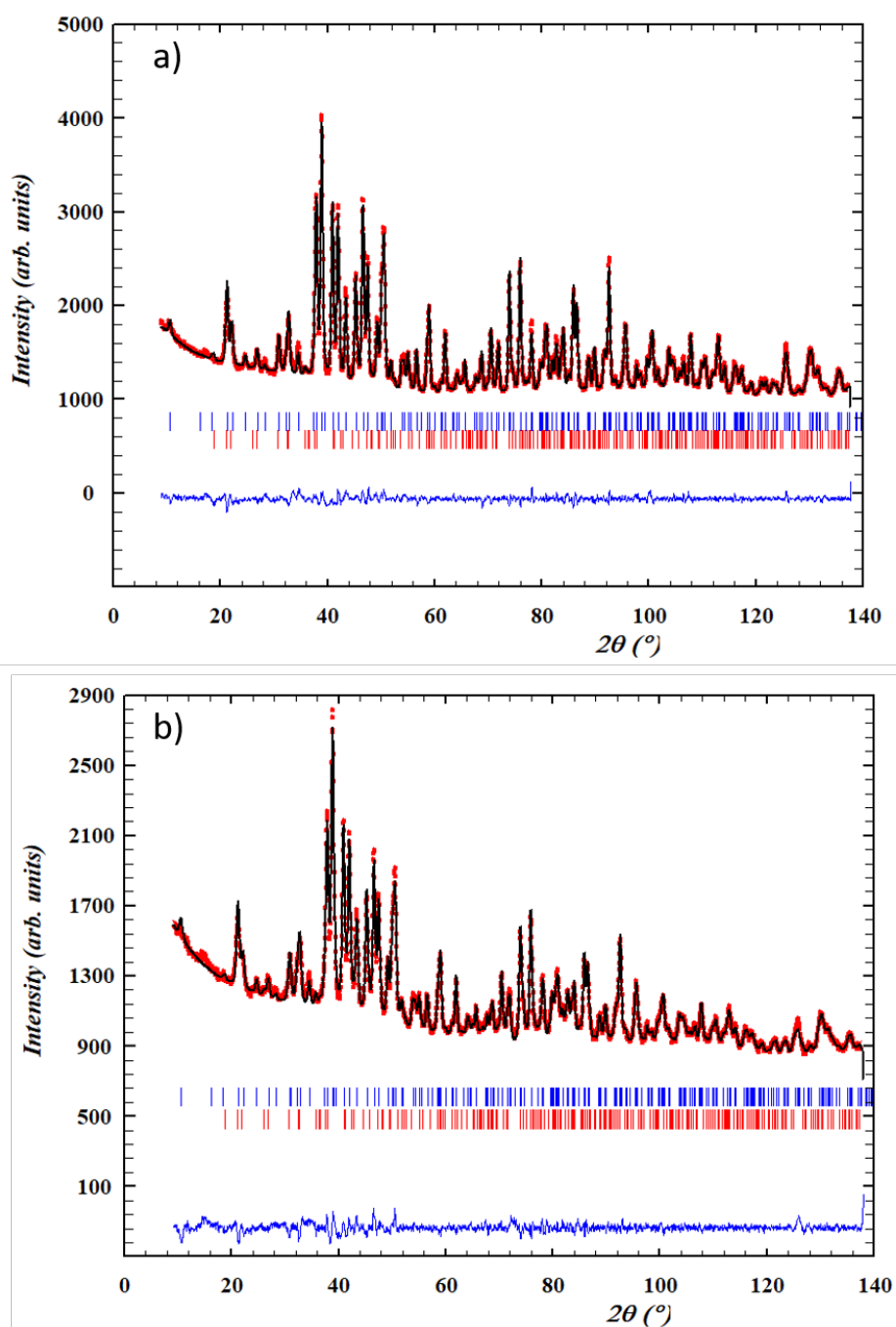


Figura 5.5 Refinamiento Rietveld de difracción de neutrones de a) HApMn y b) HApMnSi. Las marcas en color rojo corresponden con las difracciones debidas a la presencia de SrCO<sub>3</sub>.

Tabla 5.5 Parametros de red, coordenadas atomicas, factores termicos y valores de acuerdo obtenidos a partir de un refinamiento Rietveld de la hidroxiapatita de Mn y Si (HApMnSi). \*: Factores térmicos isotrópicos para el átomo de H.

	Posicion Wyckoff	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Occ
<b>Sr1</b>	4f	1/3	2/3	0.0048(5)	1.62(2)	1
<b>Sr2</b>	<u>6h</u>	0.2434(3)	0.9898(3)	¼	1.25(4)	1
<b>Mn</b>	6h	0.4028(6)	0.3656(5)	¼	0.45(5)	0.915(4)
<b>Si</b>	6h	0.4028(6)	0.3656(5)	¼	0.45(5)	0.085(4)
<b>O1</b>	6h	0.3209(4)	0.4831(4)	¼	2.16(7)	1
<b>O2</b>	6h	0.5922(6)	0.4657(4)	¼	1.62(6)	1
<b>O3</b>	12i	0.3431(3)	0.2502(3)	0.0705(3)	2.16(4)	1
<b>O<sub>H</sub></b>	2a	0	0	0.1944(9)	0.44(5)	0.37(2)
<b>H</b>	4e	0	0	0.065(3)	*	0.37(2)
<b>P63/m; a = 9.95705(16) Å, c = 7.44790(16) Å, c/a= 0.748</b>						
<b>*: B11 = B22 = 0.088(14), B33 = 0.0501(12), B12 = 0.044(7)</b>						
<b>R<sub>B</sub>=1.97, X<sup>2</sup>=4.70, R<sub>p</sub>=1.82, R<sub>wp</sub>=2.44</b>						

Tabla 5.6 Parametros de red, coordenadas atomicas, factores termicos, valores de acuerdo obtenidos a partir de un refinamiento Rietveld de la hidroxiapatita de Mn (HApMn). a: Factores térmicos isotrópicos para el átomo de H.

	Posicion Wyckoff	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Occ
<b>Sr1</b>	4f	1/3	2/3	0.0029(4)	0.97(4)	1
<b>Sr2</b>	<u>6h</u>	0.2427(2)	0.9902(3)	¼	0.58(3)	1
<b>Mn</b>	6h	0.4011(5)	0.3667(4)	¼	0.18(6)	1
<b>O1</b>	6h	0.3146(3)	0.4801(3)	¼	1.05(4)	1
<b>O2</b>	6h	0.5921(3)	0.4668(3)	¼	0.95(4)	1
<b>O3</b>	12i	0.3460(2)	0.2511(2)	0.07011(19)	1.59(3)	1
<b>O<sub>H</sub></b>	2a	0	0	0.1923(5)	0.10(8)	0.5
<b>H</b>	4e	0	0	0.067(2)	a	0.5
<b>P63/m; a = 9.95283(8) Å, c = 7.45253(9) Å, c/a= 0.749</b>						
<b>a: B11 = B22 = 0.020(3), B33 = 0.041(7), B12 = 0.0102(13)</b>						

El óxido HApMnSi con estructura tipo apatita esta formado por tetraedros discretos de MnO<sub>4</sub> con el Sr ocupando dos posiciones cristalográficas distintas. Una, Sr2, se coordina con

nueve átomos de oxígeno en un entorno de prisma trigonal triapicado, mientras que la otra, Sr1, el Sr está unido a 6 átomos de oxígeno y al grupo OH<sup>-</sup>. La Tabla 5.5 recoge los parámetros atómicos, los factores de temperatura y los factores de ocupación refinados. De acuerdo con estos resultados la composición de la muestra HApMnSi resulta Sr<sub>5</sub>(Mn<sub>0.915(4)</sub>Si<sub>0.085(4)</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.74(3)</sub>. La relación Mn/Si esta en buen acuerdo con los análisis por fluorescencia de rayos X y el contenido de grupos hidroxilo concuerda con la presencia de todo el Mn únicamente en estado de oxidación V.

Por otra parte, de acuerdo con los valores de ocupación obtenidos en el refinamiento estructural (Tabla 5.6) de la muestra HApMn, presenta la composición que resulta ser Sr<sub>5</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH.

En HApMnSi, los átomos de Mn y Si ocupan las mismas posiciones en la estructura, coordinándose con cuatro átomos de oxígeno en disposición tetraédrica. Estos tetraedros están distorsionados: dos distancias idénticas M-O3 (1.664(2) Å), otra distancia M-O1 (1.722(6) Å) y una mas corta M-O2 a 1.642(5) Å. Estas distancias se recogen en la Tabla 5.7. La distancia media de enlace en los tetraedros MO<sub>4</sub> (1.389 Å) es comparable a las encontradas en otros compuestos constituidos por tetraedros aislados de Mn<sup>VO</sup> como las fases Ba<sub>5</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl (1.699 Å) [6] y Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (1.697 Å) [3], de modo que la presencia de Si en el tetraedro (≈8.5%) no modifica la distancia media de enlace.

Tabla 5.7 Distancias de enlace M-O y O-H correspondientes a las muestras HApMn y HApMnSi.

Distancias (Å)	HApMn	HApMnSi
<b>Mn-O1</b>	1.728(8)	1.722(6)
<b>Mn-O2</b>	1.634(5)	1.642(4)
<b>Mn-O3 x2</b>	1.667(4)	1.664(2)
<b>Sr1-O1 x3</b>	2.543(3)	2.551(3)
<b>Sr1-O2 x3</b>	2.620(3)	2.618(3)
<b>Sr1-O3 x3</b>	2.952(3)	2.922(2)
<b>Sr2-OH</b>	2.510(4)	2.503(3)
<b>Sr2-O1</b>	2.779(4)	2.787(4)
<b>Sr2-O2</b>	2.510(3)	2.506(3)
<b>Sr2-O3 x2</b>	2.631(4)	2.632(3)
<b>Sr2-O3 x2</b>	2.537(3)	2.5468(19)
<b>O<sub>H</sub>-H</b>	0.9615(67)	0.934(15)
<b>d<sub>media Mn-O</sub></b>	1.687	1.689

Los grupos hidroxilo, localizados en las posiciones 4e, se encuentran desplazados aproximadamente, 0.4 Å con respecto a los planos de simetría que se localizan a  $z=1/4$  y  $z=3/4$ , característicos del grupo espacial  $P6_3/m$ . De acuerdo con la fórmula general de la apatita  $Sr_5((MnSi)O_4)_3(OH)_x$ , esta posición está ocupada a la mitad, de forma que los grupos OH están estadísticamente desordenados de forma que solo una de las dos posiciones simétricas especulares (arriba y abajo) está ocupada, manteniéndose la simetría  $P6_3/m$  [23]. Esta situación de desorden en el hidrogeno, se relaciona con la presencia del factor térmico anisotrópico obtenido en el refinamiento.

### 5.3.5 Microscopia electrónica

Una vez establecida la estructura media y la composición global de ambas muestras, se ha llevado a cabo el análisis microestructural de las mismas por microscopia electrónica.

La Figura 5.6a muestra un imagen HRTEM representativa de una apatita de Mn y Si, orientada según el eje de zona [001]. Las distancias medidas tanto en la imagen, como en la correspondiente transformada de Fourier (inset en Figura 5.6a), están en buen acuerdo con el modelo estructural propuesto (G.E.:  $P6_3/m$ ,  $a=0.995$  nm,  $c=0.745$  nm).

La imágenes HAADF y ABF recogidas simultáneamente en la proyección [100] se muestran en la Figura 5.6b y Figura 5.6c, respectivamente. En la imagen HAADF (Figura 5.6b), se observa la distribución hexagonal de columnas atómicas brillantes de Sr ( $Z=38$ ) que ocupan la posición Wyckoff 4f (etiquetadas como Sr(1) en la Figura 5.6d y marcadas con círculos naranjas en el interior del hexágono amarillo de la Figura 5.6b). La resolución espacial de la imagen permite identificar, junto a este conjunto de columnas atómicas de Sr, la distribución, también hexagonal, de seis columnas atómicas de contraste más oscuro ocupadas por átomos de Mn ( $Z=25$ ; marcadas con círculos verdes en el interior del hexágono amarillo). Esta distribución se pone de manifiesto en el perfil de intensidades a lo largo de la flecha azul, mostrado como inset en la Figura 5.6b. Además, la imagen muestra un conjunto de columnas atómicas de mayor intensidad que corresponden a los átomos de Sr en posiciones Wyckoff 6h (etiquetadas como Sr(2) en la Figura 5.6d y marcadas con círculos naranjas sobre el hexágono amarillo de la Figura 5.6b). A pesar de estar ocupadas por el mismo elemento Sr, lo que debería dar lugar a similar intensidad de las columnas atómicas en la imagen HAADF, la mayor intensidad que se observa experimentalmente de las columnas atómicas Sr(2) respecto a las columnas atómicas Sr(1) se debe a la mayor multiplicidad a lo largo de la proyección [001] de las posiciones 6h Sr(2) como se muestra en la representación esquemática en la Figura 5.6e.

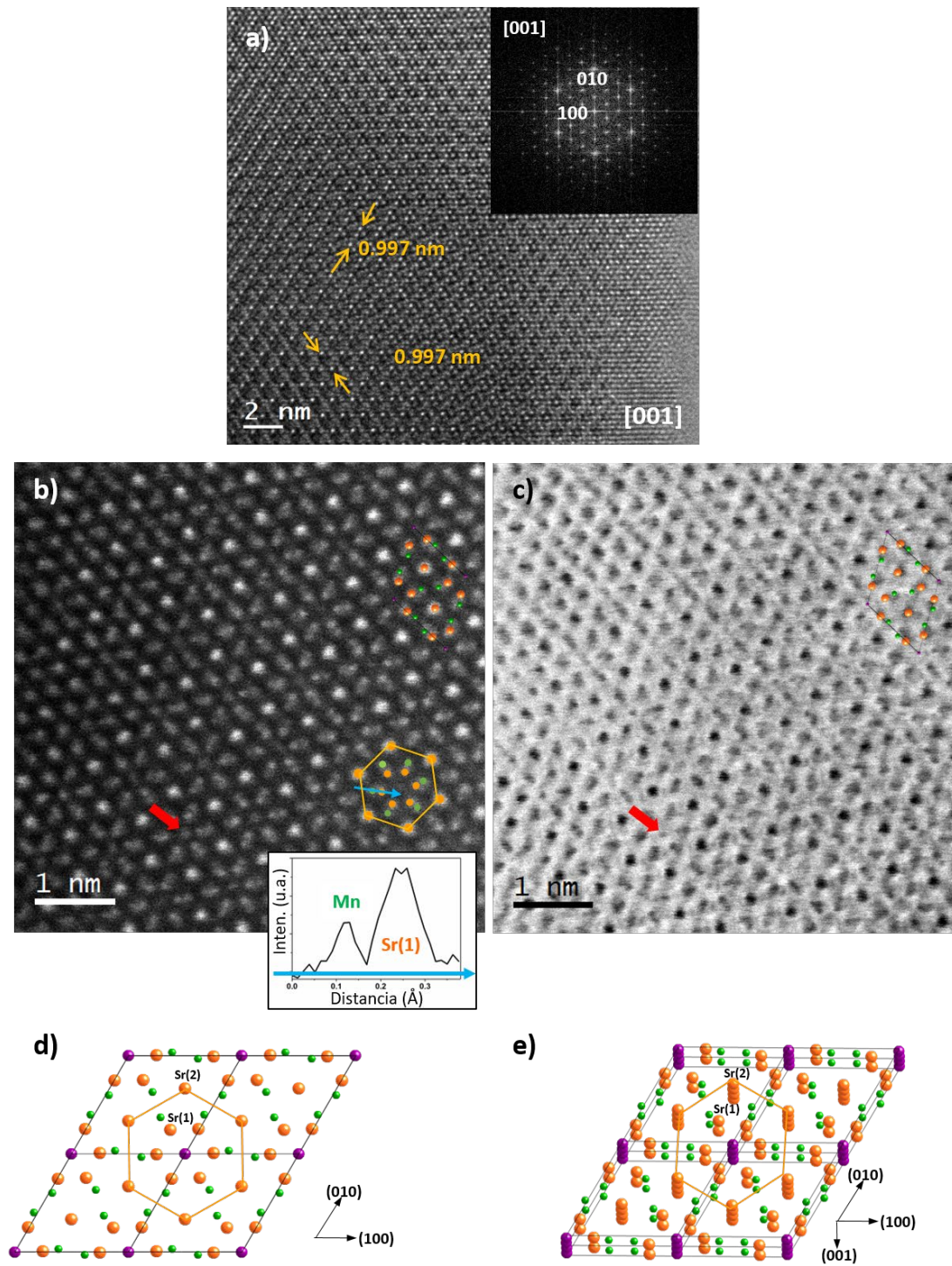


Figura 5.6 a) Imagen HRTEM de un cristal representativo del óxido de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$  a lo largo del eje de zona [001] y su correspondiente FFT mostrada como inset. Imágenes b) HAADF y c) ABF con resolución atómica del óxido de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$  a lo largo del eje de zona [001]. d) Representación esquemática de 2x2x2 celdas unidad del óxido, en la proyección [001] y e) representación de la distinta multiplicidad para las posiciones atómicas Sr(1) y Sr(2), en la proyección [001]. Código de colores: Sr naranja, Mn verde y OH gris.

La imagen ABF recogida simultáneamente (Figura 5.6c) permite identificar la presencia de grupos -OH en los canales hexagonales (señalados por una flecha roja). Es importante señalar

que en la imagen HAADF también se observa un contraste brillante en los canales hexagonales ocupados por los grupos hidroxilo (marcados con flecha roja en Figura 5.6b), a pesar de la baja intensidad de dispersión a altos ángulos de los átomos ligeros H y O.

Intentamos confirmar la presencia de los grupos OH<sup>-</sup> en las imágenes HAADF, mediante una simulación de imágenes en la proyección [100] empleando el programa QSTEM V2.50. Utilizamos el modelo estructural obtenido del refinamiento Rietvel de los datos de difracción de neutrones y consideramos tres espesores de muestra distintos (2.4, 4.9 y 7.4 nm) que reproducen la relación de contrastes observada experimentalmente. La Figura 5.7a muestra la imagen experimental donde se observa la intensidad de contraste en los canales hexagonales. El cuadrado rojo delimita el área simulada. Las imágenes simuladas para los diferentes espesores se muestran en las Figura 5.7b-d. Los perfiles de intensidad recogidos a lo largo de la dirección (110) en todas ellas (Figura 5.7e) ponen de manifiesto la presencia de intensidad en las posiciones Wyckoff 2a y 4e, ocupadas por O e H respectivamente, lo que permite confirmar de manera cualitativa que la intensidad observada en las imágenes HAADF en los canales hexagonales puede atribuirse a la presencia de grupos OH<sup>-</sup>.

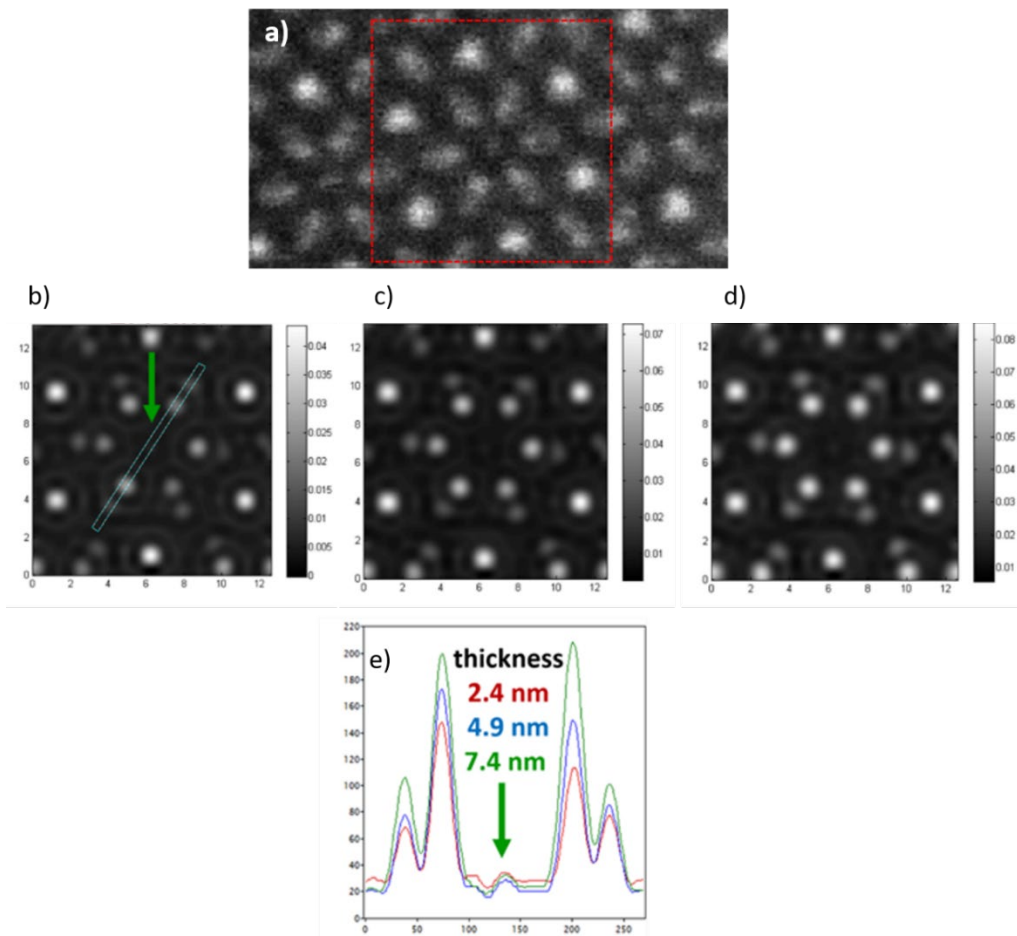


Figura 5.7 .Imágenes HAADF simuladas para un óxido de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$ , orientado en la proyección [001] a) Imagen original el cuadrado rojo define el área simulada. Imágenes simuladas para b) 2.4 nm, c) 4.9 nm y d) 7.4 nm, e) perfil de intensidad a lo largo de la dirección (110).

Tabla 5.8 Parámetros con los que se llevó a cabo la simulación de imágenes HAADF de un óxido de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$ , orientado en la proyección [001].

Parámetro	Valor
Voltaje de Trabajo	120 kV
Cs	0.05 nm
Cc	1 nm
dE	0.6 eV
Ángulo de Convergencia	35 mrad
TSD	30 ciclos

La Figura 5.8a muestra una imagen HRTEM representativa del óxido  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$ , orientado a lo largo de la dirección [100]. Las distancias experimentales, tanto en la imagen de alta resolución como la transformada de Fourier (Inset Figura 5.8a), están en buen acuerdo con el modelo estructural propuesto. La imagen HAADF con resolución atómica (Figura 5.8b) en la proyección [100] permite identificar la distribución de las diferentes columnas atómicas de Sr y Mn, observándose un buen acuerdo entre la distribución de contraste en la imagen y la representación del modelo estructural mostrado en la Figura 5.8c.

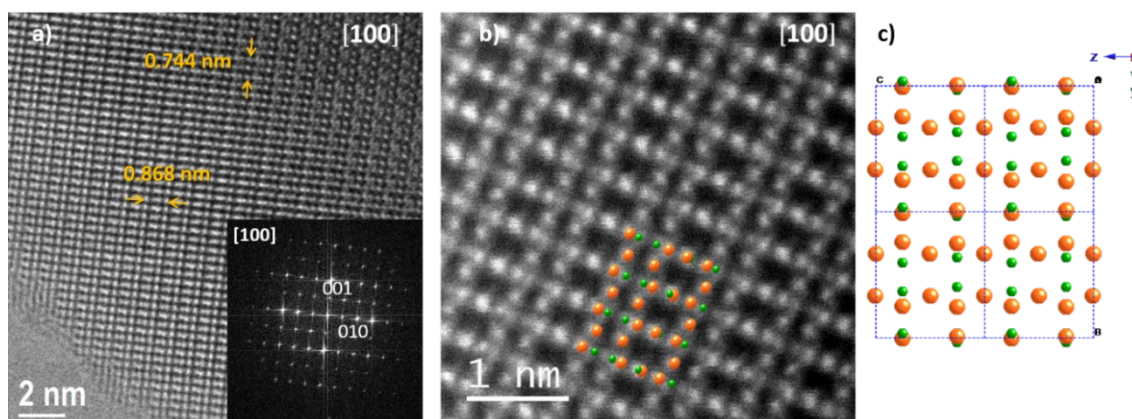


Figura 5.8 Imagen HRTEM de un óxido de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$  orientado en el eje de zona [100] (inset FFT), b) Imagen HAADF con resolución atómica en la proyección [100], en la cual se ha superpuesto el modelo estructural, c) representación esquemática de 2x2x2 celdas unidad del óxido, en la proyección [100]. Código de colores: Sr naranja, Mn verde y OH gris.

La determinación del estado de oxidación del Mn, se realizó mediante espectroscopia EELS. El espectro EELS de alta resolución en energía del borde Mn-L<sub>2,3</sub> correspondiente al óxido  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$  se muestra en la Figura 5.9. Como puede observarse, el espectro no coincide ni en su estructura fina ni en su posición en energía con ninguno de los

espectros correspondientes al borde Mn-L<sub>2,3</sub> de estados de oxidación Mn(II), Mn(III) o Mn(IV). En la muestra estudiada, se observa un claro desplazamiento del borde Mn-L<sub>2,3</sub> hacia mayores energías respecto al borde correspondiente al Mn(IV), lo que sugiere que el Mn se encontraría en un estado de oxidación superior a Mn(IV) en el óxido con estructura tipo apatita. Sin embargo, es necesario remarcar que el entorno de coordinación del Mn en la apatita Sr<sub>5</sub>(Mn<sub>0.915(4)</sub>Si<sub>0.085(4)</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.74(3)</sub> es un entorno tetraédrico (MnO<sub>4</sub>) mientras que las señales EELS de referencia para Mn(II), Mn(III) y Mn(IV) corresponden a Mn en coordinación octaédrica (MnO<sub>6</sub>), lo que limita el estudio comparativo entre las señales.

Hasta donde alcanza nuestro conocimiento y hasta la fecha de la redacción de esta memoria, no se ha descrito en la literatura el espectro de absorción del borde Mn-L<sub>2,3</sub> con estado de oxidación (V). En este sentido, no existe una referencia con la que comparar los datos experimentales obtenidos que corroboren el estado Mn(V). Por este motivo, se llevó a cabo la síntesis del óxido Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> como patrón de Mn(V) y donde el Mn se encuentra en coordinación tetraédrica, al igual que en el óxido objeto de estudio. La comparación de la posición en energía y de la estructura fina de los bordes de absorción Mn-L<sub>2,3</sub> en los compuestos Sr<sub>5</sub>(Mn<sub>0.915(4)</sub>Si<sub>0.085(4)</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.74(3)</sub> y Ba<sub>3</sub>Mn(V)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, permite establecer que ambas señales coinciden, no solo en la energía perdida y en la estructura fina del borde de absorción, sino además, en la forma del borde del patrón de Mn(V), confirmando la estabilización de Mn(V) en el óxido con tipo estructural apatita y descartando una posible reducción parcial del óxido. De esta forma, puede confirmarse la presencia de Mn en estado de oxidación V en la muestra estudiada descartándose la posible reducción del Mn(V) a estados de oxidación inferiores.

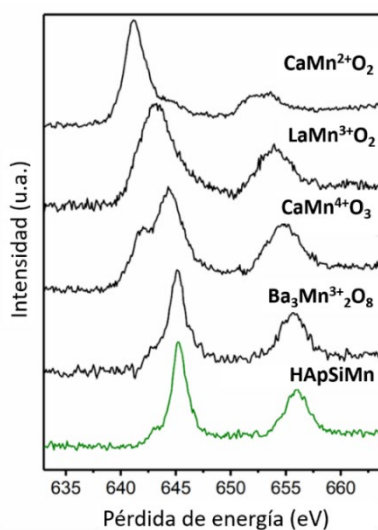


Figura 5.9 Estudio del estado de oxidación del Mn en un óxido con estructura tipo apatita, de composición Sr<sub>5</sub>(Mn<sub>0.915(4)</sub>Si<sub>0.085(4)</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.74(3)</sub>

Para completar el estudio del borde de absorción Mn-L<sub>2,3</sub> del estado de oxidación Mn(V), se determinó la relación L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> tanto para el óxido de referencia (Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) como para el óxido objeto de estudio. La Tabla 5.9 recoge los resultados obtenidos, revelando de nuevo un buen acuerdo entre el óxido Sr<sub>5</sub>(Mn<sub>0.915(4)</sub>Si<sub>0.085(4)</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.74(3)</sub> y el óxido de referencia, lo que confirma la presencia de Mn (V) en el hidróxido.

Tabla 5.9 Relación de intensidades L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub>, del borde del Mn, para distintos óxidos de manganeso.

	I (L <sub>3</sub> /L <sub>2</sub> )
<b>Sr<sub>5</sub>(Mn<sub>0.915(4)</sub>Si<sub>0.085(4)</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.74(3)</sub></b>	1.78
<b>Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Patrón Mn<sup>5+</sup>)</b>	1.79
<b>Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Patrón Mn<sup>4+</sup>)</b>	1.82
<b>LaMnO<sub>3</sub> (Patrón Mn<sup>3+</sup>)</b>	2.48
<b>CaMnO<sub>2</sub> (Patrón Mn<sup>2+</sup>)</b>	4.66

En el caso de la apatita de composición Sr<sub>5</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, debido a la elevada sensibilidad que presenta la muestra bajo el haz de electrones, no fue posible recoger imágenes de alta resolución de este óxido ni llevar a cabo la determinación de estado de oxidación, mediante espectroscopia EELS.

## 5.4 Estabilidad Térmica

El estudio de la estabilidad térmica de las muestras preparadas se realizó mediante análisis termogravimétrico (ATG) y difracción de rayos X *in-situ* en función de la temperatura (HT-XRD). Ambos experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de aire.

### 5.4.1 Hidroxiapatita de Mn y Si: $\text{Sr}_5(\text{Mn}_{0.915}\text{Si}_{0.085}\text{O}_4)_3(\text{OH})_{0.74}$

El análisis termogravimétrico de la muestra se presenta en la Figura 5.10a. La muestra se calienta desde 25 °C hasta 1100 °C en atmósfera de aire a una velocidad de 10 °C·min<sup>-1</sup> y posteriormente se enfría a 25 °C a una velocidad de 40 °C·min<sup>-1</sup>. Como puede observarse en la Figura 5.10a la muestra pierde peso ligeramente (1.7 %) (Tabla 5.10) cuando se calienta desde 25 °C a una temperatura próxima a 350 °C. Por encima de esta temperatura, la muestra pierde peso rápidamente (4.5 %) y a partir de 1000 °C, el peso se mantiene constante.

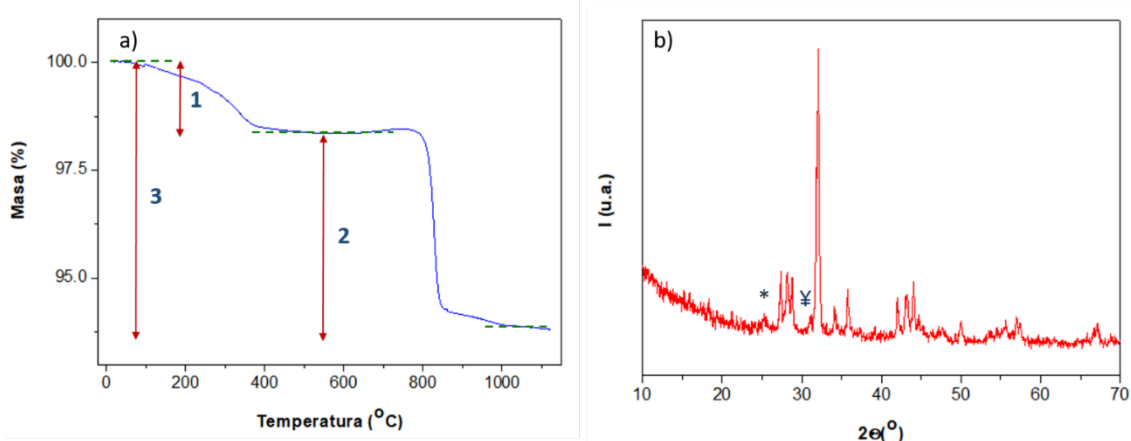


Figura 5.10 a) Análisis termogravimétrico de HApMnSi y b) diagrama de difracción de rayos X del producto obtenido. Leyenda, \*:  $\text{SrCO}_3$  y †:  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ .

Tabla 5.10 Intervalos de temperatura y variaciones de masa de los distintos procesos identificados en el análisis termogravimétrico de HApMnSi.

Etapa	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)
1	50-410	-1.7
2	740-1100	-4.5
Global		-6.2

El diagrama de difracción de rayos X del residuo obtenido a 1100 °C se muestra en la Figura 5.10b. Las reflexiones más intensas se pueden asignar a un óxido de simetría monoclinica y composición  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{17}$  (ICDS 04-010-7314),  $P2_1/c$  y parámetros de red  $a = 6.81825(9)$  Å,  $b = 9.6228(1)$  Å,  $c = 10.3801(1)$  Å y  $\beta = 91.8771(9)$  [25]. Además, se observan unos máximos

de difracción de baja intensidad (marcados con ¥ y \* en la Figura 5.10b) que se pueden asignar a  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (01-076-149339-1256) de simetría ortorrómbica, grupo espacial Pmnb y parámetros de red  $a = 5.682 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.090 \text{ \AA}$  y  $c = 9.773 \text{ \AA}$  y a  $\text{SrCO}_3$  (ICDS 00-005-0418), con simetría ortorrómbica, grupo espacial Pmnc y parámetros de red  $a = 5.1070 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.4140 \text{ \AA}$  y  $c = 6.090 \text{ \AA}$ , respectivamente.

El estudio de difracción de rayos X en función de la temperatura se realizó “*in situ*”. La muestra se calienta al aire desde 25 °C hasta 1250 °C a una velocidad de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Posteriormente, se enfría hasta temperatura ambiente (diagrama marcado 25 °C\_2) a una velocidad de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Como se observa en la Figura 5.11, la estructura hidroxiapatita se mantiene hasta una temperatura de 725 °C. Por encima de esta temperatura, además de los máximos de difracción característicos de la hidroxiapatita, se observan reflexiones extra que se pueden asignar a una fase de composición  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  (marcada con ¥ en la figura) y una pequeña cantidad de  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (marcado con \*). Este proceso de descomposición prosigue muy rápidamente y a 825 °C solo se observan los productos de descomposición:  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  y  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ . Estos resultados nos ayudan a entender las etapas de pérdidas de peso en las curvas ATG anteriormente descritas (Figura 5.10a). De esta forma, la pérdida de peso en la primera etapa está asociada con el proceso de deshidratación de la muestra, que se estima en, aproximadamente 0.75 H<sub>2</sub>O /fórmula unidad. La hidroxiapatita es estable en peso y no sufre ningún cambio estructural hasta 725 °C. Por encima de esta temperatura, la pérdida de peso observada está en perfecto acuerdo con el proceso de descomposición, anteriormente descrito, en dos fases  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  y  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ .

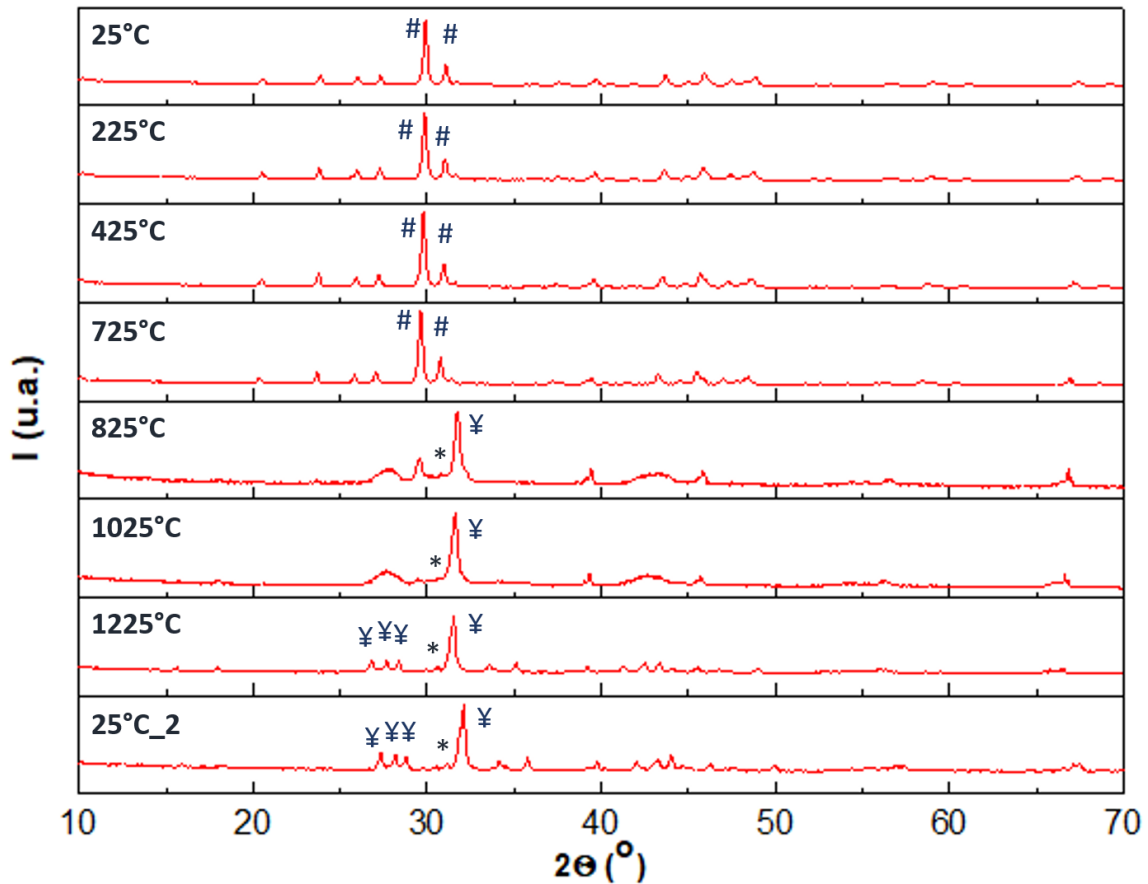


Figura 5.11 Diagramas de difracción de rayos en función de la temperatura de HApMnSi. Leyenda, #: Hidroxiapatita, \*:  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  y ¶:  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ .

#### 5.4.2 Hidroxiapatita de Mn: $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$

El análisis termogravimétrico de la muestra  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$  (HApMn), recogido en la Figura 5.12a, muestra un perfil complejo en el cual se pueden identificar al menos seis procesos distintos, no solo con pérdidas de masa, sino también con ganancia de peso. Las temperaturas a las que tienen lugar los distintos procesos así como las variaciones de masa, se recogen en la Tabla 5.11. El diagrama de difracción de rayos X del residuo obtenido a  $1100^\circ\text{C}$  indica la formación de un óxido de composición  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  (ICDS 04-010-7314) (Figura 5.12b) sin que se observe la presencia de fases secundarias. Este óxido cristaliza en el sistema cristalino monoclinico, con grupo espacial  $\text{P}2_1/\text{c}$  y parámetros de red  $a = 6.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.62 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.38 \text{ \AA}$  y  $\beta = 93.317^\circ$ .

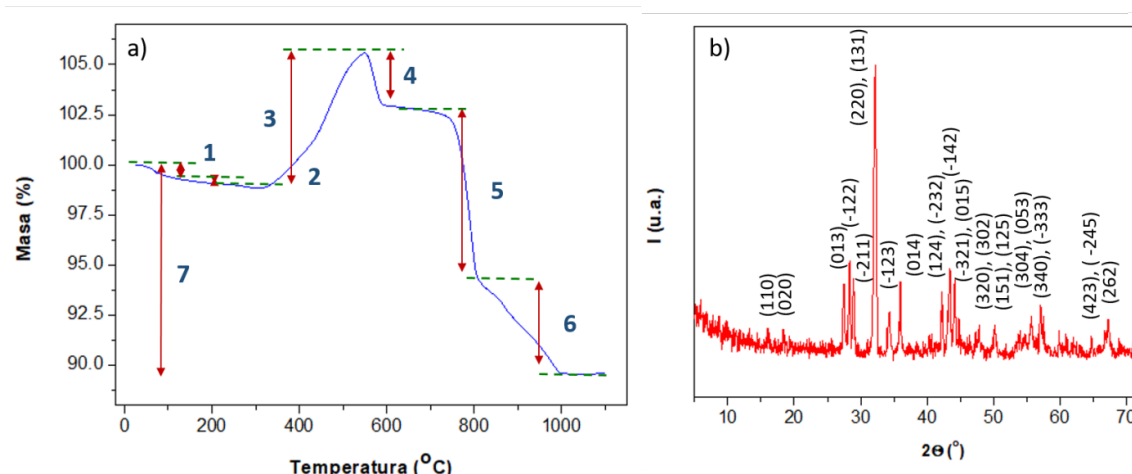


Figura 5.12 a) Análisis termogravimétrico de HApMn y b) diagrama de difracción de rayos X del producto obtenido.

Tabla 5.11 Intervalos de temperatura y variaciones de masa de los distintos procesos identificados en el análisis termogravimétrico de HApMn.

Etapa	$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)
1	40-150	-0.9
2	250-300	-0.2
3	300-550	+7.1
4	550-670	-3.7
5	700-850	-9.0
6	850-100	-4.3
<b>Global</b>		-11.0

Con el fin de conocer los procesos implicados en las distintas etapas observadas en el ATG, se realizaron experimentos de difracción de rayos X en función de la temperatura. Los diagramas a las temperaturas más relevantes tanto en el calentamiento (25-1225 °C), como en el enfriamiento de la muestra se recogen en la Figura 5.13. Como era de esperar, estos resultados indican que la hidroxiapatita sin Si es bastante menos estable que la correspondiente con Si, aunque también descompone para dar lugar a  $Sr_7Mn_4O_{15}$  como producto final. Sin embargo, este proceso de descomposición transcurre con la formación de otras fases intermedias. La hidroxiapatita  $Sr_5(MnO_4)_3OH$  es estable hasta una temperatura próxima a 300 °C. La pérdida de peso observada en el ATG correspondiente a 40-300 °C es, aproximadamente, -1.1 % (Tabla 5.11) y está relacionada con el proceso de deshidratación de la muestra, resultando como composición de la muestra inicial  $Sr_5(MnO_4)_3OH \cdot 0.55H_2O$ . Por encima de esta temperatura, la fase empieza a descomponer, como se refleja en el diagrama de DRX, con la presencia de un máximo de difracción de muy baja intensidad a  $2\theta = 24.9^\circ$  correspondiente al

SrCO<sub>3</sub> (ICSD 00-005-0418). La ganancia de peso observada en la curva ATG (≈7%) (Figura 5.12a y Tabla 5.11) en el intervalo de temperatura entre 300-550 °C puede ser debida a la adsorción de CO<sub>2</sub> de la muestra. El proceso de descomposición de la hidroxiapatita se produce a partir de esta temperatura. De hecho, en el diagrama DRX a 560 °C ya se aprecia la formación de una fase de composición Sr<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [26] y el aumento de la cantidad de SrCO<sub>3</sub> está en buen acuerdo con la pérdida de peso observada (3.7%) en el paso 4 del ATG (Tabla 5.11). Finalmente, a una temperatura próxima a 700 °C la mezcla SrCO<sub>3</sub> y Sr<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub> reacciona para dar lugar a Sr<sub>7</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Este óxido es el único producto de reacción desde 825 °C, y permanece estable durante el proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente, como puede observarse en la Figura 5.13.

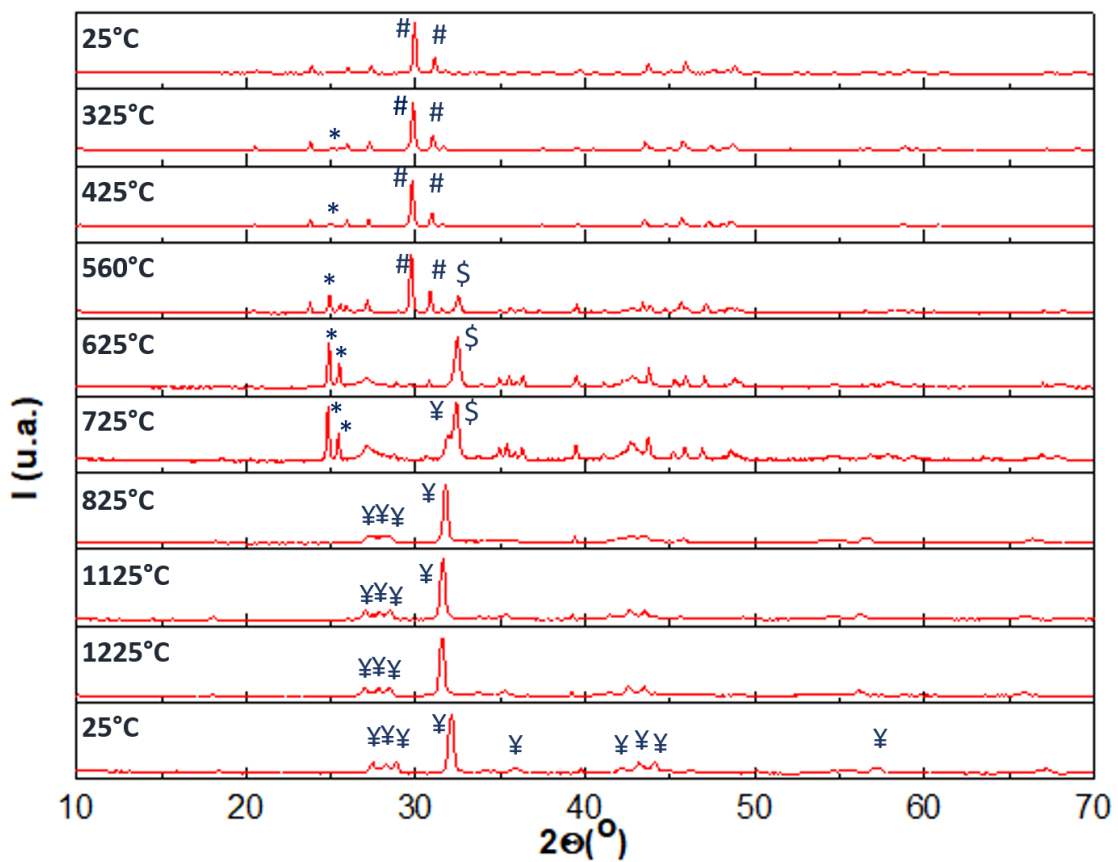


Figura 5.13 Diagramas de difracción de rayos en función de la temperatura de HApMn. Leyenda, #: Hidroxiapatita, \*: SrCO<sub>3</sub>, \$: Sr<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub> y ¥: Sr<sub>7</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.

## 5.5 Estudio de la actividad catalítica en la oxidación de CO

Con el objetivo de estudiar el comportamiento catalítico de óxidos de Mn, con alto estado de oxidación, se llevaron a cabo estudios de oxidación de CO. Estos experimentos se han realizado en la hidroxiapatita de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$  debido a la buena estabilidad térmica que presenta.

Como se ha comentado anteriormente, antes de llevar a cabo el ensayo catalítico de un material es absolutamente necesario realizar un tratamiento térmico previo para asegurar la correcta limpieza de la superficie, de modo que se eliminen las distintas especies que pueden estar adsorbidas y que pueden modificar la actividad del material. La elección de las condiciones requeridas en el pretratamiento se realizó teniendo en cuenta el TPO que se muestra en la Figura 5.14.

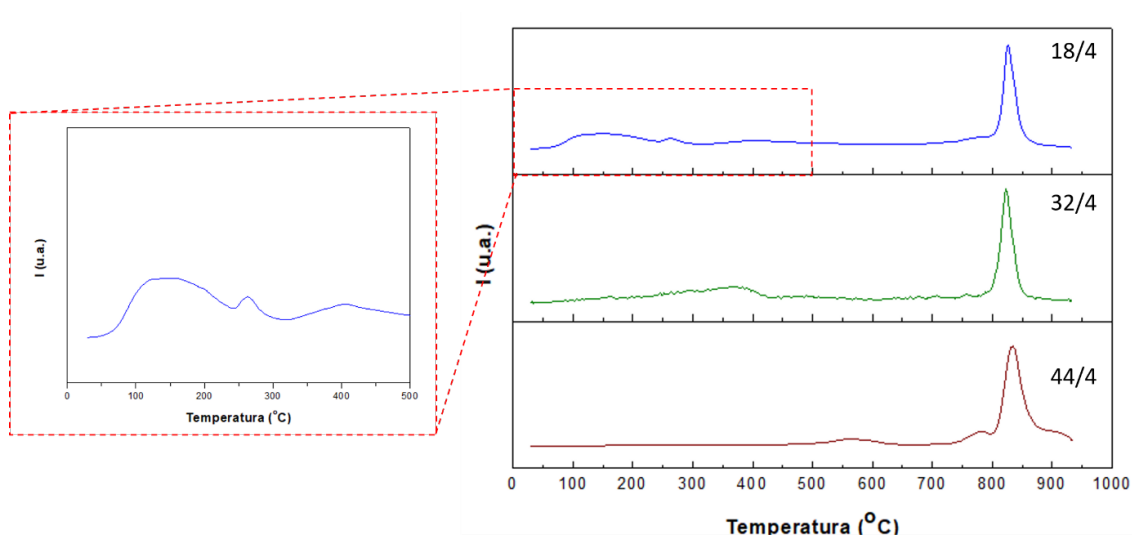


Figura 5.14 TPO de una hidroxiapatita de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$ .

La principal característica que muestra el TPO de la hidroxiapatita es un aumento brusco de las señales a alta temperatura (800-900 °C) debido a la descomposición violenta del óxido. Esta temperatura de descomposición está en buen acuerdo con la estabilidad térmica de la fase estudiada en el apartado anterior (Figura 5.13). Esta descomposición brusca da lugar a un aumento en la presión interna del espectrómetro de masas que modifica todas las señales recogidas.

A temperaturas inferiores a 800 °C, la evolución de la señal 18/4 indica la pérdida de agua de hidratación y cristalización (100-200 °C), agua ocluida en el interior de los poros

estructurales y/o morfológicos ( $\approx 250$  °C) y pérdida de grupos hidroxilo superficiales (Figura 5.1a).

Adicionalmente, se observa un aumento en la señal correspondiente a la m/q 32/4, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 400 °C que puede estar relacionado con un proceso de reducción. Sin embargo, a la vista de los resultados obtenidos por DRX en función de la temperatura (Figura 5.11), esta desoxigenación no está relacionada con la descomposición de la fase. Por último, como muestra la evolución de la señal m/q 44/4, se observa la descomposición de carbonatos superficiales, en un intervalo de temperaturas de 500-600 °C.

A partir de esos resultados se escogieron las condiciones de pretratamiento que aseguraran la eliminación de agua adsorbida en superficie, así como la posible eliminación de grupos hidroxilo *no estructurales* (500 °C).

En la Figura 5.15 se recoge el test de oxidación de CO llevado a cabo sobre HApMnSi, de modo que las temperaturas características de dicho proceso se muestran en la Tabla 5.12. El perfil de la curva muestra que el óxido no comienza a ser activo hasta temperaturas superiores a 200 °C, alcanzándose el 10% de la oxidación del CO a CO<sub>2</sub> a temperaturas relativamente altas (404 °C). Además, se observa un fenómeno de desactivación en torno a 600 °C, que no debe estar relacionado con modificaciones estructurales en el sólido (ver los DRX en función de la temperatura de la Figura 5.11). Finalmente, la oxidación total del CO, se produce a una temperatura inferior a la descomposición del óxido.

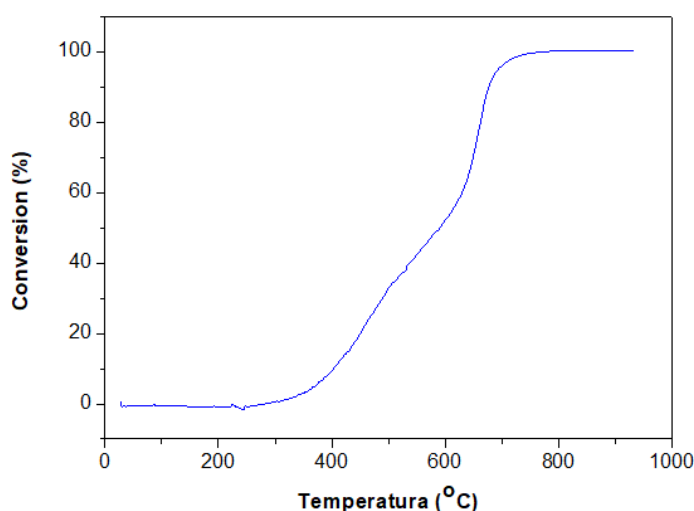


Figura 5.15 Curva de oxidación de CO para una hidroxiapatita de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$ .

Tabla 5.12 Temperaturas de conversión y superficie específica para una hidroxiapatita de composición  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$ .

$T_{10}(^{\circ}C)$	$T_{50}(^{\circ}C)$	$T_{90}(^{\circ}C)$	$S_{BET}(m^2 \cdot g^{-1})$
404	590	678	25

Debido a que este óxido no presenta una actividad significativa en la oxidación de CO hasta temperaturas superiores a 400 °C, se descarta su aplicabilidad a bajas y medias temperaturas. Por otro lado, tampoco sería razonable su aplicación a altas temperaturas, dado que descompone a aproximadamente 800 °C. Estos resultados no son sorprendentes, ya que como muestra el estudio de la estabilidad de la fase (Figura 5.10a), ésta descompone, sin acomodar diferentes composiciones en oxígeno, imposibilitando la presencia del fundamental par *redox*, necesario en una reacción catalítica de naturaleza *redox*.

## 5.6 Caracterización magnética

Las Figura 5.16a y Figura 5.16c muestran la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, ZFC y FC, medidas a un campo de 100 Oe correspondientes a las apatitas  $\text{Sr}_5(\text{Mn}_{0.915(4)}\text{Si}_{0.085(4)}\text{O}_4)_3(\text{OH})_{0.74(3)}$  (HApMnSi) y  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})$  (HApMn), respectivamente. En ambas muestras la curva ZFC y FC coinciden en todo el intervalo de temperatura medido.

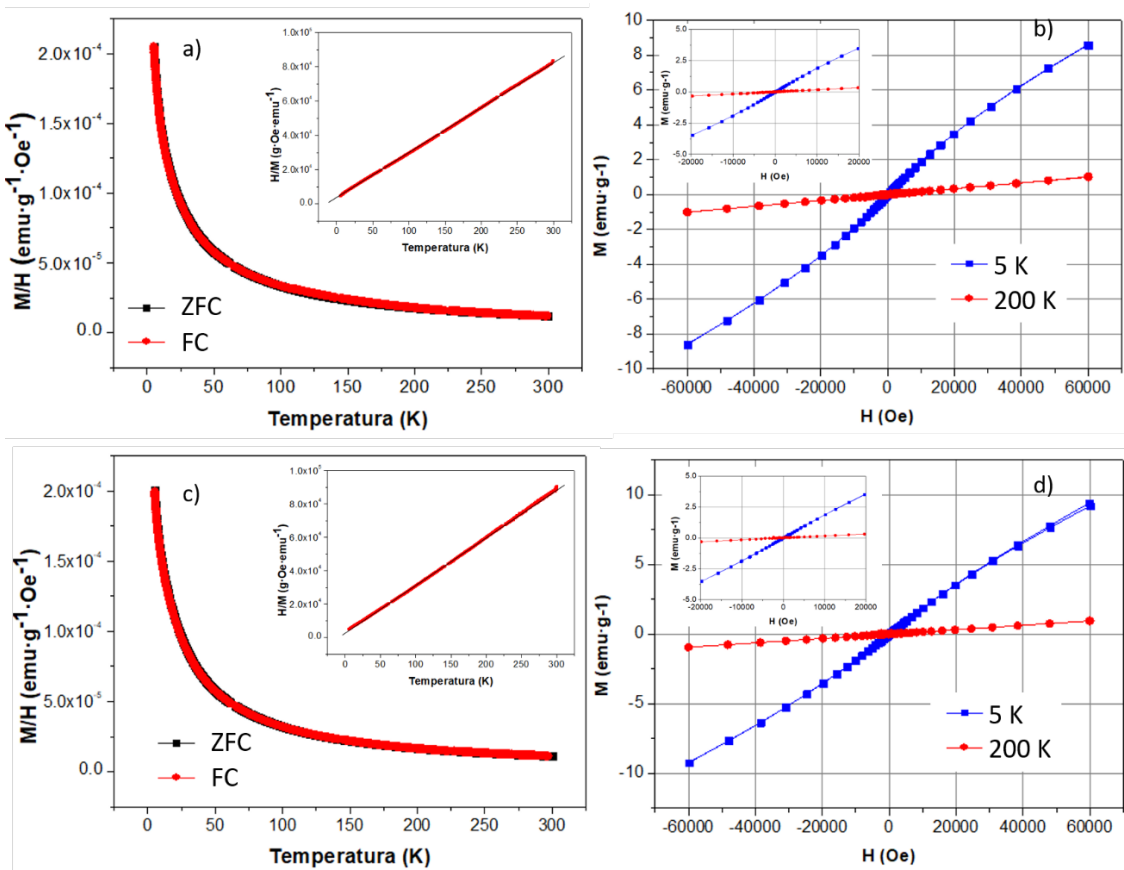


Figura 5.16 a,c) Curvas de magnetización-DC en condiciones de ZFC y FC y b,d) dependencia de la magnetización frente al campo aplicado de HApMn y HApMnSi, respectivamente.

La inversa de la susceptibilidad magnética de las apatitas sigue la ley de Curie-Weis en todo el intervalo de temperatura medido (inset Figura 5.16a y Figura 5.16c). El conjunto de resultados del ajuste, valor de la constante de Curie, temperatura de Curie-Weis y el momento efectivo paramagnético se han recogido en la Tabla 5.13. De acuerdo con estos datos, la contribución magnética corresponde a dos electrones desapareados por manganeso. Esto es consistente con un estado de oxidación V para los átomos de manganeso, en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos por EELS. Además, el valor del momento magnético sugiere interacciones débiles antiferromagnéticas entre los átomos de manganeso.

Tabla 5.13 Datos magnéticos obtenidos para las muestras HApMn y HApMnSi. Momentos magnéticos calculados considerando únicamente la contribución de spin ( $\mu_B$ )  $Mn^{2+}=5.92$ ,  $Mn^3$  (AS)=4.90,  $Mn^{4+}=3.87$ ,  $Mn^{5+}=2.83$  y  $Mn^{6+}= 1.72$ .

	<b>C (mol·Oe·emu<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)</b>	<b>Θ (K)</b>	<b><math>\mu_{eff}^{exp} / Mn (\mu_B)</math></b>
<b>HApMn</b>	1.06	-11.10	2.90
<b>HApMnSi</b>	0.96	-4.12	3.00

La Figura 5.16b y Figura 5.16d recogen la dependencia de la magnetización en condiciones isotermas de HApMn y HApMnSi, respectivamente. En ambos óxidos se observa un comportamiento paramagnético a alta temperatura (200 K), mientras que a 5K se observa la formación de ciclos de histéresis, con valores bajos de campo coercitivo, (HApMn: 47.0 Oe y HApMnSi: 83.2 Oe). Esto podría indicar la presencia de una leve contribución ferromagnética, que podría estar relacionada con la presencia de spines no alineados totalmente en la superficie del sólido.

## 5.7 Conductividad iónica

---

Como hemos comentado en la introducción, los óxidos tipo apatita, en particular germanatos y silicatos de lantano, presentan elevada conductividad iónica de oxígeno en el intervalo de temperatura entre 500 y 650 °C. En alguno de estos materiales la conductividad tiene lugar via “*vacancy hopping*” [7], sin embargo, en los últimos años, la bibliografía recoge un elevado número de materiales en los que la difusión del oxígeno tiene lugar a través de posiciones intersticiales en la estructura tipo apatita [9, 27]. La localización de estas posiciones cristalográficas así como los mecanismos de conductividad en los distintos sólidos tipo apatita son, hoy en día, todavía objeto de estudio.

Hemos iniciado el estudio de la conductividad iónica del óxido de composición  $\text{Sr}_5(\text{Mn}_{0.915(4)}\text{Si}_{0.085(4)}\text{O}_4)_3(\text{OH})_{0.74(3)}$  (HApMn) en colaboración con el grupo del Dr. D. Portehault (Universidad de Pierre et Marie Curie, College de France, Paris) mediante medidas de espectroscopia de impedancia de corriente alterna.

Para llevar a cabo este experimento, las muestras se deben compactar en forma de pastilla calentando, para sinterizarlas, a una temperatura del orden de 500 °C. Debido a la baja estabilidad térmica de la hidroxiapatita sin silicio, muestra HApMn, los estudios de conductividad solo se han podido realizar en la muestra HApMnSi. En este material la porosidad después de la sinterización es próxima al 40%.

En la Figura 5.17 se muestra la variación del logaritmo de la conductividad en función de la inversa de la temperatura. A una temperatura de 500 °C, el valor de la conductividad es próximo a  $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Aunque este valor es relativamente bajo, hay que recordar que la porosidad de este material ( $\approx 40\%$ ) puede afectar a la conductividad en varios ordenes de magnitud [28]. Teniendo esto en cuenta, la conductividad relativa a esta temperatura, alcanzaría un valor de  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , que resulta totalmente comparable a los valores encontrados en otras apatitas recogidas en la bibliografía [7, 29, 30].

El valor de la energía de activación obtenida de la pendiente de la recta representada en la Figura 5.17 es 0.88 eV, ligeramente inferior al de otras hidroxiapatitas y sólo ligeramente mayor que el de la YSZ ( $\text{Zr}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ ), que es  $0.79 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Tabla 5.14) [31].

Estas características hacen de nuestro óxido un material prometedor para su uso como electrodo en las SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*).

En la actualidad se esta llevando a cabo el estudio de los mecanismos de difusión del oxígeno en la estructura de este material. Teniendo en cuenta que la fase estudiada es estequiométrica, no parece factible un mecanismo de difusión via intersticiales de oxígeno, como el descrito para la serie  $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$  ( $9.3 < 10-x < 9.8$ ) [7]. De acuerdo con las simulaciones realizadas en este material por M. S. Islam y colaboradores [29], la difusión de oxígeno intersticial va acompañada de la relajación local de la estructural en torno a los tetraedros  $\text{BO}_4$ . Esta distorsión estructural implica, necesariamente, la presencia de vacantes catiónicas en las posiciones A de la estructura apatita.

En el caso de las apatitas con la subred catiónica completa, las predicciones teóricas acerca del mecanismo de difusión de los iones oxígeno en la red indica que la menor energía de activación corresponde a la migración de los iones via mecanismo de vacantes “*vacancy hopping*” por un camino lineal a lo largo del túnel de la estructura.

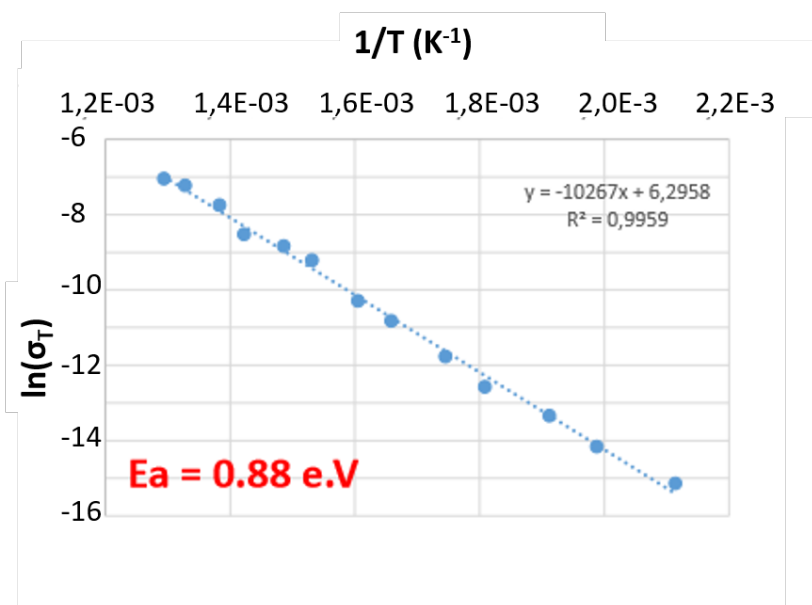


Figura 5.17 Variación de la conductividad ( $\ln\sigma_T$ ) con la inversa de la temperatura para la muestra HApMnSi ( $\text{Sr}_5(\text{Mn}_{0.915(4)}\text{Si}_{0.085(4)}\text{O}_4)_3(\text{OH})_{0.74(3)}$ ).

Tabla 5.14 Valores de la energía de activación para germanatos y silicatos con estructura apatita. Se incluye el valor de la YSZ ( $\text{Zr}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) para comparar.

Material	$E_a$ (eV)	Ref.
HApMnSi	0.88	
$\text{La}_{9.55}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	0.96	[29]
$\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	1.26	[7]
$\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$	1.44	[30]
YSZ	0.79	[31]

A partir de la representación de la conductividad vs temperatura tipo Arrhenius de la hidroxiapatita de Mn y Si, es posible obtener el valor de la energía de activación, que resulta ser 0.88 eV (Figura 5.17). El valor adquirido no solo es menor que el de otras hidroxiapatitas reportadas en la bibliografía (Tabla 5.14) sino, incluso, ligeramente superior al del material que suele considerarse de referencia para conductores iónicos  $Zr_2O_3/Y_2O_3$  (YSZ, 0.79 eV). Se trata, por tanto, de un electrodo prometedor que presenta bajos valores de energía de activación sin requerir altas temperaturas, como sucede en YSZ [8].

Teniendo en cuenta que la hidroxiapatita  $Sr_5(Mn_{0.915(4)}Si_{0.085(4)}O_4)_3(OH)_{0.74(3)}$  es estequiométrica, es decir que no presenta deficiencia catiónica de Sr, es previsible que el camino de migración de los iones transcurra via las posiciones vacantes de los grupos hidroxilo (posición de Wyckoff del  $O_H$  2a) siguiendo una trayectoria lineal a lo largo de los túneles de la estructura [7].

## 5.8 Conclusiones

---

El conjunto de los resultados anteriormente expuestos permite concluir que se han estabilizado dos hidroxiapatitas de Mn(V), de composición  $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}\cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}_{0.915(4)}\text{Si}^{\text{IV}}_{0.085(4)}\text{O}_4)_3(\text{OH})_{0.74(3)}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ . Se confirma que la incorporación de Si(IV), incluso en pequeña proporción, no sólo da lugar a la estabilización térmica de la fase, sino que además modifica sustancialmente los procesos de reducción que presentan ambas composiciones.

La presencia de grupos hidroxilo se ha determinado por difracción de neutrones, técnica muy sensible a la incorporación de dicho grupo, así como por espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica. Pese a que no es común la visualización de elementos ligeros en STEM-HAADF, las imágenes con resolución atómica muestran contrastes debidos a la presencia de los grupos hidroxilo. La posible visualización de estos grupos ha sido evaluada mediante simulaciones, que están en buen acuerdo con las imágenes experimentales.

El estudio por espectroscopia EELS del estado de oxidación del manganeso confirma la presencia de Mn(V), en buen acuerdo con las medidas de magnetismo realizadas.

El estudio de conductividad de  $\text{Sr}_5(\text{Mn}_{0.915(4)}\text{Si}_{0.085(4)}\text{O}_4)_3(\text{OH})_{0.74(3)}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  sugiere que esta hidroxiapatita es un buen candidato a electrolito en celdas de combustible de óxido sólido, ya que presenta buena conductividad iónica a temperaturas moderadas y una energía de activación próxima al material de referencia para conductores iónicos,  $\text{Zr}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ .

No obstante, pese a que en otros óxidos de manganeso la presencia de estados de oxidación elevado dan lugar a una buena respuesta en procesos de catálisis heterogénea, las hidroxiapatitas de Mn(V) muestran una actividad pobre.

## 5.9 Bibliografía

- [1] A. Mazarío Fernández, Ingeniería de Oxígeno y Resolución Atómica: Herramientas Ineludibles para el Estudio de Nuevos Óxidos en el Sistema  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ -d, Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2017.
- [2] E.J. Baran, P.J. Aymonino, Herstellung und Eigenschaften der Verbindungen  $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$  und  $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Monatshefte für Chemie, 100 (1969) 1674-1683.
- [3] M. T. Weller, S. Skinner,  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  Determined From Neutron Powder Diffraction, Acta Crystallographica Section C, 55 (1999) 154-156.
- [4] P. Jiang, J. Li, A. Ozarowski, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, Intense Turquoise and Green Colors in Brownmillerite-Type Oxides Based on  $\text{Mn}^{5+}$  in  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+x}$ , Inorganic Chemistry, 52 (2013) 1349-1357.
- [5] T. White, C. Ferraris, J. Kim, S. Madhavi, Apatite- An Adaptive Framework Structure, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 57 (2005) 307-401.
- [6] E.A. Medina, J. Li, J.K. Stalick, M.A. Subramanian, Intense turquoise colors of apatite-type compounds with  $\text{Mn}^{5+}$  in tetrahedral coordination, Solid State Sciences, 52 (2016) 97-105.
- [7] J.R. Tolchard, M.S. Islam, P.R. Slater, Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , Journal of Materials Chemistry, 13 (2003) 1956-1961.
- [8] M. Cabero Piris, Oxygen vacancy driven interfacial phenomena in oxide heterostructures, Dpto. Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2017.
- [9] J.E.H. Sansom, D. Richings, P.R. Slater, A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , Solid State Ionics, 139 (2001) 205-210.
- [10] R.M. Wilson, J.C. Elliott, S.E.P. Dowker, Formate incorporation in the structure of Ca-deficient apatite: Rietveld structure refinement, Journal of Solid State Chemistry, 174 (2003) 132-140.
- [11] K. Tönsuaadu, M. Gruselle, F. Villain, R. Thouvenot, M. Peld, V. Mikli, R. Traksmäa, P. Gredin, X. Carrier, L. Salles, A new glance at ruthenium sorption mechanism on hydroxy, carbonate, and fluor apatites: Analytical and structural studies, Journal of Colloid and Interface Science, 304 (2006) 283-291.
- [12] G. Engel, W.E. Klee, Infrared spectra of the hydroxyl ions in various apatites, Journal of Solid State Chemistry, 5 (1972) 28-34.
- [13] B.O. Fowler, Infrared studies of apatites. II. Preparation of normal and isotopically substituted calcium, strontium, and barium hydroxyapatites and spectra-structure-composition correlations, Inorganic Chemistry, 13 (1974) 207-214.
- [14] H. Agougui, A. Aissa, M. Debbabi, Synthesis and characterization of calcium hydroxy and fluoroapatite functionalized with methyl phosphonic dichloride, Applied Surface Science, 261 (2012) 182-188.
- [15] W.E. Klee, G. Engel, I.R. spectra of the phosphate ions in various apatites, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 32 (1970) 1837-1843.
- [16] L. Rintoul, E. Wentrup-Byrne, S. Suzuki, L. Grøndahl, FT-IR spectroscopy of fluoro-substituted hydroxyapatite: strengths and limitations, Journal of Materials Science Materials in Medicine, 18 (2007) 1701-1709.
- [17] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Sixth ed., United States, 2009.
- [18] S.G. Manca, E.J. Baran, Datos Cristalograficos y Espectro Vibracional de la Apatita  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{F}$ , Anales de la Asociacion Quimica Argentina, 70 (1982) 583-590.

- [19] R.M. Wilson, J.C. Elliott, S.E.P. Dowker, R.I. Smith, Rietveld structure refinement of precipitated carbonate apatite using neutron diffraction data, *Biomaterials*, 25 (2004) 2205-2213.
- [20] M. Catauro, F. Bollino, A. Dell'Era, S.V. Cipriotti, Pure  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  synthesized via a sol-gel technique as a raw material to replace metakaolin: Chemical and structural characterization and thermal behavior, *Ceramics International*, 42 (2016) 16303-16309.
- [21] F.H. ElBatal, M.A. Marzouk, H.A. ElBatal, Optical and crystallization studies of titanium dioxide doped sodium and potassium silicate glasses, *Journal of Molecular Structure*, 1121 (2016) 54-59.
- [22] S.M. Abo-Naf, F.H. El Batal, M.A. Azooz, Characterization of some glasses in the system  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{RO}$  by infrared spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2003) 846-852.
- [23] M.I. Kay, R.A. Young, A.S. Posner, Crystal Structure of Hydroxyapatite, *Nature*, 204 (1964) 1050.
- [24] B. Ouladdiaf, J. Rodríguez-Carvajal, C. Goutaudier, S. Ouladdiaf, B. Grosgeat, N. Pradelle, P. Colon, Crystal structure of human tooth enamel studied by neutron diffraction, *Materials Research Express*, 2 (2015) 025401.
- [25] J.F. Vente, K.V. Kamenev, D.A. Sokolov, Structural and magnetic properties of layered  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ , *Physical Review B*, 64 (2001) 214403.
- [26] J. Fábry, J. Hybler, Z. Jiráček, K. Jurek, K. Malý, M. Nevřiva, V. Petříček, Preparation and the crystal structure of a new manganate,  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 73 (1988) 520-523.
- [27] L. León-Reina, E.R. Losilla, M. Martínez-Lara, M.C. Martín-Sedeño, S. Bruque, P. Núñez, D.V. Sheptyakov, M.A.G. Aranda, High Oxide Ion Conductivity in Al-Doped Germanium Oxyapatite, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 596-600.
- [28] G. Muller, A. Ringuedé, C. Laberty-Robert, Discussion on a Percolating Conducting Network of a Composite Thin-Film Electrode ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) for Micro-Solid Oxide Fuel Cell Application, *Langmuir*, 30 (2014) 8889-8897.
- [29] M.S. Islam, J.R. Tolchard, P.R. Slater, An apatite for fast oxide ion conduction, *Chemical Communications*, (2003) 1486-1487.
- [30] M.L. Tate, D.A. Blom, M. Avdeev, H.E.A. Brand, G.J. McIntyre, T. Vogt, I.R. Evans, New Apatite-Type Oxide Ion Conductor,  $\text{Bi}_2\text{La}_8[(\text{GeO}_4)_6]\text{O}_3$ : Structure, Properties, and Direct Imaging of Low-Level Interstitial Oxygen Atoms Using Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy, 27 (2017) 1605625.
- [31] J. Jiang, X. Hu, W. Shen, C. Ni, J.L. Hertz, Improved ionic conductivity in strained yttria-stabilized zirconia thin films, *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 143901.

## *Anexo: Técnicas Experimentales*



En este anexo se describen los aspectos más relevantes de las técnicas de caracterización: composicional, estructural, magnética y catalítica, utilizadas a lo largo de este trabajo, así como las condiciones de medida más habituales que se han empleado en cada una de ellas.

## 1. Técnicas de análisis composicional promedio

---

### 1.1. *Análisis termogravimétrico (ATG)*

Mediante el uso de esta técnica, se mide la variación de peso que experimenta una sustancia en función de la temperatura aplicada y de la atmósfera, lo que permite estudiar la estabilidad térmica de las muestras, la reactividad de éstas en presencia de distintas atmósferas e incluso, en algunas situaciones, el contenido en agua de las mismas.

Estas medidas se realizaron en un equipo TG/DTA 6300 SII EXTAR, depositando entre 11 y 18 mg de muestra en un crisol de platino. Tanto los gases empleados, como el programa de temperatura, se escogieron en función de las necesidades de cada experimento.

### 1.2. *Espectroscopia infrarroja (IR)*

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja por la materia. Esta absorción excita los modos de vibración de los enlaces atómicos, que poseen una frecuencia de vibración característica de las especies presentes. Una vibración es activa en el infrarrojo si produce un cambio en el momento dipolar de las moléculas [1].

Los espectros infrarrojos de transmisión que figuran en este trabajo se recogieron en el Laboratorio de Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

### 1.3. *Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX)*

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X se basa en el análisis de la emisión de rayos-X secundarios producida por una muestra como consecuencia de su irradiación con un haz de Rayos-X primario de alta energía. Dado que la emisión se relaciona con transiciones electrónicas a nivel atómico, la radiación secundaria es característica de los elementos presentes en el material analizado. Esta técnica permite el análisis composicional de muestras líquidas, sólidas o gaseosas y proporciona resultados semicuantitativos o cuantitativos, cuando se emplean patrones [2].

ANEXO:

Las medidas incluidas en esta Memoria se realizaron en el espectrómetro de dispersión de longitud de onda (Figura A. 1) Axios de Panalytical, instalado en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Difracción de Rayos X de la UCM. Este equipo tiene un rango de medida desde Berilio hasta Uranio, y puede determinar concentraciones desde ppm hasta 100%. Para la realización de las medidas, las muestras se compactaron en forma de pastilla de 13 mm de diámetro.



*Figura A. 1 Espectrómetro Axios (Panalytical) situado en el Centro de Asistencia a la Investigación de la Facultad de Químicas, U.C.M.*

#### ***1.4. Análisis composicional por microsonda***

Esta técnica de caracterización se basa en el mismo principio que la espectroscopía EDS, siendo su principal ventaja el uso de un detector de dispersión de longitud de onda, que permite mayor resolución entre líneas de emisión próximas en energía y el análisis de elementos cuyas líneas solapan en EDS. Mediante esta técnica se obtiene análisis cualitativo con estimación semicuantitativa.

Las medidas fueron realizadas en un microscopio JEOL Superprobe JXA-8900M (Figura A. 2), equipado con cinco espectrómetros de rayos X de dispersión de longitudes de onda. Permitiendo el análisis sobre un diámetro de muestra de 5-10  $\mu\text{m}$ . Dicho microscopio se encuentra situado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME).



*Figura A. 2 Microscopio SEOL Superprobe JXA-8900M*

## 2. Técnicas de caracterización textural

---

### 2.1. Adsorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una técnica de análisis de propiedades texturales, como superficie específica, volumen y tamaño de poro, basada en la interacción entre el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente) y un gas (adsorbato). A diferencia de la quimisorción, en la que las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato se deben a la formación de enlaces químicos, en fisisorción las interacciones son de carácter débil, tipo Van der Waals.

El área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) de un sólido se determina a partir de una isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , utilizando el método BET [3]. Para las medidas de fisisorción de nitrógeno se utilizó un analizador Autosorb  $i\text{Q}_3$  (Figura A. 3). La cantidad de muestra analizada fue, aproximadamente, 100 mg, escogiéndose unas condiciones de desgasificación específicas para cada tipo de muestra. En el caso de las hollanditas estas condiciones fueron  $300^\circ\text{C}$  durante 8 h y en las apatitas  $150^\circ\text{C}$  durante 6 h. Una vez desgasificadas las muestras, se obtuvieron las ramas de adsorción/desorción hasta/desde una presión de saturación de 760mmHg, a  $-196^\circ\text{C}$ . La caracterización textural se llevó a cabo en el grupo de Química de Sólidos y Catálisis, dirigido por el Prof. M. A. Cauqui, en la Universidad de Cádiz.



Figura A. 3 analizador Autosorb  $i\text{Q}_3$ .

### 3. Técnicas de caracterización estructural, microestructural y composicional local

---

#### 3.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los diagramas de difracción de rayos X de materiales policristalinos se realizaron en el CAI de Difracción de Rayos X, situado en la Facultad de Ciencias Químicas de la U.C.M. Los equipos empleados fueron los siguientes:

- Difractómetro PANalytical X'Pert Powder: Difractómetro con configuración  $\theta/\theta$  y óptica Bragg-Brentano de rendijas fijas con monocromador secundario y detector sellado de Xenón y *spinner* para rotar las muestras mientras se miden. La fuente de emisión utilizada es de cobre ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) con condiciones de trabajo de 45 kV y 40 mA. Los diagramas de difracción de rayos X se adquirieron en un intervalo entre  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , con tamaño de paso de  $0.04^\circ$  y tiempo de paso de 2 s.
- Difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD: Equipo con configuración  $\theta/\theta$  y tubo de rayos X de cobre LFF ("Long Fine 232 Focus") trabajando a 45 kV y 40 mA. Está equipado con un detector rápido X'Celerator con tecnología RTMS sensible a posición, con apertura angular de medida de  $2.122^\circ$ , trabajando en modo barrido y con una cámara de alta temperatura que permite trabajar desde temperatura ambiente, hasta  $2300^\circ\text{C}$ . Los diagramas de difracción de rayos X recogidos en este equipo son aquéllos sobre los que se han realizado ajustes de Le Bail, utilizando el programa FullProf. Las medidas se realizaron en un intervalo entre  $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.017^\circ$  y 100 s por paso. Los diagramas de difracción de rayos X en función de la temperatura también fueron recogidos en este equipo en un intervalo de  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.017^\circ$ , 25 s y rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 3.2. Difracción de neutrones (ND)

Los experimentos de difracción de neutrones se realizaron en el Instituto Laue-Langevin (ILL) de Grenoble (Francia). El difractómetro de polvo empleado fue:

- Difractómetro de polvo de alta resolución D2B: La longitud de onda utilizada es  $1.594 \text{ \AA}$ . El detector de este equipo barre desde  $0^\circ$  hasta  $160^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$ .

El análisis de las medidas de difracción de neutrones se ha llevado a cabo mediante el método Rietveld usando el programa FullProf [4].

Antes de llevar a cabo las medidas de difracción de neutrones, las hollanditas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 180°C durante 12 h, para deshidratarlas.

### 3.3. Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización microestructural de las muestras se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión y técnicas espectroscópicas asociadas para obtener información, tanto del tamaño de partícula, morfología y composición promedio, como cristalográfica y composicional a nivel local. Para ello, se han utilizado dos modos de trabajo (Figura A. 4): Microscopía Electrónica de Trasmisión Convencional (CTEM) y Microscopía Electrónica de transmisión en modo Barrido (STEM).

En modo CTEM, un haz paralelo (Figura A. 4a) incide sobre la muestra iluminando un área grande. En modo STEM, la muestra se ilumina con un haz convergente o sonda electrónica (Figura A. 4b) de pequeño tamaño, es decir, se ilumina un área pequeña de la misma y se barre o escanea sobre ella. La muestra difracta la onda incidente obteniéndose, en el plano focal posterior, un diagrama de difracción: diagrama de difracción de electrones de área seleccionada, SAED (*Selected Area Electron Diffraction*), en modo TEM y diagrama de difracción de haz convergente, CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*), en modo STEM.

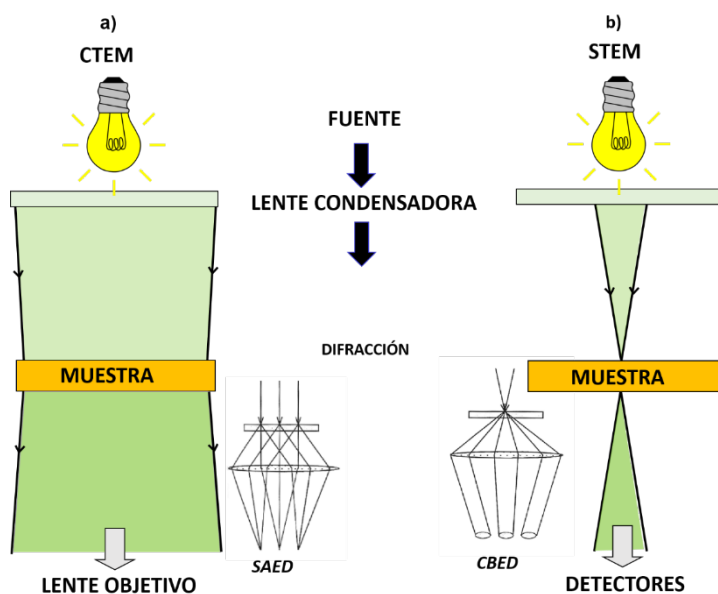


Figura A. 4 Representación esquemática de los modos de trabajo en microscopía electrónica de transmisión: a) CTEM y b) STEM.

A lo largo de esta tesis doctoral se ha utilizado el modo **CTEM** para, inicialmente, estudiar, a bajos aumentos, la **morfología y tamaño de partícula** de los óxidos preparados.

Además, se ha obtenido **información cristalográfica** local mediante la adquisición de **imágenes de alta resolución (HRTEM)**, en las que las periodicidades observadas junto con las Transformadas de Fourier (FFT) han permitido identificar las distintas fases cristalinas. En este modo de trabajo, el contraste observado es consecuencia de la interacción entre el haz transmitido y varios haces difractados (contraste de fase). Se han realizado estudios tanto en equipos convencionales como en un microscopio con corrector de aberración en imagen, lo que ha permitido, en algunos casos, la obtención de imágenes con resolución atómica.

La interpretación precisa de los contrastes en las imágenes HRTEM requiere el uso de técnicas tales como la simulación de imagen, en la que, en base a un modelo estructural, teniendo en cuenta el efecto de las aberraciones, así como otras características del microscopio utilizado, se calcula una imagen que se compara con la experimental. En este trabajo se ha utilizado el programa MacTempas (*Mac TEM processing and simulation*), desarrollado sobre la base de la versión original del SHRLI (*Simulated High Resolution Lattice image*) escrito por M. O'Keefe [5]. Con este programa se puede simular una imagen proporcionando una serie de parámetros característicos de la muestra que se analiza (naturaleza química, modelo estructural básico, espesor y orientación) y del microscopio utilizado (coeficientes de aberración, longitud de onda, variación de las condiciones de foco, coherencia espacial y temporal de la emisión).

Para obtener **información composicional con resolución atómica** se ha trabajado en modo **STEM** en un microscopio con corrector de aberración en la lente condensadora. En modo STEM, la intensidad difractada se registra en un **detector o detectores**, de modo que la imagen es un mapa de distribución de la señal en el plano XY. De forma general, podemos hablar de detectores anulares de campo oscuro, ADF (*Annular Dark Field*) y campo claro (BF). Esto conlleva la obtención de distinto tipo de información. Como, además, es posible emplear simultáneamente distintos detectores de diferente intervalo angular, se pueden obtener, al mismo tiempo, distintas imágenes que proporcionan información complementaria. La Figura A. 5 resume los sistemas de detección habitualmente utilizados en modo STEM. Si se utiliza un detector **BF** el haz es prácticamente paralelo, por lo que imperan los mecanismos de contraste descritos para el CTEM. Sin embargo, al utilizar un detector **ADF**, se está recogiendo intensidad difractada a mayores ángulos, evitando así el registro de la intensidad difractada a ángulos bajos, que implicaría contraste de fase. A medida que aumenta el ángulo de colección nos alejamos del contraste coherente producido por un haz paralelo. Así, con un detector anular de ángulo alto **HAADF** (*High Angle Annular Dark Field*) se recoge la intensidad difractada a altos ángulos (entre  $\sim 70$  y  $200$  mrad). Los electrones difractados a ángulo alto provienen, en su mayoría, del fenómeno de dispersión de Rutherford, es decir, son electrones que pasan muy cerca del núcleo

de los átomos (Figura A. 5b) y su intensidad  $y$ , por tanto, el contraste generado en la imagen es sensible al número atómico ( $Z$ ). En concreto, el contraste en una imagen HAADF depende, fundamentalmente, de  $Z^\xi$  [6] donde  $\xi$  varía entre 1.5 y 2. Por este motivo, se considera que el contraste en la imagen es, aproximadamente, proporcional a  $Z^2$  y habitualmente se denomina a estas imágenes como “de contraste en  $Z$ ”. En estas imágenes, los elementos pesados aparecen siempre brillantes sobre un fondo oscuro y es posible diferenciar en intensidad dos elementos distintos, siempre que la diferencia en  $Z$  sea, de acuerdo con la mayoría de los autores, del orden de 20 unidades. De este modo, la interpretación del contraste en la imagen es mucho más directa que el contraste de fase y aporta información cualitativa analítica, no accesible en una imagen HRTEM. En esta tesis doctoral, en los capítulos correspondientes a los óxidos de Mn tipo Birnesita, Hollandita y Apatita se ha trabajado en modo HAADF con objeto de identificar los cationes presentes.

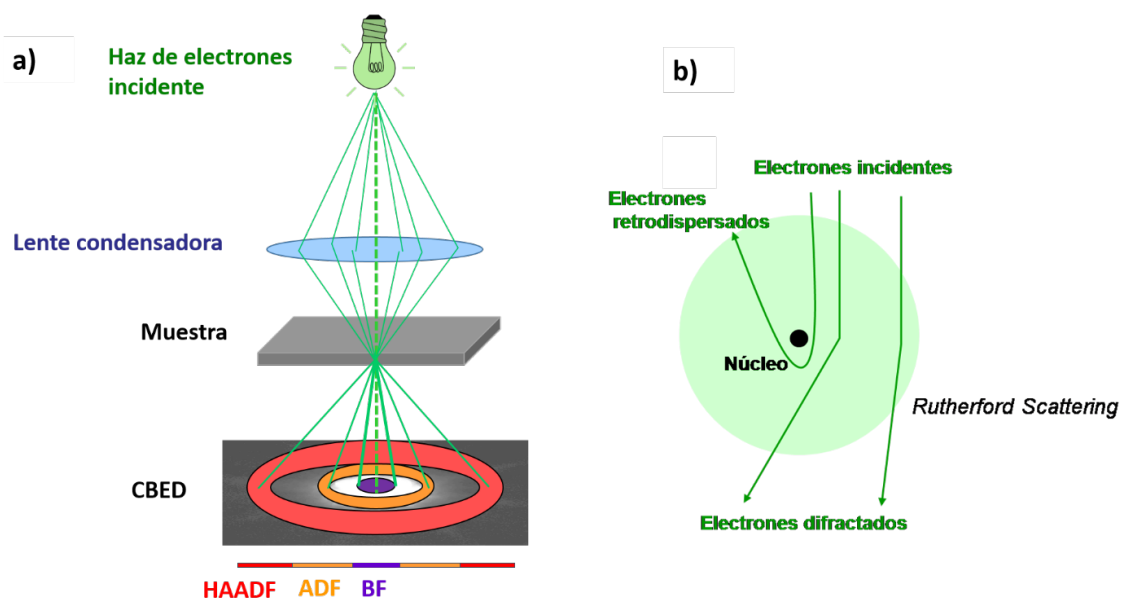


Figura A. 5 a) Esquema de la disposición de los diferentes detectores en modo STEM y b) representación esquemática del fenómeno de dispersión de Rutherford [7].

Para intervalos angulares entre BF y HAADF puede obtenerse información complementaria. Así, utilizando la técnica **ABF** (*Annular Bright Field*) [8, 9] se recoge intensidad difractada en un intervalo angular intermedio, normalmente entre 10 y 20 mrad, bloqueando de nuevo la intensidad correspondiente al haz central. Bajo estas condiciones, el contraste en la imagen se invierte con respecto al modo HAADF, visualizándose los elementos en escala de grises sobre un fondo claro. Para el intervalo angular empleado, aumenta el contraste de los

elementos ligeros, de forma que es posible su visualización conjunta. En este trabajo, se ha utilizado la técnica ABF para la caracterización de los óxidos de Mn con estructura Apatita.

La caracterización microestructural por microscopía electrónica de transmisión se ha realizado en microscopios ubicados en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (ICTS-CNME), de la Universidad Complutense de Madrid, y en los Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad de Cádiz. Las imágenes CTEM se han adquirido en los microscopios: JEOL JEM-2100, JEOL JEM3000F y JEM GRAND ARM300cF (UCM). Las imágenes de HAADF y ABF se adquirieron en el microscopio JEOL JEM-ARM 200cF (UCM). Las características más relevantes de estos microscopios son las siguientes:

- JEOL JEM-2100 (ICTSM-CNME): Con voltaje de aceleración de 200KV, cañón de electrones termoiónico de  $\text{LaB}_6$  y resolución entre puntos de 0.25 nm, en modo TEM. Este microscopio está equipado con: portamuestras goniométrico con entrada lateral que permite doble inclinación de hasta un máximo de  $\pm 30^\circ$ , cámara ORIUS SC100 modelo 832 y sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X LINK ISIS 300. Este equipo se ha utilizado para estudiar el tamaño, morfología y composición promedio de los óxidos de Mn tipo Birnesita y Hollandita.
- JEOL JEM-3000F (ICTSM-CNME): Con tensión de aceleración de 300 KV, fuente de emisión de campo tipo Schottky y poder de resolución entre puntos de 0.17 nm, en modo TEM. El microscopio está equipado con: portamuestras goniométrico con entrada lateral que permite doble inclinación hasta un máximo de  $\pm 25^\circ$ , cámara CCD multibarrido (1×1), sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford LINK modelo EXL y un espectrómetro EELS modelo ENFINA. Este microscopio se ha utilizado, fundamentalmente, para la obtención de imágenes HRTEM.
- JEM GRAND ARM300cF (ICTSM-CNME): Microscopio de ultra-alta resolución con cañón de emisión de cátodo frío equipado con corrector de aberración esférica (*ETA corrector* de simétrica dodecapolo, diseñado por JEOL) en la lente objetivo y sistema de control (medida y corrección de aberraciones) JEOL COSMO. Puede operar con tensión de aceleración de 300, 200, 120, 80 y 60 KV. La posibilidad de operar a bajos voltajes resulta especialmente ventajosa para la caracterización de materiales sensibles bajo el haz de electrones como es el caso de los óxidos de Mn aquí estudiados.

ANEXO:

El equipo permite alcanzar una resolución de 0.05 nm en modo TEM. Está equipado con un portamuestras goniométrico con entrada lateral y doble giro de  $\pm 20^\circ$ . La adquisición de imágenes se realiza con una cámara tipo CMOS (4096x4096 pixels). El microscopio se complementa con un sistema de microanálisis por dispersión de rayos SDD CENTURIO y un espectrómetro EELS ENFINIUM.

JEOL JEM-ARM 200cF (ICTSM-CNME): Con tensión de aceleración de 200 KV, así como la posibilidad de trabajo a 120 y 80 KV y fuente de emisión de cátodo frío. El microscopio está equipado con un corrector de aberración esférica CEOS de simetría de hexapolo en la lente condensadora, que permite alcanzar una resolución de 0.078 nm en modo STEM. Cuenta con dos detectores ADF (Jeol y Gatan), dos detectores BF (Jeol y Gatan) y la posibilidad de trabajar en modo ABF, utilizando una apertura de campo claro y el *beam stopper* para bloquear el haz transmitido en el detector de BF. Está equipado con un portamuestras goniométrico con entrada lateral y doble giro de  $\pm 20^\circ$ . El microscopio se complementa con un sistema de microanálisis por dispersión de rayos SDD OXFORD y un espectrómetro EELS tipo Quantum GIF. La mayor parte de las observaciones se ha realizado con voltajes de aceleración de 120 y 80 kV, con resolución espacial de 0.1 nm y densidad de corriente en torno  $9 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Los ángulos de colección para la adquisición de imágenes empleando longitud de cámara de 6 cm<sup>-1</sup> fueron de 68 –ángulo interno- y 270 –ángulo externo- para imágenes HAADF y de 11 –ángulo interno- y 22 –ángulo externo- para imágenes ABF.

La preparación de las muestras se realizó mediante molienda mecánica y su posterior sonicación en butanol, para asegurar una buena dispersión de las partículas. Posteriormente esta suspensión se depositó sobre una rejilla de cobre.

### *3.4. Técnicas espectroscópicas asociadas a los microscopios electrónicos de transmisión*

En el microscopio electrónico cuando un haz de electrones interacciona con la materia se pueden producir distintos fenómenos:

- i) Procesos primarios o directos, tales como los procesos de difracción elásticos (sin pérdida de energía) e inelásticos (con pérdida de energía) del electrón incidente. Los electrones dispersados elásticamente se utilizan para formar los diagramas de difracción y las imágenes. Los electrones dispersados de forma inelástica se utilizan para obtener los espectros **EELS** (*Electron Energy Loss Spectroscopy*).
- ii) Procesos secundarios, que ocurren como consecuencia de procesos de desexcitación de los átomos en el sólido como consecuencia de la interacción del electrón incidente

con electrones internos de los átomos como la **emisión de rayos X (EDS)**, electrones Auger... dando lugar a distintos tipos de espectroscopias.

En esta tesis se han utilizado las espectroscopias EDS e EELS para el análisis composicional.

### 3.4.1. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Esta técnica surge como consecuencia del fenómeno de interacción del haz de electrones con energía suficiente como para arrancar un electrón de las capas internas de la muestra. Como queda una posición electrónica vacía en un nivel interno, otro electrón, de un nivel superior en energía, puede ocupar esta posición emitiéndose un fotón cuya energía,  $\Delta E$ , es característica del elemento en cuestión (Figura A. 6). En un espectrómetro EDS, los fotones se acumulan en distintos canales de energía a partir de los cuales se obtiene el espectro. El valor de la energía permite identificar el elemento, mientras que la intensidad de la señal se puede usar para la determinación de su concentración [10].

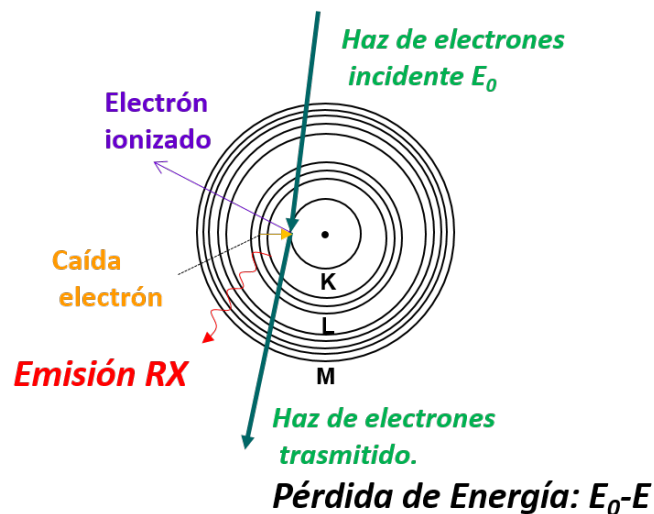


Figura A. 6 Esquema de un proceso de emisión de rayos X.

A lo largo de este trabajo se ha utilizado la espectroscopia EDS en los microscopios JEOL JEM- 2100 y GRAND ARM 300cFEG para analizar cristal a cristal la composición catiónica promedio de las muestras preparadas.

### 3.4.2. Espectroscopia EDS cuantitativa

La cuantificación de espectros EDS registrados en modo de microscopía electrónica de barrido transmisión (STEM-EDS) ofrece una vía alternativa para determinar la composición de

sólidos con múltiples elementos [11]. En el caso de muestras suficientemente delgadas, esta técnica presenta como ventaja, frente a otras basadas en el análisis cuantitativo de imágenes STEM, la posibilidad de separar los efectos de espesor de los de composición. Así, aunque las técnicas de imagen ADF o HAADF STEM se han empleado de forma satisfactoria para cuantificar el número de átomos presentes en muestras de nanoestructuras constituidas por un único elemento [12, 13], este tipo de análisis se hace impracticable en el caso de muestras constituidas por varios elementos.

Dado que las técnicas espectroscópicas permiten obtener señales en las que las contribuciones de los distintos elementos quedan registradas en canales de energía separados, se abre la posibilidad de realizar una cuantificación precisa de los porcentajes de cada uno de ellos. Se requieren, no obstante, procedimientos que tengan en cuenta todos los aspectos del proceso; desde aquellos ligados con la emisión de rayos-X característicos por parte de la muestra y su relación con la concentración de cada elemento, hasta los relacionados con la detección.

En este trabajo de Tesis doctoral nos ha parecido de gran interés explorar las posibilidades que ofrece la técnica STEM-EDS en el ámbito de los materiales basados en óxidos de manganeso empleando microscopios de aberraciones corregidas y equipados con sistemas de detección de alta eficiencia. Por las características morfológicas y cristalinas tan peculiares que ofrece, resulta particularmente adecuada para abordar este reto una muestra de hollandita de manganeso sin dopar.

El método convencional para determinar, a partir de un espectro EDS, la composición de un sólido multicomponente se basa en el uso de los denominados factores de Cliff-Lorimer [14]. De hecho, todos los microscopios STEM equipados con EDS disponen del software correspondiente para aplicar este método, basado en la denominada *aproximación de lámina delgada (thin film approximation)*. En esta aproximación, se desprecian los efectos de fluorescencia y absorción en la muestra, que habitualmente se tienen en cuenta en medidas realizadas sobre muestras masivas, por ejemplo, cuando se trabaja con una microsonda (método ZAF). La cuantificación de los componentes se realiza con ecuaciones del tipo:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad \text{Ec. A 1}$$

donde  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones de los elementos A y B;  $k_{AB}$  es el factor de Cliff-Lorimer relativo de los elementos A y B; y  $I_A$  e  $I_B$  las intensidades integradas de las señales EDS de cada elemento, evaluadas tras eliminar adecuadamente el fondo del espectro.

A partir de diversas ecuaciones de este tipo, que pueden escribirse para cada pareja de elementos presentes en la muestra y teniendo en cuenta que la suma de las concentraciones de todos los elementos debe resultar en un 100%, pueden determinarse los porcentajes individuales de cada elemento a partir de las intensidades integradas.

Los factores de Cliff-Lorimer son factores de eficacia que tienen en cuenta no solo la eficiencia en la emisión de rayos X, relacionada ésta con parámetros como la sección eficaz de ionización ( $\sigma$ ), la eficiencia de fluorescencia ( $\omega$ ) o la probabilidad relativa de transición de la línea en cuestión ( $a$ ), sino, también, la eficiencia del proceso de detección ( $\varepsilon$ ). Se trata, por tanto, de factores que son característicos de cada tipo de muestra y de cada microscopio, puesto que la eficiencia de los sistemas de detección depende de un elevado número de parámetros experimentales, que cambian de equipo a equipo.

Una cuantificación precisa mediante factores de Cliff-Lorimer requiere, por tanto, su determinación en cada microscopio empleando estándares en los que se combinen, por pares, los elementos de interés. Esta aproximación es tediosa, desde un punto de vista experimental, por lo que habitualmente se trabaja con factores teóricos calculados a través de distintos tipos de aproximaciones, de acuerdo con la expresión:

$$k_{AB} = \frac{(\sigma\omega a)_A \varepsilon_A M_A}{(\sigma\omega a)_B \varepsilon_B M_B} \quad \text{Ec. A 2}$$

Donde  $M_A$  y  $M_B$  son las masas atómicas de los elementos A y B y el resto de magnitudes se han mencionado ya anteriormente.

Es importante destacar que los factores de Cliff-Lorimer no tienen en cuenta los procesos de absorción. La absorción implica que los fotones producidos por un elemento presente en la muestra en un determinado punto pueden, a su vez, interactuar con el resto de elementos, evitando, por tanto, su llegada al detector. Los fenómenos de absorción afectan, fundamentalmente, a los elementos más ligeros, como es el caso del oxígeno, y son, naturalmente, dependientes del espesor y de la densidad de la muestra.

Por tanto, si se quiere evaluar de forma exacta el contenido en elementos ligeros deben tenerse en cuenta estos efectos de absorción, para lo cual necesitamos conocer, a su vez, el espesor de muestra en la zona analizada.

Watanabe y colab. [11, 15] han desarrollado recientemente un método de cuantificación alternativo, basado en estándares de un solo elemento y que permiten tener en cuenta, de forma explícita, los fenómenos de absorción. En este procedimiento se parte de la idea de que la intensidad medida experimentalmente, referida a la concentración

ANEXO:

(átomos/volumen) del elemento en la muestra, es directamente proporcional al producto densidad ( $\rho$ )-espesor ( $t$ ). Es decir, se puede escribir:

$$\rho t = \zeta_A \frac{I_A}{C_A \cdot D_e} \quad \text{Ec. A 3}$$

Donde  $D_e$  corresponde a la dosis electrónica (electrones totales que han pasado por la muestra) y  $\zeta_A$ , el factor zeta, sería la constante de proporcionalidad. Estos factores vienen dados por:

$$\zeta_A = \frac{M_A}{N_A \sigma_A \omega_A \alpha_A [\Omega/4\pi] \epsilon_A} \quad \text{Ec. A 4}$$

donde,  $N_A$  es el número de Avogrado,  $\Omega$  el ángulo sólido del detector y  $\epsilon$  la eficiencia del detector para el elemento en cuestión. El resto de los parámetros han sido ya mencionados con anterioridad. Nótese, por tanto, que estos factores tienen en cuenta tanto la eficiencia del proceso radiativo como del de detección.

Por su parte, la dosis electrónica puede calcularse de acuerdo con,

$$D_e = N_e I_b \tau \quad \text{Ec. A 5}$$

donde  $N_e$  corresponde al número de electrones en la unidad de carga eléctrica ( $N_e=1/e$ , siendo  $e$  la carga del electrón en culombios),  $I_b$  a la corriente del haz y  $\tau$  el tiempo de adquisición.

Por tanto, para determinar experimentalmente el valor de un factor  $z$  se necesita no sólo medir de forma precisa el valor de la intensidad de la señal sino, además, otros parámetros como la densidad del estándar, el espesor de muestra y la dosis electrónica (corriente del haz y tiempo de adquisición).

Como con el método Cliff-Lorimer, se pueden estimar valores de factores zeta, empleando las ecuaciones adecuadas para los parámetros físicos que aparecen en la Ec. A 4, tanto aquellos relacionados con el elemento como con el sistema de detección, y estimando la eficiencia del proceso de detección.

De acuerdo con la Ec. A 3, en una muestra con diversos ( $n$ ) elementos podemos escribir:

$$\rho t = \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{C_j \cdot D_e} \zeta_j \quad \text{Ec. A 6}$$

Si tenemos además en cuenta que

$$1 = \sum_{j=1}^n C_j \quad \text{Ec. A 7}$$

Podemos determinar la concentración de cada uno de los elementos presentes en la muestra, de acuerdo con:

$$C_i = \frac{\zeta_i I_i}{\sum_{j=1}^n \zeta_j I_j} \quad \text{Ec. A 8}$$

Por tanto, conocidos los factores Z de los distintos elementos presentes en un material, podemos determinar la concentración de cada uno de ellos en la muestra. Es más, una vez determinadas las concentraciones se puede estimar el espesor de la muestra.

En las ecuaciones anteriores no se ha considerado la absorción, pero ésta puede tenerse en cuenta de forma simple si consideramos para cada elemento un factor de absorción,  $A_i$  ( $<1$ ). Las ecuaciones reformuladas serían,

$$\rho t = \sum_{j=1}^n \frac{I_j \cdot A_j}{C_j \cdot D_e} \zeta_j \quad \text{Ec. A 9}$$

$$C_i = \frac{\zeta_i I_i A_i}{\sum_{j=1}^n \zeta_j I_j A_j} \quad \text{Ec. A 10}$$

La estimación de los factores de absorción puede hacerse de acuerdo con la expresión,

$$A_i = \frac{(\mu/\rho)_i^{sp} \cdot \rho \cdot t \cdot \text{cosec}(\alpha)}{1 - \exp[-(\mu/\rho)_i^{sp} \cdot \rho \cdot t \cdot \text{cosec}(\alpha)]} \quad \text{Ec. A 11}$$

Donde el término  $(\mu/\rho)_i^{sp}$  corresponde al coeficiente de absorción de radiación X del elemento en la muestra y  $\alpha$  el valor del denominado ángulo de *take-off* del detector. Este último depende de la disposición relativa del portamuestras respecto del sistema de detección y es característico de cada microscopio. En lo que se refiere a los coeficientes de absorción de Rayos-X, se dispone de las tablas NIST, que proporcionan valores para la mayoría de los elementos del sistema periódico (<https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients>), así como de algunos compuestos, en un amplio rango de energías. Para cada elemento, deben tenerse en cuenta los efectos de absorción por parte tanto del propio elemento como del resto de elementos presentes en el material, es decir,

$$(\mu/\rho)_i^{sp} = \sum_{j=1}^n (\mu/\rho)_i^j \cdot C_j \quad \text{Ec. A 12}$$

donde la suma se extiende a cuantos elementos están presentes en el material, incluido el propio elemento, y se tiene en cuenta la composición como factor de ponderación.

Dado el conjunto de ecuaciones descritas, parece evidente que la determinación del espesor y de la composición requiere un proceso iterativo. Si se conocen los valores de los factores Z en el microscopio en cuestión, bien por haber sido medidos experimentalmente o estimados a partir de un determinado modelo para las secciones eficaces de ionización, este proceso iterativo consistiría en los siguientes pasos:

ANEXO:

1. A partir de las intensidades medidas experimentalmente en la muestra y del valor medido de dosis electrónica; a partir de Ec. A 6 y Ec. A 8 se hace una primera estimación de la composición y del espesor.
2. Con esta composición, se determinan los coeficientes de absorción de cada uno de los elementos, de acuerdo con los valores de coeficientes de atenuación de rayos-X y los parámetros propios del microscopio (take-off angle), empleando las Ec. A 11 y Ec. A 12.
3. Se corrige la composición de acuerdo con las Ec. A 9 y Ec. A 10 y se calcula un nuevo espesor.
4. El proceso se repite hasta que se consigue la convergencia deseada.

Siguiendo este método, se puede conseguir la convergencia incluso con valores de tolerancia tan buenos como 0.001% en peso y 0.01 nm [15].

Los experimentos de cuantificación del contenido de oxígeno mediante espectroscopía EDS de las hollanditas preparadas mediante síntesis a reflujo se llevaron a cabo en el microscopio de aberraciones corregidas FEI Titan<sup>3</sup> Themis 60-300 de los Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad de Cádiz. Este microscopio está equipado con un sistema de detección EDS de alta eficiencia, SuperX G2, integrado por cuatro detectores de tipo SDD independientes y sin ventanas, situados de forma simétrica en torno a la muestra. La superficie total de detección es de 120 mm<sup>2</sup> y la disposición de dichos detectores, muy próxima a la muestra, permite obtener un ángulo sólido total de colección de la señal en este sistema de 0,7 srad.

El registro de la señal y el análisis de dichos registros se realizó mediante el software Velox. La combinación de una alta eficiencia en la detección y una electrónica de procesamiento rápida permite obtener en este equipo mapas químicos, con relaciones señal/ruido aceptables, de regiones con un elevado número de píxeles, en tiempos muy bajos. Esta característica hace posible, como veremos, la realización de experimentos de tipo crono-espectroscópicos, es decir, de adquisición continuada de espectros en el tiempo. Por su parte, el software Velox permite un análisis muy flexible de dichos espectros en el tiempo.

Dada la sensibilidad de la hollandita al haz de electrones, los experimentos se realizaron a 80 kV para evitar, en la medida de lo posible, un daño rápido de la muestra. Además, es importante indicar que el espacio de la pieza polar del microscopio FEI Titan<sup>3</sup> Themis 60-300 es 5 mm, lo que permite la adquisición de series de tomografía electrónica con inclinaciones de hasta  $\pm 70^\circ$ . De hecho, el experimento crono-espectroscópico EDS se realizó empleando un

portamuestras para tomografía analítica Fischione 2021, especialmente diseñado para maximizar la colección de las señales EDS en todo el intervalo de giros del microscopio.

En cada experimento, se seleccionó una de las partículas en forma de varilla características de esta muestra y se registraron, a inclinación  $0^\circ$ , espectros EDS sucesivos en dicha zona en modo STEM, empleando una corriente de sonda de 145 pA y un tiempo de adquisición del espectro por pixel (dwell-time) de 128  $\mu$ s. El tiempo de adquisición de cada uno de los mapas fue de 3 s. Se registraron mapas sucesivos hasta un tiempo máximo de unos 4 minutos. Tras la adquisición de los datos analíticos con cada varilla disponemos de una colección de mapas correspondientes al estado químico de la muestra tras tiempos de exposición crecientes, cada 3 s.

Al finalizar el registro de los mapas XEDS se llevó a cabo un experimento de tomografía electrónica en modo HAADF-STEM de forma automatizada en el intervalo  $-70^\circ$  a  $+70^\circ$  cada  $5^\circ$ . La reconstrucción de la serie tomográfica se realizó mediante algoritmos avanzados que combinan técnicas de eliminación del ruido basadas en Transformadas Wavelet no decimadas (UWT, por Undecimated Wavelet Transforms) con técnicas de Muestreo Comprimido (Compressed Sensing) basadas en minimización de la variación total en tres dimensiones (TVM 3D, por Total Variation Minimization). Esta metodología nos permitió determinar de forma precisa la morfología 3D de las varillas y, por tanto, el espesor de muestra en todos los puntos analizados mediante EDS. Como puede entenderse de lo descrito anteriormente, esta información resulta esencial en la cuantificación de los espectros mediante factores Z.

Hasta donde conocemos, esta aproximación que combina tomografía electrónica, para determinar espesores, con espectroscopía EDS solo tiene como antecedente el trabajo de Bals y colaboradores [16]. En este trabajo se emplearon reconstrucciones tomográficas mediante algoritmos convencionales para estimar el valor del factor z, mientras que, en nuestro caso, como se describe abajo, se ha estimado el valor de los factores zeta a partir de medidas experimentales sobre patrones y las reconstrucciones se usan como elemento de validación.

#### 3.4.3. Espectroscopia de pérdida de energía de los electrones

La fracción de electrones que participan en procesos inelásticos modifican, naturalmente, su energía, experimentando una pérdida de energía como consecuencia de su interacción con los electrones internos de los átomos presentes en la muestra (Figura A. 6). Esta pérdida de energía depende de la diferencia de energía entre los niveles electrónicos involucrados en el tránsito. El haz transmitido viaja por la columna del microscopio y se puede focalizar en el espectrómetro EELS (por Electron Energy Loss Spectroscopy) (Figura A. 7a) que

está constituido por un prisma magnético que desvía los electrones en función de su energía (Figura A. 7b). Los electrones que han experimentado interacciones inelásticas se desvían a ángulos mayores que aquéllos que no han perdido energía. Las lentes magnéticas proyectan estos electrones en el plano de dispersión en el que se sitúa una cámara CCD o fotodiodo obteniéndose el espectro EELS.

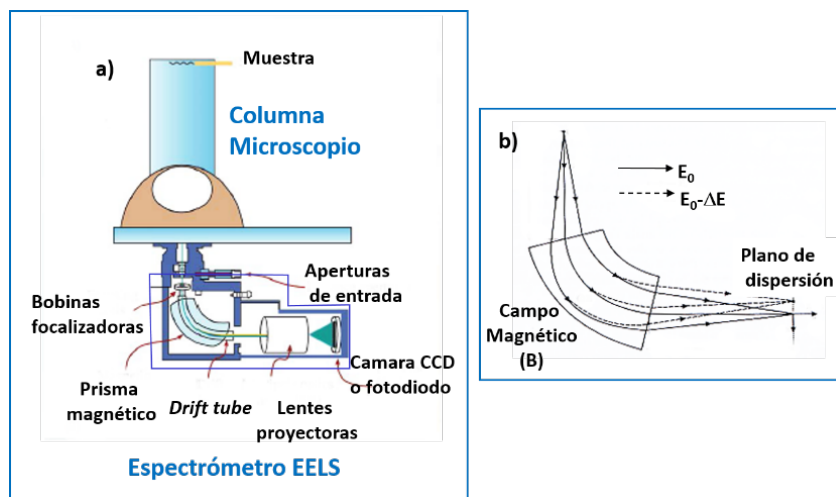


Figura A. 7 a) Esquema general del espectrómetro EELS en un microscopio electrónico (Figura adaptada de la Figura 37.2 de la referencia [10] b) esquema general del proceso de formación del espectro EELS (figura adaptada de la Figura 3.1 de la referencia [17]).

Un espectro EELS está constituido por un fondo continuo, sobre el que se superponen las señales características o máximos de absorción. En el eje de ordenadas se representa la intensidad de los electrones dispersados y en el eje de abscisas la pérdida de energía experimentada por el electrón incidente, una vez que ha interactuado con la materia. En un espectro EELS se distinguen tres regiones de energía: i) *zero-loss*, ii) *low-loss* y iii) *core-loss*, representadas esquemáticamente en la Figura A. 8. Dichas regiones se relacionan con distintos tipos de interacciones. La región “*zero loss*”, corresponde a los electrones que han atravesado la muestra sin sufrir una pérdida significativa de energía, dando lugar a un pico estrecho y muy intenso. La anchura de este pico depende tanto del microscopio, como del espectrómetro, utilizándose para calcular la resolución del experimento. Este tipo de interacciones proporciona información del espesor de la muestra, siendo éste un factor importante a tener en cuenta en el análisis de espectros EELS.

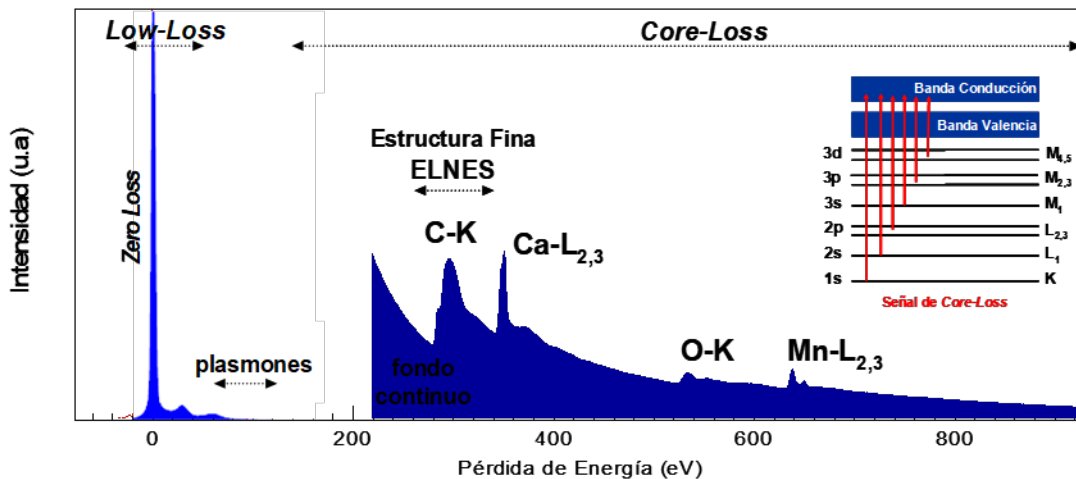


Figura A. 8 Espectro EELS correspondiente a  $\text{CaMnO}_3$ , en el que se indican las diferentes regiones en energía, así como las transiciones para dicha composición. En el inset se indican las transiciones responsables de las señales en el core-loss [18].

La región “low-loss” es debida a las señales provenientes de los electrones que han interactuado inelásticamente con los electrones de valencia o de conducción de las muestras. Este tipo de transiciones tienen asociadas pérdidas de energía de entre 0-50 eV.

Por último, la región de “core-loss” es debida a la promoción de electrones que se encuentran por debajo del nivel de Fermi a niveles no ocupados sobre dicho nivel. Estas transiciones se reflejan en el espectro EELS, en la región de alta energía, mediante la aparición de máximos de absorción cuya posición en energía refleja la energía de enlace y, por tanto, a un valor característico para cada átomo. De este modo, los bordes de absorción se utilizan para identificar los elementos presentes en la muestra. En esta región del espectro aparecen las denominadas “líneas blancas” de los metales de transición, transiciones electrónicas entre los orbitales  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  a niveles  $3d$  vacíos (transiciones  $L_3$  y  $L_2$ ). Estos bordes de absorción muestran una estructura fina que se superpone a la forma básica del máximo. Dicha estructura fina se conoce como ELNES (*Energy Loss Near Edge Structure*) y se extiende entre 30-40 eV por encima del umbral del borde en la región del core-loss. La estructura fina representa los estados electrónicos posibles por encima del nivel de Fermi de un átomo cuando se ioniza y, por tanto, aporta información de su estructura cristalográfica local y enlace químico.

En este trabajo, el estudio EELS se ha centrado en la zona del core-loss, lo que permite identificar los elementos presentes, así como el estado de oxidación de los metales de transición (Mn, Fe y Ti) en los óxidos estudiados, a partir del estudio ELNES de los máximos de absorción, que varían en función del estado de oxidación del metal. Al aumentar el estado de oxidación, los bordes de absorción se desplazan hacia mayores valores de energía, como puede verse en la Figura A. 9 en la que se muestra el borde  $L_{2,3}$  para distintos compuestos de referencia de Mn

( $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ , y  $\text{CaMnO}_2$ ), Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeTiO}_3$ ) y Ti ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ) que se han utilizado en esta tesis para estudiar el estado de oxidación en los distintos óxidos preparados: birnesitas, hollanditas y apatitas, tanto a partir de la posición en energía como la relación de intensidades entre las líneas  $L_3/L_2$  que también es sensible al estado de oxidación [19].

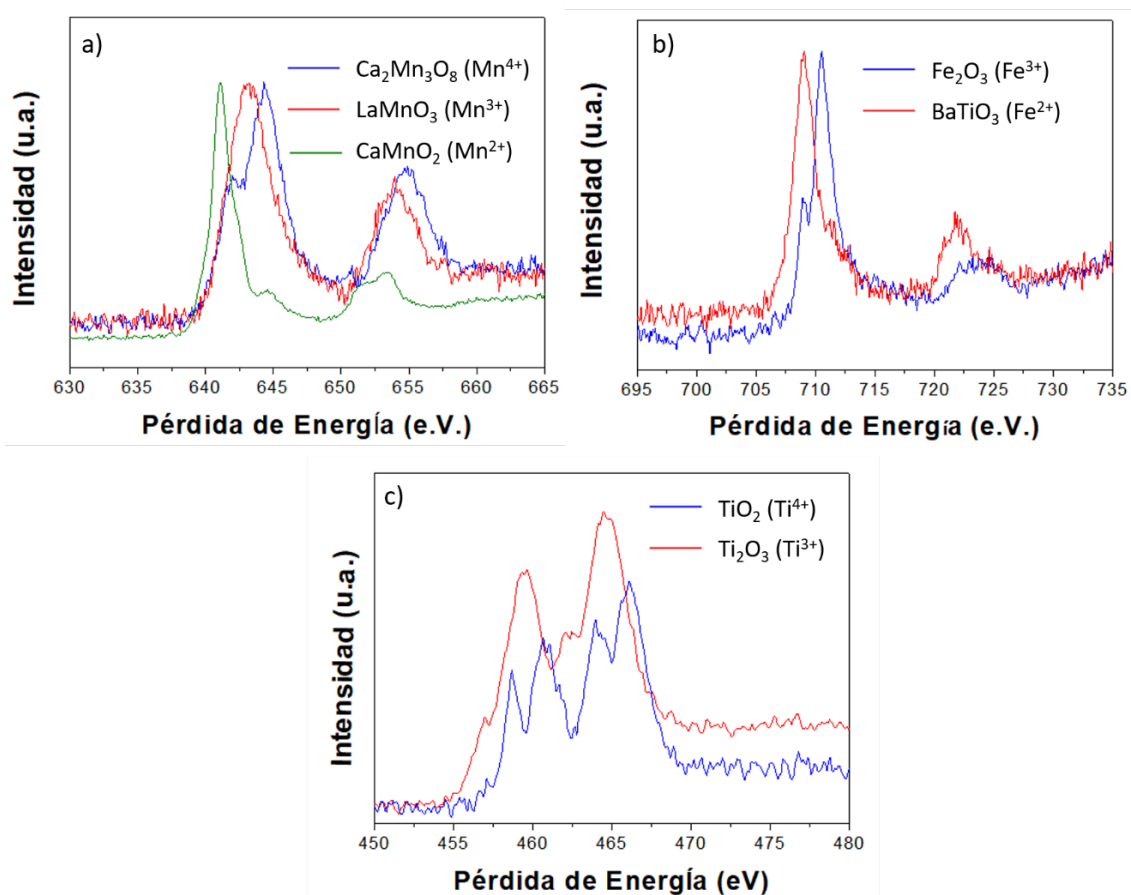


Figura A. 9 Representación de las líneas M-L<sub>2,3</sub> para los distintos patrones de a) Mn, b) Fe y c) Ti en distintos estados de oxidación indicados en el inset de cada figura.

Desde el punto de vista experimental, para evitar la ambigüedad en la determinación de las posiciones de los bordes de absorción, los espectros se han adquirido siempre utilizando dos ventanas de energía, de forma simultánea: una, correspondiente al pico de pérdida de energía cero (zero-loss) y, la otra, al borde de adsorción deseado. La estimación del cociente de intensidad  $L_2/L_3$  se ha realizado por el método de la segunda derivada. En este caso, para hallar el cociente de intensidad  $L_2/L_3$  sin contribuciones debidas al continuo se utiliza la segunda derivada de la señal, en cuyo caso se elimina la contribución de fondo y quedan solo las señales  $L_3$  y  $L_2$  corregidas [24]. En este caso se toman ventanas de unos 8-10 eV para la señal  $L_3$  y  $L_2$  y

mediante un ajuste a una gaussiana con el ajuste a mínimos cuadrados no lineal (NLLS-fitting) disponible en Digital Micrograph se hallan las intensidades  $L_2$  y  $L_3$ , a partir de las cuales se estima el cociente de intensidades  $L_2/L_3$ . En la Tabla A. 1 se recogen los parámetros generales correspondientes a la adquisición de espectros EELS. Las condiciones particulares se detallan en cada capítulo. Para llevar a cabo la interpretación de los datos del espectro-imagen o mapa químico es importante conseguir datos en los que la relación señal ruido sea lo mayor posible. Por este motivo, es habitual el uso de técnicas de análisis estadístico multivariable (MSA: *Multivariate Statistical Analysis*) para su correcta interpretación. En este trabajo se ha utilizado la rutina de análisis conocida como PCA (*Principal Components Analysis*), a través de la herramienta de análisis “MSA plug-ins for Gatan DMS” [20] permitiendo reducir la dimensionalidad de un número elevado de datos al mínimo número de componentes necesarios para describir el espectro original sin que se pierda información significativa.

Tabla A. 1 Parámetros de adquisición de espectros EELS.

<b>Voltaje</b>	<b>80 Kv / 120 Kv</b>
<b>Tamaño del pixel</b>	1.1 nm
<b>Longitud de cámara</b>	2.5cm
<b>Apertura</b>	5 mm
<b>Resolución en Energía</b>	Dispersión 0.1 eV: 0.45 eV Dispersión 0.4 eV: 1 eV Dispersión 0.25 eV: 0.6 eV
<b>Ángulo de convergencia</b>	18 mrad
<b>Ángulo de colección</b>	20.3 mrad

Por otra parte, en los *Capítulos 2 y 3* se ha estimado el valor del estado de oxidación del Mn en los óxidos tipo birnesita y hollandita a partir de la relación lineal entre el cociente de áreas de las señales  $L_2$  y  $L_3$  ( $L_{23} = AL_2/AL_3$ ) del Mn y su estado de oxidación, establecida en los trabajos de M. Varela y colaboradora [21],  $L_{23}=a+bMn_{ox. state}$ , donde  $a=5.0\pm 0.4$  y  $b=-0.73\pm 0.11$ . Para hallar el cociente  $L_2/L_3$  se han empleado dos métodos: segunda derivada (previamente descrito) y Hartree-Slater. En este método, para eliminar la intensidad debida al continuo se elimina el *background* ajustándolo a una función de potencias por debajo de la señal del Mn y, posteriormente, se elimina la contribución al continuo en las líneas  $L_3$  y  $L_2$  escalando una función escalón y restándola a la señal. La función escalón utilizada es la *cross-section* tipo Hartree-Slater disponible en Digital Micrograph [22, 23]. Para escalarla, se toma una ventana de 10 eV justo detrás de la señal  $L_2$ . Después, la señal que queda bajo las líneas corregidas  $L_3$  y  $L_2$  se integra

utilizando otras dos ventanas de la misma anchura, la primera de ellas en el arranque (onset) de la  $L_3$  y la segunda inmediatamente detrás. La intensidad resultante se utiliza entonces para hallar el cociente  $L_{23}$ . En esta Memoria se mostrarán los datos obtenidos a partir del método Hartree-Slater, por ser el utilizado en el trabajo de M. Varela y colaboradores.

### 3.5. Tomografía de electrónica

La tomografía electrónica es una técnica que permite la reconstrucción tridimensional de un objeto a partir de distintas proyecciones bidimensionales, adquiridas a diferentes ángulos de inclinación [25]. Las imágenes obtenidas deben recogerse en el intervalo de giro más amplio posible, para minimizar las zonas de las que no se recoge información. Por limitaciones experimentales, este intervalo se encuentra generalmente entre  $-70^\circ$  y  $+70^\circ$ . Tras la adquisición de las imágenes se produce un desplazamiento de las mismas, originado por la inclinación del eje de giro, por lo que es necesario corregir dicho desplazamiento y alinear de forma precisa el conjunto de imágenes de la serie. Una vez alineadas las imágenes, se realiza la reconstrucción del objeto tridimensional, por ejemplo, por retroproyección (Figura A. 10) [26]. No obstante, conviene destacar que este último paso de reconstrucción puede realizarse empleando una diversidad de estrategias, algunas de ellas basadas en operaciones en el espacio de frecuencias y otras basadas en métodos numéricos de tipo aritmético. Entre las más empleadas, podríamos citar la de Retroproyección Ponderada (*Weighted Back-Projection* o *WBP*), o los métodos aritméticos iterativos tipo SIRT (*Simultaneous Iteration Reconstruction Technique*) o las, mucho más recientes, basadas en Muestreo Comprimido (*Compressed Sensing*) como es el caso de los algoritmos que aplican la Minimización de la Variación Total de la Imagen (*CS-TVM*).

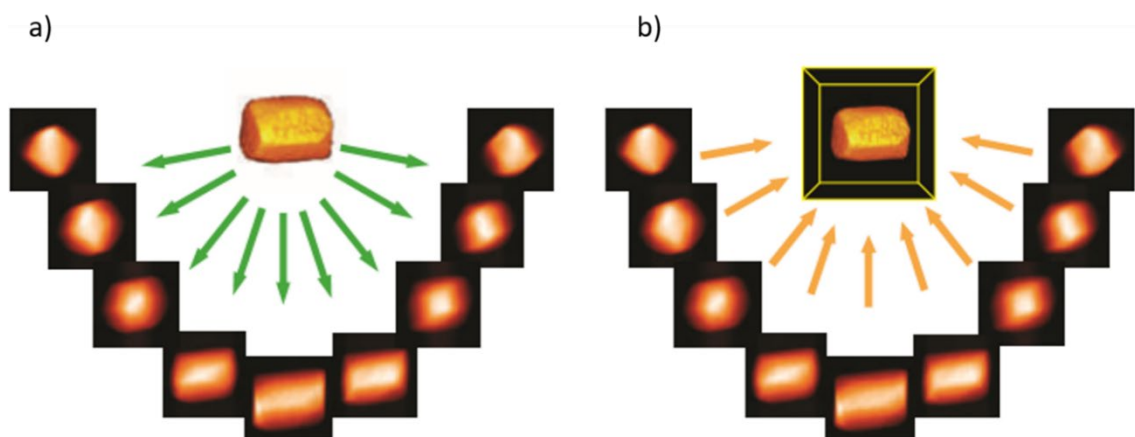


Figura A. 10 Ilustración del proceso tomográfico: a) adquisición de las imágenes b) Retroproyección de las imágenes para la obtención de la imagen tridimensional del objeto [25].

La adquisición de las series tomográficas de los óxidos estudiados en esta Tesis doctoral (*Capítulo 3*) se realizó en el microscopio corregido en aberraciones FEI Titan<sup>3</sup> Themis 60-300, de los Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad de Cádiz. En el

estudio realizado se registraron series tomográficas tanto en modo TEM-BF como en modo STEM-HAADF, a 80 kV, para minimizar los efectos de daño por irradiación. La adquisición de imágenes se realizó en el intervalo de giro de  $-70^\circ$  a  $+70^\circ$ , cada  $2^\circ$ . Para la reconstrucción 3D, se usaron distintas estrategias. La más simple fue la basada en el algoritmo SIRT, partiendo de las imágenes experimentales sin tratar. Una intermedia consistió en aplicar el algoritmo SIRT a imágenes previamente filtradas mediante técnicas de Transformadas Wavelet No Decimadas (UWT-SIRT, por Undecimated Wavelet Transform-SIRT) [27]. Finalmente, también se aplicaron algoritmos de reconstrucción avanzados, basados en TVM. En este último caso se partió también de las imágenes filtradas mediante UWT. Se habla en este caso, por tanto, de reconstrucciones UWT-TVM [28]. En este caso se empleó la rutina TVAL3 implementada en el paquete de software AstraToolBox [29]. La visualización y medidas sobre las reconstrucciones se han realizado empleado el software FEI Avizo 7.0.

## 4. Caracterización magnética

---

El estudio del comportamiento magnético de los materiales recogidos en este trabajo se ha realizado en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid (ICMM, CSIC). El equipo utilizado es un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) de Quantum Design MPM-5S. Las medidas realizadas para llevar a cabo el estudio magnético de los materiales fueron las siguientes:

- Medida de Magnetización-DC en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. Se han realizado dos tipos de medidas:
  - i) ZFC (*Zero Field Cooled*), en la que se baja la temperatura desde temperatura ambiente hasta 2K sin campo magnético aplicado.
  - ii) FC (*Field Cooled*), en la que el enfriamiento se realiza en presencia de un campo aplicado con el que posteriormente se realiza la medida.
- Medida de magnetización en función del campo magnético en condiciones isotermas.

## 5. Conductividad iónica

---

El estudio de la conductividad iónica realizado en el *Capítulo 5*, para la hidroxiapatita de Mn y Si, se realizó en colaboración con el grupo Chimie de la Matière Condensée de Paris dirigido por Dr. D. Portehault.

Las medidas se realizaron empleando una configuración de dos electrodos, no comercial. Se aplicó un intervalo de frecuencias entre 1 y 106 Hz, con una amplitud de 100 mVrms a 0 V. La determinación de la energía de activación se realizó recogiendo medidas en el citado montaje, en presencia de aire, en un intervalo de temperatura comprendido entre 25-800 °C.

El cálculo de la conductividad se realizó teniendo en cuenta las dimensiones de la pasilla empleada.

## 6. Caracterización catalítica

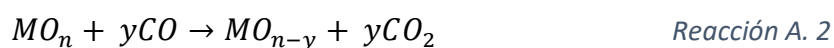
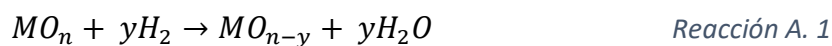
---

Previamente a cada uno de los experimentos realizados para evaluar la actividad catalítica, se llevó a cabo un tratamiento térmico durante una hora, a la temperatura indicada en cada caso en el texto, en una atmósfera de 5 % O<sub>2</sub>/He, con un flujo de 60 mL·min<sup>-1</sup>. Posteriormente, se dejó enfriar la muestra y se cambió el gas a He. El objetivo fundamental de realizar este tratamiento previo es el de eliminar posibles especies adsorbidas en superficie, como por ejemplo, agua o carbonatos. De este modo, al comenzar el análisis, la superficie de la muestra está limpia de *impurezas*. La elección de las condiciones de este pretratamiento se llevó a cabo teniendo en cuenta los resultados de experimentos de Oxidación Térmica Programada (*Thermal Programmed Oxidation*, TPO) y Desorción Térmica Programada (*Thermal Programmed Desorption*, TPD).

La caracterización recogida en esta sección, a excepción de *6.5 Reacción de reducción de oxígeno*, llevó a cabo en el grupo de Química de Sólidos y Catálisis, dirigido por el Prof. M. A. Cauqui, en la Universidad de Cádiz.

### 6.1. Reducción térmica programada (TPR)

La reducción térmica programada es una técnica que permite el estudio de la reducibilidad de un material, es decir, la tendencia de éste a reducirse en unas determinadas condiciones de atmósfera y temperatura cuando se pone en contacto el material con una corriente de gas reductor (p.e. H<sub>2</sub> o CO) aumentando gradualmente la temperatura, normalmente de forma lineal. El seguimiento de la reacción se lleva a cabo analizando los gases producidos o consumidos en dicha reacción. Dependiendo de cuál sea el gas reductor escogido, la reacción química que se producirá entre el gas y el material será una de las siguientes:



La identificación de los gases producidos y/o consumidos se lleva a cabo mediante la utilización de un espectrómetro de masas en el que se produce la ionización de los gases. Estos iones son, posteriormente, acelerados hacia el detector y separados en función de su relación masa/carga (m/z) mediante la aplicación de campos electromagnéticos. De este modo se pueden identificar los procesos químicos que sufre una muestra a distintas temperaturas.

ANEXO:

Los experimentos de reducción térmica programada en  $H_2$  se han realizado en dos montajes experimentales, que difieren únicamente en el sistema de detección utilizado: en un caso, un espectrómetro de masas (*Mass Spectrometer*, MS) y, en el otro, un detector de conductividad térmica (*Thermal Conductivity Detector*, TCD). Estos experimentos proporcionan información complementaria: el primero, sobre la naturaleza química de las especies que pueden estar implicadas en el proceso de reducción; el segundo, permite cuantificar el hidrógeno consumido durante el proceso de reducción.

Para la realización de estas medidas empleando el primer montaje experimental se introdujeron 75 mg de muestra en un reactor de cuarzo en U, a través del cual se hicieron pasar las distintas atmósferas, conectado a través de un capilar de cuarzo termostatzado a un espectrómetro Pfeiffer Vacuum Thermostar GSD301T1, dotado de un analizador tipo cuadrupolo y un detector Faraday. El control del espectrómetro de masas y el sistema de adquisición se llevó a cabo con el software QUADSTAR, que permite el registro simultáneo de 15 relaciones masa/carga, la temperatura del reactor y la presión en la cámara de ionización del espectrómetro. El calentamiento de la muestra se llevó a cabo mediante un horno tubular vertical en el que se introdujo el reactor mencionado (Figura A. 11). La composición de los gases utilizados en estas medidas fueron  $5\%H_2/Ar$  y  $5\% CO/ He$ , con un flujo de 60 mL/min, para los experimentos de  $H_2$ -TPR y CO-TPR, respectivamente.

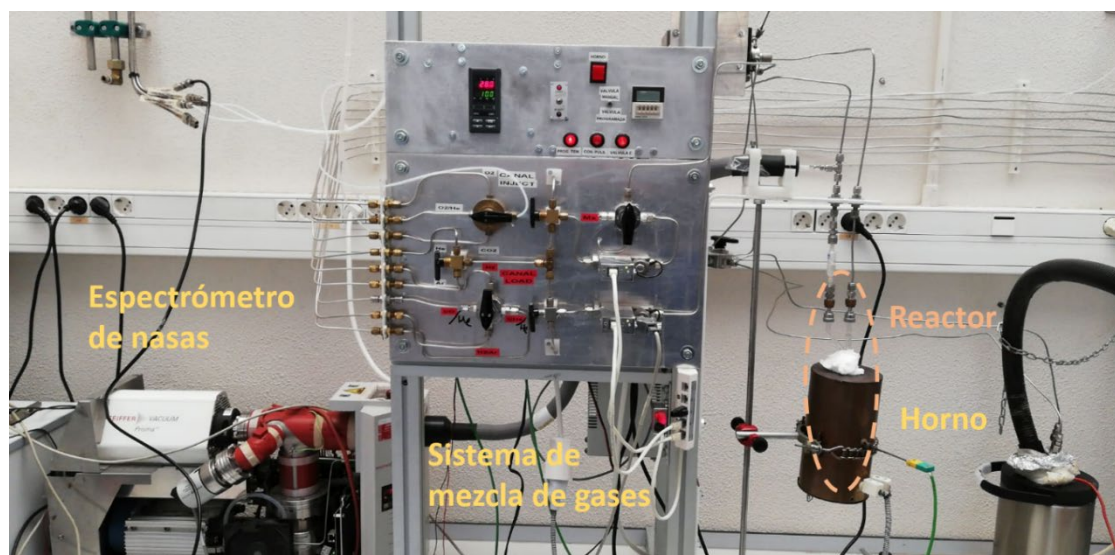


Figura A. 11 Fotografía del equipo de caracterización catalítica

En las experiencias realizadas empleado un detector TCD se recurrió a un sistema de caracterización automatizada AutoChem II 2920 (Figura A. 12), que incorpora una calibración que permite la determinación de las cantidades de gas que ha reaccionado, así como un horno

capaz de calentar hasta 1100 °C. La cantidad de muestra empleada en estos experimentos fue, aproximadamente, 50 mg.



Figura A. 12 AutoChem II 2920

### ***6.2. Desorción y oxidación térmica programada (TPD y TPO)***

La desorción y oxidación térmica programada son técnicas similares a la anterior. La principal diferencia radica en la composición de los gases que se emplean, que en este caso permiten el estudio del comportamiento de los materiales en distintas atmósferas (inertes u oxidantes), en función de la temperatura.

La cantidad de muestra empleada en estos análisis fue 75 mg y la composición de los gases He y 5% O<sub>2</sub>/He, con un flujo de 60 mL/min, para TPD y TPO, respectivamente. El equipo empleado para estas medidas es de similares características al primero descrito en el anterior apartado.

### ***6.3. Actividad catalítica en oxidación de CO***

En estos experimentos se determina el grado de conversión de CO en CO<sub>2</sub>, en presencia de O<sub>2</sub>, haciendo pasar la mezcla de gases a través del material de interés, aumentando progresivamente la temperatura. Como en las medidas anteriores, el equipo utilizado para el análisis de los gases fue un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum Thermostar GSD301T1, con un montaje experimental análogo al descrito para el sistema de H<sub>2</sub>-TPR. En estas medidas, se emplearon 25 mg de muestra diluida en 50 mg de carburo de silicio, para evitar la formación

ANEXO:

de puntos calientes en el lecho catalítico. Debe tenerse en cuenta, que la reacción en cuestión es muy exotérmica.

La composición del gas de reacción fue 1% CO, 0.6% O<sub>2</sub> y 98.4% de He, con un flujo de 100 mL/min, a excepción del experimento recogido en el *Capítulo 4*, en el que se evalúa la influencia de la composición de la mezcla de reacción en la actividad catalítica de las hollanditas, en el que la composición empleada fue 1% CO, 20% O<sub>2</sub> y 79% de He.

La determinación de la conversión de CO a CO<sub>2</sub>, se llevó a cabo según la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \left(1 - \frac{S_{CO}}{Max_{CO}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ec. A 13}$$

Siendo:

$S_{CO}$ : EL valor de la señal del CO a cada valor de temperatura.

$Max_{CO}$ : EL valor máximo de la señal de CO en el experimento.

Nótese que para hacer los cálculos anteriormente mencionados hay que considerar la contribución de la fragmentación del CO<sub>2</sub> a la señal de la relación m/z 28. Asimismo, para poder calcular el valor de la conversión, especialmente a bajas temperaturas, es necesario analizar los gases de reacción cuando no están pasando a través de la muestra. Es importante indicar, asimismo que para emplear la Ec. A 13 resulta imprescindible determinar el valor de la señal de CO a conversión total, del 100%.

En el desarrollo del presente trabajo, generalmente las figuras recogen las señales normalizadas con respecto a la del gas inerte presente en la mezcla gaseosa. Este procedimiento se realiza para obtener perfiles menos ruidosos, en los que no se aprecian artefactos debidos a la variación de la presión en el interior del sistema de detección. De este modo, las señales se normalizan con respecto a la señal del He, salvo en los H<sub>2</sub>-TPR que se realiza con respecto a la del Ar.

#### *6.4. Actividad catalítica en la oxidación preferencial de CO (CO-PROX)*

En la oxidación preferencial de CO, se evalúa la selectividad del material a la oxidación de CO, en presencia de grandes cantidades H<sub>2</sub>, de modo que ambos son susceptibles de ser oxidados de forma competitiva (Reacción A. 3 y Reacción A. 4). En esta reacción no solo se busca

una alta conversión de CO, sino, además, una alta selectividad en el consumo de oxígeno para oxidar a esta molécula (Reacción A. 3). Las reacciones que pueden tener lugar son las siguientes:



La cantidad de muestra empleada en estos experimentos, fue aproximadamente de 25 mg, diluida en 100 mg de SiC. Previamente al ensayo de actividad catalítica se realizó un pretratamiento a 350 °C durante una hora, en una atmosfera de 5% O<sub>2</sub> y 95 % He, con un flujo de 60 mL·min<sup>-1</sup>. Una vez pretratado el catalizador y a temperatura ambiente, se introduce la mezcla de reacción de composición fue 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 50% de H<sub>2</sub> y 48% de He, en un flujo de 100 mL·min<sup>-1</sup>. El calentamiento de la muestra se lleva a cabo en este caso en etapas isotermas durante periodos de 30 min, a temperaturas crecientes. Para pasar de una etapa isotérmica a la siguiente se empleó una rampa de temperatura de 5 °C ·min<sup>-1</sup>.

El montaje experimental empleado para llevar a cabo estas medidas es similar al descrito en H<sub>2</sub>-TPR con un cromatógrafo de gases como detector. Este dispositivo experimental permite la identificación y cuantificación de las especies presentes en la corriente gaseosa a la salida del reactor. El cromatógrafo empleado fue un Bruker 450-GC.

La determinación de las conversiones de O<sub>2</sub> ( $X_{O_2}$ ) (Ec. A 14) y CO ( $X_{CO}$ ) (Ec. A 15), así como de la selectividad del O<sub>2</sub> a la oxidación de CO se calcularon de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$X_{O_2} = \frac{[O_2]_o - [O_2]_f}{[O_2]_o} \cdot 100 \quad \text{Ec. A 14}$$

$$X_{CO} = \frac{[CO]_o - [CO]_f}{[CO]_o} \cdot 100 \quad \text{Ec. A 15}$$

$$S_{CO} = \frac{1}{2} \cdot \frac{[CO]_o - [CO]_f}{[O_2]_o - [O_2]_f} \cdot 100 \quad \text{Ec. A 16}$$

Donde los subíndices indican si se hace referencia a la concentración del gas antes (<sub>o</sub>) o después (<sub>f</sub>) de entrar en contacto con el catalizador.

### 6.5. Reacción de reducción de oxígeno

Las medidas se realizaron en colaboración con el grupo Chimie de la Matière Condensée de Paris dirigido por Dr. D. Portehault.

ANEXO:

En la reacción de reducción de oxígeno, se evalúa el posible comportamiento del catalizador como material de cátodo en baterías de metal aire, de modo que en medio básico, la reacción catódica es la Reacción A. 5, adquiriendo la máxima eficiencia teórica cuando se produce el intercambio de cuatro electrones al menor sobrepotencial posible.



La caracterización se realizó con un electrodo recién preparado, en un sistema con una configuración de tres electrodos: electrodo de referencia de Ag/AgCl, un hilo de Pt como contraelectrodo y con un electrodo de trabajo de tipo RDE (*Rotating Disk Electrode*), de modo que los electrodos giran durante el experimento a 1600 rpm en el seno del electrolito. El electrodo de trabajo está constituido por un composite de negro de carbón, el material a caracterizar y Nafion, un polímero conductor iónico, para asegurar la estabilidad mecánica del electrodo. El composite se depositó por drop-casting en un sustrato de carbón vítreo.

Antes de realizar las medidas, el electrodo de trabajo se hidrató con el electrolito (KOH 0.1M) durante 30 min. Todos los experimentos se realizaron con el electrolito saturado en O<sub>2</sub>, con una velocidad de barrido de 10 mV·s<sup>-1</sup>, realizando cinco ciclos por cada voltamperometría lineal, empleando un potencióstato VPS. Cada medida se repitió entre 3 y 12 veces para asegurar la reproducibilidad de la misma.

La determinación del número promedio de electrones intercambiados en el proceso ORR se realiza empleando el análisis Koutecky-Levich (Ec. A 17), en la región de potencial en la que la transferencia de oxígeno se encuentra limitado, para lo que es necesario recoger curvas voltamperométricas de barrido lineal (*Linear Sweep Voltammograms*, LSV) a distintas velocidades de rotación del electrodo.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{dl}} = \frac{1}{nFAkC^0} + \frac{1}{0.62nFAD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C^0 \omega^{1/2}}$$

Ec. A 17

Donde  $i$  es la densidad de corriente producida,  $i_k$  es la corriente cinética,  $i_{dl}$  es la corriente de límite de difusión,  $n$  el promedio de electrones intercambiados,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo,  $k$  la constante de reducción del oxígeno en una disolución 0.1M de KOH,  $C^0$  la concentración saturada de oxígeno en una disolución 0.1M de KOH,  $D_{O_2}$  coeficiente de difusión del oxígeno,  $\nu$  la viscosidad del electrolito y  $\omega$  la velocidad de rotación del electrodo.

## 7. Bibliografía

---

- [1] S. Fernandez, Síntesis, estudio de las propiedades químicas y comportamiento catalítico de catalizadores de oro soportados en óxidos mixtos basados en cerio con morfología controlada, Dpto Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cadiz, Puerto Real, 2017.
- [2] R. Cesareo, X-Ray Fluorescence Spectrometry, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2000.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pieroti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [4] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condensed Matter*, 192 (1993) 55-69.
- [5] M.A. O'Keefe, P.R. Buseck, S. Iijima, Computed crystal structure images for high resolution electron microscopy, *Nature*, 274 (1978) 322.
- [6] R. Brydson, Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy, John Wiley & Sons2011.
- [7] D.G. González Merchante, Imagen directa de la subred aniónica y catiónica de perovskitas funcionales de Mn por microscopía electrónica con aberración corregida, Dpto. Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2016.
- [8] S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 191913.
- [9] S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara, Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, 110 (2010) 903-923.
- [10] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy. A textbook for Materials Science, Springer2011.
- [11] M. Watanabe, Z. Horita, M. Nemoto, Absorption correction and thickness determination using the  $\zeta$  factor in quantitative X-ray microanalysis, *Ultramicroscopy*, 65 (1996) 187-198.
- [12] J. Aarons, L. Jones, A. Varambha, K.E. MacArthur, D. Ozkaya, M. Sarwar, C.-K. Skylaris, P.D. Nellist, Predicting the Oxygen-Binding Properties of Platinum Nanoparticle Ensembles by Combining High-Precision Electron Microscopy and Density Functional Theory, *Nano Letters*, 17 (2017) 4003-4012.
- [13] J. Liu, J.M. Cowley, High-angle ADF and high-resolution SE imaging of supported catalyst clusters, *Ultramicroscopy*, 34 (1990) 119-128.
- [14] G. Cliff, G.W. Lorimer, The quantitative analysis of thin specimens, 103 (1975) 203-207.
- [15] M. Watanabe, D.B. Williams, The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new  $\zeta$ -factor methods, 221 (2006) 89-109.
- [16] D. Zanaga, T. Altantzis, J. Sanctorem, B. Freitag, S. Bals, An alternative approach for  $\zeta$ -factor measurement using pure element nanoparticles, *Ultramicroscopy*, 164 (2016) 11-16.
- [17] R. Brydson, Electron Energy Loss Spectroscopy, Taylor & Francis Ltd, London, 2001.
- [18] R. Cortés Gil, Vacantes aniónicas y Catiónicas de Perovskitas de Mn: del Orden Estructural al Comportamiento Magnético., Química Inorgánica I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2007.
- [19] R.F. Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York-London, 1996.
- [20] M. Watanabe, E. Okunishi, K. Ishizuka, Analysis of Spectrum-Imaging Datasets in Atomic-Resolution Electron Microscopy, *Microscopy and Analysis*, 23 (2009) 5-7.

- [21] M. Varela, M.P. Oxley, W. Luo, J. Tao, M. Watanabe, A.R. Lupini, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, Atomic-resolution imaging of oxidation states in manganites, *Physical Review B*, 79 (2009) 085117.
- [22] R.D. Leapman, P. Rez, D.F. Mayers, K. L, and M shell generalized oscillator strengths and ionization cross sections for fast electron collisions, 72 (1980) 1232-1243.
- [23] C.C. Ahn, P. Rez, Inner shell edge profiles in electron energy loss spectroscopy, *Ultramicroscopy*, 17 (1985) 105-115.
- [24] G.A. BOTTON, C.C. APPEL, A. HORSEWELL, W.M. STOBBS, Quantification of the EELS near-edge structures to study Mn doping in oxides, 180 (1995) 211-216.
- [25] P.A. Midgley, R.E. Dunin-Borkowski, Electron tomography and holography in materials science, *Nature Materials*, 8 (2009) 271.
- [26] M. Tinoco Rivas, Síntesis y Caracterización (S)TEM avanzada de catalizadores modelo nanoestructurados basados en CeO<sub>2</sub>, Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cadiz, Puerto Real, 2016.
- [27] T. Printemps, G. Mula, D. Sette, P. Bleuet, V. Delaye, N. Bernier, A. Grenier, G. Audoit, N. Gambacorti, L. Hervé, Self-adapting denoising, alignment and reconstruction in electron tomography in materials science, *Ultramicroscopy*, 160 (2016) 23-34.
- [28] M. López-Haro, M. Tinoco, S. Fernández-García, X. Chen, A.B. Hungria, M.Á. Cauqui, J.J. Calvino, A Macroscopically Relevant 3D-Metrology Approach for Nanocatalysis Research, 35 (2018) 1700343.
- [29] W. van Aarle, W.J. Palenstijn, J. De Beenhouwer, T. Altantzis, S. Bals, K.J. Batenburg, J. Sijbers, The ASTRA Toolbox: A platform for advanced algorithm development in electron tomography, *Ultramicroscopy*, 157 (2015) 35-47.



