

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Incorporación de halógenos (Cl, F) en la subred aniónica de  
óxidos complejos de metales de transición (Mn, Fe, Ni)**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Laura Serrador Toledano**

**Directoras**

**Marina Parras Vázquez**  
**Áurea Varela Losada**

**Madrid**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

Incorporación de halógenos (Cl, F) en la subred aniónica de óxidos complejos de metales de transición (Mn, Fe, Ni)

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Laura Serrador Toledano

DIRECTORAS

Marina Parras Vázquez  
Áurea Varela Losada





UNIVERSIDAD  
**COMPLUTENSE**  
MADRID

**TESIS DOCTORAL**

Incorporación de halógenos (Cl, F) en la  
subred aniónica de óxidos complejos  
de metales de transición (Mn, Fe, Ni)

Laura Serrador Toledano

Directoras

Dra. Marina Parras Vázquez

Dra. Áurea Varela Losada

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Programa de Doctorado de Química Avanzada

Madrid, 2023





So, come up to the lab,  
and see what's on the slab!

Dr. Frank-N-Furter, *The Rocky Horror Picture Show*



A mi familia



## Agradecimientos / Acknowledgments

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a cuya dirección quisiera manifestar mi agradecimiento.

Quisiera agradecer a mis directoras de tesis, la Dra. Marina Parras Vázquez y la Dra. Áurea Varela Losada, gracias por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo, por vuestra dedicación, supervisión, confianza y aguante durante todo este tiempo. Por los consejos, apoyo y saber escuchar (aunque soy de poco hablar).

Este agradecimiento también se extiende al resto de integrantes del grupo de Materiales Inorgánicos Funcionales. Gracias al Dr. José M<sup>a</sup> González Calbet por animarme a emprender este viaje, a la Dra. María Hernando y a la Dra. Almudena Torres por compartir su conocimiento y experiencia en algunas de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas, además de su ayuda en la discusión de los resultados y colaboración en el desarrollo de este trabajo; al Dr. Julio Ramírez, a la Dra. M<sup>a</sup> Luisa Ruiz, a la Dra. Raquel Cortés y al Dr. José Alonso por los sabios consejos y apoyo. Por los buenos momentos que hemos pasado.

*To Dr. Alain Demourgues (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) an immense 'merci' for giving me the opportunity to work with, for teaching me different synthesis methods and for making my stay so enjoyable despite not knowing French. Thanks to Étienne Durand for fluorinating all the samples that I had taken with me and those prepared there.*

*I would also like to express my gratitude to Prof. Peter Slater (University of Birmingham) for his implication in my training and making me feel like home during my stay in his department. It opened a window in the development of this thesis. Thanks for welcoming me from my first day there with all the pub lunch, beer festivals and concerts.*

Al equipo del CAI de Difracción de Rayos X de la UCM, en especial al Dr. Julián Velázquez y al Dr. Emilio Matesanz, por toda la ayuda y conocimiento recibido.

Al personal del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, sobre todo al Dr. Javier García por ser parte implicada en los inicios de todo esto y por lo que me ha enseñado, en especial el microscopio SEM; al Dr. Adrián Gómez por enseñarme a defenderme con un microscopio TEM; a D. Juan Garvín, por estar ahí haciendo que todo sea más fácil y echar una mano con el papeleo y a D. Alfredo Fernández por la realización de las medidas con microsonda.

Al Dr. José Luis Martínez, del Instituto de Ciencia de Materiales, por la realización y discusión de las medidas de magnetismo.

A la Dra. Teresa Fernández, del Instituto Laue-Languevin de Grenoble, por su colaboración y ayuda con las medidas de difracción de neutrones.

A Marta y a Remedios por la paciencia y ser la guía administrativa del tercer grado.

A mis compis que se han cruzado durante este viaje, los Danis, Andrea, Irma, Achraf, Ángel, Maider, Alberto, Isa y Javi. Gracias por las risas y todos los buenos momentos.

*To all the people who made me feel so welcomed during my stay in Bordeaux as well as in Birmingham; Specially to Yves, for showing me his beautiful city and its curiosities, to Cathryn, Laura and Phil for making my time there so fun and memorable.*

A toda la gente ciematera por su apoyo en el último empujón: Paco, Guio, Manu, Juanma, Raquel, Montse, Edgar, Mota, Eli, Maribel, Marcelo, Nerea, Rapi, Kique, Gianlu, Dhaval, Cristina, Iole, Regidor, Belit, Jiménez, Ros, María, Sebi y Julia. Gracias Tere y Fernando, ¡a la tercera va la vencida!

A mis amiguis de siempre, Pe, Jessi, Juli y Belén por estar ahí, siempre, incondicionalmente, mudanza mediante. A Yure por arrojar luz sobre el comportamiento magnético. A Ali por todo lo compartido, los conciertos y, por supuesto, el acogimiento en Ámsterdam. Y a Elena, que arreglamos el mundo cada vez que nos vemos.

Un inconmensurable gracias a Pa y Ma por todo lo que me habéis enseñado y apoyado.

A Noe, por absolutamente todo, confianza, ánimo, apoyo, tranquilidad y sobre todo felicidad, mucha felicidad. Gracias por ser mi compi de vida. *Best teacher ever!*

Gracias a todas las personas que me han animado a seguir adelante.

## ÍNDICE

Resumen / Abstract .....	1
Capítulo I. Introducción .....	5
I.1 Introducción .....	7
I.2 Bibliografía .....	11
Capítulo II. Técnicas Experimentales .....	15
II.1 Técnicas de caracterización composicional .....	17
- Análisis termogravimétrico (ATG) .....	17
- Determinación de Fe(IV): retro-valoración con sal de Mohr .....	18
- Análisis espectroscópicos asociados a la microscopía electrónica .....	19
· Espectroscopía por dispersión de energías de rayos X (XEDS).....	20
· Análisis composicional por microsonda (WDS) .....	21
· Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS) .....	22
II.2 Técnicas de caracterización morfológica .....	23
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	23
II.3 Técnicas de caracterización estructural y microestructural .....	24
- Difracción de rayos X (DRX) .....	24
- Difracción de neutrones (DN).....	26
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	26
II.4 Caracterización magnética.....	28
II.5 Conductividad iónica.....	29
II.6 Bibliografía .....	30
Capítulo III. Métodos de Síntesis .....	31
III.1 Métodos de síntesis .....	33
- Método cerámico .....	33
- Método de coprecipitación .....	33
- Método Sol-Gel.....	34
- Síntesis a reflujo en medio básico .....	35
- Método de flujo para el crecimiento de monocristales .....	35

III.2 Métodos de halogenación .....	36
- Métodos de cloración .....	36
- Métodos de fluoración .....	37
III.3 Bibliografía .....	39
Capítulo IV. Halogenación de politipos hexagonales de BaFeO <sub>3-δ</sub> .....	43
IV.1 Introducción.....	45
IV.2 Resultados obtenidos .....	48
IV.2.1 (hhchc) <sub>2</sub> -10H BaFeCl <sub>0.13</sub> O <sub>2.48</sub> .....	48
IV.2.2 (hchc)-4H BaFeCl <sub>0.13</sub> O <sub>2.26</sub> .....	52
IV.2.3 Artículo Chlorine Insertion Promoting Iron Reduction in Ba-Fe Hexagonal Perovskites: Effect on the Structural and Magnetic Properties.....	59
Supporting information.....	69
IV.2.4 Preparación de monocristales (hchc)-4H BaFeCl <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> por el método de flujo .....	79
- Estudio morfológico y composicional .....	82
IV.2.5 Inserción de flúor en el sistema Ba-Fe-O .....	87
- Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> / 2 PVDF .....	89
- BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 1 PVDF.....	91
IV.3 Conclusiones .....	95
IV.4 Bibliografía .....	96
Capítulo V. Fluoración de la fase La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub> (término n = 1 de la serie de Ruddlesden-Popper) .....	99
V.1 Introducción.....	101
V.2 Resultados obtenidos .....	107
V.2.1 Síntesis y caracterización del óxido La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub> .....	107
V.2.1.1 Síntesis por coprecipitación .....	107
V.2.1.2 Síntesis por Sol-Gel.....	112
V.2.1.3 Estudio morfológico .....	116
V.2.2 Fluoración del óxido La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub> .....	117
V.2.2.1 Análisis composicional.....	119
V.2.3 Estudio por Difracción de neutrones.....	121

V.2.4 Estudio por microscopía electrónica de transmisión y técnicas espectroscópicas asociadas .....	125
V.3 Conclusiones .....	135
V.4 Bibliografía .....	136
Capítulo VI. Fluoración de la hidroxiapatita $Sr_5[(Mn_{1-x}Si_x)O_4]_3(OH)_{1-3x}$ ( $x = 0 - 0.058$ )..	141
VI.1 Introducción.....	143
VI.2 Resultados obtenidos .....	145
- Estabilidad térmica .....	148
VI.3 Artículo Hydroxyapatites as versatile inorganic hosts of unusual pentavalent manganese cations .....	153
Supporting information .....	163
VI.4 Conclusiones .....	187
VI.4 Bibliografía .....	188



## Resumen

El objetivo principal de esta tesis es el estudio sistemático de la incorporación de halógenos (Cl, F) en la subred aniónica de óxidos complejos de metales de transición (Mn, Fe, Ni) con distintas estructuras:  $\text{BaFeO}_{3-\delta}\text{X}_x$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) tipo perovskita,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  y  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x$  con estructura apatita. Para llevar a cabo este objetivo se ha puesto a punto la síntesis de nuevos materiales a partir de la halogenación de óxidos u oxihidróxidos como precursores, y cloruros metálicos y polímeros orgánicos fluorados como agentes halogenantes. Se ha realizado la caracterización composicional, estructural y microestructural de todos los productos obtenidos así como el estudio de sus propiedades físicas.

Se ha preparado el oxiclورو  $\text{BaFeCl}_{0.13(2)}\text{O}_{2.48(2)}$ , con Fe en estado de oxidación medio de +3.08, que presenta una estructura  $(hhch)_2-10\text{H}$ . En este compuesto, tanto las capas cúbicas como las hexagonales presentan deficiencia en oxígeno; la más deficitaria es la capa hexagonal del bloque estructural  $chc$  en la que se acomoda el cloro  $h$ - $[\text{BaCl}_{0.65}\text{O}_{0.90(3)}]$ . Entre  $700\text{ }^\circ\text{C} - 900\text{ }^\circ\text{C}$  este oxiclورو se reduce, de forma reversible, hasta una composición  $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.34}$  manteniéndose la fase  $10\text{H}$ . A temperaturas por encima de  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , la muestra se reduce hasta una composición  $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.26}$ . Este proceso irreversible va acompañado de una transición de fase del politipo  $10\text{H}$  inicial al  $(hc)_2-4\text{H}$  que constituye el primer ejemplo de un oxiclورو con este tipo estructural. Hemos determinado la estructura magnética de ambos oxicluros,  $10\text{H}-\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.48}$  y  $4\text{H}-\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.26}$  que es similar, y consiste en capas ferromagnéticas con los momentos magnéticos orientados antiferromagnéticamente perpendiculares al eje  $c$  ( $T_N(10\text{H}) \approx 720\text{ K}$  y  $T_N(4\text{H}) \approx 730\text{ K}$ ). Además, se han preparado monocristales (de color negro, forma de prisma hexagonal apicado y tamaño de hasta  $3\text{ mm}$ ) con estructura  $4\text{H}$  y composición  $\text{BaFeCl}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.22 - 0.30$ ). Sin embargo, en estos cristales, la fase  $4\text{H}$   $\text{BaFeClO}$  presenta inclusiones  $3\text{D}$  de una fase sin Cl y de composición  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . Por último, se ha llevado a cabo la fluoración de los óxidos  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  y  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  sin mucho éxito ya que ésta no ocurre de forma topotáctica. Se produce la descomposición de los óxidos precursores obteniéndose productos amorfos, aunque pueden observarse dominios cristalinos que podrían corresponder a la fase de simetría cúbica  $\text{BaFeO}_2\text{F}$ .

Se han sintetizado y caracterizado oxifluoruros de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  por fluoración topotáctica del óxido precursor  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0.21 < \delta < 0.35$ ), preparado por distintas rutas de síntesis. Combinando distintas técnicas de caracterización (análisis termogravimétrico, espectroscopia EDX y difracción de neutrones) hemos podido determinar que en el oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  el contenido en oxígeno del óxido precursor se mantiene y el flúor se incorpora a la estructura, en un proceso de fluoración oxidativa, aumentando el estado de oxidación medio del Ni de +2.54 a +2.84. Hemos realizado un detallado estudio a nivel atómico por microscopia electrónica y técnicas espectroscópicas asociadas, poniendo de manifiesto, por primera vez, la presencia de

orden en la subred aniónica de oxifluoruros del término  $n = 1$  de la familia de Ruddlesden y Popper. La incorporación de flúor en el óxido tiene lugar de forma ordenada, ocupando 1 de cada 5 planos  $\{202\}$  de la celda  $Fmmm$ , dando lugar a una nueva celda de parámetros reticulares  $a = 5a_0$ ,  $b = b_0$  y  $c = c_0$ .

Por último, se han preparado y caracterizado los oxihidróxidos de Mn,  $Sr_5(Mn_{0.947}Si_{0.053}O_4)_3(OH)_{0.841}$  y  $Sr_5(MnO_4)_3OH$  que, además, se han utilizado como precursores en la preparación de los oxifluoruros  $Sr_5[Mn_{0.942(3)}Si_{0.058(3)}O_4]_3F_{0.83(1)}$  y  $Sr_5(MnO_4)_3(OH)_{0.1}F_{0.9}$ . La detallada caracterización composicional y estructural de estos oxihidróxidos ha permitido determinar que el óxido descrito en bibliografía como  $Sr_2(Mn^V O_4)OH$  cristaliza con la estructura tipo apatita  $Sr_5(MnO_4)_3X$  con relación catiónica Sr:Mn = 5:3. Se ha determinado la presencia de grupos hidroxilo y/o de iones fluoruro por difracción de neutrones y análisis composicional observando que la mitad de los túneles hexagonales de la estructura están ocupados por estos iones distribuidos estadísticamente al azar. El estado de oxidación del Mn en todas estas fases preparadas es V, lo que nos ha permitido caracterizar este inusual estado de oxidación por espectroscopía EELS. Este estudio se ha realizado a baja temperatura debido a que las muestras son muy sensibles bajo el haz de electrones, y se han preparado distintos óxidos mixtos de Mn para utilizar como patrones de Mn II, III, IV y V. El estudio de conductividad iónica de las muestras dopadas con silicio ha permitido proponer dos caminos de conducción que deben ocurrir simultáneamente a lo largo del eje c. El primero de ellos involucraría exclusivamente a los iones  $O^{2-}$  que bordearían las posiciones Mn/Si, y el segundo serían los iones  $OH^-/F^-$  a través de los túneles de la estructura.

---

**Abstract**

The main objective of this thesis is the systematic study of the incorporation of halogens (Cl, F) within the anionic sublattice of complex transition metal oxides (Mn, Fe, Ni) with different structures: perovskite type  $\text{BaFeO}_{3-\delta}\text{X}_x$  ( $X = \text{Cl}$ ),  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  and  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x$  with apatite structure. To achieve this purpose, new materials have been prepared from the halogenation of oxides or oxyhydroxides as precursors, and metal chlorides and fluorinated organic polymers as halogenating agents. All the products obtained have been subjected to compositional, structural and microstructural characterisation, as well as to the study of their physical properties.

The oxychloride  $\text{BaFeCl}_{0.13(2)}\text{O}_{2.48(2)}$  has been prepared with the average Fe oxidation state +3.08, which has a  $(hhchc)_2$ -10H structure. In this compound, both cubic and hexagonal layers are oxygen deficient; the most oxygen deficient is the hexagonal one of the  $chc$  structural block in which the  $h$ - $[\text{BaCl}_{0.65}\text{O}_{0.90(3)}]$  chlorine is accommodated. Between 700 °C – 900 °C this oxychloride is reversibly reduced to a composition  $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.34}$ , maintaining the 10H-phase. At temperatures above 1050 °C, the sample is reduced to a  $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.26}$  composition. This irreversible process is accompanied by a phase transition from the initial 10H to the  $(hc)_2$ -4H polytype, which is the first example of an oxychloride with this structural type. We have determined the magnetic structure of both oxychlorides, 10H- $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.48}$  and 4H- $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.26}$  which is similar, consisting of ferromagnetic layers with the magnetic moments oriented antiferromagnetically perpendicular to the  $c$ -axis ( $T_N$ 10H  $\approx$  720 K and  $T_N$ 4H  $\approx$  730 K). In addition, single crystals (black, hexagonal prism shape and size up to 3 mm) with 4H structure and  $\text{BaFeCl}_x\text{O}_{3-\delta}$  composition ( $x = 0.22 - 0.30$ ) have been prepared. However, in these crystals, the 4H  $\text{BaFeClO}$  phase shows 3D inclusions of a Cl-free phase of  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  composition. Finally, fluorination of the  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  and  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  oxides has been carried out without much success as this does not occur topotactically. The decomposition of the precursor oxides takes place obtaining amorphous products, although crystalline domains that could correspond to the cubic symmetry phase  $\text{BaFeO}_2\text{F}$  can be observed.

Oxyfluorides of composition  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  have been prepared and characterised by topotactic fluorination of the precursor oxide  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0.21 < \delta < 0.35$ ) (prepared by different synthesis methods). In the oxyfluoride  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$ , combining different characterisation techniques (thermogravimetric analysis, EDX spectroscopy and neutron diffraction) we have been able to determine that the oxygen content of the precursor oxide is preserved and fluorine is incorporated into the structure, through an oxidative fluorination process, increasing the average Ni oxidation state from +2.54 to +2.84. We have carried out a detailed study at the atomic level by electron microscopy and associated spectroscopic techniques, revealing, for the first time, the presence of order in the anionic sublattice of oxyfluorides of the  $n = 1$  term of the Ruddlesden – Popper phases. The incorporation of fluorine into the oxide takes place in an ordered pattern,

---

occupying 1 out of 5 {202} planes of the *Fmmm* cell, giving rise to a new cell of lattice parameters  $a = 5a_0$ ,  $b = b_0$  and  $c = c_0$ .

Finally, the Mn oxyhydroxides  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{0.947}\text{Si}_{0.053})\text{O}_4]_3(\text{OH})_{0.74(3)}$  and  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$  which, in addition, have been used as precursors to the preparation of the oxyfluorides  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{0.942}\text{Si}_{0.058})\text{O}_4]_3\text{F}_{0.826}$  and  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})_{0.1}\text{F}_{0.9}$ . The detailed compositional and structural characterisation of these oxyhydroxides has allowed us to determine that the oxide described in the literature as  $\text{Sr}_2(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{OH}$  crystallises with the apatite-like structure  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{X}$  with Sr:Mn cation ratio = 5:3. The presence of hydroxyl groups and/or fluoride ions has been determined by neutron diffraction and compositional analysis showing that half of the hexagonal tunnels of the structure are occupied by these ions distributed in a statistically random manner. The oxidation state of Mn in all these prepared phases is V, which has allowed us to characterise this unusual oxidation state by EELS spectroscopy. This study has been carried out at low temperature because the samples decomposed too quickly under the electron beam, and different Mn mixed oxides have been prepared to be used as Mn II, III, IV and V standards. The study of the ionic conductivity of the silicon-doped samples has allowed us to propose two conduction paths that must occur simultaneously along the c-axis. The first one would involve exclusively  $\text{O}^{2-}$  ions surrounding Mn/Si positions, and the second one would be the  $\text{OH}^-/\text{F}^-$  ions through the tunnels of the structure.

Capítulo I  
Introducción



## I.1 INTRODUCCIÓN

La estructura y propiedades de un sólido están íntimamente relacionadas con la composición química del mismo, de forma que uno de los mayores retos de la ciencia de materiales es modificar y ajustar las características electrónicas y estructurales de los compuestos variando su composición. Para ello, las estrategias sintéticas más sencillas y, por lo tanto, más frecuentes, suelen implicar sustituciones catiónicas iso o aliovalentes y/o el uso de atmósferas controladas ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ...) para modificar el estado de oxidación de los metales en la subred catiónica y, en el caso de óxidos, el contenido en oxígeno en la aniónica. Otra posibilidad, menos explorada, pero cada vez más utilizada, es modificar la naturaleza química de la subred aniónica, sustituyendo el oxígeno por otros aniones y/o incorporando nuevos aniones en la subred aniónica.

Los óxidos de metales de transición con estructura tipo perovskita o relacionada con ésta, con composiciones estequiométricas, entre otras,  $ABO_3$ ,  $A_2BO_4$ , o no estequiométricas,  $ABO_{3-\delta}$ ,  $A_2BO_{4+\delta}$  ( $A = TR, AT$ ;  $B = Metal\ de\ transición$ ) son especialmente interesantes por su flexibilidad composicional. Acomodan variaciones tanto en la subred catiónica, naturaleza química de los cationes y su relación, índice de coordinación, etc., como en la aniónica, variando el contenido en oxígeno (ajustando el estado de oxidación de los metales B) o sustituyéndolo parcialmente por otras especies aniónicas, como iones hidruro<sup>[1, 2]</sup>, haluro<sup>[3-6]</sup> o nitruro<sup>[7]</sup>, sin importantes cambios estructurales. Como resultado, se genera una cantera de materiales inorgánicos con una extensa variedad de propiedades físicas y químicas, como multiferroicidad<sup>[8-10]</sup>, superconductividad a alta temperatura<sup>[11]</sup>, magnetorresistencia<sup>[12-14]</sup>, actividad catalítica y fotocatalítica<sup>[15]</sup>, etc...

Los compuestos inorgánicos sintetizados y estudiados en este trabajo contienen como metales de transición Fe, Ni o Mn.

Las perovskitas de hierro proporcionan materiales útiles en un amplio espectro de áreas de investigación y aplicaciones que incluyen la catálisis<sup>[16, 17]</sup> el almacenamiento de energía<sup>[18, 19]</sup> y los dispositivos magnéticos y eléctricos<sup>[20]</sup>. La versatilidad del Fe proviene de su capacidad para presentar una amplia gama de estados de oxidación e índices de coordinación. Los estados de oxidación más comunes del Fe son II, III y, en óxidos mixtos, y dependiendo de las condiciones de preparación, el IV.

El Fe puede estabilizarse en los huecos octaédricos de oxígeno que se generan a partir de bien un empaquetamiento cúbico o bien una mezcla de empaquetamiento cúbico y hexagonal de capas  $AO_3$ . Por ejemplo, las ferritas de Ca ( $CaFe^{IV}O_3$ )<sup>[21]</sup> y de La ( $LaFe^{III}O_3$ )<sup>[22]</sup> adoptan la estructura tipo perovskita cúbica (3C), mientras la de Ba,  $BaFe^{III,IV}O_{3-\delta}$ , es isoestructural con el  $BaTiO_3$ <sup>[23]</sup> y cristaliza en el tipo 6H de secuencia de capas *hcchcc* que corresponde a uno de los politipos que pueden estabilizarse entre la perovskita cúbica, 3C, y la hexagonal 2H (empaquetamiento hexagonal de las capas  $AO_3$ )<sup>[24]</sup>.

La variedad de fases que contienen Fe, y que estructuralmente se relacionan con la perovskita, cúbica y/o hexagonal, se amplía si consideramos que las capas  $[AO_3]$  pueden alternarse con capas de composición,  $[BaO_{1-\delta}Cl_y]$  cúbicas o hexagonales. Esta incorporación de cloro en la subred aniónica del óxido modifica las características estructurales, el estado de oxidación y el entorno de coordinación del Fe y las propiedades físicas del óxido precursor<sup>[25]</sup>. Este aspecto se aborda en el capítulo IV de esta memoria que recoge la síntesis y caracterización del oxiclورو (hhchc)<sub>2</sub>-10H BaFeCl<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> estable en el margen de composición aniónica  $\delta = 0.5 - 0.66$  (estado de oxidación medio del Fe de 3.1 a 2.81),  $y = 0.13$ . Para un contenido en oxígeno inferior a 2.34 ( $\delta > 0.66$ ) este oxiclورو sufre una transición de fase del politipo 10H al hchc-4H BaFe Cl<sub>y</sub> O<sub>2.26</sub>. En este proceso de reducción, la cantidad de cloro se mantiene constante. Se han obtenido cristales de este oxiclورو por el método de flujo. Se caracterizan estructuralmente los dos oxicluros estabilizados, 10H y 4H, y se estudia su comportamiento magnético. Estos sistemas muestran cómo la incorporación de dos aniones en una estructura modifica de forma importante las propiedades estructurales y físicas de los óxidos precursores.

La inserción de flúor en óxidos de metales de transición despertó un enorme interés desde que, en 1994, la fluoración de un óxido no superconductor, Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, condujo a una fase superconductor, Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>F<sub>2+δ</sub><sup>[26]</sup>. A partir de este trabajo, se ha estudiado el efecto de la inserción de flúor en la subred de oxígenos de muchos óxidos de metales de transición con estructura tipo perovskita, o fases de Ruddlesden-Popper<sup>[27, 28]</sup>. El desarrollo de rutas de reacción topotáctica a bajas temperaturas, utilizando polímeros fluorados como agentes fluorantes, ha posibilitado la preparación de un elevado número de oxifluoruros<sup>[3]</sup>. No obstante, la fluoración de óxidos a baja temperatura requiere una cierta movilidad aniónica, bien por la presencia de vacantes aniónicas o bien por la presencia de sitios intersticiales. La mayor parte de los óxidos precursores fluorados a bajas temperaturas, cumplen estas características estructurales: *i*) en la estructura tipo K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> hay vacantes intersticiales que pueden ocuparse por iones F<sup>-</sup>. La inserción de flúor suele ir acompañada de un pequeño reajuste de los iones óxido y/o de giros en los poliedros de coordinación del catión; *ii*) en los materiales con estructura tipo perovskita no hay sitios intersticiales pero es muy común la presencia de vacantes aniónicas que facilitan el proceso de fluoración.

La reducción y oxidación de metales de transición juega un importante papel en la catálisis de reacciones electroquímicas tales como la reacción de reducción de oxígeno (*Oxygen Reduction Reaction*, ORR) en pilas de combustible, o en la de generación de oxígeno (*Oxygen Evolution Reaction*, OER) en celdas electroquímicas. El desarrollo de catalizadores para estos procesos es un importante desafío en el área de investigación de energías renovables.

En los últimos años, se han investigado las propiedades catalíticas (OER) de óxidos de metales de transición 3d como alternativa a los de Ir o Ru que se usan tradicionalmente. La utilización de efectos inductivos en electrocatálisis es un método efectivo para modular las prestaciones del material<sup>[29]</sup>. La actividad de los sitios activos (metales) puede modificarse combinando metales de diferente electronegatividad lo que induce la tendencia a donar o captar densidad electrónica. En óxidos o compuestos de coordinación, la sustitución de un metal por otro puede resultar en una redistribución de la densidad electrónica entre el M y los ligandos que puede repercutir en la actividad de los sitios activos del catalizados. Esta actividad puede también modificarse sustituyendo el oxígeno por el flúor. Dado que el flúor es el elemento más electronegativo del sistema periódico, sustrae densidad electrónica de los metales vecinos, alterando la estructura electrónica del metal de transición. Sin embargo, la baja conductividad electrónica de los fluoruros  $M_xF_y$ , limita enormemente su aplicación como catalizadores en las reacciones OER. En este contexto, los oxifluoruros  $M_xO_yF_z$  pueden ser una alternativa interesante. Recientemente, K. Lemoine y otros<sup>[30]</sup> han preparado y caracterizado una serie de oxifluoruros hidratados de Ni/Fe y Co/Fe que parecen dar buenos resultados como catalizadores OER. En particular, el compuesto  $NiFe_2O_{1.8}F_{4.4}$ , presenta, en relación con el óxido correspondiente,  $NiFe_2O_4$ , una excelente actividad catalítica que se relaciona con la retirada de densidad electrónica de las especies Ni y Fe por los aniones  $F^-$  del oxifluoruro.

La inserción/sustitución de iones  $F^-$  en la subred aniónica de otros dos materiales inorgánicos se trata en los capítulos V y VI. Como indicábamos anteriormente, la fluoración topotáctica de óxidos requiere una cierta movilidad aniónica. Por ello, hemos elegido como precursores, el óxido mixto de La y Ni,  $La_2NiO_4$ , término  $n = 1$  de la familia de Ruddlesden y Popper<sup>[27]</sup> y tres compuestos inorgánicos que cristalizan en estructuras con túneles en los que, a priori, podría incorporarse el flúor. Dos óxidos\* de Ba y Fe,  $Ba_3Fe_2O_6$ <sup>[31]</sup> y  $Ba_2FeO_4$ <sup>[32]</sup> y la hidroxiapatita de Sr y Mn, de fórmula general  $Sr_5[(Mn_{1-x}Si_x)O_4]_3(OH)_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ).

La estructura de los compuestos tipo Ruddlesden-Popper,  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}\square_2$  ( $\square$ : posición intersticial) puede construirse a partir de la alternancia de  $n$  capas perovskita  $ABO_3$  y una AO tipo NaCl. En los óxidos estequiométricos las posiciones aniónicas correspondientes a los oxígenos ecuatoriales y apicales de los octaedros  $[BO_6]$  de los bloques perovskita están completos, pero quedan sin ocupar posiciones intersticiales ( $2/\text{fórmula}$ ) en las capas tipo NaCl que pueden ser ocupadas por iones oxígeno u otros aniones como, por ejemplo, fluoruros. La fluoración de estos óxidos puede ser oxidativa, si el flúor se incorpora en las posiciones intersticiales, o no oxidativa si sustituye al oxígeno ( $2F^-$  por  $1 O^{2-}$ ).

---

\* Los resultados de la fluoración de estos óxidos se recogen en el capítulo IV dedicado a la Halogenación de fases en el sistema Ba-Fe-O.

En el capítulo V se recogen los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_x$  ( $x = 0.3$ ), obtenido a partir del óxido por reacción topotáctica con un polímero fluorado. La caracterización estructural y microestructural de este compuesto ha puesto de manifiesto que la incorporación de flúor tiene lugar de forma ordenada, de manera que estos iones ocupan 1 de cada 5 planos  $\{202\}$  de la celda  $Fmmm$ , dando lugar a una nueva de parámetros reticulares  $a = 5a_0$ ,  $b = b_0$  y  $c = c_0$ . En esta nueva celda, los oxígenos extra, en relación con el óxido estequiométrico, se encuentran al azar en el resto de las posiciones intersticiales de la estructura.

Por último, la síntesis y caracterización del oxihidróxido de Mn,  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3(\text{OH})_{1-3x}$ , su fluoración y la caracterización de los productos fluorados, se recoge en el capítulo VI de esta memoria. El interés en estos materiales es múltiple. En primer lugar, la bibliografía recoge un oxihidróxido de Mn en el que, si bien la relación catiónica Sr:Mn analizada es 2:1, cristaliza con la estructura apatita (relación Sr:Mn = 5:3)<sup>[33]</sup>. La detallada caracterización composicional y estructural del oxihidróxido  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3(\text{OH})_{1-3x}$  ha permitido clarificar esta discrepancia. En segundo lugar, el estado de oxidación del Mn en estas fases es V, lo que nos ha permitido caracterizar este inusual estado de oxidación por espectroscopia EELS. En cuanto a la fluoración de estos precursores, hay que tener en cuenta que la estructura apatita es una estructura muy abierta que presenta grandes túneles en los que se alojan diferentes aniones (haluro, grupos hidroxilo...), por ello, y con la idea de incorporar aniones  $\text{F}^-$  en estas cavidades, hemos fluorado topotácticamente los oxihidróxidos  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3(\text{OH})_{1-3x}$  que se caracterizan por diferentes técnicas difractométricas y por microscopia electrónica y técnicas espectroscópicas asociadas. El trabajo se completa con el estudio de las propiedades magnéticas y la conductividad iónica de los compuestos obtenidos.

## I.2 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Michael A. Hayward and Matthew J. Rosseinsky, *Cool conditions for mobile ions*, Nature, vol. 450, 7172, 960-961, (2007).
- [2] Takeshi Yajima, Atsushi Kitada, Yoji Kobayashi, Tatsunori Sakaguchi, Guillaume Bouilly, Shigeru Kasahara, Takahito Terashima, Mikio Takano, and Hiroshi Kageyama, *Epitaxial Thin Films of  $ATiO_{3-x}H_x$  ( $A = Ba, Sr, Ca$ ) with Metallic Conductivity*, Journal of the American Chemical Society, vol. 134, 21, 8782-8785, (2012).
- [3] Oliver Clemens and Peter R. Slater, *Topochemical modifications of mixed metal oxide compounds by low-temperature fluorination routes*, Reviews in Inorganic Chemistry, vol. 33, 2-3, 105-117, (2013).
- [4] Colin Greaves and M. Grazia Francesconi, *Fluorine insertion in inorganic materials*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 3, 2, 132-136, (1998).
- [5] Emma E. McCabe and Colin Greaves, *Fluorine insertion reactions into pre-formed metal oxides*, Journal of Fluorine Chemistry, vol. 128, 4, 448-458, (2007).
- [6] Kerstin Wissel, Jonas Heldt, Pedro B. Groszewicz, Supratik Dasgupta, Hergen Breitzke, Manuel Donzelli, Aamir I. Waidha, Andrew Dominic Fortes, Jochen Rohrer, Peter R. Slater, Gerd Buntkowsky, and Oliver Clemens, *Topochemical Fluorination of  $La_2NiO_{4+d}$ : Unprecedented Ordering of Oxide and Fluoride Ions in  $La_2NiO_3F_2$* , Inorganic Chemistry, vol. 57, 11, 6549-6560, (2018).
- [7] Songhak Yoon, Kwanghyo Son, Stefan G. Ebbinghaus, Marc Widenmeyer, and Anke Weidenkaff, *Ferromagnetism in nitrogen and fluorine substituted  $BaTiO_3$* , Journal of Alloys and Compounds, vol. 749, 628-633, (2018).
- [8] Gustau Catalan and James Scott, *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*, Advanced Materials, vol. 21, 2463-2485, (2009).
- [9] Xiangyi Cheng, Xiaoxiong Wang, Hongshun Yang, Keqing Ruan, and Xiaoguang Li, *Multiferroic properties of the layered perovskite-related oxide  $La_6(Ti_{0.67}Fe_{0.33})_6O_{20}$* , Journal of Materials Chemistry C, vol. 3, 17, 4482-4489, (2015).
- [10] Jing Ma, Jiamian Hu, Zheng Li, and Ce-Wen Nan, *Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films*, Advanced Materials, vol. 23, 9, 1062-1087, (2011).
- [11] C. N. R. Rao, *Perovskite oxides and high-temperature superconductivity*, Ferroelectrics, vol. 102, 1, 297-308, (1990).
- [12] Peter. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong, *Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Physical Review Letters, vol. 75, 18, 3336-3339, (1995).
- [13] A. Urushibara, Yutaka Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, Giyuu Kido, and Y. Tokura, *Insulator-Metal Transition and Giant Magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Phys. Rev. B, vol. 51, 20, (1995).

- 
- [14] Yoshinori Tokura. *Colossal Magnetoresistive Oxides*. London, 2000.
- [15] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura, *Metal-insulator transitions*, *Reviews of Modern Physics*, vol. 70, 4, 1039-1263, (1998).
- [16] Binghong Han, Alexis Grimaud, Livia Giordano, Wesley T. Hong, Oscar Diaz-Morales, Lee Yueh-Lin, Jonathan Hwang, Nenian Charles, Kelsey A. Stoerzinger, Wanli Yang, Marc T. M. Koper, and Yang Shao-Horn, *Iron-Based Perovskites for Catalyzing Oxygen Evolution Reaction*, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, 15, 8445-8454, (2018).
- [17] Bo Jiang, Lin Li, Qian Zhang, Jing Ma, Haotian Zhang, Kewei Yu, Zhoufeng Bian, Xiaoliang Zhang, Xuehu Ma, and Dawei Tang, *Iron-oxygen covalency in perovskites to dominate syngas yield in chemical looping partial oxidation*, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, 22, 13008-13018, (2021).
- [18] Nagihan Delibaş, Soudabeh Bahrami Gharamaleki, Masrour Mansouri, and Aligholi Niaie, *Reduction of operation temperature in SOFCs utilizing perovskites*, *International Advanced Researches and Engineering Journal*, vol. 6, 1, 56-67, (2022).
- [19] Fellipe Sartori da Silva and Teófilo Miguel de Souza, *Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review*, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, 41, 26020-26036, (2017).
- [20] Wilma Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, *Nature*, vol. 442, 7104, 759-765, (2006).
- [21] Yasuo. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada, and M. Shimada, *Preparation and characterization of stoichiometric CaFeO<sub>3</sub>*, *Materials Research Bulletin*, vol. 13, 1, 61-66, (1978).
- [22] Junichiro Mizusaki, Masafumi Yoshihiro, Shigeru Yamauchi, and Kazuo Fueki, *Thermodynamic quantities and defect equilibrium in the perovskite-type oxide solid solution La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>*, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 67, 1, 1-8, (1987).
- [23] R. D. Burbank and H. T. Evans, *The crystal structure of hexagonal barium titanate*, *Acta Crystallographica*, vol. 1, 330-336, (1948).
- [24] Antoine Hardy, *Structures cristallines de deux variétés allotropiques de manganite de baryum. Nouvelle structure ABO<sub>3</sub>*, *Acta Crystallographica*, vol. 15, 179-181, (1962).
- [25] Alla Arakcheeva, Wen Hua Bi, Priya Ranjan Baral, and Arnaud Magrez, *Self-flux-grown Ba<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>ClO<sub>9.5-x</sub> crystals exhibiting structures with tunable modulation*, *CrystEngComm*, vol. 24, 19, 3529-3536, (2022).
- [26] M. Ai-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves, and M. Slaski, *Synthesis and superconducting properties of the strontium copper oxy-fluoride Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>F<sub>2+δ</sub>*, *Nature*, vol. 369, 6479, 382-384, (1994).
- [27] S. N. Ruddlesden and P. Popper, *New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type*, *Acta Crystallographica*, vol. 10, 534, (1957).
-

- [28] S. N. Ruddlesden and P. Popper, *The compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and its structure*, Acta Crystallographica, vol. 11, 54, (1958).
- [29] Denis A. Kuznetsov, Binghong Han, Yang Yu, Reshma R. Rao, Jonathan Hwang, Yuriy Román-Leshkov, and Yang Shao-Horn, *Tuning Redox Transitions via Inductive Effect in Metal Oxides and Complexes, and Implications in Oxygen Electrocatalysis*, Joule, vol. 2, 2, 225-244, (2018).
- [30] Kévin Lemoine, Jérôme Lhoste, Annie Hémon-Ribaud, Nina Heidary, Vincent Maisonneuve, Amandine Guet, and Nikolay Kornienko, *Investigation of mixed-metal (oxy)fluorides as a new class of water oxidation electrocatalysts*, Chemical Science, vol. 10, 40, 9209-9218, (2019).
- [31] Margherita Montorsi and Cesare Brisi, *A New Compound Related to the  $BaO-Fe_2O_3$* , Annali di Chimica, vol. 62, 641-645, (1972).
- [32] Hiromichi Mitsuda, S. Mori, and C. Okazaki, *The crystal structure of barium monoferrite,  $BaFe_2O_4$* , Acta Crystallographica Section B, vol. 27, 6, 1263-1269, (1971).
- [33] Enrique Baran and P. Aymonino, *Herstellung und Eigenschaften der Verbindungen  $Sr_2(MnO_4)OH$  und  $Sr_2(MnO_4)OH \cdot 2H_2O$* , Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, vol. 100, 1674, (1969).



Capítulo II  
Técnicas Experimentales



En este apartado se describen los aspectos más relevantes de las técnicas de caracterización composicional, morfológica, estructural y magnética utilizadas a lo largo de este trabajo, así como las condiciones de medida más habituales que se han utilizado en cada una de ellas.

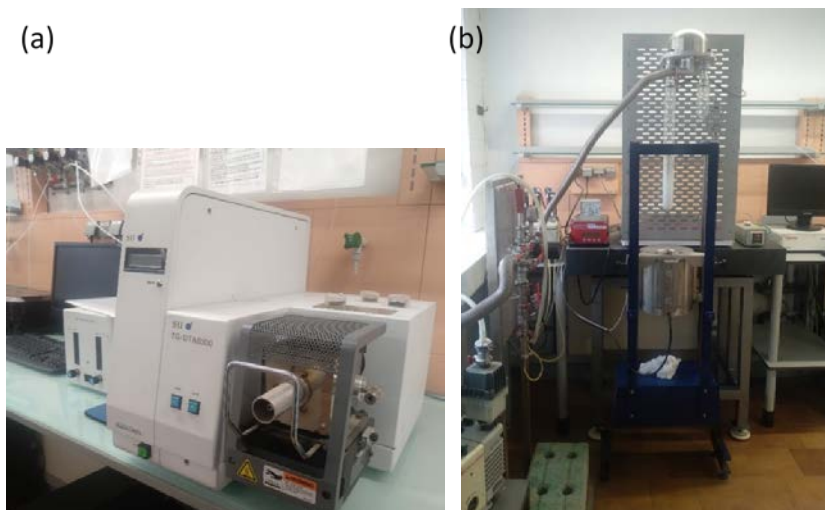
## II.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL

### - Análisis termogravimétrico (ATG)

Esta técnica mide la variación de masa que experimenta una sustancia en función de la temperatura, lo que permite estudiar la estabilidad térmica, la reactividad en distintas atmósferas de las muestras y, en algunos casos, determinar su contenido de agua y/o de oxígeno.

Estas medidas se han realizado en un equipo TG/DTA 6300 SII EXTAR (figura II.1a), en el que se depositan entre 10 y 20 mg de muestra en un crisol de platino. Las condiciones experimentales, es decir, el programa de temperatura y el gas empleado se escogieron en función de las necesidades de cada experiencia.

El contenido en oxígeno de las muestras se ha determinado por reducción controlada con una mezcla H<sub>2</sub>/He (a una determinada temperatura y con presiones inferiores a la atmosférica), hasta la obtención como producto de reducción de compuestos con estequiometría definida (óxidos y/o metales). Este proceso se ha llevado a cabo en una balanza CAHN D-200 (figura II.1b) con salida digital controlada por ordenador que dispone de un horno que se desplaza verticalmente y un sistema de introducción de mezcla de gases. Dicho sistema permite alcanzar una presión de 10<sup>-2</sup> mbar en el interior del tubo de reacción. La entrada de gases al sistema termogravimétrico se regula mediante una válvula de aguja, y la presión de gas introducida en el mismo se mide con un medidor tipo Bourdon. Aproximadamente 100 mg de muestra se calientan a una velocidad constante hasta una temperatura máxima de 950 °C en una atmósfera de 400 mbar H<sub>2</sub>/100 mbar He hasta obtener una pérdida de masa constante. En estas condiciones, el error máximo en la determinación de la estequiometría de oxígeno es  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ .

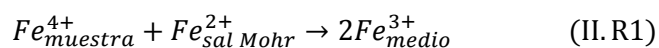


**Figura II.1:** (a) TG/DTA 6300 SII EXTAR y (b) balanza Cahn D-200. Laboratorio de Materiales Inorgánicos Funcionales, Dpto. de Química Inorgánica. Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid (UCM).

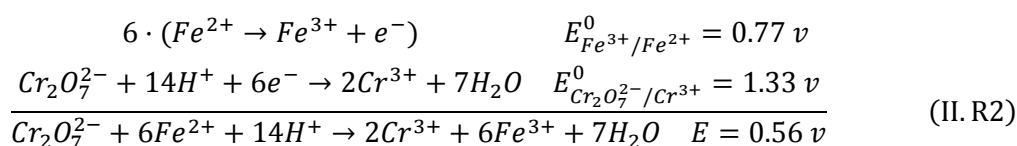
### **- Determinación de Fe(IV): retro-valoración con sal de Mohr**

La determinación del Fe(IV) presente en los oxiclорuros de composición  $BaFe_x^{4+}Fe_{(1-x)}^{3+}Cl_{0.13}O_{(3-\delta)}$  (capítulo IV de esta memoria) se realiza mediante una valoración o titulación de retroceso utilizando sal de Mohr<sup>[1]</sup>, lo que permite a su vez calcular el cometido en oxígeno. A continuación, se detalla el proceso experimental:

En un matraz Erlenmeyer se disponen, aproximadamente, 70 mg (anotada la masa exacta,  $m$ ) de la muestra, se añade la disolución patrón de Fe(II) en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica, es decir, 10 ml de disolución ácida de la sal de Mohr  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0.1 M) y 20 ml HCl (6 M) y se agita la mezcla hasta la disolución total de la muestra. A continuación, se adiciona  $H_2O$  hasta un volumen total de 200 ml; se añaden 10 ml de  $H_2SO_4$  (6 N), 5 ml de  $H_3PO_4$  comercial y, aproximadamente, 10 gotas del indicador difenilamina-4-sulfonato de bario  $[Ba(C_6H_5NHC_6H_4SO_3)_2]$  al 0.2%. En este punto, los iones Fe(IV) de la muestra, en presencia de los Fe(II) de la sal de Mohr, se reducen para formar Fe(III), como se indica en la reacción (II.R1).



La cantidad de Fe(II) restante, es decir, que no ha reaccionado, se determina por valoración con una disolución de  $K_2Cr_2O_7$  (0.1 N), de acuerdo con la reacción (II.R2).



Con esta valoración se puede establecer la siguiente relación:

$$1eq_{Fe^{2+}} = 1eq_{Cr_2O_7^{2-}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Teniendo en cuenta la diferencia de volumen consumido de valorante entre el blanco y la muestra analizada ( $\Delta V$ ), y su concentración expresada en normalidad ( $N$ ), se puede relacionar directamente con los moles de  $Fe^{4+}$ ,

$$(N \cdot \Delta V) = \text{moles de } Fe^{4+} \quad (\text{Ec. 2})$$

y establecer la siguiente relación (Ec.3),

$$n_{Fe^{4+}}(\text{mol}) = n_{Fe_{Mohr}^{2+}}(\text{mol}) - n_{Fe_{exc}^{2+}}(\text{mol}) \quad (\text{Ec. 3})$$

Cuando la red aniónica no contiene cloro, los moles de  $Fe^{4+}$  se pueden expresar en función de  $x$  de acuerdo con la expresión Ec.4.

$$\text{moles } Fe^{4+} = \frac{m \cdot x}{PM(BaFe^{III}O_{2.5}) - PM(O) \cdot (1 - x)} \quad (\text{Ec. 4})$$

Si se igualan las expresiones Ec.2 y Ec.4 se obtiene la ecuación para poder calcular  $x$  (Ec.6), cantidad de  $Fe^{4+}$ , lo que permite conocer las cantidades de  $Fe^{3+}$  y de  $O^{2-}$  presentes en la muestra,

$$N \cdot \Delta V = \frac{m \cdot x}{(PA_{Ba} + PA_{Fe} + 2.5PA_O) + 8x} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$x = \frac{PM(BaFeO_{2.5}) \cdot N \cdot \Delta V}{m - (8 \cdot N \cdot \Delta V)} \quad (\text{Ec. 6})$$

Conocida la cantidad de  $Fe^{4+}$ ,  $(Ba^{2+})(Fe^{4+})_x(Fe^{3+})_{1-x}(O^{2-})_{3-\delta}$ , se obtiene el contenido de oxígeno de la misma:

$$\delta = (6 - 5 - x)/2 = (1 - x)/2.$$

En el caso de los oxicluros,  $BaFeCl_nO_{3-\delta}$ , la forma de operar es exactamente la misma con la salvedad de tener que añadir la cantidad conocida del nuevo anión a los cálculos, y quedaría  $(Ba^{2+})(Fe^{4+})_x(Fe^{3+})_{1-x}(Cl^-)_{0.13}(O^{2-})_{3-\delta}$ .

Para cada muestra, el análisis se repite cuatro veces y se promedia el valor obtenido, previa valoración del blanco.

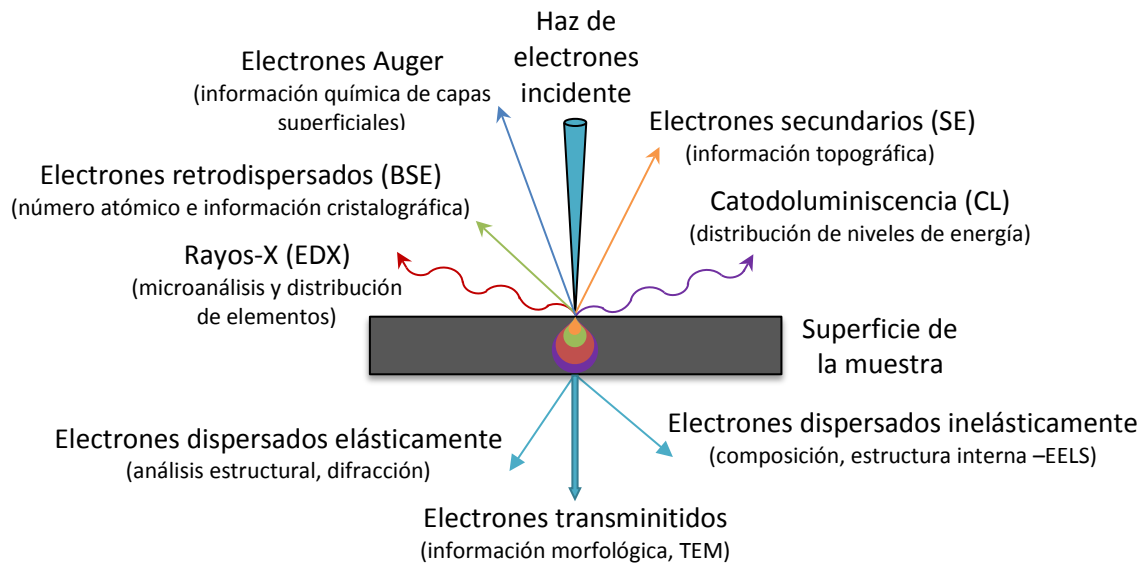
### **- Análisis espectroscópicos asociados a la microscopía electrónica**

Cuando un haz de electrones interacciona con la materia se producen un gran número de procesos –figura II.2– que se pueden resumir o clasificar en:

- primarios: interacción directa con el haz de electrones incidente. Ésta puede ser elástica (sin pérdida de energía) y se utiliza para formar los diagramas de difracción y las

imágenes, o puede ser inelástica (con pérdida de energía) para obtener espectros por pérdida de energía de los electrones (*Energy Electron Loss Spectroscopy, EELS*).

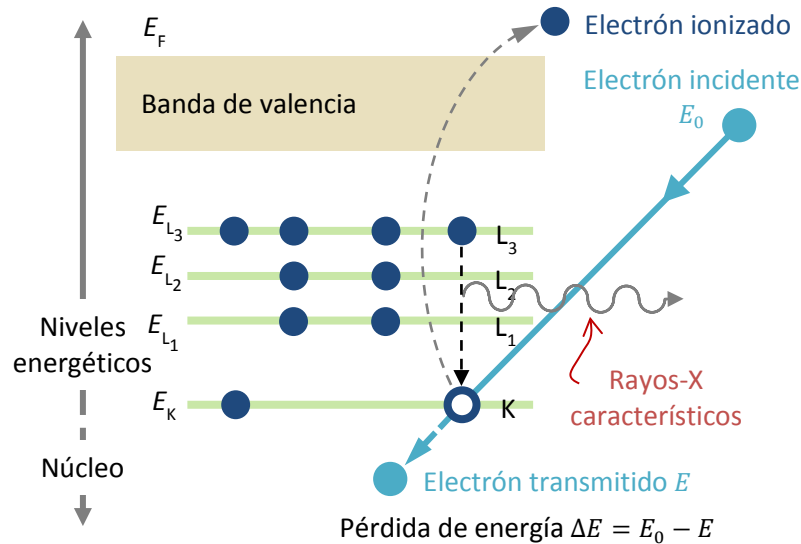
- secundarios: desexcitación de los átomos en el sólido tras la interacción del haz incidente con electrones internos.



**Figura II.2:** Procesos generados cuando un haz de electrones interactúa con una muestra delgada.

### - Espectroscopía por dispersión de energías de rayos X (XEDS)

Técnica asociada a la microscopía electrónica que permite el estudio local de la composición química del material. Una zona de la muestra se ilumina con el haz de electrones cuya energía es suficiente como para arrancar un electrón de las capas internas de la muestra y, como consecuencia de dicha interacción, una posición electrónica queda vacía en un nivel interno que puede ser ocupada por otro electrón de un nivel superior en energía, emitiendo un fotón cuya energía ( $\Delta E$ ) es característica del elemento (figura II.3). Estos rayos X pueden ser detectados y analizados por un espectrómetro de rayos X que registra el número de energías de los fotones emitidos localmente por la muestra iluminada. Como las líneas de emisión son características de cada elemento, el valor de la energía permite identificarlo, y la intensidad de la señal se puede usar para la determinación de su concentración<sup>[2]</sup>.



**Figura II.3:** Esquema de un proceso de emisión de rayos X. Un electrón incidente con suficiente energía ( $E_0$ ) excita a un electrón de orbitales internos y lo promueve a niveles por encima del nivel de Fermi ( $E_F$ ) dejando un hueco en una capa atómica profunda, seguidamente, un electrón de una capa superior se relaja ocupando el hueco generando así un fotón de alta energía (rayos X). Imagen adaptada de la referencia [2].

La espectroscopía XEDS se ha utilizado en los microscopios de transmisión, JEOL JEM 2100 y JEOL JEM 3000F, y en el de barrido, JEOL JSM 7600, situados en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (ICTS-CNME) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Se analizaron varios cristales de cada muestra, orientados hacia el detector, con un tiempo de contaje de 100 segundos.

#### - Análisis composicional por microsonda (WDS)

Basada en el mismo principio que la espectroscopía EDS, esta técnica permite el análisis de elementos cuyas líneas de emisión solapan en EDS gracias a su detector de dispersión de longitud de onda (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*, WDS), lo que permite una mejor separación entre líneas próximas en energía. Comparando las intensidades de estas líneas con aquellas emitidas por los estándares –elementos puros o compuestos de composición conocida– es posible llevar a cabo un análisis cuantitativo.

Las medidas se realizaron en una microsonda JEOL Superprobe JXA-8900M (figura II.4), equipada con cinco WDS (*Electron Probe Microanalyzer*, EPMA), que permite realizar el análisis sobre un diámetro de muestra de 5-10  $\mu\text{m}$ . El voltaje, corriente y diámetro del haz empleado en el análisis ha sido de 20 kV, 50  $\mu\text{A}$  y 5 micras, respectivamente. Este equipo está ubicado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (ICTS-CNME) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

La preparación de las muestras se ha llevado a cabo mediante el prensado del material sobre el que se deposita una fina capa de grafito para hacerlas conductoras.

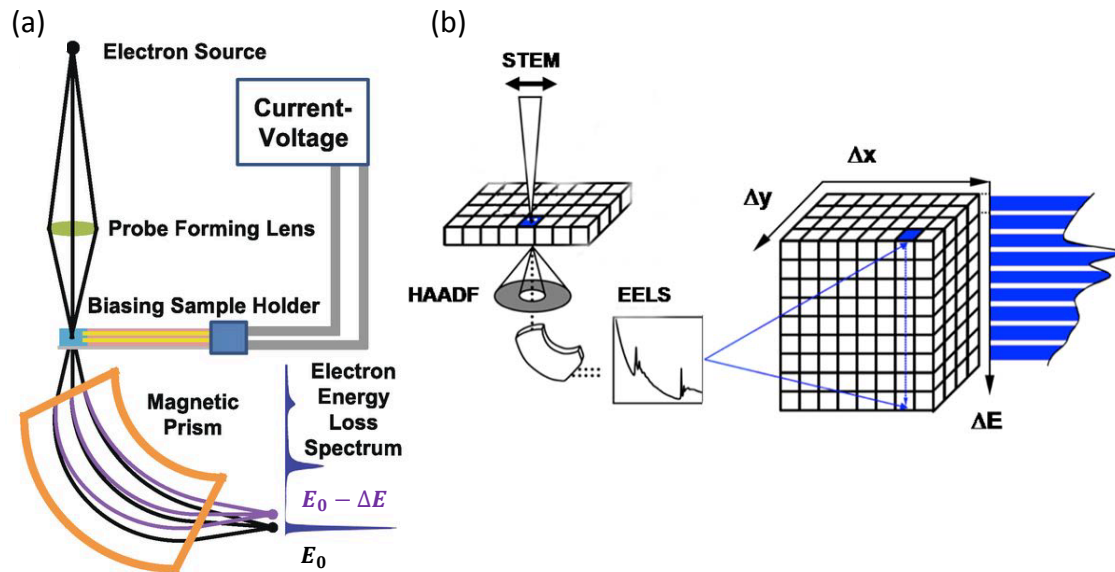


Figura II.4: Microsonda JEOL Superprobe JXA-8900M. ICTS-CNME.

### - Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS)

Esta técnica se caracteriza por analizar la pérdida de energía de los electrones dispersados inelásticamente al iluminar un área de la muestra con el haz de electrones (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS). Como se acaba de comentar, el haz incidente, que provoca la promoción de un electrón y el proceso de emisión de radiación de rayos X, experimenta una pérdida de energía como consecuencia de dicha interacción. Esta pérdida de energía del haz transmitido depende de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en el tránsito. Estos electrones se separan en función de su energía cinética –se desvían a ángulos mayores los que han experimentado una mayor pérdida– y produce un espectro de pérdida de energía de los electrones (espectro EELS).

Un espectro EELS está constituido por un fondo continuo, sobre el que se superponen las señales características o máximos de absorción. Hay tres regiones de energía (*Zero-loss*, *Low-loss* y *Core-loss*) que se pueden relacionar con distintos tipos de interacciones. La primera corresponde a aquellos electrones que no han perdido energía y proporciona información sobre el espesor de la muestra. Y la última corresponde a interacciones inelásticas de alta pérdida de energía debida al proceso de ionización; la posición en energía de estos bordes de absorción refleja la energía de enlace, es característica para cada átomo y su estado de oxidación, y aporta información de su entorno cristalino. Los espectros pueden ser puntual, espectro-línea o espectro-imagen. En los dos últimos casos la sonda se desplaza sobre una línea o área de la muestra, respectivamente.



**Figura II.5:** (a) Esquema general del espectrómetro EELS en un microscopio electrónico y proceso de formación del espectro EELS puntual. Imagen adaptada de la referencia [3]. (b) Representación esquemática del proceso de adquisición en modo espectro-imagen. El cubo de datos representa la imagen HAADF en el plano  $xy$  y los espectros EELS en la dirección perpendicular. Imagen tomada de la referencia [4].

Los espectros EELS se adquirieron en los microscopios electrónicos de transmisión JEOL JEM-3000F y JEOL JEM-ARM 200cF ubicados en la ICTS-CNME de la UCM.

## II.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

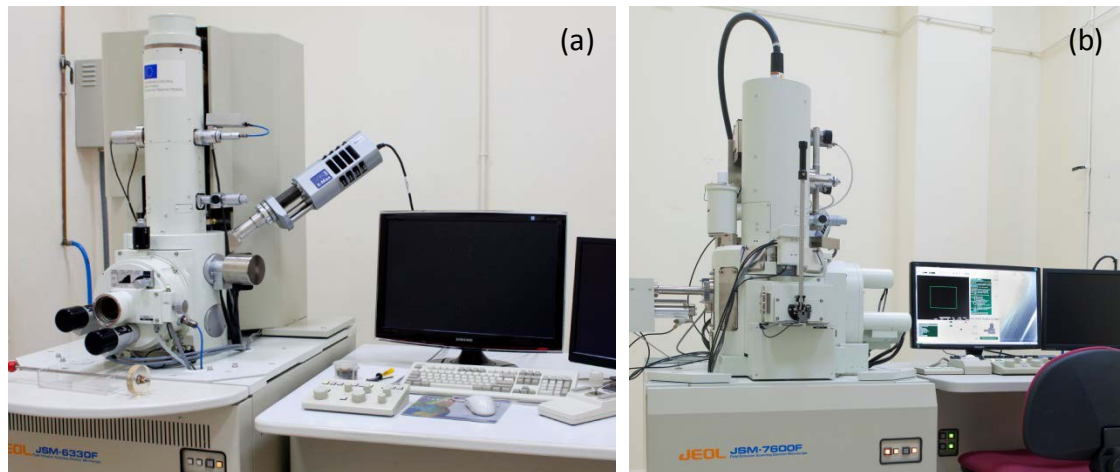
### - Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica consiste en focalizar electrones de alta energía sobre una pequeña región del material a analizar.

Como el voltaje utilizado no es muy alto, sólo se obtiene información de aquellos electrones que no atraviesan la muestra. Comúnmente, en el microscopio electrónico de barrido se utilizan los electrones secundarios (SE), que se obtienen como resultado de una dispersión inelástica del haz de electrones incidente con la zona más cercana al núcleo atómico de las partículas de la superficie, para conseguir las imágenes que proporcionan información sobre la morfología y la topografía de la muestra. También se pueden utilizar los electrones retrodispersados (BSE), que se dispersan elásticamente (modifican su trayectoria pero no su energía), para generar imágenes donde el contraste viene determinado por el número atómico de los elementos que componen la muestra, ya que éstos vienen de chocar directamente con el núcleo atómico y su energía es proporcional al número atómico, de forma que cuanto mayor es el número atómico más brillante aparecerá su contraste<sup>[5]</sup>.

El estudio por microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) se ha realizado en la ICTS-CNME de la UCM. Para ello se ha utilizado un microscopio de emisión de campo JEOL JSM 6335F (figura II.6a) con una potencia de aceleración de 20 kV y resolución teórica máxima de 2 nm, así como un microscopio JEOL JSM 7600F (figura II.6b) con un potencial de aceleración de 15 kV y resolución teórica máxima de 1.0 nm.

La preparación de las muestras consiste en adherir una capa de cinta de carbono sobre el soporte que se situará en el portamuestras. Sobre ésta se dispersa en seco si la muestra es policristalina. Para ver los monocristales en sección, estos se embuten en una resina y se pulen mecánicamente hasta llegar al interior. El último paso, si la muestra no es suficientemente conductora, consiste en metalizar todo el soporte con oro durante 90 segundos para evitar problemas de carga que se puedan generar.



**Figura II.6:** Microscopios electrónicos de barrido utilizados: (a) JEOL JSM 6335F con un detector XEDS de Oxford Instruments (modelo X-Max) acoplado y (b) JSM 7600F. ICTS-CNME.

### II.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

#### - Difracción de rayos X (DRX)

Técnica basada en la dispersión elástica de los fotones de la radiación X, de una determinada longitud de onda  $\lambda$ , al colisionar con un red cristalina (planos paralelos (hkl) espaciados periódicamente por una distancia  $d_{hkl}$ ). Es un método, generalmente, no destructivo que permite caracterizar estructuralmente un material relacionando los parámetros anteriores con el ángulo de incidencia ( $\theta$ ) del haz, lo que se conoce como ley de Bragg<sup>[6]</sup>:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Ec. 7})$$

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las muestras policristalinas se ha llevado a cabo en diferentes equipos, en la Unidad de difracción de Rayos X del Centro de Ayuda a la Investigación (CAI) de Técnicas Químicas de la UCM.

Los equipos empleados fueron los siguientes:

- Difractómetro Siemens D5000: equipado con una fuente de cobre ( $K_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$  y  $K_{\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$ ), configuración Bragg-Brentano con monocromador secundario y detector de centelleo. Los diagramas de DRX se adquirieron a 40 kV, 30 mA, en un intervalo angular de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , con tamaño de paso  $0.04^\circ$  y tiempo de paso de 2 segundos.
- Difractómetro PANalytical X'Pert Powder (figura II.7): equipado con configuración geométrica  $\theta/\theta$  y óptica Bragg-Brentano de rendijas fijas con monocromador secundario y detector sellado de xenón. Además, consta de un rotador o *spinner* que permite rotar las muestras mientras se miden, lo que mejora la estadística de la medida. La fuente de emisión es de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Las condiciones de medida fueron: 45 kV y 40 mA, en un intervalo entre de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , con tamaño de paso de  $0.04^\circ$  y tiempo de 2 s/paso.
- Difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD: equipo con radiación  $K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$  o  $K_{\alpha 1}$ , construido en torno a un goniómetro en configuración vertical  $\theta/\theta$  y tubo de rayos X de cobre LFF (*Long Fine 232 Focus*), equipado con un monocromador primario de germanio (111), un detector rápido X'Celerator con tecnología RTMS sensible a posición y una cámara de alta temperatura Anton Paar HTK2000, que permite la caracterización de fases desde temperatura ambiente hasta 2300 °C. En este equipo se recogieron los DRX sobre los que se han realizado ajustes de Le Bail, en un intervalo entre  $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.017^\circ$  y 100 s por paso. Además, se llevaron a cabo los difractogramas en función de la temperatura, lo que permite estudiar las posibles transiciones de fase que presenta un material en función de ésta. Las condiciones de medida son similares a las anteriores, con 25 s por paso y una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El rango de temperatura de las medidas a realizarse elige en función de las transformaciones observadas en el ATG.



**Figura II.7:** Difractómetro PANalytical X'Pert Powder. CAI DRX, UCM.

La preparación de las muestras para las medidas *in situ* en función de la temperatura se realiza añadiendo una pequeña cantidad de polvo suspendido en acetona a una lámina de Pt que actúa como elemento calefactor. Para el resto de las medidas, la muestra se compacta sobre el portamuestras.

La identificación de las fases se ha llevado a cabo mediante el programa X'Score HighScore Plus<sup>[7]</sup> y la base de datos PDF 4+. El ajuste de perfil de los diagramas de difracción se realizó mediante el programa de cálculo FullProf<sup>[8]</sup>.

#### **- Difracción de neutrones (DN)**

Los experimentos de difracción de neutrones (DN) se realizaron en el Instituto Laue-Langevin (ILL) de Grenoble (Francia). El equipo empleado fue:

- Difractómetro de polvo de alta resolución D2B: la longitud de onda utilizada es 1.594 Å. Las señales son recogidas por los 128 detectores espaciados en intervalos de 1.25° cubriendo un rango angular entre 4° y 160°. Esto permite obtener patrones de difracción completos, con unos 100 pasos de 0.025° en 2θ, en bajos tiempos de medida.

El análisis de las medidas de difracción de neutrones se ha llevado a cabo mediante el método Rietveld usando el programa FullProf<sup>[8]</sup>.

#### **- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

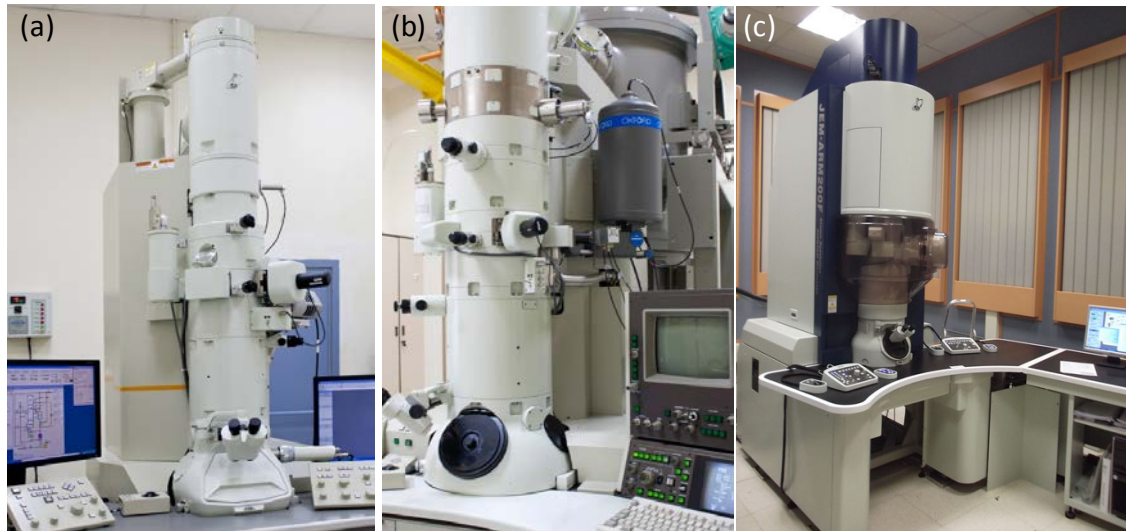
La microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) utiliza un haz de electrones altamente acelerado (del orden de 80 – 300 keV) que, ensanchado o condensado por una serie de lentes electromagnéticas, atraviesa la muestra proporcionando un haz de electrones transmitido y haces con dispersiones

elásticas e inelásticas, junto con los electrones que no la atraviesan (ver figura II.2). Además, con esta técnica se puede obtener información del espacio real y recíproco<sup>[9]</sup>.

En un microscopio electrónico de transmisión existen dos modos de trabajo: en modo convencional (*Conventional Transmission Electron Microscopy*, CTEM) el haz paralelo incide sobre un área grande de la muestra y en modo barrido (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM), el haz convergente incide sobre un área pequeña y va escaneándola<sup>[2]</sup>. Con el primer modo se ha obtenido la difracción de electrones de área seleccionada (*Selected Area Electron Diffraction*, SAED) y las imágenes de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM); ambas se relacionan matemáticamente mediante la transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform*, FFT)<sup>[2]</sup>; proporcionan información de la red recíproca y la imagen real, y permiten detectar la presencia de superestructuras, fenómenos de orden-desorden, modulaciones, etc. Con el segundo modo se han obtenido imágenes de contraste en Z<sup>[10]</sup>, utilizando tanto un detector anular de campo oscuro y alto ángulo (*High Angle Annular Dark Field*, HAADF) como uno anular de campo claro (*Annular Bright Field*, ABF) para elementos de menor Z, además de los espectros EELS, anteriormente comentados<sup>[11, 12]</sup>.

La caracterización microestructural de las muestras se ha llevado a cabo por microscopía electrónica de transmisión y técnicas espectroscópicas asociadas en la ICTS-CNME de la UCM. Las características más relevantes de los equipos utilizados para este fin a lo largo de este trabajo son:

- Microscopio electrónico JEOL JEM 2100 (figura II.8a) con un cañón de electrones termoiónico LaB<sub>6</sub>, tensión de aceleración de 200 kV y resolución entre puntos de 0.25 nm. Está equipado con un sistema de microanálisis por XEDS LINK ISIS 300. Este microscopio se ha utilizado tanto para la adquisición de diagramas SAED como para el análisis por EDS, utilizando un portamuestras de doble inclinación ( $\pm 30^\circ$ ).
- Microscopio electrónico JEOL JEM 3000F (figura II.8b) con una fuente de emisión de campo tipo Schottky, tensión de aceleración de 300 kV y resolución entre puntos de 0.17 nm en modo TEM y de 0.14 en modo STEM. Equipado con un sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford LINK modelo EXL y un espectrómetro EELS modelo ENFINA. Este equipo se ha utilizado para la obtención de imágenes HRTEM y espectros EELS, usando un portamuestras de doble inclinación ( $\pm 25^\circ$ ).
- Microscopio electrónico JEOL JEM-ARM 200cF (figura II.8c) con una fuente de emisión de campo de cátodo frío (*Cold Emission Gun*), con aberración corregida en la lente condensadora (que permite alcanzar una resolución de 0.2 nm en modo TEM y de 0.08 nm en STEM) y tensión de aceleración de 80 kV a 200 kV. Cuenta con detectores BF, DF, HAADF y BF. Se complementa con un sistema de microanálisis por XEDS Oxford Instruments y un espectrómetro EELS GIF-Quantum con función Dual-EELS. Este equipo se ha utilizado para la obtención de imágenes HRTEM, HAADF, ABF y espectros EELS, usando un portamuestras de doble inclinación ( $\pm 20^\circ$ ) y un voltaje de trabajo de 200 kV.



**Figura II.8:** Microscopios (a) JEOL JEM 2100, (b) JEOL JEM 3000F y (c) JEOL JEM-ARM 200cF. ICTS-CNME.

La preparación de las muestras se lleva a cabo por molienda mecánica en un mortero de ágata y dispersándolas en n-butanol mediante ultrasonidos. Se depositan una o dos gotas de la suspensión sobre una rejilla de cobre o níquel de 3mm de diámetro; esta rejilla está recubierta de una película de polovinil-formal sobre la que se ha depositado una capa de carbono.

El estudio de las imágenes y transformadas de Fourier se ha realizado con el software Digital Micrograph diseñado por Gatan. También se ha empleado para la obtención de las FFT de las imágenes experimentales y para el tratamiento de los espectros EELS.

#### II.4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

El estudio del comportamiento magnético de las muestras se ha realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) con un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) Quantum Design modelo MPMS XL-5, que mide tanto en susceptibilidad AC como DC. El magnetómetro está configurado específicamente para el estudio de pequeñas muestras en un rango de temperatura de 2 a 400 K y campo magnético de 5 a -5 T. Para las medidas de alta temperatura (300 – 800 K) se acopla un horno al sistema de medida y la muestra se pone en un portamuestras de cuarzo. Para campos magnéticos superiores a los citados se utiliza un magnetómetro de muestra vibrante *Physical Property Measurement System* (PPMS-9T). La temperatura mínima y máxima alcanzada durante la medida, y la intensidad del campo magnético aplicado están especificadas para cada muestra en su respectivo capítulo.

Para la caracterización magnética de los materiales preparados se han realizado distintos tipos de medidas:

- Medida de magnetización-DC en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. Se han realizado dos tipos de medida: ZFC (*Zero Field Cooled*) en la que se baja desde temperatura ambiente hasta 2 K sin campo magnético aplicado y FC (*Field Cooled*) en la que la disminución de la temperatura se lleva a cabo bajo un campo aplicado.
- Medida de magnetización en función del campo magnético en condiciones isoterma.

## II.5 CONDUCTIVIDAD IÓNICA

El estudio de la conductividad iónica de la fluoroapatita se realizó en colaboración con el grupo *Chimie de la Matière Condensée* de París, dirigido por el Dr. D. Portehault, *Sorbonne Université, CNRS, Collège de France*.

Las medidas se realizaron empleando una configuración de dos electrodos, no comercial. Se aplicó un intervalo de frecuencia entre 1 y  $10^6$  Hz, con una amplitud de 100 mV 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 200-500 °C. El cálculo de la conductividad se realizó teniendo en cuenta las dimensiones de la pastilla empleada.

## II.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Stanislas Komornicki, Léopold Fournès, Jean-Claude Grenier, Francis Ménil, Michel Pouchard, and Paul Hagemuller, *Investigation of mixed valency ferrites  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$  ( $0 < x < 0.50$ ) with the perovskite structure*, Materials Research Bulletin, vol. 16, 8, 967-973, (1981).
- [2] David B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*, Springer New York, NY, 2009.
- [3] Matthew Mecklenburg, William A. Hubbard, E. R. White, Rohan Dhall, Stephen B. Cronin, Shaul Aloni, and B. C. Regan, *Nanoscale temperature mapping in operating microelectronic devices*, Science, vol. 347, 6222, 629-632, (2015).
- [4] Daniel Gabriel González Merchante, *Imagen directa de la subred aniónica y catiónica de perovskitas funcionales de Mn por microscopía electrónica con aberración corregida*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2016.
- [5] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer New York, 2003.
- [6] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, and Kozo Shinoda. *X-ray Diffraction Crystallography*, Springer Berlin, Heidelberg, 2011.
- [7] Philips Analytical, *New analytical software for XRD simplifies identification of complex phase mixtures*, Journal of Applied Crystallography, vol. 34, 6, 788, (2001).
- [8] Juan Rodríguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B: Condensed Matter, vol. 192, 1, 55-69, (1993).
- [9] C. Barry Carter and David B. Williams. *Transmission Electron Microscopy. Diffraction, Imaging, and Spectrometry*, Springer International Publishing, 2016.
- [10] Stephen J. Pennycook and L. A. Boatner, *Chemically sensitive structure-imaging with a scanning transmission electron microscope*, Nature, vol. 336, 6199, 565-567, (1988).
- [11] Scott D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, *Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy*, Applied Physics Letters, vol. 95, 19, 191913, (2009).
- [12] Scott D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, and Y. Ikuhara, *Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy*, Ultramicroscopy, vol. 110, 7, 903-923, (2010).

Capítulo III  
Métodos de Síntesis



El presente apartado recoge los métodos de síntesis utilizados en la obtención de los siguientes oxihaluros: oxicloruros de Ba-Fe,  $\text{BaFeCl}_y\text{O}_{3-\delta}$ , con estructuras derivadas del tipo estructural 2H, oxifluoruro de La-Ni,  $\text{LaNiO}_{4+\delta}\text{F}_y$ , con estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  y oxifluoruro de Sr y Mn,  $\text{Sr}_5[\text{MnO}_4]_3(\text{OH})_{4+\delta}\text{F}_y$ , con estructura tipo apatita. A la hora de preparar estos compuestos, se han utilizado métodos de síntesis que permiten: estabilizar las fases deseadas en una sola etapa o en el menor número de ellas posible, obtener tamaños de partícula pequeños y que la incorporación del nuevo anión sea de forma sencilla, es decir, que no requiera de alta temperatura ni una manipulación del reactivo halogenante compleja o peligrosa.

### III.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS

#### - Método cerámico

Este método, uno de los más usados en la síntesis de estado sólido, se ha empleado en la obtención de oxicloruros en el sistema Ba-Fe-O. Consiste en una reacción sólido-sólido, en la que los productos de partida, óxidos o, en general, cualquier sal metálica, se mezclan en las proporciones estequiométricas adecuadas, se someten a un proceso de molienda y posterior tratamiento térmico a temperaturas suficientemente elevadas para permitir la interdifusión de los iones y la consiguiente reacción en estado sólido. Tanto la temperatura de reacción, la duración de dicho tratamiento, así como la velocidad de enfriamiento y la atmósfera de trabajo, dependerá del material que se quiera sintetizar. Al tratarse de reacciones sólido-sólido, este método conlleva, generalmente, la utilización de altas temperaturas ( $T > 800\text{ °C}$ ) y tiempos de reacción largos ( $t > 12\text{ h}$ ). En la preparación de las muestras con este método, las etapas de molienda y calentamiento se repiten hasta que se obtiene como producto de reacción la fase deseada.

Como alternativa a este método, hay otros métodos de síntesis de baja temperatura (coprecipitación, sol-gel, síntesis en medio acuoso, etc.)<sup>[1]</sup> que reducen la temperatura y el tiempo de reacción y posibilitan la obtención de fases metaestables y fases difíciles de obtener por el método cerámico.

#### - Método de coprecipitación

Se prepara un precursor sólido, con la misma relación catiónica que la fase que se quiere obtener, mediante la precipitación simultánea de distintas sales metálicas por medio de un agente precipitante para, posteriormente, descomponerlo con un tratamiento térmico adecuado. Un factor a tener en cuenta es que las diferentes especies disueltas deben presentar un producto de solubilidad similar para evitar una precipitación segregada. El cambio de solubilidad de estos reactivos se produce al modificar el pH en la disolución por la adición, en exceso, del agente precipitante. En

una reacción de coprecipitación la nucleación, el crecimiento, la coagulación y la aglomeración de las partículas se produce al mismo tiempo. Los parámetros que controlan esta síntesis son el pH, la concentración de los reactivos y disolvente, la naturaleza del agente precipitante y la temperatura. Cuando éstos están optimizados, se pueden obtener los materiales deseados con un buen control de la composición y pureza. No obstante, los tratamientos térmicos posteriores pueden provocar el crecimiento y la aglomeración de las partículas<sup>[2]</sup>.

Este método se ha utilizado en la obtención de óxidos policristalinos en el sistema La-Ni<sup>[3]</sup>. Para preparar el coprecipitado se disuelven las cantidades estequiométricas de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua o de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$  en medio ácido diluido ( $\text{HNO}_3$ , 2M), que precipitan formando un único compuesto –hidroxicarbonato mixto– debido al cambio de pH provocado por la adición del precipitante en exceso,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Este precursor se lava hasta pH neutro y se aísla por centrifugación. Tras un tratamiento térmico adecuado se obtiene el óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  para su posterior fluoración. Las condiciones experimentales se detallan en el capítulo V.

### **- Método Sol-Gel**

Este método de síntesis consiste en la formación del compuesto deseado a partir de la disolución de los reactivos, gelificación y posterior calcinación para la eliminación de las especies orgánicas. La generación del gel (intermedio muy viscoso)<sup>[4]</sup> se consigue mediante la adición de agentes quelantes o complejantes (ligandos bi o tridentados que reaccionan con el metal para formar un complejo) y de un polialcohol o agente polimerizante para unir estos complejos. El producto final se obtiene mediante la calcinación del gel. El tamaño y la morfología de las partículas viene controlado por la estructura polimérica del gel de la que el propio metal forma parte.

Una variante de este método que se ha utilizado para la síntesis de muestras policristalinas del sistema La-Ni-O es la que en la literatura se recoge como *sol-gel combustion*<sup>[5]</sup> o *citrate sol-gel*<sup>[6]</sup> donde, en vez de usar un agente complejante y otro gelificador, sólo se añade el primero de ellos al medio de reacción. Esta modificación permite obtener óxidos complejos debido a que los agentes quelantes tienden a formar complejos estables en rangos de pH muy amplios donde cada especie metálica necesita unas condiciones de acidez distintas<sup>[6]</sup>. En algunos casos es necesario un agente quelante y añadir un compuesto que facilite la combustión, como por ejemplo ácido cítrico y etilendiamintetraacético (EDTA). Las partículas del sólido obtenido tras la calcinación suelen ser esféricas, de tamaño pequeño y homogéneo, aunque va a depender de la temperatura de combustión y, a su vez, del agente quelante empleado.

Este método se ha utilizado para obtener óxidos policristalinos en el sistema La-Ni-O. Para preparar este precursor se disuelven las cantidades estequiométricas de

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua, se añade EDTA y ácido cítrico (que actúa como agente complejante auxiliar para evitar la precipitación de los cationes por el aumento del pH). A continuación, se añade  $\text{NH}_3$  hasta pH básico y se mantiene a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  en agitación hasta que el disolvente se evapora, momento en el cual se aumenta la temperatura y se calcina. Tras un tratamiento térmico adecuado se obtiene el óxido  $\text{LaNi}_2\text{O}_{4+\delta}$  para su posterior fluoración. Las condiciones experimentales se detallan en el capítulo V.

#### **- Síntesis a reflujo en medio básico**

Este método de preparación por vía húmeda se ha utilizado para la síntesis de los oxihidróxidos de Sr/Mn con estructura tipo apatita. E. Baran y P. Aymmonino<sup>[7]</sup> describen dicho procedimiento que consiste básicamente en la reducción de  $\text{KMnO}_4$  con  $\text{NaOH}$  en un medio fuertemente básico ( $\text{pH} > 14$ ) que es necesario para estabilizar Mn(V) en disolución. Una vez estabilizado se añade lentamente el precursor del otro catión, en este caso  $\text{SrCl}_2$  y, para asegurar una buena homogeneidad de la disolución resultante, se mantiene en condiciones de reflujo durante cierto tiempo. La disolución se filtra en caliente y se lava con una batería de disoluciones acuosas básicas de mayor a menor concentración hasta finalizar con agua destilada. El producto obtenido se seca en estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **- Método de flujo para el crecimiento de monocristales**

Este método consiste en la formación de un líquido de alta temperatura que, al enfriar a una determinada velocidad, da lugar a la formación de cristales de la composición deseada en forma de monocristales o de policristales de tamaño generalmente nanométrico. Los reactivos se calientan por encima de su temperatura de fusión y ese fundido (que es un líquido homogéneo) se enfría lentamente hasta su cristalización. Cuando la mezcla funde a elevadas temperaturas es posible utilizar una sustancia –llamada fundente o flujo– que rebaja el punto de fusión de la mezcla, actúa como disolvente de ésta y aumenta la movilidad de los reactivos<sup>[8]</sup>. Para que se pueda generar ese medio viscoso, como fundente se suelen utilizar compuestos de bajo punto de fusión: haluros, oxosales e hidróxidos metálico o mezclas eutécticas de distintas sales<sup>[9, 10]</sup>. Por otro lado, todos los reactivos pueden ser solubles en el fundente o se puede dar el caso de que alguno de ellos sea poco soluble. En el primer escenario, se genera un medio líquido uniforme en el que las partículas se disuelven, reaccionan y crecen, favoreciendo la obtención de tamaños de partículas mayores. En el segundo, las partículas solubles reaccionan sobre las insolubles que actúan como semilla de crecimiento, lo que favorece el crecimiento de nanopartículas.

Por este método es posible crecer cristales cuya composición es distinta a la composición de su fundido (compuestos de fusión incongruente). En este caso, el fundente puede ser uno de los constituyentes del cristal que se va a preparar, o bien se puede utilizar otro disolvente en el que los cristales sean parcialmente solubles y que se puedan separar fácilmente de los cristales obtenidos<sup>[11]</sup>.

En estas síntesis a partir de líquidos de alta temperatura, pequeñas variaciones en los parámetros experimentales<sup>[12]</sup> como el perfil de temperatura, el tiempo en cada etapa, el tipo de fundente utilizado<sup>[10]</sup>, la relación molar entre reactivos y fundente, la solubilidad de los reactivos, incluso su tamaño de partícula<sup>[13]</sup>, pueden influir en la composición, tamaño y morfología del material sintetizado<sup>[8]</sup>.

Este método de síntesis se ha utilizado para la obtención de monocristales de composición  $\text{BaFeCl}_y\text{O}_{3-\delta}$  (capítulo IV). Las muestras se han preparado a partir de la mezcla, en distintas proporciones, de los reactivos  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , siendo este último compuesto el que actúa como fundente. Las condiciones experimentales se detallan en dicho capítulo.

### III.2 MÉTODOS DE HALOGENACIÓN

#### - Métodos de cloración

En función de la “morfología” del oxihaluro metálico que se quiera obtener (muestras policristalinas, monocristales, nanoláminas, microsferas, etc.) la bibliografía recoge distintos métodos de síntesis, entre otros, el método cerámico<sup>[14, 15]</sup>, *citrate sol-gel*<sup>[16]</sup>, sales fundidas<sup>[17]</sup>, solvothermal<sup>[18]</sup> o hidrotermal<sup>[19]</sup>. Además, para este último caso, cuya diferencia con el anterior es la utilización de agua como disolvente, se puede modificar la forma de las partículas variando el pH<sup>[20]</sup>. En general, para la obtención de oxicluros metálicos (simples o mixtos), la fuente halogenante suele ser una sal del catión o de alguno de los cationes de la fase buscada ( $\text{ACl}_2$ ,  $\text{MCl}_2$ ,  $\text{LnCl}_3$ , A = alcalinotérreo, Ln = lantánido, M = metal de transición o del bloque p), u otro catión que se pueda eliminar con relativa facilidad en etapas posteriores, o incluso, otro oxicluro ( $\text{BaBiO}_2\text{Cl}$ )<sup>[15]</sup>.

La síntesis de oxicluros en el sistema Ba-Fe se ha llevado a cabo por reacciones sólido-sólido<sup>[21]</sup> y por el método de flujo<sup>[22]</sup> –ambos descritos en el apartado anterior– para la obtención de muestras policristalinas y de monocristales, respectivamente. En ambos se utilizan los mismos reactivos,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , además del agente clorante,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en cantidades estequiométricas para el primer método y en exceso –por ser el fundente– para el método de flujo. El oxicluro se obtiene directamente tras el conveniente tratamiento térmico (ver capítulo IV).

## - Métodos de fluoración

En la literatura se recogen distintos métodos de síntesis a bajas temperaturas que difieren, principalmente, en la fuente de flúor utilizada. Dependiendo del agente fluorante, el proceso puede modificar o no el estado de oxidación del metal. Como agentes fluorantes<sup>[23-25]</sup> se han utilizado muchas especies químicas, las más frecuentes son: F<sub>2</sub> gas o mezcla F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, XeF<sub>2</sub><sup>[26]</sup>, Cu/ZnF<sub>2</sub><sup>[27]</sup>, NH<sub>4</sub>F<sup>[28]</sup>, AF<sub>2</sub> (A = Sr<sup>[29]</sup>, Ba<sup>[21, 30]</sup>), polímeros fluorados. A continuación, se comentan los utilizados a lo largo de esta tesis:

- F<sub>2</sub> gas o mezcla F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub><sup>[31, 32]</sup>: la fluoración directa consiste en poner en contacto el óxido de partida con un flujo de gas fluorante, ya sea en régimen estanco o dinámico, a una determinada temperatura. El grado de fluoración es proporcional al tiempo de reacción. La fluoración no suele ser homogénea ya que la superficie está más expuesta al contacto con el gas que el interior; además, suele aparecer como impureza o fase secundaria el fluoruro del alcalinotérreo de la fase de partida, ATF<sub>2</sub>, debido a la alta temperatura, largos tiempos de reacción y/o a la sobreexposición o sobresaturación al agente fluorante. A parte de estos factores, a la instalación y manipulación del gas hay que añadirle su toxicidad<sup>[24]</sup>.

- polímeros fluorados<sup>[23, 24]</sup>: la manipulación de polímeros fluorados presenta bajo riesgo, lo que supone una gran ventaja al ser utilizados como agentes de fluoración. Además, estos polímeros favorecen procesos de sustitución, tanto oxidativa (dos F<sup>-</sup> por un O<sup>2-</sup>) como reductiva (un F<sup>-</sup> por un O<sup>2-</sup>); proporcionan un fácil control de la concentración de flúor insertado a través de la cantidad de polímero añadido. Además, generan muestras de mayor pureza que las que se obtienen con otros métodos de fluoración ya que el componente orgánico se descompone durante la reacción. El primer agente fluorante que se utilizó fue el polifluoruro de vinilideno [(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, PVDF] y, posteriormente, el politetrafluoroetileno [(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, PTFE]. El proceso de fluoración de las muestras es sencillo; durante la descomposición, los polímeros liberan flúor que reacciona con el óxido precursor mientras que la parte orgánica del mismo se transforma en CO + H<sub>2</sub>O + C (si se emplea PVDF) y en CO<sub>2</sub> (para el caso del PTFE)<sup>[24]</sup>. Como la temperatura de descomposición es relativamente baja (~330 °C para el primero y ~180 °C para el segundo), y la atmósfera que se genera es poco oxidante, se minimiza la formación de impurezas<sup>[33]</sup>.

Se han llevado a cabo numerosos experimentos de fluoración directa con distintos agentes (F<sub>2</sub> (g), F<sub>2</sub>/Ar (g), PTFE y PVDF) sobre diferentes óxidos mixtos, todos ellos con estructuras susceptibles de modificar su red aniónica, bien por sustitución, bien por inserción en las posiciones vacantes de dicha subred; Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> y BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con el primer método, y La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> y Sr<sub>5</sub>[MnO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>(OH) con el segundo. Las experiencias realizadas con estos gases dieron resultados infructuosos, dando lugar a la descomposición del material precursor, obteniéndose ATF<sub>2</sub> y el óxido mixto de partida sin incorporar F en la subred aniónica<sup>[34]</sup>. Sin embargo, las reacciones sólido-sólido utilizando PVDF y PTFE sí

han dado lugar a oxifluoruros en los sistemas La-Ni y Sr-Mn (ver capítulos V y VI de esta memoria, respectivamente). Cuando se utiliza como precursor un óxido mixto con la estructura deseada y se sustituye (a baja temperatura) oxígeno por flúor o se inserta F<sup>-</sup> en las posiciones vacías de la red, la fluoración tiene lugar por una ruta topotáctica<sup>[24, 35, 36]</sup>. Este tipo de fluoración es la que se ha llevado a cabo en la preparación de oxifluoruros en los sistemas La-Ni (capítulo V) y Sr-Mn (capítulo VI).

Los experimentos de fluoración con gases (F<sub>2</sub> y F<sub>2</sub>/Ar) se llevaron a cabo, principalmente, en las instalaciones del grupo *Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et fluorures* del *Institut de Chimie de la Matière Condensée* de Bourdeaux (ICMCB-CNRS) de la Universidad de Burdeos bajo la supervisión del *directeur de recherche* Dr. Alain Demourgues. La fluoración con polímeros se ha realizado en el laboratorio de *School of Chemistry* de la Universidad de Birmingham, bajo la tutela del *Professor* Peter Slater, *Co-Director of the Birmingham Centre for Energy Storage*, donde se trabajó en el sistema La-Ni-O (capítulo V). Toda la experiencia adquirida en esta última estancia se aplicó para la obtención de las muestras fluoradas con estructura tipo apatita (capítulo VI) en el laboratorio de Materiales Inorgánicos Funcionales de la Facultad de Químicas de la UCM.

### III.3 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor, *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*, Chemical Reviews, vol. 104, 9, 3893-3946, (2004).
- [2] P. Cousin and R. A. Ross, *Preparation of mixed oxides: a review*, Materials Science and Engineering: A, vol. 130, 1, 119-125, (1990).
- [3] Kulichenko V., Nedilko S., Dzyazko A., Fesych I., Chornovol V., and Vitovetskaya T., *The preparation of lanthanum nickelates by the component coprecipitation method*, Electronic Journal, 49, 7-11, (2013).
- [4] Alexander F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford, Clarendon Press, 1975.
- [5] Konstantin Efimov, Mirko Arnold, Julia Martynczuk, and Armin Feldhoff, *Crystalline Intermediate Phases in the Sol-Gel-Based Synthesis of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* , Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, 4, 876-880, (2009).
- [6] Ashleigh E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, Materials Horizons, vol. 3, 2, 91-112, (2016).
- [7] Enrique Baran and P. 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 / Chemical Monthly, vol. 100, 1674, (1969).
- [8] Toshio Kimura, *Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders*, in *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, C. Sikadilis, Ed., Croatia: InTech, 2011.
- [9] Edgardo Hernández Chavero, Sagrario Martínez Montemayor, and Felipe de Jesús Proa Silva, *Síntesis por sales fundidas y sus aplicaciones en la ciencia de los materiales*, Avances en Química, vol. 6, 3, 101-105, (2011).
- [10] James L. Delattre, Angelica M. Stacy, and T. Siegrist, *Structure of ten-layer orthorhombic  $\text{Ba}_5\text{Fe}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{BaFeO}_{2.8}$ ) determined from single crystal X-ray diffraction*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 177, 3, 928-935, (2004).
- [11] Kanta Ogawa, Akinobu Nakada, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Masanobu Higashi, Akinori Saeki, Hiroshi Kageyama, and Ryu Abe, *Flux Synthesis of Layered Oxide  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  Photocatalyst for Efficient Z-Scheme Water Splitting Under Visible Light*, ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 11, 6, 5642-5650, (2019).
- [12] Ki Hyun Yoon, Yong Soo Cho, and Dong Heon Kang, *Molten salt synthesis of lead-based relaxors*, Journal of Materials Science, vol. 33, 12, 2977-2984, (1998).
- [13] Kuan-Chih Huang, Tung-Ching Huang, and Wen-Feng Hsieh, *Morphology-Controlled Synthesis of Barium Titanate Nanostructures*, Inorganic Chemistry, vol. 48, 19, 9180-9184, (2009).
- [14] Wolfgang Leib and Hk. Müller-Buschbaum, *Ein neuer Bautyp der Oxohalogenoferrate:  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  und  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Br}_2$* , Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 521, 51-56, (1985).

- [15] Daichi Ozaki, Hajime Suzuki, Kanta Ogawa, Ryota Sakamoto, Yoshiyuki Inaguma, Kouichi Nakashima, Osamu Tomita, Hiroshi Kageyama, and Ryu Abe, *Synthesis, band structure and photocatalytic properties of Sillén–Aurivillius oxychlorides  $BaBi_5Ti_3O_{14}Cl$ ,  $Ba_2Bi_5Ti_4O_{17}Cl$  and  $Ba_3Bi_5Ti_5O_{20}Cl$  with triple-, quadruple- and quintuple-perovskite layers*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 9, 13, 8332-8340, (2021).
- [16] H. X. Dai, C. F. Ng, and C. T. Au, *Perovskite-Type Halo-oxide  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}X_\delta$  ( $X=F, Cl$ ) Catalysts Selective for the Oxidation of Ethane to Ethene*, Journal of Catalysis, vol. 189, 1, 52-62, (2000).
- [17] Nathalie Tancret, P. Roussel, and F. Abraham, *Layered perovskite-related ruthenium oxychlorides: crystal structure of two new compounds  $Ba_5Ru_2Cl_2O_9$  and  $Ba_6Ru_3Cl_2O_{12}$* , Journal of Solid State Chemistry, vol. 177, 3, 806-816, (2004).
- [18] Youzhun Fan, Zhengao Wang, Weizhou Ren, Guangyu Liu, Jun Xing, Taizhong Xiao, Wei Li, Yongjin Li, Peng Yu, Chengyun Ning, and Zhiguo Song, *Space-Confining Synthesis of Thin Polypyrrole Nanosheets in Layered Bismuth Oxychloride for a Photoresponse Antibacterial within the Near-Infrared Window and Accelerated Wound Healing*, ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 14, 32, 36966-36979, (2022).
- [19] Sayantani Paul, Bibaswan Sen, Nirman Chakraborty, Sangita Das, Swastik Mondal, Asoke P. Chattopadhyay, and Sk Imran Ali, *pH-regulated hydrothermal synthesis and characterization of  $Sb_4O_5X_2$  ( $X = Br/Cl$ ) and its use for the dye degradation of methyl orange both with and without light illumination*, RSC Advances, vol. 12, 14, 8374-8384, (2022).
- [20] Liuqing Yang, Jianfeng Huang, Liyun Cao, Li Shi, Qing Yu, Xingang Kong, and Yanni Jie, *pH-regulated template-free assembly of  $Sb_4O_5Cl_2$  hollow microsphere crystallites with self-narrowed bandgap and optimized photocatalytic performance*, Scientific Reports, vol. 6, 1, 27765, (2016).
- [21] Mihaela Iorgulescu, Pascal Roussel, Nathalie Tancret, Nicolas Renault, Florence Porcher, Gilles André, Houria Kabbour, and Olivier Mentré, *Mixed Metallic  $Ba(Co,Fe)X_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $X = F, Cl$ ) Hexagonal Perovskites: Drastic Effect of Fe-Incorporation on Structural and Electronic Features*, Inorganic Chemistry, vol. 51, 14, 7598-7608, (2012).
- [22] Nathalie Tancret, Pascal Roussel, and Francis Abraham, *Synthesis and structure of  $Ba_6Co_6ClO_{16}$ , a new cobalt oxychloride with a layered perovskite-related structure*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, 10, 3066-3073, (2005).
- [23] Peter R. Slater, *Poly(vinylidene fluoride) as a reagent for the synthesis of  $K_2NiF_4$ -related inorganic oxide fluorides*, Journal of Fluorine Chemistry, vol. 117, 1, 43-45, (2002).
- [24] Oliver Clemens and Peter R. Slater, *Topochemical modifications of mixed metal oxide compounds by low-temperature fluorination routes*, Reviews in Inorganic Chemistry, vol. 33, 2-3, 105-117, (2013).

- [25] Peter R. Slater, Jason P. Hodges, M. Grazia. Francesconi, Colin Greaves, and Marcin Slaski, *Fluorination of the Ruddlesden-Popper type cuprates,  $Ln_{2-x}A_{1+x}Cu_2O_{6-y}$  ( $Ln=La, Nd$ ;  $A=Ca, Sr$ )*, Journal of Materials Chemistry, vol. 7, 10, 2077-2083, (1997).
- [26] E. I. Ar-nikova, S. V. Lubarsky, D. I. Denisenko, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, and G. Van Tendeloo, *A new way of synthesis and characterization of superconducting oxyfluoride  $Sr_2Cu(O,F)_{4+\delta}$* , Physica C: Superconductivity, vol. 253, 3, 259-265, (1995).
- [27] Peter R. Slater and R. K. B. Gover, *Synthesis and structure of the new oxide fluoride  $Sr_2TiO_3F_2$  from the low temperature fluorination of  $Sr_2TiO_4$ : an example of a staged fluorine substitution/insertion reaction*, Journal of Materials Chemistry, vol. 12, 2, 291-294, (2002).
- [28] Peter R. Slater, P. P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M. G. Francesconi, J. P. Hodges, M. Al-Mamouri, and M. Slaski, *Superconductivity up to 64 K in the copper oxyfluorides  $Sr_{2-x}A_xCuO_2F_{2+\delta}$  ( $A = Ca, Ba$ ) prepared using  $NH_4F$  as a fluorinating reagent*, Physica C: Superconductivity, vol. 241, 1, 151-157, (1995).
- [29] Yoshihiro Tsujimoto, Jun J. Li, Kazunari Yamaura, Yoshitaka Matsushita, Yoshio Katsuya, Masahiko Tanaka, Yuichi Shirako, Masaki Akaogi, and Eiji Takayama-Muromachi, *New layered cobalt oxyfluoride,  $Sr_2CoO_3F$* , Chemical Communications, vol. 47, 11, 3263-3265, (2011).
- [30] Yanhong Wan, Yulin Xing, Yihang Li, Daoming Huan, and Changrong Xia, *Thermal cycling durability improved by doping fluorine to  $PrBaCo_2O_{5+\delta}$  as oxygen reduction reaction electrocatalyst in intermediate-temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, vol. 402, 363-372, (2018).
- [31] Bernard Chevalier, A. Tressaud, B. Lepine, K. Amine, J. M. Dance, L. Lozano, E. Hickey, and J. Etourneau, *Stabilization of a new superconducting phase by low temperature fluorination of  $La_2CuO_4$* , Physica C: Superconductivity, vol. 167, 1, 97-101, (1990).
- [32] L. D. Aikens, L. J. Gillie, R. K. Li, and C. Greaves, *Staged fluorine insertion into manganese oxides with Ruddlesden-Popper structures:  $LaSrMnO_4F$  and  $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7F$* , Journal of Materials Chemistry, vol. 12, 2, 264-267, (2002).
- [33] Jiayi Wang, Yongjin Shin, Elke Arenholz, Benjamin M. Lefler, James M. Rondinelli, and Steven J. May, *Effect of fluoropolymer composition on topochemical synthesis of  $SrMnO_{3-\delta}F_\gamma$  oxyfluoride films*, Physical Review Materials, vol. 2, 7, 073407, (2018).
- [34] G. Simon Case, Andrew L. Hector, William Levason, Richard L. Needs, Michael F. Thomas, and Mark T. Weller, *Syntheses, powder neutron diffraction structures and Mössbauer studies of some complex iron oxyfluorides:  $Sr_3Fe_2O_6F_{0.87}$ ,  $Sr_2FeO_3F$  and  $Ba_2InFeO_5F_{0.68}$* , Journal of Materials Chemistry, vol. 9, 11, 2821-2827, (1999).
- [35] Ian Saratovsky, Michelle A. Lockett, Nicholas H. Rees, and Michael A. Hayward, *Preparation of  $Sr_7Mn_4O_{13}F_2$  by the Topotactic Reduction and Subsequent Fluorination of  $Sr_7Mn_4O_{15}$* , Inorganic Chemistry, vol. 47, 12, 5212-5217, (2008).

- [36] Kerstin Wissel, Jonas Heldt, Pedro B. Groszewicz, Supratik Dasgupta, Hergen Breitzke, Manuel Donzelli, Aamir I. Waidha, Andrew Dominic Fortes, Jochen Rohrer, Peter R. Slater, Gerd Buntkowsky, and Oliver Clemens, *Topochemical Fluorination of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+d}$ : Unprecedented Ordering of Oxide and Fluoride Ions in  $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$* , *Inorganic Chemistry*, vol. 57, 11, 6549-6560, (2018).

## Capítulo IV

### Halogenación de politipos hexagonales de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$



## IV.1 INTRODUCCIÓN

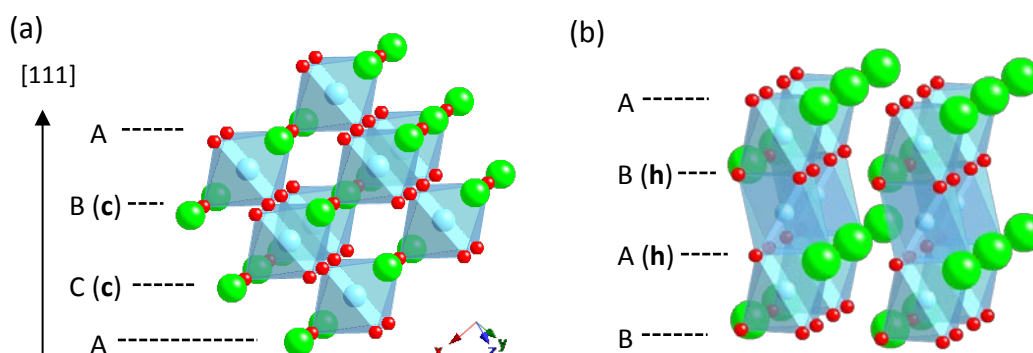
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de oxihaluros en el sistema Ba-Fe-Cl-O.

Estos oxiclорuros adoptan estructuras muy relacionadas con los correspondientes óxidos, todos ellos derivados de la estructura tipo perovskita ABO<sub>3</sub>, que, como es bien conocido, constituye el armazón estructural de una amplia gama de materiales funcionales con una gran variedad de interesantes propiedades físicas, eléctricas, magnéticas, catalíticas...

En la perovskita cúbica, de fórmula general ABO<sub>3</sub>, las capas [AO<sub>3</sub>] se disponen en un empaquetamiento cúbico compacto. Los cationes B ocupan los huecos octaédricos definidos por los iones oxígeno resultando una red tridimensional de octaedros [BO<sub>6</sub>] que comparten los vértices. La relación ideal de radios iónicos para que se establezca esta estructura viene dada por el factor de tolerancia de Goldschmidt<sup>[1]</sup>,

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

siendo  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  los radios del catión A, B y del oxígeno, respectivamente. Para  $t = 1$  se estabiliza la estructura de la perovskita cúbica (figura IV.1a). Para valores superiores se estabiliza la denominada perovskita hexagonal que puede describirse a partir de un empaquetamiento hexagonal de capas [AO<sub>3</sub>] con los cationes B ocupando las posiciones octaédricas generadas por los iones oxígeno. La estructura resultante puede considerarse formada por cadenas de octaedros que comparten las caras dispuestas paralelas al eje c de la estructura, figura IV.1b.



**Figura IV.1:** Representación estructural de (a) perovskita cúbica ideal 3C y (b) perovskita hexagonal 2H. Los átomos en posición A están representados por esferas verdes, las azules son los átomos B y las rojas son los oxígenos.

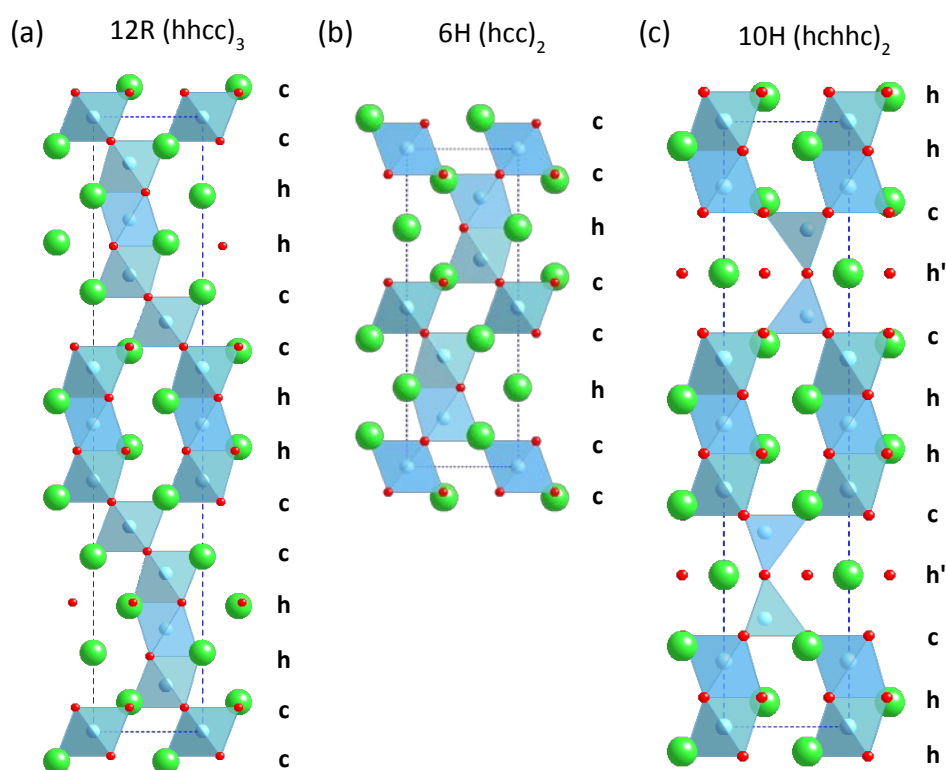
Entre ambos extremos, tipo 3C (100% capas cúbicas) y 2H (100% capas hexagonales), combinando capas cúbicas (c) y hexagonales (h), es decir, octaedros [BO<sub>6</sub>] compartiendo vértices y/o caras, se puede describir un elevado número de estructuras en las que varía la relación de capas h/c y/o la secuencia de las mismas, que se denominan politipos

hexagonales. Estos politipos se representan con la notación nH o nR, donde n indica el número de capas y las letras H o R la simetría (hexagonal o romboédrica) de la celda unidad<sup>[2, 3]</sup>.

Para una determinada composición, el politipo estabilizado depende en gran medida de la relación entre el tamaño relativo de los cationes y el anión, aunque otros factores como la estructura electrónica o la estequiometría aniónica afectan a la estabilidad de una determinada estructura.

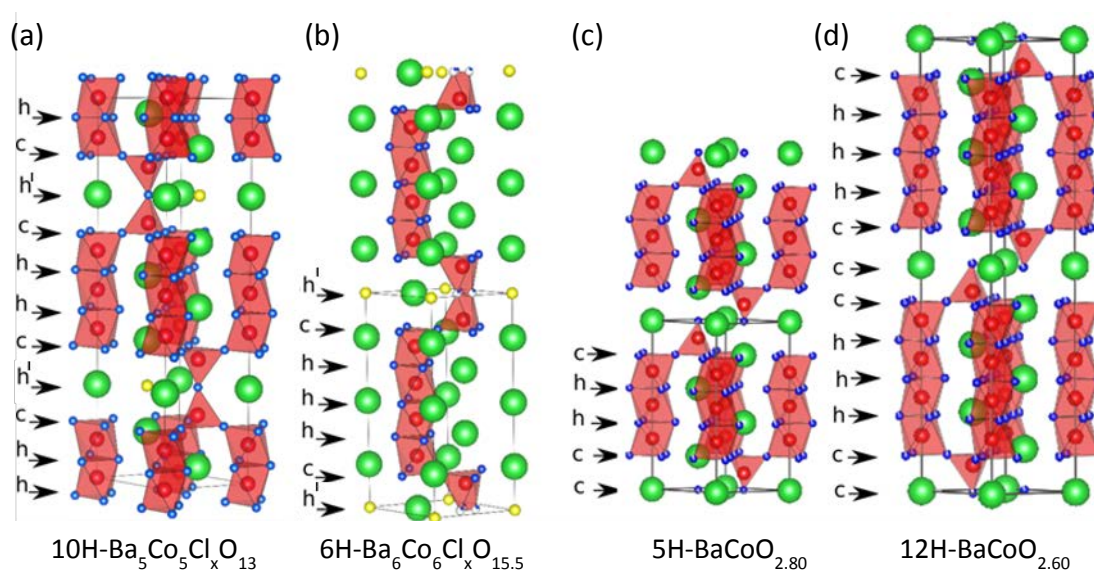
En el sistema Ba-Fe-O, en función del contenido de oxígeno, es decir, de la relación Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>IV</sup>, se aíslan dos politipos BaFeO<sub>3-δ</sub>, el 12R-(hhcc)<sub>3</sub> ( $0.07 \leq \delta \leq 0.13$ )<sup>[4]</sup> y el 6H-(hcc)<sub>2</sub> estable en un margen de composición aniónica mucho más amplio,  $0.2 \leq \delta \leq 0.35$ <sup>[5, 6]</sup> (figura IV.2a y IV.2b, respectivamente)<sup>[7]</sup>.

El método de preparación influye siempre, en mayor o menor medida, en la morfología y/o en la estructura de las fases obtenidas. En este sistema, la ruta de síntesis parece determinante en la estabilización de uno u otro tipo estructural. Así, si las muestras se preparan por descomposición térmica de precursores metalorgánicos, en lugar de los dos tipos estructurales antes mencionados, se obtiene como fase estable<sup>[8]</sup>, el politipo hexagonal 10H-(hchhc)<sub>2</sub> para la composición BaFeO<sub>2.80</sub> (figura IV.2c).



**Figura IV.2:** Modelo estructural ideal de los politipos hexagonales (a) 12R-(hhcc)<sub>3</sub>, (b) 6H-(hcc)<sub>2</sub> y (c) 10H-(hchhc)<sub>2</sub>. Los átomos en posición A están representados por esferas verdes, las azules son los átomos B y las rojas los oxígenos.

La sustitución parcial de iones óxido por iones haluro modifica la secuencia de capas de los óxidos correspondientes dando lugar a nuevos tipos estructurales con propiedades físicas muy diferentes. Uno de los sistemas más estudiados en los últimos años ha sido el Ba-Co-O-Cl, en el que se han estabilizado varias fases de fórmula general Ba<sub>n+2</sub>Co<sub>n</sub>Co<sub>2</sub>XO<sub>3n+4</sub> (X = F, Cl)<sup>[9-11]</sup>. Desde un punto de vista estructural pueden considerarse formadas por bloques de *n* octaedros [CoO<sub>6</sub>] que comparten caras, unidos por un dímero de tetraedros [CoO<sub>4</sub>] que comparte vértices. Hasta ahora, se han estabilizado dos miembros de esta serie, el *n* = 3 y el *n* = 4, que se representan junto a los correspondientes óxidos en la figura IV.3.



**Figura IV.3:** Representación estructural de los politipos (a) *n* = 3, 10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>Cl<sub>*x*</sub>O<sub>13</sub>, (b) *n* = 4, 6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>Cl<sub>*x*</sub>O<sub>15.5</sub>, y sus correspondientes óxidos (c) 5H-BaCoO<sub>2.80</sub> y (d) 12H-BaCoO<sub>2.60</sub>. Los átomos de Ba, Co, O y Cl se representan por esferas verdes, rojas, azules y amarillas, respectivamente.

Se destacan dos características estructurales importantes: *i*) la secuencia de capas del óxido se modifica, pero el haluro no sustituye al oxígeno y *ii*) aunque el bloque de octaedros que comparte caras permanece inalterado, los tetraedros de Co, no conectados entre sí en el óxido, forman dímeros [Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] con un vértice común en el haluro.

Estos cambios estructurales van asociados con cambios en la composición aniónica, ya que la inserción del halógeno en la subred aniónica del óxido da lugar a un proceso de reducción, disminuyendo el estado de oxidación del metal de transición. Esta reducción y la diferente conexión entre los bloques de octaedros modifican necesariamente las propiedades físicas (magnéticas) de los compuestos.

De acuerdo con la cristalquímica de estos compuestos ABCl<sub>*x*</sub>O<sub>*y*</sub>, el catión B debe ser estable tanto en un entorno octaédrico como tetraédrico y, además, adoptar distintos estados de oxidación. Por esta razón, en la mayor parte de los sistemas estudiados, las

posiciones de la subred B son ocupadas por cationes de distinta naturaleza química, Co y Mn<sup>[12]</sup>, Fe y Pt<sup>[13]</sup>, Co y Pt<sup>[13]</sup> o Fe y Co<sup>[14]</sup>. Pero además del Co, el Fe también se ajusta a las premisas antes mencionadas, es estable en entornos octaédricos y tetraédricos de oxígeno y puede modificar fácilmente su estado de oxidación, de forma que se ha considerado que podría ser un buen candidato para ocupar totalmente la subred B del oxihaluro.

En este punto, es preciso recordar que, en determinadas condiciones de preparación, puede estabilizarse el politipo 10H-BaFeO<sub>3-δ</sub> ( $0.2 \leq \delta \leq 0.4$ )<sup>[8]</sup>. La distribución de oxígenos en la capa hexagonal h'-BaO<sub>1.65</sub> (entre los dímeros de Fe en tetraedros) se ha determinado por difracción de neutrones; sólo uno de los oxígenos está coordinado a los átomos de Fe, el resto (0.65) son átomos de oxígeno sin enlazar con el metal de transición (ver figura IV.2c). Si se considera que estos átomos pueden ser sustituidos por cloro, la composición de esta capa central sería h'[BaOCl<sub>0.65</sub>], con lo que, si el resto de las capas que forman la estructura mantienen la composición estequiométrica BaO<sub>3</sub> y el Fe ocupa todos los poliedros de oxígeno, la composición resultante sería Ba<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>Cl<sub>0.65</sub>O<sub>13</sub>, es decir, BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.6</sub>.

Este ha sido el punto de partida para la preparación de oxicloruros en el sistema BaFeOCl, punto de partida que, además, viene respaldado por los resultados que se encuentran en el sistema BaCoFeClO<sup>[14]</sup>. M. Iorgulescu y *otros* sustituyen parcialmente el Co del oxicloruro 10H-BaCoCl<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> por Fe. El hierro se incorpora en margen de composición muy amplio sin modificar de forma significativa la estructura 10H.

En el apartado siguiente de esta memoria se detallan las condiciones de síntesis que han permitido obtener pura la fase BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub>. Además, analizando la estabilización térmica de este compuesto, se observa que experimenta una transición de fase a alta temperatura, dando lugar al oxicloruro de composición BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26</sub> que cristaliza con el tipo estructural 4H. Las condiciones óptimas para la preparación de este compuesto se detallan en la página 48 de esta memoria.

El análisis composicional y estructural, así como la caracterización del comportamiento magnético de ambas fases completan este capítulo de la memoria.

## IV.2 RESULTADOS OBTENIDOS

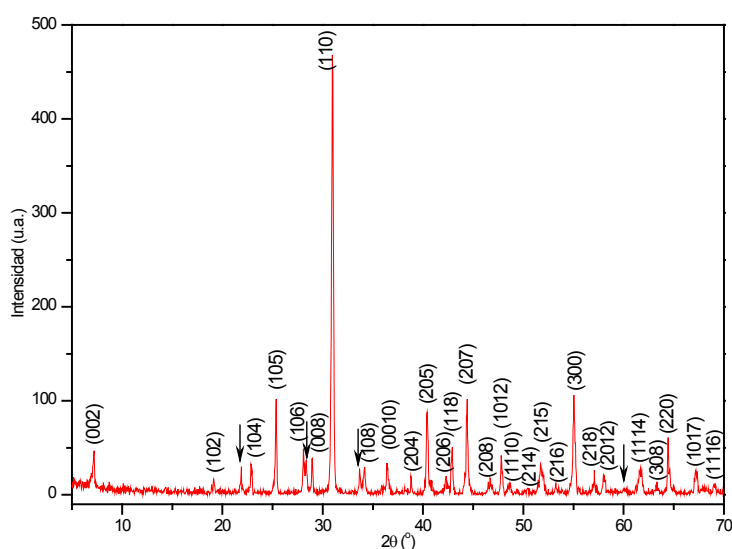
### IV.2.1 (hhchc)<sub>2</sub>-10H BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub>

Las muestras de composición nominal BaFeCl<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> han sido preparadas por reacción en estado sólido a partir de la mezcla estequiométrica de los productos de partida BaCO<sub>3</sub> (Aldrich, 99.98%) o Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Aldrich, 99.99%), BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Merck, 99%) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, 99.98%) según las reacciones IV.R1 o IV.R2, respectivamente. En ambos casos,

los productos de partida se mezclaron en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea.



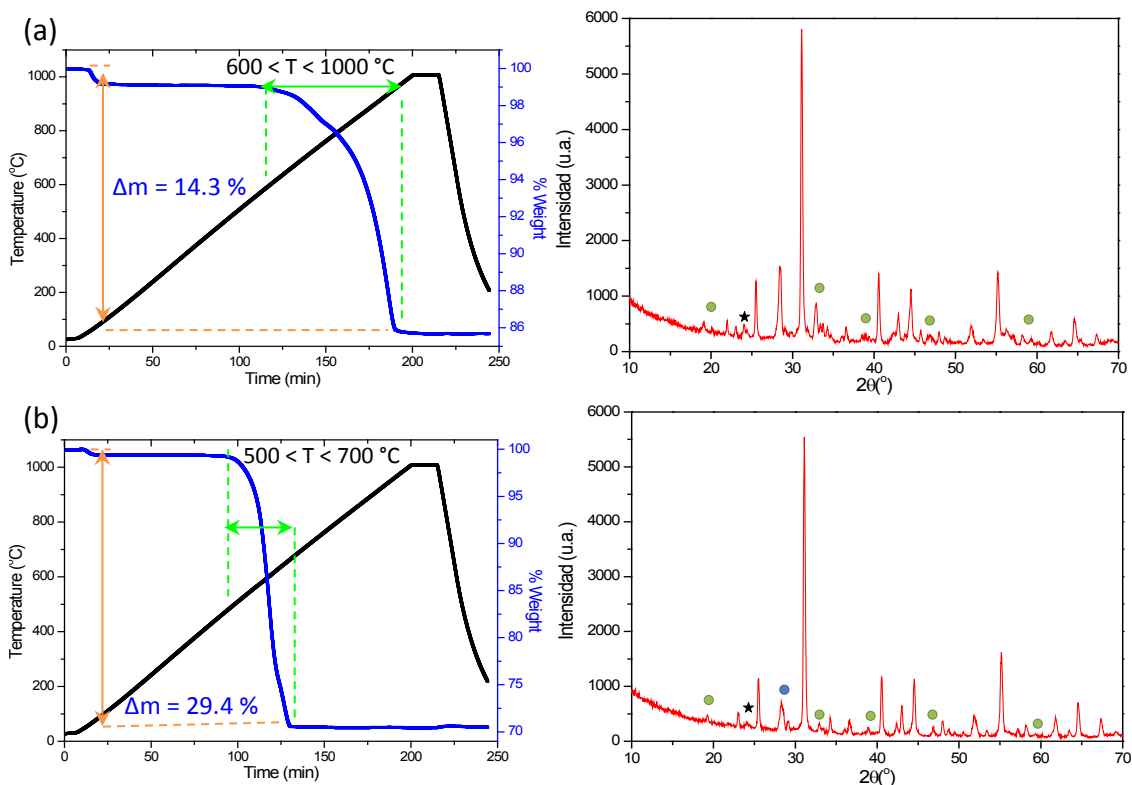
El intervalo de temperatura más adecuado para la preparación de los materiales se determina previamente por análisis termogravimétrico (ATG) a partir de la pérdida de masa con la temperatura de la mezcla de reactivos (indicados en las reacciones IV.R1 y IV.R2). La relación (Ba:Fe)/Cl se ha fijado en 0.13. Para valores superiores, independientemente de los reactivos y/o tratamiento térmico, aparece siempre el oxicloruro de composición Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[15]</sup> (ICSD 48178) como fase secundaria (ver figura IV.4).



**Figura IV.4:** Diagrama de DRX del producto obtenido mediante la reacción IV.R1, con un tratamiento térmico acumulativo de 700 y 850 °C. La fase mayoritaria se puede indexar con la celda hexagonal de parámetros  $a = 0.578 \text{ nm}$  y  $c = 2.461 \text{ nm}$  característica del politipo 10H. Los máximos de difracción de la fase Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, que aparece como fase secundaria, se señalan con una flecha negra.

Las curvas de ATG de la mezcla de los reactivos de acuerdo con las reacciones IV.R1 y IV.R2 se muestran en la figura IV.5a y b, respectivamente. En ambos casos, se produce una brusca pérdida de masa que podría asociarse a la formación de una fase de composición BaFe<sup>III</sup>Cl<sub>0.13</sub>O<sub>3-δ</sub>. El diagrama de difracción de rayos X (DRX) del residuo se muestra al lado de las curvas de ATG. Efectivamente, los máximos de DRX de mayor intensidad se pueden asignar a una fase de simetría hexagonal de parámetros de celda  $a = 0.578 \text{ nm}$  y  $c = 2.461 \text{ nm}$  (ICSD 93751); esta métrica podría corresponder a un politipo hexagonal 10H. De acuerdo con estos datos, el intervalo de temperatura en el que tiene lugar la reacción es entre 600 y 1000 °C si se utiliza BaCO<sub>3</sub> y entre 500 y

700 °C si se utiliza Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como reactivo de partida (temperatura de descomposición de BaCO<sub>3</sub> = 812 °C; temperatura de descomposición de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 592 °C).



**Figura IV.5:** Análisis termogravimétrico (ATG) de la mezcla de partida y diagrama de DRX del residuo obtenido (a) con BaCO<sub>3</sub> y (b) con Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En ambos casos la fase mayoritaria corresponde a un politipo 10H. Aparecen como fases secundarias BaCO<sub>3</sub> (marcada con un asterisco), BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (círculo verde) y Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (círculo azul).

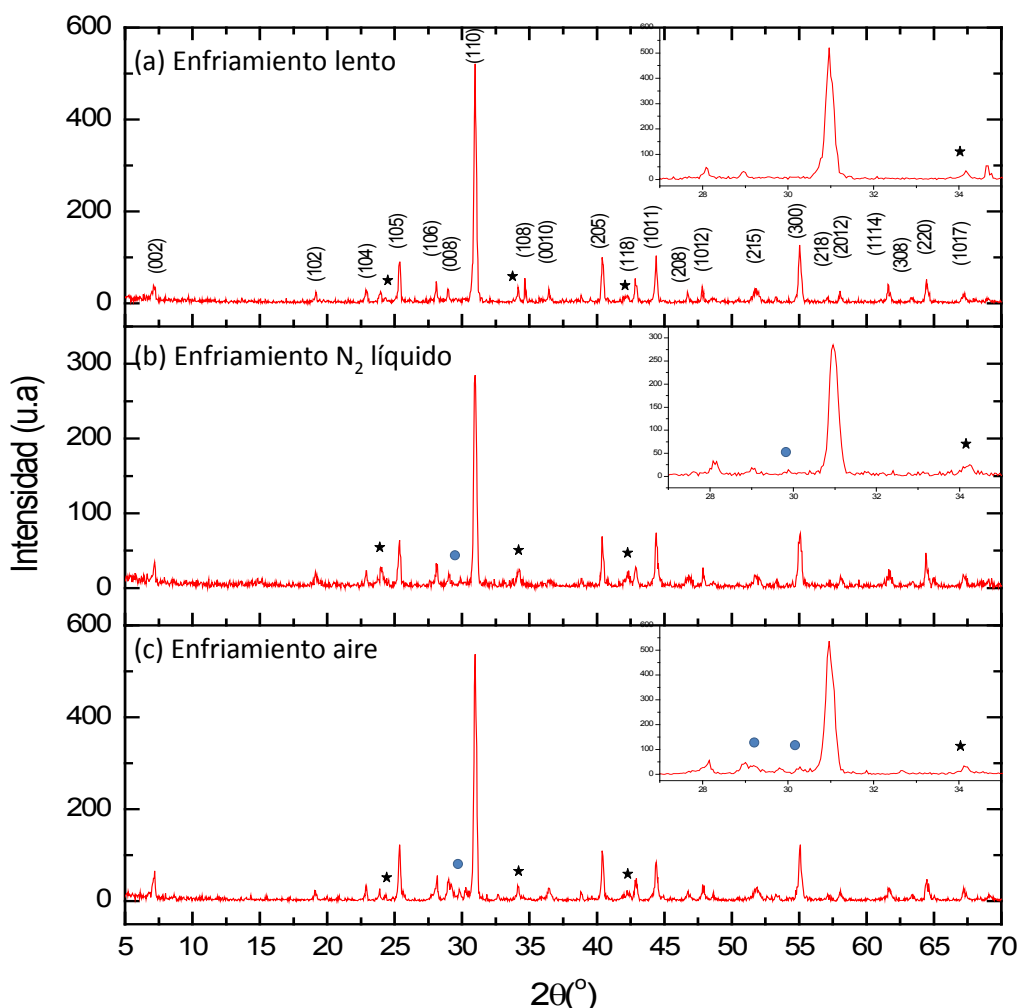
A la vista de estos resultados, se realizaron distintas experiencias variando los reactivos, la cantidad de agente clorante, el tiempo de reacción, la temperatura, la atmósfera de trabajo, y la velocidad de enfriamiento (ver tabla IV.1). Todos los tratamientos térmicos se realizaron en crisoles de alúmina.

**Tabla IV.1:** Tratamientos térmicos realizados y fases obtenidas en el proceso de síntesis del politipo 10H

	T (°C)	t (h)	Observaciones	Enfriamiento	Fases obtenidas
BaCO <sub>3</sub>	850	24 x 4	Moliendas intermedias	N <sub>2</sub> líquido	10H + BaCO <sub>3</sub>
	850	72		Al aire	10H + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	850	24 x 3	Moliendas intermedias	2 °C/minuto	10H + BaCO <sub>3</sub>
	800	24			
	820	24			
	900	24			10H
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	700	24	Moliendas intermedias	2 °C/minuto	10H + BaCO <sub>3</sub>
	700	65			
	750	24		Al aire	10H + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	700	15 x 3	Atmósfera de O <sub>2</sub>	Al aire	10H + BaCO <sub>3</sub> + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

\* Relación Ba:Fe:Cl = 1:1:0.13

Las fases que se obtienen en cada tratamiento térmico se identifican por DRX. La presencia de BaCO<sub>3</sub> como impureza en las primeras etapas de la reacción IV.R2 indica que el nitrato de bario no es realmente una alternativa al carbonato. Por tanto, las muestras se prepararon a partir de BaCO<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y BaCl<sub>2</sub> como reactivos en el margen de temperatura entre 820 y 900 °C. Por último, se evalúa la influencia de la velocidad de enfriamiento en el producto obtenido. La figura IV.6 muestra los diagramas de DRX del producto obtenido al tratar la mezcla estequiométrica de partida a 850 °C / 72 h en función del tipo de enfriamiento a temperatura ambiente: (a) lento (2 °C/minuto), *quenching* al aire (b) y en nitrógeno líquido (c). En los tres casos, la fase mayoritaria es la 10H (ICSD 93751) se aprecia una pequeña impureza de BaCO<sub>3</sub> (ICSD 15196, marcada con un asterisco). La diferencia más significativa entre los tres productos obtenidos es la presencia de la fase Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (ICSD 281028, máximo de mayor intensidad,  $2\theta = 28.43^\circ$ , marcada con círculo azul), que aparece cuando el enfriamiento es rápido (tanto al aire como en nitrógeno líquido).

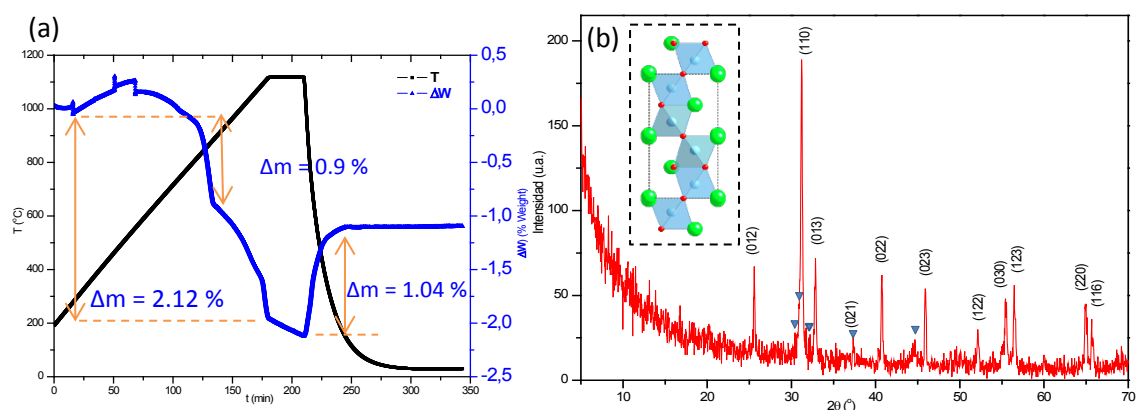


**Figura IV.6:** Diagramas de DRX correspondientes a los productos obtenidos (reacción R.1): (a) con enfriamiento lento, (b) *quenching* en nitrógeno líquido y (c) *quenching* al aire. Los índices (hkl) corresponden al politipo 10H ( $a = 0.5577\text{nm}$ ,  $c = 2.465\text{ nm}$ ; G. E.  $P6_3/mmc$ ). Aparecen como fases secundarias BaCO<sub>3</sub> y Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, marcadas con asterisco y círculos, respectivamente.

Estos resultados proporcionan las mejores condiciones para la obtención del oxiclورو de Ba y Fe: BaCO<sub>3</sub> como reactivo, relación (Ba:Fe)/Cl,  $y = 0.13$ , temperatura y tiempo de reacción 900 °C / 24 h, y enfriamiento lento (2 °C/minuto). Los resultados de la caracterización de la fase estabilizada se recogen en la publicación *Chlorine insertion promoting iron reduction in Ba-Fe hexagonal perovskites: effect on the structural and magnetic properties* (*Inorganic Chemistry*, 2016, 55, 6261-6270) que se presenta en el apartado IV.2.3.

#### IV.2.2 (hhc)-4H BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26</sub>

El análisis de la estabilidad térmica de la fase 10H se ha llevado a cabo por ATG y termodifracción de rayos X. Al aumentar la temperatura, por encima de 700 °C y hasta 900 °C, el oxiclورو BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub> se reduce hasta una composición BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.34</sub>. En este margen de composición aniónica, la fase 10H se mantiene y el proceso de reducción/oxidación es reversible. A temperaturas superiores a 1050 °C, la muestra se reduce hasta una composición próxima a BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26</sub>. Este proceso de reducción es irreversible y va acompañado de una transición de fase del politipo 10H inicial al (hc)<sub>2</sub>-4H (figura IV.7b). Durante el proceso de reducción de la fase inicial, el estado medio de oxidación del Fe pasa de +3.1 en BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub> a +2.7, 35% de Fe(II), en el producto final BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26</sub>. El radio del Fe(II) es mayor que el del Fe(III) ( $r_{Fe(II)} = 0.78 \text{ \AA}$  y  $r_{Fe(III)} = 0.65 \text{ \AA}$ ) conduciendo a politipos con mayor relación de capas cúbicas/hexagonales. Se han encontrado transiciones estructurales similares en distintos sistemas hexagonales. Por ejemplo, la reducción del óxido BaMn<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>2.93</sub> –que adopta el tipo estructural (hhc)<sub>3</sub>-9R ( $c/h = 66 \%$ )– a BaMn<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>2.66</sub>, va acompañada de un cambio estructural (hhc)<sub>3</sub>-9R → (hhc)-4H ( $c/h = 50 \%$ ), incrementándose el número de capas cúbicas por celda unidad<sup>[16]</sup>.



**Figura IV.7:** (a) ATG de la fase 10H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub> y diagrama de difracción de DRX del residuo obtenido. Los índices corresponden a la fase de simetría 4H. Se observa la formación de BaFeO<sub>2.5</sub>, indicados con un triángulo azul. (b) Representación estructural del politipo hhc-4H. En verde se representan los átomos A, en azul los átomos B y en rojo los de oxígeno.

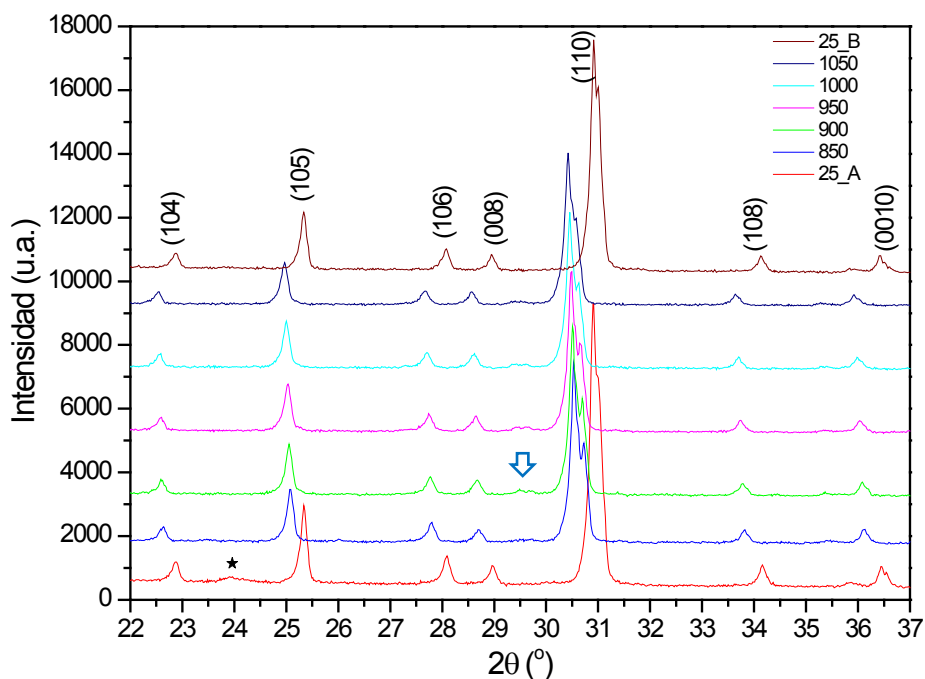
Para aislar esta nueva fase, se han realizado varias experiencias. En primer lugar, se intentó preparar por el método cerámico. De forma análoga a la síntesis de la fase 10H, con BaCO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como reactivos de partida en la relación estequiométrica correspondiente, (Ba:Fe)/Cl,  $y = 0.13$ . Se realizan distintas experiencias en el margen de temperatura entre 1000 y 1100 °C. Las condiciones utilizadas, así como los productos obtenidos, se recogen en la tabla IV.2.

**Tabla IV.2:** Tratamientos térmicos realizados y fases obtenidas en el proceso de síntesis del politipo 4H.

T (°C)	t (h)	Observaciones	Enfriamiento	Fases obtenidas
1000	24 x 3	Moliendas intermedias	5 °C/minuto	4H + 10H + 6H
1000	24 x 3	Moliendas intermedias	5 °C/minuto	4H + 6H
1100	24		Al aire	
1000	24 x 3	Moliendas intermedias	5 °C/minuto	4H + BaFeO <sub>2.5</sub>
1000	24		N <sub>2</sub> líquido	
1000	24 x 2	Moliendas intermedias	N <sub>2</sub> líquido	4H + Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
1050	24			
1100	24			4H + BaFeO <sub>2.5+δ</sub>

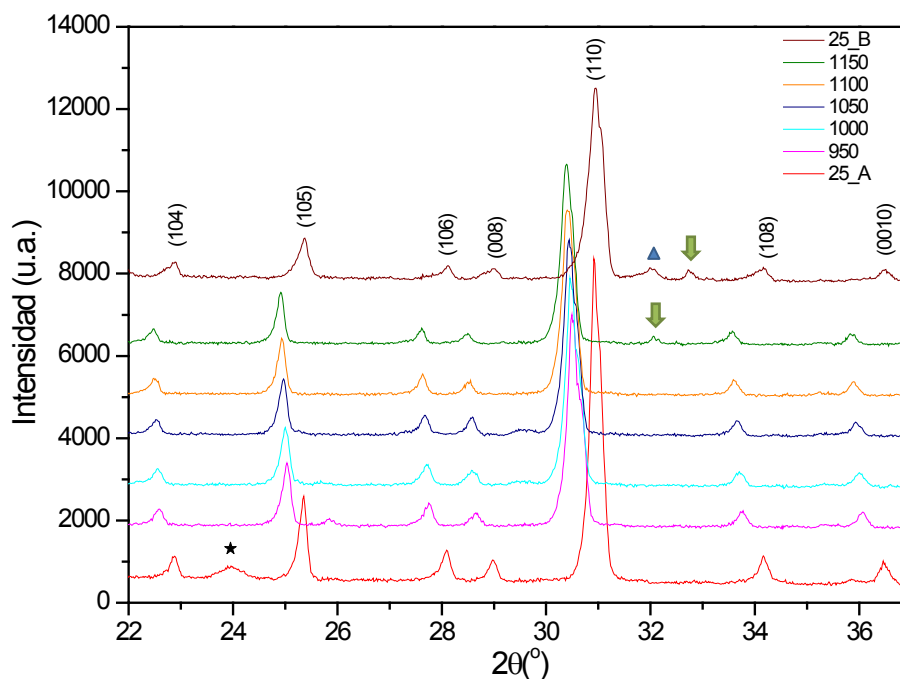
En ningún caso se aísla pura la fase 4H. Por ello, se intenta obtener este politipo a partir de la reducción de la fase 10H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub> mediante tratamiento térmico a elevadas temperaturas. Para establecer las mejores condiciones para reducción se realiza un estudio de DRX en función de la temperatura.

En un primer ensayo, la muestra se calienta al aire a 5 °C/minuto de 25 a 1050 °C; desde ésta se enfría a temperatura ambiente. En el margen de temperatura entre 800 y 1050 °C se toman difractogramas cada 50 °C, así como al inicio y al final de esta experiencia. En la figura IV.8 están representados estos diagramas de difracción en el intervalo angular de interés. La muestra de partida presenta una pequeña impureza de BaCO<sub>3</sub> (marcada con un asterisco en el diagrama), posiblemente debida a una ligera carbonatación del material por el tiempo transcurrido desde su preparación, y que no es apreciable a T = 850 °C. Por otra parte, a T ≥ 900 °C se hace visible el máximo más intenso de la fase Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (ICSD 281028) indicando una ligera descomposición térmica del material. Enfriando a temperatura ambiente, se vuelve a la fase de partida. En ningún momento se observa la presencia de la fase 4H que se detecta fácilmente por la presencia de un máximo de difracción a 2θ ≈ 33° que corresponde a la reflexión (013) con una intensidad relativa I/I<sub>0</sub> ≈ 50 %.



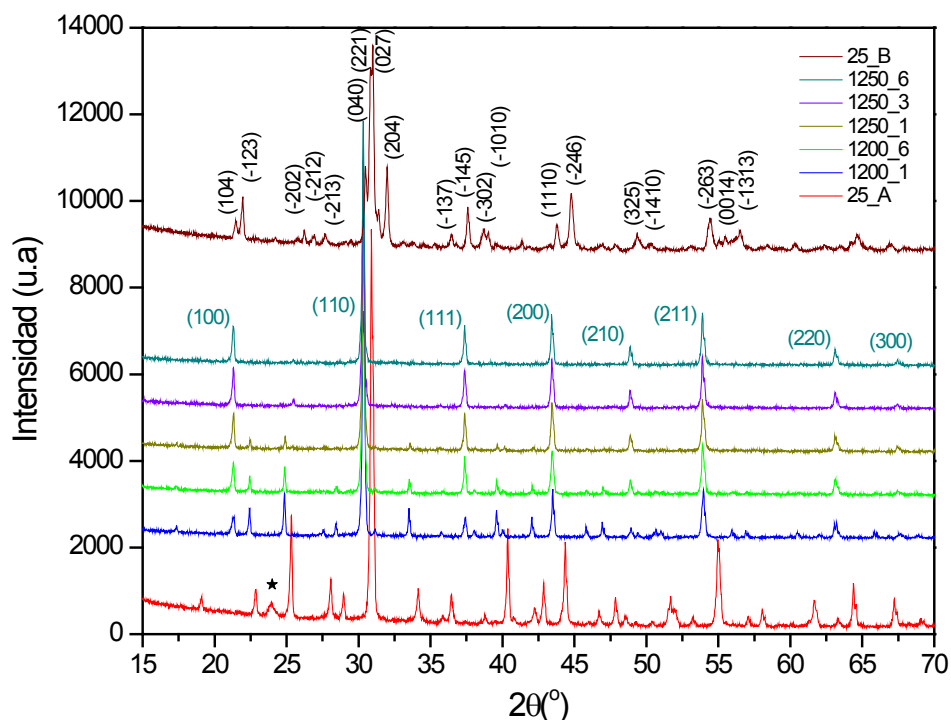
**Figura IV.8:** Diagramas de DRX de la fase  $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.48}$  obtenidos a diferentes temperaturas. 25\_A y 25\_B corresponden a los diagramas de DRX a 25 °C en el inicio y en el final de la experiencia, respectivamente. Los índices (hkl) corresponden a la fase 10H, el asterisco marca el máximo más intenso del  $\text{BaCO}_3$  y la flecha azul indica los máximos más intensos de la fase  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$ .

En un segundo ensayo, se incrementa la temperatura hasta 1150 °C manteniendo las condiciones de medida del anterior. En la figura IV.9 se representan los diagramas recogidos en el intervalo de temperatura 950 – 1150 °C, así como los de T al inicio y al final de esta experiencia. Como se puede observar, a 1150 °C aparece una serie de máximos extra (marcados con flecha) que pueden asociarse a la fase 4H teniendo en cuenta la expansión de la red a altas temperaturas. La muestra se mantiene a esta temperatura y se realizan 3 medidas consecutivas. Aunque las diferencias no son muy significativas, parece que los máximos que corresponden a la fase 4H aumentan ligeramente su intensidad. Al enfriar hasta temperatura ambiente estos máximos se mantienen pero, además, aparecen algunas reflexiones extra que pudieran asociarse con una fase de simetría cúbica tipo  $\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$ <sup>[17]</sup> en muy baja proporción. Si esto es así, en el proceso de calentamiento a 1100 °C, la muestra debe perder parcialmente cloro. Para analizar estos aspectos se lleva a cabo una tercera experiencia aumentando la temperatura hasta 1250 °C.



**Figura IV.9:** Diagramas de DRX la fase  $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.48}$  en función de la temperatura en el intervalo de temperatura 1000 – 1150 °C. Los índices (hkl) corresponden a la fase 10H- $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.48}$ , la flecha verde señala el máximo identificado de la fase 4H y el triángulo azul al de la fase cúbica tipo  $\text{BaFeO}_{2.5+6}$ . Los diagramas de difracción 25\_A y 25\_B corresponden a los diagramas de DRX a 25 °C en el inicio y en el final de la experiencia, respectivamente

En este tercer ensayo, las condiciones de medida son similares a los anteriores; en el margen de temperatura entre 1000 y 1250 °C se toman difractogramas cada 50 °C para llevar un registro más detallado de las posibles modificaciones con el tiempo a una temperatura dada, se recogen 6 difractogramas consecutivos en cada una. En la figura IV.10 se muestran los DRX más significativos correspondientes al rango de temperaturas entre 1200 y 1250 °C. A 1200 °C la intensidad de los máximos característicos de las fases hexagonales disminuye, de forma que, en el último DRX recogido a 1250 °C (después de estar 90 min a esta T) todos los máximos de difracción pueden asignarse a la fase de alta temperatura del óxido  $\text{BaFeO}_{2.5}$  de parámetro  $a \approx 4.16 \text{ \AA}$  y simetría cúbica. Al enfriar a temperatura ambiente (figura IV.10, perfil 25\_B) se obtiene el DRX característico de la fase monoclinica  $\text{BaFeO}_{2.5}$ <sup>[18]</sup> (ICSD 66486) estable a esta temperatura. Este resultado indica que a temperaturas superiores a 1150 °C los oxicluros no son estables, sino que pierden gradualmente todo el cloro dando lugar al óxido de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{BaFeO}_{2.5}$ .



**Figura IV.10:** Diagramas de DRX de la fase  $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.48}$  en función de la temperatura en el intervalo de temperatura 1200 – 1250 °C. Los índices (hkl) corresponden a la fase  $\text{BaFeO}_{2.5}$  de simetría cúbica estable a alta temperatura y simetría monoclinica estable a temperatura ambiente. En la muestra de partida se observa la presencia de  $\text{BaCO}_3$  (marcado con un asterisco) en muy pequeña proporción.

De acuerdo con todos los resultados expuestos, se puede concluir que, a temperaturas próximas a 1150 °C, la muestra pierde cloro y se estabilizan óxidos de Ba y Fe, pero no resultan muy clarificadores para establecer las condiciones de preparación de la fase 4H. Esta fase sólo parece detectarse, y en muy baja proporción, a  $T > 1100$  °C aunque, probablemente, también se estabilice algún óxido de Ba y Fe como producto de la descomposición parcial de la fase 10H (ver diagrama de la figura IV.7).

En un intento de estabilizar este nuevo politipo, se ha realizado un elevado número de ensayos (ver tabla IV.3) en el margen de temperatura entre  $950 < T < 1100$  °C modificando el tiempo de tratamiento, la atmósfera de trabajo, la velocidad de enfriamiento e introduciendo una nueva variable que parece ser importante, la cantidad de muestra inicial (m).

Las fases obtenidas se identifican por DRX. Como se puede observar, a partir de los datos recogidos en la tabla IV.3, tomando la fase 10H como precursor y utilizando muy poca cantidad de muestra, se aísla el politipo 4H.

**Tabla IV.3:** Procesos de síntesis del politipo 4H mediante la transición desde la 10H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub>.

m (g)	T (°C)	t (h)	Observaciones	Enfriamiento	Fases obtenidas
0.80	900	24 x 2	Moliendas intermedias	2 °C/minuto	10H
0.10	1030	8		Al aire	10H + 4H + BaFeO <sub>2.5</sub>
0.10	1050	8		Al aire	4H + 10H
0.20	1050	24		Al aire	4H + BaFeO <sub>2.5</sub>
0.20	1050	24 x 2	Moliendas intermedias	N <sub>2</sub> líquido	4H + Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
0.20	1050	0.25		N <sub>2</sub> líquido	4H + 10H
0.20	1050	0.5		N <sub>2</sub> líquido	4H
0.20	1050	1		N <sub>2</sub> líquido	4H + Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
0.20	1050	1.5		N <sub>2</sub> líquido	4H + BaFeO <sub>2.5</sub> + Ba <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>
0.90	1050	24		N <sub>2</sub> líquido	4H + BaFeO <sub>2.5</sub>
0.23	1050	24		Al aire	4H + BaFeO <sub>2.5</sub>
	1050	12	Atmósfera O <sub>2</sub>		4H + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0.23	1150	10		Al aire	4H + BaFeO <sub>2.5</sub>
	1150	12	Atmósfera O <sub>2</sub>		4H + 6H

El estudio detallado de esta transición estructural y la caracterización de este nuevo politipo se detallan en la publicación recogida en el siguiente apartado.



## IV.2.3 ARTÍCULO Chlorine Insertion Promoting Iron Reduction in Ba-Fe Hexagonal Perovskites: Effect on the Structural and Magnetic Properties

# Inorganic Chemistry

Article

pubs.acs.org/IC

## Chlorine Insertion Promoting Iron Reduction in Ba–Fe Hexagonal Perovskites: Effect on the Structural and Magnetic Properties

Laura Serrador,<sup>†</sup> María Hernando,<sup>†</sup> José L. Martínez,<sup>‡</sup> José M. González-Calbet,<sup>†,§</sup> Aurea Varela,<sup>†</sup> F. Javier García-García,<sup>\*,§</sup> and Marina Parras<sup>\*,†</sup>

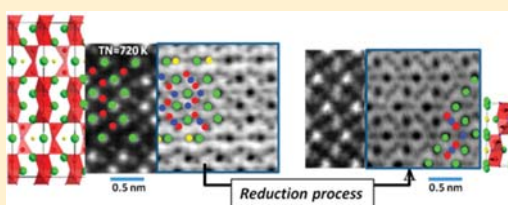
<sup>†</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

<sup>‡</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid, Spain

<sup>§</sup>Centro Nacional de Microscopía Electrónica CNME, 28040 Madrid, Spain

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** BaFeCl<sub>0.13(2)</sub>O<sub>2.48(2)</sub> has been synthesized and studied. A proper tuning of the synthetic route has been designed to stabilize this compound as a single phase. The thermal stability and evolution, along with the magnetic and structural properties are reported here. The crystal structure has been refined from neutron powder diffraction data, and it is of the type (hhhc)<sub>2</sub>-10H. It is stable up to a temperature of 900 °C, where the composition reads BaFeCl<sub>0.13(2)</sub>O<sub>2.34(2)</sub>. The study by electron microscopy shows that the crystal structure suffers no changes in the whole BaFeCl<sub>0.13(1)</sub>O<sub>3- $\gamma$</sub>  (2.34 ≤ 3 -  $\gamma$  ≤ 2.48) compositional range. Refinement of the magnetic structure shows that the Fe is antiferromagnetically ordered, with the magnetic moment parallel to the *ab* plane of the hexagonal structure. At higher temperature, a nonreversible phase transition into a (hchc)-4H structure type takes place with overall composition BaFeCl<sub>0.13(1)</sub>O<sub>2.26(1)</sub>. Microstructural characterization shows that, in some crystals, this phase intergrows with a seemingly cubic related phase. Differences between these two crystalline phases reside in the chlorine content, which keeps constant through the phase transition for the former and disappears for the latter.



### INTRODUCTION

Solid state compounds that adopt the perovskite structure type, either in the hexagonal or cubic versions, attract considerable interest due to the broad range of physical properties found among them, for instance, superconductivity, colossal magneto-resistance, oxide ion conductivity, or ferroelectricity.

Perovskite oxides of general formula ABO<sub>3</sub> can be described as a close-packed arrangement of [AO<sub>3</sub>] layers where the B cations are sitting in all the octahedral holes. Two quite different crystal structures are formed depending on the manner in which the [AO<sub>3</sub>] layers are piled up. When the [AO<sub>3</sub>] layers form a cubic close packing (ccp) arrangement, a three-dimensional distribution of corner sharing [BO<sub>6</sub>] octahedra appears. In contrast, a hexagonal close packing (hcp) produces infinite chains of face sharing [BO<sub>6</sub>] octahedra. They give rise to the so-called 3C-polytype in the former case and 2H-polytype in the latter. In between these two end members, there exist plenty of different arrangements that the [AO<sub>3</sub>] layers can adopt. Hence, the crystal chemistry is very rich, and a vast number of different polytypes are described in the literature. This is especially true for ABO<sub>3</sub> compounds of general stoichiometry BaBO<sub>3</sub>,<sup>1</sup> where a number of different layer sequences are known, all of them giving rise to different compounds.<sup>2</sup> In what tuning of properties concerns, modification of the cation composition has been traditionally the strategy of choice. However, and to a lesser extent, changes

in the anion substructure have also been tackled<sup>3</sup> with some remarkable results in terms of the magnetic properties<sup>4</sup> and the oxygen mobility.<sup>5</sup>

In respect to these expected modified properties, over the past decade a series of barium cobalt oxy-chlorides of general formula Ba<sub>n+2</sub>Co<sub>n</sub>Co<sub>2</sub>ClO<sub>3n+4</sub> has been reported. Their crystal structures can be systematized attending to the size of the blocks of *n*-face-sharing octahedra [CoO<sub>6</sub>], which are linked by dimers of corner-sharing tetrahedra. The [CoO<sub>4</sub>] tetrahedra are generated after removing some oxygen atoms in the [BaO<sub>3</sub>] layer. At the same time, some chlorine comes in the layer so that the composition reads [BaX<sub>γ</sub>O<sub>δ</sub>] with seemingly uncorrelated values for  $\delta$  and  $\gamma$ . In all cases, the stacking sequence is kept fixed while the composition is changed according to values for *x* and *y*. To date, only two members of this series have been isolated: the *n* = 3, 10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>X<sub>3</sub>O<sub>13</sub>,<sup>3b,c,6</sup> and *n* = 4, 6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>X<sub>4</sub>O<sub>16</sub>,<sup>3a,6,7</sup> where X = Cl, F and 0 < *x* ≤ 1. The crystal structures for these two compounds are presented in Figure 1a and b, respectively. Two structural features of these oxy-chlorides are eye catching: (i) the halides are located in layers of the type [BaX<sub>γ</sub>O<sub>δ</sub>], which are sandwiched between cobalt-containing slabs, and (ii) the halides ions are not substituting oxygen but are located at the

Received: April 12, 2016

Published: June 8, 2016

Supporting information

For

## **Chlorine Insertion Promoting Iron Reduction in Ba-Fe Hexagonal Perovskites: Effect on the Structural and Magnetic Properties**

Laura Serrador<sup>1</sup>, María Hernando<sup>1</sup>, José L. Martínez<sup>2</sup>, José M. González-Calbet<sup>1,3</sup>, Aerea Varela<sup>1</sup>, F. Javier García-García<sup>3,\*</sup> and Marina Parras<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (SPAIN).

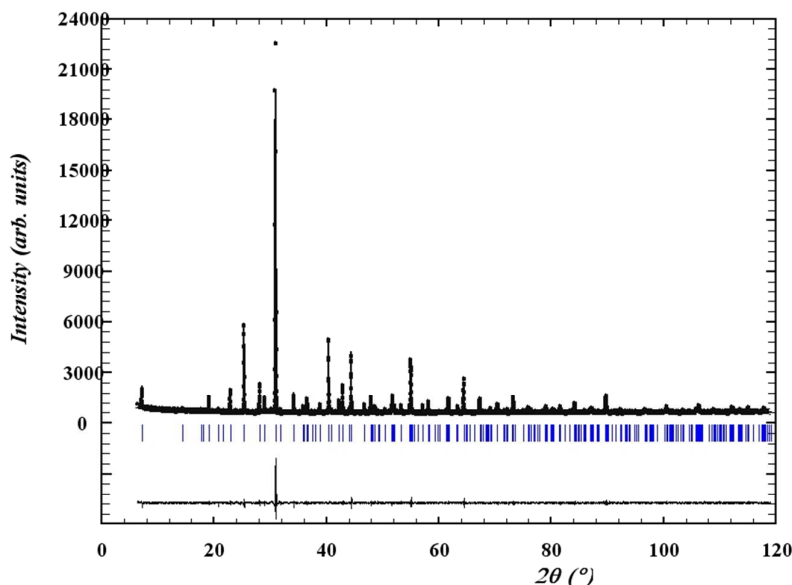
<sup>2</sup> Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid (SPAIN).

<sup>3</sup> Centro Nacional de Microscopía Electrónica CNME, 28040 Madrid (SPAIN).

## I. 10H- BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>3-y</sub> ( $0.5 \leq y \leq 0.66$ )

### I.1. X-Ray diffraction

**Figure S1.** X-ray diffraction pattern of the single phase 10H- BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48(2)</sub>. The le Bail profile matching is shown.

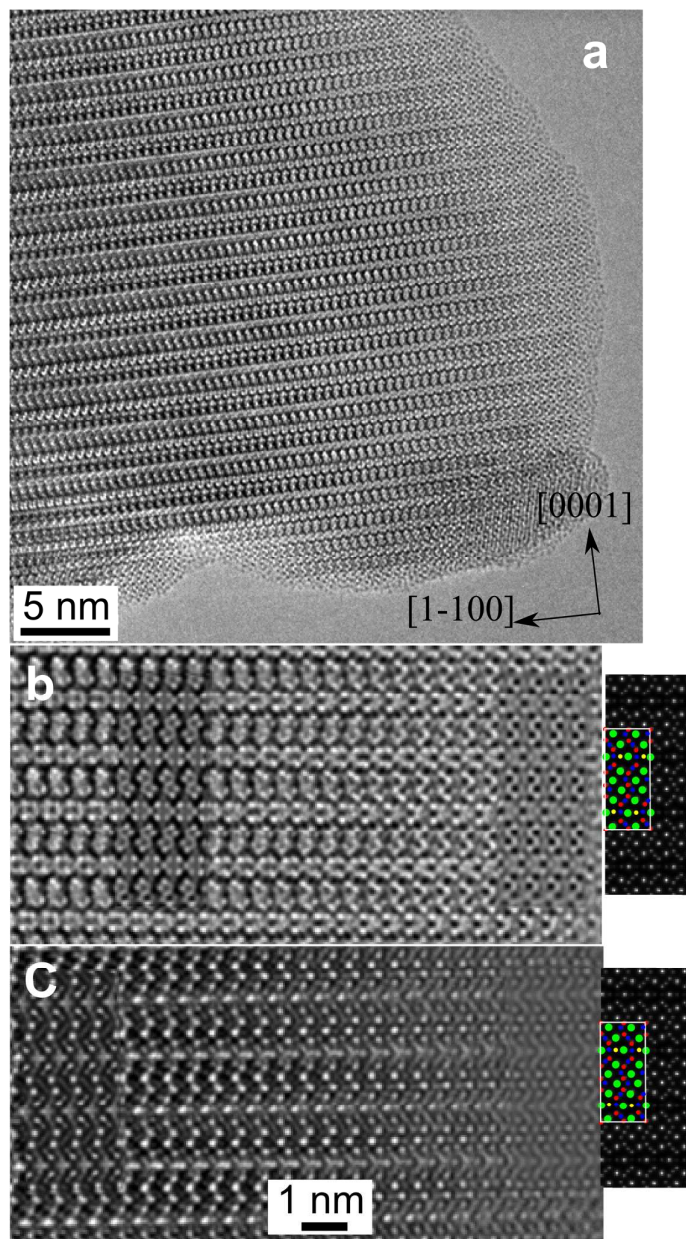


### I.2. High resolution transmission electron microscopy

High resolution transmission electron microscopy images recorded in a crystal belonging to the 10H- BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48(2)</sub> polytype and oriented down  $\langle 110 \rangle$ . The image in Figure S2(a) shows a long range perfectly well ordered atomic structure in a wide area of a crystal. Results when imaging at higher magnification are presented in Figure S2(b) and (c) which correspond to the same area at different defocus conditions. The image simulations at different thickness are inset. On the right side the projected atomic potential is included to help the eye in analyzing the contrast. Note that the agreement between the experimental images and the calculated ones is excellent. Simulations were done using the refined model from neutron powder diffraction data.

The image simulation showed that the introduction of the halide into the structure, as refined from neutron powder diffraction data, does not modify the observed contrast at all. In fact, there exists no appreciable difference between images simulated by using a 10H-BaFeO<sub>2.80</sub> structure model independently of the anionic content. Therefore the analysis of the experimental contrast ends up with a basically unsolved question in what concerns the possible presence of order in the anion/vacancies sublattice. At this point the necessity to switch into the STEM mode is clear as long as this technique, with the help of a Cs corrector, might allow us to study, somehow independently, the cations and anions lattices at atomic resolution. The sub-structure cationic was imaged by setting the microscope in the STEM mode and recording the images in dark field mode. Furthermore, the collection angles used allowed us to be within the so-called “Z contrast” condition and therefore the observed contrast is directly related to the average Z of the atoms. This is the High Angle Annular Dark Field mode, HAADF. This technique is perfectly well

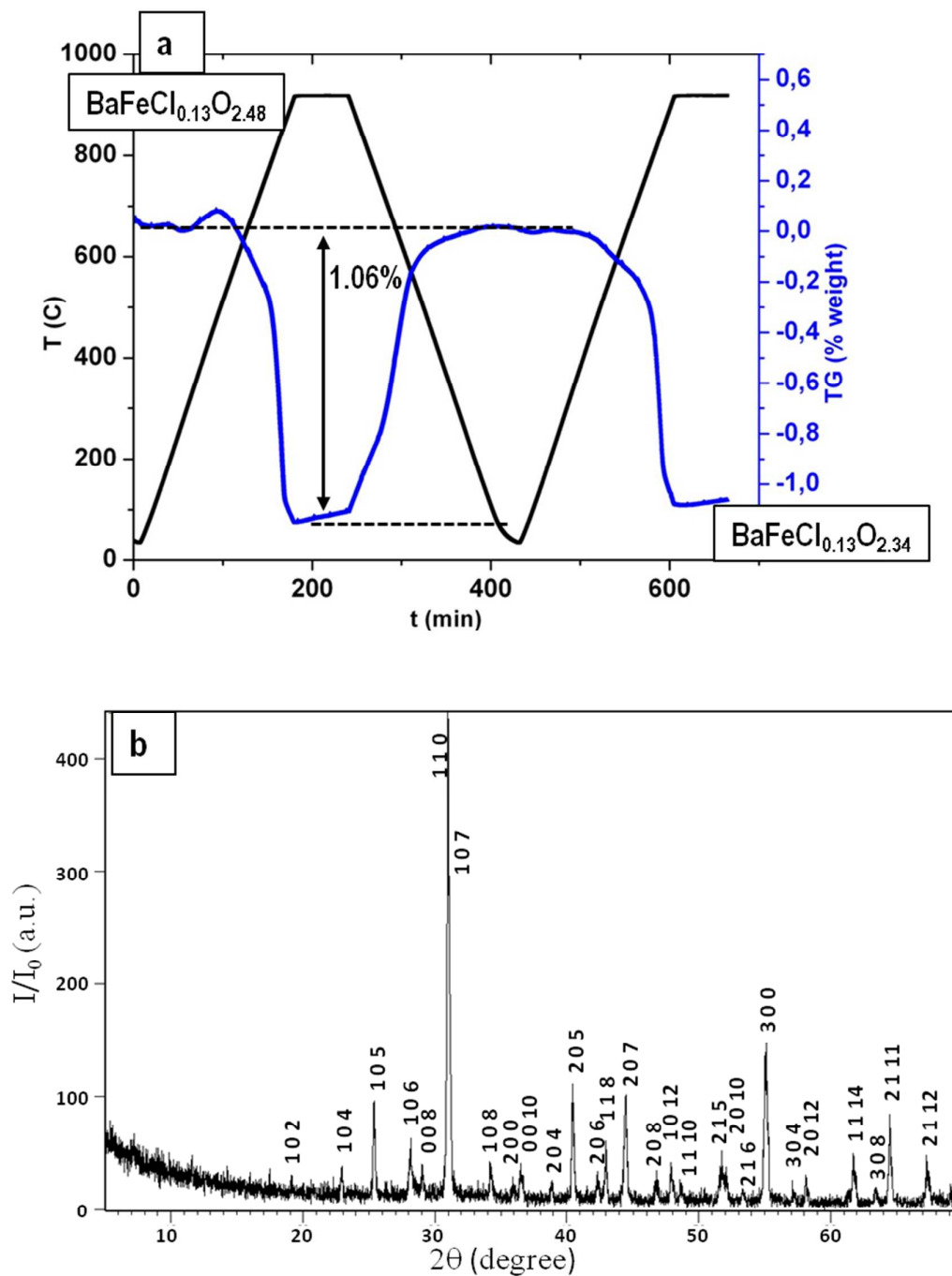
complemented with the parallel recording of images in the Bright Field, BF, mode. In principle, the contrast in this type of images is as complex as in conventional transmission electron microscopy. However, it is now well understood that by removing those electrons elastically scattered the anion positions can be imaged (results are presented in figures 5 (a), (b) and (c) in the manuscript).



**Figure S2.** In (a) a conventional high resolution image of a crystal belonging to the  $10\text{H-BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.48(2)}$  down  $\langle 110 \rangle$  is presented. In (b) and (c) two magnified areas of the images are presented. The simulated images are inserted. The projected potential is shown on the right side of these two images. Green, red, blue and yellow correspond to Ba, Fe, O and Cl, respectively. The image simulation, inset of b) and c), fits perfectly with the experimental one for b)  $\Delta f = -50$  and  $\Delta t = 8.5, 2.24$  nm and for c)  $\Delta f = -70$  and  $\Delta t = 8.5, 2.24$  nm and, respectively.

## I.3. Thermogravimetric study

**Figure S3.** (a) Thermogravimetric analysis of 10H- BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48(2)</sub> sample under air from room temperature up to 900 °C. (b) X-ray diffraction patterns of the final product. All the maxima are indexed on the basis of the hexagonal P6<sub>3</sub>/mmc 10H starting phase.



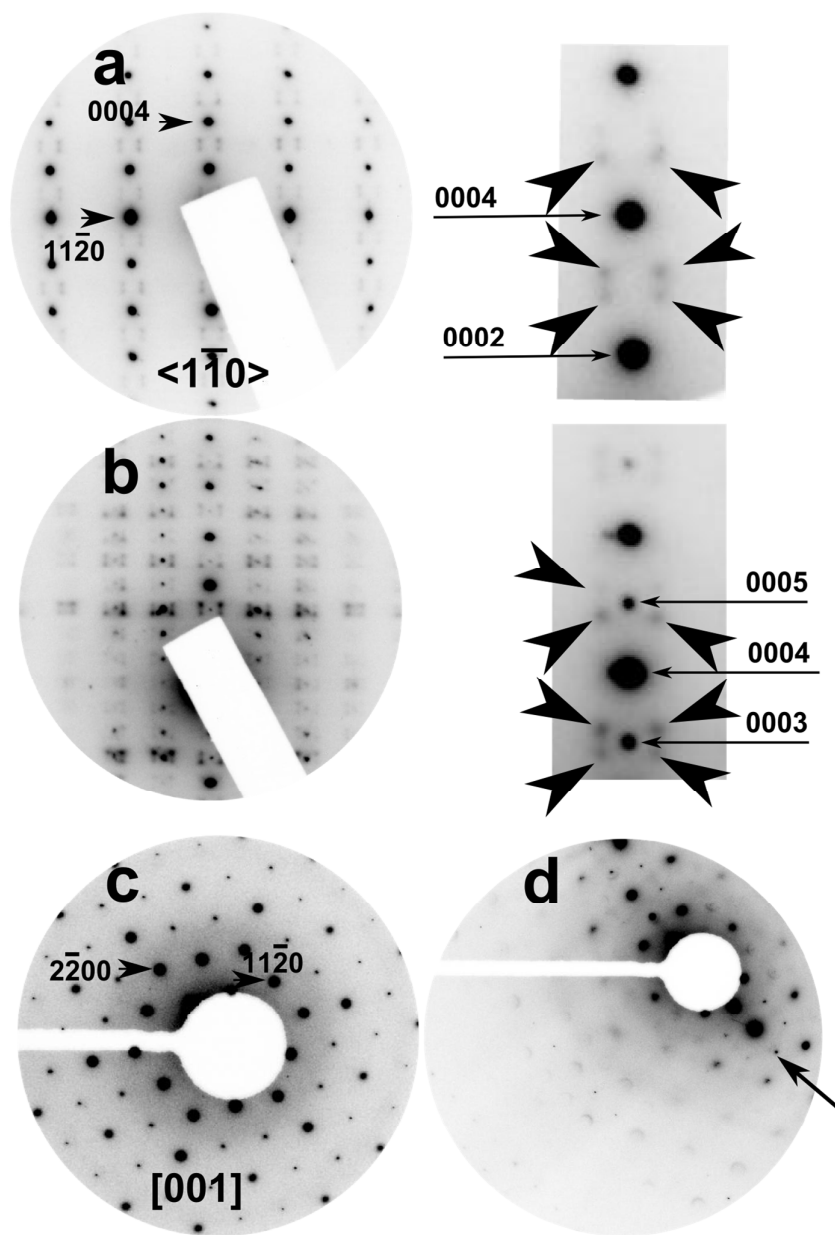
S4

## II. 4H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26(1)</sub>

### II.1. Microstructural study by SAED

The structure obtained after the high temperature transition is clearly a 4H type, Figure 11. We here present some more electron diffraction information for the sake of completeness. In Figure S4 (a), (b) and (c) the  $\langle 1-10 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  and  $[001]$  electron diffraction patterns are shown. Note that the pattern in (b) is slightly tilted off to stress the gained in intensity when doing so. In (a) and (b), magnified details of the patterns are inset. In (d) the pattern recorded after tilting the crystal a few degrees away from the  $\langle 001 \rangle$  exact Bragg condition is shown.

Down the hexagonal axis,  $\langle 0001 \rangle$ , there is no extra diffracted intensity but in (d) is apparent the fact that the extra diffracted intensity increases when compare to the crystal perfectly well oriented along a zone axis condition (c). Like this, we could confirm that these seemingly extra reflections are in reality just cutting point of the Ewald sphere with arcs of diffuse diffracted intensity sitting at incommensurate positions with respect to the basic reciprocal unit cell. This is clear in the fact that the extra satellite reflections are always visible when tilting while keeping excited  $c^*$ . They are clearly present at any point in between the  $\langle 110 \rangle$  and the  $\langle 1-10 \rangle$  reciprocal space directions. Note that the only possible explanation of these experimental details is the existence of the extra highly structured diffuse diffracted intensity shaped as arcs along all three presented directions simultaneously. Finally, we could confirm this hypothesis by looking at the pattern presented in Figure S4 (d). When going towards the edge of the diffraction pattern, there exit diffuse diffracted intensity shaped as spheres. These are continuous distribution of intensity that justified the explanation presented here. Furthermore, this is not the only founded peculiarity. The extra diffracted intensity follows a symmetry extinction condition in a quite similar manner as the reflections from the basic structure do. In the inset presented in (a) and (b) indexation of the extra diffracted intensity gives  $F(00lm)=0$  unless  $l+m$  odd. This is indicating that the present disorder follows the same symmetry extinctions conditions that the space groups of the basic 4H structure itself.



**Figure S4.** In (a), (b) and (c) the  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  and  $[001]$  electron diffraction patterns are shown. Note that the pattern in (b) is slightly tilted off. In (a) and (b), magnified details of the patterns are inset on the right side of the panels. In (d) the pattern recorded after tilting the crystal a few degrees away from the  $\langle 001 \rangle$  exact Bragg condition is shown, as seen in (c).

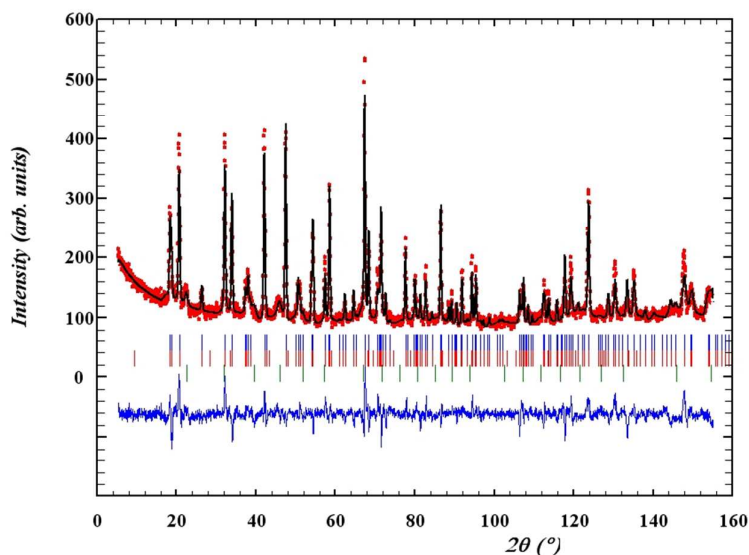
## II.2. Room temperature neutron diffraction study

The neutron diffraction data were collected at 300K (Figure S5). For the oxychloride phase, the refinement was in space group  $P6_3/mmc$  using the atomic coordinates corresponding to a (hchc)-4H type with chlorine in 2b positions. The difficulty in the refinement is increased because at room temperature is appreciable a magnetic contribution. The magnetic structure was refined using the propagation vector  $k = (0,0,0)$ . The 3D-AFM structure attained, represented in figure 14 of the manuscript, is similar to that found in 10H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48(2)</sub>, ferromagnetic sheets with the magnetic moments stacked antiferromagnetically perpendicular to the c-axis. The full profile refinement for this sample also includes cubic-BaFeO<sub>2.5</sub> (Pm-3m) as additional phase. The fitting of the ND data and difference profiles between observed and calculated data is shown in Figure S5. The refined atomic positions for 4H-structure resulting from the refinement are listed in Table S1 and selected interatomic distances are gathered in table S2.

According to this refinement, BaFeCl<sub>0.13(1)</sub>O<sub>2.26(1)</sub> composition per unit formula is obtained showing that the chlorine content is conserved in the 10H → 4H structural transformation according to the compositional EDS result. The anionic content of the hexagonal layers results (BaCl<sub>0.26(1)</sub>O<sub>1.53(1)</sub>) that should corresponds to a mixture close to 50 % of tetrahedral and 50 % octahedral environment for Fe in the hexagonal slabs.

As a consequence, the structure results highly disordered as evidence by the splitting and/or of anomalous values of isotropic thermal factors of atoms. For example, in a first attempt, an isotropic thermal factor of 5.9 Å<sup>2</sup> was attained for Ba1 atoms. A displacement of this cation shutting up and down along c-axis ( $z \pm 0.036$ ) was considered in agreement with the contrast observed in the TEM image (figure 13 in the manuscript). This result is shown in table S2. This displacement of Ba2 atoms could be associated to the incorporation of the chlorine atoms in the adjacent hexagonal layers (as previously observed in the 10H-phase). The structural disorder in the hexagonal layers is also reflected in the high isotropic thermal factor values for O2 atoms (2.09 Å<sup>2</sup>)

**Figure S5.** Rietveld refinement of Neutron diffraction data at room temperature of 4H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26</sub>. The solid lines and overlying dots indicate the calculated and observed intensities. The second phase corresponds to the antiferromagnetic magnetic structure which exists at room-temperature.



**Table S1.** Refined atomic positions for 4H-structure.

	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>Biso(Å<sup>2</sup>)</b>	<b>Occ</b>
Ba1a	0	0	+0.0360(8)	1.09(19)	0.5
Ba1b	0	0	-0.0360(8)	1.09(19)	0.5
Ba2	1/3	2/3	0.25	0.82(11)	1.0
Fe $\mu=2.06(7)$ M <sub>B</sub>	1/3	2/3	0.600(3)	1.09(4)	1.0
Cl	0	0	0.25	0.71(2)	0.26(1)
O1	0.5	0	0	1.69(2)	1.0
O2	-0.18907	-0.37816	0.25	2.09(2)	0.51(1)

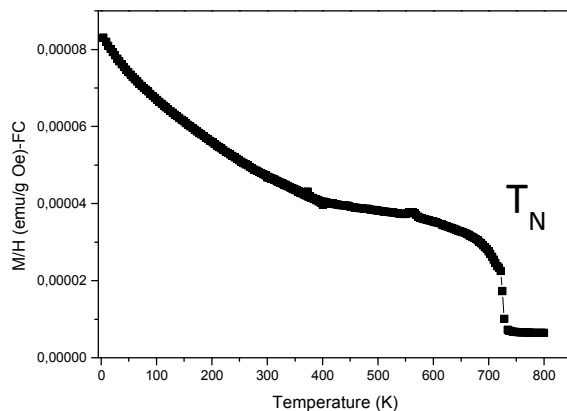
a= 5.74511(8) Å, c=9.7754(2) Å  
 RB=12.2, X<sup>2</sup>=3.74.

**Table S2.** Selected interatomic distances

<b>Atoms</b>	<b>d(Å)</b>
Ba1-O1 x 6	2.8949(1)
Ba1-O2 x 3	2.808(7)
Ba1-O2 x 3	3.376(8)
Ba2-O1 x 6	2.9535(3)
Ba2-O2 x 6	2.881(7)
Fe-O1 x 3	1.9251(15)
Fe-O2 x 3	2.051(4)
Cl-Ba1a x 2	2.0858(8)
Cl-Ba1a x 2	2.802(8)
Cl-Ba1b x 2	2.0858(8)
Cl-Ba1b x 2	2.802(8)

### II.3. Magnetic Properties.

**Figure S6.** Magnetic susceptibility versus temperature of 4H- $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.26}$  under an applied field of 500 Oe.



The dependence of the magnetization with temperature reveals a similar behaviour than that described for the 10H-  $\text{BaFeCl}_{0.13}\text{O}_{2.48(2)}$  in the manuscript. The increase of the susceptibility at temperature close to 730 K could be associated to the Neel temperature, reflecting the strong AFM exchange interactions Fe-O-Fe at 180 °.



#### IV.2.4 Preparación de monocristales (hchc)-4H BaFeCl<sub>x</sub>O<sub>3-6</sub> por el método de flujo

Como ya se ha discutido a lo largo de este capítulo, el oxiclورو 10H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.49</sub> presenta una transición de fase irreversible al tipo 4H cuando se calienta a temperatura superior a 950 °C. Esta transición de fase va acompañada de una disminución del contenido en oxígeno de la muestra, aunque la composición en cloro permanece constante, estabilizándose un oxiclورو de composición BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26</sub>.

En el apartado anterior se ha señalado la enorme dificultad de obtener la fase 4H a partir de los reactivos BaCO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método cerámico. En ninguna de las experiencias realizadas, variando atmósferas de trabajo, temperaturas, tiempos de reacción y velocidad de enfriamiento, se llega a aislar esta fase pura. Probablemente, las condiciones de alta temperatura y largo tiempo de reacción, requeridos para estabilizar este politipo, provocan que el cloro abandone el medio de tracción y dé lugar a distintos óxidos de Ba-Fe.

El método de flujo (*flux crystal growth*) es un método conocido desde hace décadas y que ha resultado ser increíblemente útil y versátil para la preparación de nuevos materiales con composiciones complejas. La utilización de distintos sólidos inorgánicos (sales, óxidos e hidróxidos metálicos o mezclas de composición eutécticas) que actúan como fundentes para obtener una disolución de alta temperatura para crecer los cristales es un factor clave. La elección de estos fundentes influye no solo en la distinta capacidad que presentan para disolver los reactivos y promover el crecimiento cristalino, sino también en el rango de temperatura útil en el que es posible realizar la síntesis.

Este método ha sido utilizado para obtener monocristales en el sistema Ba-Fe de los óxidos Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, Ba<sub>3</sub>FeO<sub>5</sub><sup>[19]</sup> y 10H-Ba<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>14</sub><sup>[20]</sup> utilizando como fundente una mezcla de Ba(OH)<sub>2</sub>/KOH que permite trabajar a temperaturas relativamente bajas (próximas a 750 °C) y que, además, parece favorecer la obtención de óxidos en los que el Fe se encuentra en alto estado de oxidación. Los oxicluros con estructura tipo 10H y de composición Ba<sub>5</sub>Mn<sub>5-x</sub>Pt<sub>x</sub>Cl<sub>0.13</sub> (M = Fe, Co)<sup>[13]</sup> se han preparado a partir de un flujo de BaCl<sub>2</sub> a 1100 °C. Basándonos en este trabajo, se ha intentado preparar monocristales de un oxiclورو de Ba-Fe con estructura tipo 4H utilizando como fundente BaCl<sub>2</sub>. En este caso, la presencia de iones comunes en los reactivos y en el flujo puede favorecer la solubilidad entre disolvente y soluto y, además, asegurar que la concentración de cloro, a alta temperatura, sea la adecuada para poder obtener cristales de buena calidad y de la composición y estructura deseadas.

Los cristales se han preparado a partir de la mezcla de los reactivos de partida BaCO<sub>3</sub> (Aldrich, 99.98%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, 99.98%) y BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Merck, 99%) en distintas proporciones (1:0.5:2 y 1:0.5:3), siendo este último compuesto el que actúa como fundente.

La mezcla de reactivos, previamente homogeneizada, se trata por encima del punto de fusión de la sal que actúa como disolvente de la mezcla ( $T_{\text{fusión}} \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 960 \text{ }^\circ\text{C}$ ). El crecimiento de los monocristales se produce a partir de esta fase fundida y, en general, la velocidad de enfriamiento del fundido determina el tamaño y calidad de los cristales obtenidos, de forma que una velocidad pequeña favorece el crecimiento de éstos.

Se ha llevado a cabo un gran número de síntesis modificando distintas variables: masa de la carga total (de 6 a 50 g), relación de reactivos, temperatura de tratamiento ( $T_{\text{máx}}$  entre 1000 y 1100  $^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{intermedia}}$  entre 600 y 800  $^\circ\text{C}$ ) y tiempo de reacción a  $T_{\text{máx}}$  (3, 8, 16, 15, 19 y 37.5 horas). La velocidad de calentamiento y la velocidad de enfriamiento (desde  $T_{\text{máx}}$  a  $T_{\text{intermedia}}$ ) que ha sido 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  y 0.1  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectivamente, se han mantenido en todas las experiencias realizadas.

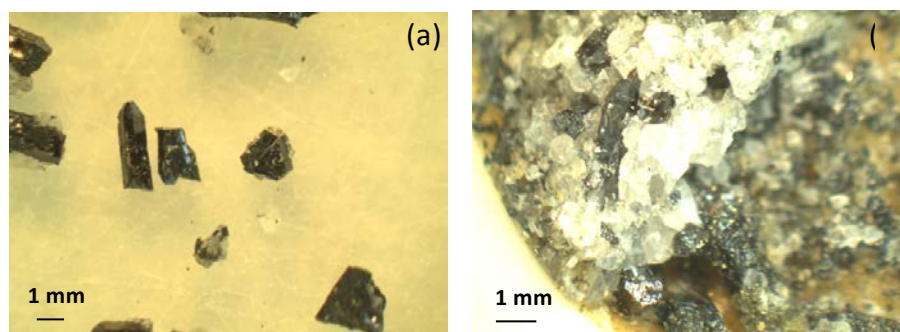
Las síntesis se han realizado en crisoles de alúmina cerrados. Aunque el uso de estos crisoles dificulta el proceso de extracción de los cristales formados, en esta síntesis no pueden utilizarse crisoles de platino (que permite una separación mecánica de los mismos) ya que el óxido de bario reacciona con el Pt a la temperatura de reacción.

Del conjunto de todas estas experiencias se ha podido establecer las condiciones óptimas para obtener monocristales de la composición deseada. Estas condiciones, para 20 gramos de masa inicial de reactivos, se recoge en la tabla IV.4.

**Tabla IV.4:** Condiciones de síntesis de monocristales de Ba-Fe-Cl-O.

Relación BaCO <sub>3</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :BaCl <sub>2</sub>	T <sub>inicial</sub> – T <sub>final</sub> (°C)	t (h)	Nombre
1:0.5:2	40 – 1000	1.5	Muestra A
	1000 – 1000	15	
	1000 – 800	33	
	800 – 40	1.5	
1:0.5:3	40 – 1100	1.7	Muestra B
	1100 – 1100	24	
	1100 – 800	50	
	800 – 40	1.5	

Una vez calentada (hasta la  $T_{\text{máx}}$ ) y enfriada lentamente la muestra, los cristales se recuperan rompiendo el crisol. Se obtienen dos tipos de cristales: unos cristales (figura IV.11a) que están sueltos, que se denominarán *tipo 1*, y otros cristales (figura IV.11b) que se encuentran ocluidos dentro de la masa fundida del crisol, *tipo 2*. Estos últimos se aíslan del fundido lavándolo en un baño de ultrasonido con agua destilada para la muestra A y/o con una mezcla metanol:agua (5:1) para la muestra B. En ambos casos, se observa en el agua de lavado la formación de una especie hidratada de hierro (III) de color marrón; este proceso de lavado se repite hasta la obtención de aguas madres incoloras. A continuación, los cristales se filtran y se secan al aire.

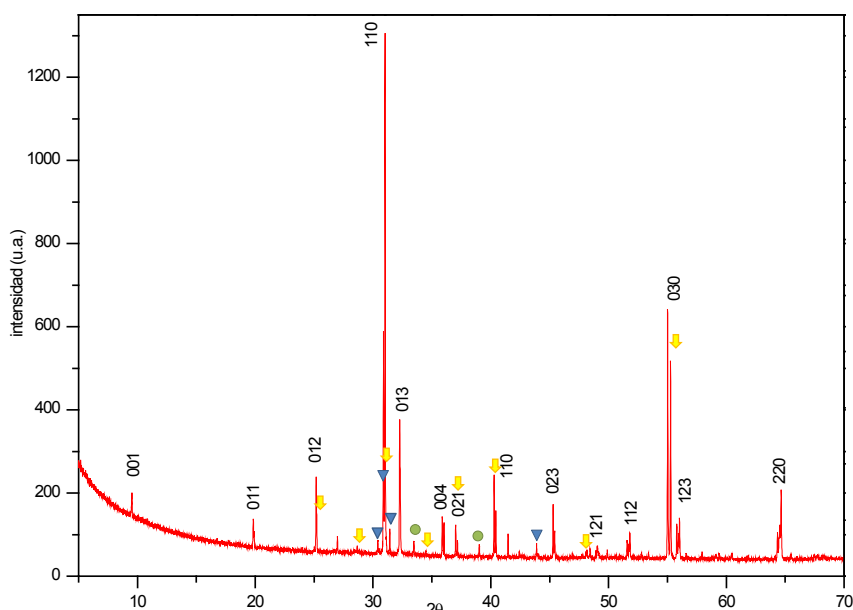


**Figura IV.11:** Cristales  $\text{BaFeCl}_x\text{O}_{3-\delta}$  de la muestra B al romper el crisol, (a) sueltos (tipo 1) y (b) ocluidos en la masa fundida (tipo 2).

Todos los cristales obtenidos presentan el mismo aspecto: son de color negro, con forma de aguja y un tamaño del orden de 1 mm para la muestra A y de 2 – 3 mm para la muestra B.

El estudio estructural de los monocristales (tipo 2) se ha realizado en un difractor Bruker D8 Venture equipado con goniómetro Kappa de 4 círculos. El análisis de los datos indica que la mayor parte de las reflexiones pueden asignarse a una celda hexagonal característica del tipo 4H- $\text{BaFeCl}_{0.22}\text{O}_{3-\delta}$  con grupo espacial  $P6_3/mmc$  con parámetros de red  $a = 0.576 \text{ nm}$  y  $c = 0.988 \text{ nm}$ , aunque también presenta reflexiones correspondientes a un cristal maclado que puede corresponder a algún polimorfo de los descritos para el óxido  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ <sup>[21]</sup>. La presencia de dos fases en el cristal y, además, una de ellas en multidominios, hace imposible la resolución estructural.

En este sentido, y con el fin de identificar las fases presentes en los cristales tipo 2, se molieron en un mortero de ágata y se estudiaron por DRX de polvo (figura IV.12). Los máximos de difracción de la fase mayoritaria se pueden indexar con el politipo 4H. Se observa además la presencia de varios máximos de difracción de menor intensidad que pueden asociarse con las reflexiones de mayor intensidad de las fases  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  (ICSD 9121),  $\text{BaFeO}_{2.5}$  (ICSD 66486) y/o el politipo 10H.



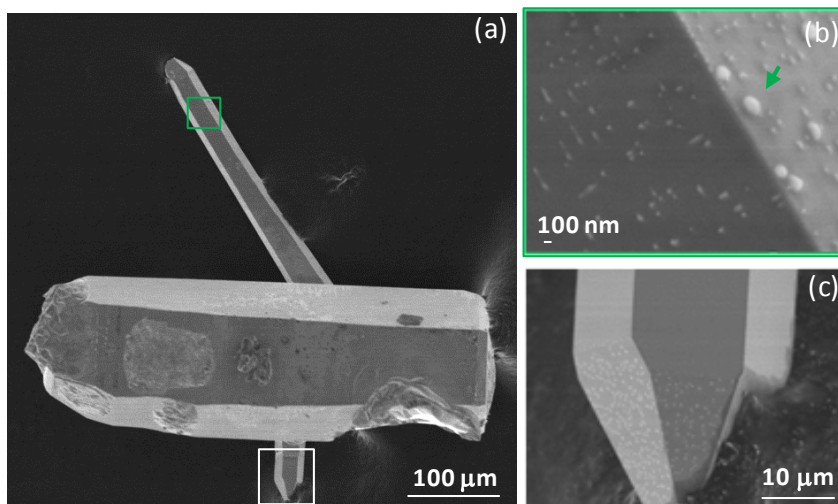
**Figura IV.12:** Diagrama de DRX de cristales tipo 2 de la muestra B, lavados y molidos. La fase mayoritaria, identificados los máximos de difracción por los índices (hkl), se asigna al politipo 4H. Politipo 10H (flecha amarilla),  $\text{BaFeO}_{2.5}$  (triángulo azul) y  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  (círculo verde).

### **- Estudio morfológico y composicional**

La morfología de los monocristales se ha estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio de barrido JEOL JSM-7600F. Los cristales obtenidos presentan forma de prisma hexagonal apicado y se observan pequeñas diferencias en cuanto al tamaño de los cristales obtenidos dependiendo del tipo de muestra. Los cristales de la muestra A tienen un tamaño desde decenas de micras hasta el milímetro, mientras que los cristales de la muestra B son mayores, entre 1 y 3 mm.

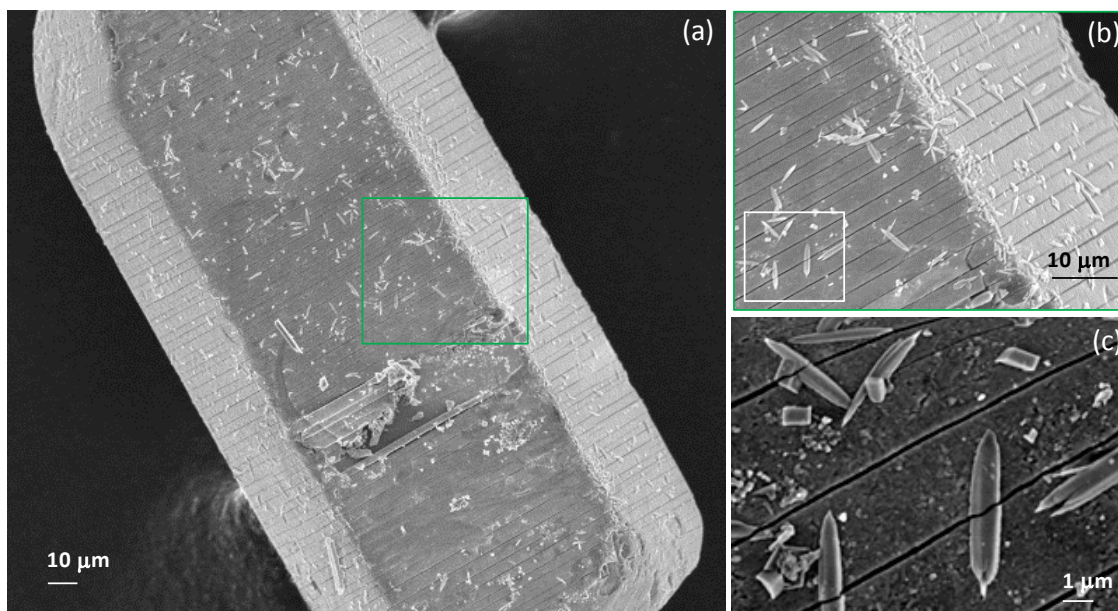
En ambas muestras, A y B, se observan pequeñas diferencias en la morfología dependiendo de la zona del crisol de la que se han aislado los cristales.

Los cristales tipo 1 (que se encuentran libres al romper el crisol) presentan superficies pulidas, aunque en algunas zonas pueden observarse pequeños precipitados de tamaño aproximado de 200 nm que pueden corresponder a restos del fundente,  $\text{BaCl}_2$ , sin lavar (figura IV.13b).



**Figura IV.13:** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondiente a la muestra A, cristales tipo 1. (a) morfología característica, (b) ampliación de (a), donde la flecha verde señala uno de los precipitados de tamaño aproximado de 200 nm y (c) ampliación de la punta de (a), en la que se aprecia la terminación apical.

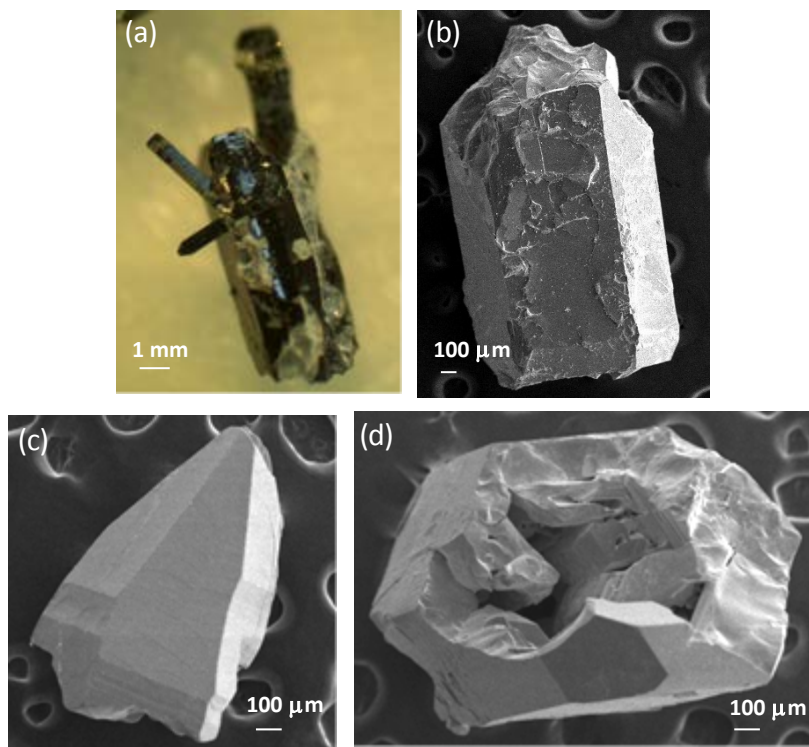
La figura IV.14 corresponde a un cristal representativo del tipo 2 (extraídos de la masa fundida). Se observa la presencia de grandes fisuras o grietas perpendiculares al eje más largo del prisma hexagonal que no llegan a fracturar el cristal, pero dan lugar a una microestructura en capas. Estas grietas pueden ser originadas por la tensión ejercida por el flujo sobre estos cristales durante las etapas de enfriamiento.



**Figura IV.14:** Imágenes de SEM correspondiente a la muestra A, cristales tipo 2. (a) morfología característica, (b) ampliación de (a) y (c) ampliación de (b).

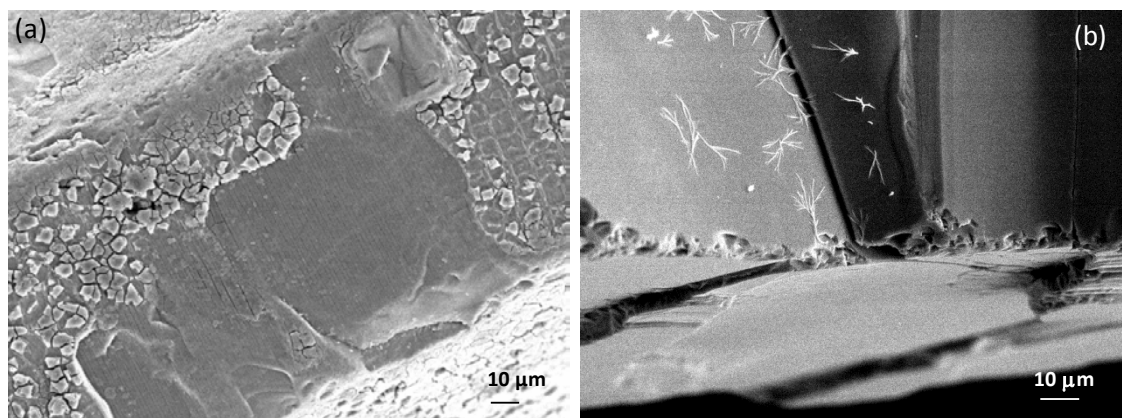
Los cristales de la muestra B (figura IV.15) presentan una morfología similar a los de la muestra A, sin embargo, se ha observado que estos cristales están más rotos y, por lo

tanto, parecen más frágiles que los de la muestra A, y muchos de ellos se encuentran huecos.



**Figura IV.15:** Cristales de la muestra B. (a) imagen de microscopio óptico. Micrografías de SEM de (b) cristales tipo 1. Cristales tipo 2: (c) extremo apicado y (d) interior hueco.

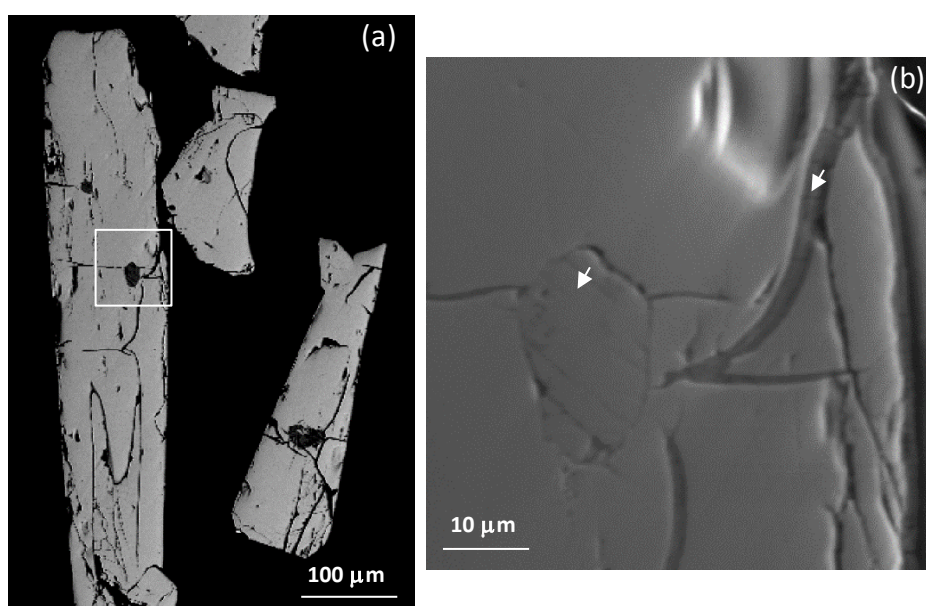
Se han observado pequeñas diferencias en la superficie de los cristales (extraídos del fundente) lavados con agua y de los lavados con mezcla metanol/agua en distintas proporciones. El lavado con agua elimina parte del flujo adherido a los cristales y disuelve parcialmente la superficie de éstos dando lugar a aristas más erosionadas y caras menos pulidas (figura IV.16a). Sin embargo, el lavado con mezcla metanol/agua = 5:1 elimina mayor cantidad de fundente sin ser agresivo para los cristales (figura IV.16b).



**Figura IV.16:** Micrografías de SEM de los cristales tipo 2 pertenecientes a la muestra B lavados con (a) agua y (b) mezcla metanol/agua.

La composición química de los monocristales se ha determinado por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X en un microscopio JEOL Superprobe JXA-8900M. Para ello, los monocristales se introducen en una resina y posteriormente se pulen.

Los resultados de los análisis indican que en la muestra A los cristales tipo 1 presentan una composición Ba:Fe:Cl = 1.0 : 1.0 : 0.22±0.04 (figura IV.13). En los cristales tipo 2 (figura IV.17) se observa una diferencia de contraste asociada con una variación de la composición del cristal. En las zonas claras del cristal, la relación Ba:Fe:Cl corresponde a 1.0:1.0:0.23±0.03; sin embargo, las zonas más oscuras (marcadas con una flecha en la figura), con composición media Ba:Fe:Cl = 1.0:2.0:0.03±0.02, son más ricas en hierro que las zonas claras y no tienen cloro (la cantidad de cloro está dentro del margen de error).

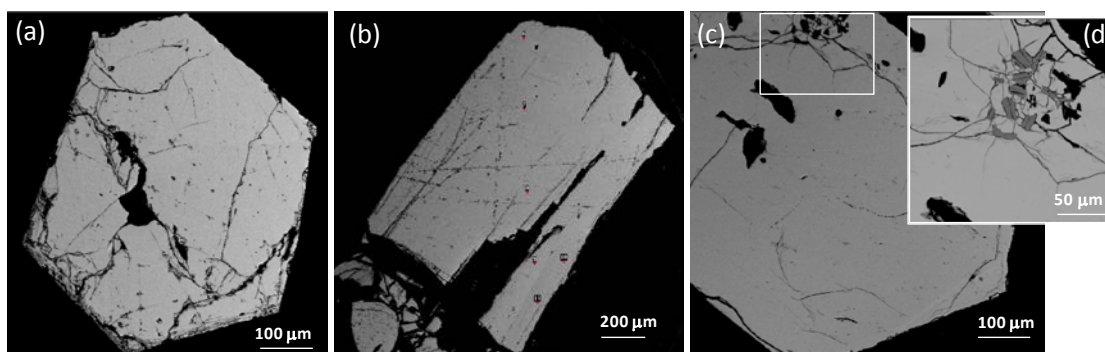


**Figura IV.17:** (a) Micrografías de SEM correspondientes a los cristales tipo 2 de la muestra A y (b) ampliación de la zona marcada en (a). Las flechas señalan las zonas oscuras del cristal que son más ricas en hierro y que no tienen cloro.

Los resultados de los análisis de los cristales de la muestra B (crecidos en una relación de reactivos:fundente = 1:3) indican que tienen mayor cantidad de Cl que los de la muestra A (crecidos en una menor cantidad de fundente). Además, se observa menor homogeneidad composicional de los cristales tipo 1 y tipo 2. Los cristales sueltos (tipo 1) presentan una composición media Ba:Fe:Cl = 1.0 : 1.0 : 0.26±0.02. La composición media determinada en los cristales ocluidos (tipo 2) es Ba:Fe:Cl = 1.0:1.0:0.28±0.04 para las zonas claras y 1.0:2.0:0.02±0.02 para las zonas oscuras (más ricas en hierro y sin cloro).

Para estudiar si estas inclusiones (de fases ricas en hierro y sin cloro) son superficiales o en volumen se han realizado cortes transversales de los monocristales 4H-BaFeCl<sub>x</sub>O<sub>3</sub> para su estudio composicional. En la figura IV.18 se muestran las micrografías de barrido

correspondientes a los cristales de la muestra B. Los cristales tipo 1 (figura IV.18a y b) presentan defectos (contraste negro) como pequeñas fisuras y huecos dentro del cristal. El cristal presenta una composición homogénea,  $\text{Ba:Fe:Cl} = 1.0:1.0:0.26$ . En los cristales tipo 2 (figura IV.18c y d) además de las fisuras, se observan claramente las zonas de distinto contraste en el cristal asociadas con diferente composición Ba-Fe-Cl. En este cristal de composición  $\text{Ba:Fe:Cl} = 1.0:1.0:0.26$  (zona clara) las inclusiones (zona oscura) tienen una composición  $\text{Ba:Fe} \approx 1:1.9 \pm 0.1$  que, de acuerdo con los datos de DRX, corresponde al óxido  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ .



**Figura IV.18:** Micrografías de SEM correspondientes a los cristales de la muestra B. Cristal tipo 1 sección (a) transversal y (b) longitudinal; (c) sección transversal de un cristal tipo 2 y (d) ampliación de una zona del cristal.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que, en las condiciones experimentales utilizadas, se han podido obtener monocristales con morfología de prisma hexagonal apicado de tamaños entre 200 micras y 3 milímetros. Los cristales obtenidos tienen una composición  $\text{BaFeCl}_x\text{O}_{3-\delta}$  con  $x = 0.22 - 0.30$ . El estudio estructural (por DRX de monocristal) y textural (por SEM) pone de manifiesto que estos cristales tipo 4H de composición  $\text{BaFeCl}_{0.22-0.30}\text{O}_{3-\delta}$  crecen con otra fase, que se encuentra en el interior de los monocristales, libre de cloro y de composición  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . Estas características se pueden explicar teniendo en cuenta, por un lado, el diagrama de fases Ba-Fe-O y, por otro lado, la falta de homogeneidad composicional que se produce en un fundido no agitado. De acuerdo con el diagrama de fases del sistema  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[22]</sup> los óxidos  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{BaFeO}_3$  son estables y coexisten desde 800 °C hasta sus puntos de fusión. La temperatura de fusión del  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  es mayor que la de  $\text{BaFeO}_3$  y, por tanto, empieza a cristalizar antes que el óxido de composición 1:1:3 quedando confinado como una impureza dentro del monocristal 4H- $\text{BaFeCl}_{0.22-0.30}\text{O}_{3-\delta}$ .

Recientemente, A. Arakcheeva y otros<sup>[23]</sup> han aislado monocristales de composición  $\text{Ba}_4\text{Fe}_4\text{ClO}_{9.5-x}$  con forma y tamaño similar a los presentes en esta tesis. Las condiciones de síntesis son ligeramente diferentes pero, aun empleando una mayor proporción de fundente, la cantidad de cloro es similar. Además, la utilización de  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como reactivo, en vez de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y un mayor tiempo de reacción a alta temperatura parece evitar la formación de  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  en el interior de los monocristales.

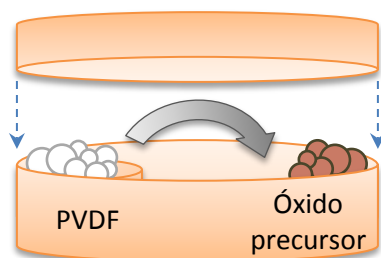
#### IV.2.5 Inserción de flúor en el sistema Ba-Fe-O

En las secciones anteriores se han descrito las modificaciones estructurales y magnéticas que tienen lugar al introducir cloro en la subred aniónica de los óxidos mixtos de bario y hierro. En este apartado, se comentan brevemente los resultados que se han obtenido al tratar de modificar la subred de oxígenos fluorando óxidos con diferente relación Ba:Fe en el sistema Ba-Fe-O.

El anión fluoruro tiene un tamaño similar al del anión óxido ( $r_{F^-} = 1.30 \text{ \AA}$  y  $r_{O^{2-}} = 1.35 \text{ \AA}$ ), lo que facilita no sólo la inserción en posiciones intersticiales de la estructura de los óxidos, sino la sustitución de los iones óxido en la subred aniónica del compuesto. Aunque de tamaño similar, la electronegatividad del flúor es superior a la del oxígeno, como consecuencia, atrae los electrones de sus vecinos (metales A o B) más próximos, debilitando el enlace metal-oxígeno e incrementado su movilidad. Como ejemplo, se puede citar el trabajo de M. Sturza y otros<sup>[24]</sup> en el que muestran cómo la incorporación parcial de aniones fluoruro en la subred aniónica de perovskitas hexagonales (Ba/Sr)/Fe incrementa la movilidad de los iones O<sup>2-</sup> a baja temperatura.

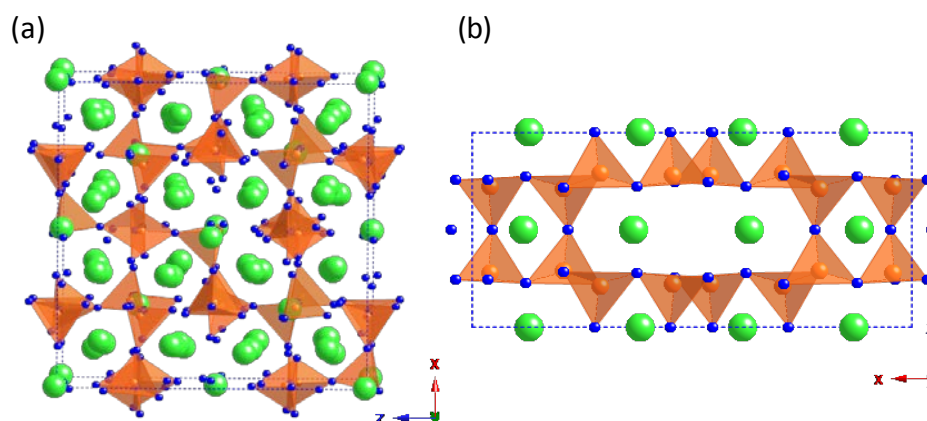
El principal problema en la síntesis de oxifluoruros que contienen un alcalinotérreo en la subred A, radica en la elevada estabilidad del fluoruro correspondiente (ATF<sub>2</sub>), por lo que la síntesis en estado sólido, utilizando ATF<sub>2</sub> como precursor, ha dado resultado sólo en algunos pocos casos, entre ellos, en el sistema Ba-Fe-F-O para una relación catiónica Ba:Fe = 1:1. La bibliografía recoge un elevado número de fases que incorporan pequeñas cantidades de flúor preparadas por reacciones a alta temperatura y presión ambiente. Así, por ejemplo, utilizando como productos de partida BaO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ba/SrF<sub>2</sub>, M. Sturza y otros preparan el oxifluoruro (BaSr)Fe(FO)<sub>2.5</sub> con un contenido en F entre 0.15 y 0.35; con los mismos reactivos, se han estabilizado los politipos 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-6</sub> y 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-6</sub> ( $x < 0.4$ )<sup>[25]</sup> y, combinando altas temperaturas y alta presión, I. O. Troyanchuk y otros<sup>[26]</sup> estabilizan la fase BaFeO<sub>2</sub>F.

La cantidad de flúor que se incorpora a la subred aniónica de los óxidos se incrementa considerablemente utilizando como agente fluorante polímeros que contienen flúor y descomponen a baja temperatura. Con esta ruta de síntesis, utilizando como precursor el óxido correspondiente y como agente fluorante el fluoruro de polivinilideno o polifluoruro de vinilideno (PVDF), se han estabilizado fases derivadas del tipo estructural *chcchc*-6H, 6H-BaFeO<sub>2</sub>F<sup>[27]</sup> o de la fase de simetría monoclinica BaFeO<sub>2.5</sub>, Ba<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F<sup>[28, 29]</sup>. Una variante de este método de síntesis es la propuesta por T. Sivakumar y J. B. Wiley<sup>[30]</sup>. En este procedimiento, el óxido precursor y polímero fluorado, PVDF o politetrafluoroetileno (PTFE), se sitúan separadamente: el óxido en un extremo de la navecilla de alúmina y el polímero, separado en otro crisol de alúmina, en el otro extremo de la navecilla. Ésta se cubre con otra navecilla invertida, también de alúmina, y se calienta a distintas temperaturas en el horno (figura IV.19).



**Figura IV.19:** Representación esquemática de la posición de los reactivos en los crisoles de alúmina siguiendo el método de fluoración de T. Sivakumar y J.B. Wiley [30].

Como se ha comentado anteriormente, el sistema Ba-Fe-O-F ha sido uno de los más estudiados lo que ha permitido estabilizar y caracterizar diferentes fases, todas con relación Ba:Fe = 1:1<sup>[27-29, 31-34]</sup>. En esta parte del trabajo, el objetivo ha sido fluorar óxidos de Ba/Fe con diferente relación catiónica, 3:2  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ <sup>[35]</sup> y 1:2  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ <sup>[36]</sup>. La figura IV.20 muestra las proyecciones estructurales para ambos óxidos a lo largo del eje [010].



**Figura IV.20:** Representación de la estructura a lo largo del eje [010] para el óxido (a)  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  y (b)  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . Se representan en verde los átomos de bario, en naranja los de hierro, en azul los de oxígeno.

La síntesis directa (reacción en estado sólido a altas temperaturas) a partir de los reactivos ( $\text{BaCO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), independientemente de la fuente del flúor  $-\text{BaF}_2$  o PVDF (unidad monomérica  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ )— no conduce a buenos resultados. En todos los casos, y casi independientemente del tratamiento térmico utilizado, se obtiene una mezcla de fases en la que los máximos de difracción más intensos corresponden a los reactivos de partida. Hay que señalar que, si la temperatura de síntesis es muy elevada, aunque la fluoración del óxido tuviera lugar en alguna extensión, es difícil evitar la descomposición térmica de la propia fase fluorada.

A la vista de estos resultados, se probaron rutas alternativas de síntesis utilizando condiciones térmicas más moderadas<sup>[33]</sup> fluorando el óxido precursor con PVDF como agente fluorante. En la siguiente tabla se recogen los tratamientos realizados para la síntesis de los óxidos precursores, así como los diversos tratamientos de fluoración y las

especies obtenidas en cada caso (identificadas por DRX). Para el cálculo de la relación molar se toma la unidad monomérica del PVDF, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>.

**Tabla IV.5:** Tratamientos térmicos realizados para la síntesis de los óxidos precursores. Condiciones para la fluoración y fases identificadas por DRX.

Reactivos	V <sub>calentamiento</sub> (°C/min) / T (°C) / t (h) / V <sub>enfriamiento</sub> (°C/min)	Fases obtenidas
3BaCO <sub>3</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 / 950 / 12 / 10 *10 / 1250 / 24 / rápida N <sub>2</sub> Líq	Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> / 2PVDF	0.3 / 370 / 20 / 2	Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 10H + BaF <sub>2</sub>
Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> / 1PVDF	0.3 / 370 / 20 / 2	Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 10H
Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> / 1.5PVDF	**0.3 / 300 / 24 / 2 *10 / 600 / 12 / 10	Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 10H + BaF <sub>2</sub> [poco cristalino] BaF <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BaCO <sub>3</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 / 950 / 27 / rápida Aire	BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 1PVDF	0.3 / 370 / 20 / 2	BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + BaF <sub>2</sub>
BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 1.5PVDF	**0.3 / 300 / 24 / 2	BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + BaF <sub>2</sub>

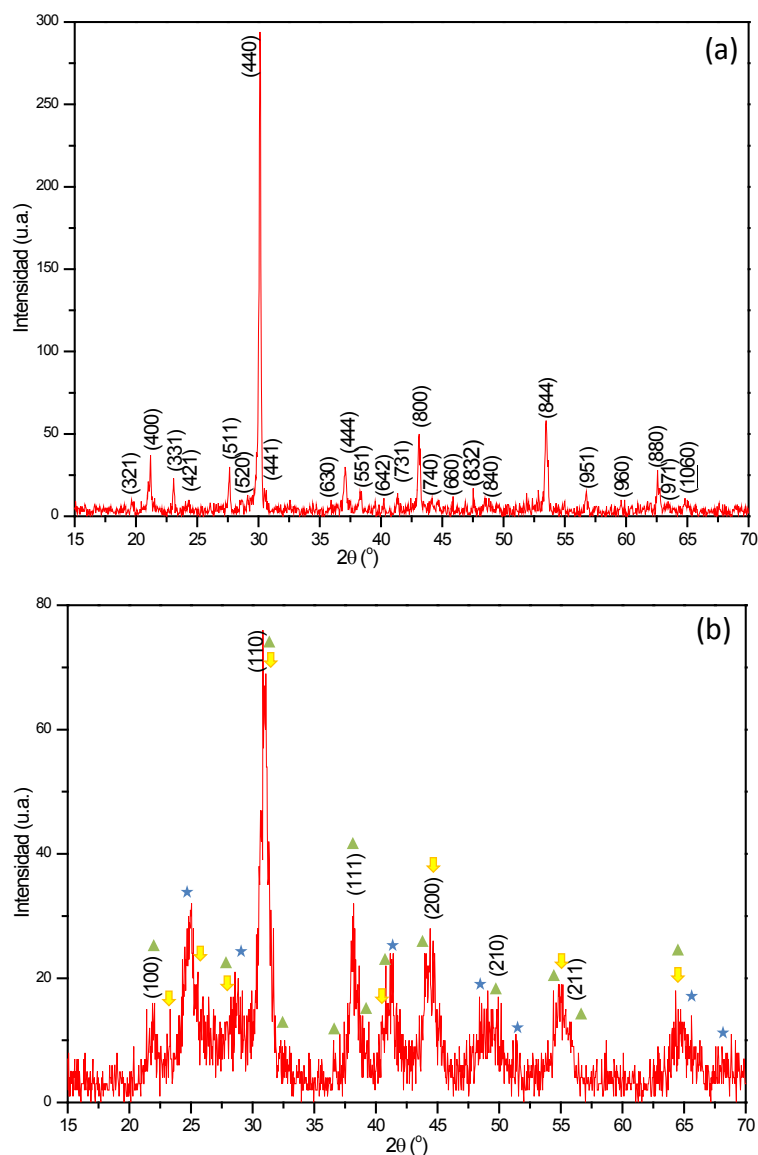
\*Tratamiento adicional realizado en atmósfera de Ar.

\*\*Método de síntesis propuesto por T. Sivakumar y J. B. Wiley [30].

Con el fin de comprobar si el flúor se ha insertado o no en la red aniónica de los óxidos precursores, se han caracterizado por difracción de electrones y microscopía electrónica las fases obtenidas a partir de Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/2PVDF y BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/1PVDF.

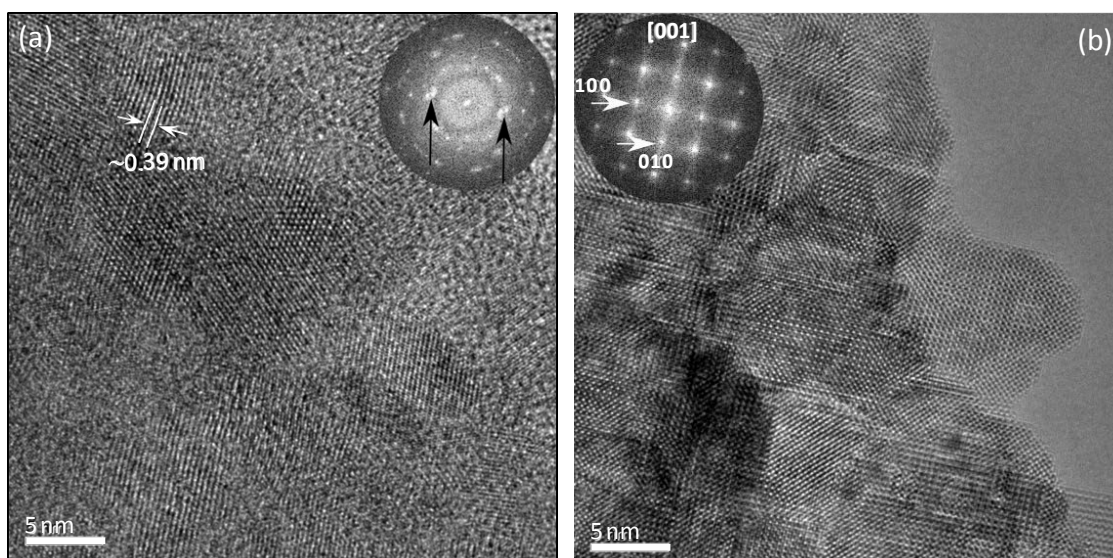
#### - Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> / 2 PVDF

En la figura IV.21a se muestra el diagrama de DRX del óxido precursor, Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> preparado en las condiciones experimentales detalladas en la tabla IV.5. Todos los máximos de difracción corresponden a la fase de simetría cúbica, grupo espacial *Pm-3m* y parámetro de celda  $a = 1.6744 \text{ nm}$ , reportados para este óxido<sup>[35]</sup>. En el diagrama de DRX del producto obtenido después de la fluoración, con la relación molar 1:2, se observan máximos de difracción anchos y poco definidos que podrían corresponder con las reflexiones de la fase Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> aunque desplazadas hacia ángulos mayores. Además, se observan los máximos correspondientes al politipo 10H y al BaF<sub>2</sub> (señalados en la figura IV.21b con flechas y asteriscos, respectivamente).



**Figura IV.21:** Diagramas de DRX correspondientes a: (a) óxido precursor  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  y (b) producto obtenido tras la reacción  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 2\text{PVDF}$ . Las reflexiones correspondientes al óxido de partida se señalan con triángulo verde, las del politipo 10H con flecha amarilla y las correspondientes al  $\text{BaF}_2$  con asterisco azul.

La caracterización microestructural de la muestra resultante tras la reacción  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 / 2\text{PVDF}$  revela la existencia de dos tipos de cristales. Uno de ellos (figura IV.22a) está formado por dominios cristalinos de escala nanométrica, orientados al azar y embebidos en una matriz amorfa. El otro (figura IV.22b) está formado por dominios cristalinos perfectamente ordenados y en la misma orientación. En estos dominios, la distancia entre planos es próxima a 0.4 nm; esta distancia podría corresponder a la distancia interplanar (100) de una perovskita cúbica.



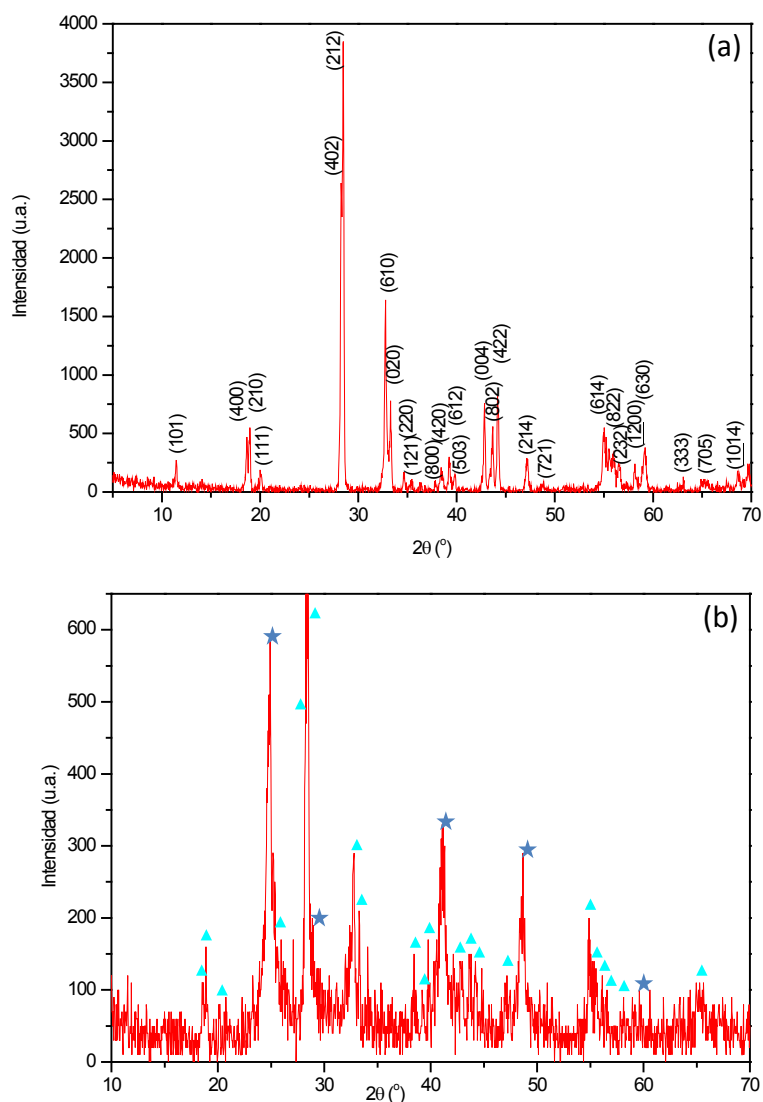
**Figura IV.22:** Imagen TEM y su correspondiente FFT de los dos tipos de cristales obtenidos de la fluoración del óxido precursor con la relación Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> / 2PVDF. En el (a) primer tipo de cristales, se observa la presencia de dominios cristalinos orientados al azar; y en el (b) segundo tipo, se muestran los dominios orientados a lo largo del eje de zona [001]. Los diagramas FFT pueden asignarse a una perovskita cúbica de parámetro  $a \sim 0.4$  nm.

El análisis composicional por EDS indica que la relación Ba:Fe es próxima a 1:1 y confirma la presencia de F en los dominios cristalinos de ambos tipos de cristales. En este punto hay que señalar que la existencia de un oxifluoruro estable, de composición BaFeO<sub>2</sub>F, de simetría cúbica, que se obtiene fluorando una fase BaFeO<sub>3-δ</sub> con PVDF<sup>[32]</sup>. En este oxifluoruro, con estructura tipo perovskita ( $Pm-3m$ ,  $a = 0.406$  nm), los aniones F<sup>-</sup> y O<sup>2-</sup>, 2 y 4 por celda unidad, respectivamente, se distribuyen al azar en la subred aniónica de la estructura.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta fluoración, se podría considerar que los dominios cristalinos que se observan en las imágenes de TEM correspondan al oxifluoruro de simetría cúbica. Si esto es así, la fluoración del óxido Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, produce la descomposición del óxido precursor formándose pequeños dominios de la fase BaFeO<sub>2</sub>F, BaF<sub>2</sub> y, probablemente, un óxido de Ba/Fe tipo 10H.

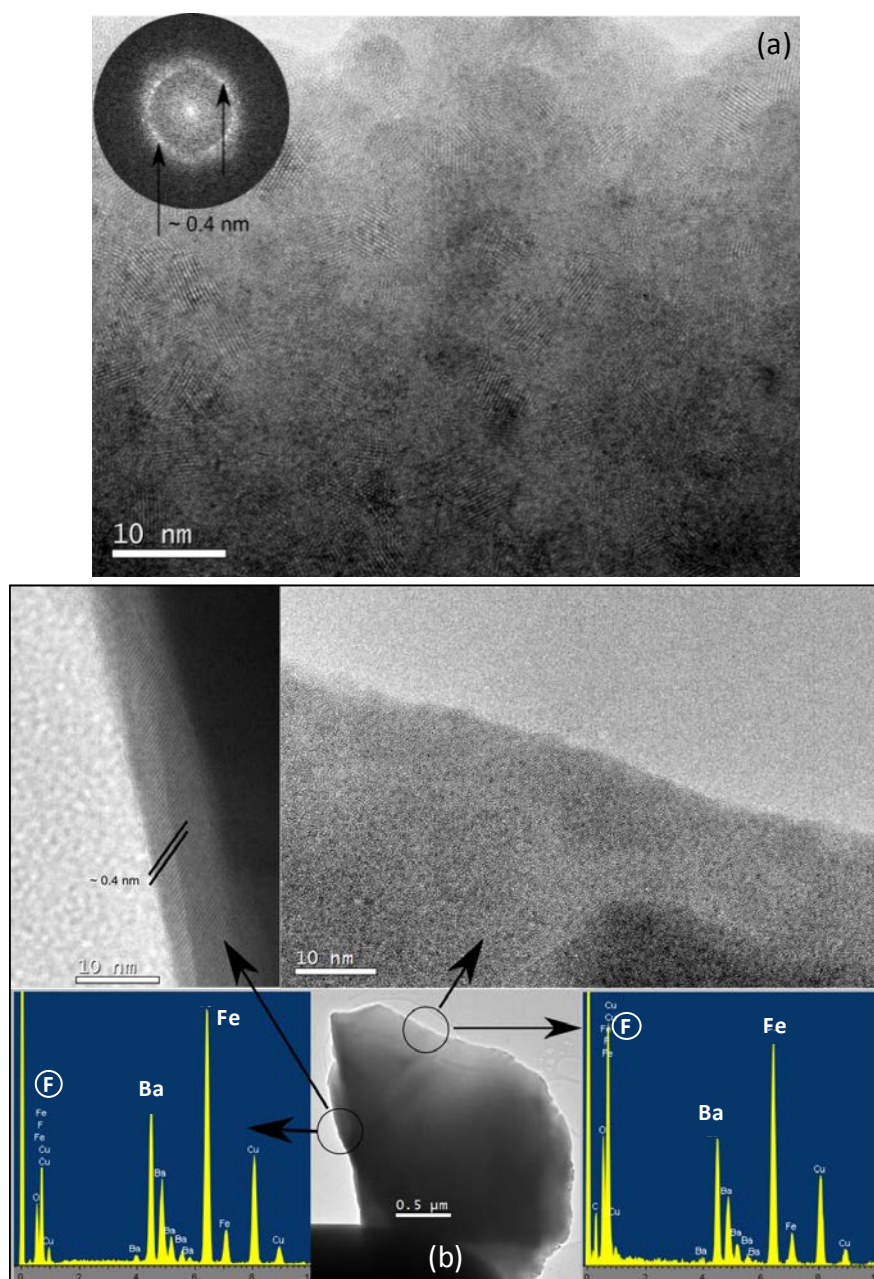
#### **- BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / 1 PVDF**

El diagrama de DRX, representado en la figura IV.23a, corresponde al óxido precursor BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de simetría ortorrómbica, grupo espacial  $Bb2_1m$  y parámetros de celda  $a = 1.905$ ,  $b = 0.539$  y  $c = 0.844$ <sup>[37]</sup>. Nuevamente, en el correspondiente a la fase fluorada (la figura IV.23b) se observan máximos de difracción anchos y poco definidos.



**Figura IV.23:** Diagramas de DRX correspondientes al: (a) óxido precursor  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  y (b) producto obtenido tras la reacción  $\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 1\text{PVDF}$ ; los máximos de difracción correspondientes al óxido inicial y al  $\text{BaF}_2$  se señalan con triángulo y asterisco, respectivamente.

La caracterización por TEM (figura IV.24) indica que la muestra está formada por cristales amorfos aunque, en alguno, se pueden apreciar dominios cristalinos nanométricos con distancia interplanar próxima a 0.4 nm. Por EDS se detecta la presencia de flúor en todo el cristal.



**Figura IV.24:** (a) Imagen TEM, y su correspondiente FFT insertada, de la muestra  $\text{BaFe}_2\text{O}_4 / 1\text{PVDF}$  en la que se aprecian dominios cristalinos nanométricos embebidos en una matriz amorfa. En (b) se muestra la ampliación de un cristal con el espectro XEDS correspondiente a una zona cristalina (izquierda) y a otra amorfa (derecha).

Los resultados encontrados en la fluoración de estos óxidos son bastante diferentes de los que se obtienen en el sistema Ba-Fe-O con relación catiónica Ba:Fe = 1:1 en el que, como se ha mencionado anteriormente, se han aislado varios oxifluoruros, obtenidos tanto por reacción sólido-sólido como por fluoración topotáctica del óxido correspondiente. Cuando la relación Ba:Fe es distinta de 1:1, los óxidos no se fluoran topotácticamente sino que la fluoración conduce a la descomposición de los mismos.



### IV.3 CONCLUSIONES

- Se ha preparado por reacción en estado sólido la fase BaFeCl<sub>0.13(2)</sub>O<sub>2.48(2)</sub> con Fe en estado de oxidación medio de +3.08. Este oxiclورو presenta una estructura (hhchc)<sub>2</sub>-10H. En relación con la estructura ideal 10H-A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, todas las capas, cúbicas (BaO<sub>2.93(3)</sub>) y hexagonales (BaO<sub>2.87(3)</sub>), presentan deficiencia en oxígeno siendo la más deficitaria la capa hexagonal del bloque estructural *chc* en la que se acomoda el cloro h-[BaCl<sub>0.65</sub>O<sub>0.90(3)</sub>]. Al aumentar la temperatura, por encima de 700 °C y hasta 900 °C, el oxiclورو BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub> se reduce hasta una composición BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.34</sub>. En este margen de composición aniónica, la fase 10H se mantiene y el proceso de reducción/oxidación es reversible.
- A temperaturas superiores a 1050 °C, la muestra se reduce hasta una composición próxima a BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26</sub>. Este proceso de reducción es irreversible y va acompañado de una transición de fase del politipo 10H inicial al (hc)<sub>2</sub>-4H que constituye, a nuestro conocimiento, el primer ejemplo de un oxiclورو con este tipo estructural.
- La estructura magnética de ambos oxicluros, 10H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.48</sub> y 4H-BaFeCl<sub>0.13</sub>O<sub>2.26</sub> es similar y consiste en capas ferromagnéticas con los momentos magnéticos orientados antiferromagnéticamente perpendiculares al eje *c* (T<sub>N10H</sub> ≈ 720 K y T<sub>N4H</sub> ≈ 730 K).
- Por el método de flujo se han preparado monocristales con estructura 4H y composición BaFeCl<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.22 – 0.30). Los monocristales son de color negro, tienen forma de prisma hexagonal apicado y tamaño entre 200 micras y 3 mm. En estos monocristales, la fase 4H BaFeClO presenta inclusiones 3D de una fase sin Cl y de composición BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- La fluoración de los óxidos Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> y BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no ocurre de forma topotáctica sino que da lugar a la descomposición de los óxidos precursores. Los productos de dicha descomposición son bastante amorfos aunque, en mayor o menor extensión, pueden observarse dominios cristalinos que podrían corresponder a la fase de simetría cúbica BaFeO<sub>2</sub>F.

## IV.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Viktor M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. Oslo, Norske-Videnskaps-Akademi, 1926.
- [2] L. Katz and R. Ward, *Structure Relations in Mixed Metal Oxides*, Inorg. Chem., vol. 3, 2, 205-211, (1964).
- [3] Josephine J. Adkin and Michael A. Hayward, *BaMnO<sub>3-x</sub> Revisited: A Structural and Magnetic Study*, Chemistry of Materials, vol. 19, 4, 755-762, (2007).
- [4] Laura Miranda Pérez, *Perovskitas hexagonales: una cantera fascinante de óxidos funcionales*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2010.
- [5] A. Jacobson, *A powder neutron diffraction study of the structure of and oxygen vacancy distribution in 6H BaFeO<sub>2.79</sub>*, Acta Crystallographica Section B, vol. 32, 4, 1087-1090, (1976).
- [6] Marina Parras, M. Vallet-Regi, J. M. González-Calbet, and J. C. Grenier, *Oxygen vacancy distribution in 6HBaFeO<sub>3-y</sub> (0.20 ≤ y ≤ 0.35)*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 83, 1, 121-131, (1989).
- [7] Roger H. Mitchell. *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press Inc.: Ontario, 2002.
- [8] María Inés Gómez, Gabriela Lucotti, Juana A. de Morán, Pedro J. Aymonino, Silvina Pagola, Peter Stephens, and Raúl E. Carbonio, *Ab Initio Structure Solution of BaFeO<sub>2.8-δ</sub>, a New Polytype in the System BaFeO<sub>y</sub> (2.5 ≤ y ≤ 3.0) Prepared from the Oxidative Thermal Decomposition of BaFe[(CN)<sub>5</sub>NO]·3H<sub>2</sub>O*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 160, 1, 17-24, (2001).
- [9] Ghislaine Ehora, Catherine Renard, Sylvie Daviero-Minaud, and Olivier Mentré, *New BaCoO<sub>3-δ</sub> Polytypes by Rational Substitution of O<sup>2-</sup> for F<sup>-</sup>*, Chemistry of Materials, vol. 19, 12, 2924-2926, (2007).
- [10] K. Yamaura, D. P. Young, T. Siegrist, C. Besnard, C. Svensson, Y. Liu, and R. J. Cava, *Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic and Electric Properties of the Cross-Linked Chain Cobalt Oxychloride Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub>*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 158, 2, 175-179, (2001).
- [11] Nathalie Tancret, Pascal Roussel, and Francis Abraham, *Synthesis and structure of Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>16</sub>, a new cobalt oxychloride with a layered perovskite-related structure*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, 10, 3066-3073, (2005).
- [12] Mihaela Iorgulescu, Pascal Roussel, Nathalie Tancret, Nicolas Renault, Nicolas Tiercelin, and Olivier Mentré, *Mixed metallic Ba(Co,Mn)X<sub>0.2-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (X=F, Cl) hexagonal perovskites*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 198, 210-217, (2013).
- [13] Nathalie Tancret, Pascal Roussel, and Francis Abraham, *New Ba<sub>5</sub>M<sub>5-x</sub>Pt<sub>x</sub>ClO<sub>13</sub> (M=Fe, Co) oxychlorides with layered perovskite-related structure*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 177, 3, 1023-1031, (2004).
- [14] Mihaela Iorgulescu, Pascal Roussel, Nathalie Tancret, Nicolas Renault, Florence Porcher, Gilles André, Houria Kabbour, and Olivier Mentré, *Mixed Metallic*

- Ba(Co,Fe)X<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (X = F, Cl) Hexagonal Perovskites: Drastic Effect of Fe-Incorporation on Structural and Electronic Features*, Inorganic Chemistry, vol. 51, 14, 7598-7608, (2012).
- [15] Wolfgang Leib and Hk. Müller-Buschbaum, *Ein neuer Bautyp der Oxohalogenoferrate: Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> und Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 521, 51-56, (1985).
- [16] Laura Miranda, Derek C. Sinclair, María Hernando, Aurea Varela, Julio Ramírez-Castellanos, Khalid Boulahya, Jose M. González-Calbet, and Marina Parras, *Polytypism in the BaMn<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> System (0.07 ≤ δ ≤ 0.34). Structural, Magnetic, and Electrical Characterization of the 9R-Polymorph*, Chemistry of Materials, vol. 22, 14, 4320-4327, (2010).
- [17] Marina Parras, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, and J. C. Grenier, *A high temperature study of the BaFeO<sub>3-γ</sub> system*, Solid State Ionics, vol. 63-65, 714-718, (1993).
- [18] X. D. Zou, S. Hovmöller, M. Parras, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, and J. C. Grenier, *The complex perovskite-related superstructure Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solved by HREM and CIP*, Acta Crystallographica Section A, vol. 49, 1, 27-35, (1993).
- [19] James L. Delattre, Angelica M. Stacy, Victor G. Young, Gary J. Long, Raphaël Hermann, and Fernande Grandjean, *Study of the Structural, Electronic, and Magnetic Properties of the Barium-Rich Iron(IV) Oxides, Ba<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> and Ba<sub>3</sub>FeO<sub>5</sub>*, Inorganic Chemistry, vol. 41, 11, 2834-2838, (2002).
- [20] James L. Delattre, Angelica M. Stacy, and T. Siegrist, *Structure of ten-layer orthorhombic Ba<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (BaFeO<sub>2.8</sub>) determined from single crystal X-ray diffraction*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 177, 3, 928-935, (2004).
- [21] S. Meriani, *Polymorphism of barium monoferrite, BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Acta Crystallographica Section B, vol. 28, 4, 1241-1243, (1972).
- [22] Yasumasa Goto and Toshio Takada, *Phase Diagram of the System BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 43, 3, 150-153, (1960).
- [23] Alla Arakcheeva, Wen Hua Bi, Priya Ranjan Baral, and Arnaud Magrez, *Self-flux-grown Ba<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>ClO<sub>9.5-x</sub> crystals exhibiting structures with tunable modulation*, CrystEngComm, vol. 24, 19, 3529-3536, (2022).
- [24] Mihai Sturza, Sylvie Daviero-Minaud, Houria Kabbour, Olivier Gardoll, and Olivier Mentré, *Fluorination of Iron Hexagonal Perovskites Promoting Low Temperature Oxygen Mobility*, Chemistry of Materials, vol. 22, 24, 6726-6735, (2010).
- [25] Mihai Sturza, Houria Kabbour, Sylvie Daviero-Minaud, Dmitry Filimonov, Konstantin Pokholok, Nicolas Tiercelin, Florence Porcher, Laurent Aldon, and Olivier Mentré, *Unprecedented Robust Antiferromagnetism in Fluorinated Hexagonal Perovskites*, Journal of the American Chemical Society, vol. 133, 28, 10901-10909, (2011).
- [26] I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, O. S. Mantyskaya, and E. F. Shapovalova, *High-pressure synthesis of some perovskite — Like compounds with a mixed anion type*, Materials Research Bulletin, vol. 30, 4, 421-425, (1995).

- [27] Oliver Clemens, Adrian J. Wright, Frank J. Berry, Ronald I. Smith, and Peter R. Slater, *Synthesis, structural and magnetic characterisation of the fully fluorinated compound 6H-BaFeO<sub>2</sub>F*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 198, 262-269, (2013).
- [28] Oliver Clemens, *Structural characterization of a new vacancy ordered perovskite modification found for Ba<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F (BaFeO<sub>2.333</sub>F<sub>0.333</sub>): Towards understanding of vacancy ordering for different perovskite-type ferrites*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 225, 261-270, (2015).
- [29] Oliver Clemens, Christian Reitz, Ralf Witte, Robert Kruk, and Ronald I. Smith, *Anion ordering, magnetic structure and properties of the vacancy ordered perovskite Ba<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 243, 31-37, (2016).
- [30] T. Sivakumar and John B. Wiley, *Topotactic route for new layered perovskite oxides containing fluorine: Ln<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub> (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd)*, Materials Research Bulletin, vol. 44, 1, 74-77, (2009).
- [31] Richard Heap, Peter R. Slater, Frank J. Berry, Orn Helgason, and Adrian J. Wright, *Synthesis and structural determination of the new oxide fluoride BaFeO<sub>2</sub>F*, Solid State Communications, vol. 141, 8, 467-470, (2007).
- [32] Frank J. Berry, Fiona C. Coomer, Cathryn Hancock, Örn Helgason, Elaine A. Moore, Peter R. Slater, Adrian J. Wright, and Michael F. Thomas, *Structure and magnetic properties of the cubic oxide fluoride BaFeO<sub>2</sub>F*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 184, 6, 1361-1366, (2011).
- [33] Akash Nair, Stephan Wollstadt, Ralf Witte, Supratik Dasgupta, Philipp Kehne, Lambert Alff, Philipp Komissinskiy, and Oliver Clemens, *Synthesis and characterisation of fluorinated epitaxial films of BaFeO<sub>2</sub>F: tailoring magnetic anisotropy via a lowering of tetragonal distortion*, RSC Advances, vol. 9, 64, 37136-37143, (2019).
- [34] Oliver Clemens, Frank J. Berry, Jessica Bauer, Adrian J. Wright, Kevin S. Knight, and Peter R. Slater, *Synthesis, structural and magnetic characterisation of the fluorinated compound 15R-BaFeO<sub>2</sub>F*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 203, 218-226, (2013).
- [35] Margherita Montorsi and Cesare Brisi, *A New Compound Related to the BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Annali di Chimica, vol. 62, 641-645, (1972).
- [36] Hiromichi Mitsuda, S. Mori, and C. Okazaki, *The crystal structure of barium monoferrite, BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Acta Crystallographica Section B, vol. 27, 6, 1263-1269, (1971).
- [37] Jose M. González-Calbet, S. Nicolopoulos, and M. Vallet-Regí, *HREM study and image matching of BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Journal of the Less Common Metals, vol. 166, 2, 343-352, (1990).

## Capítulo V

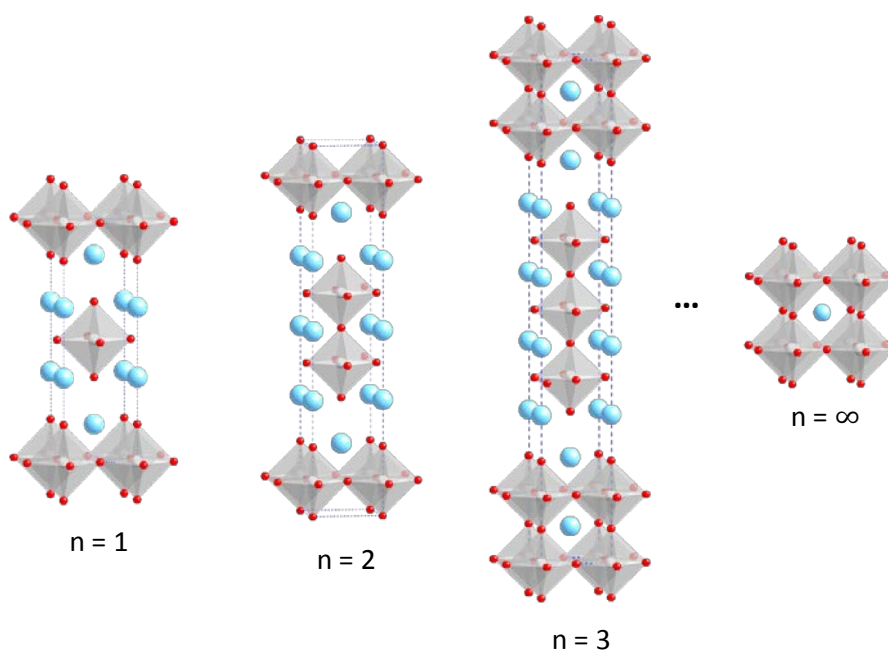
Fluoración de la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (término  $n = 1$  de la serie de Ruddlesden-Popper)



## V.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años, distintos materiales pertenecientes a la serie de Ruddlesden-Popper (RP) de fórmula general  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ) han sido objeto de un renovado interés debido a sus potenciales aplicaciones en conversión de energía, dispositivos de almacenamiento como pilas de combustible, baterías y catálisis.

Esta serie homóloga, estudiada inicialmente en el sistema  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ <sup>[1, 2]</sup>, se puede describir como un intercrecimiento ordenado de  $n$  bloques tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), con octaedros  $\text{BO}_6$  que comparten vértices en el plano (001), con una capa AO tipo cloruro sódico donde los cationes A se coordinan a 9 átomos de oxígeno, a lo largo del eje  $c$ , como se muestra en la figura V.1. Los  $n$ -bloques de octaedros  $\text{BO}_6$  se apilan a lo largo del eje  $c$  de la estructura y los bloques vecinos se encuentran desplazados, unos respecto a otros, por una traslación reticular (0.5, 0.5, 0.5). Las posiciones A pueden estar ocupadas por elementos alcalinotérreos o Tierras Raras (Ca, Sr, Ba, La-Lu) y las posiciones B por Metales de Transición<sup>[3]</sup>. Aunque en principio es posible la existencia de fases de esta serie con valores de  $n$  comprendidos entre 1 e  $\infty$ , sólo se han podido aislar, hasta el momento, fases tipo RP con un valor máximo de  $n = 3$ .

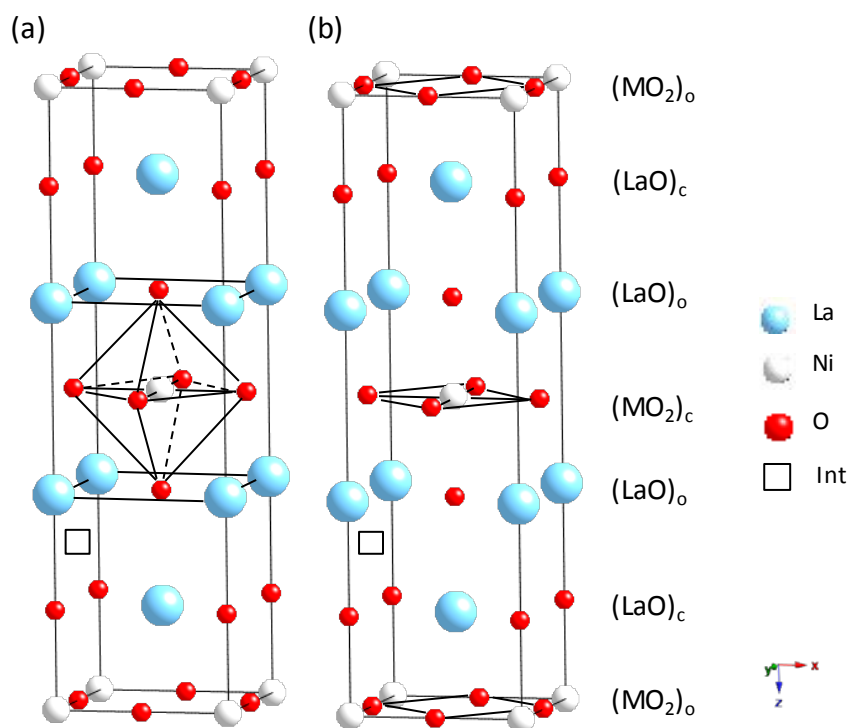


**Figura V.1:** Representación esquemática de los términos de la serie Ruddlesden-Popper  $(\text{ABO}_3)_n\text{AO}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ),  $n$  indica el número de capas perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) por capas tipo AO,  $n = \infty$  corresponde a la estructura tipo perovskita. Los átomos en posición A están representados por esferas azules, las grises son los átomos B y las rojas los de oxígeno.

Los óxidos con tipo estructural  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , término  $n = 1$  de la serie de RP, fueron ampliamente estudiados a partir de 1986 debido al descubrimiento de superconductividad de alta temperatura crítica<sup>[4]</sup> en el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ). En concreto, el sistema  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ha sido objeto de un renovado interés por sus

prometedoras aplicaciones catalíticas debido a la alta movilidad de los oxígenos intersticiales y a la gran estabilidad química que presenta. Una de las aplicaciones catalíticas más exploradas es la electrocatalisis a alta temperatura debido al rápido transporte de oxígeno, así como a su elevada conductividad electrónica e iónica<sup>[5, 6]</sup>. Además, se ha investigado su uso como cátodos en pilas de combustible que operan a temperatura intermedia (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC*)<sup>[7, 8]</sup>.

De la misma forma que en la estructura perovskita (ver capítulo IV, pág. 41), la estabilidad del tipo estructural  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  puede relacionarse con el factor geométrico de Goldschmidt ( $t$ )<sup>[9]</sup>. Para los óxidos  $\text{La}_2\text{MO}_4$  ( $M = \text{Cu, Ni, Co y Fe}$ ) esta estructura es estable en el rango  $0.87 < t < 1$ , donde el máximo valor de  $t$  corresponde a la estructura tetragonal y grupo espacial  $I4/mmm$ . Por debajo de este valor la estructura presenta distorsiones estructurales respecto del arquetipo ideal. Para explicar estas distorsiones estructurales<sup>[10]</sup> es útil describir la estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  como una secuencia de capas ( $\text{MO}_2$ ) que alternan con dobles láminas ( $\text{LaO}$ ), tipo  $\text{NaCl}$ , a lo largo del eje  $c$  de la estructura (figura V.2). Si los parámetros de red de estas dos capas son próximos entre sí el compuesto cristaliza en la estructura ideal tetragonal.



**Figura V.2:** Representación esquemática de la estructura tetragonal  $\text{La}_2\text{MO}_4$ . (a) bloques  $\text{LaBO}_3$  (octaedros que comparten vértices) alternan con bloques  $\text{LaO}$  a lo largo del eje  $c$ , (b) planos  $(\text{MO}_2)$  que alternan con dobles planos  $(\text{LaO})$  a lo largo del eje  $c$ . Los subíndices  $o$  y  $c$  indican si los cationes se encuentran en el origen o en el centro de la celda. Marcado con un  $\square$  las posiciones intersticiales entre capas adyacentes ( $\text{La-O}$ ) donde se acomoda el exceso de oxígeno en las fases  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

$\text{La}_2\text{NiO}_4$  presenta un valor de  $t = 0.89$  que indica que las distancias  $\text{Ni-O}$  son demasiado grandes para encajar con las capas  $(\text{La-O})$ . La diferencia entre las

dimensiones de estas dos capas se puede minimizar o por expansión de las capas (La-O) y/o por compresión de la lámina tipo perovskita. La compresión de las capas  $\text{LaNiO}_3$  tiene lugar principalmente a través de la rotación de los octaedros  $\text{NiO}_6$  (en el compuesto estequiométrico  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) dando lugar a una distorsión ortorrómbica ( $Bmab$ ) de la estructura<sup>[11]</sup>. Por otro lado, la expansión de las capas (La-O) tiene lugar por la inserción de átomos extra de oxígeno en posiciones intersticiales, entre capas adyacentes La-O, dando lugar a fases de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ <sup>[12-14]</sup>. En este último caso, la incorporación de oxígeno extra viene acompañada de la oxidación parcial de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{3+}$  que contribuye, junto con el giro de los octaedros  $\text{NiO}_6$ , a rebajar las tensiones en la capa tipo perovskita.

La relación entre el contenido en oxígeno ( $4+\delta$ ) y la simetría estructural que pueden adoptar los óxidos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ha sido ampliamente estudiada. En la bibliografía se recogen un gran número de trabajos donde se pone de manifiesto que muy pequeñas variaciones en la concentración de oxígeno extra (respecto del valor estequiométrico de 4) modifica la estructura y las propiedades físicas de estos óxidos.

A temperatura ambiente, el óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$  presenta una estructura ortorrómbica<sup>[12]</sup>, grupo espacial  $Bmab$  y parámetros de celda  $a = 0.5465$  nm,  $b = 0.5532$  nm y  $c = 1.255$  nm (asignados a la celda:  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b \times c$  de la estructura básica tetragonal  $I4/mmm$  de parámetro  $a \times a \times c$ ), se designa como fase tipo LTO (*Low Temperature Orthorhombic phase*). Calentando este óxido a 770 K se produce una transición de fase de segundo orden y se estabiliza una fase no distorsionada tetragonal  $I4/mmm$  designada como fase HTT (*High Temperature Tetragonal phase*)<sup>[11]</sup>. A baja temperatura (80 K) el óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$  presenta una transición de fase de primer orden y se estabiliza una simetría tetragonal distorsionada  $P4_2/ncm$ , fase LTT (*Low Temperature Tetragonal phase*)<sup>[15]</sup>.

Variando la temperatura y presión parcial de oxígeno durante la síntesis de estos óxidos, así como en los recocidos posteriores, es posible estabilizar un gran número de fases de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , con valores  $0.00 \leq \delta \leq 0.25$ . La cantidad máxima de oxígeno intercalado en  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , respecto al número total de átomos por fórmula, es de 0.25. Esta cantidad es bastante baja y por lo tanto es difícil un análisis estructural preciso, incluso cuando se lleva a cabo con métodos de difracción de neutrones (DN)<sup>[16, 17]</sup>. En este sentido, J. D. Jorgensen y otros<sup>[12]</sup>, en el estudio por DN de la muestra de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$  proponen que los defectos intersticiales se localizan en la posición  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$  con  $z \approx 0.23$  de la supercelda ortorrómbica  $Fmmm$  (esta posición es equivalente a la posición  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$  de la subestructura ideal  $I4/mmm$ ). Por encima de este valor de  $\delta$ , se ha estabilizado una muestra de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ <sup>[18]</sup> que presenta una simetría monoclinica ( $C2$ ) debido al orden de los oxígenos intersticiales que dan lugar a una superestructura de  $2a \times 2b \times 1c$  de la subcelda tetragonal.

La complejidad estructural de este sistema unida a la falta de homogeneidad, en cuanto a la composición en oxígeno, que pueden presentar las muestras preparadas en forma de polvo, hace que la información que se recoge en la bibliografía pueda parecer muchas veces confusa y/o contradictoria. De hecho, aún hay discrepancias con respecto a las fases que son estables a temperatura ambiente y alta temperatura, así como los rangos de solubilidad de las mismas, en los óxidos con exceso de oxígeno en el rango de  $0.04 \leq \delta < 0.18$ . Se han propuesto distintos diagramas de fases<sup>[11, 12, 19-23]</sup> donde, para una muestra con una determinada composición en oxígeno, pueden coexistir fases de distinta simetría (inmiscibles entre sí) y diferentes contenidos en oxígeno. En este sentido, J. Rodríguez-Carvajal y otros<sup>[11]</sup>, en el estudio por DN de estas fases, proponen que para una composición  $0.04 < \delta < 0.15$  el óxido está formado por una mezcla de fases: una fase de simetría  $Bmab$  y composición prácticamente estequiométrica, con  $\delta < 0.02$ , y otra de simetría  $F4/mmm$  y composición  $\delta = 0.10$ .

El estudio por difracción de electrones de estos óxidos realizado por distintos autores<sup>[14, 18, 24-27]</sup> pone de manifiesto la presencia de distintos grados de orden (mono-, bi- o tridimensional) de los oxígenos intersticiales a lo largo de distintas direcciones cristalográficas que se han atribuido a fases discretas con distintos contenidos en oxígeno. Sin embargo, bajo el haz de electrones estas reflexiones de superestructura se modifican (desaparecen, se vuelven inconmensurables, aparecen, etc.) lo que indica la alta movilidad de estos defectos.

Por otro lado, hay que resaltar que el conocimiento de los detalles estructurales es fundamental para entender los mecanismos que involucran las propiedades de transporte en estos materiales. A día de hoy, aún hay controversia acerca de la naturaleza del oxígeno intersticial, así como respecto a la asociación de estos defectos con los átomos de oxígeno más próximos en la red. En este sentido, se han propuesto distintas especies de oxígeno intersticial, como  $\text{O}_2^-$ ,  $(\text{O}_2)^{2-}$  u  $(\text{O}_2)^{\cdot}$ , y se han realizado cálculos de DFT (*Density Functional Theory*)<sup>[28]</sup> para identificar la naturaleza de estos oxígenos intersticiales con el fin de poder explicar los mecanismos de difusión dentro de las capas  $\text{La}_2\text{O}_{2+\delta}$ .

Manteniendo la naturaleza química de los metales, A y B, la variación del estado de oxidación del metal se puede producir no sólo modificando el contenido de oxígeno en la subred aniónica, sino por sustitución o incorporación de otros aniones, como por ejemplo haluros, como se ha visto en el capítulo anterior en el que se sustituye parcialmente iones óxido por aniones cloruro en una perovskita hexagonal de Ba/Fe.

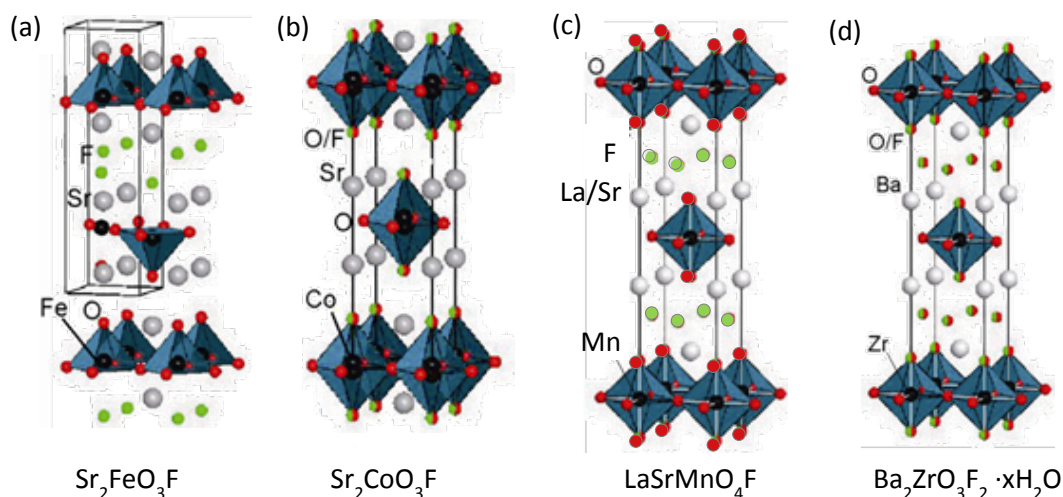
Una situación algo diferente se encuentra cuando se inserta flúor, como ya se ha comentado. El anión fluoruro, de tamaño próximo al del ion óxido<sup>[29]</sup>, puede incorporarse en la subred aniónica del óxido<sup>[30, 31]</sup> según el proceso de fluoración que tenga lugar: 1) reductora (*reductive anion exchange*) sustitución de 1  $\text{O}^{2-}$  por 1 F; 2) no

oxidante (*nonoxidative anion exchange*) dos  $\text{F}^-$  sustituyen a 1  $\text{O}^{2-}$ , y 3) oxidante (*oxidative anion exchange*) inserción de 1  $\text{F}^-$  en posiciones vacantes/intersticiales de la red cristalina. Estas situaciones no son excluyentes, sino que pueden darse de manera simultánea.

Sea cual sea la forma en la que se incorpora el flúor en la estructura, suele haber una reorganización estructural para acomodar la nueva situación aniónica<sup>[32]</sup>. Por ejemplo, la inserción de F en el óxido  $\text{LaSrMnO}_4$  tiene lugar de forma ordenada: el flúor ocupa las posiciones intersticiales de una de cada dos capas (La/Sr-O) del óxido; en el oxifluoruro estabilizado,  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ , se reduce la simetría  $P4/mmm$  y se expande de forma significativa (7.3%) el eje c de la estructura del óxido precursor ( $I4/mmm$ )<sup>[33]</sup>. El proceso de fluoración de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  para dar  $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ <sup>[34]</sup> es algo más complejo; tiene lugar a través de un proceso de sustitución e inserción en el que un  $\text{O}^{2-}$  es reemplazado por dos  $\text{F}^-$ , uno sustituye al oxígeno apical de los octaedros y el otro ocupa las posiciones intersticiales de la estructura (modelo ideal). Aún más compleja es la distribución de F/O en la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ <sup>[35]</sup> que presenta un nuevo orden aniónico en el que O y F ocupan parcialmente las posiciones intersticiales (2/4  $\text{F}^-$  y 1/4  $\text{O}^{2-}$ ) y las posiciones apicales de los octaedros  $\text{NiO}_4\text{F}_2$  mientras que los oxígenos se localizan en las posiciones ecuatoriales. Esta distribución, da lugar a una importante distorsión estructural debido a la gran inclinación de los octaedros en direcciones opuestas en las capas vecinas tipo perovskita.

En trabajos más recientes, y con vistas a su aplicación como ánodo en baterías de estado sólido de ion-fluoruro (*solid-state fluoride-ion batteries, FIBs*)<sup>[36]</sup>, se ha estudiado la reversibilidad de los procesos de inserción/desinserción de flúor,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ <sup>[37]</sup> o  $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ <sup>[38]</sup>, entre otros, así como los cambios estructurales que tienen lugar durante estos procesos.

Los ejemplos anteriores y otros muchos que se recogen en la bibliografía, muestran que la distribución del F en la subred aniónica de estas fases tiene lugar de una de las formas presentadas en la figura V.3: *i*) distribución, ordenada o al azar, en las posiciones apicales de los octaedros de los bloques perovskita de la estructura laminar (figura V.3a y b); *ii*) inserción en las posiciones intersticiales de la capa tipo NaCl (figura V.3c) y *iii*) en las dos anteriores (figura V.3d).



**Figura V.3:** Distribución de iones F en la subred aniónica de la estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ : (a) posiciones O/F ocupadas de forma ordenada, el F ocupa todas las posiciones del oxígeno apical dando una fuerte distorsión del octaedro  $\text{FeO}_5\text{F}$  / pirámide de base cuadrada  $\text{FeO}_5$ , (b) ocupación de las mismas de forma aleatoria, (c) inserción de flúor en las posiciones intersticiales en capas La/Sr-O alternas y (d) inserción de flúor en las dos posiciones anteriores de forma aleatoria. Figuras (a), (b) y (d) tomadas de la referencia <sup>[32]</sup>, (c) adaptada de la referencia <sup>[33]</sup>.

La preparación de oxifluoruros de metales alcalinotérreos o lantánidos a partir de  $\text{ATF}_2$ ,  $\text{LnOF}$  y  $\text{LnF}_2$ <sup>[39]</sup> requiere la utilización de muy altas temperaturas de síntesis debido a la gran estabilidad térmica que presentan estos compuestos. Aunque se han preparado algunos oxifluoruros por métodos de síntesis de alta temperatura, como por ejemplo  $\text{A}(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_3\text{F}_y$ <sup>[40]</sup>, la mayor parte de los oxifluoruros de óxidos mixtos no pueden prepararse por este procedimiento. Dada la gran estabilidad que presenta la subcelda catiónica, tanto en la estructura perovskita como  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , es posible preparar oxifluoruros de estos compuestos por otras rutas de síntesis alternativas<sup>[41]</sup>. Algunos de estos métodos de preparación se basan en una reacción química topotáctica, a baja temperatura, que permite modificar la subred aniónica sin que descomponga la estructura. Estos tipos de reacciones topotásticas requieren una gran flexibilidad de la subcelda aniónica para poder acomodar los iones  $\text{F}^-$ . En este sentido, como ya se ha comentado, un requisito a tener en cuenta es que los aniones del compuesto precursor presenten una alta movilidad o bien que tengan vacantes en la subred aniónica y/o posiciones intersticiales de un tamaño adecuado. El  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  presenta estas dos características además de una gran flexibilidad química y estructural por lo que se ha revelado como un excelente óxido precursor para proceso de fluoración topotáctica.

En el apartado siguiente de esta memoria se detalla la preparación del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  por distintos métodos de síntesis. Este óxido se utilizará como precursor para la inserción de flúor, por reacción a baja temperatura con distintos polímeros fluorantes (PVDF, PTFE) para la obtención de oxifluoruros de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  con distintos valores de  $\delta$  y  $x$ .

El análisis composicional y estructural de los oxifluoruros preparados completan este capítulo.

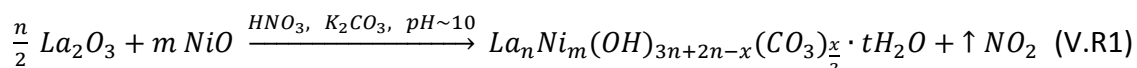
## V.2 RESULTADOS OBTENIDOS

### V.2.1 Síntesis y caracterización del óxido $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

El óxido de partida, se ha preparado por dos métodos de síntesis, el método de coprecipitación y por vía sol-gel. Los resultados obtenidos se presentan en los dos siguientes apartados.

#### V.2.1.1 Síntesis por coprecipitación

Las muestras de composición nominal  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se han preparado por el método de coprecipitación a partir de la mezcla estequiométrica de los reactivos de partida:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99.99%) y  $\text{NiO}$  (Aldrich, 99.37%). Una vez disueltos se añade un exceso de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Sigma, 99.99%) de acuerdo con la siguiente reacción general<sup>[42]</sup> donde  $n = 1$  y  $m = 1$ .



El  $\text{La}_2\text{O}_3$  es altamente higroscópico y puede absorber humedad y  $\text{CO}_2$ . Previamente a su pesada, se trata a  $950^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

Además, en algunas experiencias para preparar el precursor  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , se han utilizado como reactivos los nitratos metálicos de La y Ni. En este caso, se pesan las cantidades estequiométricas de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.99%) y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.999%) y se disuelven en agua destilada. Una vez disueltos, se procede de la misma manera que en la síntesis a partir de óxidos metálicos, que se explica a continuación.

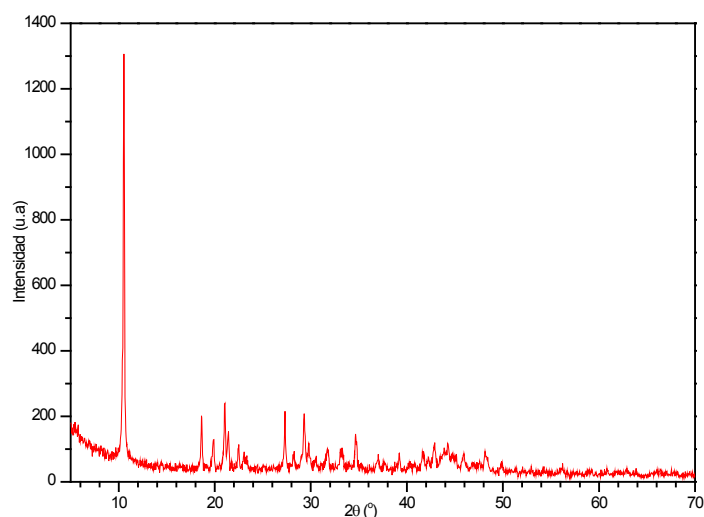
Se disuelve la cantidad estequiométrica del óxido de lantano en 40 mL de una disolución de  $\text{HNO}_3$  (2M) y se calienta, con agitación suave para facilitar su disolución. Una vez disuelto totalmente, se añade poco a poco la cantidad estequiométrica del óxido de níquel y se deja en caliente con agitación durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, la disolución adquiere un color aguamarina, característico de las disoluciones acuosas de  $\text{Ni}^{2+}$ . Una vez que la disolución está fría se añade poco a poco  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , hasta que precipita un carbonato mixto de composición  $\text{La}_n\text{Ni}_m(\text{OH})_{3n+2m-x}(\text{CO}_3)_{\frac{x}{2}} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  a un pH próximo a 10. A continuación, la disolución se lava repetidas veces en una membrana de celulosa, sumergiéndola en agua destilada y cambiando el agua hasta que el pH sea neutro, figura V.4. Para separar el sólido de la disolución, se centrifuga a 11000 rpm durante media hora eliminando el líquido

sobrenadante. El precipitado de color verde claro se seca en estufa a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas.



**Figura V.4:** Imagen de la membrana intercambiadora de iones durante el proceso de lavado en agua.

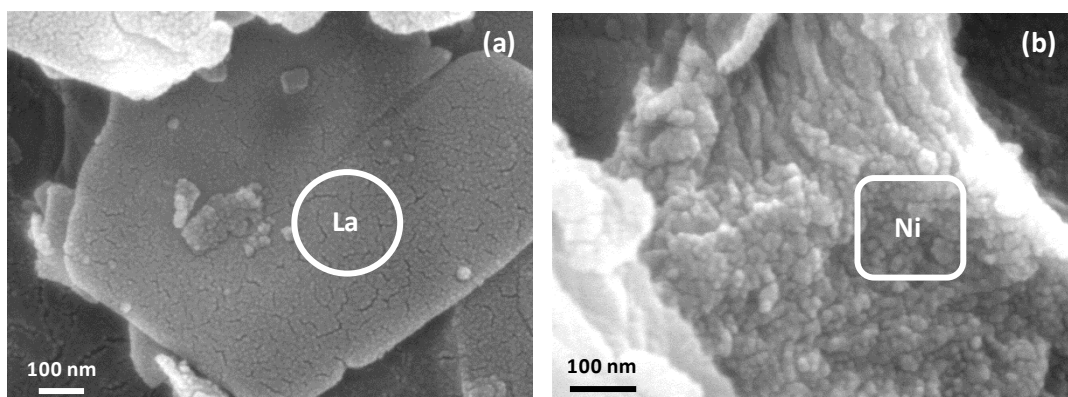
La figura V.5 muestra el diagrama de difracción de rayos X (DRX) del precipitado en el que todos los máximos de difracción se asignan a la fase de composición  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8$  (JCPDS 04-010-3609)<sup>[43]</sup>. Sin embargo, el color verde del precipitado indica que el Ni está presente en la muestra, probablemente formando un compuesto de baja cristalinidad o amorfo, no detectable por DRX.



**Figura V.5:** Diagrama de DRX correspondiente al precipitado de La-Ni obtenido por el método de coprecipitación.

La morfología y composición catiónica de este precipitado, se ha estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS. La muestra está formada por dos tipos de partículas con distinta composición. Las partículas grandes ( $\approx 1\text{ }\mu\text{m}$ ) tienen una composición muy rica en lantano (figura V.6a), que corresponde a la fase cristalina  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8$  detectada por DRX, mientras los aglomerados de nanopartículas (figura V.6b) tienen una composición mayoritariamente de níquel. Estos resultados indican la

presencia de dos fases, una cristalina de composición  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ , de acuerdo con los datos de DRX, y otra rica en níquel con tamaño de partícula muy pequeño (no observada por DRX).

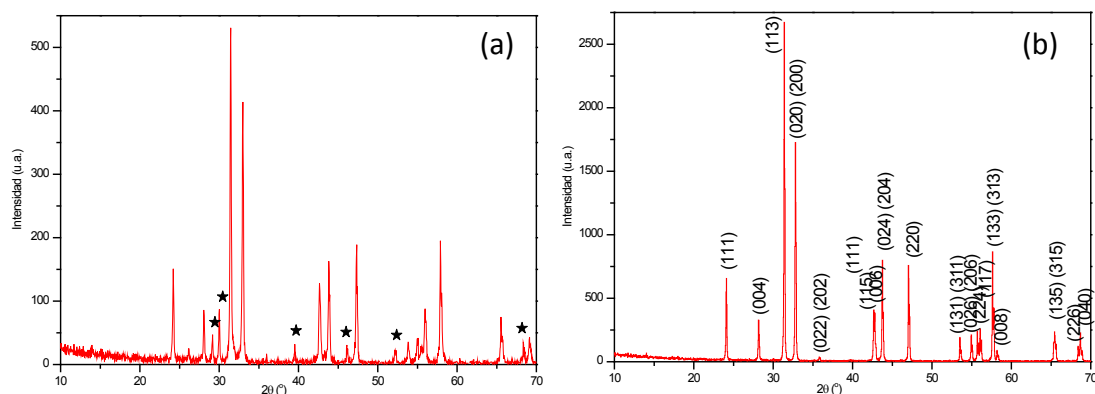


**Figura V.6:** Micrográficas SEM del precipitado obtenido por el método de coprecipitación, (a) partícula cristalina rica en La y (b) aglomerados de partículas ricos en Ni.

Con el fin de obtener  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , el sólido precipitado se calienta, en un crisol de alúmina, a 885 °C durante 3 tratamientos acumulativos de 24 h con moliendas intermedias (los tratamientos térmicos se recogen en la tabla V.1). El producto obtenido se identifica por DRX (figura V.7a) observándose la presencia de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPDS 01-071-5408) como fase minoritaria. Un aumento de la temperatura de síntesis a 1000 °C da lugar a la formación de una fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  libre de impurezas. Todos los máximos de difracción se pueden asignar a una fase tetragonal de grupo espacial  $I4/mmm$  y parámetros  $a = 3.3866 \text{ \AA}$  y  $c = 12.67575(4) \text{ \AA}$  (figura V.7b).

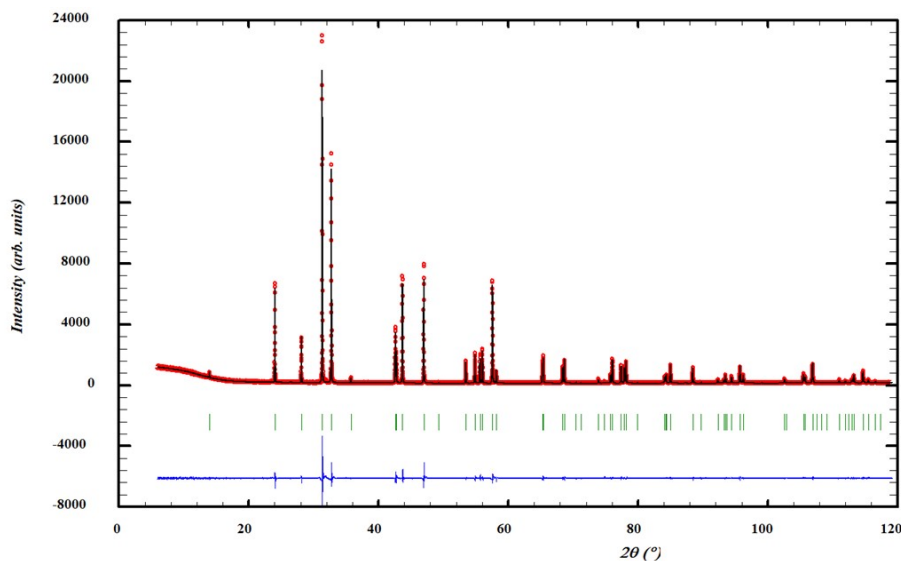
**Tabla V.1:** Tratamiento térmico realizado al producto obtenido por coprecipitación de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$  y fases identificadas por DRX.

Temperatura (°C)	tiempo (h)	Observaciones	Fases obtenidas
885	24 x 3	Moliendas intermedias	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{La}_2\text{O}_3$
950	24		$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{La}_2\text{O}_3$
1000	24		$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$



**Figura V.7:** Diagramas de DRX del producto obtenido (a) con tratamiento térmico acumulativo a 885 °C y (b) a 1000 °C. Todos los máximos de difracción pueden indexarse con la fase tetragonal  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  excepto los marcados con un asterisco que corresponde a la fase minoritaria de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

El refinamiento del diagrama de DRX se ha llevado a cabo utilizando como modelo de partida las coordenadas que corresponden al grupo espacial  $I4/mmm$ : La (0, 0, z), Ni (0, 0, 0), O1 (0, 0.5, 0), O2 (0, 0, z) y O3 (0, 0.5, z)<sup>[44]</sup>. En la figura V.8 se presenta el perfil de difracción observado, calculado y diferencia. Los parámetros de celda unidad resultantes:  $a = 3.863(1)$  Å y  $c = 12.675(4)$  Å parámetros de acuerdo ( $\chi^2 = 2.56$ ,  $R_B = 0.79$ ).

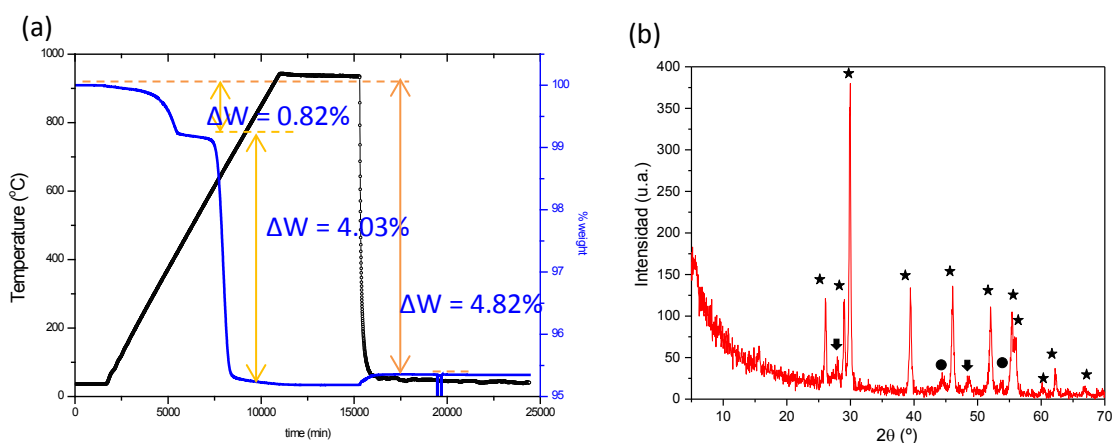
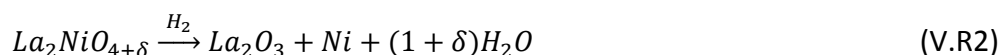


**Figura V.8:** Ajuste de Le Bail de la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  obtenida por el método de coprecipitación.

El análisis de la composición catiónica, llevado a cabo por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), confirma que la relación catiónica promedio de La:Ni es 2.0:1.0, que está en buen acuerdo con la composición nominal.

La determinación del contenido en oxígeno del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se ha realizado por análisis termogravimétrico en una termobalanza Cahn D-200. La muestra se ha reducido en una atmósfera de 300 mbar  $\text{H}_2$  / 200 mbar He, calentando a 6 °C/minuto, hasta obtener un peso estable y a continuación la muestra se enfría a temperatura ambiente.

En la figura V.9a se muestra la curva de variación de peso en función de la temperatura y en la figura V.9b el diagrama de DRX del residuo obtenido en la reducción de la muestra. En el diagrama de DRX se observa la presencia de una mezcla de fases,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPDS 01-071-5408), Ni metálico (ICCD 00-004-0850) y unos máximos de difracción de baja intensidad que se pueden asignar a  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Este hidróxido se forma cuando el residuo se saca de la balanza y el  $\text{La}_2\text{O}_3$  entra en contacto con el aire. El proceso de reducción tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción:



**Figura V.9:** Análisis termogravimétrico en 300 mbar  $\text{H}_2$  / 200 mbar He del  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  preparado por coprecipitación. (a) curva de pérdida de peso en función de la temperatura; (b) DRX del producto de reducción total donde los máximos de difracción correspondientes a  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Ni y  $\text{La}(\text{OH})_3$  están representados con asterisco, círculo y flecha, respectivamente.

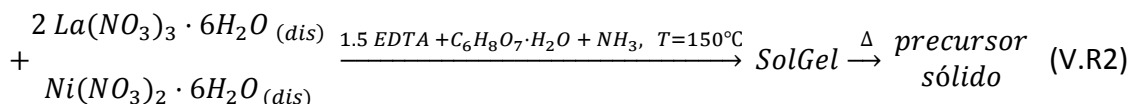
El proceso de reducción tiene lugar en dos etapas. La muestra comienza a perder peso a una temperatura próxima a 250 °C hasta 425 °C (primera etapa). A esta temperatura la pérdida de peso corresponde a un 0.82%. En el margen de temperatura 425 – 575 °C el peso se mantiene estable y por encima de esta temperatura la reducción se produce de forma continua, sin observarse cambio de pendiente hasta finalizar a 700 °C (segunda etapa).

De acuerdo con el proceso de reducción y con la pérdida total de masa ( $\Delta W_t = 4.82\%$ ) el valor de  $\delta$  es 0.21(1), por tanto, la composición de la muestra inicial es  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21(1)}$ . El estado de oxidación medio del Ni, calculado a partir de la composición en oxígeno, es +2.42, que correspondería a un 58 % de Ni(II) y 42 % de Ni(III).

La presencia de una meseta en el intervalo de temperatura 425 – 575 °C indica la existencia de una fase estable correspondiente a una composición aniónica de 4.0, es decir una composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.0}$ , con todo el Ni en estado de oxidación +2.

### V.2.1.2 Síntesis por Sol-Gel

Las muestras  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  también se han preparado por el método sol-gel, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (V.R2)<sup>[45]</sup>:



Se pesan las cantidades estequiométricas de los reactivos  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99.99%) y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.999%). Se disuelve primero el óxido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (previamente calentado a  $950^\circ\text{C} / 12 \text{ h}$ ) en, aproximadamente, 40 mL de una disolución 2M de  $\text{HNO}_3$  y 10 mL de agua destilada. A continuación, se añade el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  observándose que la disolución adquiere un color azul-verdoso (figura V.10). A esta disolución se añade el ácido EDTA, etilendiaminotetracético ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ) (Aldrich, 99.995%) y el ácido cítrico monohidratado ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma Aldrich, 99.0%) de acuerdo con la relación estequiométrica. El pH de la disolución es próximo a 1 y, a continuación, éste se ajusta entre 7 y 9 con la adición de  $\text{NH}_3$ . El color de la disolución cambia de verde a azul (ver figura V.10) debido a la formación de ion complejo hexaaminniquel(II),  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . La disolución se calienta a  $150^\circ\text{C}$ , con agitación constante, durante 2 horas, el disolvente se evapora y se obtiene un gel de color azul. A continuación, se aumenta la temperatura (hasta una T próxima a  $300^\circ\text{C}$ ), el gel calcina y se obtiene un sólido de color negro de aspecto poroso. En este punto, es importante comentar que el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  formado, al añadir amoníaco a la disolución de nitratos, descompone dando lugar a óxidos de nitrógeno y oxígeno que aceleran la combustión. El elevado volumen de gas generado en este proceso de combustión de citratos es el responsable del aspecto “esponja” del producto final<sup>[46]</sup>. El sólido obtenido tras la calcinación se muele y se calienta a  $350^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

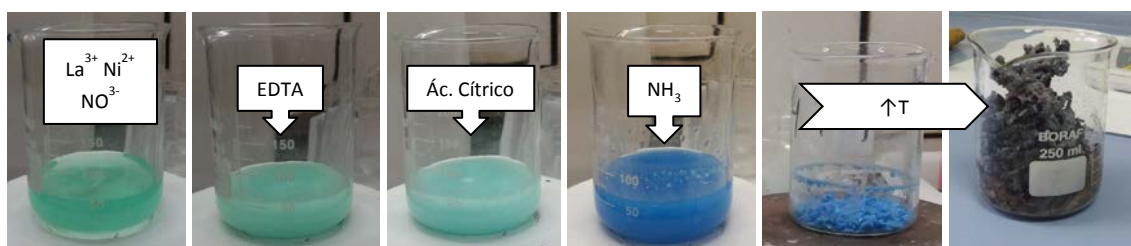
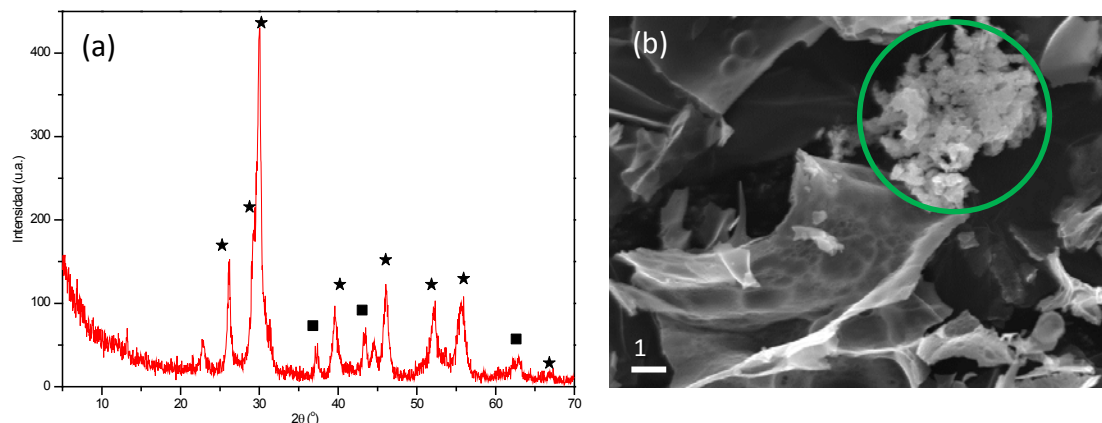


Figura V.10: Etapas del proceso sol-gel en la obtención del precursor sólido.

La figura V.11a muestra el diagrama de DRX del precursor La-Ni preparado por sol-gel. Este diagrama es característico de una muestra de baja cristalinidad, los máximos anchos de difracción se pueden indexar a los óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$  de acuerdo con las fichas JCPDS 01-071-5408 y JSCP 01-080-5508, respectivamente. En la figura V.11b se muestra la micrografía de barrido en la que se puede observar que el sólido está formado por partículas de muy distinta morfología y tamaño. El análisis por EDS muestra

una distinta relación La:Ni dependiendo de la zona donde éste se realiza. Los agregados de pequeñas partículas (marcadas en la figura) corresponden a una fase que contiene Ni, mientras que las láminas corresponden a una fase que contiene La. Estos resultados están en buen acuerdo con lo observado por DRX.



**Figura V.11:** Precursor de La-Ni obtenido por el método sol-gel a 350 °C. (a) diagrama de DRX donde los máximos de difracción correspondientes a  $\text{La}_2\text{O}_3$  y NiO están señalados con asterisco y cuadrado, respectivamente; (b) micrografía de barrido.

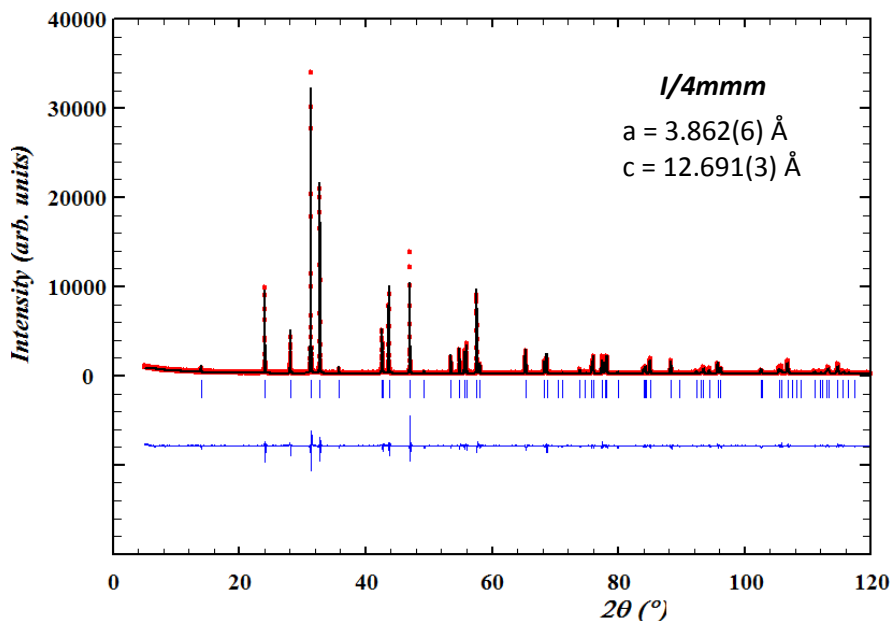
M. L. Fontaine y *otros*<sup>[47]</sup> han estudiado, mediante espectroscopía IR, el proceso de síntesis de la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  por este método de preparación. Entre 200 y 300 °C se forma un precursor polimérico amorfo que, al aumentar la temperatura ( $T < 500$  °C), da lugar a un oxicarbonato nanocrystalino que descompone progresivamente entre 540 y 700 °C, para dar lugar al óxido mixto de La y Ni. A esta temperatura, la mayor parte, no toda, de la materia orgánica ha descompuesto. Posteriormente, K. Effimov y *otros*<sup>[45]</sup> estudian con detalle los pasos de este procedimiento. La fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  se forma, parcialmente, a partir de la reacción en estado sólido de dos productos cristalinos intermedios,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  y NiO, a temperaturas entre 750 y 800 °C. La fase libre de impurezas se obtiene a 950 °C. Tendiendo estos datos en consideración, se ha elegido  $T = 885$  °C como temperatura inicial para preparar el óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

En la tabla V.2 se recogen las temperaturas y tiempos de tratamiento utilizados para la obtención del óxido de La-Ni. Las muestras se calentaron en crisoles de alúmina y las fases obtenidas se identifican por DRX. La fase pura se obtiene tras un tratamiento térmico a 1000 °C.

**Tabla V.2:** Tratamiento térmico para la preparación de los óxidos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  por el método sol-gel.

Temperatura (°C)	tiempo (h)	Observaciones	Fases obtenidas
885	20		$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{La}_2\text{O}_3$
950	20 x 4	Moliendas intermedias	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{La}_2\text{O}_3$
1000	20		$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

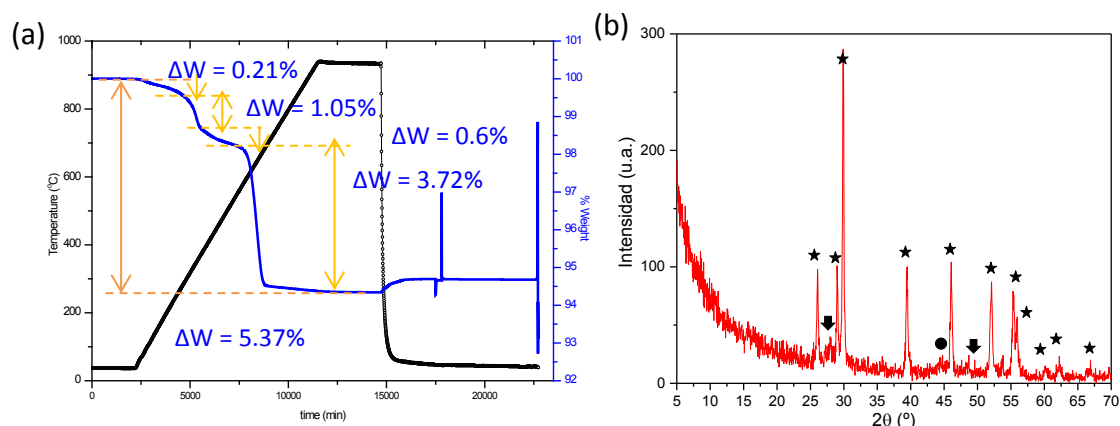
En la figura V.12 se presenta el perfil de difracción observado, calculado y diferencia para la muestra obtenida a 1000 °C. Se obtiene un buen ajuste del perfil del difractograma con el grupo espacial  $I/4mmm$  obteniéndose unos parámetros de celda  $a = 3.862(6)$  Å y  $c = 12.691(3)$  Å y parámetros de acuerdo ( $\chi^2 = 6.70$ ,  $R_B = 0.69$ ).



**Figura V.12:** Ajuste de Le Bail de la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  obtenida a 1000 °C por el método sol-gel.

La composición catiónica analizada por EDS, indica que la relación catiónica promedio obtenida es la composición esperada,  $\text{La}:\text{Ni} = 2:1$ .

La determinación del contenido en oxígeno del óxido obtenido se realiza en una termobalanza Cahn D-200 en las mismas condiciones que las utilizadas para el óxido obtenido por coprecipitación. En la figura V.13a se presentan las curvas de variación de peso en función de la temperatura y el diagrama de DRX del producto de la reducción total de la muestra (figura V.13b). La reducción de la muestra a 950 °C, en una atmósfera de 300 mbar  $\text{H}_2$  / 200 mbar He, da como producto final las fases:  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Ni y  $\text{La}(\text{OH})_3$  en muy baja proporción, de acuerdo con la reacción V.R2.



**Figura V.13:** Análisis termogravimétrico en 300 mbar  $\text{H}_2$  / 200 mbar He del  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  preparado por el método sol-gel. (a) curva de pérdida de peso en función de la temperatura, (b) DRX del producto de reducción total donde los máximos de difracción correspondientes a  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Ni y  $\text{La}(\text{OH})_3$  están representados con asterisco, círculo y flecha, respectivamente.

Como se observa en la figura V.13a el proceso de reducción de esta muestra es similar al descrito para la preparada por coprecipitación. La muestra pierde peso de forma continua hasta una temperatura próxima a 200 °C debido, posiblemente, a la pérdida de agua o distintas especies adsorbidas. El tanto por ciento de masa perdido en esta etapa (0.21 %) no se tiene en cuenta al estimar el peso inicial de la muestra, de manera que la determinación de la pérdida total de peso y el cálculo de la composición aniónica de la muestra vendrá afectada de un mayor error. A partir de 200 °C, la reducción de la muestra se produce casi de forma continua, con un cambio de pendiente en la curva de pérdida de peso, a 350 °C y una pérdida de peso de 1.05 %. A partir de ésta y hasta 550 °C, la muestra pierde peso muy lentamente (en torno a 0.6 %). Por encima de 550 °C, la muestra pierde peso rápidamente (3.72 %) hasta llegar a un peso estable a 950 °C.

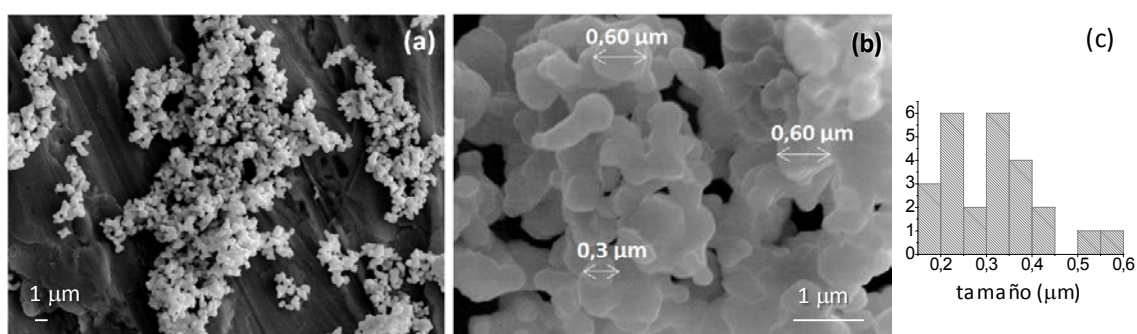
La pérdida total de peso es 5.37 % y el valor calculado de  $\delta = 0.35$ , lo que daría una composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.35}$ . El estado de oxidación medio del Ni, calculado a partir de la composición en oxígeno de la muestra, es +2.7, lo que correspondería a un 30 % de Ni(II) y 70% de Ni(III).

En el intervalo de temperatura entre 350 – 500 °C, podría existir una fase estable, aunque se aprecia una muy pequeña pérdida de peso ( $\approx 0.6$  %). A partir de la composición inicial de la muestra ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4.35}$ ), se puede estimar que esta fase presentaría un margen de composición entre  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.06}$  y  $\text{La}_2\text{NiO}_{3.92}$  con el Ni en un estado de oxidación medio próximo a +2, es de +2.12 y +1.84, respectivamente.

### V.2.1.3 Estudio morfológico

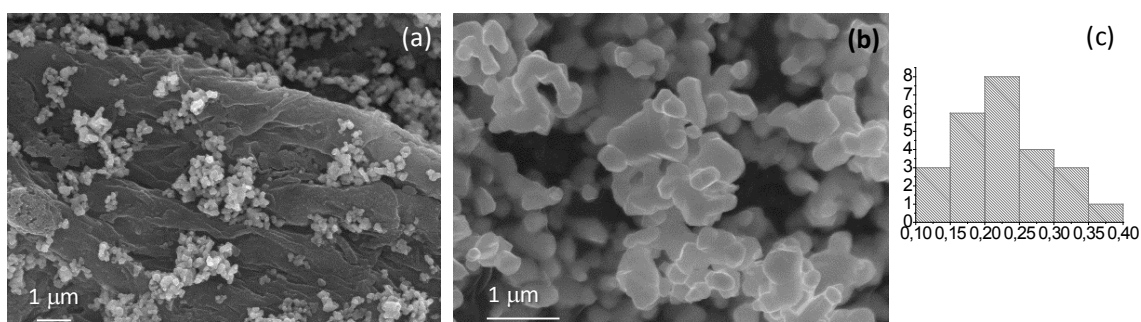
El estudio morfológico de las muestras preparadas por estos dos métodos de síntesis se ha realizado por Microscopía de Barrido (SEM).

En la figura V.14 se muestran las micrografías de barrido de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21(2)}$  preparado por el método de coprecipitación y su correspondiente distribución de tamaño de partícula. La muestra es muy homogénea en cuanto a la forma y tamaño de partícula. Las partículas facetadas y de aspecto sinterizado presentan un tamaño de partícula que oscila entre 0.1 y 0.6 micras, siendo 0.1 – 0.25 y 0.3 – 0.4  $\mu\text{m}$  los rangos donde se encuentra la mayoría. La distribución de tamaño determinada está condicionada por el aspecto irregular de las propias partículas.



**Figura V.14:** (a) y (b) Imágenes de SEM del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  preparados por el método de coprecipitación a distintos aumentos, (c) ampliación de (b) y (c) distribución del tamaño de partícula.

Las muestras preparadas por el método sol-gel (figura V.15) presentan un aspecto similar a las preparadas por el otro método, aunque tienen un tamaño ligeramente inferior. Las partículas presentan un tamaño de partícula entre 0.1 – 0.4 micras, siendo 0.15 – 0.25  $\mu\text{m}$  el rango donde se encuentra la mayoría de las partículas.



**Figura V.15:** (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  preparado por sol-gel, (b) ampliación y (c) distribución del tamaño de partícula del mismo.

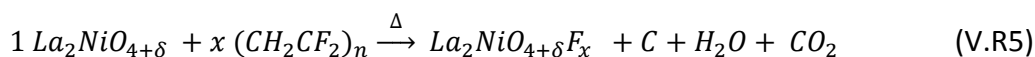
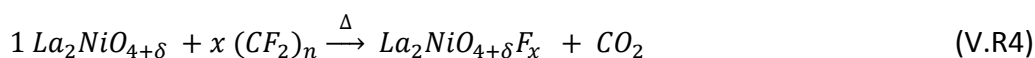
En resumen, los resultados anteriores muestran que la síntesis en medio acuoso, tanto por el método de coprecipitación como vía sol-gel, conducen a la obtención de la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . El contenido en oxígeno de las muestras obtenidas varía dependiendo del método de preparación. Por el método de coprecipitación se obtiene una muestra

de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21(2)}$  mientras que por el método sol-gel se obtiene una muestra con mayor contenido en oxígeno,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.35}$ . De acuerdo con los datos de Difracción de RX los dos óxidos presentan una simetría  $I4/mmm$ . Estos resultados están en buen acuerdo con los reportados en la bibliografía para el rango de composición de  $\delta$ ,  $0.15 \leq \delta < 0.25$  donde se estabiliza una fase de simetría  $I4/mmm$  a temperatura ambiente<sup>[14, 44]</sup>. Como ya se ha descrito en la introducción de este capítulo, este sistema puede presentar distintas fases estables en el mismo margen de composición (o muy próximo entre sí), por lo que sería necesario un estudio estructural más detallado para poder identificarlas. Sin embargo, este estudio no es el objetivo de este trabajo. La identificación de la estructura media que adoptan estos óxidos es suficiente para poder utilizarlos como precursores para la obtención de los correspondientes oxifluoruros. Este aspecto del trabajo se desarrolla en el siguiente apartado.

### V.2.2 Fluoración del óxido $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

La fluoración de los óxidos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\delta = 0.21$  y  $0.35$ ) preparados por coprecipitación y por sol-gel, se lleva a cabo utilizando polímeros fluorados como agentes fluorantes que, como ya se ha descrito en el capítulo IV, descomponen a temperatura relativamente baja,  $T_{\text{desc}} \sim 330$  °C para el politetrafluoroetileno (PTFE,  $(\text{CF}_2)_n$ ) y  $T_{\text{desc}} \sim 180 - 230$  °C para el fluoruro de polivinilideno (*polyvinylidene fluoride*, PVDF,  $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ ) lo que permite realizar la síntesis a temperaturas moderadas, entre 350 y 450 °C. Con estas condiciones, en la mayor parte de los casos, la fluoración de los óxidos tiene lugar de forma topotáctica<sup>[41]</sup>.

El procedimiento de síntesis es realmente sencillo. Se mezcla  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (100 mg) con un exceso de agente fluorante<sup>1</sup> (0.2), PTFE (CAS No 9002-84-0) o PVDF (CAS No 24937-79-9), y se calienta al aire a una temperatura próxima a la de descomposición del polímero. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



La tabla V.3 recoge las distintas condiciones de síntesis utilizadas en la fluoración de los óxidos precursores. En todas las experiencias se utiliza la misma cantidad del óxido de partida (100 mg) variando la relación molar  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ :fluoropolímero (1:0.2 hasta 1:0.5) así como la temperatura de tratamiento térmico (325 – 400 °C). El tiempo de reacción se mantiene constante (12 h) para todas las experiencias. Para facilitar la

<sup>1</sup> Para la relación estequiométrica de ambos reactivos se tiene en cuenta el monómero de cada polímero, es decir,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ :  $\text{CF}_2$  para PTFE y  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ :  $\text{CH}_2\text{CF}_2$  para PVDF.

eliminación del C residual (en forma de  $\text{CO}_2$ ) proveniente de la descomposición del polímero, los tratamientos térmicos se realizaron en crisoles de alúmina sin tapar y se utilizó una velocidad de calentamiento muy lenta ( $1.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

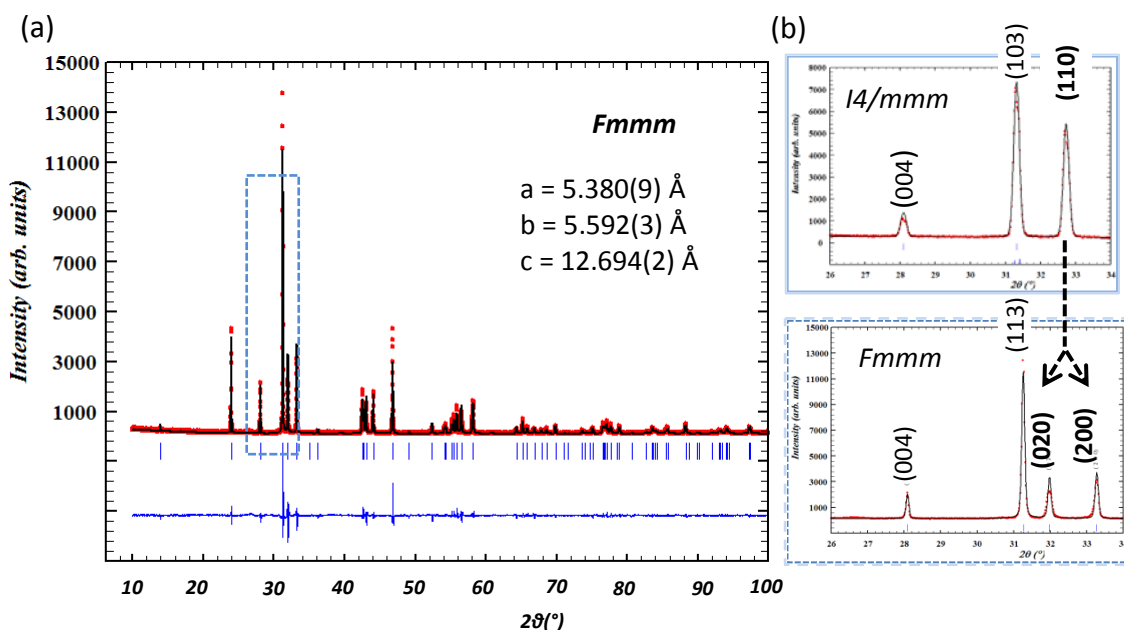
**Tabla V.3:** Condiciones experimentales de fluoración del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

$\text{La}_2\text{NiO}_4$	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ :PTFE	$\text{La}_2\text{NiO}_4$ :PVDF	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Fases obtenidas
CoP	1:0.2		400	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$
	1:0.5		400	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{LaOF}$
		1:0.2	350	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$
		1:0.2	400	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{LaOF}$
SG	1:0.2		375	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{LaOF}$
	1:0.2		400	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{LaOF}$
	1:0.25		400	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{LaOF}$
	1:0.3		400	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{LaOF}$
		1:0.2	325	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{LaOF}$
		1:0.2	350	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{LaOF}$

CoP y SG hace referencia al método de preparación utilizado para la obtención del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , CoP: coprecipitación y SG: sol-gel.

Con estas condiciones de síntesis, se obtiene el oxifluoruro de La y Ni libre de impurezas, independientemente del agente fluorante, cuando el material de partida es el óxido preparado por coprecipitación y la relación  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ :polímero es baja (1:0.2). En el resto de los casos, una pequeña impureza de oxifluoruro de lantano, LaOF, (JSCP 96-900-9072) aparece como fase secundaria.

Los diagramas de DRX de ambas muestras son análogos; a modo de ejemplo, la figura V.16a muestra el correspondiente al óxido fluorado con PVDF. Cuando se compara este diagrama con el correspondiente al óxido precursor (figura V.8) se aprecian cambios significativos. Como se ha indicado anteriormente, el óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21}$  presenta simetría tetragonal (G.E.  $I4/mmm$ ). En el diagrama correspondiente al oxifluoruro (figura V.16b) se aprecia claramente el desdoblamiento de las reflexiones  $(hkl)_{\text{tetragonal}}$  indicando una disminución de la simetría, de tetragonal a ortorrómbica. Todos los máximos de difracción de la fase fluorada pueden asignarse a una celda de simetría ortorrómbica, grupo espacial  $Fmmm$ , con parámetros de celda  $a = 5.380(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.592(3) \text{ \AA}$  y  $c = 12.694(2) \text{ \AA}$ . De acuerdo con lo reportado en bibliografía en la fluoración de óxidos  $(\text{La}/\text{Sr})_2\text{MnO}_4$ <sup>[48, 49]</sup>, la inserción de flúor en la estructura viene acompañada de un cambio de simetría y contracción del parámetro  $a$  y expansión de  $b$  y de  $c$ . En nuestro caso, el valor de  $a_0 = 5.380 \text{ \AA}$  de la fase fluorada es menor que el esperado del óxido no fluorado,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21}$  ( $a_T = 3.863 \text{ \AA} \equiv a_0 = \sqrt{2}a_T = 5.4638 \text{ \AA}$ ) mientras que el eje  $b$  ( $b = 5.592(3) \text{ \AA}$ ) es mayor ( $b_T = 3.863 \text{ \AA} \equiv b_0 = \sqrt{2}a_T = 5.4638 \text{ \AA}$ ) y  $c$  también ligeramente mayor ( $c_0 = 12.694 \text{ \AA}$  y  $c_T = 12.675 \text{ \AA}$ ).



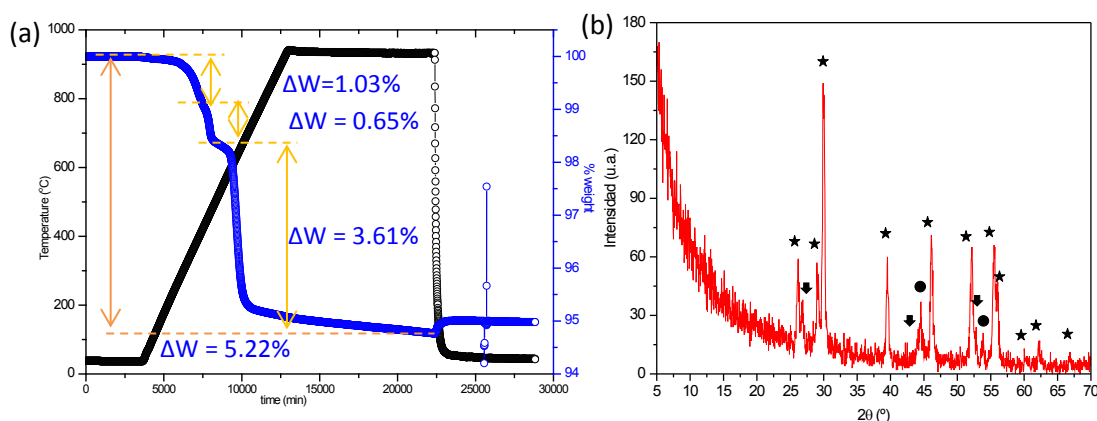
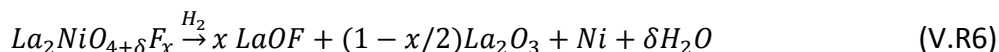
**Figura V.16:** (a) Ajuste de Le Bail del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  obtenido a partir de la fluoración del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21}$  con PTFE como agente fluorante (relación 1:0.2), (b) desdoblamiento del máximo de difracción (110)<sub>t</sub>.

A la vista de los resultados, la fluoración de este óxido conduce a la formación del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  como única fase con grupo espacial *Fmmm* y parámetros de celda  $a = 5.380(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.592(3) \text{ \AA}$  y  $c = 12.694(2) \text{ \AA}$  como se puede ver en la figura. El desdoblamiento de los máximos de difracción con índices (hkl) puede asociarse a un cambio de simetría respecto al óxido de partida que pasa de tetragonal a ortorrómbica [35]. El cambio de simetría, la contracción del parámetro  $a$  [48] ( $a_T = 3.86 \text{ \AA} \equiv a_O = 5.458 \text{ \AA} \rightarrow a_O = 5.379 \text{ \AA}$ ) y la expansión de los parámetros  $b$  y  $c$ , aunque ésta última es muy pequeña, sugieren que la fluoración se ha realizado con éxito. Esta misma distorsión ortorrómbica se encuentra en el oxifluoruro obtenido por A. Abakumov y otros [49] a partir de la reacción entre el óxido  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  con el difluoruro de Xenon,  $\text{XeF}_2$ .

### V.2.2.1 Análisis composicional

La cantidad de flúor no se puede determinar por análisis por EDS, ya que la línea espectral del flúor (F-K, 0.667 keV) está muy próxima a la línea M del lantano (La-M, 0.833 keV) y a la L de níquel (Ni-L, 0.851 keV), por ello, la composición se ha determinado por espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X. Como resultado de este análisis, la muestra fluorada con PTFE presenta una relación La:Ni:F correspondiente a 2:1:0.25(2) en todos los cristales analizados. Sin embargo, la muestra obtenida con PVDF presenta baja homogeneidad composicional, ya que se encuentran cristales con una elevada proporción de F, La:Ni:F = 2:1:0.8, junto a otros en los que no se detecta la presencia de flúor. Por esta razón sólo se ha caracterizado el oxifluoruro obtenido con PTFE de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_{0.25(2)}$ .

La determinación del contenido en oxígeno del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_{0.25(2)}$  se realiza en una electrobalanza Cahn D-200 por reducción en atmósfera controlada, en las condiciones anteriormente descritas (figura V.17a). En el diagrama de DRX del producto final de reducción (figura V.17b) se observa la presencia de las fases:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOF}$  y  $\text{Ni}$ . El proceso de reducción de las muestras tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción:



**Figura V.17:** Reducción en balanza CAHN de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_{0.25(2)}$ : (a) curva de variación de peso en función de la temperatura y (b) DRX del producto de reducción total donde los máximos de difracción corresponden a  $\text{La}_2\text{O}_3$  (asterisco),  $\text{Ni}$  (círculo) y  $\text{LaOF}$  (flecha).

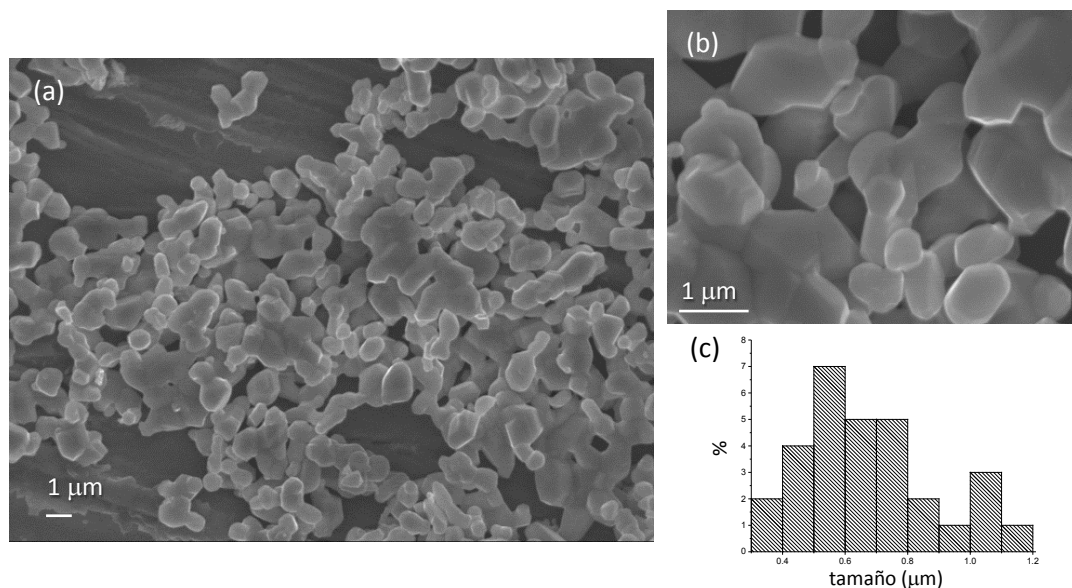
La curva de pérdida de peso en función de la temperatura tiene un aspecto similar a la del óxido precursor. La muestra pierde peso a partir de 250 °C en dos etapas. Una primera pérdida de masa (1.68 %) se produce al calentar desde 250 °C hasta aproximadamente 475 °C. En este intervalo de temperatura se observa un ligero cambio de pendiente en la curva de reducción, con una inflexión a una temperatura próxima a 425 °C, que puede corresponder a dos procesos de reducción ligeramente diferentes, con pérdidas de peso 1.03 % y 0.65 %. A partir de 580 °C, la pérdida de peso (3.61 %) se produce rápidamente hasta llegar a un peso prácticamente estable a 950 °C.

La pérdida de peso total, 5.22 %, corresponde a una composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21}\text{F}_{0.25(2)}$ . El estado de oxidación medio del  $\text{Ni}$  calculado es +2.67, con 33% de  $\text{Ni(II)}$  y 67% de  $\text{Ni(III)}$ .

Además, entre 475 – 575 °C hay una pequeña meseta que indica la presencia de una fase estable en ese rango de temperatura. Sin embargo, no es posible determinar la composición de esa fase con los datos disponibles ya que no se conoce si esa pérdida de peso corresponde a procesos en lo que se pierde oxígeno o flúor o ambos a la vez.

La figura V.18 corresponde a la micrografía de barrido del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.21}\text{F}_{0.25(2)}$ . La muestra es homogénea y morfológicamente análoga al óxido de partida, aunque el tamaño de partícula de la muestra fluorada es ligeramente superior

al óxido precursor (entre  $0.1 - 0.6 \mu\text{m}$ ) muy probablemente debido al tratamiento térmico que acompaña al proceso de fluoración.



**Figura V.18:** Imágenes de SEM del oxifluoruro (a)  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ :PTFE 1:02, a partir del óxido obtenido por coprecipitación, (b) ampliación de (a) y (c) distribución del tamaño de partícula.

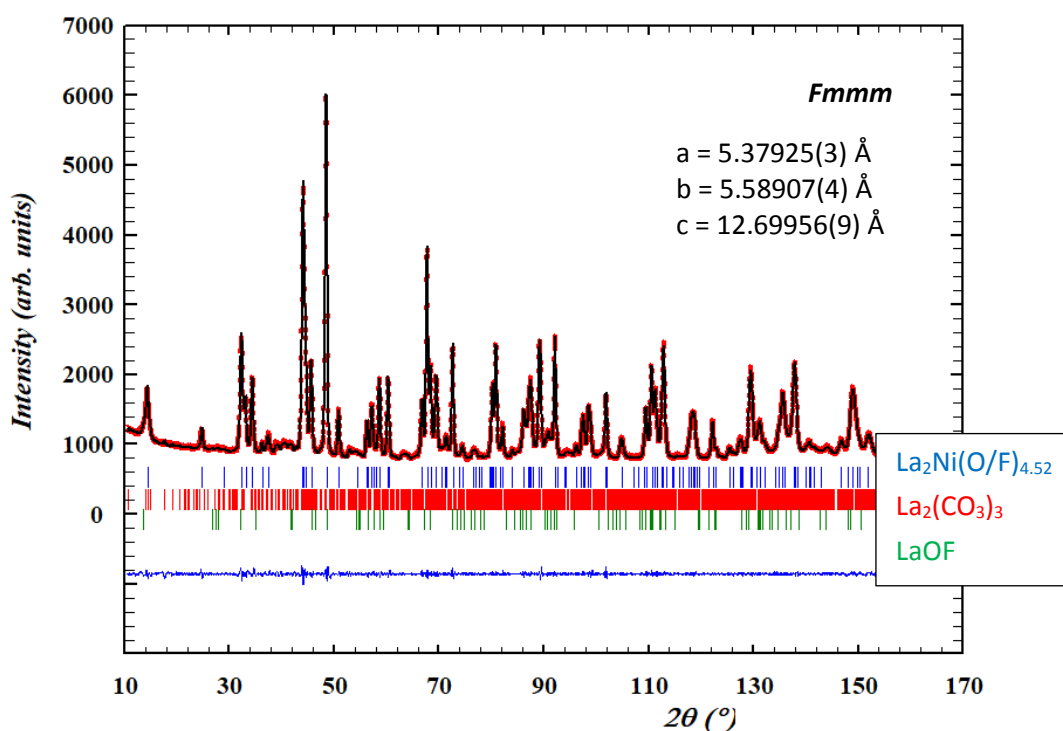
### V.2.3 Estudio por difracción de neutrones

La caracterización estructural detallada del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  se lleva a cabo por difracción de neutrones. Para este fin, se han preparado 10 g de muestra. El óxido precursor se ha sintetizado vía coprecipitación y se ha fluorado con el polímero PTFE (de acuerdo con las condiciones experimentales ya detalladas). Se ha determinado la composición catiónica y de flúor de la muestra preparada por espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X y la composición en oxígeno por análisis termogravimétrico en una balanza CAHN. La composición resultante es:  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$ .

El análisis de los datos de difracción de neutrones (DN) permite una determinación más detallada de la estructura y composición aniónica de la muestra obtenida. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las longitudes de Fermi del oxígeno y el flúor son casi idénticas, por lo que ambos átomos son indistinguibles por esta técnica. En la figura V.19 se muestra el diagrama de difracción de neutrones de la muestra fluorada y el ajuste de los datos realizado por el método de Rietveld<sup>[50]</sup>.

Como punto de partida para este ajuste se utilizaron los datos cristalográficos obtenidos por DN del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ <sup>[12]</sup>. Estos autores observan un desdoblamiento sistemático de ciertos máximos de difracción consistente con una distorsión ortorrómbica ( $Fmmm$ ) ( $\sqrt{2}a_x \times \sqrt{2}a_x \times c$ ) de la celda anterior ( $a_t \times a_t$ ). En esta celda, los oxígenos intersticiales se localizan en la posición ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$ ;  $z \approx \frac{1}{4}$ ) y la posición del oxígeno apical se desdobra en dos (O2 y O4). Este desdoblamiento es consecuencia de la

ocupación de las posiciones intersticiales (O3) que desplazan ligeramente parte de este oxígeno apical terminal O2 (0, 0, z;  $z \approx 0.17$ ) en el plano ab dando lugar a oxígenos localizados en una posición general, O4 (x, y, z;  $x \approx y \approx -0.06$ ,  $z \approx 0.17$ ) en la estructura. De acuerdo con la bibliografía, la inserción de flúor en la subred aniónica del óxido puede tener lugar en posiciones intersticiales, como es el caso de los oxifluoruros  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}^{[48]}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}^{[51]}$ , y/o en las posiciones apicales de los octaedros de Ni como en la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2^{[52]}$ . En cualquier caso, como ambos aniones son indistinguibles por difracción de neutrones, consideramos la posición apical (O2/O4) totalmente ocupada relacionando sus factores de ocupación. Además, ambas posiciones se refinan con el mismo factor de temperatura. Todos los factores de temperatura se refinan isotrópicamente excepto la posición intersticial (O3/F) que presenta un factor de temperatura anisotrópico. Este hecho puede reflejar el desorden en estas posiciones debido a la coexistencia de oxígeno y flúor en las posiciones intersticiales. En los refinamientos iniciales se obtuvo un valor elevado del factor de temperatura para el Ni localizado en la posición (0, 0, 0). El ajuste mejora considerablemente desplazando el Ni desde la posición 4a (0, 0, 0) a la 8i (0, 0, z).



**Figura V.19:** Resultado gráfico del ajuste del diagrama de DN a temperatura ambiente del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{Ni}(\text{O}/\text{F})_{4.52}$ . Diagrama experimental (rojo) y calculado (negro). La línea sólida en azul muestra la diferencia entre los datos experimentales y calculados. Las barras verticales en azul indican las reflexiones permitidas para el grupo espacial  $Fmmm$ , en rojo para  $Pccn$  ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y en verde para  $R\bar{3}m$  ( $\text{LaOF}$ ).

La figura V.19 muestra el ajuste de los datos de DN donde se observa la presencia de tres fases, el oxifluoruro  $\text{La}_2\text{Ni}(\text{O}/\text{F})_{4+\delta}$  como fase mayoritaria, y  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LaOF}$  como impurezas. Las tablas V.4 y V.5 recogen los parámetros estructurales obtenidos y algunas distancias interatómicas, respectivamente. Las distancias Ni-O, tanto con el

oxígeno en posición ecuatorial (1.9546(2) Å) como en apical (2.193(2) – 2.235(4) Å), están en muy buen acuerdo con las correspondientes al óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\delta = 0.18$  determinadas por J. Jorgensen y otros<sup>[12]</sup>,  $\text{Ni-O}_{\text{ecuatorial}} = 1.9328(1)$  Å,  $\text{Ni-O}_{\text{apical}} = 2.202(6)$  Å.

**Tabla V.4:** Parámetros estructurales del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{Ni}(\text{O}/\text{F})_{4+\delta}$  a temperatura ambiente.

Elemento	Multiplicidad	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	Ocupación
La	8i	0	0	0.35539(7)	1.85(2)	1
Ni	8i	0	0	0.01924(10)	0.84(2)	0.5
O1	8j	0.25	0.25	0	1.82(2)	1
O2	8i	0	0	0.17276(15)	0.39(4)	0.616(4)
O3/F	16j	0.25	0.25	0.22968(8)	*	0.1418(16)
O4	32	0.017(2)	-0.1115(7)	0.1688(3)	0.39(3)	0.0961(9)

Fmmm (RT),  $a = 5.37925(3)$  Å,  $b = 5.58907(4)$  Å,  $c = 12.69956(9)$  Å,

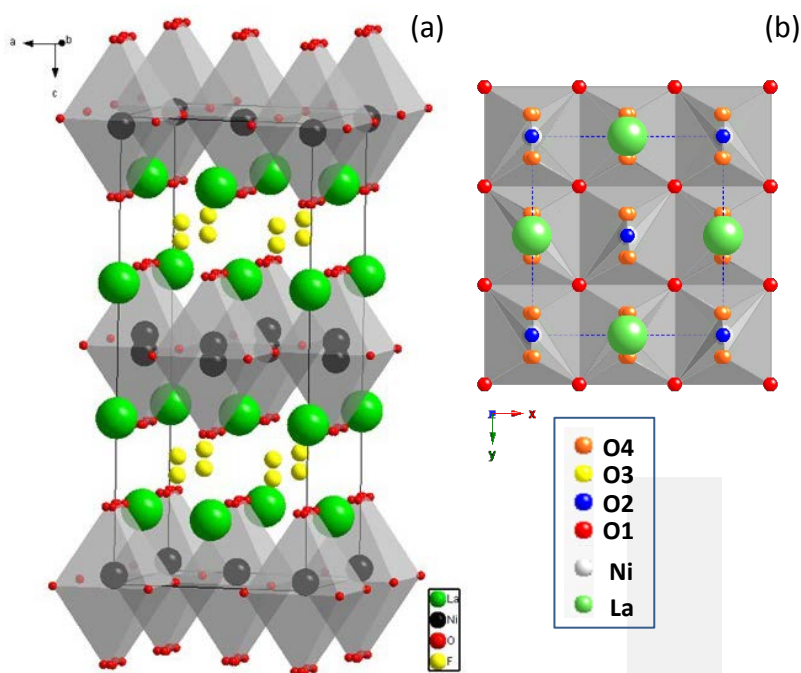
$R_p = 3.91$ ,  $R_{wp} = 4.04$ ,  $R_{exp} = 3.06$ ,  $\chi^2 = 1.74$ ,  $R_B = 0.4$

\*Factores térmicos anisotrópicos para O3/F:  $B_{11} = -0.0118(8)$ ,  $B_{22} = 0.065774(6)$ ,  $B_{33} = -0.01264(19)$   
Durante el refinamiento los factores de ocupación del O2 y del O4 se relacionan para que la posición apical de los octaedros esté completamente ocupada.

**Tabla V.5:** Distancias interatómicas seleccionadas para la muestra  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  : 0.2 PTFE.

Enlace	Distancia (Å)
<b>Ni-O ecuatorial</b>	
Ni-O1	1.9546(2) [x4]
<b>Ni-O apical</b>	
Ni-O2	1.949(2) [x2]
	2.438(2) [x2]
NiO2 (media)	2.193(2) [x2]
Ni-O4	2.001(4) [x2]
	2.469(4) [x2]
Ni-O4 (media)	2.235(4) [x2]

El modelo estructural obtenido del refinamiento Rietveld de los datos de DN a temperatura ambiente se muestra en la figura V.20, con los oxígenos que ocupan las diferentes posiciones representados en distintos colores, rojo para los ecuatoriales, azul y naranja para los apicales y amarillo para las posiciones intersticiales.



**Figura V.20:** Modelo estructural resultante del refinamiento de los datos de DN a temperatura ambiente para la fase de composición  $\text{La}_2\text{Ni}(\text{O},\text{F})_{4.57}$ .

Diferentes trabajos teóricos<sup>[30, 35, 53]</sup> sugieren que en los oxifluoruros de la familia de Ruddlesden y Popper los iones fluoruro se pueden localizar tanto en las posiciones intersticiales como en las posiciones apicales de los octaedros. Por ejemplo, en  $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ <sup>[54]</sup> y  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_5\text{F}_4$ <sup>[31]</sup> el flúor ocupa posiciones apicales e intersticiales, mientras que en  $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ <sup>[31]</sup> se encuentra únicamente en posiciones apicales. En este último compuesto, en el que se incorporan dos iones fluoruro por fórmula unidad, las distancias M-X son:  $\text{Ni-O}_{\text{ecuatorial}} = 2.0076(2)$  y  $\text{Ni-F} = 2.160(2)$  Å, indican que se acortan las distancias apicales Ni-F y se expanden las distancias Ni-O en posiciones ecuatoriales en relación con el óxido precursor  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ <sup>[52]</sup>. En este sentido, las distancias Ni-F obtenidas del refinamiento de los datos de DN del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  sugieren que el flúor ocupa, junto con una pequeña cantidad de oxígeno, las posiciones intersticiales de la estructura y no las posiciones apicales. Hay que tener en cuenta que en este caso la cantidad de flúor, 0.3/fórmula unidad, es muy pequeña mientras que la de oxígeno es mayor que la estequiométrica (4.27/fórmula unidad). Por tanto, parece razonable pensar que la subred aniónica del óxido precursor se mantiene en el oxifluoruro y que la pequeña cantidad de flúor se incorpora en las posiciones intersticiales disponibles de las capas tipo NaCl.

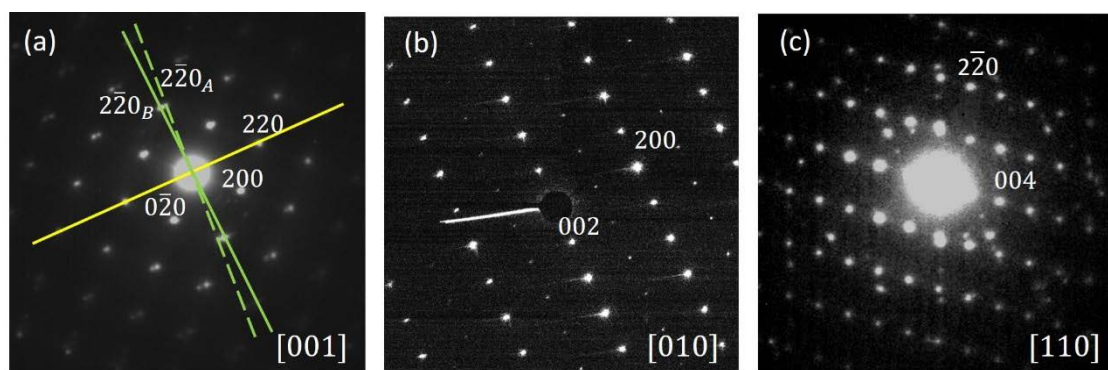
De acuerdo con estos resultados se puede concluir que el flúor que se incorpora en la subred aniónica ocupa junto con el oxígeno extra posiciones intersticiales hasta una composición aniónica de  $\text{La}_2\text{Ni}(\text{O},\text{F})_{4.57(2)}$ . El análisis por microsonda indica que se incorporan 0.3 iones flúor por fórmula unidad por lo que la composición resultante es  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$ . La fluoración del óxido, por tanto, es una fluoración oxidativa

aumentando el estado de oxidación del níquel desde 2.5 en el óxido precursor,  $\text{La}_{2.0}\text{Ni}^{+2.54}\text{O}_{4.27(2)}$ , a 2.48 en el correspondiente oxifluoruro,  $\text{La}_{2.0}\text{Ni}^{+2.84}\text{O}_{4.27(2)}\text{F}_{0.3}$ .

#### V.2.4 Estudio por microscopía electrónica de transmisión y técnicas espectroscópicas asociadas

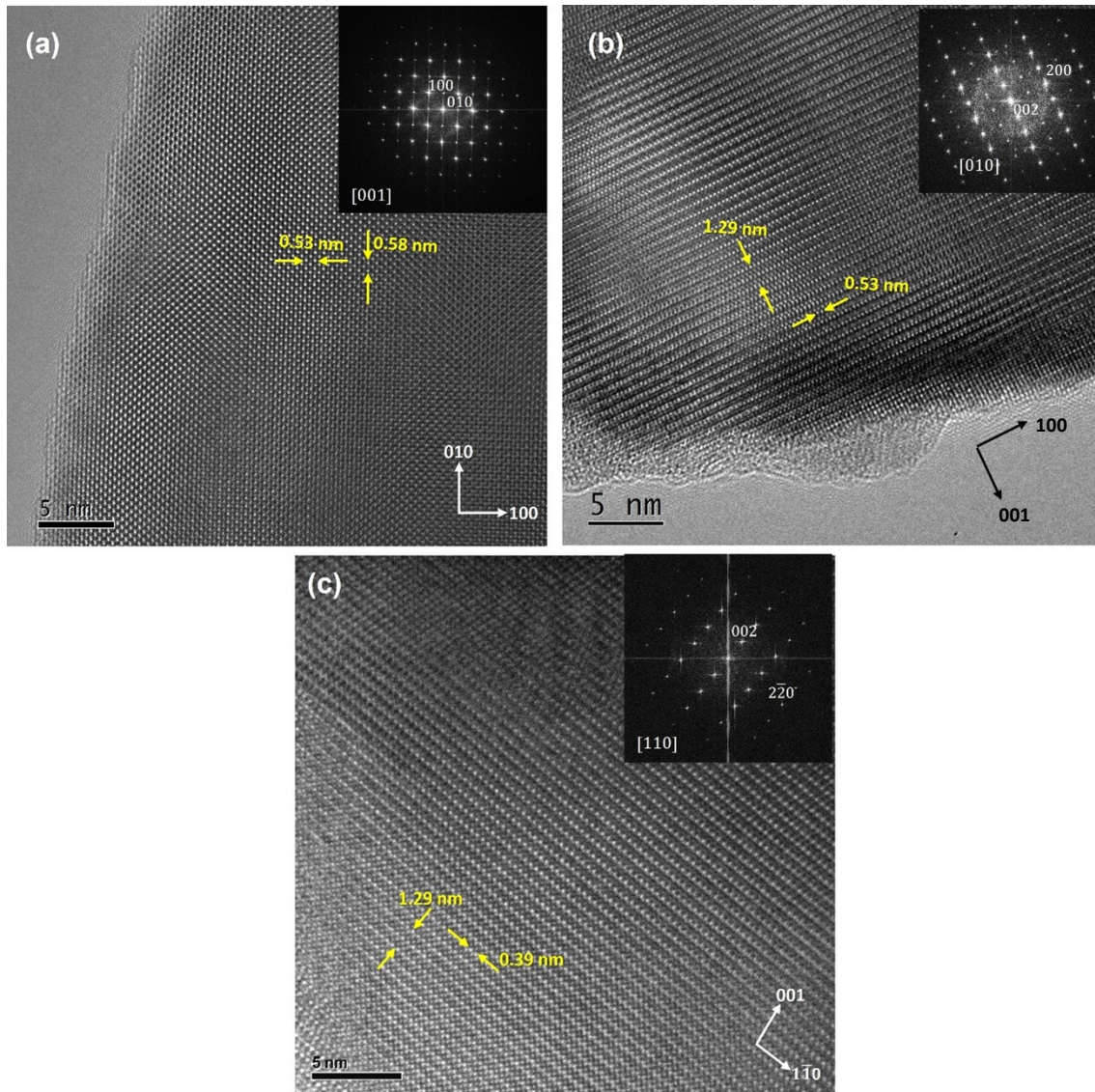
Una vez establecida la estructura media y la composición global del oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$ , se ha llevado a cabo el análisis microestructural mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) observándose una gran homogeneidad microestructural en los diferentes cristales estudiados.

La figura V.21a, b y c muestra los diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona [001], [010] y [110], respectivamente. Todos los máximos pueden asignarse de acuerdo con la celda ortorrómbica de grupo espacial  $Fmmm$  y parámetros de celda  $a = 0.537925$  nm,  $b = 0.558907(4)$  nm y  $c = 1.269956(9)$  nm determinada anteriormente por DRX y DN. En el diagrama SAED a lo largo del eje de zona [001] (figura V.21a), se observa un claro desdoblamiento de las reflexiones  $0k0$  y  $h00$  lo que sugiere la presencia de maclas en el cristal como resultado del diferente valor de los parámetros  $a$  y  $b$  de la celda unidad. Efectivamente, en el diagrama se identifica la coexistencia de dos dominios cristalinos (A y B) y el correspondiente plano de macla (línea amarilla) definido por las reflexiones que no presentan desdoblamiento.



**Figura V.21:** Diagramas SAED correspondientes al oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  a lo largo de los ejes de zona (a) [001], (b) [010] y (c) [110].

La figura V.22a, b y c muestra las correspondientes imágenes HRTEM a lo largo de los ejes de zona [001], [010] y [110], respectivamente. En ellas se identifican las distancias interplanares de 0.53, 0.58, 1.29 y 0.39 nm correspondientes a los espaciados  $d_{100}$ ,  $d_{010}$ ,  $d_{001}$  y  $d_{110}$ , respectivamente, poniendo de manifiesto la cristalinidad de la muestra.

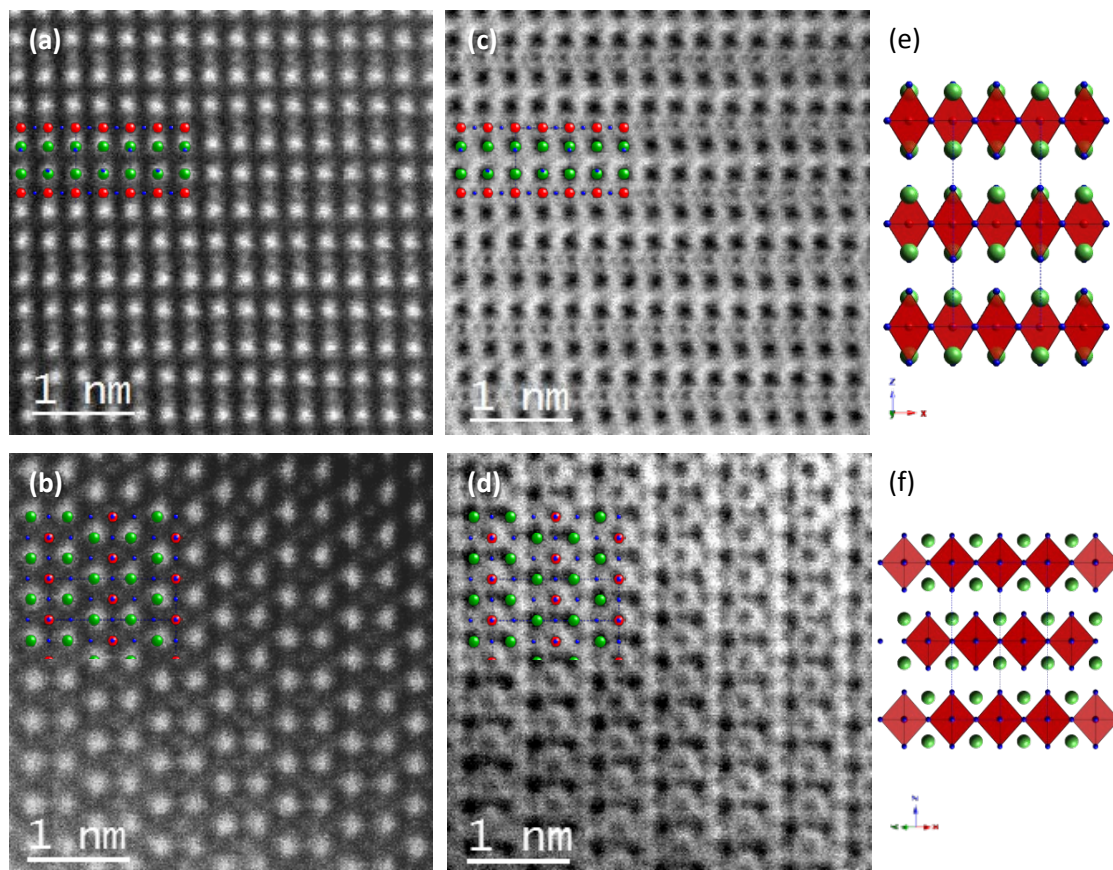


**Figura V.22:** Imágenes HRTEM correspondientes al oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  a lo largo de los ejes de zona (a) [001], (b) [010] y (c) [110].

La caracterización por microscopía electrónica en modo barrido con aberración corregida, empleando un detector anular de alto ángulo, HAADF-STEM, del oxifluoruro sintetizado permite identificar con resolución atómica la alternancia de los bloques perovskita y las capas NaCl a lo largo del eje  $c$  de la estructura. Efectivamente, la figura V.23a y b muestran las imágenes STEM-HAADF de un cristal característico a lo largo de las proyecciones [010] y [110]. En estas imágenes, el contraste observado depende del número atómico,  $Z$ , por lo que, teniendo en cuenta la diferencia entre La ( $Z = 57$ ) y Ni ( $Z = 28$ ), las columnas de mayor intensidad pueden asignarse a columnas de átomos de lantano, mientras que las columnas atómicas menos brillantes corresponden a columnas formadas por átomos de Ni.

Simultáneamente a las imágenes obtenidas por HAADF-STEM, se adquieren las correspondientes imágenes anulares de campo claro, ABF-STEM. Las figuras V.23c,d

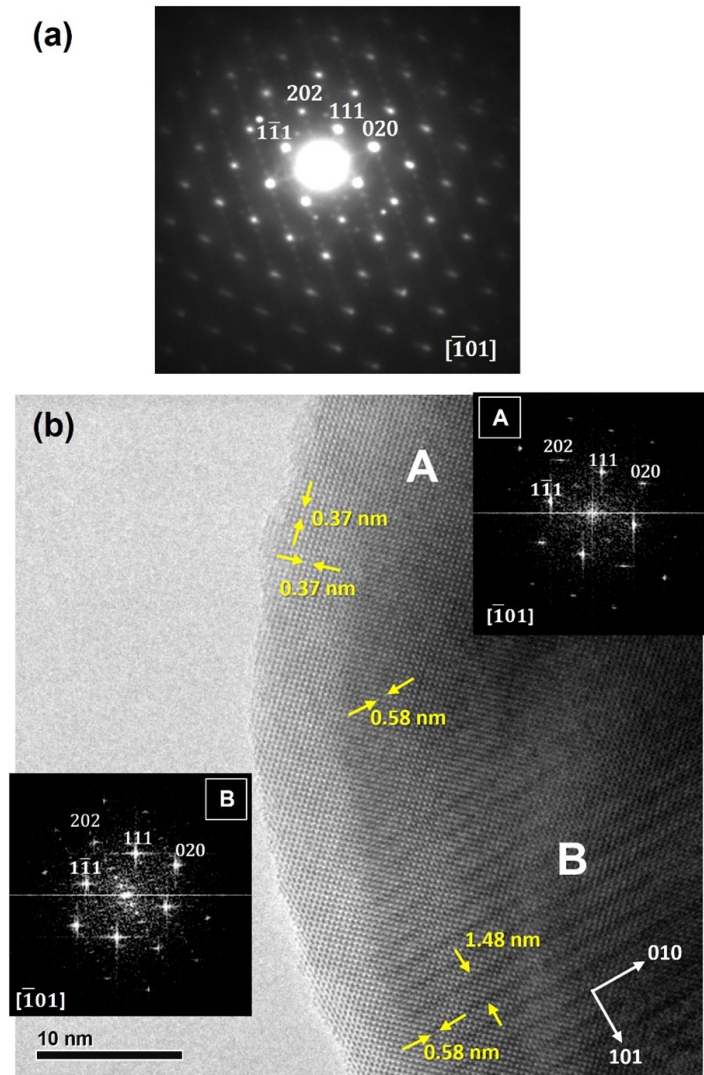
revelan la presencia de columnas atómicas extra, que no se apreciaban en la imagen de HAADF, y que se atribuyen claramente a las columnas de oxígenos. En todas las imágenes se ve cómo el modelo estructural correspondiente (figuras V.23e,f) se ajusta perfectamente con las imágenes adquiridas.



**Figura V.23:** Imagen HAADF correspondiente a  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  a lo largo de (a)  $[010]$  y (b)  $[110]$  en las que se marcan las posiciones de los cationes (La en verde, Ni en rojo), imágenes ABF a lo largo de (c)  $[010]$  y (d)  $[110]$  adquiridas simultáneamente en las que se indican en azul las posiciones de los átomos de oxígeno, (e) y (f) modelos esquemáticos de la estructura en las proyecciones  $[010]$  y  $[110]$ , respectivamente.

El estudio detallado de la red recíproca del nuevo oxifloruro permite identificar situaciones de orden extra con respecto al óxido de partida. La figura V.24a muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona  $[\bar{1}01]$ . En el diagrama se observa, junto a los máximos de difracción más intensos correspondientes a la celda ortorrómbica  $Fmmm$ , la presencia de cuatro máximos de menor intensidad a lo largo de la dirección  $[101]$ , que sugieren la existencia de un orden extra a lo largo de esta dirección. La imagen de alta resolución correspondiente se muestra en la figura V.24b. En ella se identifican dos zonas en el cristal que muestran una periodicidad en el contraste claramente diferente a lo largo de la proyección  $[\bar{1}01]$ . En la parte superior (A), se observan las distancias interplanares de 0.37 nm correspondientes a los espaciados  $d_{111}$  y  $d_{1-11}$ . Sin embargo, en la parte inferior de la imagen (B), aunque se identifican de nuevo las distancias de 0.37 nm, se observa un contraste oscuro a lo largo de las direcciones  $[010]$  (distancias

de 0.58 nm) que se repite cada 1.48 nm a lo largo de la dirección  $[101]$ , confirmando el orden extra en una de cada 5 distancias interplanares  $d_{101}$ . Este orden extra puede estar relacionado con la incorporación de flúor en la estructura.

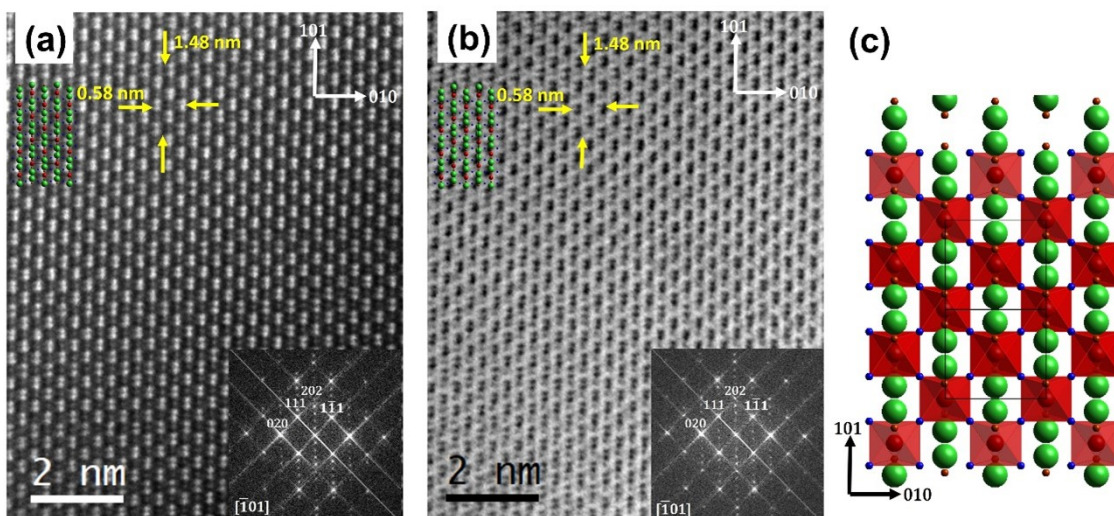


**Figura V.24:** (a) Diagrama SAED correspondiente al oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  a lo largo de los ejes de zona  $[\bar{1}01]$ , (b) correspondiente imagen HRTEM junto a las FFT de las distintas zonas A y B.

Con el fin de obtener información analítica acerca de la distribución de flúor en la estructura, se ha llevado a cabo el estudio mediante HAADF y espectroscopía de pérdida de energía de los electrones, EELS.

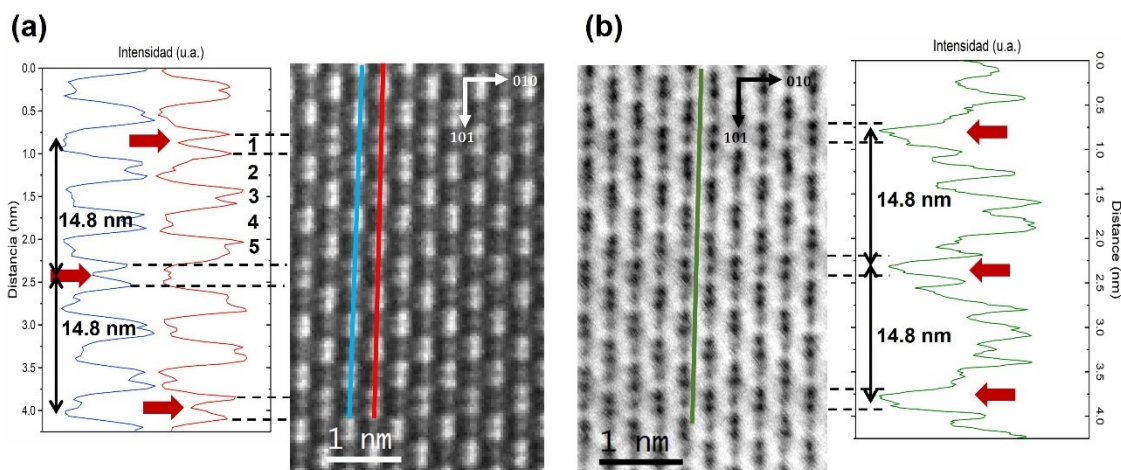
Las figuras V.25a y b muestran las imágenes con resolución atómica HAADF-STEM y ABF-STEM recogidas simultáneamente de un cristal representativo de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  a lo largo del eje de zona  $[\bar{1}01]$ . En la imagen HAADF-STEM (figura V.25a) se identifican parejas de columnas atómicas brillantes de átomos de La ( $Z = 57$ ) que alternan con columnas menos brillantes formadas por átomos de Ni ( $Z = 28$ ) a lo largo de la dirección  $[101]$ . Además, se observa una variación de contraste cada 1.48 nm que da lugar a los

máximos extras a lo largo de la dirección  $[101]$  en la correspondiente FFT (mostradas como *inset*).



**Figura V.25:** Imágenes (a) HAADF y (b) ABF con resolución atómica adquiridas simultáneamente correspondientes a un cristal de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  a lo largo de  $[\bar{1}01]$  en las que se marcan las posiciones de los cationes (La en verde, Ni en rojo). Se muestran las correspondientes FFT como imagen insertada, y (c) modelo esquemático de la estructura en la proyección  $[\bar{1}01]$ .

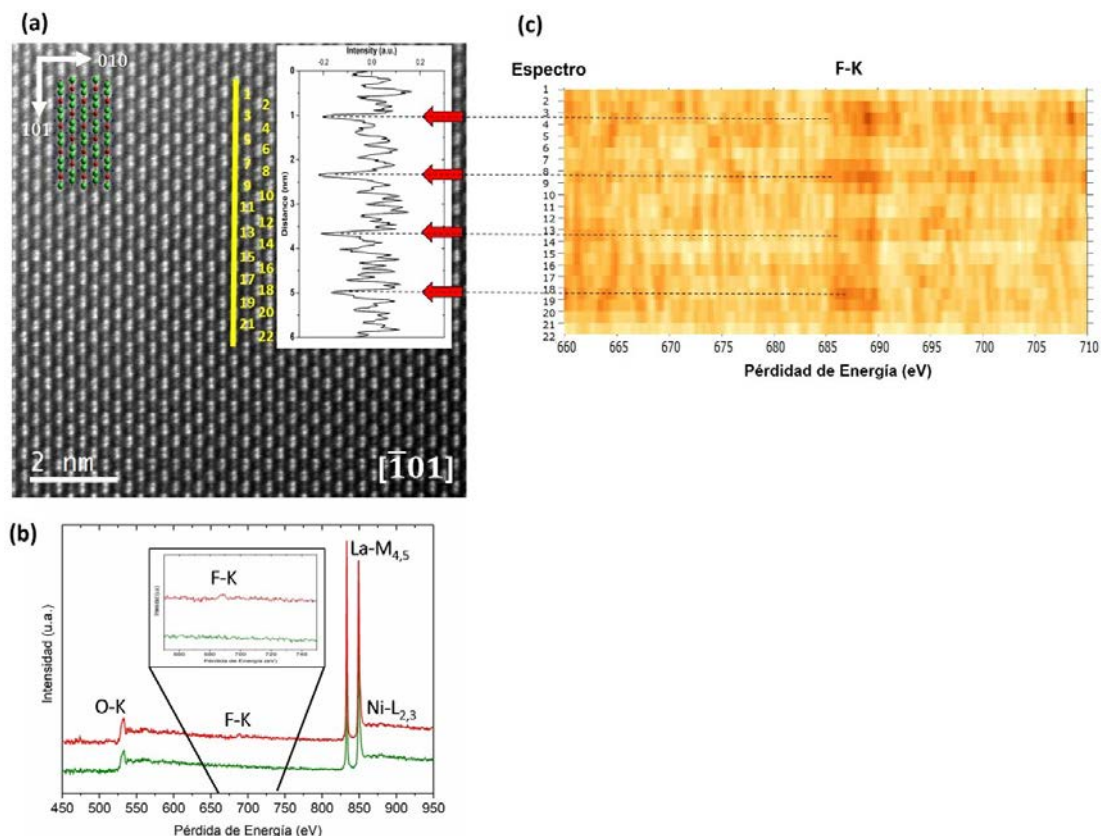
El estudio detallado del contraste de ambas imágenes, HAADF y ABF, se recoge en las figuras IV.26a y b, respectivamente. Los perfiles de intensidades recogidos en la imagen HAADF (figura III.26a) a lo largo de la dirección  $[\bar{1}01]$  en dos filas atómicas consecutivas (línea azul y roja) permite identificar un ligero aumento de la distancia interatómica entre columnas de La en 1 de cada 5 planos (010) a lo largo de la dirección  $[101]$  (1.48 nm), marcada con flechas rojas y líneas negras discontinuas. De manera similar, el perfil de intensidad recogido en la imagen ABF (figura V.26b) a lo largo de la dirección  $[\bar{1}01]$  revela un contraste más oscuro cada 1.48 nm en los mismos planos (001) en los que se identifica la separación entre columnas de La.



**Figura V.26:** imágenes (a) HAADF y (b) ABF con resolución atómica adquiridas simultáneamente correspondientes a un cristal de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  a lo largo de  $[\bar{1}01]$ . En ambas se recogen perfiles de intensidad a lo largo de las direcciones  $[101]$  (líneas roja, azul y verde).

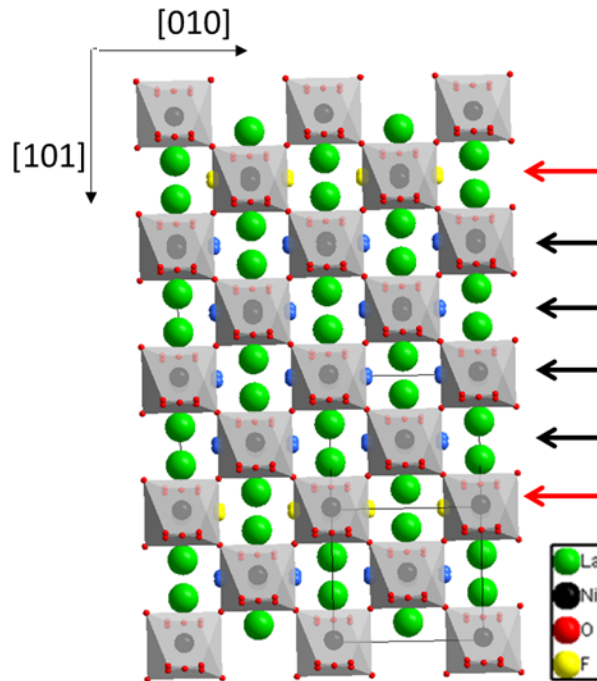
Con el fin de identificar si estas características estructurales están relacionadas con la inserción de flúor en la estructura, hemos llevado a cabo un estudio composicional paralelo mediante espectroscopia EELS. Para ello se ha recogido un total de 125 espectros adquiridos en modo STEM barriendo el haz en la dirección  $[101]$  de la proyección  $[\bar{1}01]$ , (línea amarilla en la figura V.27a). El análisis detallado de los espectros del material punto a punto a lo largo de la dirección  $[101]$  permite identificar dos tipos de espectros. En el primero tipo, mostrado en rojo en figura V.27b, se observan las señales correspondientes a los bordes de absorción del O-K (532 eV), La- $M_{4,5}$  (832 eV) y Ni- $L_{2,3}$  (853 eV), que solapa con la señal La- $M_4$ , y F-K (685 eV) lo que confirma la presencia de flúor en el material. En el caso del segundo tipo de espectros, mostrado en verde en la figura V.27b, se observa que la señal correspondiente al borde de absorción del F-K (685 eV) disminuye de intensidad hasta no diferenciarse con el ruido del fondo.

Es importante señalar que los espectros que contienen la señal del borde de absorción del F-K, se localizan únicamente en los planos del cristal donde se observa el aumento de la distancia interatómica entre columnas de La. Efectivamente, la figura V.27c muestra cómo la intensidad de la señal del borde F-K aumenta cada 1.48 nm, en 1 de cada 5 planos a lo largo de la dirección  $[101]$ .



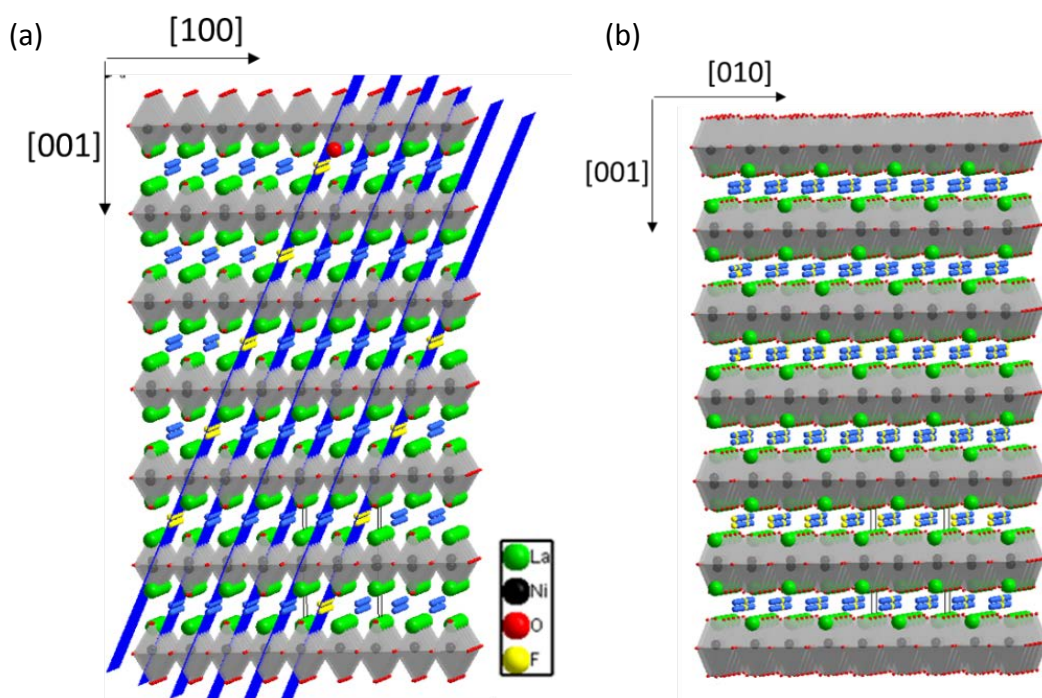
**Figura V.27:** (a) Imagen HAADF a lo largo del eje de zona  $[\bar{1}01]$  de un cristal representativo de la muestra  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.2}\text{F}_{0.3}$ , (b) espectros EELS obtenidos barriendo el haz en la dirección  $[\bar{1}01]$ . Las señales correspondientes a los bordes de absorción del O-K, La-M<sub>4,5</sub> y Ni-L<sub>2,3</sub> se identifican a lo largo del todo el cristal (espectro verde y espectro rojo) mientras que la señal del borde de absorción de F-K solo se detecta en determinadas zonas del cristal (espectro rojo), (c) variación de la intensidad de la señal del borde de absorción F-K a lo largo de la dirección  $[\bar{1}01]$ . El aumento de intensidad ocurre en los planos del cristal donde se observa el aumento de la distancia interatómica entre columnas de La observada en la figura (a).

A la vista de los resultados obtenidos por difracción de neutrones, microscopía electrónica y espectroscopia EELS, en el oxifluoruro  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$  el flúor se sitúa, junto con el oxígeno extra respecto al óxido estequiométrico, en posiciones intersticiales dando lugar a un cierto orden en la subred aniónica. En la figura V.28 se muestra una representación esquemática de la estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (Grupo espacial,  $Fmmm$ ) a lo largo de la dirección  $[\bar{1}01]$  donde se observa, de acuerdo con los datos de DE/EELS, que 1 de cada 5 planos perpendiculares a la dirección  $[\bar{1}01]$  contienen flúor en posiciones intersticiales.



**Figura V.28:** Representación esquemática de la estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  a lo largo de la dirección  $[\bar{1}01]$  donde se observa el orden de iones flúor en 1 (marcado con flecha roja) de cada 5 planos perpendiculares a la dirección  $[101]$ .

La visualización de esta estructura a lo largo de la dirección  $[010]$  (figura V.29a) permite identificar la familia de planos  $\{h0l\}$  que contienen a los iones fluoruro. El modelo estructural más sencillo que describe esta situación de orden en la subred aniónica consiste en la ocupación de las posiciones intersticiales por flúor en 1 de cada 5 planos de la familia  $\{202\}$ . Esta situación daría lugar a una superestructura de orden 5 a lo largo de la dirección  $[100]$  sin orden extra a lo largo de las direcciones  $[001]$  y  $[010]$  (ver figura V.29b). Los parámetros reticulares de la superestructura y los de la subcelda  $Fmmm$  ( $a_0 \times b_0 \times c_0$ ), se relacionan de la forma:  $a = 5 \times a_0$ ,  $b = b_0$  y  $c = c_0$ .



**Figura V.29:** Representación esquemática de la estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ( $Fmmm$ ) a lo largo de las direcciones (a)  $[010]$  y (b)  $[100]$ .

Para determinar la composición de la nueva celda a partir del número de posiciones intersticiales ocupadas por los iones flúor, es necesario conocer el número de fórmulas del compuesto por celda unidad. Cada celda  $Fmmm$  contiene 4 fórmulas  $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{X}_2$  (siendo X el número de posiciones intersticiales) lo que daría una composición,  $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{16}\text{X}_8$  por celda unidad. En 5 celdas tendríamos una composición  $\text{La}_{40}\text{Ni}_{20}\text{O}_{80}\text{X}_{40}$  con los iones flúor ocupando únicamente 8 de las 40 posiciones intersticiales disponibles siguiendo la secuencia ordenada anteriormente descrita. Por tanto, la composición por celda unidad para el modelo propuesto resulta  $\text{La}_{40}\text{Ni}_{20}\text{O}_{80}\text{F}_8$ , es decir,  $\text{LaNi}_2\text{O}_4\text{F}_{0.4}$ . Los oxígenos extra (0.27/formula es decir,  $\text{La}_{40}\text{Ni}_{20}\text{O}_{80}(\text{O}_{5.4}\text{F}_8)_{\text{intersticial}}$ ) se encontrarían distribuidos al azar en las posiciones intersticiales disponibles de la estructura.

El sistema  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  presenta diferente comportamiento magnético en función de la composición en oxígeno. Para  $\delta = 0$ , se establece un orden antiferromagnético (AFM) tridimensional con una temperatura de Néel (TN) de 330 K y una débil componente ferromagnética (FM) a temperatura inferior a 80 K<sup>[55]</sup>. En esta estructura cuasi-bidimensional, las interacciones AFM dentro de una capa de níquel son más fuertes que entre capas, por lo que la introducción de oxígeno en posiciones intersticiales aumenta la distancia entre láminas adyacentes, y modifica estas interacciones, hasta suprimir el orden AFM 3D<sup>[56]</sup> para un valor de  $\delta \geq 0.14$ . Además, es conocido que este tipo de interacciones se modifican dependiendo de la naturaleza del ion que ocupa las posiciones intersticiales. En este sentido, un aspecto interesante que abordaremos en un futuro inmediato es la caracterización magnética de los oxifluoruros preparados.



### V.3 CONCLUSIONES

- Se han preparado oxifluoruros de composición  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{F}_x$  a partir de la reacción topotáctica, a baja temperatura (350 – 400 °C), del óxido  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\delta = 0.21, 0.35$ ) con polímeros orgánicos fluorados (PVDF, PTFE) como agentes fluorantes. El óxido precursor se sintetiza por método de coprecipitación y sol-gel.
- La caracterización estructural por DRX evidencia un cambio de simetría, de tetragonal ( $I4/mmm$ ) ( $a = 3.863(1) \text{ \AA}$  y  $c = 12.675(4) \text{ \AA}$ ) en el óxido precursor, a ortorrómbico ( $Fmmm$ ) ( $a = 5.380(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.592(3) \text{ \AA}$  y  $c = 12.694(2) \text{ \AA}$ ) en los oxifluoruros.
- La composición aniónica de la muestra caracterizada estructural y microestructuralmente,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.27}\text{F}_{0.3}$ , se ha determinado combinando análisis termogravimétrico, espectroscopia EDX y difracción de neutrones. La composición aniónica del óxido precursor se mantiene y el flúor se incorpora a la estructura en un proceso de fluoración oxidativa aumentando el estado de oxidación medio del Ni de 2.54 a 2.84.
- El refinamiento de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente indica que el flúor se incorpora en las posiciones intersticiales de la estructura junto con el oxígeno extra. Como consecuencia se produce la distorsión ortorrómbica observada por DRX.
- La caracterización a nivel atómico por microscopía electrónica y técnicas espectroscópicas asociadas pone de manifiesto, por primera vez, la presencia de orden en la subred aniónica de oxifluoruros del término  $n = 1$  de la familia de Ruddlesden y Popper. La incorporación de flúor en el óxido tiene lugar de forma ordenada, de manera que estos iones ocupan 1 de cada 5 planos  $\{202\}$  de la celda  $Fmmm$ , dando lugar a una nueva celda de parámetros reticulares  $a = 5 \times a_0$ ,  $b = b_0$  y  $c = c_0$  (siendo  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  los parámetros de la subcelda  $Fmmm$ ). La composición de esta supercelda es  $\text{La}_{40}\text{Ni}_{20}\text{O}_{80} (\text{O}_{5.4}\text{F}_8)_{\text{intersticial}}$ ; los oxígenos extra estarían distribuidos al azar en las posiciones intersticiales disponibles de la estructura.

**V.4 BIBLIOGRAFÍA**

- [1] S. N. Ruddlesden and P. Popper, *New compounds of the  $K_2\text{NiF}_4$  type*, Acta Crystallographica, vol. 10, 534, (1957).
- [2] S. N. Ruddlesden and P. Popper, *The compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and its structure*, Acta Crystallographica, vol. 11, 54, (1958).
- [3] B. V. Beznosikov and K. S. Aleksandrov, *Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series*, Crystallography Reports, vol. 45, 792-798, (2000).
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Possible high $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, vol. 64, 2, 189-193, (1986).
- [5] S. Y. Jeon, M. B. Choi, H. N. Im, J. H. Hwang, and S. J. Song, *Oxygen ionic conductivity of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  via interstitial oxygen defect*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 73, 5, 656-660, (2012).
- [6] Shenzhen Xu, Ryan Jacobs, and Dane Morgan, *Factors Controlling Oxygen Interstitial Diffusion in the Ruddlesden-Popper Oxide  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$* , Chemistry of Materials, vol. 30, 20, 7166-7177, (2018).
- [7] G. Amow, I. J. Davidson, and S. J. Skinner, *A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications*, Solid State Ionics, vol. 177, 13, 1205-1210, (2006).
- [8] M. Ferkhi and H. Ahmed Yahia, *Electrochemical and morphological characterizations of  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4\pm d}$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03$  and  $0.05$ ) as new cathodes materials for IT-SOFC*, Materials Research Bulletin, vol. 83, 268-274, (2016).
- [9] Viktor M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. Oslo, Norske-Videnskaps-Akademi, 1926.
- [10] J. B. Goodenough and A. Manthiram, *Crystal chemistry and superconductivity of the copper oxides*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 88, 1, 115-139, (1990).
- [11] J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, and J. L. Martinez, *Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$* , Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 3, 19, 3215, (1991).
- [12] J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyu Pei, D. R. Richards, and D. G. Hinks, *Structure of the interstitial oxygen defect in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* , Physical Review B, vol. 40, 4, 2187-2199, (1989).
- [13] Martha Greenblatt, *Ruddlesden-Popper  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  nickelates: structure and properties*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 2, 2, 174-183, (1997).
- [14] Alain Demourgues, F. Weill, J.C. Grenier, A. Wattiaux, and M. Pouchard, *Electron microscopy study of electrochemically prepared  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0.17 \leq \delta \leq 0.26$ )*, Physica C, vol. 192, 425-434, (1992).

- [15] G. H. Lander, P. J. Brown, J. Spal/ek, and J. M. Honig, *Structural and magnetization density studies of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$* , Physical Review B, vol. 40, 7, 4463-4471, (1989).
- [16] W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, and R. Le Toquin, *Neutron diffraction studies of stoichiometric and oxygen intercalated  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  single crystals*, Solid State Sciences, vol. 4, 5, 565-573, (2002).
- [17] D. J. Buttrey, P. Ganguly, J. M. Honig, C. N. R. Rao, R. R. Schartman, and G. N. Subbanna, *Oxygen Excess in Layered Lanthanide Nickelates*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 74, 233-238, (1988).
- [18] Alain Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J. C. Grenier, P. Gravereau, and M. Pouchard, *Additional Oxygen Ordering in " $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ " ( $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ). I. Electron and Neutron Diffraction Study*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 106, 317-329, (1993).
- [19] Hiroyasu Tamura, Akihiko Hayashi, and Yutaka Ueda, *Phase diagram of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.18$ ): I. Phase at room temperature and phases transition above  $\delta = 0.15$* , Physica C: Superconductivity, vol. 216, 1, 83-88, (1993).
- [20] Hiroyasu Tamura, Akihiko Hayashi, and Yutaka Ueda, *Phase diagram of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.18$ ) II. Thermodynamics of excess oxygen, phase transitions ( $0.06 \leq \delta < 0.11$ ) and phase segregation ( $0.03 \leq \delta < 0.06$ )*, Physica C: Superconductivity, vol. 258, 1, 61-71, (1996).
- [21] D. E. Rice and D. J. Buttrey, *An X-Ray Diffraction Study of the Oxygen Content Phase Diagram of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* , Journal of Solid State Chemistry, vol. 105, 197-210, (1993).
- [22] J. M. Tranquada, Y. Kong, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, D. E. Rice, and V. Sachan, *Oxygen intercalation, stage ordering, and phase separation in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  with  $0.05 \leq \delta \leq 0.11$* , Physical Review B, vol. 50, 9, 6340-6351, (1994).
- [23] M. Zinkevich and F. Aldinger, *Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 375, 1-2, 147-161, (2004).
- [24] M. J. Sayagués, M. Vallet-Regí, J. L. Hutchison, and J. M. González-Calbet, *Modulated Structure of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  as a Mechanism of Oxygen Excess Accommodation*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 125, 133-139, (1996).
- [25] L. C. Otero-Diaz, A. R. Landa, F. Fernandez, R. Saez-Puche, R. Withers, and B. G. Hyde, *A TEM Study of the Ordering of Excess Interstitial Oxygen Atoms in  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 97, 443-451, (1992).
- [26] Jose Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regí, Maria Sayagues, and R. Sánchez, *EPR and magnetization of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$* , Journal of Materials Research, vol. 9, 176-179, (1994).
- [27] Zenji Hiroi, Takeshi Obata, Mikio Takano, Yoshichika Bando, Yasuo Takeda, and Osamu Yamamoto, *Ordering of interstitial oxygen atoms in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  observed by transmission electron microscopy*, Physical Review B, vol. 41, 16, 11665-11668, (1990).

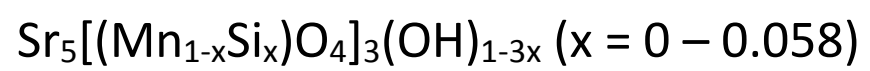
- [28] Christine Frayret, Antoine Villesuzanne, and Michel Pouchard, *Application of Density Functional Theory to the Modeling of the Mixed Ionic and Electronic Conductor  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : Lattice Relaxation, Oxygen Mobility, and Energetics of Frenkel Defects*, Chemistry of Materials, vol. 17, 6538-6544, (2005).
- [29] R. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica Section A, vol. 32, 5, 751-767, (1976).
- [30] Emma E. McCabe and Colin Greaves, *Fluorine insertion reactions into pre-formed metal oxides*, Journal of Fluorine Chemistry, vol. 128, 4, 448-458, (2007).
- [31] Kerstin Wissel, Ali Muhammad Malik, Sami Vasala, Sergi Plana-Ruiz, Ute Kolb, Peter R. Slater, Ivan da Silva, Lambert Alff, Jochen Rohrer, and Oliver Clemens, *Topochemical Reduction of  $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ : The First Ni-Based Ruddlesden-Popper  $n = 1$   $T'$ -Type Structure and the Impact of Reduction on Magnetic Ordering*, Chemistry of Materials, vol. 32, 7, 3160-3179, (2020).
- [32] Yoshihiro Tsujimoto, Kazunari Yamaura, and Eiji Takayama-Muromachi, *Oxyfluoride Chemistry of Layered Perovskite Compounds*, Applied Sciences, vol. 2, 1, 206, (2012).
- [33] L. D. Aikens, R. K. Li, and C. Greaves, *The synthesis and structure of a new oxide fluoride,  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ , with staged fluorine insertion*, Chemical Communications, 21, 2129-2130, (2000).
- [34] Peter R. Slater and R. K. B. Gover, *Synthesis and structure of the new oxide fluoride  $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$  from the low temperature fluorination of  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ : an example of a staged fluorine substitution/insertion reaction*, Journal of Materials Chemistry, vol. 12, 2, 291-294, (2002).
- [35] Jonas Jacobs, Miguel A. L. Marques, Hai-Chen Wang, Emil Dieterich, and Stefan G. Ebbinghaus, *Structure, Magnetism, and Thermal Stability of  $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ : A Ruddlesden-Popper Oxyfluoride Crystallizing in Space Group  $P4_2/nnm$* , Inorganic Chemistry, vol. 60, 17, 13646-13657, (2021).
- [36] M. Anji Reddy and M. Fichtner, *Batteries based on fluoride shuttle*, Journal of Materials Chemistry, vol. 21, 43, 17059-17062, (2011).
- [37] Kerstin Wissel, Supratik Dasgupta, Alexander Benes, Roland Schoch, Matthias Bauer, Ralf Witte, Andrew Dominic Fortes, Emre Erdem, Jochen Rohrer, and Oliver Clemens, *Developing intercalation based anode materials for fluoride-ion batteries: topochemical reduction of  $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$  via a hydride based defluorination process*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 6, 44, 22013-22026, (2018).
- [38] Kerstin Wissel, Roland Schoch, Tobias Vogel, Manuel Donzelli, Galina Matveeva, Ute Kolb, Matthias Bauer, Peter R. Slater, and Oliver Clemens, *Electrochemical Reduction and Oxidation of Ruddlesden-Popper-Type  $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$  within Fluoride-Ion Batteries*, Chemistry of Materials, vol. 33, 2, 499-512, (2021).
- [39] Colin Greaves and M. Grazia Francesconi, *Fluorine insertion in inorganic materials*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 3, 2, 132-136, (1998).

- [40] Mihaela Iorgulescu, Pascal Roussel, Nathalie Tancret, Nicolas Renault, Florence Porcher, Gilles André, Houria Kabbour, and Olivier Mentré, *Mixed Metallic  $\text{Ba}(\text{Co,Fe})\text{X}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ) Hexagonal Perovskites: Drastic Effect of Fe-Incorporation on Structural and Electronic Features*, Inorganic Chemistry, vol. 51, 14, 7598-7608, (2012).
- [41] Oliver Clemens and Peter R. Slater, *Topochemical modifications of mixed metal oxide compounds by low-temperature fluorination routes*, Reviews in Inorganic Chemistry, vol. 33, 2-3, 105-117, (2013).
- [42] Kulichenko Vadym, Nedilko S., Dzyazko A., Fesych I., Chornovol V., and Vitovetskaya T., *The preparation of lanthanum nickelates by the component coprecipitation method*, Bulletin of the Taras Shevchenko National University. Chemistry, 49, 7-11, (2013).
- [43] Kozo Nagashima, Hisanobu Wakita, and Akihiko Mochizuki, *The Synthesis of Crystalline Rare Earth Carbonates*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 46, 1, 152-156, (1973).
- [44] Stephen J. Skinner, *Characterisation of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  using in-situ high temperature neutron powder diffraction*, Solid State Sciences, vol. 5, 3, 419-426, (2003).
- [45] Konstantin Efimov, Mirko Arnold, Julia Martynczuk, and Armin Feldhoff, *Crystalline Intermediate Phases in the Sol-Gel-Based Synthesis of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$* , Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, 4, 876-880, (2009).
- [46] Ashleigh E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*, Materials Horizons, vol. 3, 2, 91-112, (2016).
- [47] M. L. Fontaine, C. Laberty-Robert, M. Verelst, J. Pielaszeck, P. Lenormand, F. Ansart, and P. Tailhades, *Synthesis of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides by sol-gel process: Structural and microstructural evolution from amorphous to nanocrystallized powders*, Materials Research Bulletin, vol. 41, 9, 1747-1753, (2006).
- [48] L. D. Aikens, L. J. Gillie, R. K. Li, and C. Greaves, *Staged fluorine insertion into manganese oxides with Ruddlesden-Popper structures:  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$  and  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}$* , Journal of Materials Chemistry, vol. 12, 2, 264-267, (2002).
- [49] Artem Abakumov, Joke Hadermann, Gustaaf van Tendeloo, R. Shpanchenko, P. Oleinikov, and Evgeny Antipov, *Anion Ordering in Fluorinated  $\text{La}_2\text{CuO}_4$* , Journal of Solid State Chemistry, vol. 142, 440-450, (1999).
- [50] H. M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography, vol. 2, 65-71, (1969).
- [51] M. Saiful Islam and Severine D'Arco, *Defect chemistry of the oxyfluoride  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ : relationship to high- $T_c$  superconductivity*, Chemical Communications, 19, 2291-2292, (1996).
- [52] Kerstin Wissel, Jonas Heldt, Pedro B. Groszewicz, Supratik Dasgupta, Hergen Breitzke, Manuel Donzelli, Aamir I. Waidha, Andrew Dominic Fortes, Jochen Rohrer, Peter R. Slater, Gerd Buntkowsky, and Oliver Clemens, *Topochemical*

- Fluorination of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : Unprecedented Ordering of Oxide and Fluoride Ions in  $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$* , *Inorganic Chemistry*, vol. 57, 11, 6549-6560, (2018).
- [53] Yoshihiro Tsujimoto, Jun J. Li, Kazunari Yamaura, Yoshitaka Matsushita, Yoshio Katsuya, Masahiko Tanaka, Yuichi Shirako, Masaki Akaogi, and Eiji Takayama-Muromachi, *New layered cobalt oxyfluoride,  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$* , *Chemical Communications*, vol. 47, 11, 3263-3265, (2011).
- [54] Peter R. Slater, *Poly(vinylidene fluoride) as a reagent for the synthesis of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -related inorganic oxide fluorides*, *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 117, 1, 43-45, (2002).
- [55] Alain Demourgues, P. Dordor, J. P. Doumerc, J. C. Grenier, E. Marquestaut, M. Pouchard, A. Villesuzanne, and A. Wattiaux, *Transport and Magnetic Properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.25$ )*, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 124, 2, 199-204, (1996).
- [56] R. R. Schartman and J. M. Honig, *Magnetic susceptibility investigations of the  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  system*, *Materials Research Bulletin*, vol. 24, 6, 671-679, (1989).

## Capítulo VI

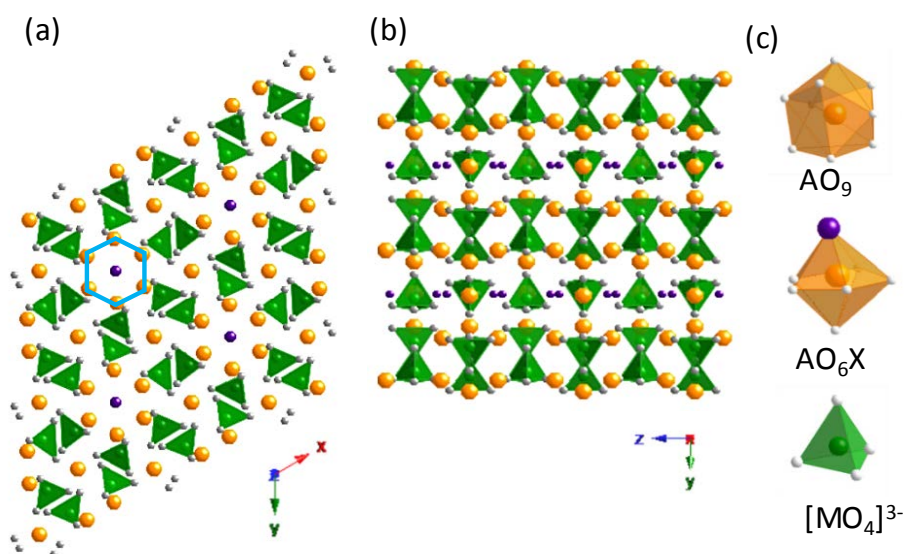
### Fluoración de la hidroxiapatita





## VI.1 INTRODUCCIÓN

Como ya se ha mencionado en la introducción, otra de las estructuras con posibilidad de fluorar la subred aniónica es la estructura tipo apatita. Estos óxidos de fórmula general  $\text{A}_5(\text{MO}_4)_3\text{X}$ ,  $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{M} = \text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{V}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{V}}$  o  $\text{V}^{\text{V}}$  y  $\text{X} = \text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  o  $\text{Cl}^-$ , y simetría hexagonal ( $P6_3/m$ ,  $P6_3$  o  $P-3$ ) presentan túneles hexagonales a lo largo del eje  $c$ <sup>[1]</sup>. Como se puede apreciar en la figura VI.1 estos canales se forman por la disposición de tetraedros aislados  $\text{MO}_4$  y en su interior se sitúan los aniones monovalentes X. El catión A presenta dos entornos de coordinación diferentes, nonacoordinado a nueve átomos de oxígeno ( $\text{AO}_9$ ) y heptacoordinado a seis átomos de oxígeno y un anión X ( $\text{AO}_6\text{X}$ ).



**Figura VI.1:** Estructura tipo apatita vista a lo largo de la dirección (a) [001] y (b) [100]; (c) poliedros de coordinación de A y M. Los átomos en posición A están representados por esferas naranjas, las verdes son los átomos M, las blancas los oxígenos y las moradas los átomos X. La línea azul indica el contorno hexagonal del túnel. Figura tomada de la referencia <sup>[2]</sup>.

Debido a la versatilidad que presenta esta estructura para acomodar una gran variedad de cationes y aniones que pueden ocupar o sustituir completa o parcialmente las posiciones A o M y X<sup>[3, 4]</sup>, estos compuestos se utilizan en diversos campos, como por ejemplo en catálisis, membranas cerámicas, en celdas de combustible sólido (*Solid Oxide Fuel Cells*, SOFCs) o en biomedicina. Los óxidos de lantano con estructura tipo apatita son posibles candidatos para utilizar como electrolitos de SOFCs. En estos óxidos, la conductividad iónica y los mecanismos de difusión están relacionados con la presencia de una determinada concentración de portadores y de posiciones vacantes accesibles en la red. Por ejemplo, el compuesto  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , con aproximadamente un 7% de vacantes de átomos de La en la posición A, el oxígeno se desplaza a través de las posiciones intersticiales de la red mientras que para el óxidos  $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , que no tiene vacantes en esa posición, la difusión tiene lugar a través del túnel<sup>[5]</sup>.

En el sistema Sr-Mn-O se han estabilizado varios óxidos mixtos con estructura derivada de la perovskita y diferentes términos de la serie Ruddlesden-Popper (RP) que se han utilizado como precursores para la fluoración. En todos ellos, el Mn se encuentra como Mn(III) y/o Mn(II). La fluoración de los óxidos con deficiencia en oxígeno, derivados del tipo estructural perovskita,  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  o  $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ , ha permitido estabilizar los oxifluoruros  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5\text{F}^{[6]}$  y  $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5\text{F}^{[7]}$ , en los que el flúor ocupa las posiciones vacantes del oxígeno en el óxido y, además, sustituye parcialmente al oxígeno de la red aniónica. Así mismo, partiendo de óxidos de la familia de RP ( $n = 1$ ) se han obtenido diferentes compuestos fluorados como el oxifluoruro  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}^{[8]}$ , en el que el F se inserta en las posiciones intersticiales de la estructura, o el  $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}^{[9]}$  donde el F sustituye parcialmente al oxígeno. También se han fluorado óxidos mixtos con Mn(IV), como el compuesto  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ , cuya estructura se puede considerar como una combinación del término  $n = 1$  de la familia de RP,  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ , con una  $4\text{H SrMnO}_3^{[10]}$ ; este óxido, por reducción topotáctica con una mezcla de gas 5%  $\text{F}_2/\text{N}_2$ , incorpora el flúor en la subred aniónica estabilizándose el oxifluoruro  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{13}\text{F}_2^{[11]}$ . En estos oxifluoruros, el Mn se encuentra como Mn(III) y/o Mn(IV). En ninguno de estos compuestos el estado de oxidación del Mn es superior a IV.

En óxidos mixtos de Mn, la presencia de Ba parece ser necesaria para estabilizar Mn(V) en un entorno tetraédrico  $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4]^{3-}$  (figura VI.1c); estas unidades estructurales están presentes, por ejemplo, en el óxido  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8^{[12]}$  o en el oxiclورو  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}^{[13]}$ . Sin embargo, la bibliografía recoge la existencia de un oxihidróxido de estroncio,  $\text{Sr}_2(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{OH}^{[2]}$ , en el que todo el Mn estaría en estado de oxidación V. La caracterización estructural, por difracción de rayos X de polvo (DRX), parece indicar que adopta la estructura tipo apatita, de fórmula general  $\text{A}_5(\text{MO}_4)_3\text{X}$ , es decir, con una relación estequiométrica A:M = 5:3 que no corresponde con la del óxido  $\text{Sr}_2(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{OH}$ , Sr:Mn = 2:1. Esta aparente incoherencia entre estructura y relación catiónica, fue la que motivó la preparación y caracterización del oxihidróxido de Sr y Mn de estructura tipo apatita. Además, recordemos que esta estructura presenta amplios canales a lo largo del eje c en cuyo interior se pueden situar diferentes aniones, lo que hace que el compuesto  $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}$  pueda ser un buen candidato para la fluoración, tanto por inserción como por intercambio iónico  $\text{OH}^-/\text{F}^-^{[14]}$ .

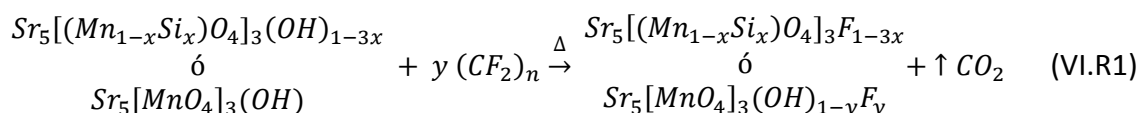
En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y propiedades de los oxihidróxidos de composición  $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}$  y  $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3\text{OH}$ , así como el estudio y optimización del proceso de fluoración de éstos con politetrafluoroetileno (PTFE) como agente fluorante.

## VI.2 RESULTADOS OBTENIDOS

En este apartado se recogen los resultados para la optimización de las condiciones de la fluoración de las hidroxiapatitas de composición  $Sr_5(Mn^V O_4)_3 OH$  y  $Sr_5(Mn^V_{1-x} Si_x O_4)_3 OH$  (ver trabajo publicado, apartado VI.3). Se realizaron distintas experiencias variando de forma sistemática la relación estequiométrica de los reactivos, la temperatura y tiempo de reacción. Como polímero fluorante, teniendo en cuenta los resultados obtenidos para la fluoración de los óxidos  $La_2 Ni O_{4+\delta}$  (capítulo V de esta tesis), se utiliza el polímero PTFE<sup>[15]</sup>.

Dependiendo de las condiciones de síntesis se han obtenido oxihidróxidos dopados con distintas cantidades de Si,  $Sr_5(Mn^V_{1-x} Si_x O_4)_3 OH$  ( $x = 0, 0.053, 0.058, 0.07$  y  $0.08$ ), y sin dopar,  $Sr_5(Mn^V O_4)_3 OH$ . Que el material de partida tenga silicio o no depende del recipiente en el que se ha realizado la reacción. Para estabilizar Mn(V) en disolución se requiere un medio fuertemente básico ya que si no el Mn(V) dismuta en  $Mn^{VI} O_4^{2-}$  y  $Mn^{IV} O_2$ . A  $pH > 14$  el medio es tan básico que el material de vidrio utilizado es atacado y el silicio se puede incorporar a la estructura. Para evitar esto, basta con cambiar el vidrio por teflón mientras que el resto de condiciones experimentales empleadas en la síntesis se mantienen. La optimización de la fluoración se ha llevado a cabo en los precursores  $Sr_5(Mn^V O_4)_3 OH$  y  $Sr_5(Mn^V_{1-x} Si_x O_4)_3 OH$  sin y con Si en la subred catiónica, respectivamente.

La fluoración de las muestras se lleva a cabo a partir de la mezcla de hidroxiapatita con un exceso de PTFE (CAS-No 9002-84-0) con respecto a la relación estequiométrica establecida como relación Mn/CF<sub>2</sub> (unidad monómera del polímero). Las reacciones de síntesis son las siguientes:



La tabla VI.1 recoge las condiciones de reacción para las distintas fluoraciones realizadas para una cantidad constante de oxihidróxido de partida  $Sr_5[(Mn_{1-x}Si_x)O_4]_3(OH)_{1-3x}$  ( $x = 0$  y  $0.053 - 0.080$ ). Se denomina HApMn la que no contiene silicio y HApMnSi la dopada con Si.

**Tabla VI.1:** Condiciones utilizadas para la fluoración de las apatitas con Si (HApMnSi) y sin Si (HApMn).

Oxihidróxido	PTFE	Temperatura (°C)	Fases identificadas por DRX
HApMnSi	0.25	325	FApMnSi*
		350	FApMnSi + SrF <sub>2</sub>
	0.50	300	FApMnSi + PTFE
		350	FApMnSi + SrF <sub>2</sub>
	1.0	350	FApMnSi + PTFE + SrF <sub>2</sub>
		400	FApMnSi + SrF <sub>2</sub>
HApMn	0.25	300	FApMn + Sr <sub>7</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>15</sub>
		350	FApMn*
		400	FApMn + SrF <sub>2</sub>
	0.50	350	FApMn + PTFE
		350	FApMn + SrF <sub>2</sub>
		400	FApMn + SrF <sub>2</sub>
	1.0	300	FApMn + PTFE + Sr <sub>7</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>15</sub>
		350	FApMn + SrF <sub>2</sub>
		400	FApMn + SrF <sub>2</sub>
		400	FApMn + SrF <sub>2</sub>
	1.5**	250	FApMn + PTFE

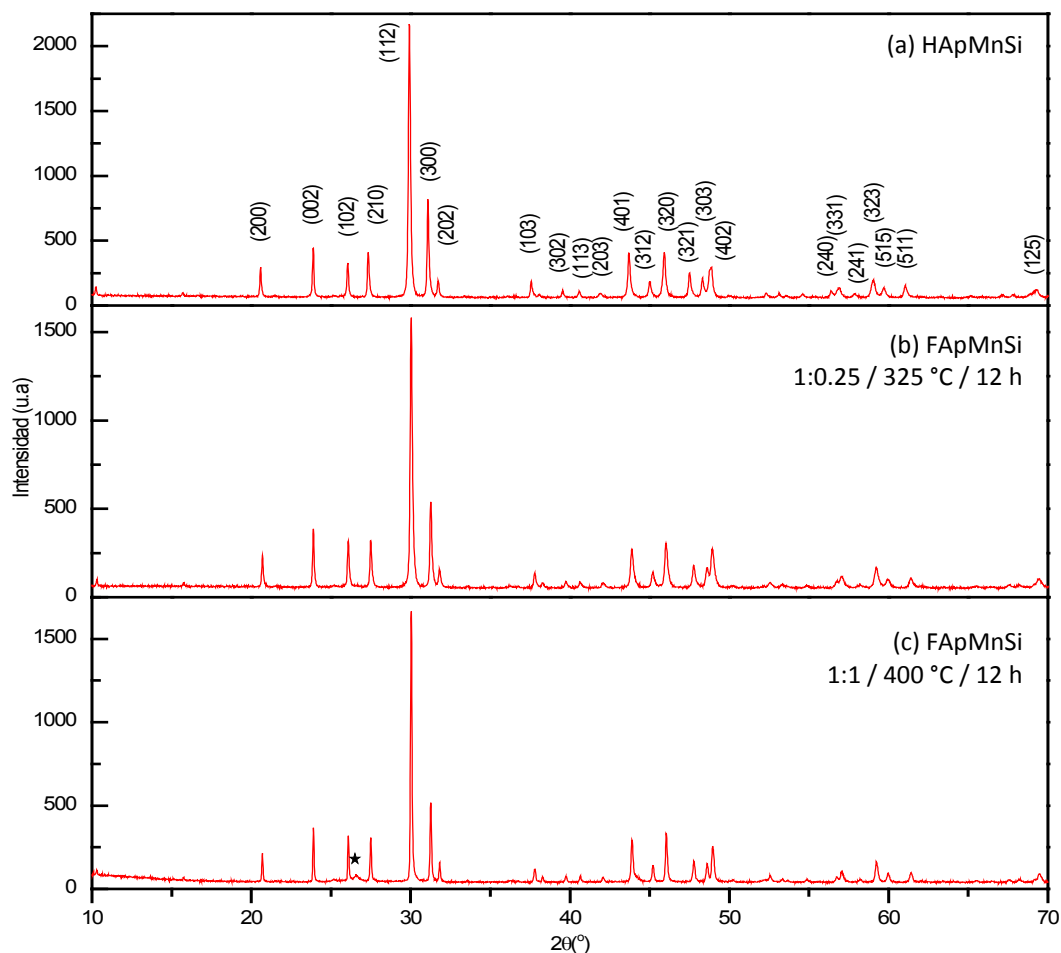
\* FApMnSi = Sr<sub>5</sub>[(Mn<sub>0.942</sub>Si<sub>0.058</sub>)O<sub>4</sub>]<sub>3</sub>F<sub>0.826</sub> y FApMn = Sr<sub>5</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.10</sub>F<sub>0.90</sub>.

\*\* El tiempo de reacción fue de 72 h.

En un mortero de ágata, se mezclan y muelen 300 mg de hidroxiapatita con una proporción variable de fluoropolímero (relación hidroxiapatita:PTFE = 1:0.25, 0.5 y 1.0). El tratamiento térmico se realiza en un crisol de alúmina sin tapar (para asegurar que no quede C residual proveniente del polímero) y a una velocidad de calentamiento lenta, 2.3 °C/min. El tiempo de reacción fue de 12 horas en todos los casos, tras el cual se apaga el horno y se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. Para simplificar la tabla VI.1, los ensayos de 24 horas no se han incluido ya que no modifican el resultado de sus homólogos de menor tiempo. Tampoco se ha indicado la presencia de SrCO<sub>3</sub> en la columna “fases identificadas por DRX” ya que proviene, como fase secundaria, de las muestras de partida y sigue apareciendo como fase minoritaria en las fluoradas. De hecho, la nomenclatura FApMnSi\* y FApMn\* hace referencia a las muestras en las que se ha obtenido una única fase (independientemente de esta impureza). Todas las muestras obtenidas presentan el color verde característico del Mn(V) en el entorno tetraédrico de oxígenos (grupo MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

Los dos oxihidróxidos de partida tienen el mismo grupo espacial (*P6<sub>3</sub>/m*) y parámetros de red muy similares:  $a = 9.9572 \text{ \AA}$  y  $c = 7.4477 \text{ \AA}$  para HApMnSi, y  $a = 9.9529 \text{ \AA}$  y  $c = 7.4523 \text{ \AA}$  para la muestra sin dopar, HApMn. La figura VI.2 muestra el diagrama de DRX de la muestra de partida, hidroxiapatita dopada con silicio, y los obtenidos después de la fluoración en las condiciones indicadas en el pie de figura. Como puede observarse, la simetría de la fase inicial no se modifica con la fluoración y sólo se aprecia un ligero desplazamiento de los máximos de difracción hacia ángulos  $2\theta$  mayores, es decir, una pequeña disminución en los parámetros de red de los productos fluorados. Esto estaría de acuerdo con la incorporación de flúor en la estructura.

Recordemos que el  $\text{F}^-$  presenta un radio iónico ( $r_{\text{F}^-} = 1.3 \text{ \AA}$ ) menor que los otros aniones presentes en la estructura,  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  ( $r_{\text{O}^{2-}} = 1.35 \text{ \AA}$  y  $r_{\text{OH}^-} = 1.34 \text{ \AA}$ ), por lo que la sustitución de alguno de ellos por aniones  $\text{F}^-$  daría lugar a una contracción de la estructura. El análisis composicional de las muestras confirma la presencia de flúor en la subred aniónica de estos oxihidróxidos, en una proporción que varía inversamente con la cantidad de silicio en los mismos.



**Figura VI.2:** Diagramas de DRX correspondientes a (a) oxihidróxido precursor HApMnSi y a las muestras fluoradas (b) relación HApMnSi:PTFE = 1:0.25 tratada a 325 °C y (c) HApMnSi:PTFE = 1:1 tratada a 400 °C. Todos los máximos de difracción de los productos de la fluoración pueden indexarse con la celda de HApMnSi precursor excepto el marcado con un asterisco que corresponde al  $\text{SrF}_2$  que aparece como impureza.

Por otra parte, una alta relación HApMn(Si):PTFE 1:1 y/o una temperatura superior a 350 °C provoca la descomposición parcial de la fluoroapatita en las fases (indicadas en la tabla VI.1)  $\text{SrF}_2$  (ICCD 00-006-0262), grupo espacial  $Fm-3m$  y parámetro de red  $a = 5.80 \text{ \AA}$ , o  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  (ICSD 72332), de simetría monoclinica, grupo espacial  $P2_1/c$  y parámetros de red  $a = 6.818 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.622 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.380 \text{ \AA}$  y  $\beta = 91.886^\circ$ .

A la vista de estos resultados, se puede concluir que se obtienen fases fluoradas puras en las siguientes condiciones:

- FApMnSi: precursor  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3(\text{OH})_{1-3x}$ , relación oxihidróxido:PTFE = 1:0.25,  $T = 325\text{ }^\circ\text{C}$  y  $t = 12\text{ h}$ .
- FApMn: precursor  $\text{Sr}_5[\text{MnO}_4]_3\text{OH}$ , relación oxihidróxido:PTFE = 1:0.25,  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $t = 12\text{ h}$ .

La incorporación de flúor no modifica la estructura del precursor, pero el análisis composicional, llevado a cabo por microsonda<sup>1</sup>, confirma la presencia de flúor en las muestras fluoradas. la relación composicional promedio para la muestra FApMnSi es Sr:Mn:Si:F = 5:2.8:0.2:0.8 y para la FApMn es Sr:Mn:F = 5:3:0.9.

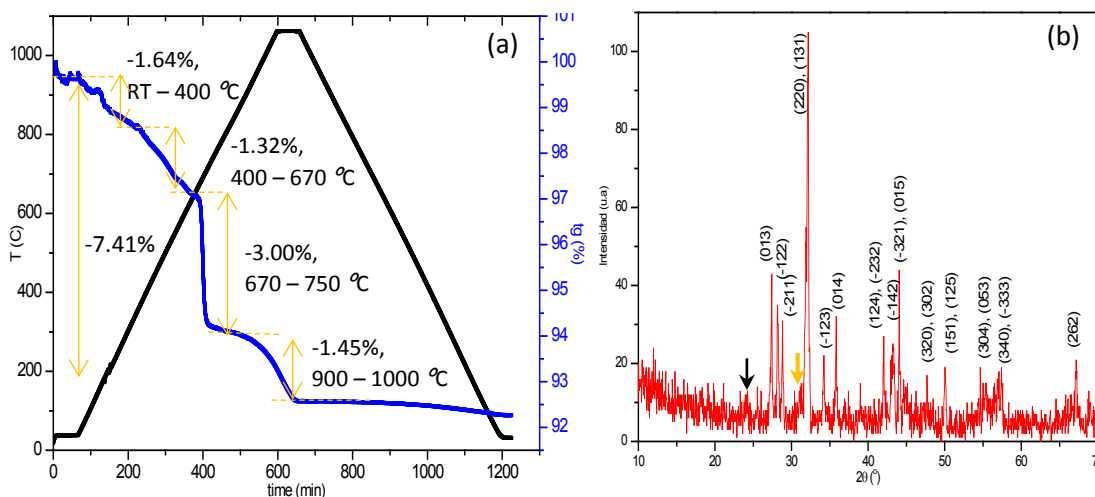
Con estos datos se puede afirmar que la incorporación del nuevo anión en la estructura tipo apatita ha sido fructífera. La relación catiónica del precursor se mantiene, tanto en la muestra con Si como sin Si. El flúor se incorpora en la subred aniónica obteniéndose una composición de (0.83 – 0.9) flúor por fórmula unidad; obteniendo los compuestos:  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{0.94}\text{Si}_{0.058})\text{O}_4]_3\text{F}_{0.826}$  y  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})_{0.10}\text{F}_{0.90}$ .

### - **Estabilidad térmica**

La estabilidad de las fluoroapatitas de Mn preparadas se ha estudiado por ATG y por DRX *in situ* en función de la temperatura. La mayor información se extrae de la termodifracción. En las curvas de ATG, las pérdidas de peso corresponden a varios procesos que, en menor o mayor extensión, tienen lugar de forma simultánea. Esto, junto con el hecho de que en las dos muestras estudiadas aparezcan, aunque en muy baja proporción, fases secundarias – $\text{SrF}_2$  en  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{0.94}\text{Si}_{0.058})\text{O}_4]_3\text{F}_{0.826}$  y  $\text{SrCO}_3$  en  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})_{0.10}\text{F}_{0.90}$ – dificulta enormemente la correcta interpretación de los datos de ATG.

La mayor parte de los máximos de difracción (los más intensos) del diagrama de DRX del residuo obtenido del ATG (figura VI.3b) corresponden a la fase  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  (ICSD 72332). Además, se observan pequeños máximos de difracción que se pueden asignar a una fase de composición  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (ICSD 35666) grupo espacial *Pnma* y parámetros de red  $a = 5.682\text{ \AA}$ ,  $b = 7.090\text{ \AA}$  y  $c = 9.773\text{ \AA}$  (marcada con una flecha amarilla), y a  $\text{SrCO}_3$  (ICCD 00-005-0418) grupo espacial *Pm $\bar{c}$ n* y parámetros de red  $a = 5.107\text{ \AA}$ ,  $b = 8.414\text{ \AA}$  y  $c = 6.090\text{ \AA}$  (marcada con una flecha negra).

<sup>1</sup> Estas muestras no pueden analizarse por EDS ya que la línea espectral K del flúor (F-K, 0.667 keV) queda parcialmente enmascarada por la línea L del manganeso (Mn-L, 0.637 keV).



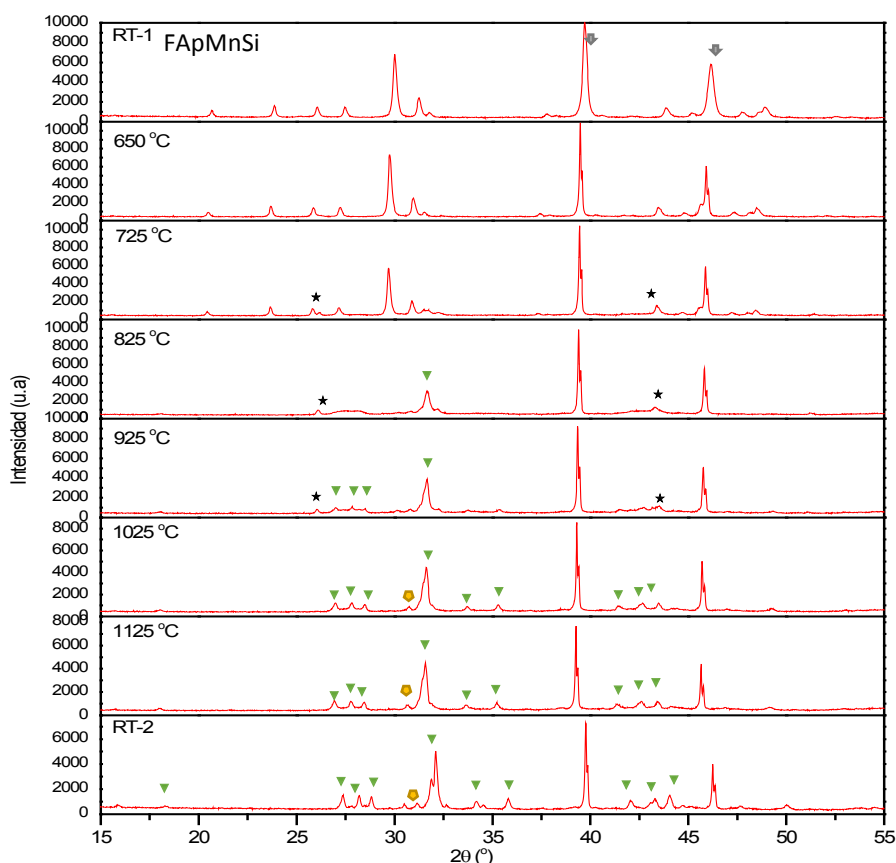
**Figura VI.3:** (a) Análisis termogravimétrico de FApMnSi y (b) diagrama de DRX del producto obtenido, correspondiente a la fase  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  y los máximos de difracción –más intensos– de las fases secundarias  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  están señalados en negro y en amarillo, respectivamente.

La evolución térmica de las fases se ha estudiado por termodifracción. Las muestras se calientan desde temperatura ambiente hasta 1125 °C, a 10 °C/min; posteriormente, se enfrían hasta temperatura ambiente. Las medidas se realizan tanto al inicio como al final del proceso y a determinadas temperaturas durante la etapa de calentamiento.

En la figura VI.4 se muestran los diagramas de DRX más significativos recogidos a las temperaturas indicadas en misma. RT-1 y RT-2 son medidas a temperatura ambiente al iniciar y al finalizar el proceso, respectivamente. Los dos máximos de difracción intensos a valores de  $2\theta = 40^\circ$  y  $46.5^\circ$  (marcados con una flecha gris) corresponden al platino del elemento calefactor de la cámara de alta temperatura. Puede apreciarse la presencia, en muy baja proporción, de  $\text{SrF}_2$  que aparece como impureza en la fase de partida.

La estructura apatita se mantiene hasta una temperatura próxima a 725 °C. Por encima de ésta, la fase descompone dando lugar a la formación de una nueva fase, el óxido  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ . A temperaturas superiores, esta nueva fase se mantiene mientras disminuye la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a la impureza de  $\text{SrF}_2$ , de forma que, a 1000 °C, ya no son apreciables en el diagrama de DRX. A esta temperatura aparece un pequeño máximo de difracción a  $2\theta \sim 31^\circ$  que podría corresponder con la reflexión más intensa del  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (ICSD 35666) –marcada con una flecha amarilla– que se mantiene hasta temperatura ambiente.

En este punto, hay que señalar que ha sido descrita una fase fluorada de composición  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ <sup>[11]</sup> isoestructural con su correspondiente óxido. Los diagramas de difracción recogidos a 825 °C, muestra que, en el proceso de descomposición de la fluoroapatita, los máximos de  $\text{SrF}_2$  no aumentan en intensidad, sino que incluso disminuyen a temperaturas superiores, lo que parece indicar que la fase mayoritaria que se forma a  $T > 825^\circ\text{C}$  no es el óxido  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  sino su correspondiente fluoruro  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ .



**Figura VI.4:** Diagramas de DRX en función de la temperatura de FApMnSi. Los máximos de difracción correspondientes a las fases  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ ,  $\text{SrF}_2$  y  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  se señalan con triángulo, asterisco y pentágono, respectivamente. Las reflexiones del Pt se marcan con una flecha gris.

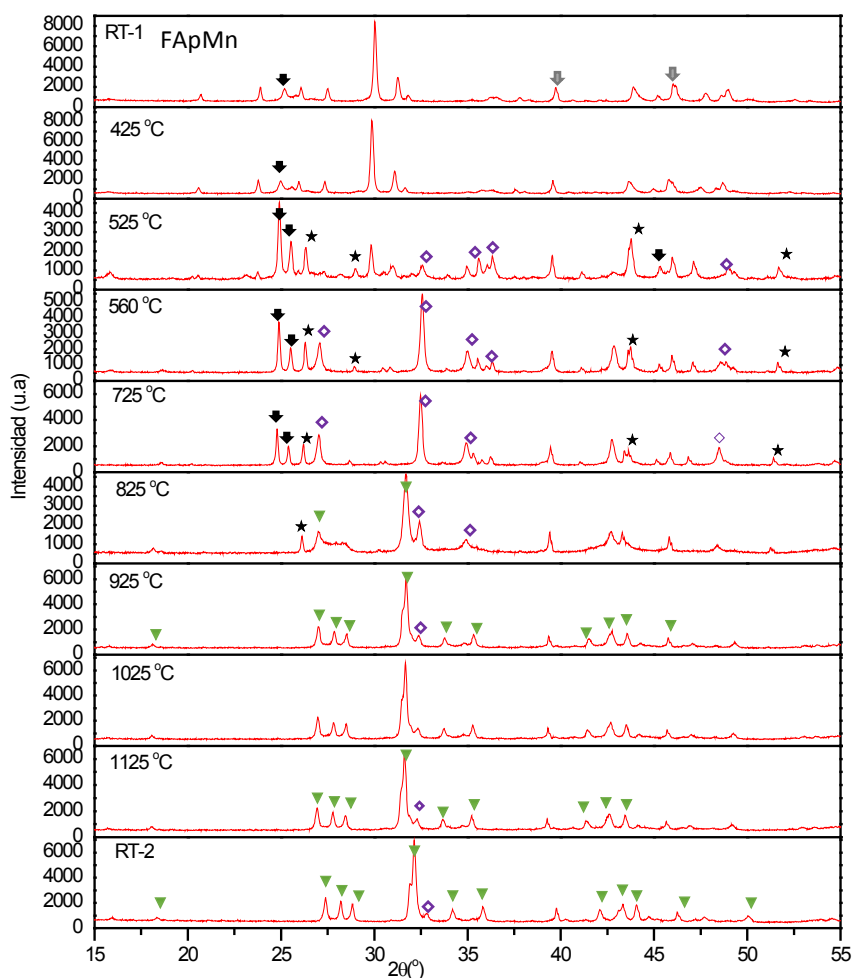
Por tanto, según estos resultados, la fluoroapatita  $\text{Sr}_5[\text{Mn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}]\text{O}_4]_3\text{F}_{0.82}$  es estable hasta unos 750 °C. A temperaturas superiores descompone dando lugar a un oxifluoruro de composición  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15-x}\text{F}_x$  y  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ .

De forma análoga, se ha estudiado la estabilidad de la muestra de composición  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{F}_{0.90}(\text{OH})_{0.10}$  (FApMn).

En la figura VI.5 están recogidos los diagramas de DRX a las temperaturas más significativas. RT-1 y RT-2 corresponden a difractogramas tomados a temperatura ambiente al inicio y al final del experimento, respectivamente. En todos ellos, aparecen las líneas más intensas del platino del elemento calefactor de la cámara (flecha gris). El diagrama de difracción de la muestra inicial (RT-1) puede asociarse con la celda de simetría  $P6_3/m$  y parámetros  $a = 9.9529 \text{ \AA}$  y  $c = 7.4523 \text{ \AA}$  de la apatita. Se observan también, con muy baja intensidad, los máximos más intensos del  $\text{SrCO}_3$ , que aparece como fase secundaria. Estas características se mantienen hasta una temperatura próxima a 425 °C.

Por encima de 425 °C la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a la fase apatita disminuyen, la proporción del  $\text{SrCO}_3$  aumenta y aparecen nuevas

reflexiones (marcadas con rombo en el difractograma a 525 °C), que corresponden a la fase  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  (ICSD 40301). Esta fase, término  $n = 3$  de la familia de  $\text{RP}^{[16]}$ , cristaliza en el sistema ortorrómbico, con grupo espacial  $Cmca$  y parámetros reticulares  $a = 5.48 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.47 \text{ \AA}$  y  $c = 12.53 \text{ \AA}$ . Además, se observan los máximos más intensos del  $\text{SrF}_2$  (marcados con asterisco en la figura). A 825 °C, el aspecto del diagrama de difracción cambia de forma sustancial. El  $\text{SrCO}_3$  desaparece, la proporción de la fase  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  disminuye considerablemente y emerge una nueva fase que podría corresponder al óxido  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  o a su correspondiente fluoruro. A 925 °C, el  $\text{SrF}_2$  ya no se detecta y sólo se aprecia una muy pequeña proporción del óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .



**Figura VI.5:** Diagramas de DRX en función de la temperatura de FApMn.  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}\text{F}_x$  (triángulo),  $\text{SrCO}_3$  (flecha),  $\text{SrF}_2$  (asterisco),  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  (rombo) y Pt (flecha gris).



### VI.3 ARTÍCULO *Hydroxyapatites as Versatile Inorganic Hosts of Unusual Pentavalent Manganese Cations*

En este apartado se recogen los resultados más significativos de la síntesis, caracterización estructural y propiedades de los oxihidróxidos de partida como de sus correspondientes fases fluoradas,  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})_{0.1}\text{F}_{0.9}$  (FAPMn) y  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3\text{F}_{1-3x}$  ( $x = 0.058$ ) (FAPMnSi).



pubs.acs.org/cm

Article

## Hydroxyapatites as Versatile Inorganic Hosts of Unusual Pentavalent Manganese Cations

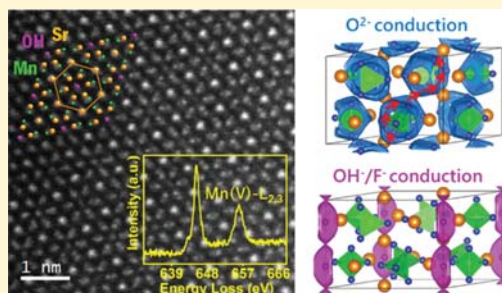
Aurea Varela, Isabel Gómez-Recio, Laura Serrador, María Hernando, Emilio Matesanz, Almudena Torres-Pardo, María Teresa Fernández-Díaz, Jose L. Martínez, Francisco Gonell, Gwenaëlle Rousse, Clément Sanchez, Christel Laberty-Robert, David Portehault,\* José M. González-Calbet, and Marina Parras\*

Cite This: *Chem. Mater.* 2020, 32, 10584–10593

Read Online

Supporting Information

**ABSTRACT:** Contrary to molecular species, only very few solids are reported to host manganese (V) species. Herein, we report three new compounds with a hydroxyapatite structural backbone built on the  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$  anion:  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3(\text{OH})_{1-3x}$  ( $x = 0$  and  $0.053$ ),  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})_{1-y}\text{F}_y$  ( $y = 0.90$ ), and  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3\text{F}_{1-3x}$  ( $x = 0.058$ ). These solids are fully characterized using powder X-ray and neutron powder diffraction, scanning transmission electron microscopy, electron energy loss spectroscopy (EELS), thermogravimetric analysis, and magnetic measurements. Especially, we report for the first time EELS Mn– $L_{2,3}$  spectra of manganese with the oxidation state (V). Contrary to other Mn(V) oxides, these solids and the nominal compound  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$  do not comprise  $\text{Ba}^{2+}$  cations but rely only on  $\text{Sr}^{2+}$  cations, showing that barium is not a required element to stabilize Mn(V) species in inorganic solids. We show that by tuning soft chemistry conditions on the one hand and post-treatment topological transformation conditions on the other hand, Mn(V) and hydroxyl groups can be substituted by Si(IV) and fluoride ions, respectively. Hence, we deliver solids with a potentially wide composition range. These compounds show significant oxygen anionic conduction, thus suggesting the emergence of new functional materials built from high-oxidation state manganese cations.



### INTRODUCTION

The ability of manganese to adopt various oxidation states determines many combinations of chemical doping and anionic vacancies. These features give rise to a rich variety of oxides, structural dimensionalities, and physicochemical properties, especially electrical, optical, magnetic, and catalytic ones. In most of these oxides, manganese is present as Mn(III) and/or Mn(IV). Mn(V) complexes are numerous,<sup>1–4</sup> thanks to organic moieties that provide a versatile platform for stabilizing Mn(V) species. Noteworthy, some examples of Mn(V) complexes are inspired by the oxygen-evolving complex in the photosystem II for the production of dioxygen during photosynthesis.<sup>3,4</sup> Structural flexibility is more arduous to achieve in nonmolecular inorganic solids, which explains the rare occurrence of Mn(V), especially in oxides. In oxides, Mn(V) is always encountered in a tetrahedral coordination as the  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$  anion.

One of the few oxides containing only Mn in the oxidation state V is  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ , which has been revealed as a layered spin dimer compound.<sup>5,6</sup> Besides the interesting magnetic behavior of Mn(V)-containing solids, they show strong optical absorption because of the  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$  building unit that

produces green-colored compounds of great potential as inorganic pigments such as  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$  and  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_{3-x}(\text{M}'\text{O}_4)_x\text{Cl}$  ( $\text{M}'$ : Cr or P) crystallizing in the apatite structure.<sup>7,8</sup> The  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$  anion has been described concomitantly with the presence of  $\text{Ba}^{2+}$ ,<sup>9,10</sup>  $\text{Sr}^{2+}$ ,<sup>9,10</sup> and/or alkali  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^{+9-11}$  in the cationic sublattice.  $\text{Ba}^{2+}$  is encountered most often in Mn(V) compounds and stabilizes Mn(V) in tetrahedral coordination because of its high basicity that increases the Mn–O bond covalent character.<sup>12</sup>  $\text{Sr}^{2+}$  should play a similar role, but this has been only scarcely addressed. Indeed, a Sr/Mn oxyhydroxide  $\text{Sr}_2(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{OH}$  has been described fifty years ago without any further mention to it until now.<sup>13</sup> The existence and precise composition of this compound may have strong implications for further design of

Received: September 15, 2020

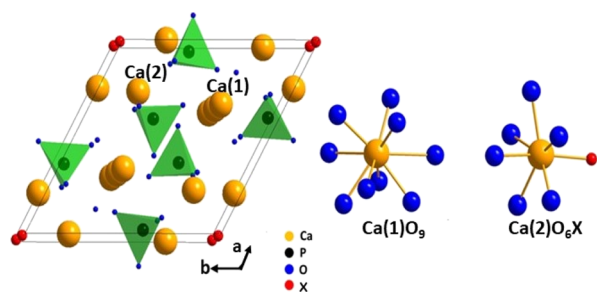
Revised: November 17, 2020

Published: December 4, 2020



high-oxidation state Mn compounds and therefore call for in-depth scrutiny. Indeed, in their original report, Baran et al.<sup>13</sup> indexed the whole powder X-ray pattern on the hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ -type structure.<sup>14,15</sup> Nonetheless, this structural type is not consistent with the stoichiometry  $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$  proposed for the compound<sup>13</sup> so that both structure and composition of this peculiar solid must be questioned.

The apatite-type structure of general formula  $\text{A}_5(\text{MO}_4)_3\text{X}$  ( $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{or Pb}^{2+}$ ;  $\text{M} = \text{P}^{\text{V}}, \text{Mn}^{\text{V}}, \text{Cr}^{\text{V}}, \text{or V}^{\text{V}}$ ) and ( $\text{X} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{or Cl}^-$ )<sup>8,16,17</sup> consists in (Figure 1) isolated  $\text{MO}_4^{3-}$



**Figure 1.** Apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ -type structure ( $\text{X}$ :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ , or  $\text{Cl}^-$ ). On the right are shown the two coordinations for Ca: nine-coordinated  $\text{CaO}_9$  tricapped trigonal prisms and a seven-coordinated one forming  $\text{AO}_6\text{X}$  bicapped trigonal prisms.

tetrahedra with A cations located in two different environments: a seven-coordinated one forming  $\text{AO}_6\text{X}$  bicapped trigonal prisms and a nine-coordinated one in  $\text{AO}_9$  tricapped trigonal prisms. The X anions ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ , or  $\text{Cl}^-$ ) occupy channels running along the  $c$  axis. These channels favor ionic mobility, which is at the origin of the conducting and catalytic properties of apatites.<sup>18–23</sup>

In this paper, we fully address the composition and structure of the previously reported Sr/Mn(V) hydroxyapatite by revisiting its composition into  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3(\text{OH})_{1-3x}$  and by scrutinizing the anionic sublattice through neutron diffraction. We then describe a silicon-free  $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}$  solid, and we also extend the synthesis and characterization to its corresponding fluoride-substituted apatites where fluoride ions occupy the channels. These results show the versatility of the apatite framework to accommodate a large variety of Mn(V)-based compositions. Finally, we assess their functional response, moving from the well-documented coloring properties because of the  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$  unit to the impact of the various substitutions on the less-explored magnetic and ionic conduction properties, hence paving the way to a new family of manganese-based functional materials.

## EXPERIMENTAL SECTION

The preparation of Sr/Mn hydroxyapatites is based on a modification of the synthesis pathway described by Baran et al.<sup>13</sup> In a borosilicate glass round flask, 75 mL of a 10 M NaOH (Aldrich, 97%) solution is added dropwise over 30 mL of a 1.26 M  $\text{KMnO}_4$  (Aldrich, 99%) solution, under an Ar atmosphere, reflux conditions, and vigorous stirring. After 10 min, 25 mL of a 1.65 M  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%) solution is added dropwise. The whole reaction medium is then kept under reflux conditions for 90 min. After hot filtration, the recovered precipitate is washed with 20 mL of a 2.5 M NaOH solution, 30 mL of a 0.5 M NaOH solution, and 50 mL of hot water. Finally, the powder is dried overnight at 80 °C. To avoid silicon doping, a Si-free hydroxyapatite has been prepared by the same experimental procedure just replacing the glass flask by a Teflon round-bottom flask.

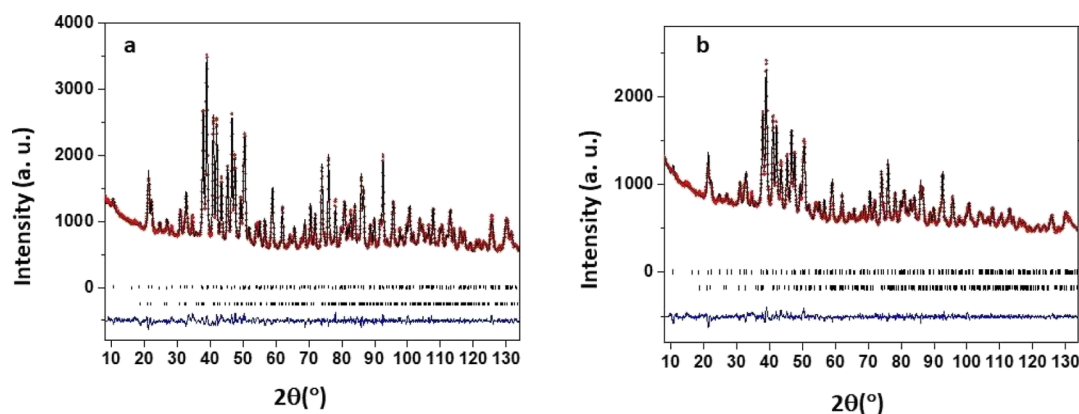
The fluorination of the samples was achieved by grinding different amounts of each of the abovementioned hydroxyapatite phases with polytetrafluoroethylene.<sup>24</sup> The mixture was put in an alumina crucible not covered, and the reaction was performed in air to burn off any residual carbon from the polymer. The optimum reaction conditions correspond to a Mn/ $\text{CF}_2$  molar ratio of 1:0.25 and to a temperature of 325 and 350 °C for samples with and without silicon, respectively, applied for 12 h. The products retain their original green color. Higher polymer content and lower reaction temperatures did not result in any noticeable reaction, whereas higher temperatures resulted in  $\text{SrF}_2$  impurities that indicate collapse of the hydroxyapatite structure.

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a PANalytical X'Pert-PRO diffractometer equipped with an X-ray source working with Cu  $\text{K}\alpha_1$  radiation at 45 kV and 40 mA, with a primary beam monochromator and X'Celerator fast detector, in the  $2\theta$  range 5–120°, using a step size of 0.017° and an integration time of 200 s at each step. The *in situ* high-temperature XRD (HT-XRD) study was carried out in a PANalytical X'Pert-PRO with an Anton Paar HTK2000 high-temperature chamber working in still air from 20 to 1100 °C. Powder XRD patterns were then recorded with Cu  $\text{K}\alpha$  in the 10–80°  $2\theta$  range, using a step size of 0.033° and a collection time of 100 s with an X'Celerator fast detector at each step. XRD patterns were recorded each 100 and 50 °C under heating and cooling conditions, respectively.

Neutron powder diffraction (NPD) measurement was performed at the Institut Laue Langevin, Grenoble (France), on the D2B diffractometer ( $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ ).<sup>25</sup> The data were analyzed with the Rietveld method<sup>26</sup> using the software package FullProf.<sup>27</sup> Further details on the crystal structure of these apatites were deposited to the joint CCDC/Fiz Karlsruhe database via <https://www.ccdc.cam.ac.uk> with the following reference numbers CSD-2038883 (HApMn), CSD-2038884 (HApMnSi), CSD-2038881 (FApMn), and CSD-2038882 (FApMnSi).

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a TG/DTA 6300 SII EXSTAR. About 15 mg of the sample was heated inside a Pt crucible, at a constant rate of 6 °C  $\text{min}^{-1}$  up to 1100 °C, under an air atmosphere.

Samples for transmission electron microscopy (TEM) were ultrasonically dispersed in n-butanol and transferred to coated copper grids. Selected area electron diffraction experiments and high-resolution TEM were performed on a JEOL JEM300FEG electron microscope. Crystal-by-crystal chemical microanalysis was performed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) carried out on a JEOL JEM 2100 electron microscope supplied with an Oxford INCA detector. The average cationic composition of the samples was determined on a JEOL JXA-8900 “Super Probe” Electron Probe microanalyzer with five wavelength-dispersive X-ray spectrometers operating at 20 kV and 50  $\mu\text{A}$ . The atomic resolution study was carried out on a JEOL JEMARM200cF aberration-corrected STEM electron microscope (Cold Emission Gun) operating at 120 kV (probe size  $\sim 0.08 \text{ nm}$ ). Inner and outer collection semiangles of 68 and 280 mrad, respectively, were employed for high-angle annular dark-field (HAADF) imaging with a nominal camera length of 60 mm. Images of medium size ( $512 \times 512$  pixels) were recorded over a total acquisition time of 38 s per frame using a probe current of 10 pA to minimize electron-beam damage. Electron energy loss spectroscopy (EELS) experiments were acquired using a GIF-QuantumER with a collection semiangle of 18 mrad and a convergence semiangle of 20.3 mrad. The Mn oxidation state was analyzed from the energy-loss near-edge fine structure (ELNES) of Mn– $L_{2,3}$  signals. ELNES spectra were acquired over  $\sim 0.5 \text{ nm}^2$  area with energy dispersion of 0.05 eV and 2 mm spectrometer aperture. The total acquisition time was optimized in order to prevent beam damage of the sample (see the Supporting Information). The dual-EELS function of the GIF-QuantumER spectrometer, allowing the simultaneous acquisition of two different energy ranges, was used to record simultaneously zero-loss peak (0.0001 s exposition time, 10 frames) and Mn– $L_{2,3}$  core region in order to minimize the uncertainty on the energy shift of the Mn– $L_{2,3}$



**Figure 2.** Final Rietveld refinement of the NPD data for (a) HApMn and (b) HApMnSi. The observed patterns (red circles), calculated patterns (continuous black line), and difference curves (continuous blue line) are shown. Upper tick marks correspond to the main apatite phase and lower ticks correspond to  $\text{SrCO}_3$  added as a secondary phase.

edges. Low-temperature EELS was performed using a double tilt ( $\pm 24^\circ$ ) liquid nitrogen-cooled specimen holder Gatan 636.

Magnetic measurements were performed on a vibrating sample magnetometer, with a temperature range from 2 to 400 K and an external magnetic field up to 9 T, in a Physical Property Measurement System platform (PPMS-9T).

The conductivity was measured through the thickness of the pellets made by pressing the powders. The ceramic pellets were studied using a homemade two-electrode setup, using an AC impedance/gain-phase analyzer (Solartron SI 1260, UK) with ionically blocking gold electrodes (deposited by gold sputtering) within a high-temperature furnace under air from 200 to 500 °C. The dimensions of the ceramic (13 mm in diameter and  $\sim 1$  mm thick) were used to estimate the conductivity. The impedance plots were measured with an increase of 50 °C. Impedance data were recorded after stabilization of 2 h at the dwell temperature. The applied frequency was varied from 1 to  $10^6$  Hz with an amplitude of 100 mV at 0 V. The resistance of the pellet at various temperatures was estimated from the intercept of the Nyquist plot with the real axis. Bond valence energy landscape (BVEL) maps were generated according to the method developed by Adams,<sup>28</sup> using the program BondSTR as implemented in the FullProf Suite.<sup>27,29</sup> For the BVEL maps, calculations of anionic conduction paths were performed considering cationic neighbors up to 10 Å.

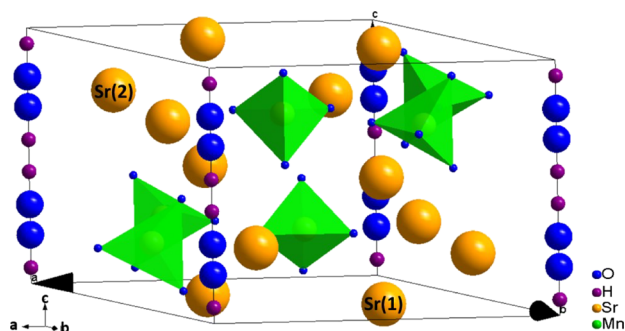
## RESULTS AND DISCUSSION

**Strontium/Manganese Hydroxyapatite Synthesis and Composition.** The Sr/Mn (Sr/Mn = 5:3 mol.) oxyhydroxide (named hereafter HApMn) was prepared by reacting  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{SrCl}_2$  in a high-concentration aqueous KOH solution (details in the Experimental Section) within a Teflon vial. According to scanning electron microscopy, the resulting dark green powder is constituted by faceted hexagonal particles (Figure S1). The XRD pattern (Figure S2a) is fully indexed on a hexagonal lattice with refined unit cell parameters  $a = 9.9559(1)$  and  $c = 7.45452(7)$  Å. We observe a remarkable similarity between the recorded pattern and the one of the  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  hydroxyapatite.<sup>14,15</sup> EDS analysis gives a Sr/Mn elemental ratio of 5:3, close to the expected composition. Both results fully agree with a compound adopting the structure type of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  hydroxyapatite. Performing the same reaction but in a borosilicate vial yields again a dark green solid with a very similar XRD pattern (Figure S2b), indexed on the hexagonal lattice of hydroxyapatite with refined unit cell parameters  $a = 9.9583(1)$  and  $c = 7.4465(1)$  Å. However, EDS yields a Sr/Mn ratio of about 2:1, which is in stark contrast with the expected composition from the hydroxyapatite structural model described above and with the compound

obtained in a Teflon vial. A more precise assessment of the composition was performed using an electron microprobe, which detects a small amount of Si, giving a molar cationic ratio Sr/Mn/Si = 5:2.82:0.18 which strongly suggests incorporation of Si as a dopant substituting Mn, with an overall composition Sr/(Mn,Si) of 5:3, as expected for the hydroxyapatite framework. Silicon originates from the dissolution of the glass vial walls in the highly basic aqueous solution. Therefore, the correct formula of the compound obtained in a glass vial in the present report and also presumably in the original work of Baran et al.<sup>13</sup> is  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{0.94}\text{Si}_{0.06})\text{O}_4]_3(\text{OH})_{0.82}$  (referred in the following as HApMnSi), where the OH content is adjusted by charge balance if one considers that all manganese is present as Mn(V). This assumption is further corroborated by EELS (see below) and the OH content is also confirmed by neutron diffraction (see below).

**Strontium/Manganese Hydroxyapatite Structure.** We assessed the precise structure of the new  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})$  (HApMn) hydroxyapatite and of its substituted  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{0.94}\text{Si}_{0.06})\text{O}_4]_3(\text{OH})_{0.82}$  (HApMnSi) compound using hydrogen-sensitive NPD. The NPD patterns (Figure 2) were refined (Tables S1 and S2) using the hexagonal  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  hydroxyapatite with a space group  $P6_3/m$  (ICSD203027) as a starting structural model.<sup>30,31</sup> The large background observed in the NPD patterns is associated to the incoherent scattering of hydrogen from hydroxyl ions and water molecules adsorbed, as shown by thermogravimetric and XRD thermal analyses (see below and Figures S11–S14). Note that a small amount (less than 4% mass) of  $\text{SrCO}_3$  is detected by NPD (Figure 2). This minority secondary phase is probably related to aging of the sample despite our efforts to prevent exposition of the samples to air from the synthesis to the XRD and then NPD experiments. The H atoms of the OH groups can be evidenced by the scattering density Fourier difference maps (Figure S3) obtained by refinement of the NPD data without including H atoms in the starting  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  structural model. Indeed, the scattering density section  $x = 0$  (Figure S3) shows a weak negative scattering located at  $z \sim 0$  and  $\sim 0.5$  next to  $\text{O}_\text{H}$  positions, which corresponds to H atoms bonded to oxygen: hydroxyl groups. The final refinement includes the hydroxyl hydrogen refined positions (Table S1).

Strontium in the Sr(1) site (Figure 3) is coordinated to nine oxygen atoms in a tricapped trigonal prismatic arrangement



**Figure 3.** Crystal structure representation for HApMn. The configuration of hydroxyl groups is statistically disordered in such a way that only one of the two mirror-symmetric sites (above and below) is occupied, keeping the  $P6_3/m$  symmetry. HApMnSi presents similar structural features.

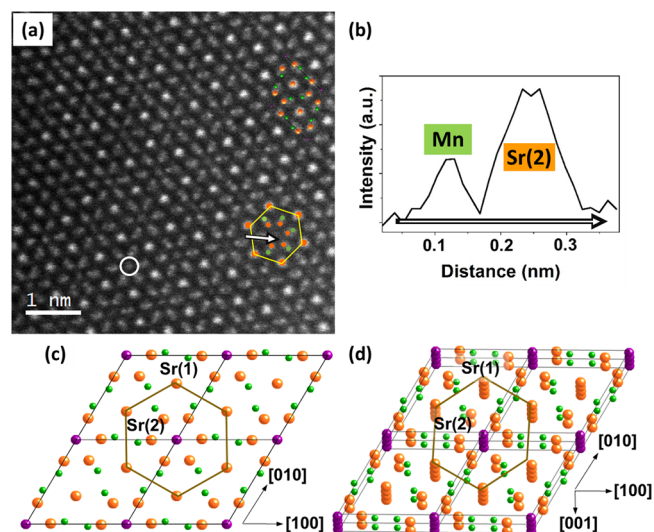
while Sr(2) bonds to 6 oxygen atoms and one OH group. In HApMnSi, Mn and Si atoms occupy the same crystallographic site in a distorted tetrahedral coordination. The isotropic temperature factors were also refined. Table S1 shows the atomic parameters, the temperature factors, and the refined occupancies for Mn/Si and OH groups. According to NPD refinement, the final compositions are  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})$  and  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{0.947(6)}\text{Si}_{0.053(6)})\text{O}_4]_3(\text{OH})_{0.82(2)}$  for HApMn and HApMnSi samples, respectively. These cationic compositions are in agreement with the electron microprobe results. The requirement for electroneutrality imposes a Mn oxidation state V [assuming Si(IV)] in both Si-free and Si-doped samples.

In HApMn and HApMnSi, two identical M–O3 distances (Table S2) ( $M = \text{Mn/Si}$ ,  $\sim 1.66 \text{ \AA}$ ), one long M–O1 distance ( $\sim 1.71 \text{ \AA}$ ), and a shorter one M–O2 at  $\sim 1.65 \text{ \AA}$  are observed. The average M–O bond length ( $1.673 \text{ \AA}$ ) is very similar to that found in other compounds constituted by isolated Mn(V) tetrahedra, such as in apatite-related  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$  ( $1.699(5) \text{ \AA}$ )<sup>7</sup> or in  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  palmierite ( $1.697 \text{ \AA}$ ).<sup>5</sup> Thus, the presence of Si in the tetrahedra ( $\sim 8.5\%$  of these sites) does not modify the Mn–O average bond lengths.

In both hydroxyapatites, the hydroxyl groups are located in  $4e$  sites displaced  $\sim 0.4 \text{ \AA}$  from the mirror planes at  $z = 1/4$  and  $z = 3/4$  characteristic of the  $P6_3/m$  symmetry. According to the general formula of the apatite, this site is half-occupied and the OH groups are statistically distributed in such a way that only one of the two mirror-symmetric sites (above and below) is occupied, keeping the  $P6_3/m$  symmetry.

The detailed crystal structure was further assessed by TEM. The HApMn sample decomposed too quickly under the electron beam to enable structural analysis so that the study was focused on the HApMnSi sample, which was more stable, even if still sensitive, versus beam damage (Figures S4 and S5). Atomic-resolution scanning TEM (STEM) images and high-energy resolution EELS spectra were recorded on an aberration-corrected transmission electron microscope after optimization of the experimental conditions, in order to limit beam damage (see the Experimental Section and section V in Supporting Information-V).

Figure 4a shows an atomically resolved HAADF image of a representative HApMnSi crystal along the [001] direction in agreement with the apatite structure. The hexagonal arrangement of six Sr ( $Z = 38$ ) atomic columns occupying Sr(1) sites is observed with the brightest contrast (marked with a yellow line). The image also allows identifying the hexagonal

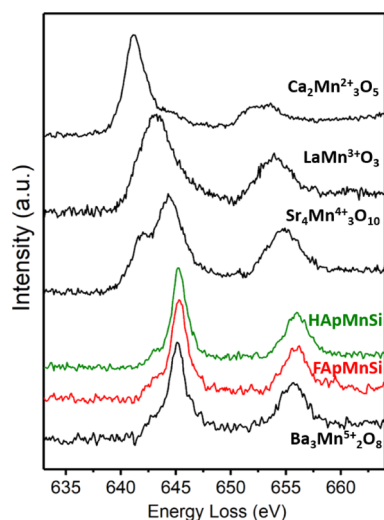


**Figure 4.** (a) HAADF image of a representative HApMnSi crystal along the [001] direction. A schematic representation of the apatite-type unit cell is shown as inset. The white circle highlights electron density in the center of the hexagonal cavities, corresponding to OH groups. (b) Intensity profile along the white arrow in (a) reveals the different intensities of Mn and Sr(2) atomic columns. (c) Schematic representation of  $2 \times 2 \times 2$  unit cells of HApMnSi along the [001] projection. (d) Visualization of the higher number of Sr atoms in the Sr(1) atomic columns with respect to the Sr(2) columns for a  $2 \times 2$  unit cell of HApMnSi along the [001] direction. Color code: Sr orange, Mn green, OH purple, and O atoms are omitted for clarity.

arrangement of six darker atomic columns occupied by the lighter Mn atoms ( $Z = 25$ ). Additionally, Figure 4a shows a set of atomic columns with bright intensity that corresponds to Sr atomic columns in the Sr(2) sites. The Sr(2) and Mn distribution is revealed by an intensity line profile (Figure 4b). Although both Sr(1) and Sr(2) sites are occupied by the same atoms, which would provide a similar contrast in the HAADF image, the higher number of Sr atoms in the Sr(1) atomic columns with respect to the Sr(2) columns along the [001] direction is responsible for the highest intensity of Sr(1) atomic columns (Figure 4c,d). Finally, despite the low scattering of oxygen and hydrogen atoms at high diffraction angles, simulation of HAADF images along the [001] zone axis qualitatively indicates that the observed contrast can be due to hydroxyl groups (Table S3, Figure S6, and the corresponding discussion in section IV in the Supporting Information).

**Oxidation State of Manganese in Strontium/Manganese Hydroxyapatites.** As a result of the compositional and structural characterization described above, the oxidation state of manganese in HApMnSi should be Mn(V). The Mn– $L_{2,3}$  EELS signal has been demonstrated to be highly sensitive to local variations of the Mn oxidation state.<sup>32</sup> In fact, Mn– $L_{2,3}$  EELS data have been extensively discussed in the literature from manganese-based compounds with Mn(II), Mn(III), and Mn(IV) oxidation states. However, no experimental data from the Mn(V)– $L_{2,3}$  edge have been reported as far as we know, either by X-ray absorption spectroscopy or by electron energy-loss near-edge spectroscopy (ELNES). This is probably due to the large tendency of Mn(V) to reduce at lower oxidation states under irradiation. In this work, we report for the first time the ELNES Mn– $L_{2,3}$  signal of an inorganic solid with Mn(V), which complements the previously reported Mn– $L_{2,3}$  ELNES collection for Mn(II), Mn(III), and Mn(IV). These

data provide valuable information for the elucidation of Mn oxidation states in inorganic solids. Figure 5 shows the ELNES



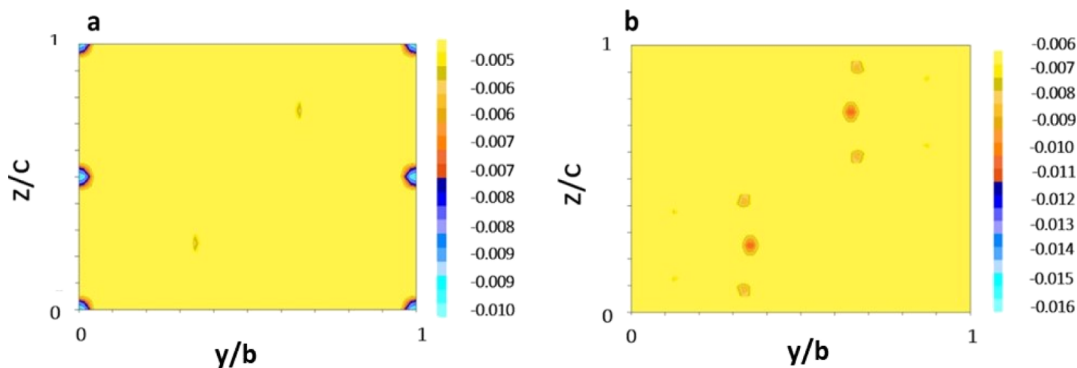
**Figure 5.** ELNES Mn–L<sub>2,3</sub> edges of references with Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, and Mn<sup>5+</sup> oxidation states (black lines); HApMnSi (green) (spectrum acquired at room temperature), and FApMnSi (red) (spectrum acquired at low temperature). Mn is only at the Mn(V) state in both samples. The high degradation of the HApMn sample, as a result of its interaction with the electron beam even at low temperature, prevented the acquisition of a Mn–L<sub>2,3</sub> signal from the silicon-free sample (see the Supporting Information and Figure S8).

at the Mn–L<sub>2,3</sub> edge for manganese oxides with different oxidation states. The absolute energy of each Mn–L<sub>2,3</sub> edge was precisely calibrated with the zero-loss signal simultaneously acquired (see the Experimental Section), while the conditions have been optimized to avoid beam damage (see discussion in section V in Supporting Information V and Figure S7). A clear variation in the shape and the energy position is observed (Figure 5) as a function of the Mn oxidation state. Despite the different environments of manganese, being MnO<sub>6</sub> octahedral for the references with Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, and Mn<sup>4+</sup> and MnO<sub>4</sub> tetrahedral for HApMnSi, the Mn–L<sub>2,3</sub> edge corresponding to the HApMnSi material is visibly shifted to higher energy loss and reveals a shape different from the other signals. Because no Mn(V)–L<sub>2,3</sub> data have been reported in the literature, we have used Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>5</sup> with a palmierite-type structure as a reference, containing

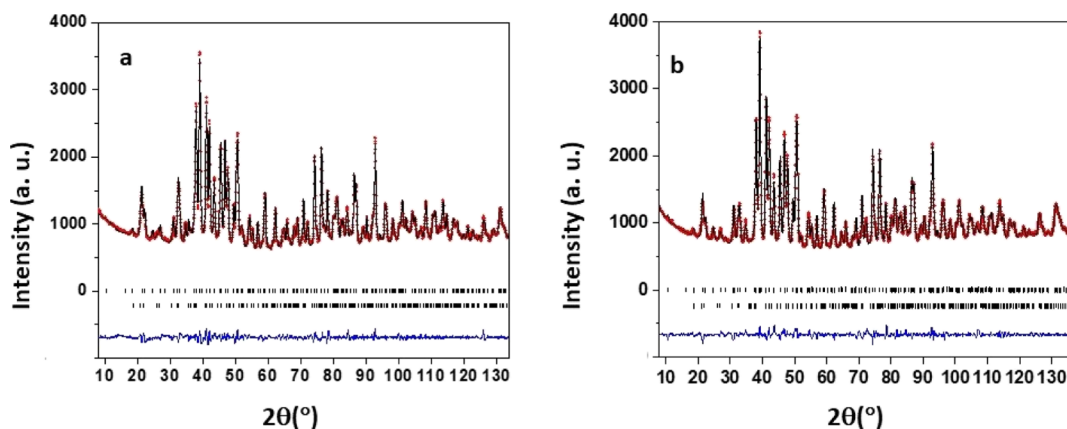
Mn(V) with Mn<sup>V</sup>O<sub>4</sub> units similar to those observed in the present apatite samples. Under the same acquisition conditions, the EELS Mn–L<sub>2,3</sub> edges of HApMnSi and Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> are identical (Figure 5), with very close  $I(L_3)/I(L_2)$  ratios as well as energy loss positions of the L<sub>3</sub> and L<sub>2</sub> lines (Table S4). Therefore, we confirm the Mn(V) oxidation state of HApMnSi, and for the first time, we report an EELS Mn–L<sub>2,3</sub> signal corresponding to manganese with the high Mn(V) oxidation state.

**Fluorine Doping of Strontium/Manganese Hydroxyapatites.** Low-temperature fluorination routes have been widely used on mixed metal oxides to tune properties, such as magnetism or electrical and ionic conductivity, through topochemical modifications.<sup>24</sup> We have fluorinated the above-described hydroxyapatites at low temperature in order to preserve the apatite structure upon F-doping of HApMn (Figures 6a and 7a) and HApMnSi (Figures 6b and 7b). The XRD pattern of the fluorinated silicon-doped sample (labeled FApMnSi) did not show significant differences with respect to the starting HApMnSi sample, indicating that the apatite structure was maintained. The F content determined by electron microprobe analysis results in a Sr/Mn/Si/F molar cationic ratio close to 5:2.80:0.20:0.8. The structural parameters of the HApMnSi sample were used as a starting model for the refinement of NPD data. In a first refinement, all hydroxyl groups were replaced by fluoride ions. The scattering lengths of F and O atoms are too close ( $b_O = 5.803$  fm;  $b_F = 5.654$  fm) to distinguish them by NPD. Nonetheless, difference Fourier maps generated from NPD data did not show any negative scattering at  $z \sim 0$  and  $z \sim 0.5$  in the section  $x = 0$  (Figure 6b), thus ruling out the presence of OH groups in the channels of the apatite structure. Hence, OH<sup>−</sup> was fully substituted by F<sup>−</sup> in FApMnSi, as supported by the satisfying resulting fit of NPD data (Figure 7b). The refined parameters, atom positions, and corresponding distances are listed in Tables S5 and S6. The crystallographic formula derived from NPD is Sr<sub>5</sub>[(Mn<sub>0.942(3)</sub>Si<sub>0.058(3)</sub>)O<sub>4</sub>]<sub>3</sub>F<sub>0.83(1)</sub>, in agreement with electron microprobe analysis. No exchange of oxygen by fluorine in the (Mn,Si)O<sub>4</sub> units could be detected.

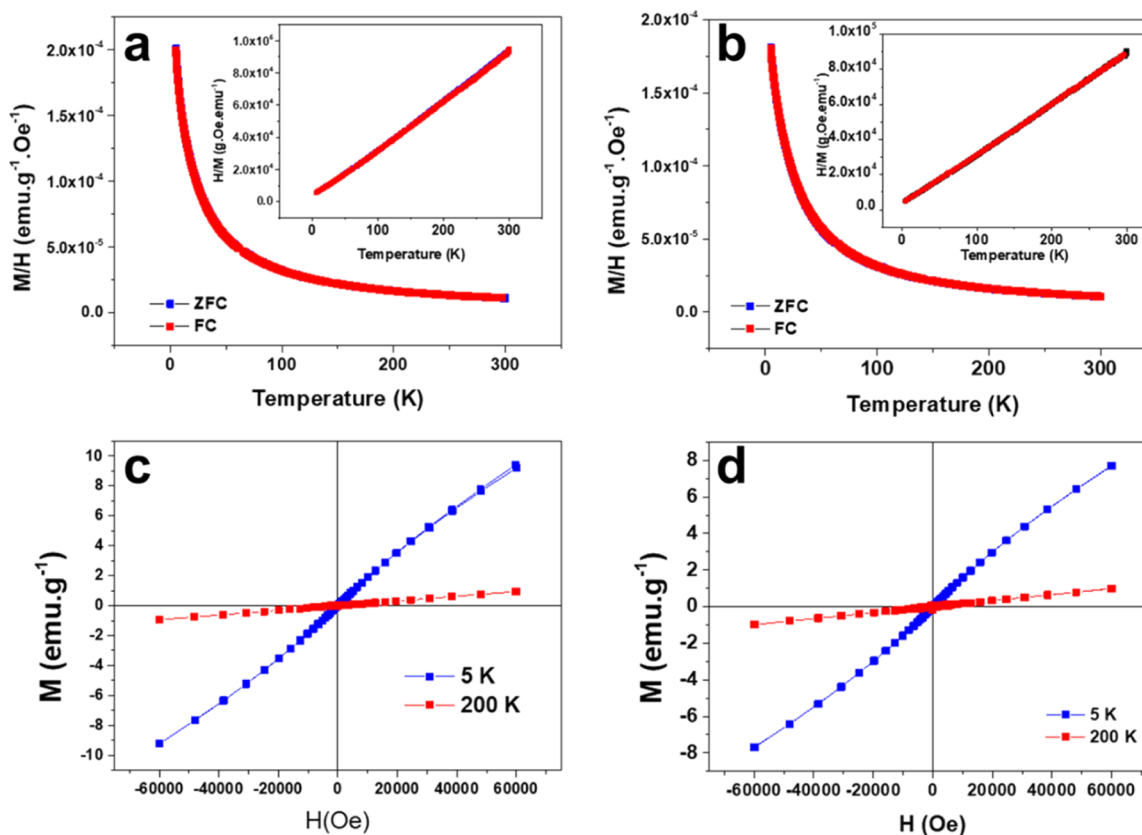
The NPD study of the Si-free fluoroapatite (FApMn) was performed using the abovedescribed OH-free Mn,Si-fluoroapatite as a starting structural model for refinement, leading to a satisfactory reliability ( $R_B = 2.04$  and  $\chi^2 = 4.75$ ). The refined structure exhibits remaining hydrogen observed on the scattering density Fourier difference maps (Figure 6a) as weak negative scattering at  $z \sim 0$  and  $\sim 0.5$  in the section  $x = 0$ .



**Figure 6.** Difference Fourier maps of the section  $x = 0$  for (a) FApMn and (b) FApMnSi. The maps show the positions in which the most prominent negative scattering density appears. The hydrogen atoms of the OH groups should be located at these positions in (a).



**Figure 7.** Final Rietveld refinement of the NPD data for (a) FApMn and (b) FApMnSi. The observed patterns (red circles), calculated patterns (continuous black line), and difference curves (continuous blue line) are shown. Upper tick marks correspond to the main apatite phase and lower ticks correspond to SrCO<sub>3</sub> added as a secondary phase.



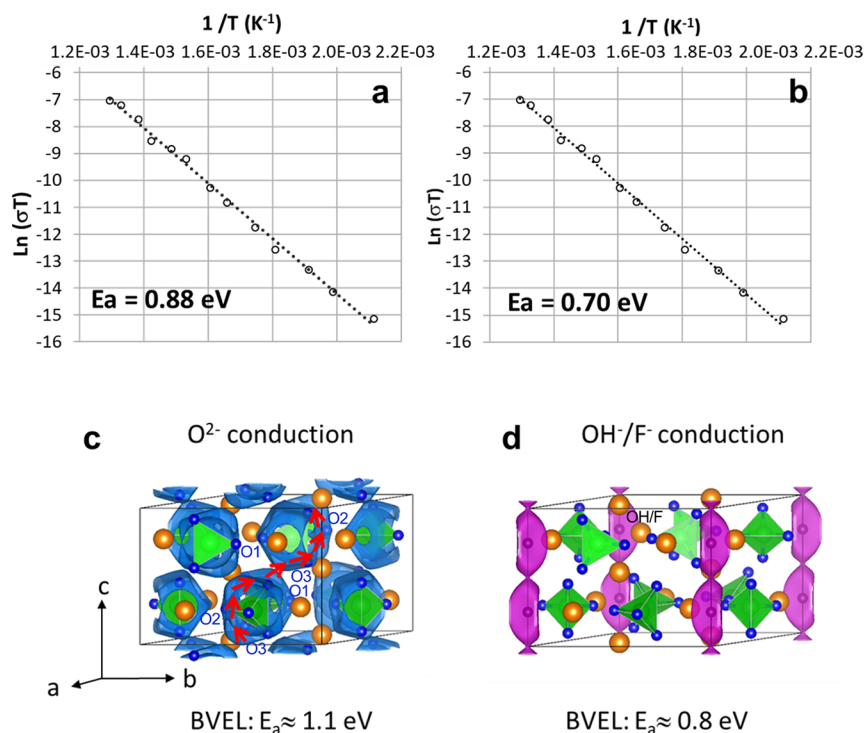
**Figure 8.** ZFC and FC magnetic susceptibility for (a) HApMnSi and (b) FApMnSi samples. Magnetization curves at 5 and 200 K for (c) HApMnSi and (d) FApMnSi samples.

Therefore, a new refinement (Figure 7a) was carried out by considering both F<sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> anions in the channels of the apatite structure. From this, no more negative scattering was observed in the difference Fourier map. The derived crystallographic formula is Sr<sub>5</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F<sub>0.90(2)</sub>(OH)<sub>0.10(2)</sub>.

In the FApMn sample, although fluoride, the smallest anion, lies on the (*a,b*) planes at *z* = 1/4 and 3/4 (positions 0,0,1/4 and 0,0,3/4), the NPD refinement evidence that O<sub>H</sub> atom is located off-plane with respect to the *z* F positions [at 0,0,0.19204(13)] as has already been observed in other hydroxyapatites.<sup>31</sup>

In both Si-free and Si-doped fluoroapatites, F<sup>-</sup> incorporation occurs only in the channels by substitution of OH<sup>-</sup> ions. The Sr/(Mn,Si)O<sub>4</sub> backbone is maintained. The decrease in the unit cell parameters from HApMn to FApMn and from HApMnSi to FApMnSi (see Table S7) is consistent with the substitution of OH<sup>-</sup> ions by smaller F<sup>-</sup> ions (ionic radii 1.34 and 1.30 Å, respectively).<sup>14</sup> As described in Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X (X: OH or F) apatites, F<sup>-</sup> substitution mostly affects the *a* unit cell parameter, whereas *c* remains almost unchanged. This is related to the shortening of the Ca2–F bond length.<sup>31</sup>

Attempts to study the Mn oxidation state in the fluorinated samples by conventional EELS at room temperature were



**Figure 9.** AC conductivity measurements as a function of temperature for (a) HApMnSi and (b) FApMnSi samples, with the corresponding linear fits. Anionic conduction paths deduced from BVEL calculations: (c)  $O^{2-}$  conduction paths are shown in blue with a percolation at 1.1 eV leading to a conduction along [001] (red arrows); (d)  $OH^-/F^-$  conduction paths (BVEL percolation at 0.8 eV) in the apatite channels running along [001] (purple). Color code: Sr, Mn, OH<sup>-</sup>/F<sup>-</sup>, and O atoms are orange, green, purple, and blue, respectively.

unsuccessful because of the poor stability of the F-doped samples under the electron beam. Then, EELS experiments were performed at low temperature (see section V in the Supporting Information). The Mn– $L_{2,3}$  edge (Figure 5) shows the features typical of Mn(V), confirming the isovalent substitution of F<sup>-</sup> by OH<sup>-</sup>, while keeping Mn in the sole (V) oxidation state.

**Magnetic Properties of Strontium/Manganese Hydroxyapatites and Fluoroapatites.** The magnetic behavior of all phases is similar. Figure 8 shows the magnetic susceptibility of HApMnSi and FApMnSi samples as a function of the temperature. A paramagnetic behavior is observed in the complete temperature range up to 300 K for both samples, as shown by the linear behavior of the inverse susceptibility versus  $T$  (Figure 8a,b). The paramagnetic moment calculated from the slope yields values of 3.0 and 2.63  $\mu_B$ /f.u. for HApMnSi and FApMnSi, respectively. The expected paramagnetic moment for the Mn<sup>5+</sup> ion in the spin-only approximation is 2.83  $\mu_B$ . The agreement between the measured and expected values confirms the oxidation state (V) of Mn and the homogeneity of the oxidation state over the whole sample. In both samples, there is no indication of long-range order. However, weak and antiferromagnetic short-range interactions occur, as inferred from the measured Curie–Weiss temperatures  $\Theta = -4.1$  and  $-0.9$  K for HApMnSi and FApMnSi, respectively. The field dependences of the magnetization at 200 K for HApMnSi and FApMnSi (Figure 8c,d) are linear, showing a pure paramagnetic system. However, at low temperature (5 K), a weak ferromagnetic-like behavior is observed with rather low coercive fields (47 and 63 Oe for HApMnSi and FApMnSi, respectively). At 5 K (Figure 8c,d), this weak ferromagnetic-like magnetization does not saturate. This contribution could arise from two origins. The first one is

the presence of noncompensated spins at the surface of the grains. The other origin of the ferromagnetic-like component at low temperature is the balance of the short-range interactions within the next neighbor and the next-next neighbors, Mn<sup>5+</sup> dimers ( $S = 1$ ), already observed in, for example, Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.<sup>6,33</sup> Depending on the energy balance between these interactions, a frustrated magnetic behavior arises that may result in a canted state, thus yielding the low-temperature ferromagnetic-like magnetization observed at 5 K for HApMnSi and FApMnSi (Figure 8c,d). A similar behavior is found in HApMn and FApMn (see Table S8 and Figures S9, S10).

**Ionic Conductivity.** The thermal stability of the samples was evaluated by TGA and *in situ* high-temperature XRD (HT-XRD). The HApMn sample starts to decompose at 500 °C (see section IX in the Supporting Information and Figures S11–S14) while incorporation of Si into HApMnSi stabilizes the solid up to 725 °C (Figure S11). The fluorinated phases exhibit a similar behavior: the FApMn decomposition starts around 450 °C while FApMnSi is stable up to 725 °C. The conductivity was then measured on pelletized samples from 200 to 500 °C for HApMnSi and FApMnSi (Figure 9a,b). As expected, the conductivity increases with the temperature, with activation energies of 0.88 and 0.70 eV for HApMnSi and FApMnSi, respectively. These values are similar or even lower than those reported for substituted oxyapatite-type lanthanum silicates.<sup>34,35</sup> Both samples exhibit conductivity values of the order  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> at 500 °C after correction of porosity effects (pellet porosity ~40%).<sup>36</sup> These values are consistent with anionic conduction, especially  $O^{2-}$  conduction, and similar to those observed in oxyapatite-type lanthanum silicates.<sup>34,35</sup> Noteworthy, HApMnSi and FApMnSi achieve conductivity values similar to these silicates but 100 °C below, thus

evidencing significant ionic conduction properties. In order to get further insights into the ionic conductivity mechanism, we have calculated BVEL maps to identify the anionic conduction paths in HApMnSi and FApMnSi. Two different conduction paths were identified (Figure 9c,d). The first one (Figure 9c) corresponds to a pure  $O^{2-}$  conduction and goes through O1, O2, and O3 oxygen atoms surrounding Mn/Si. These conduction spheres percolate about 1.1 eV above the minimum energy to allow ionic conduction along the [001] direction (red arrows in Figure 9c). The second path (Figure 9d) revealed by BVEL calculations corresponds to the channels of the apatite structure. It is linear along *c* and involves either hydroxyl or  $F^-$  anions, with BVEL-calculated percolation energy of ca. 0.8 eV. Given the small difference in percolation energies and the measured activation energies, it is very likely that the two conduction mechanisms occur simultaneously in both HApMnSi and FApMnSi materials. They all relate to anionic conduction along the *c* axis, as observed in other apatite-like structure.<sup>31</sup>

## CONCLUSIONS

In this work, we report four manganese (V) compounds with the hydroxyapatite structure, by revising the nominal  $Sr_5(MnO_4)_3OH$  as a starting point to widen the range of apatite-related solids based on the  $Mn^VO_4^{3-}$  framework. We took advantage of soft chemistry methods to tune the synthesis conditions in order to deliver silicon-doped  $Sr_5[(Mn_{1-x}Si_x)O_4]_3(OH)_{1-3x}$  ( $x = 0.053$ ). Additionally, post-treatment topochemical transformations allowed us to further extend the composition range toward fluoride-doped  $Sr_5(MnO_4)_3(OH)_{1-y}F_y$  ( $y = 0.90$ ) and  $Sr_5[(Mn_{1-x}Si_xO_4)]_3F_{1-3x}$  ( $x = 0.058$ ). Reproducible synthesis of these Sr-based apatite compounds opens new perspectives for unexplored compositions. The high Mn(V) oxidation state in these compounds, verified for the first time by local EELS spectroscopy and confirmed by the evaluation of the magnetic properties, yields the formation of  $Mn^VO_4^{3-}$  building units, which constitute the scaffold of the apatite-type structure as fully described by the analysis of the NPD data. These rare-earth-free materials present significant anionic conduction and low corresponding activation energies at 500 °C. These values are reached at lower temperatures than for related apatite-type rare-earth element known as anionic conductors, thus initiating a novel approach in the design of materials for solid oxide fuel cells. Therefore, the combination of Mn(V) and significant anionic conduction supports the emergence of new solid functional materials which will be built from high-oxidation state manganese species.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.0c03673>.

SEM images of HApMn; structural analysis by X-ray and neutron diffraction of HApMn and HApMnSi samples; TEM experiments on the HApMnSi sample; HAADF image simulations of the HApMnSi material along the [001] projection; optimization of the STEM-EELS experimental conditions; EELS Mn- $L_{2,3}$  signal analysis; neutron diffraction data refinement of the fluorinated FApMn sample; magnetic behavior of HApMn and

FApMn apatites; and thermal stability study of HApMnSi and HApMn samples (PDF)  
Crystallographic data of FApMn (CIF)  
Crystallographic data of FApMnSi (CIF)  
Crystallographic data of HApMn (CIF)  
Crystallographic data of HApMnSi (CIF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

David Portehault – Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, 75005 Paris, France; [orcid.org/0000-0003-4914-4913](https://orcid.org/0000-0003-4914-4913); Email: [david.portehault@sorbonne-universite.fr](mailto:david.portehault@sorbonne-universite.fr)

Marina Parras – Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain; Email: [mparras@ucm.es](mailto:mparras@ucm.es)

### Authors

Aurea Varela – Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

Isabel Gómez-Recio – Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain; [orcid.org/0000-0001-7788-9037](https://orcid.org/0000-0001-7788-9037)

Laura Serrador – Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

María Hernando – Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

Emilio Matesanz – Unidad de Difracción de Rayos X. Centro de Asistencia a la Investigación de Técnicas Físicas y Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain; [orcid.org/0000-0003-3147-8579](https://orcid.org/0000-0003-3147-8579)

Almudena Torres-Pardo – Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas and ICTS ELECMI Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain; [orcid.org/0000-0002-1667-4072](https://orcid.org/0000-0002-1667-4072)

María Teresa Fernández-Díaz – Institut Laue-Langevin, 38042 Grenoble cedex 9, France

Jose L. Martínez – Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049 Madrid, Spain

Francisco Gonell – Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, 75005 Paris, France; [orcid.org/0000-0002-8658-2878](https://orcid.org/0000-0002-8658-2878)

Gwenaëlle Rousse – Sorbonne Université, Collège de France, Chimie du Solide et de l'Énergie, UMR 8260, Collège de France, 75007 Paris, France; [orcid.org/0000-0001-8877-0015](https://orcid.org/0000-0001-8877-0015)

Clément Sanchez – Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, 75005 Paris, France; [orcid.org/0000-0002-6426-4844](https://orcid.org/0000-0002-6426-4844)

Christel Laberty-Robert – Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, 75005 Paris, France; [orcid.org/0000-0003-3230-3164](https://orcid.org/0000-0003-3230-3164)

José M. González-Calbet – Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas and ICTS ELECMI Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad

Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain;

orcid.org/0000-0002-6481-6506

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.chemmater.0c03673>

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Spanish Ministry of Innovation, Science and Technology and Spanish Ministry of Economy through Research Project MAT2017-82252-R and MAT2017-84496-R. We thank the National Facility ELECM ICTS and CAI for XRD (UCM) for facilities. A.T.P. acknowledges financial support from the Comunidad de Madrid through the PR65/19 Research Project.

## REFERENCES

- (1) Hong, S.; Lee, Y.-M.; Sankaralingam, M.; Vardhaman, A. K.; Park, Y. J.; Cho, K.-B.; Ogura, T.; Sarangi, R.; Fukuzumi, S.; Nam, W. A Manganese(V)-Oxo Complex: Synthesis by Dioxygen Activation and Enhancement of Its Oxidizing Power by Binding Scandium Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8523–8532.
- (2) Mondal, S.; Naik, P. K.; Adha, J. K.; Kar, S. Synthesis, Characterization, and Reactivities of High Valent Metal–Corrole (M = Cr, Mn, and Fe) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *400*, 213043.
- (3) Ma, L.; Wang, Q.; Man, W.-L.; Kwong, H.-K.; Ko, C.-C.; Lau, T.-C. Cerium(IV)-Driven Water Oxidation Catalyzed by a Manganese(V)-Nitrido Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5246–5249.
- (4) Yano, J.; Robblee, J.; Pushkar, Y.; Marcus, M. A.; Bendix, J.; Workman, J. M.; Collins, T. J.; Solomon, E. I.; DeBeer George, S.; Yachandra, V. K. Polarized X-Ray Absorption Spectroscopy of Single-Crystal Mn(V) Complexes Relevant to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12989–13000.
- (5) Weller, M. T.; Skinner, S. J. Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Determined from Neutron Powder Diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *55*, 154–156.
- (6) Samulon, E. C.; Kohama, Y.; McDonald, R. D.; Shapiro, M. C.; Al-Hassanieh, K. A.; Batista, C. D.; Jaime, M.; Fisher, I. R. Asymmetric Quintuplet Condensation in the Frustrated S=1 Spin Dimer Compound Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 047202.
- (7) Medina, E. A.; Li, J.; Stalick, J. K.; Subramanian, M. A. Intense Turquoise Colors of Apatite-Type Compounds with Mn<sup>5+</sup> in Tetrahedral Coordination. *Solid State Sci.* **2016**, *52*, 97–105.
- (8) Knyazev, A. V.; Mączka, M.; Bulanov, E. N.; Ptak, M.; Belopolskaya, S. S. High-Temperature Thermal and X-Ray Diffraction Studies, and Room-Temperature Spectroscopic Investigation of Some Inorganic Pigments. *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 286–293.
- (9) Scholder, R.; Klemm, W. Über Neue Metallate Mit Sauerstoff Und Fluor als Liganden. *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 461–467.
- (10) Chance, W. M. *Hydroflux Synthesis: A New and Effective Technique for Exploratory Crystal Growth*; University South Carolina: USA, 2014; pp 1–268.
- (11) Albrecht, R.; Doert, T.; Ruck, M. Hydroflux Synthesis and Characterization of the Non-Centrosymmetric Oxomanganate(V) K<sub>2</sub>SrMnO<sub>4</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1389–1395.
- (12) Dardenne, K.; Vivien, D.; Huguenin, D. Color of Mn(V)-Substituted Apatites A<sub>10</sub>((B,Mn)O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, A=Ba, Sr, Ca; B=P, V. *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 464–472.
- (13) Baran, E. J.; Aymonino, P. J. Herstellung Und Eigenschaften Der Verbindungen Sr<sub>2</sub>(MnO<sub>4</sub>)OH Und Sr<sub>2</sub>(MnO<sub>4</sub>)OH.2H<sub>2</sub>O. *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 1674–1683.
- (14) White, T.; Ferraris, C.; Kim, J.; Madhavi, S. Apatite—an Adaptive Framework Structure. *Rev. Mineral. Geochem.* **2005**, *57*, 307–401.
- (15) Kay, M. I.; Young, R. A.; Posner, A. S. Crystal Structure of Hydroxyapatite. *Nature* **1964**, *204*, 1050–1052.
- (16) Elliot, J. C.; Wilson, R. M.; Dowker, E. E. P. Apatite Structures. *Adv. X Ray Anal.* **2002**, *45*, 172–181.
- (17) Chernorukov, N. G.; Knyazev, A. V.; Bulanov, E. N. Phase Transitions and Thermal Expansion of Apatite-Structured Compounds. *Inorg. Mater.* **2011**, *47*, 172–177.
- (18) Kasamatsu, S.; Sugino, O. First-Principles Investigation of Polarization and Ion Conduction Mechanisms in Hydroxyapatite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8744–8752.
- (19) Tolchard, J. R.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Defect Chemistry and Oxygen Ion Migration in the Apatite-Type Materials La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> and La<sub>8</sub>Sr<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1956–1961.
- (20) Sansom, J.; Richings, D.; Slater, P. R. Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide-Ion-Conducting Apatite-Type Phases, La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> and La<sub>8</sub>Sr<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 205–210.
- (21) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Martín-Sedeño, M. C.; Bruque, S.; Núñez, P.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G. High Oxide Ion Conductivity in Al-Doped Germanium Oxyapatite. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 596–600.
- (22) Tate, M. L.; Blom, D. A.; Avdeev, M.; Brand, H. E. A.; McIntyre, G. J.; Vogt, T.; Evans, I. R. New Apatite-Type Oxide Ion Conductor, Bi<sub>2</sub>La<sub>8</sub>[(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]O<sub>3</sub>: Structure, Properties, and Direct Imaging of Low-Level Interstitial Oxygen Atoms Using Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1605625 DOI: 10.1002/adfm.201605625.
- (23) Ptáček, P. *Apatites and Their Synthetic Analogues. Synthesis, Structure, Properties and Applications*; IntechOpen, 2016; pp 45–288.
- (24) Clemens, O.; Slater, P. R. Topochemical Modifications of Mixed Metal Oxide Compounds by Low-Temperature Fluorination Routes. *Rev. Inorg. Chem.* **2013**, *33*, 105–117.
- (25) González Hernando, M.; Fernández-Díaz, M. T.; Gómez-Recio, I.; Matesanz, E.; Marina, P.; Varela, A. *Stabilization of Sr-Manganese Phases with an Unusual Manganese Oxidation State*; Institute Laue-Langevin (ILL), 2016 DOI: 10.5291/ILL-DATA.5-21-1104.
- (26) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- (27) Rodríguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Phys. B* **1993**, *192*, 55–69.
- (28) Adams, S. From Bond Valence Maps to Energy Landscapes for Mobile Ions in Ion-Conducting Solids. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1625–1630.
- (29) Katcho, N. A.; Carrete, J.; Reynaud, M.; Rouse, G.; Casas-Cabanas, M.; Mingo, N.; Rodríguez-Carvajal, J.; Carrasco, J. An Investigation of the Structural Properties of Li and Na Fast Ion Conductors Using High-Throughput Bond-Valence Calculations and Machine Learning. *J. Appl. Crystallogr.* **2019**, *52*, 148–157.
- (30) Zagorac, D.; Müller, H.; Rühl, S.; Zagorac, J.; Rehme, S. Recent Developments in the Inorganic Crystal Structure Database: Theoretical Crystal Structure Data and Related Features. *J. Appl. Crystallogr.* **2019**, *52*, 918–925.
- (31) Hughes, J. M.; Cameron, M.; Crowley, K. D. Structural Variations in Natural F, OH, and Cl Apatites. *Am. Mineral.* **1989**, *74*, 870–876.
- (32) González-Jiménez, I. N.; Torres-Pardo, A.; Sánchez-Peláez, A. E.; Gutiérrez, A.; García-Hernández, M.; González-Calbet, J. M.; Parras, M.; Varela, A. Synthesis of 4H-SrMnO<sub>3,0</sub> Nanoparticles from a Molecular Precursor and Their Topotactic Reduction Pathway Identified at Atomic Scale. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2256–2265.
- (33) Samulon, E. C.; Jo, Y.-J.; Sengupta, P.; Batista, C. D.; Jaime, M.; Balicas, L.; Fisher, I. R. Ordered Magnetic Phases of the Frustrated Spin-Dimer Compound Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Phys.* **2008**, *77*, 1–13.
- (34) Funahashi, T.; Mineshige, A.; Yoshioka, H.; Kobayashi, K.; Matsushita, Y.; Katsuya, Y.; Tanaka, M.; Sakata, O.; Yazawa, T. Effect of Cation Doping on Ionic Conductivity and Crystal Structure of Oxyapatite-Type Lanthanum Silicates. *Solid State Ionics* **2016**, *289*, 106–112.

(35) Abram, E. J.; Sinclair, D. C.; West, A. R. A Novel Enhancement of Ionic Conductivity in the Cation-Deficient Apatite  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1978–1979.

(36) Muller, G.; Ringuède, A.; Laberty-Robert, C. 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* **2014**, *30*, 8889–8897.

# Hydroxyapatites as versatile inorganic hosts of unusual pentavalent manganese cations

Aurea Varela,<sup>1</sup> Isabel Gómez-Recio,<sup>1</sup> Laura Serrador,<sup>1</sup> María Hernando,<sup>1</sup> Emilio Matesanz,<sup>2</sup> Almudena Torres-Pardo,<sup>1,3</sup> María Teresa Fernández-Díaz,<sup>4</sup> Jose L. Martínez,<sup>5</sup> Francisco Gonell,<sup>6</sup> Gwenaëlle Rouse,<sup>7</sup> Clément Sanchez,<sup>6</sup> Christel Laberty-Robert,<sup>6</sup> David Portehault,<sup>6\*</sup> José M. González-Calbet,<sup>1,3</sup> and Marina Parras<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid, Spain.

<sup>2</sup> Unidad de Difracción de Rayos X. Centro de Asistencia a la Investigación de Técnicas Físicas y Químicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid, Spain.

<sup>3</sup> ICTS ELECOMI Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

<sup>4</sup> Institut Laue-Langevin, 71 avenue des Martyrs, CS 20156, 38042 Grenoble cedex 9, France

<sup>5</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Sor Juana Inés de la Cruz s/n, 28049-Madrid, Spain

<sup>6</sup> Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, 4 Place de Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>7</sup> PSL Research University, Sorbonne Université, Collège de France, Chimie du Solide et de l'Energie, UMR 8260, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75007 Paris, France

\* Corresponding author:

David Portehault (david.portehault@sorbonne-universite.fr), Marina Parras (mparras@ucm.es)

## SUPPORTING INFORMATION

### I. SEM experiments

**Figure S1.** SEM micrograph corresponding to HApMn sample.

### II. Structural analysis by X-ray and neutron diffraction

**Figure S2.** Profile matching refinement of the X-ray diffraction data of the: a) HApMn and b) HApMnSi samples.

**Figure S3.** Difference Fourier maps (excluding hydroxyl H) of the section  $x = 0$  for a) HApMn and b) HApMnSi. The map shows the positions in which the most prominent negative scattering density appears. The hydrogen atoms of the OH groups should be located at those positions.

**Table S1.** Structural parameters from the refinement for HApMn and HApMnSi Hydroxyapatites of neutron powder diffraction data.

**Table S2.** Selected interatomic distances (Å) in HApMn and HApMnSi Hydroxyapatites.

### III. TEM experiments

**Figure S4.** HRTEM of HApMnSi sample.

**Figure S5.** Evaluation of beam-damage for HApMnSi crystals.

### IV. HAADF image simulations

**Table S3.** Parameters for the simulation of HAADF images of HApMnSi material along [001] projection.

**Figure S6.** Simulation of HAADF images of HApMnSi material along [001] projection.

### V. Optimization of the STEM- EELS experimental conditions

#### Room temperature experiments

**Figure S7.** Evaluation of the degradation of the HApMnSi sample under the electron beam at room temperature.

#### Low temperature experiments

**Figure S8.** Evaluation of the degradation of the HApMn sample under the electron beam.

## **VI. EELS Mn-L<sub>2,3</sub> signal analysis**

**Table S4.** Energy loss (eV) and  $I(L_3)/I(L_2)$  ratio of the Mn-L<sub>2,3</sub> edges for Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, HApMnSi and FApMnSi samples

## **VII. Neutron diffraction data refinement of the fluorinated FApMn sample**

**Table S5.** Structural parameters from the refinement for FApMnSi and FApMn Fluoroapatites from neutron powder diffraction data.

**Table S6.** Selected interatomic distances (Å) in FApMnSi and FApMn Fluoroapatites from powder neutron diffraction data.

**Table S7.** Comparison of cell parameters and Sr<sup>2+</sup>-(F, OH) bond distances in the Mn (IV) hydroxy- and fluorinated apatites

## **VIII. Magnetic behaviour HApMn and FApMn apatites.**

**Table S8.** Paramagnetic moments calculated and Curie-Weiss temperatures for hydroxy and fluor-ApMn.

**Figure S9.** Temperature dependence of the magnetic susceptibility for HApMn and FApMn samples.

**Figure S10.** Field dependence of the magnetization at 5 and 200 K for HApMn and FApMn samples

## **IX. Thermal stability study**

**Figure S11.** Thermogravimetric analysis of HApMnSi sample.

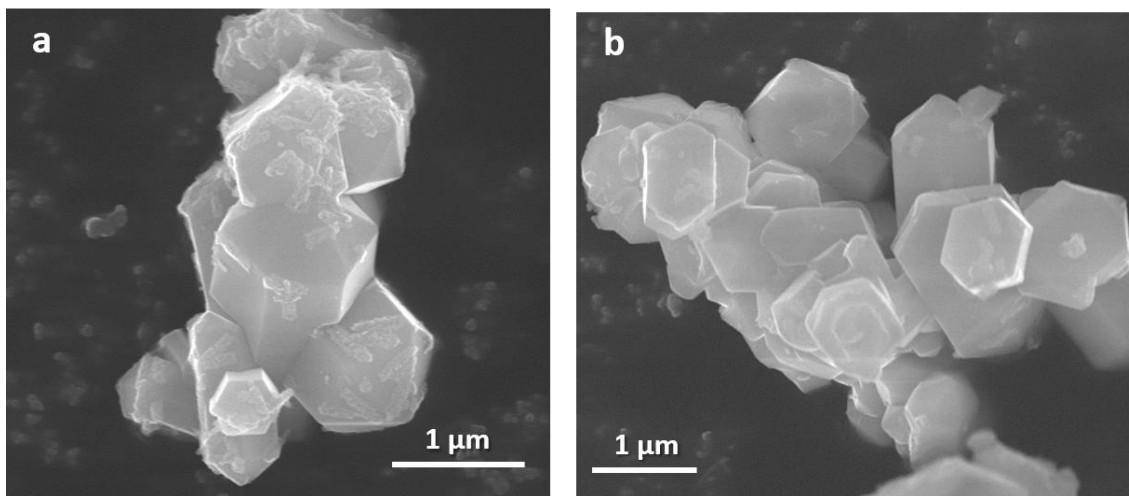
**Figure S12.** In situ high temperature XRD of the HApMnSi sample.

**Figure S13** Thermogravimetric analysis of HApMn sample.

**Figure S14.** In situ high temperature XRD of the HApMn sample.

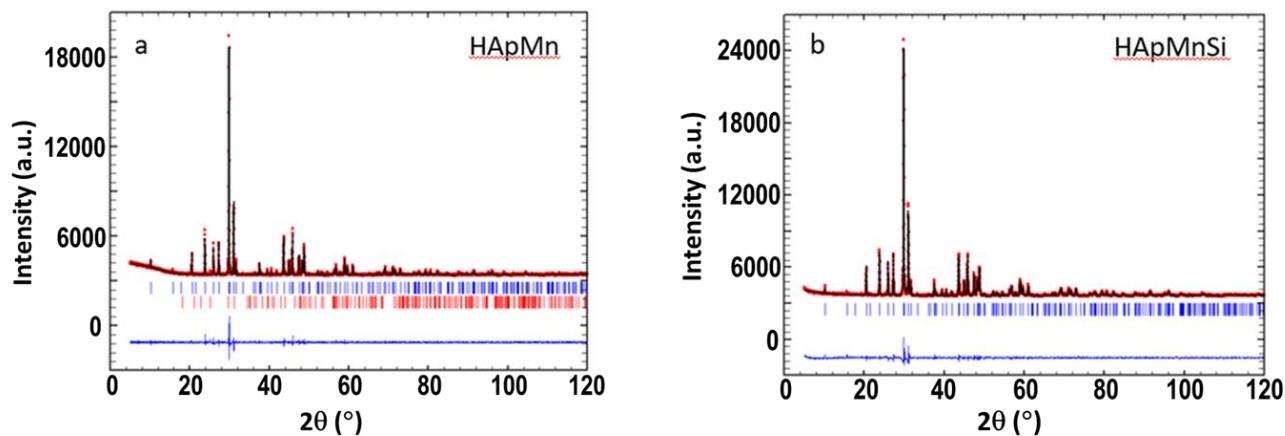
**Figure S15.** XRD of the pellets as prepared, calcined at 450 °C and after the conductivity measurement.

**I. SEM experiments**



**Figure S1.** SEM micrograph corresponding to HApMn sample. Similar hexagonal shaped particles where observed for HApMnSi sample.

## II. Structural analysis by X-ray and neutron diffraction



**Figure S2.** Profile matching refinement of the X-ray diffraction data of (a) HApMn,  $R_p = 4.52$ ,  $\chi^2 = 1.83$  (red tick-marks correspond to the maximum of the of  $\text{SrCO}_3$  phase as impurity) and (b) HApMnSi,  $R_p = 4.07$ ,  $\chi^2 = 2.41$ .

**Table S1.** Structural parameters from the refinement of neutron powder diffraction data for HApMn and HApMnSi hydroxyapatites.

Atom	X	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Occ
<b>Sr1</b>					
*Mn	1/3	2/3	0.0027(4)	0.77(4)	1
**Mn,Si	1/3	2/3	0.0040(5)	1.36(6)	1
<b>Sr2</b>					
Mn	0.2422(2)	0.9891(3)	0.25	0.63(3)	1
Mn,Si	0.2403(4)	0.9862(4)	0.25	1.27(4)	1
<b>Mn(Si)</b>					
Mn	0.4004(4)	0.3654(4)	0.25	0.34(7)	1
Mn,Si	0.3994(7)	0.3646(6)	0.25	1.15(15)	a
<b>O1</b>					
Mn	0.3204(3)	0.4834(3)	0.25	0.89(4)	1
Mn,Si	0.3231(4)	0.4841(4)	0.25	1.40(6)	1
<b>O2</b>					
Mn	0.5935(3)	0.4675(3)	0.25	0.81(4)	1
Mn,Si	0.5923(4)	0.4674(4)	0.25	1.57(7)	1
<b>O3</b>					
Mn	0.3455(2)	0.2506(2)	0.06978(20)	1.50(3)	1
Mn,Si	0.3446(3)	0.2502(3)	0.0699(3)	2.02(5)	1
<b>O<sub>H</sub></b>					
Mn	0	0	0.1906(7)	1.53(9)	0.5
Mn,Si	0	0	0.1871(11)	2.4(2)	0.421(9)
<b>H</b>					
Mn	0	0	0.0624(12)	1.53(9)	0.5
Mn,Si	0	0	0.0596(17)	2.4(2)	0.421(9)
Mn:	a= 9.95293(9) Å c= 7.45254(9) Å c/a= 0.749				
Mn,Si:	a= 9.95720(16) Å c= 7.44779(16) Å c/a=0.748				

$\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$  (**HApMn**)

\*\* $\text{Sr}_5((\text{Mn}_{0.947(6)}\text{Si}_{0.053(6)})\text{O}_4)_3(\text{OH})_{0.84(2)}$  (**HApMnSi**)

<sup>a</sup>Mn:Si=0.947(6):0.053(6);

Fit parameters: HApMn:  $R_B=2.95$ ,  $R_p=1.42$ ,  $R_{wp}=1.89$ ,  $\chi^2=3.98$ ;

HApMnSi:  $R_B=2.73$ ,  $R_p=1.27$ ,  $R_{wp}=1.70$ ,  $\chi^2=2.64$ ;

In both apatites, the same Biso value for H and O<sub>H</sub> atoms was considered.

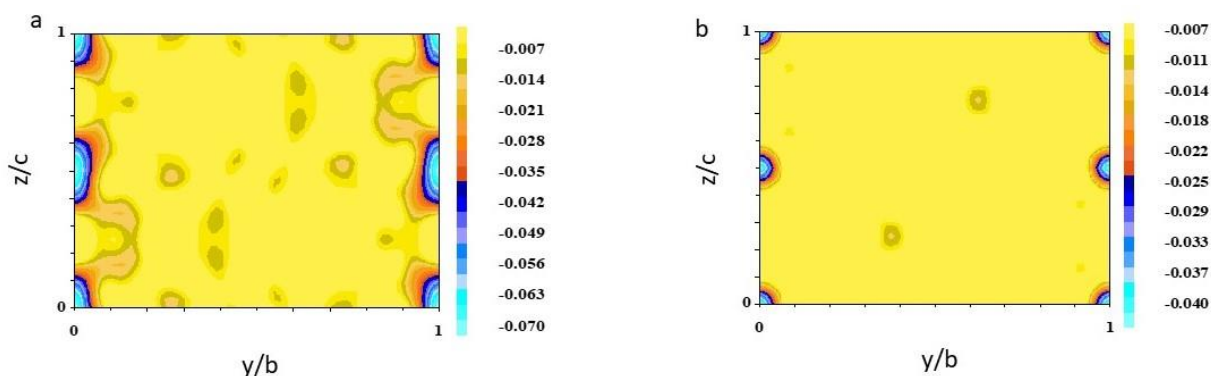
Mn fully occupies the 6h Wyckoff positions (x, y, 0.25) in the HApMn sample. The occupancies of the Mn/ Si were constrained to be OccMn+OccSi=1 during refinements in HApMnSi.

In the HApMnSi, the occupation of H and O<sub>H</sub> atoms was fixed to the same value to form OH groups. The distance O<sub>H</sub>-H was soft constrained to 0.93 Å value. Besides, the Si and OH group occupations were correlated during the refinement according to the stoichiometry of the sample:  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3(\text{OH})_{1-3x}$

CIF files for HApMn and HApMnSi have been deposited at joint CCDC/Fiz Karlsruhe deposition service with deposition numbers CSD-2038883 and CSD-2038884, respectively. Structure data can be retrieved through their Access Structure service at <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.

**Table S2.** Selected interatomic distances (Å) in HApMn and HApMnSi Hydroxyapatites from neutron powder diffraction data.

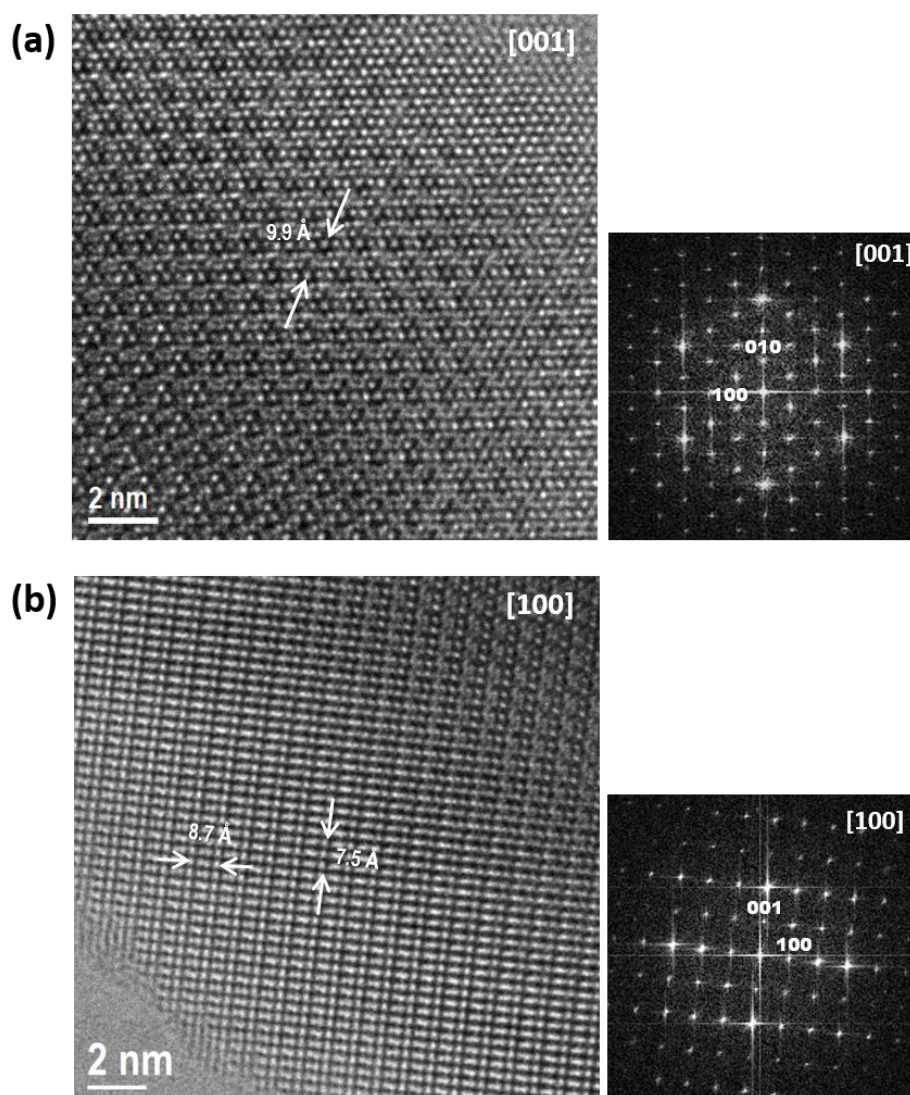
	HApMn	HApMnSi
M-O1	1.717(6)	1.702(9)
M-O2	1.665(4)	1.665(7)
M-O3x2	1.668(3)	1.665(4)
Sr1-O1 x3	2.551(3)	2.547(5)
Sr1-O2 x3	2.614(3)	2.626(4)
Sr1-O3 x3	2.925(2)	2.936(3)
Sr2-OH	2.506(3)	2.508(5)
Sr2-O1	2.772(4)	2.771(6)
Sr2-O2	2.504(3)	2.522(5)
Sr2-O3 x2	2.638(3)	2.657(4)
Sr2-O3x2	2.5407(19)	2.532(3)



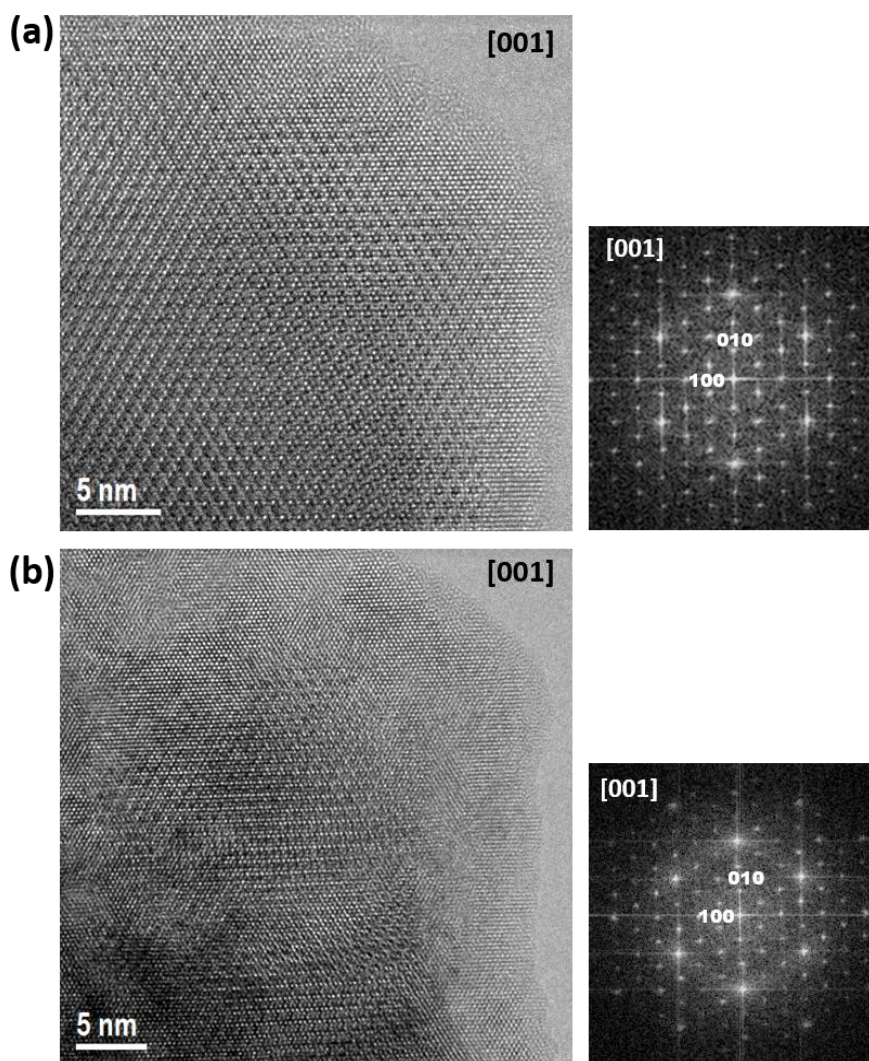
**Figure S3.** Difference Fourier maps (excluding hydroxyl H) of the section  $x = 0$  for (a) HApMn and (b) HApMnSi. The map shows the positions in which the most prominent negative scattering density appears. The hydrogen atoms of the OH groups should be located at these positions.

### III. TEM experiments

High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) was performed on a total number of 10 crystals. Figures S4a and b show a HRTEM image of a representative HApMnSi crystal and the corresponding Fast Fourier Transform pattern along [001] and [100], respectively. The reflection conditions are consistent with the hexagonal lattice with unit cell parameters  $a=9.9559(1)$  and  $c=7.45452(7)$  Å (S.G.  $P6_3/m$ ). Notice the particularly high sensitivity of the material to the electron beam revealed in Figure S5 after 90-seconds of sequential recording between two HRTEM images. The loss of crystallinity due to beam damage is clearly observed in Figure S5b.



**Figure S4.** HRTEM images and the corresponding Fast Fourier Transform (FFT) pattern of a representative HApMnSi crystal along (a) [001] and (b) [100] projections.



**Figure S5.** Evaluation of beam-damage. (a) HRTEM image and corresponding FFT of a representative HApMnSi crystal along [001] and (b) HRTEM and corresponding FFT recorded 90 seconds later. A clear loss of crystallinity is observed due to beam damage.

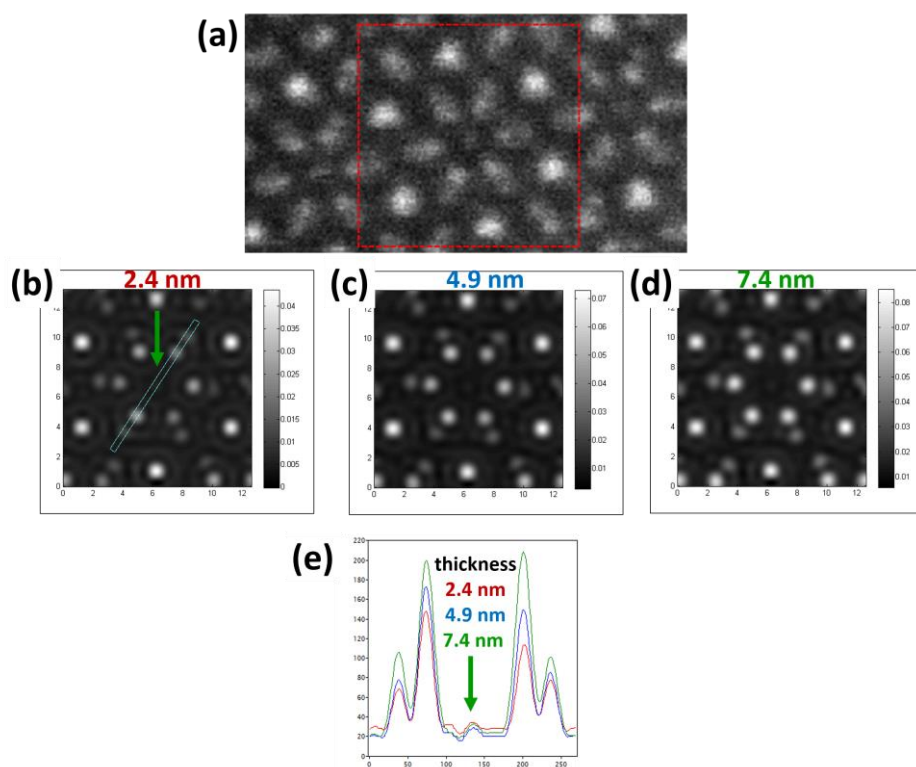
#### **IV. HAADF image Simulations**

In order to qualitatively verify that  $-\text{OH}$  groups are responsible for the contrast observed at the Wyckoff position 4a in the HAADF images along the [001] projection, image simulations have been performed using the QSTEM software<sup>1</sup>. Atomic coordinates obtained from ND refinements were used as input data for simulation of HAADF images. Table S3 summarizes the parameters employed for image simulation. The simulated images obtained for different values of the sample thickness are shown in figure S6. The intensity profile tracked along the [110] direction evidences a non-zero intensity value at the  $-\text{OH}$  atomic positions as well as the difference of intensity between atomic columns occupied by Mn and Sr(2).

<sup>1</sup> s1. C. Koch, Ph.D. Thesis, Arizona State University, 2002

**Table S3.** Parameters for the simulation of HAADF images of HApMnSi material along [001] projection

Parameter	Value
Operating Voltage	120 kV
Cs	0.05 nm
Cc	1 nm
dE	0.6 eV
Convergence angle	35 mrad
TSD	30 runs



**Figure S6.** Simulation of HAADF images of HApMnSi material along [001] projection. (a) Raw HAADF image. The red square defines the simulated area. Simulated HAADF images for (b) 2.4 nm (c) 4.9 nm and (d) 7.4 nm thickness. (e) Intensity profiles along the [110] direction revealing the intensity at the 4e atomic positions occupied by the hydroxyl groups.

## V. Optimization of the STEM- EELS experimental conditions

### Room temperature experiments

In order to avoid damaging effect of the electron beam on the HApMnSi crystals, a set of preliminary tests were carried out to establish the experimental conditions allowing atom-resolved analysis without modifying neither the crystalline structure, nor the Mn oxidation state (Mn-L<sub>2,3</sub> signal).

In this sense, we performed different STEM-EELS experiments while modifying the operation voltage in order to evaluate the degradation of the sample in HAADF images under the electron beam. Additionally, we evaluated changes in the Mn-L<sub>2,3</sub> signals as a function of the dwell time that could also indicate damage of the sample. Taking into account these experimental limitations, we settled the operation voltage at 120 kV, and we limited the total acquisition time to ~25 s to achieve good enough EELS signal/noise ratio as well as atomic spatial resolution over a total of 80-90 nm. We compared the experimental data with reference data from Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Mn<sup>5+</sup>) –acquired for first time during this work– Sr<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Mn<sup>4+</sup>)<sup>2</sup>, LaMnO<sub>3</sub> (Mn<sup>3+</sup>)<sup>3</sup> and Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (Mn<sup>2+</sup>)<sup>4</sup>.

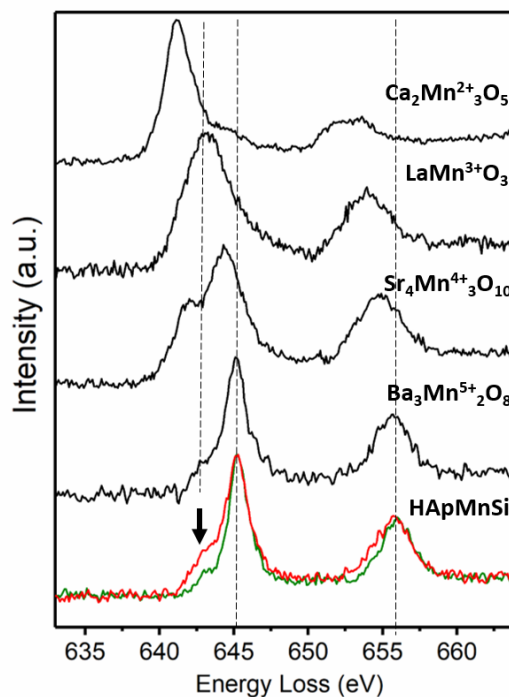
Under the above conditions, we performed a sample stability test consisting in recording a series of spectra over the exact same area to evaluate changes in the position of the Mn-L<sub>2,3</sub> lines as a function of the beam exposure time. The analysis of the Mn-L<sub>2,3</sub> edges showed that the Mn-L<sub>2,3</sub> signals started changing after 25 s (Figure S7). After 30 s acquisition, a clear shoulder at lower energies is detected (pointed by an arrow), indicating a clear reduction of the sample due to beam damage. As a result of the sample stability test, we estimated that any feature that we observed on the Mn-L<sub>2,3</sub> lines after a regular experiment (total exposition time ~ 20-25 s) could be considered a trustworthy data.

---

<sup>2</sup> I. N. González-Jiménez *et al.* *Materials Horizon*. 2018, 5, 480

<sup>3</sup> H. L. T. N'Goc *et al.* *Advanced Materials* 2017, 29, 1604745

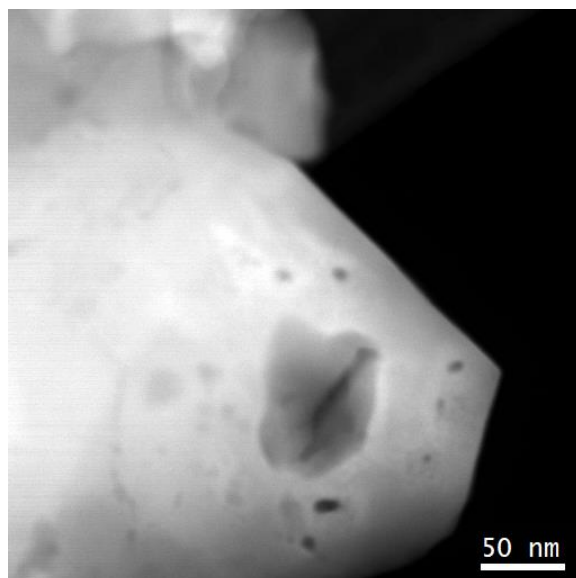
<sup>4</sup> A. Mazarío-Fernández *et al.* *Inorg. Chem.* 2017, 56, 11753



**Figure S7.** Degradation of the sample under the electron beam. EELS spectra of the references of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , and  $\text{Mn}^{5+}$  (black lines) oxidation states, HAPMnSi sample (green) showing expected  $\text{Mn}^{5+}$  (see manuscript), and HAPMnSi sample after 30 s of exposition (red).

#### Low Temperature Experiments

The poor stability of the silicon-free and fluorinated samples under the electron beam prevented the acquisition of EELS spectra by reproducing the experiments optimized for HAPMnSi sample. As can be observed in Figure S8, a clear degradation of the HAPMn sample was observed with interaction of the electron beam with the sample.



**Figure S8.** Low magnification HAADF image illustrating the high degradation of the HApMn sample because of its interaction with the electron beam at room temperature.

In order to improve the stability of the sample during EELS experiments, a liquid nitrogen-cooled specimen holder Gatan 636 was employed to record low-temperature EELS spectra. We operated at settled the operation voltage at 120 kV at  $-190,0$  °C, and we limited the total acquisition time to  $\sim 10$  s to achieve good enough EELS signal/noise ratio on the Mn-L<sub>2,3</sub> lines. Using these experimental conditions, we were able to acquire EELS data only from the fluorinated samples but the instability of the HApMn sample prevented the possibility to get information about Mn oxidation state of silicon-free sample.

## **VI. EELS Mn-L<sub>2,3</sub> signal analysis**

In order to analyze the EELS experimental data obtained from the HApMnSi and FApMnSi samples, EELS spectra were recorded from four valence standard samples:  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{5+}$ ),  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ),  $\text{LaMnO}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) and  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Notice that these standard samples shows two different Mn coordination to the oxygen atoms: octahedral  $-\text{MnO}_6-$  in the case of  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ),  $\text{LaMnO}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) and  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) and tetrahedral  $-\text{MnO}_4-$  in the case of  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{5+}$ ). Therefore, although the energy loss values can be compared for all the signals, the  $I(L_3)/I(L_2)$  ratio should be compared only among those samples with similar Mn-O coordination.

**Table S4.** Energy loss (eV) and  $I(L_3)/I(L_2)$  ratio of the Mn-L<sub>2,3</sub> edges for Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Sr<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, HApMnSi and FApMnSi samples

Sample	Coordination	E (eV) Mn-L <sub>3</sub>	E (eV) Mn-L <sub>2</sub>	$I(L_3/L_2)$
Ca <sub>2</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Octahedral-MnO <sub>6</sub>	641.2	652.3	
LaMn <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	Octahedral-MnO <sub>6</sub>	643.2	654.0	
Sr <sub>4</sub> Mn <sup>4+</sup> <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Octahedral-MnO <sub>6</sub>	644.4	654.9	
Ba <sub>3</sub> Mn <sup>5+</sup> <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Tetrahedral-MnO <sub>4</sub>	645.1	655.7	1.79
<i>HApMnSi</i>	Tetrahedral-MnO <sub>4</sub>	645.2	655.9	1.78
<i>FApMnSi</i>	Tetrahedral-MnO <sub>4</sub>	645.2	655.8	1.79

**VII. Neutron diffraction data refinement of the fluorinated samples****Table S5.** Structural parameters from the NPD refinement for FApMn and FApMnSi fluoroapatites.

Atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Occ
<b>Sr1</b>					
*Mn	1/3	2/3	0.0029(4)	1.05(4)	1
**Mn,Si	1/3	2/3	-0.0002(3)	1.36(4)	1
<b>Sr2</b>					
Mn	0.2388(2)	0.9887(3)	0.25	0.95(3)	1
Mn,Si	0.2384(3)	0.9863(3)	0.25	1.78(3)	1
<b>Mn(Si)</b>					
Mn	0.4012(5)	0.3669(4)	0.25	1.49(9)	1
Mn,Si	0.3996(4)	0.3663(4)	0.25	1.17(8)	a
<b>O1</b>					
Mn	0.3149(3)	0.4805(3)	0.25	1.66(5)	1
Mn,Si	0.3235(3)	0.4852(3)	0.25	1.94(4)	1
<b>O2</b>					
Mn	0.5919(3)	0.4677(3)	0.25	0.94(4)	1
Mn,Si	0.5865(3)	0.4687(3)	0.25	1.98(5)	1
<b>O3</b>					
Mn	0.3421(2)	0.2494(2)	0.07312(18)	1.32(3)	1
Mn,Si	0.3443(2)	0.2496(2)	0.07161(18)	2.47(4)	1
<b>F</b>					
Mn	0	0	0.25	1.82(12)	0.90(2)
Mn,Si	0	0	0.25	2.49(12)	0.825(10)
<b>OH</b>					
Mn	0	0	0.19204(13)	1.82(12)	0.051(11)
Mn,Si	—	—	—	—	—
<b>H</b>					
Mn	0	0	0.06707(13)	2.0(9)	0.051(11)
Mn,Si	—	—	—	—	—
Mn: a=9.90381(9) Å; c=7.44188(9) Å; c/a=0.752 Mn,Si: a= 9.90213(11) Å; c= 7.44471(11) Å; c/a=0.752					

\* $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3 \text{F}_{0.90(2)}(\text{OH})_{0.10(2)}$  (**FApMn**)\*\* $\text{Sr}_5((\text{Mn}_{0.942(3)}\text{Si}_{0.058(3)})\text{O}_4)_3 \text{F}_{0.83(1)}$  (**FApMnSi**)<sup>a</sup>Mn:Si=0.942(3):0.058(3)Fit parameters: FApMn:  $R_B=2.04$ ,  $R_p=1.82$ ,  $R_{wp}=2.44$ ,  $\chi^2=4.72$ FApMnSi:  $R_B=2.40$ ,  $R_p=1.64$ ,  $R_{wp}=2.27$ ,  $\chi^2=4.07$ ;

Several restraints were considered in the refinement of the FApMnSi. The first one is that tetrahedra are fully occupied by Mn and Si, i.e.  $\text{OccMn}+\text{OccSi}=1$ . The Si and F occupations were correlated during the refinement according to stoichiometry of the sample:  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4]_3\text{F}_{1-3x}$

In the FApMn sample: the occupation of H and  $\text{O}_\text{H}$  atoms was fixed to the same value to form OH groups. The distance  $\text{O}_\text{H}-\text{H}$  was soft constrained to 0.93 Å value. Besides, the sum of OH group and F was considered to be equal to 1 by formula unit. The same Biso value for F and  $\text{O}_\text{H}$  atoms was considered.

CIF files for FApMn and FApMnSi have been deposited at joint CCDC/Fiz Karlsruhe deposition service with deposition numbers CSD-2038881 and CSD-2038882, respectively. Structure data can be retrieved through their Access Structure service at <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.

**Table S6.** Selected interatomic distances (Å) in FApMn and FApMnSi fluoroapatites from neutron powder diffraction data.

	<b>FApMn</b>	<b>FApMnSi</b>
<b>M-O1</b>	1.720(6)	1.694(9)
<b>M-O2</b>	1.636(5)	1.632(6)
<b>M-O3x2</b>	1.658(3)	1.663(3)
<b>Sr1- O1 x3</b>	2.545(3)	2.536(3)
<b>Sr1-O2 x3</b>	2.617(3)	2.641(2)
<b>Sr1- O3 x3</b>	2.945(2)	2.933(3)
<b>Sr2-F</b>	2.423(3)	2.431(3)
<b>Sr2-OH</b>	2.461(3)	-
<b>Sr2-O1</b>	2.718(4)	2.767(4)
<b>Sr2-O2</b>	2.520(3)	2.516(4)
<b>Sr2-O3 x2</b>	2.5549(18)	2.5450(19)
<b>Sr2-O3x2</b>	2.608(3)	2.632(3)

**Table S7.** Comparison of cell parameters and Sr2-(F, OH) bond distances

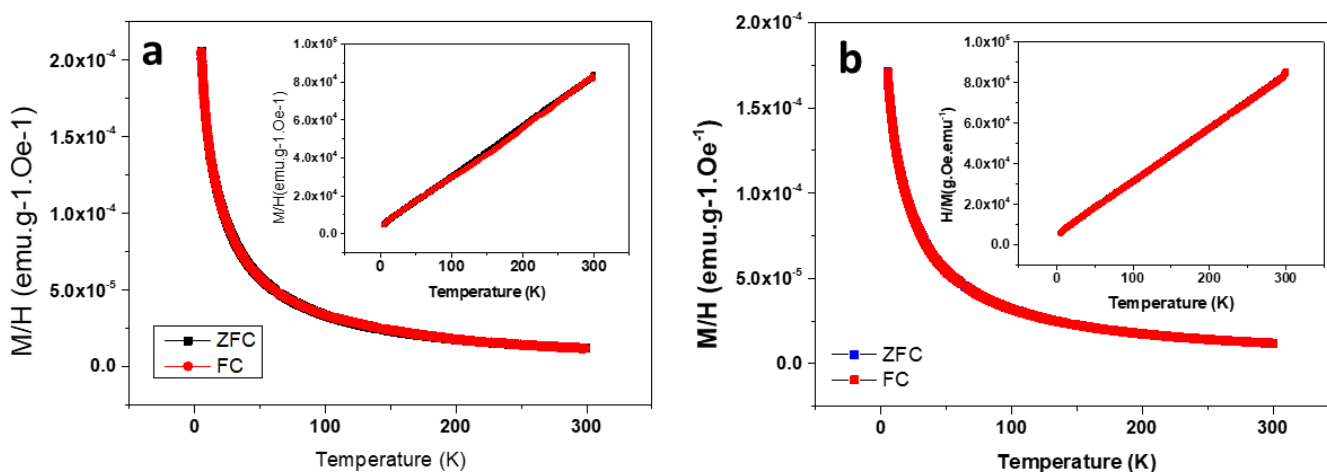
	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Sr2-(OH,F) (Å)</b>
<b>HApMn</b>	9.95293(9)	7.45231(9)	2.503(3)
<b>FApMn</b>	9.90381(9)	7.44188(9)	2.443(3)
<b>HApMnSi</b>	9.95720(16)	7.44779(16)	2.508(5)
<b>FApMnSi</b>	9.90213(11)	7.44471(11)	2.431(3)

### VIII. Magnetic behavior of HApMn and FApMn apatites.

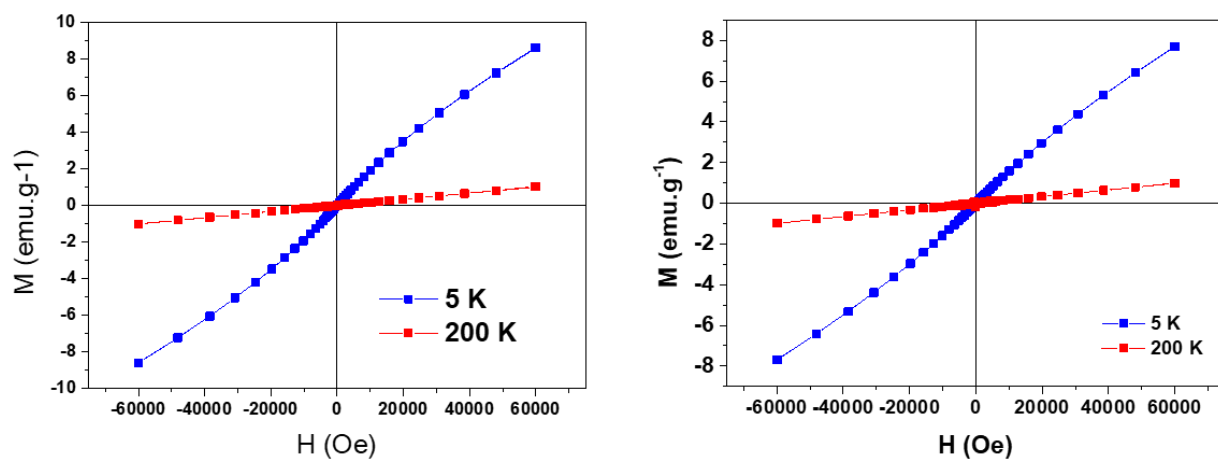
The magnetic behaviors of the Si-free apatites with or without fluorine (HApMn and FApMn) are very similar (Figures S9 and S10). The paramagnetic moments are  $2.9 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  for HApMn and  $2.82 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  for the fluorinated one (FApMn) (Table S8). The short-range correlations are also weakly antiferromagnetic, with  $\Theta$  values around  $-11$  to  $-18$  K. The predominant paramagnetic behavior is very similar to the Si-apatite samples detailed above, as well as the magnetization curves that show a paramagnetic behavior at 200 K and a rather weak ferromagnetic component at 5 K.

**Table S8.** Paramagnetic moments calculated and Curie-Weiss temperatures for HApMn and FApMn apatites.

	Paramagnetic moment ( $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ )	Curie-Weiss Temperature $\Theta$ (K)
HApMnSi	3.0	-4.1
FApMnSi	2.63	-0.9
HApMn	2.9	-11
FApMn	2.82	-18



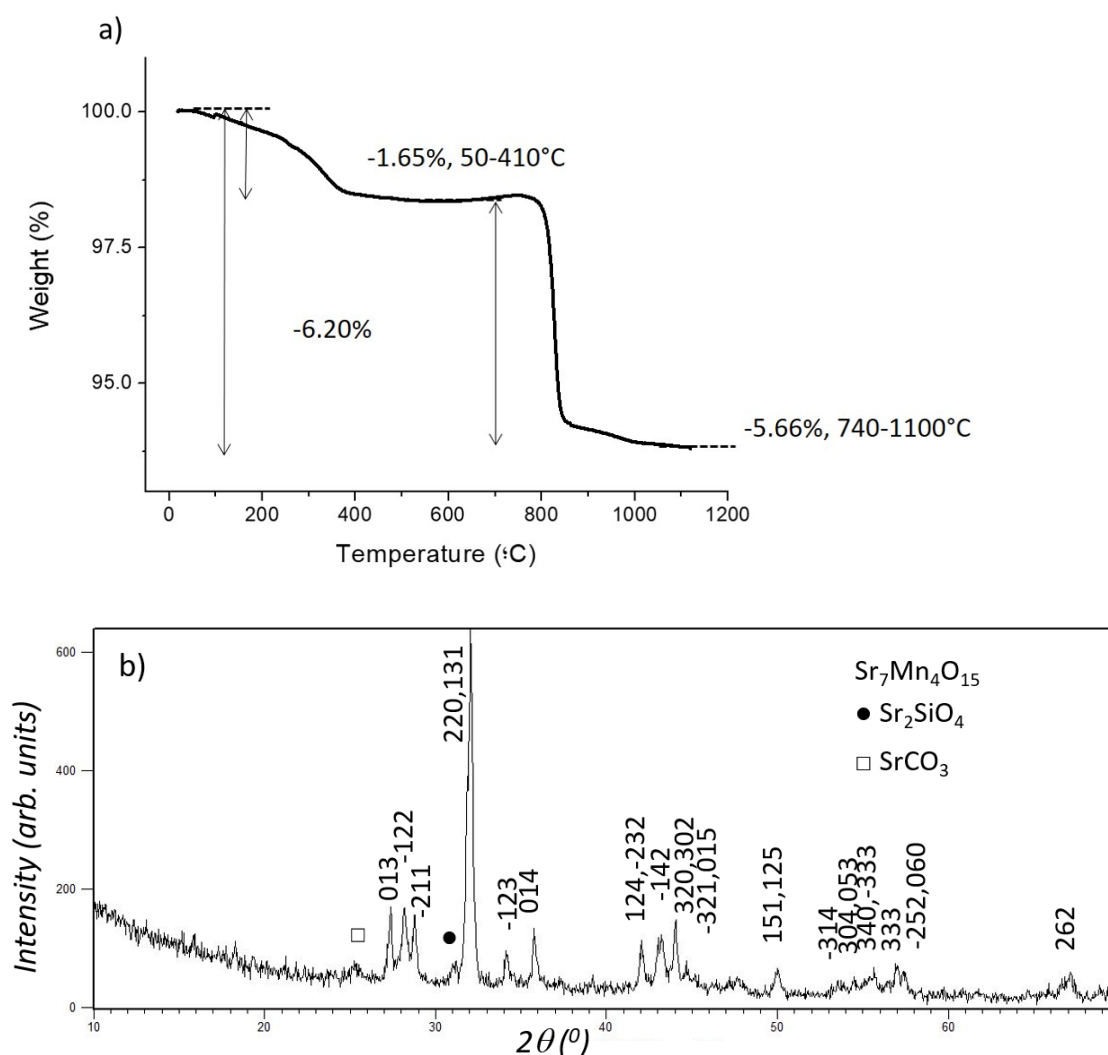
**Figure S9.** Temperature dependence of the magnetic susceptibility for (a) HApMn and (b) FApMn



**Figure S10.** Field dependence of the magnetization at 5 and 200 K for (a) HApMn and (b) FApMn.

### IX. Thermal stability study

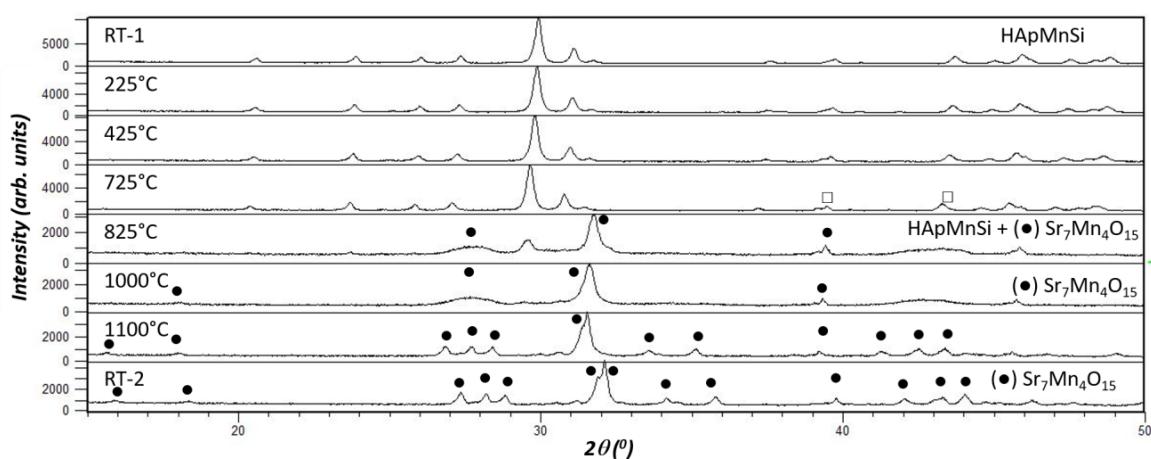
The results of the thermogravimetric analysis, TGA, of the  $\text{Sr}_5[(\text{Mn}_{0.947(6)}\text{Si}_{0.053(6)})\text{O}_4]_3(\text{OH})_{0.82(2)}$  (HApMnSi) sample, are presented in Figure S11. The TG curve under air and up to 1100 °C is shown in Figure S11a. The sample displays a slight weight loss ( $\Delta w = 1.65\%$ ) from room temperature up to 350 °C. Above this temperature the weight remains constant until 725 °C. On further heating, a “broad” weight loss occurs, corresponding to a  $\Delta w = 4.55\%$ . The XRD pattern of final powder is presented in figure S11b. The more intense reflections can be indexed on the basis of the triclinic unit cell of  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  mixed oxide (PDF<sup>5</sup> 04-010-7314), besides a small amount of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (PDF 00-039-1256).



**Figure S11.** (a) Thermogravimetric curve of HApMnSi sample. (b) XRD pattern of the resulting product after the TGA experiment.

<sup>5</sup> Gates-Rector, S.; Blanton, T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. Powder Diff. **2019**, 34 (4), 352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>

The thermal evolution of the sample has been studied by *in situ* high-temperature XRD (HT-XRD). The experiment consists in increasing the sample temperature in still air from room temperature (indicated by RT-1 in Figure S12) up to 1100 °C. Subsequently, once a temperature of 1100 °C was reached, a cooling down process to RT was carried out (indicated by RT-2 in Figure S12). The apatite structure is maintained up to  $T \sim 725$  °C. Above this temperature, extra reflections corresponding to  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ , are visible indicating the decomposition process of the apatite phase. This process occurs very quickly so that above 825 °C only the apatite decomposition products ( $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ) are observed. This result helps us to understand the TG curve described above. The first weight loss is associated to a dehydration process (0.24 water molecules/unit formula) since no structural change occurs in this temperature range. The system remains single phased until 725 °C above which the hydroxyapatite begins to decompose. The decomposition process is accomplished at about 950 °C to which only  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (traces) are detected in the corresponding XRD pattern. The total weight loss ( $\sim 4.6\%$ ) between 725 and 1100 °C perfectly agrees with this process.

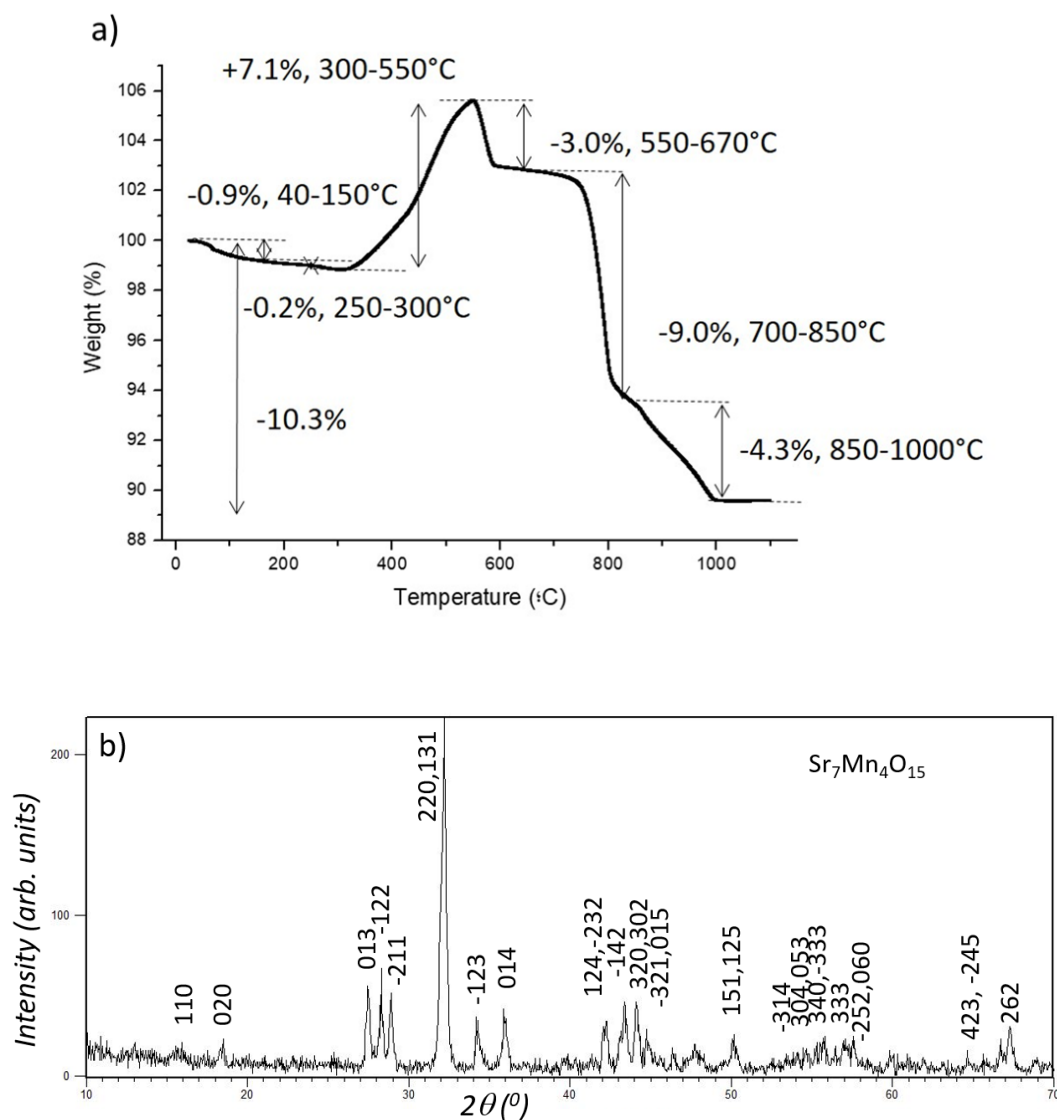


**Figure S12.** *In situ* high temperature XRD study of the HApMnSi sample.

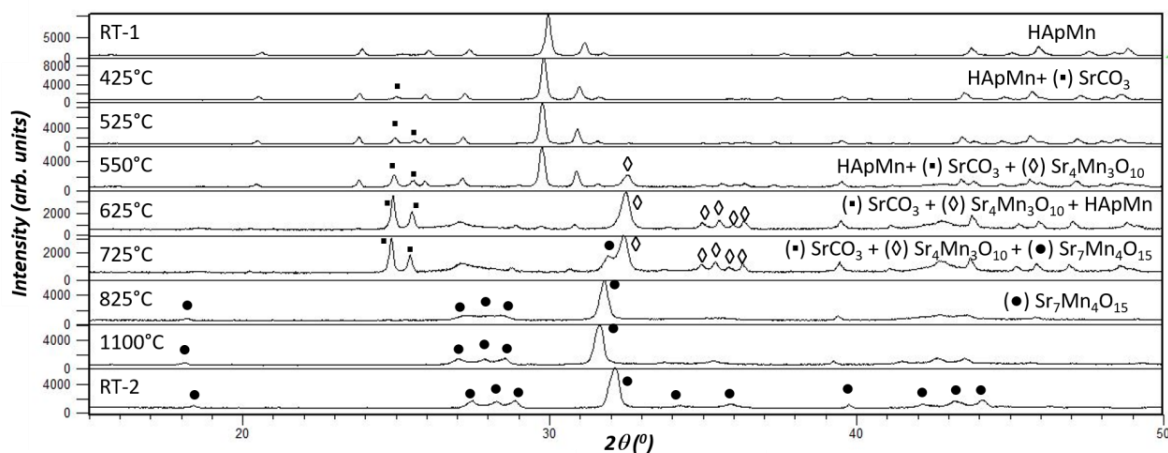
The corresponding fluorinated phase shows the same thermal behavior. FApMnSi remains stable up around 725 °C. Above this temperature, the sample begins to decompose following the same pathway as the one described above for HApMnSi.

In a similar way, the thermal evolution of the samples without Si, HApMn and FApMn samples, have been also investigated. The TGA and HT-XRD results for HApMn are shown in Figures S13 and S14. The apatite without silicon HApMn is less stable than the fluorinated one HApMnSi. Although upon decomposition,  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  is also obtained, the pathway of the reaction is quite different. Indeed, HApMn  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})$  is only stable up to about 425 °C. Above this temperature, the decomposition starts as reflected in the corresponding XRD pattern by the presence of a

small amount of  $\text{SrCO}_3$ . Therefore, the observed weight gain ( $\sim 7.1\%$ ) in the TGA curve could be due to  $\text{CO}_2$  absorption. The decomposition of the starting material occurs in such a way that, at about  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , the formation of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  (PDF 01-089-6885) is evident in the corresponding XRD pattern. Close to  $625\text{ }^\circ\text{C}$ , the starting material has fully decomposed into  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{SrCO}_3$ . This step is accompanied by a weight loss of  $\sim 3\%$ . Finally, close to  $725\text{ }^\circ\text{C}$ , the mixture of  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  reacts yielding  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$  as the only reaction product above  $825\text{ }^\circ\text{C}$ . This phase remains stable during cooling down to room temperature (RT-2 in figure S14).

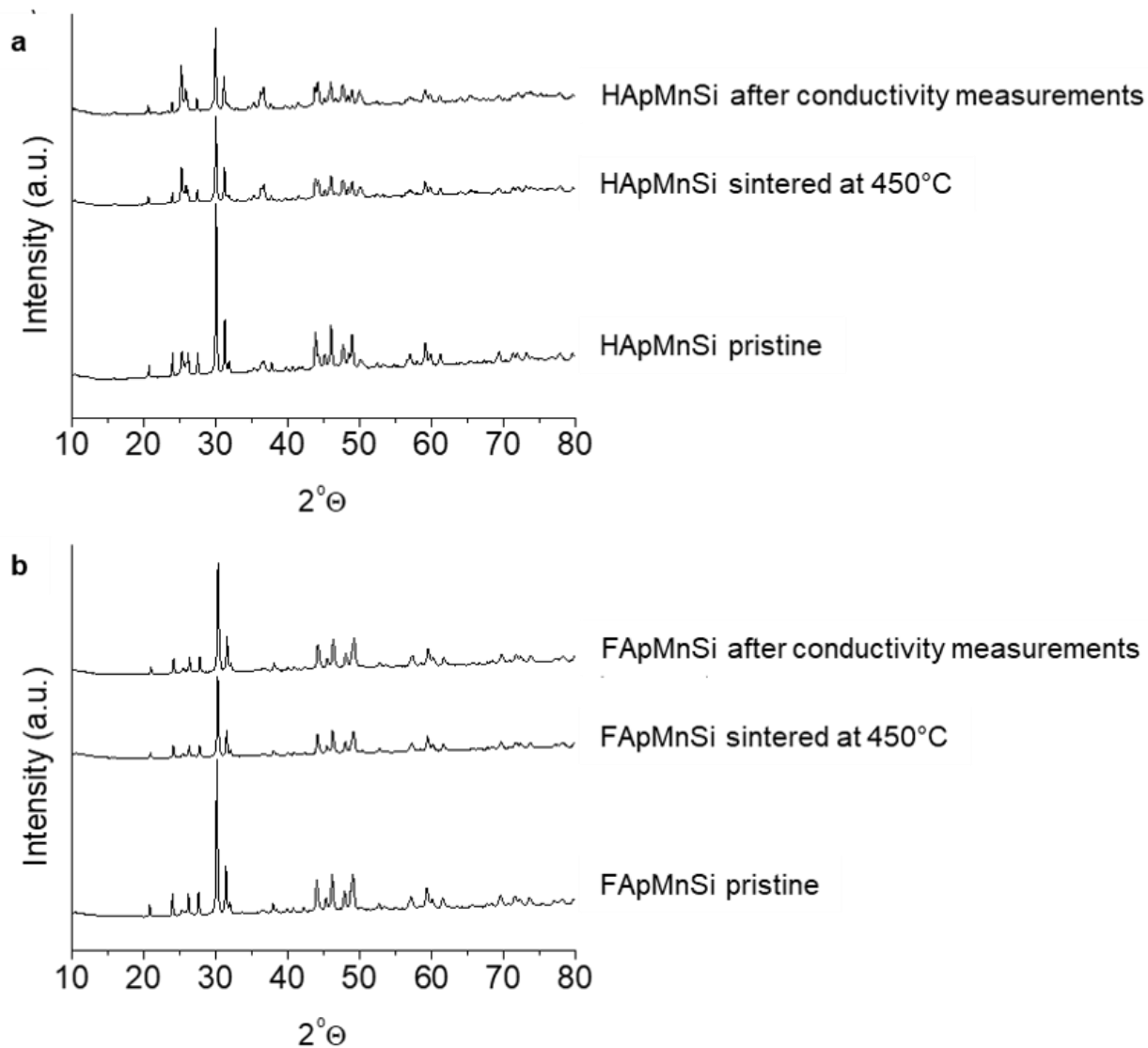


**Figure S13** (a) Thermogravimetric curve for HApMn. (b) XRD pattern of the resulting product of the TGA experiment.



**Figure S14.** *In situ* high temperature XRD study of the HApMn sample.

The corresponding fluorinated phase, FApMn, is thermally stable up about 500 °C. From this temperature, the sample decomposes through the same pathway as described above for the HApMn hydroxyapatite.



**Figure S15.** XRD of pelletized (a) HApMnSi and (b) FApMnSi fresh, calcined at 450 °C for 8 hours and after the conductivity measurements.



#### VI.4 CONCLUSIONES

- Se han preparado dos hidroxiapatitas de composición  $\text{Sr}_5(\text{Mn}_{0.947}\text{Si}_{0.053}\text{O}_4)_3(\text{OH})_{0.841}$  y  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$  que, además, han servido como precursoras en la preparación de fases fluoradas por un método topotáctico utilizando como agente fluorante el polímero PTFE, obteniéndose las correspondientes apatitas fluoradas,  $\text{Sr}_5[\text{Mn}_{0.942}\text{Si}_{0.058}\text{O}_4]_3\text{F}_{0.826}$  y  $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})_{0.1}\text{F}_{0.9}$ . En todas estas fases el manganeso está en un estado de oxidación poco usual en óxidos, Mn(V).
- Se ha determinado que la muestra de composición descrita por E. Baran y P. Aymonino<sup>[17]</sup>,  $\text{Sr}_2(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{OH}$ , presenta una composición y estructura tipo apatita  $\text{A}_5(\text{MO}_4)_3\text{X}$  con relación catiónica es A:M = 5:3.
- De la misma forma que en las hidroxiapatitas, en las correspondientes fases fluoradas, el dopaje con Si(IV) en la subred catiónica aumenta la estabilidad térmica de las fases que siguen un camino de reducción diferente al de la muestra sin dopar. En ambos casos, el producto final de la descomposición térmica de las apatitas sin fluorar parece corresponder a una fase de composición  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ , isoestructural con el óxido  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ .
- La presencia de grupos hidroxilo y/o de iones fluoruro se ha determinado por difracción de neutrones y análisis composicional. De acuerdo con la fórmula general, la mitad de los túneles hexagonales de la estructura están ocupados por estos iones, estadísticamente distribuidos, de forma que se mantiene la simetría y el grupo espacial.
- El estudio por espectroscopía EELS del estado de oxidación del manganeso, realizada a baja temperatura debido a que las muestras, dopadas o no con silicio y/o flúor, son altamente sensibles bajo el haz de electrones, confirma la presencia de Mn(V) en buen acuerdo con los resultados de las medidas magnéticas. Para este estudio se han utilizado los óxidos  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  como patrones de Mn II, III, IV y V, respectivamente.
- El estudio de conductividad iónica de las muestras dopadas con silicio permite proponer dos caminos de conducción que deben ocurrir simultáneamente a lo largo del eje c. Como estas muestras no presentan deficiencia catiónica, el primero de ellos involucraría exclusivamente a los iones  $\text{O}^{2-}$  que bordearían las posiciones Mn/Si, y el segundo serían los iones  $\text{OH}^-/\text{F}^-$  a través de los túneles de la estructura.

**VI.5 BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Tim White and Dong ZhiLi, *Structural Derivation and Crystal Chemistry of Apatites*, Acta crystallographica. Section B, Structural science, vol. 59, 1-16, (2003).
- [2] Isabel Gómez Recio, *Óxidos Mixtos de Manganeso en Elevado Estado de Oxidación: Estrategias de Síntesis, Análisis Estructural y Composicional y Comportamiento Funcional*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2018.
- [3] J. M. Hughes and J. Rakovan, *The Crystal Structure of Apatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$* , Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 48, 1-12, (2002).
- [4] Tim White, Cristiano Ferraris, Jean Kim, and Srinivasan Madhavi, *Apatite – An Adaptive Framework Structure*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 57, 1, 307-401, (2005).
- [5] Julian R. Tolchard, M. Saiful Islam, and Peter 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, vol. 13, 8, 1956-1961, (2003).
- [6] Maxim Lobanov, Artem Abakumov, Anna V Sidorova, M. Rozova, Oleg G D'Yachenko, Evgeny Antipov, Joke Hadermann, and Gustaaf van Tendeloo, *Synthesis and investigation of novel Mn-based oxyfluoride  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_{1+x}$* , Solid State Sciences, vol. 4, 19-22, (2002).
- [7] A. M. Alekseeva, A. M. Abakumov, M. G. Rozova, E. V. Antipov, and J. Hadermann, *Synthesis and crystal structure of the  $\text{Sr}_2\text{MnGa}(\text{O},\text{F})_6$  oxyfluorides*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 177, 3, 731-738, (2004).
- [8] L. D. Aikens, R. K. Li, and C. Greaves, *The synthesis and structure of a new oxide fluoride,  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ , with staged fluorine insertion*, Chemical Communications, 21, 2129-2130, (2000).
- [9] Yu Su, Yoshihiro Tsujimoto, Yoshitaka Matsushita, Yahua Yuan, Jianfeng He, and Kazunari Yamaura, *High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of  $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ : A New Member of Layered Perovskite Oxyfluorides*, Inorganic Chemistry, vol. 55, 5, 2627-2633, (2016).
- [10] Jaap F. Vente, Konstantin V. Kamenev, and Dimitriy A. Sokolov, *Structural and magnetic properties of layered  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$* , Physical Review B, vol. 64, 21, 214403, (2001).
- [11] Ian Saratovsky, Michelle A. Lockett, Nicholas H. Rees, and Michael A. Hayward, *Preparation of  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{13}\text{F}_2$  by the Topotactic Reduction and Subsequent Fluorination of  $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$* , Inorganic Chemistry, vol. 47, 12, 5212-5217, (2008).
- [12] Mark T. Weller and S. J. Skinner,  *$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  determined from neutron powder diffraction*, Acta Crystallographica Section C, vol. 55, 2, 154-156, (1999).
- [13] Elena A. Medina, Jun Li, Judith K. Stalick, and M. A. Subramanian, *Intense turquoise colors of apatite-type compounds with  $\text{Mn}^{5+}$  in tetrahedral coordination*, Solid State Sciences, vol. 52, 97-105, (2016).

- [14] Cathryn Hancock and Peter Slater, *Synthesis of Heavily Hydrated  $La_2NiO_4$  Through Ion Exchange of Its Fluorinated Derivative: A New Route to the Synthesis of Oxyhydroxide Systems*, ChemRxiv. Cambridge Open Engage, 9, (2020).
- [15] Oliver Clemens and Peter R. Slater, *Topochemical modifications of mixed metal oxide compounds by low-temperature fluorination routes*, Reviews in Inorganic Chemistry, vol. 33, 2-3, 105-117, (2013).
- [16] H. J. Rossell, P. Goodman, S. Bulcock, R. H. March, S. J. Kennedy, T. J. White, F. J. Lincoln, and K. S. Murray, *Structural and Solid-State Examination of  $Ca_4Mn_3O_{10}$  and  $Sr_4Mn_3O_{10}$* , Australian Journal of Chemistry, vol. 49, 2, 205-217, (1996).
- [17] Enrique Baran and P. Aymonino, *Herstellung und Eigenschaften der Verbindungen  $Sr_2(MnO_4)OH$  und  $Sr_2(MnO_4)OH \cdot 2H_2O$* , Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, vol. 100, 1674-1683, (1969).

