

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Crecimiento cristalino bajo campo eléctrico

Crystal growth under electric field



Autor:

Adrián Álvarez Hernández

Tutorizado por:

Manuel Eulalio Torres Betancort

María Cristina González Silgo

2022 - 2023

Abstract

The study of crystallization conditions and their impact on crystal morphology and structure is of great scientific interest as it helps us better understand the mechanisms that regulate crystal growth. The literature mentions various conditions that can affect crystal habits, such as the techniques used for obtaining crystals, the degree and temperature of supersaturation of the mother solution, and the applied electric field.

However, there is a scarcity of bibliographic references addressing crystal growth from aqueous solutions through isothermal evaporation under the influence of different intensities of electric fields. In this study, we present the initial results of the crystallization of two compounds from the family of potassium lanthanide double sulfates: Potassium Samarium Sulfate ($K_3Sm(SO_4)_3$) and Potassium Gadolinium Sulfate ($K_3Gd(SO_4)_3$), with a specific focus on $K_3Sm(SO_4)_3$.

The main objective of this study was to analyze the influence of electric fields on the structure of these compounds. We applied electric fields ranging from 2 kV/m to 13.3 kV/m, including a control group without any field application. Additionally, we conducted a detailed theoretical analysis to examine how the presence of an electric field affects the Gibbs free energy, nucleus formation, and compound synthesis.

During the growth process, we combined the technique of slow isothermal evaporation with temperatures ranging from 70°C to 85°C and a ceramic method in multiple stages to overcome the challenges encountered during synthesis. We selectively chose crystals of the highest quality in terms of their shape and confirmed the lanthanide content using optical spectroscopy. Furthermore, we subjected the crystals to additional analysis using techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

It is important to note that although the synthesized compounds did not precisely match the desired ones, we clearly observed the influence of the electric field on crystal growth. Additionally, we developed our own temperature-regulating mechanism to address the challenges associated with working at high temperatures and minimize possible temperature-related errors.

Overall, our results revealed that electric fields equal to or greater than 4000 V/m had a significant impact on the nucleation phenomenon. This led to a reduction in the number of formed crystals but an increase in their size. This phenomenon is attributed to the increase in the critical radius of nuclei under the influence of the electric field, as well as a notable modification in the a parameter of the crystal structure of the compound. These findings conclusively demonstrate the direct influence of the electric field on the structural properties of materials, opening up interesting prospects for future research and potential applications in various fields of physics.

Resumen

El estudio de las condiciones de cristalización y su impacto en la morfología y estructura cristalina es de gran interés científico, ya que nos ayuda a comprender los mecanismos que regulan el crecimiento de los cristales. En la bibliografía se mencionan diversas condiciones que pueden afectar el hábito cristalino, como las técnicas de obtención utilizadas, el grado y la temperatura de sobresaturación de la solución madre, así como el campo eléctrico aplicado.

Sin embargo, existe una escasez de referencias bibliográficas que aborden el crecimiento cristalino a partir de soluciones acuosas por evaporación isotérmica bajo la influencia de campos eléctricos de diferentes intensidades. En este trabajo, presentamos los primeros resultados de la cristalización de dos compuestos de la familia de los sulfatos dobles de lantánidos de potasio: el Sulfato de Potasio - Samario ($K_3Sm(SO_4)_3$) y el Sulfato de Potasio - Gadolinio ($K_3Gd(SO_4)_3$), centrándonos especialmente en el $K_3Sm(SO_4)_3$.

El objetivo principal de este estudio fue analizar la influencia de los campos eléctricos en la estructura de estos compuestos. Para ello, aplicamos campos eléctricos en un rango de 2 kV/m a 13.3 kV/m, incluyendo un grupo de control sin aplicación de campo. Además, realizamos un análisis teórico detallado para examinar cómo la presencia del campo eléctrico afecta a la energía libre de Gibbs, la formación del núcleo y la síntesis del compuesto.

En el proceso de crecimiento, combinamos la técnica de evaporación lenta isotérmica con temperaturas entre 70°C y 85°C y el método cerámico en varias etapas para superar las dificultades encontradas durante la síntesis. Seleccionamos los cristales de mejor calidad en términos de su forma y confirmamos previamente su contenido de lantánido utilizando espectroscopía óptica. Posteriormente, sometimos los cristales a una serie de análisis adicionales mediante técnicas como la difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

Es importante destacar que, aunque los compuestos sintetizados no correspondieron exactamente a los deseados, pudimos observar claramente la influencia del campo eléctrico en el crecimiento cristalino. Además, desarrollamos un mecanismo termorregulador propio para superar los desafíos asociados al trabajo con altas temperaturas y minimizar posibles errores relacionados.

En general, nuestros resultados revelaron que los campos eléctricos iguales o superiores a 4000 V/m tuvieron un impacto significativo en el fenómeno de la nucleación. Esto condujo a una reducción en el número de cristales formados, pero a un aumento en su tamaño. Se atribuye este fenómeno al incremento en el radio crítico de los núcleos bajo la influencia del campo eléctrico, así como a una notable modificación en el parámetro a de la estructura cristalina del compuesto. Estos hallazgos demuestran de manera concluyente la influencia directa del campo eléctrico en las propiedades estructurales de los materiales, lo cual abre perspectivas interesantes para futuras investigaciones y posibles aplicaciones en diversos campos de la física.

Agradecimientos

Han sido muchas las personas que me han ayudado a lo largo de este trabajo, a quienes me gustaría trasladar mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, debo agradecer a mis tutores. Al Dr. Manuel Eulalio Torres Betancort por su invaluable apoyo durante mi Trabajo de Fin de Grado, por haberme hecho sentir verdadera pasión por la cristalografía gracias a su entusiasmo impartiendo las clases de la optativa de Técnicas de Obtención y Caracterización de Materiales y por brindarme la oportunidad de participar en dos congresos donde fuimos galardonado con el premio “Technobis, Crystallization System”. A la Dra. María Cristina González Silgo por todas sus correcciones y por la gran cantidad de información que aporta en cada momento. Agradezco sinceramente su mentoría, la cual ha sido fundamental para mi desarrollo académico y los logros alcanzados.

Agradecer especialmente la colaboración de mi compañero y amigo el Dr. Gerardo Gil de Cos, cuya participación fue fundamental. Me ha acompañado en cada momento de laboratorio, soportando todas mis preguntas día tras día, además de haber realizado múltiples métodos cristalográficos cuando yo no podía estar. Su experiencia como doctorando ha sido una valiosa fuente de conocimiento y, desde luego, sin el no habría sido nada posible.

Agradecer también a mi pareja Laura por aportar una nueva perspectiva a mi comprensión de la física y por su constante apoyo en mi desarrollo personal y académico. Siempre me ha recordado lo importante que es la química e ir a lo más fundamental para construir una base más sólida. Todas sus lecciones me han mostrado cuánta química me queda aún por aprender.

En igual medida, agradezco la asistencia y el apoyo brindado por Mariadel en el SEGAI y Pilar García en Zaragoza, quienes desinteresadamente me han ayudado a resolver dudas y han contribuido significativamente a los análisis en monocristal.

Han sido muchos los profesores involucrados aportando su granito de arena. Sería imposible mencionar a todas las personas que de una u otra forma han participado en este proyecto.

Muchas gracias a todos.

Índice general

Índice de figuras	ix
Índice de tablas	x
1. Introducción	1
1.1. Motivación y objetivos	1
1.2. Estado del arte	2
1.2.1. Nucleación y crecimiento cristalino bajo campo eléctrico . . .	3
1.2.2. Interés de los compuestos elegidos	6
2. Método experimental	8
2.1. Síntesis y técnicas de crecimiento cristalino	8
2.1.1. Curvas de solubilidad	8
2.1.2. Evaporación isoterma con $E = 0$ kV/m	11
2.1.3. Evaporación isoterma con $E \neq 0$ kV/m	12
2.1.4. Método cerámico o síntesis de estado sólido	13
2.2. Caracterización estructural, microestructural y composición elemental	16
2.2.1. Difracción de rayos X	16
2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía	19
2.2.3. Espectroscopía óptica	20
3. Resultados y discusión	22
3.1. Resultados de la espectroscopía óptica	22
3.2. Búsqueda de posibles estructuras resultantes de la síntesis, identifica- ción, determinación y refinamiento	23
3.3. Monocristales de la síntesis por evaporación isoterma	24
3.3.1. Cociente molar 3:1	24
3.3.2. Otras relaciones molares	25
3.3.3. Aplicación de campo eléctrico	25
3.4. Policristales de la síntesis cerámica	27
3.5. Resultados de la microscopía electrónica de barrido y EDX	32
3.6. Replanteamiento de la síntesis	35
3.7. Conclusiones	36

3.8. Perspectivas de futuro del proyecto	37
Bibliografía	40

Índice de figuras

1.1.	Líneas del campo eléctrico dentro y fuera de una gota líquida cuando es atravesada por un campo uniforme externo (condensador de láminas plano paralelas)	4
1.2.	Formación del embrión.	4
1.3.	Variación de la energía libre de Gibbs en la formación del núcleo bajo un campo eléctrico uniforme para $\varepsilon_c < \varepsilon_a$ (a) y $\varepsilon_c > \varepsilon_a$ (b)	5
2.1.	Esquema del sistema empleado durante la obtención de las curvas de solubilidad.	10
2.2.	Curvas de solubilidad experimentales de los reactivos	10
2.3.	Esquema del sistema empleado durante la agitación de los compuestos.	12
2.4.	Esquema del montaje experimental	13
2.5.	Tratamiento térmico para la precalcificación de los compuestos	14
2.6.	1 ^{er} tratamiento térmico a 500°C	15
2.7.	2 ^o tratamiento térmico a 600°C	15
2.8.	Geometría utilizada para la derivación simplificada de la ley de Bragg.	18
2.9.	Esquema general de un microscopio electrónico de barrido	20
2.10.	Sistema experimental para la técnica de luminiscencia	21
3.1.	Espectro de emisión excitado en 399nm para un monocristal	23
3.2.	Cristales crecidos bajo aplicación de campo eléctrico (izquierda) y sin aplicación de campo eléctrico (derecha)	26
3.3.	Morfología de los cristales obtenidos	26
3.4.	Vista de la estructura de la fase $KSm(SO_4)_2 \cdot H_2O$	27
3.5.	Patrón de difracción de la muestra obtenida (T2M1_ 500°C) mediante reacción en estado sólido sintetizada a 500°C y comparado con las fases del K_2SO_4 (azul), $Eu_2(SO_4)_3$ (rojo), $KNd(SO_4)_2$ (oliva) y $K_3Er(SO_4)_3$ (magenta).	28
3.6.	Patrón de difracción de la muestra T2M1_ 500°C mediante reacción en estado sólido sintetizada a 500°C. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro), la diferencia entre datos observados y calculados (azul). Además, se añaden las posiciones de Bragg para cada una de las fases: $K_3Er(SO_4)_3$ (violeta), K_2SO_4 (rojo), $Eu_2(SO_4)_3$ (oliva) y $KPr(SO_4)_2$ (rosa).	29

3.7. Patrón de difracción de la muestra obtenida (T3M1_ 600°C) mediante reacción en estado sólido sintetizada a 600°C y comparado con las fases del K_2SO_4 (azul), $KNd(SO_4)_2$ (oliva) y $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (naranja).	29
3.8. Patrón de difracción de la muestra T3M1_ 600°C mediante reacción en estado sólido sintetizada a 600°C. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro), la diferencia entre datos observados y calculados (azul). Además, se añaden las posiciones de Bragg para cada una de las fases: $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (oliva), K_2SO_4 (rojo), $KPr(SO_4)_2$ (rosa).	30
3.9. Patrón de difracción de la muestra obtenida (T4M1_ 600°C) mediante reacción en estado sólido sintetizada a 600°C y comparado con las fases del $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (naranja) y $K_3Er(SO_4)_3$ (magenta).	30
3.10. Patrón de difracción de la muestra T4M2_ 600°C mediante reacción en estado sólido sintetizada a 600°C. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro), la diferencia entre datos observados y calculados (azul). Además, se añaden las posiciones de Bragg para cada una de las fases: $K_3Er(SO_4)_3$ (violeta), $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (oliva).	31
3.11. Fases $K_3Er(SO_4)_3$ y $K_5NaCe_2(SO_4)_6$	32
3.12. Imagen SEM de la sección 1	33
3.13. Imagen SEM de la sección 2	33
3.14. Imagen SEM de la sección 3	34
3.15. Imagen SEM de la sección 4	34
3.16. Imagen SEM de la sección 5	35
3.17. Imágenes de monocristales sintetizados	45

Índice de tablas

1.1. Parámetros de red de la fase cristalina deseada	7
2.1. Porcentaje de peso perdido durante el precalcinado	14
2.2. Peso experimental de los compuestos	15
3.1. Porcentaje atómico teórico para cada elemento	32
3.2. Datos de la sección 1	33
3.3. Datos de la sección 2	34
3.4. Datos de la sección 3	34
3.5. Datos de la sección 4	35
3.6. Datos de la sección 5	35
3.7. Monocristales obtenido por evaporación isoterma mediante agitación(A) y otras veces con molienda previa a la agitación (M+A)	42
3.8. Monocristales obtenidos vía reacción en estado sólido (E.S.), disolu- ción (D) y campo eléctrico (C):	43
3.9. Monocristales obtenidos bajo aplicación de campo eléctrico (C): . . .	43
3.10. Fases principales utilizadas para la identificación del compuesto . . .	44

Capítulo 1

Introducción

Abstrac

In this chapter, we have tended a comprehensive investigation on the crystal growth of compounds $K_3Sm(SO_4)_3$ and $K_3Gd(SO_4)_3$. These compounds exhibit remarkable mobility of cations and anions due to the rotation of the sulfate anion, which promotes the occurrence of polymorphism and phase transitions. Consequently, they possess distinctive physical properties such as ferroelectricity, ferroelasticity, piezoelectricity and significant ionic conductivity. Our main objective in this study is to achieve controlled crystallization of these compounds using the method of isothermal evaporation in the presence of an electric field.

To address this matter, we have adopted a theoretical approach based on the concept of Gibbs free energy, which provides a grounded tool to comprehend and predict the effects of electric fields on crystal growth. Furthermore, we have conducted a thorough analysis of reports and scientific articles that investigate the growth of crystals with and without the influence of an external electric field, aiming to compare the obtained results and understand the potential modifications in the process of crystal growth.

1.1. Motivación y objetivos

Las condiciones presentes a la hora de sintetizar un compuesto cristalino pueden modificar en gran medida el resultado final. Variables como la temperatura, el nivel de saturación de la disolución o la aplicación de campo eléctrico, entre otras, afectan tanto al hábito, como a la estructura cristalina. La obtención de diferentes fases polimorfas en compuestos con la misma fórmula química pondría en evidencia estas hipótesis. Por ello, se intenta estudiar materiales en los que se pueda garantizar una gran variedad estructural.

Dentro de la Cristalografía, el crecimiento cristalino bajo campo eléctrico es un área en auge. Pese a esto, aún no cuenta con un gran número de referencias bibliográficas, como tampoco lo hacen las familias de los compuestos de sulfatos de tierras raras con fórmula general $K_3RE(SO_4)_3$. Por otro lado, los trabajos previos realizados bajo la aplicación de campo eléctrico han sido llevados a cabo a temperatura ambiente, de manera que la dificultad aumenta al trabajar con altas temperaturas y supone un importante reto dado el amplio abanico de posibilidades de síntesis que se presenta.

La técnica principal empleada para la formación de los diferentes compuestos será la evaporación isoterma, ya que nos permite la aplicación de campo eléctrico de manera controlada, además de posibilitar el acceso a otros datos que podremos extraer a partir del montaje, como la velocidad de evaporación, entre otros.

Finalmente, los cristales sintetizados serán analizados mediante difracción de rayos X tratando así de conocer su estructura cristalina, además de estudiar posibles influencias en la misma del campo eléctrico aplicado. Este trabajo forma parte de la investigación del grupo CCDD (Crecimiento, caracterización y difracción de materiales dieléctricos) que se desarrolla en el departamento de Física de la ULL.

1.2. Estado del arte

La formación de una fase estable (núcleo cristalino) a partir de una fase madre inestable (solución saturada o ligeramente sobresaturada) se analiza bajo la condición de mínimo en la energía libre de Gibbs, donde las principales variables involucradas son la temperatura y la presión, además de otros factores como el grado de saturación, pH, etc.

Este transporte de materia, desde la fase madre inestable con mayor potencial químico a la fase estable una vez se forma el núcleo y su posterior crecimiento cristalino, ha sido analizada en varios artículos [1–3]; sin embargo, estudios de la influencia de campos eléctricos y/o magnéticos sobre estos procesos son menos abundantes [4–7].

Se ha observado cómo la aplicación de campo eléctrico con intensidades comprendidas entre 10^5 y 10^6 V/m permite controlar la velocidad de nucleación de cristales de NaCl en soluciones acuosas [6]. También, en la familia de las sales dobles de litio ($LiKSO_4$ y $LiNH_4SO_4$) en soluciones acuosas saturadas a $40^\circ C$, cuando la intensidad del campo eléctrico es superior a 10^3 V/m, el número de cristales formados es menor pero de mayor tamaño y calidad [5, 8]. Por otro lado, en relación al efecto que produce la incorporación de la variable campo eléctrico sobre el crecimiento cristalino a partir de una solución saturada, se ha observado que puede aumentar o disminuir la energía libre necesaria para que se origine una transformación de fase.

Si bien se realiza una revisión bibliográfica completa acerca del crecimiento cristalino con aplicación de campo eléctrico, el estudio se centra en el capítulo 4 de la tesis de Kottayam de la universidad de Mahatma Gandhi, *Thermodynamics and kinetics of crystal nucleation in electric and magnetic fields*, además de los mecanismos empleados en el método de evaporación isoterma para compuestos de la familia de los sulfatos de tierras raras [9]. En esta línea, también se cuenta con el trabajo previo para el crecimiento bajo aplicación de campo eléctrico para el Sulfato de Litio-Potasio ($LiKSO_4$ o LKS) y el y del Sulfato de Litio-Amonio ($LiNH_4SO_4$ o LAS) [8]. En particular, para el LAS se favorece la fase α frente a la fase β y aparecen nuevas reflexiones en los difractogramas del LKS que no se consiguieron explicar. En este sentido, no hay resultados concluyentes en la bibliografía. Entre las escasas referencias bibliográficas disponibles cabe destacar el efecto de la aplicación de campos eléctricos sobre la modificación de la estructura de dominios del sulfato

de triglicina (TGS) [10].

1.2.1. Nucleación y crecimiento cristalino bajo campo eléctrico

El proceso de crecimiento de un cristal a partir una fase madre inestable conlleva previamente la formación de un embrión el cual crecerá por “adición” de átomos o moléculas hasta alcanzar un radio crítico, comenzando la formación del núcleo cristalino. Durante este proceso, la energía libre del sistema aumenta ($\Delta G > 0$), hasta que se forma el núcleo, lo cual origina una disminución de la energía libre ($\Delta G < 0$), estabilizando el sistema y comenzando la etapa de crecimiento del cristal. El proceso de transformación hacia una fase estable depende de la velocidad a la que cambian los parámetros físicoquímicos como la temperatura, la presión, el pH del medio y la concentración iónica asociada al sistema, entre otros. Estos cambios producen diferencias en la permitividad dieléctrica relativa para ambas fases, por lo que la aplicación de un campo eléctrico externo podría influir sobre la cinética de la nucleación y, por ende, sobre el crecimiento del cristal. Dhanaseckaran [11] y Saban [6] demostraron que la variación de energía libre asociada a la formación de un núcleo cristalino, considerado este como esférico, a partir de una solución sobresaturada a temperatura y presión constantes bajo la acción de un campo eléctrico externo, puede ser expresada como:

$$\Delta G = \Delta G_{(S)} + \Delta G_{(V)} + \Delta G_{(E)} = 4\pi r^2 \sigma - gk_B T \ln \beta + \Delta G_{(E)} \quad (1.1)$$

donde el término $\Delta G_{(S)}$ asociado a la superficie del embrión representa el trabajo necesario para crear una nueva superficie de interfase (siendo σ la tensión interfacial) y resultando este siempre positivo; $\Delta G_{(V)}$ está asociado al volumen del embrión (g moléculas) y al estado de sobresaturación (β), quien representa el trabajo para pasar un átomo o molécula de la fase madre a la fase cristalina, lo que conlleva una disminución en la energía libre debido al cambio de fase [12–15]; el término $\Delta G_{(E)}$ se incluye para explicar el cambio en la energía electrostática cuando las g moléculas se transforman de la fase inicial a la nueva fase en presencia del campo eléctrico aplicado [6, 11]. Para obtener el término $\Delta G_{(E)}$ se toma como modelo una gota de una solución saturada, esférica, de volumen V , y de radio R , que está separada de las láminas plano paralelas (condensador) que generan el campo eléctrico (E) y rodeada de aire. Luego, se establece un sistema de referencia en coordenadas esféricas centrado en la gota y con el OZ paralelo al campo eléctrico, denotando como E_a el campo eléctrico en el interior de la gota y ε_a su permitividad dieléctrica (ver Fig.1.1). Cuando comienza a formarse el embrión, considerando que este proceso toma lugar en el centro del sistema de referencia anterior, aumentará de tamaño por la transformación de las g moléculas hasta alcanzar un radio crítico a partir del cual se convertirá en un núcleo con una permitividad dieléctrica ε_c , ocupando un volumen V_c (ver fig. 1.2).

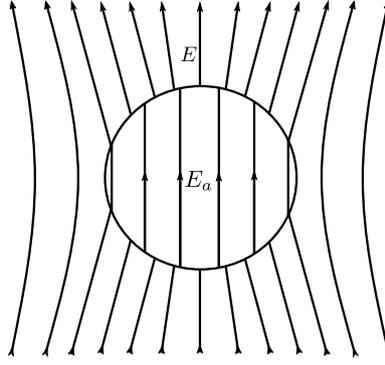


Figura 1.1: Líneas del campo eléctrico dentro y fuera de una gota líquida cuando es atravesada por un campo uniforme externo (condensador de láminas plano paralelas)

Considerando un medio lineal, homogéneo e isótropo para cada una de las fases, la variación de energía electrostática total del sistema gota-núcleo puede ser expresada como:

$$G(E) = \frac{1}{2} \int \vec{D} \cdot \vec{E} dV = \frac{1}{2} \int \epsilon E^2 dV \quad (1.2)$$

$$G(E) = \frac{1}{2} \epsilon_c \int E_c^2 dV + \frac{1}{2} \epsilon_{ac} \int E_{ac}^2 dV \quad (1.3)$$

donde E_c es el campo eléctrico en el núcleo, E_{ac} y ϵ_{ac} son respectivamente el campo eléctrico y la permitividad dieléctrica en el volumen remanente de la gota ($V - V_c$). Sustituyendo en la ecuación 1.2 las componentes de los campos eléctricos E_c , E_a , E_{ac} y tras realizar algunas aproximaciones se obtiene:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - gkT \ln \beta - \frac{9g\omega\epsilon_0\epsilon_a(\epsilon_a - \epsilon_c)E^2}{2(\epsilon_c + 2\epsilon_a)(2 + \epsilon_a)^2} \quad (1.4)$$

donde r es el radio del núcleo, σ la tensión superficial, g el número de moléculas, ϵ_0 la permitividad eléctrica del aire, ω el volumen de una molécula simple, E el campo eléctrico externo, T la temperatura y $\beta = C_0/C_{eq}$ la constante de equilibrio.

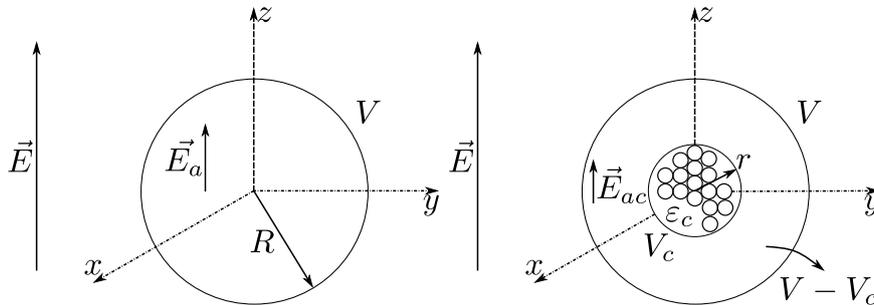


Figura 1.2: Formación del embrión.

Atendiendo a la relación entre el número de moléculas y su volumen dada como

$g\omega = 4\pi r^3/3$ la expresión para la energía libre de Gibbs queda finalmente:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - gkT \ln \beta - \frac{36\pi r^3 \epsilon_0 \epsilon_a (\epsilon_a - \epsilon_c) E^2}{6(\epsilon_c + 2\epsilon_a)(2 + \epsilon_a)^2} \quad (1.5)$$

Minimizando la ecuación anterior con respecto al radio crítico (r^*) se obtiene la energía libre de Gibbs crítica (ΔG^*) que se debe alcanzar para que tenga lugar la nucleación del compuesto. Además, atendiendo a los estudios previos [8] y [7], el orden de magnitud para el campo eléctrico empleado se encuentra entre los 10^3 V/m y los 10^6 V/m.

A través de la ecuación 1.5, se estudia la variación de la energía libre de Gibbs en relación a las constantes dieléctricas presentes para diferentes campos eléctricos aplicados:

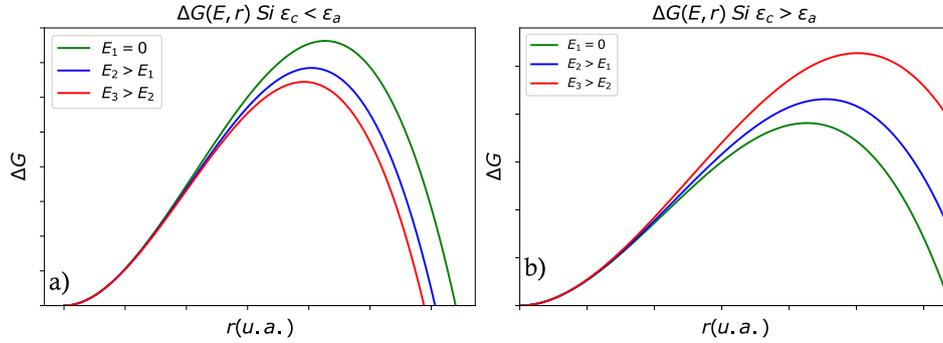


Figura 1.3: Variación de la energía libre de Gibbs en la formación del núcleo bajo un campo eléctrico uniforme para $\epsilon_c < \epsilon_a$ (a) y $\epsilon_c > \epsilon_a$ (b)

donde ϵ_a es la permitividad dieléctrica relativa de la fase acuosa y ϵ_c la permitividad dieléctrica relativa del núcleo. De esta forma, se observa cómo en función del valor de la permitividad dieléctrica relativa del compuesto y de la solución acuosa, la aplicación de campo eléctrico puede disminuir la energía libre mínima necesaria para la formación del núcleo cuando la permitividad dieléctrica relativa del compuesto es menor que la de la solución ($\epsilon_c < \epsilon_a$), favoreciendo dicha nucleación. Además, se puede llegar a inhibir el crecimiento cristalino en el caso de que la constante dieléctrica del compuesto sea mayor que la de la solución ($\epsilon_c > \epsilon_a$). La representación anterior (Fig.1.3) ha sido realizada mediante la simulación del problema en Python [16], donde se ha tomado como referencia, en cuanto al orden de magnitud de los diferentes factores que afectan a la energía libre de Gibbs, la nucleación de cloruro sódico bajo campo eléctrico con mediciones experimentales [7]. De esta forma, realizando medidas experimentales de los diferentes factores que intervienen, se podría estimar el orden de magnitud del campo eléctrico necesario para modificar la energía libre, así como el radio crítico del embrión.

1.2.2. Interés de los compuestos elegidos

El estudio de estructuras basadas en polianiones comenzó como curiosidad académica para pasar a ser, en los últimos 10 años, objeto de una intensa investigación y desarrollo por sus posibilidades estructurales y amplio polimorfismo, que permite la preparación de muchas y diferentes sustancias con propiedades específicas ajustables. Varias familias de oxisales muy conocidas que contienen grupos poliédricos responden a la fórmula general: $A_xM_y(XO_4)_3$ (A = alcalino o alcalino térreo, M = metal divalente o trivalente, X=S, Se, P, V, Cr, Mo y W). Ejemplos de estas familias son las langbeinita, NASICON y antiNASICON, granates, allauditas, chelitas, etc. Tales compuestos poseen estructuras tridimensionales más o menos abiertas constituidas por un armazón del tipo $[M_y(XO_4)_3]_m$ o bien $[A_x(XO_4)_3]_n$, dependiendo del tamaño de los iones A o M. Los átomos con radios iónicos menores forman parte del armazón en los que los grupos poliédricos comparten vértices pudiendo dejar huecos ocupados por átomos A o M. Las aplicaciones tecnológicas de estas familias de materiales son muchas y variadas: 1) dispositivos ópticos para detectores y fuentes como detectores de centelleo, cambiadores Raman, fósforos y cristales láser; y 2) dispositivos electroquímicos para almacenamiento de energía como electrolitos y electrodos en celdas de combustible y baterías, supercondensadores y catalizadores [17].

Si los átomos A o M son tierras raras (RE^{3+}), se multiplica el número de sus aplicaciones: baterías de última generación, aditivo para vidrios, fotocatalizadores (refinado del petróleo, vehículos), cerámica, imanes, metalurgia (aleaciones), pigmentos y luminiscentes (láser, iluminación, pantallas LCD), pulido y otros [18]. Sin embargo, el número de estructuras polianiónicas conocidas con tierras raras se reduce porque en los sulfatos, fosfatos, molibdatos y volframatos más investigados del tipo langbeinita, alluauditas y NASICON aparecen mayormente metales divalentes. Aunque es interesante el efecto del dopaje, no parece que influya en una clara distorsión de la red que permita, incluso, un cambio estructural. La posibilidad de conseguir nuevos tipos estructurales con propiedades específicas y ajustables que incluyan tierras raras es muy amplia, y la experiencia del grupo de investigación CCDD en trimolibdatos de tierras raras y sulfatos dobles de litio y otro alcalino, implicó considerar la posibilidad de trabajar con sulfatos dobles en los que se combina el potasio (como metal alcalino) con samario o con gadolinio como tierras raras. Los sulfatos de tierras raras pueden sintetizarse por evaporación a partir de una disolución acuosa, siguiendo protocolos similares a los sulfatos del tipo $A(I)LiSO_4$ (ferroeléctricos a temperatura ambiente), también muy polimórficos. Además, ya se ha comentado que los sulfatos de litio potasio (LKS) y litio amonio (LAS) se han sintetizado bajo la aplicación de diferentes intensidades de campo eléctricos DC [8, 19] con la idea de compararlos con los cristales crecidos sin aplicación de campo. Partiendo de una revisión bibliográfica, particularmente desde la base de datos cristalográfica ICSD [20], se observa que los sulfatos de tierras raras suelen cristalizar con la fórmula $RE_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Se conoce la estructura cristalina para toda la serie de lantánidos que cristalizan con el mismo grupo espacial $C2/c$. Sin embargo, los monocristales anhidros son más difíciles de conseguir, aunque también se conocen sus estructuras cristalinas. Cuando las tierras raras tienen radio iónico

pequeño son prácticamente isoestructurales a los molibdatos con fase γ (con expansión térmica negativa y estudiados por el grupo CCDD) [21]. Los sulfatos de tierras raras de mayor radio iónico tienen una estructura con motivos estructurales de ambas fases α y β (chelitas moduladas y fases ferroeléctricas) [22]. Por otra parte, los sulfatos ternarios $A(I)RE(SO_4)_2$ anhidros se han estudiado en los primeros tiempos de la química de los lantánidos por su aplicación en la separación de elementos de tierras raras. Asimismo, han sido determinadas las estructuras cristalinas de la mayor parte de compuestos que combinan toda la serie de metales alcalinos con toda la serie de lantánidos, presentando un gran polimorfismo.

En comparación con los compuestos 1:1, los compuestos de sulfato doble de otras composiciones no están muy bien caracterizados, aunque se supone que puede existir un gran número de fases. Se han descrito sulfatos con K^+ , Rb^+ , Cs^+ y NH_4^+ con las fórmulas: $A_3M(SO_4)_3$, $A_6M_4(SO_4)_9$, $A_7M_3(SO_4)$ y $A_5M(SO_4)_4$. La estructura cristalina de los compuestos con fórmula $A(I)_3RE(SO_4)_3$ que se han conseguido determinar son similares, dado que poseen la misma topología, pero menos simétricas que la estructura hexagonal R-3H del $Na_3Fe(SO_4)_3$, y además no están relacionadas con la de otros sulfatos dobles. Las fases con estructuras conocidas son: el $Cs_3Y(SO_4)_3$ con grupo espacial $R3c$, el $Rb_3Tm(SO_4)_3$ y el $K_3Yb(SO_4)_3$ con el mismo grupo espacial Cc y el $K_3Er(SO_4)_3$ con el grupo espacial Pc . Nótese que todos son compuestos con estructuras polares, con un eje de simetría que permite que el centro de cargas positivas no coincida con el de las negativas, lo cual aumenta su interés dado que incrementaría la funcionalidad del mismo y la posibilidad de que le afecte el campo eléctrico aplicado durante el crecimiento cristalino. Estos, si bien han sido obtenidos a partir de la técnica de fundido en ausencia de campo eléctrico [23], nos ayudarán a la identificación de nuestras fases ya que se conoce su grupo espacial $P2/c$ con $Z=4$ y sus parámetros de red:

$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	$\alpha[^\circ]$	$\beta[^\circ]$	$\gamma[^\circ]$	V/Z
9.328	14.83	9.058	90	90	111.28	291.9

Tabla 1.1: Parámetros de red de la fase cristalina deseada

Finalmente, cabe destacar que también se encuentran sulfatos dobles hidratados. Prácticamente se tiene la estructura de toda la serie de lantánidos de sulfatos de potasio y tierra rara monohidratados. Cuando el radio iónico de la tierra rara es pequeño, se tiene el grupo espacial $P2_1/c$. Para radios iónicos mayores, se encuentran otros polimorfos con los grupos espaciales $P3_221$ y $P3_121$ que son grupos espaciales polares, siendo el eje binario 2 el eje polar [24]. Otros grados de hidratación también son posibles pero menos frecuentes [18].

Capítulo 2

Método experimental

Abstract

In this chapter, the synthesis of $K_3Sm(SO_4)_3$ and $K_3Gd(SO_4)_3$ from aqueous solutions described, after previously determining the solubility curves. The crystallization was carried out using the method of isothermal evaporation within a temperature range of 70 to 85°C. The prepared solutions were placed in Petri dishes, to which an electric field was applied by connecting their copper lids to a direct current generator. Additionally, alternative synthesis methods, such as the ceramic method in combination with isothermal evaporation, were explored and utilized.

Once the crystals were obtained, high-quality ones containing the studied lanthanide were selected through an analysis performed with optical spectroscopy for subsequent structural characterization. Various characterization techniques were employed, including X-ray diffraction (for single crystal and powder) and electron microscopy. Detailed information was obtained regarding the influence of electric fields on the structure and properties of the crystals, through the synthesis and characterization conducted in this study.

2.1. Síntesis y técnicas de crecimiento cristalino

Inicialmente, se realiza el crecimiento cristalino bajo campo eléctrico mediante el proceso de evaporación lenta isoterma. Dado que los resultados no son los esperados, se proponen posteriormente otros métodos de preparación como la síntesis de estado sólido.

Como punto de partida, resulta primordial conocer las curvas de solubilidad asociadas a cada uno de los reactivos. Con estas, se estudiará la concentración que admite el disolvente dentro del rango de temperaturas de trabajo, necesario a la hora de preparar las diferentes soluciones subsaturadas, quienes más tarde, mediante la evaporación del disolvente, alcanzarán la zona metaestable, momento en el que da comienzo la nucleación.

2.1.1. Curvas de solubilidad

A través de las curvas de solubilidad se determina la cantidad máxima de soluto que puede ser disuelto en el disolvente a una temperatura dada. En este caso en concreto, para conseguir realizar la síntesis por evaporación isoterma y obtener

el sulfato triple de potasio-samaricio, $K_3Sm(SO_4)_3$, se partió de los reactivos K_2SO_4 (Aldrich, 99 %) y $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (Aldrich, 99,9 %).

El dispositivo experimental para la obtención de la curva de solubilidad consta de un agitador calentador, un tubo de ensayo o matraz de Erlenmeyer, un cristallizador, un imán y un termómetro (Fig. 2.3). Así, para el estudio de la curva de solubilidad de los citados reactivos:

- 1.- Se coloca sobre el agitador calentador un cristallizador con agua (“baño maría”) y dentro de éste se introduce, por un lado, el tubo de ensayo con un imán en su interior y, por otro, un termómetro.
- 2.- Se añade un volumen de 5mL de agua bidestilada y se fija una temperatura con el agitador calentador para más tarde ir incorporando al disolvente pequeñas cantidades del reactivo. Todo el sistema disolvente-soluto se agita con el imán. Transcurrido un tiempo prudencial, se observa que comienza a depositarse soluto en el fondo del tubo de ensayo, esto implica que la disolución no admite más soluto, por lo que se podrá asegurar que se ha alcanzado la “saturación” a esa temperatura y con ello, un punto de la curva de solubilidad.
- 3.- Para conocer el siguiente punto de la curva de solubilidad, se incrementa la temperatura del sistema 5°C. De este modo, se observa que cuando el sistema ya se ha estabilizado, la cantidad de soluto que había precipitado anteriormente se habrá disuelto, lo que indica que a esta temperatura, la disolución está “subsaturada”, procediendo del mismo modo que para el caso anterior hasta obtener un nuevo punto de la curva. Esta cantidad debe ser evaluada visualmente ante la imposibilidad de cuantificarla de forma precisa, y por ello, el precipitado debe ser aproximadamente el mismo para todos los puntos de la curva de solubilidad, en aras de mantener un error sistemático asociado con la elección de la saturación.

Por otro lado, la solubilidad de un compuesto en el seno de un disolvente dependerá de factores como la presión, temperatura, velocidad de agitación, etc, quienes propician la variación entrópica asociada al proceso de solvatación que tiene lugar para romper el equilibrio intermolecular entre solvente y soluto.

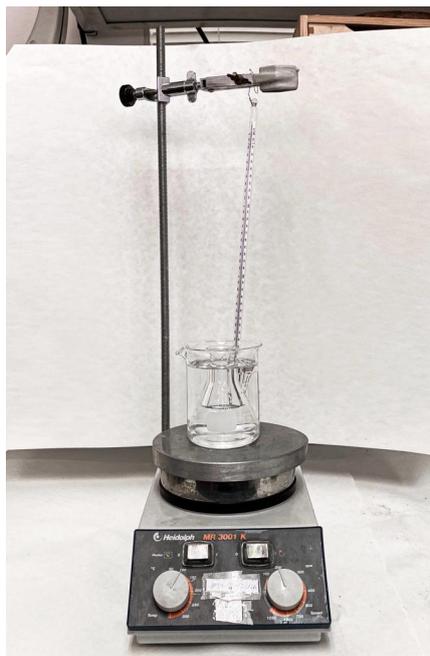


Figura 2.1: Esquema del sistema empleado durante la obtención de las curvas de solubilidad.

En la mayoría de los casos, la solubilidad aumenta con la temperatura como es el caso del K_2SO_4 (Fig.2.2), si bien el $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ y el $Gd_2(SO_4)_3$ presentan curvas de “solubilidad inversas”. En estos casos, el proceso mediante el que se obtiene dicha curva debe ser planteado de forma opuesta, comenzando por las temperaturas elevadas y pequeñas concentraciones de soluto disminuyendo $5^\circ C$ la temperatura a la vez que se añaden cantidades de reactivo hasta alcanzar la temperatura ambiente.

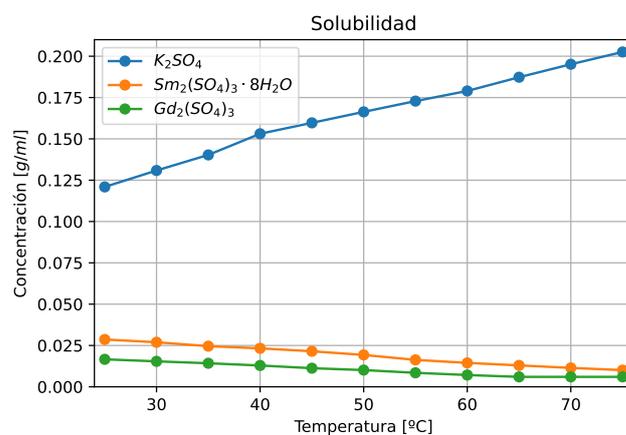


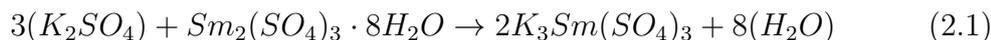
Figura 2.2: Curvas de solubilidad experimentales de los reactivos

2.1.2. Evaporación isoterma con $E = 0$ kV/m

A partir del estudio de las características para cada reactivo, se prepara una única solución madre en la que se vierten ambos compuestos. En primer lugar, se añade el K_2SO_4 al disolvente hasta su completa disolución y luego el $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, ya que se ha observado que el tiempo transcurrido desde el inicio de la agitación hasta alcanzar una disolución nítida es menor que en el caso de utilizar el orden inverso a la hora de añadir los reactivos.

Tras múltiples pruebas hasta refinar el método acorde a la instrumentación existente, se realiza nuevamente el proceso en dos pasos. En primer lugar, se preparan dos disoluciones independientes, una para cada reactivo a la misma temperatura, basadas en las curvas de solubilidad previamente obtenidas. Finalmente, una vez cada compuesto ha sido disuelto completamente, se mezclan ambas disoluciones en un mismo matraz formando la nueva solución madre.

A partir de los estudios anteriores consultados [9], previo a la aplicación de campo, se plantea obtener la fase de los compuestos mencionados, de manera que el rango de temperaturas de trabajo será entre 70°C y 90°C . Las reacciones químicas propuestas como punto de partida son:



Las disoluciones realizadas tienen lugar en el interior de un matraz aforado que inicialmente se encontraba directamente en contacto con el calentador. El principal problema de este montaje, dado que no se dispone de un sistema herméticamente cerrado a la vez que se trabaja con altas temperaturas y tiempos de agitación prolongados, es que se produce una disminución del disolvente de la disolución. Esto se produce porque el aislante pasa a fase gaseosa llegándose a sobresaturar la disolución, obligando a desechar la disolución de trabajo y reiniciar el proceso considerando una cantidad de disolvente mayor.

Otro fenómeno indeseado de este primer montaje reside en el inherente gradiente térmico que tiene lugar dentro del matraz entre la superficie de la disolución en contacto con la atmósfera y la base en contacto con el calentador. De esta forma, en la zona superior a menor temperatura se inicia la cristalización, precipitando parte de los reactivos, por lo que pese a su posterior filtrado, produce una modificación en la estequiometría del problema.

Para resolver las dificultades mostradas anteriormente, se sumerge al matraz que contiene la solución madre, en el interior de un baño maría y llevado a cabo en un cristizador. De esta forma que se mantiene, según el principio cero de la termodinámica, el equilibrio térmico entre estos dos medios acuosos. Además, este baño es de mayor altura que la disolución interna, evitando así el gradiente término a lo largo de la disolución y desapareciendo la consecuente precipitación de soluto.

Por otro lado, puesto que la superficie acuosa que se encuentra externa al matraz cuenta con una gran superficie de contacto con la atmósfera, se evapora una gran cantidad del agua que recubre el matraz. Para ello, se debe añadir pequeñas

cantidades de agua al cristalizador (Fig.2.3), de manera periódica durante el transcurso de la agitación. Esto produce una variación apreciable de la temperatura en cada ejecución. De este modo, se fabricó un mecanismo de auto-regulación térmica que consta de un tanque de 10 litros de capacidad conectado a los diferentes cristalizadores mediante un conjunto de mangueras, que regulan el flujo de agua entrante en el cristalizador. Así se aporta la cantidad necesaria en todo momento para mantener estable tanto el nivel de fluido como la temperatura.



Figura 2.3: Esquema del sistema empleado durante la agitación de los compuestos.

2.1.3. Evaporación isoterma con $E \neq 0$ kV/m

Una vez preparadas las soluciones a partir de los diferentes reactivos, como se ha comentado en la sección sec.2.1.2, se vierten filtradas en diferentes cápsulas de Petri de 1,5 cm de altura y 6 cm de diámetro (ver Fig.2.4). Dichas cápsulas previamente se encuentran dentro de la estufa a la misma temperatura a la que se preparan las disoluciones con la finalidad de evitar un choque térmico que pueda llevar consigo el inicio de la cristalización a causa de la saturación parcial de la misma. A estas cápsulas se le colocan tanto en la tapa como en la base, respectivamente, dos láminas de cobre circulares con orificios en la tapa superior que permitan la evaporación controlada del disolvente.

Estas placas se encuentran conectadas a una fuente de corriente continua, de manera que se ven sometidas a diferentes voltajes con valores de 30V, 60V, 150V y 200V, dando lugar a un campo eléctrico que atraviesa la disolución entre 2kV/m y 13.3 kV/m. En todos los casos, se cuenta con una cápsula en ausencia de campo eléctrico a modo de control con la que poder comparar los resultados obtenidos, resultando así fundamental que todas ellas hayan sido llenadas a partir de la misma solución madre (Fig. 2.4).



Figura 2.4: Esquema del montaje experimental

2.1.4. Método cerámico o síntesis de estado sólido

El método cerámico es una síntesis de compuestos que consiste en someter a una mezcla de reactivos sólidos a altas temperaturas durante un periodo prolongado, lo que da lugar a una reacción de estado sólido y facilita la interdifusión de los reactivos para formar el compuesto en su estado monofásico.

La síntesis del compuesto mediante el método cerámico puede presentar desafíos debido a la contradifusión de los iones a lo largo de la interfase formada. A medida que progresa la reacción este fenómeno se intensifica, lo que resulta en una disminución de la velocidad de reacción debido al mayor recorrido que deben realizar los componentes.

Una posible solución para mitigar este problema consiste en realizar moliendas intermedias durante las distintas etapas de calentamiento. Estas moliendas ayudan a mejorar la homogeneidad de la mezcla de los reactivos, lo que facilita la difusión de los iones y reduce la distancia que deben recorrer los componentes durante la reacción. La progresión de este proceso se debe monitorear mediante la técnica de difracción de rayos X.

En cuanto al desarrollo experimental, inicialmente se lleva a cabo un precalcinado para eliminar las moléculas de agua presentes en los reactivos. De esta forma, se trabaja con una cantidad de reactivos mayor a la necesaria puesto que se perderá parte del compuesto al quedar expuesto a las altas temperaturas. La representación gráfica del proceso se muestra en la figura 2.5.

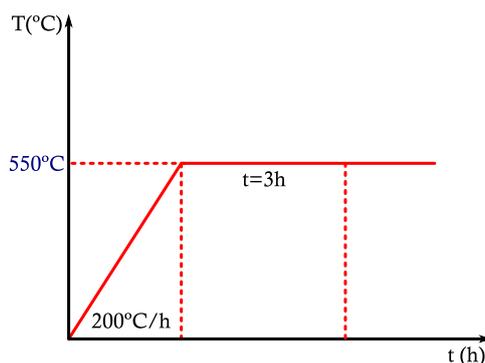


Figura 2.5: Tratamiento térmico para la precalcinación de los compuestos

Tras finalizar el precalcinado se pesan los compuestos donde se comprueba que se hayan perdido las moléculas de agua. Para ello, teniendo en cuenta que:

$$mm(H_2O) = (1,0078 \cdot 2) + (15,9994 \cdot 1) = 18,0151g/mol$$

$$mm(8H_2O) = 144,1206g/mol$$

considerando mm como masa molar. Por lo tanto, con la masa molar del reactivo con 8 moléculas de agua:

$$mm(Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O) = 733,0133 g/mol$$

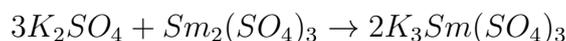
luego las 8 moléculas de H_2O en el $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ se corresponden con el 19,66 % de la masa molar del compuesto. Los datos obtenidos experimentalmente muestran una pérdida de masa del 17,18 % (ver tabla 2.1). Así, el error relativo es aproximadamente del 2,48 %, por lo que se considera una medida válida.

Compuesto	Inicial (g)	Final (g)	% pérdida	% pérdida teórico	% Error
K_2SO_4	1.6408	1.4107	0.30	0	0.30
$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	2.1893	1.8132	17.18	19,66	2.48

Tabla 2.1: Porcentaje de peso perdido durante el precalcinado

Finalizado el precalcinado, se toman las cantidades estequiométricas de cada compuesto en su forma anhidra y se agregan al mortero de ágata donde se muelen durante una hora para lograr una mezcla homogénea. A continuación, se utiliza una prensa hidráulica y se realizan cuatro pastillas, aplicando una presión máxima de 30 MPa. Es importante realizar estos incrementos de presión de manera lenta y progresiva.

La cantidad de los reactivos se toma en base al objetivo de sintetizar 3g de $K_3Sm(SO_4)_3$ como cantidad de referencia, la cual permita obtener un número de pastillas suficientes para los posteriores estudios, de manera que, a partir de la ecuación inicial:



$$3 \text{ gr } K_3Sm(SO_4)_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } K_3Sm(SO_4)_3}{555,8427 \text{ gr } K_3Sm(SO_4)_3} \cdot \frac{3 \text{ mol } K_2SO_4}{2 \text{ mol } K_3Sm(SO_4)_3} \cdot \frac{174,2592 \text{ gr } K_2SO_4}{3 \text{ mol } K_2SO_4}$$

$$1 \text{ gr } K_3Sm(SO_4)_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } K_3Sm(SO_4)_3}{555,8427 \text{ gr } K_3Sm(SO_4)_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } Sm_2(SO_4)_3}{2 \text{ mol } K_3Sm(SO_4)_3} \cdot \frac{588,9078 \text{ gr } Sm_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } Sm_2(SO_4)_3}$$

Así, las cantidades que se toman serán:

Compuesto	Cantidad [g]
K_2SO_4	1,4108
$Sm_2(SO_4)_3$	1,5892

Tabla 2.2: Peso experimental de los compuestos

Con la finalidad de mejorar el compuesto obtenido, se propone la síntesis del compuesto mediante dos tratamientos térmicos, realizando el estudio mediante difracción de rayos X para las pastillas obtenidas mediante el primer tratamiento térmico y luego, moliendo el resto de pastillas para un segundo tratamiento térmico. De esta forma, se han observado diferencias significativas en los difractogramas obtenidos. Los tratamientos llevados a cabo pueden visualizarse en la figura 2.6 y 2.7.

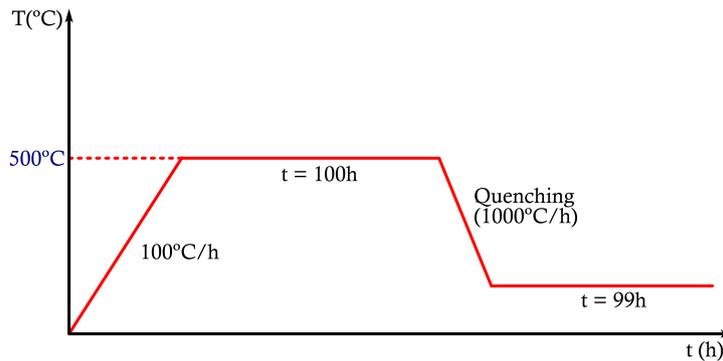


Figura 2.6: 1^{er} tratamiento térmico a 500°C

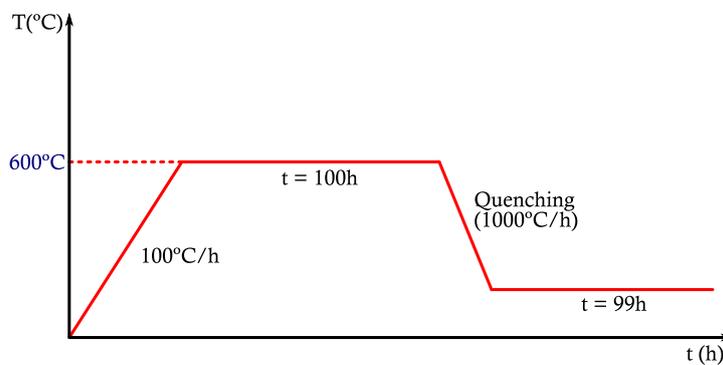


Figura 2.7: 2º tratamiento térmico a 600°C

2.2. Caracterización estructural, microestructural y composición elemental

Los cristales obtenidos en las diferentes cristalizaciones realizadas difieren en cuanto a sus parámetros de red de los esperados según la bibliografía [23] con y sin la aplicación de campo eléctrico (ver tablas 3.7, 3.8 y 3.9 del anexo). Tras varios intentos, en base al tiempo que requiere la formación de cristales, se plantea únicamente trabajar con el sulfato de potasio y el sulfato de samario en aras de poder repetir la experiencia adquirida para el sulfato de gadolinio una vez se cuente con resultados positivos. La técnica empleada para caracterizar los diferentes compuestos obtenidos será la difracción de rayos X, en la que se engloba tanto el análisis de monocristal como el análisis de muestras en polvo.

Tras sintetizar los diferentes compuestos en estado cristalino y proceder a su lavado con agua bidestilada, favoreciendo así la desconexión de las maclas de contacto e impurezas con las que pueda contar el compuesto, se observan principalmente dos tipos de cristales: unos blancos translúcidos y otros amarillos. Una vez son analizados en el servicio de difracción de rayos X (SIDIX) [25] de la ULL, se comprueba que los primeros son puramente cristales de K_2SO_4 , por lo que, previo a su posterior estudio mediante difracción de rayos X, los monocristales seleccionados a través del microscopio óptico son analizados mediante la técnica de luminiscencia para asegurar que se encuentra Sm en la muestra. También se hace uso del servicio de Microscopía Electrónica (SEM) [26] del SEGAI para el análisis elemental y morfológico de las muestras en polvo.

2.2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos al ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud de las distancias entre los átomos que se encuentran organizados según una red periódica tridimensional. Las relaciones geométricas precisas entre los nudos de esta red, dan lugar a diferencias de fase constructivas y destructivas entre los rayos X emergentes, después de la interacción elástica de la radiación incidente con el material, generando un patrón característico. Este patrón está formado por los puntos de intensidad máxima producidos por las interferencias constructivas que toman la forma de una nueva red periódica denominada “red recíproca” de la red directa anterior. La celda unitaria de un cristal es el menor volumen que contiene una unidad repetitiva de un sólido. Se define como una “caja” tridimensional con longitudes a , b y c , y ángulos α , β y γ (o vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c}). La celda unitaria permite describir el contenido de un cristal utilizando una fracción o un pequeño número de átomos o moléculas. Al repetir la celda unitaria en el espacio, se puede generar una representación tridimensional del sólido. Para la red recíproca se define una celda unidad recíproca con vectores: \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* . Los vectores de traslación que definen estas dos redes (directa y recíproca) cumplen las condiciones de reciprocidad: $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1$ y $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0$. Además, es posible definir los vectores recíprocos a partir de los vectores de la

red directa. Otra relación importante entre las redes recíprocas y directas es: $|\mathbf{H}| = 1/d_{hkl}$, siendo \mathbf{H} un vector de la red recíproca: $\mathbf{H} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + \ell \mathbf{c}^*$ y d_{hkl} la distancia entre planos cristalográficos que se definen en la red directa. Tales planos interceptan los ejes (x, y, z) de dicha red. A los números inversos de estas longitudes de intercepción se les denomina índices de Miller (h, k, ℓ) .

Por otro lado, los máximos del diagrama de difracción de una muestra cristalina corresponden a máximos de la función $I(H)$ [$H = (k' - k)/\lambda$], siendo k' y k los vectores unitarios en las direcciones de dispersión e incidente respectivamente, de forma que debe cumplirse la condición de máximo de difracción en las tres direcciones del espacio. Esto corresponde al cumplimiento de las llamadas tres ecuaciones de Laue:

$$\mathbf{H}\mathbf{a} = h, \mathbf{H}\mathbf{b} = k, \mathbf{H}\mathbf{c} = \ell \quad (2.3)$$

Estas tres condiciones de Laue se cumplen siempre que el vector \mathbf{H} sea un vector de la red recíproca. En estas condiciones de máximo, y con las relaciones expuestas anteriormente, se tiene:

$$|H| = 2\text{sen}\theta_{hkl}/\lambda = |(k' - k)|/\lambda = 1/d_{hkl} \quad (2.4)$$

Esta es la ecuación de Bragg que se puede expresar en la forma habitual:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (2.5)$$

teniendo en cuenta que, geoméricamente, se pueden considerar espaciados del tipo $d_{hkl}/2$, $d_{hkl}/3$ y en general, d_{hkl}/n (Fig. 2.8). Los experimentos de difracción de rayos X se llevan a cabo tanto sobre monocristales como sobre muestras policristalinas. La difracción de rayos X de monocristales permite la resolución de su estructura cristalina absoluta. Se pueden determinar las posiciones atómicas exactas y por tanto, calcular las distancias y ángulos de enlace de las moléculas que componen el cristal. De forma diferente, la difracción para una muestra policristalina proporciona más información sobre las diferentes fases y morfologías así como de la cristalinidad del compuesto. La información sobre la estructura cristalina de una fase consigue con mejor resolución si disponemos de monocristales. Si no es posible, se puede recurrir a la difracción de polvo, pero es mucho más difícil de obtener si no se dispone de modelos estructurales previos.

La DRX monocristalina y la DRX de polvo tienen configuraciones instrumentales similares. Para la DRX monocristalina, se monta un cristal y se centra dentro del haz de rayos X. En el caso de la DRX de polvo, la muestra policristalina se muele hasta obtener un polvo fino y se coloca en una placa. Las muestras (monocristalina o policristalina) se irradian con rayos X quienes son difractados en un detector. Tanto la muestra como el detector o la fuente pueden girar para tomar haces difractados en todas las direcciones posibles.

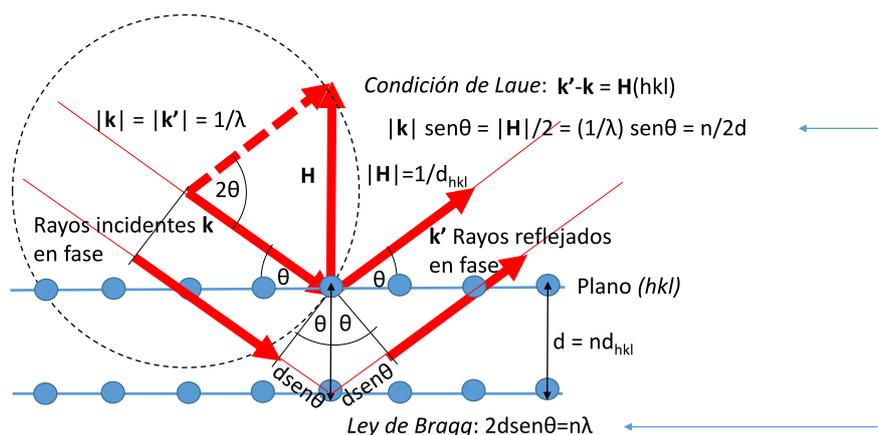


Figura 2.8: Geometría utilizada para la derivación simplificada de la ley de Bragg.

Existen varios tipos de detectores especiales para medir la intensidad y posición de los rayos X difractados. Su posterior análisis por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado. El patrón de difracción de un monocristal se compone de un punto para cada dirección de haz difractado. En una muestra de polvo, los rayos X interactúan con muchos cristales diminutos en orientaciones aleatorias. Por lo tanto, en lugar de ver manchas o puntos, se observa un patrón de difracción circular. Las intensidades de los círculos difractados se representan en función de los ángulos entre el anillo y el eje del haz (denotado 2θ) para obtener un gráfico bidimensional conocido como patrón de polvo o difractograma.

Condiciones experimentales

Todas las medidas de difracción se realizaron en el SEGAI (Servicios Generales de Apoyo a la investigación de la ULL), en particular en el SIDIX (Servicio Integrado de difracción de rayos X) y en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH, CSIC-Universidad de Zaragoza).

- a) **Difracción de monocristal (SIDIX):** Los datos fueron recogidos por un Difractómetro Oxford Diffraction SuperNova, usando radiación monocromática de molibdeno ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$), un detector CCD plate y tipo EosS2. Para el análisis de los datos se utilizó el software CrysAlisPro 1.171.40.82a [27], y para la determinación y refinamiento de la estructura el software Olex2 [28].
- b) **Difracción de monocristal (Zaragoza):** Los parámetros de celdilla de las muestras se midieron en un difractómetro Bruker D8 VENTURE, equipado con un detector bidimensional CPAD (*charge-integrating pixel array detector*) Photon III, un goniómetro D8 de 4 círculos, generador de microfuelle de molibdeno y cobre con base de dispersión térmica de diamante, cabeza goniométrica automática y sistema de temperatura variable Cobra de Oxford Cryosystem. Cada muestra fue montada sobre una base *micromount* MiteGen. La medida

de la intensidad difractada se realizó a 100K utilizando radiación de molibdeno ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$), mediante un φ scan con un tiempo de exposición de 1s. Las imágenes de difracción fueron integradas utilizando el programa SAINT+, incluido en el paquete APEX4.

- c) **Difracción de polvo:** Las muestras sintetizadas por el método cerámico se llevaron al SIDIX para su análisis. Se utilizó un difractómetro PANalytical Empyrean con una longitud de onda $Cu - K\alpha$, correspondiente a dos líneas ($\lambda(Cu - K\alpha_1) = 1,54056\text{\AA}$ y $\lambda(Cu - K\alpha_2) = 1,54443\text{\AA}$) pasando por un filtro de Ni, una rendija de divergencia fija de $1/2^\circ$ y una rendija de recepción de $1/8^\circ$. Las medidas se tomaron en un intervalo angular de $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$ con un tiempo de paso de 0.02° y 57 s. El software utilizado para la identificación y refinamiento fueron la base de datos ICSD [20] y el paquete de programas FullProf [29].

2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía

El microscopio electrónico de barrido es ampliamente utilizado para la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, aportando resultados tanto de su morfología que destaca por su gran profundidad de foco como de su composición química. A diferencia de otros instrumentos, en el microscopio electrónico se emite un haz de electrones el cual es dirigido a través del uso de lentes electromagnéticas. Tal como se observa en la figura 2.9, un sistema de deflexión se encarga de mover este haz haciendo incidir sobre una determinada zona de la superficie del material realizando así un barrido, donde los electrones emitidos interactúan con la muestra generando varias señales, que son conocidas como rayos secundarios, rayos retrodispersados y rayos X. Mediante los rayos secundarios se obtienen imágenes morfológicas de la superficie muestral. Los electrones retrodispersados, dependiendo de la composición química y topográfica del compuesto, generan imágenes con variaciones en su brillo. Por último, la emisión de rayos X nos aporta parte de la información más importante para nuestro estudio: el análisis semi-cuantitativo de los elementos químicos detectados. Se estudian los valores de las líneas espectrales obtenidas, tanto la longitud de onda como su intensidad. Mediante la longitud de onda del espectro se realiza el análisis cualitativo, mientras que, a partir las intensidades, comparadas con los patrones de composición conocidos, se obtiene un análisis cuantitativo. Los requisitos para poder aplicar esta técnica es que las muestras se encuentren deshidratadas, así como que sean conductoras. Generalmente esto se consigue introduciendo las muestras en un desecador tras la salida del horno y luego, en el momento del análisis, de no ser conductoras, se cubren con una fina capa metálica, en nuestro caso de carbono.

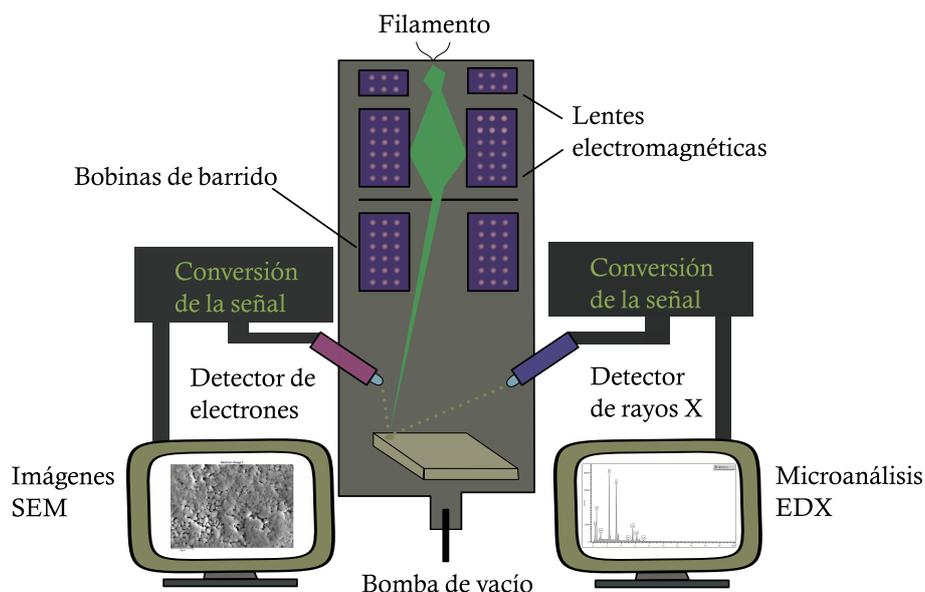


Figura 2.9: Esquema general de un microscopio electrónico de barrido

Condiciones experimentales

Las medidas experimentales fueron realizadas en el SEGAI, Servicio de Microscopía electrónica SEM de la ULL [26]. El análisis morfológico y composición elemental de varias muestras de polvo cristalino en donde aparecían las fases esperadas se realizó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) ZEISS EVO 15 con resolución de 2 nm con un microanalizador de energías dispersivas de rayos X (EDX) Oxford X-Max de 50 mm^2 .

2.2.3. Espectroscopía óptica

La técnica de luminiscencia consiste en irradiar el compuesto mediante diferentes longitudes de onda, donde los electrones del material son excitados al absorber parte de esta energía, denominada como energía de excitación. Dicha energía puede ser consumida de dos maneras: emisión de luz o transformación en calor. La emisión y absorción de energía mencionados dan lugar a diferentes espectros, los que pueden ser comparados con el espectro obtenido por Dieke y sus colaboradores en 1968, dando lugar al diagrama de niveles de energía o diagrama de Dieke [30] para tierras raras. Hemos utilizado esta técnica como primer “filtrado” de los monocristales seleccionados, en los que, si bien se desconoce la estructura de la red cristalina así como el porcentaje de cada elemento, pretende ser meramente un indicador de presencia del elemento luminiscente (elemento ópticamente activo: “tierra rara”), pues nos sirve para valorar si el monocristal que posteriormente será analizado mediante DRX cuenta en su estructura con la tierra rara deseada o por el contrario desechamos el cristal.

Condiciones experimentales

La caracterización espectroscópica de los cristales sintetizados para este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Nanomateriales de la Sección de Física, el cual se encuentra ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna. Para la excitación se empleó una lámpara de Xe (150 W Photon Technology Instruments) y un láser de diodo de 980 nm de potencia variable hasta 300 mW. Se utilizaron filtros pasa alta para prevenir la contribución de la luz y evitar la aparición de armónicos. También se utilizaron, tanto para la emisión como para la excitación, dos monocromadores de 0.2 m de focal como selectores de la longitud de onda. Como sistema de detección se utilizó un tubo fotomultiplicador R928 que recibe la luz y envía la información al equipo de tratamiento de datos.



Figura 2.10: Sistema experimental para la técnica de luminiscencia

Capítulo 3

Resultados y discusión

Abstract

After several months of exhaustive work, employing various methods of isothermal evaporation synthesis, including the preparation of combined and separate solutions with different molar ratios, with and without the application of an electric field, unfortunately, the target compounds $K_3Sm(SO_4)_3$ and $K_3Gd(SO_4)_3$ could not be obtained. However, in this chapter, we will analyze approximately 50 selected single crystals through X-ray diffraction and discuss the procedures used and decisions made, as well as new synthesis strategies that could be implemented in the future. It is important to mention that, although the desired phase could not be achieved through solid-state synthesis as a pure compound, where this phase was identified.

Regardless of the synthesized compounds, the crystals obtained without an electric field and under an intensity lower than 4000 V/m displayed typical structures reported by other researchers with the structure type $KSm(SO_4) \cdot H_2O$. However, the crystals that grew under a higher electric field intensity exhibited a significant increase in the lattice parameter a in their structure. Thus, promising results have been obtained in this study, but further detailed analysis is required to fully understand the influence of electric fields on crystal growth and structure.

3.1. Resultados de la espectroscopía óptica

Los monocristales obtenidos han sido analizados mediante espectroscopía óptica obteniendo el espectro de emisión mediante un barrido desde 520 a 720 nm, bajo excitación con lámpara de Xe a una longitud de onda de 399 nm. En la Figura 3.1 se presenta este espectro de emisión de la muestra con la intensidad medida en unidades arbitrarias (u.a.), lo que indica la cantidad relativa de luz emitida en cada una de las transiciones. En esta se observa la transición desde el estado $^4G_{5/2}$ al estado $^6H_{5/2}$ a una longitud de onda de 560 nm, luego desde el estado $^4G_{5/2}$ al estado $^6H_{7/2}$ a una longitud de onda de 593 nm y finalmente una última transición desde el estado $^4G_{5/2}$ al estado $^6H_{9/2}$ a una longitud de onda de 640 nm. Las transiciones mencionadas, según los datos espectrales obtenidos mediante la técnica de luminiscencia, corresponden perfectamente a las transiciones electrónicas características del ión samario Sm^{3+} [31].

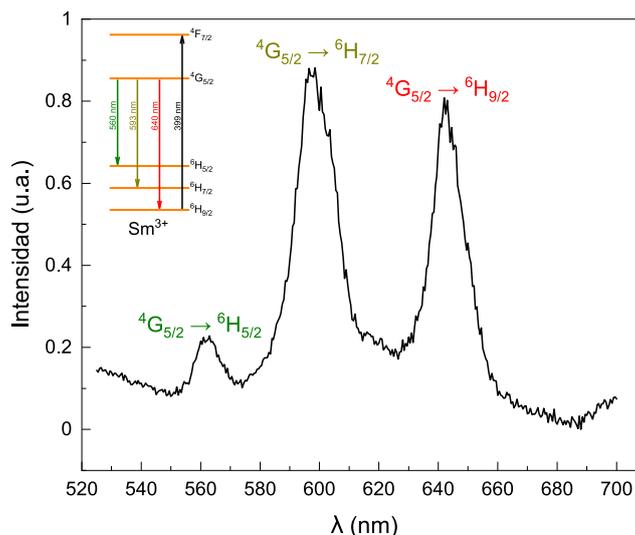


Figura 3.1: Espectro de emisión excitado en 399nm para un monocristal

Por lo tanto, podemos confirmar a través de estas medidas de luminiscencia que los monocristales analizados contienen iones samario Sm^{3+} en su estructura.

3.2. Búsqueda de posibles estructuras resultantes de la síntesis, identificación, determinación y refinamiento

Se utilizó la base de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [20] para buscar la estructura cristalina de los sulfatos implicados en la síntesis y los posibles productos resultantes, de manera que fuese posible identificar los monocristales y policristales obtenidos. El estudio se realizó introduciendo los átomos K, S, O y toda la serie de lantánidos.

En la Tabla 3.10 del anexo se da el grupo espacial, los parámetros de celda aproximados y las tierras raras para las que son posibles dichos tipos estructurales. Además de los compuestos de partida K_2SO_4 y $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, se encontraron otros sulfatos de tierras raras con distintos grados de hidratación y anhidros. Entre los bisulfatos dobles también se encontraron diferentes grados de hidratación, predominando fases monohidratadas y anhidras. Se cuenta con muy pocas estructuras de los trisulfatos dobles esperados y siempre anhidros. Para asegurar la identificación de fases, se han considerado en la búsqueda sulfatos dobles de tierras raras y otros metales alcalinos (Na, Rb, Cs y NH_4). En el caso de los trisulfatos, también se han buscado fases con Sc, Y e In, en lugar de las tierras raras. Además, han sido revisados los compuestos con fórmula química $AA'(SO_4)_2$ donde A y A' son átomos divalentes, es decir, metales alcalinotérreos o de transición. Con esa estequiometría, se forman las langbeinita [18], comentadas en la sección 1.2.2.

Dado el sistema de referencia centrado en el monocristal y conociendo las

direcciones de dichas reflexiones definidas por la posición del detector, el software del difractómetro permite hacer una primera búsqueda vectorial de (20 o 30) reflexiones de forma aleatoria. Se calcula el módulo de la diferencia entre el haz incidente \vec{k} y el reflejado \vec{k}' que responde a un vector de la red recíproca \vec{H} (ver figura 2.8 del capítulo 2.2.1). Se escogen los tres vectores no coplanarios más pequeños e inicialmente se toman como los tres vectores recíprocos \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* . Con ellos, se comprueba si los restantes vectores se obtienen como combinación lineal de estos. Luego, se realiza un refinamiento por mínimos cuadrados y se calculan los vectores que definen la red directa: \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} . Entonces, las longitudes de los parámetros de celda a , b y c serán sus módulos y los ángulos entre ellos α , β y γ serán los que se determinen a partir de los cosenos directores. Con el conocimiento de los parámetros de celda, se determinará también el sistema cristalino. De esta forma, podemos identificar la fase cristalina del monocristal medido. Basta con comparar con los parámetros que aparecen en la tabla 3.10 del anexo.

En el caso de los policristales, el diagrama de difracción consiste en círculos concéntricos formados a partir de los conos de difracción. El detector, que gira en su círculo centrado en la muestra y en el que también se sitúa la fuente, recogerá las intensidades cuando intercepte con estos anillos. Se dará lugar al difractograma que es una gráfica bidimensional en donde aparecen los picos de difracción, con intensidades relativas, en los diferentes ángulos de difracción 2θ . Cada fase cristalina se caracteriza por un difractograma propio, de forma que es posible identificar fases comparando con fases conocidas o generando un difractograma teórico. Con los parámetros de la celda unidad podemos generar las posiciones de los picos en el difractograma y con las posiciones atómicas de la celda unidad sus intensidades a partir de datos de la ICSD.

Se ha elegido la suite de Fullprof [29] que está formada por un conjunto de programas cristalográficos (FullProf, WinPLOTR, EdPCR) para visualizar los difractogramas, simular difractogramas teóricos (que lee directamente los ficheros CIF), analizar las estructuras cristalinas, además de realizar los refinamientos Rietveld de los difractogramas experimentales. Las estructuras cristalinas se dibujaron con el programa DIAMOND [32].

3.3. Monocristales de la síntesis por evaporación isoterma

3.3.1. Cociente molar 3:1

Se realizaron múltiples intentos de síntesis por evaporación isoterma con un cociente molar 3:1 a partir de los reactivos K_2SO_4 y $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, llegando a trabajar incluso a temperaturas más bajas de las habituales, en torno a los 60°C , sin resultados satisfactorios. En las primeras síntesis, se obtuvieron los compuestos de partida, identificados después de un análisis por difracción de rayos X.

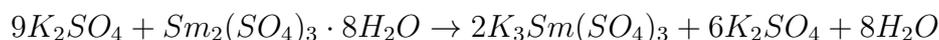
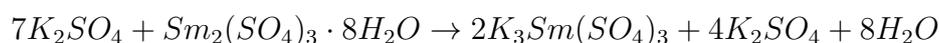
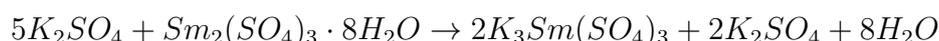
Atendiendo a las dificultades encontradas, se propone únicamente trabajar con

el $K_3Sm(SO_4)_3$ y con el método experimental 2.1.1, es decir, preparar dos disoluciones por separado para más tarde ser mezcladas tras su completa disolución. La razón de este cambio reside principalmente en la solvatación de los compuestos. En vista de que el medio en el que se encuentra el compuesto a la hora de disolverse influirá en gran medida en su posterior solvatación, para controlar este fenómeno, garantizamos que cada uno de los reactivos quede disuelto por separado íntegramente en agua bidestilada. Finalmente, estos se mezclan y se mantienen en agitación durante diferentes periodos de tiempo.

Tampoco así se obtuvieron los trisulfatos dobles esperados, sino monocristales que pudieron ser identificados con la fase $KSm(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (bisulfatos dobles monohidratados), después de ser analizados por difracción de rayos X. En la tabla 3.7 del anexo pueden verse las celdas unidad de todos los compuestos medidos y que fueron sintetizados en las condiciones descritas.

3.3.2. Otras relaciones molares

En base a que las diferentes propuestas no surtieron efecto, el análisis de monocristal nos indica que en la fórmula molecular obtenida falta una molécula de sulfato de potasio. Así, se propone aumentar la cantidad de este reactivo, pues el hecho de que se hayan obtenido dos fases aparentemente visibles de cristales, siendo unos puramente K_2SO_4 y los otros una mezcla de ambos reactivos, plantea que quizás el compuesto no haya terminado de reaccionar o que su rendimiento sea bajo. Esta afirmación concuerda con la bibliografía, ya que en esta se menciona que se trabaja con un cociente molar $[K_2SO_4] = [RE_2(SO_4)_3]$ en el rango de 5 a 7. De esta manera, añadiendo sulfato de potasio en exceso, tenemos las siguientes reacciones químicas para cocientes molares desde 3/1 hasta 9/1 en el caso de trabajar con el compuesto hidratado:



Nuevamente, todas estas reacciones a diferentes concentraciones de los reactivos son llevadas a cabo. Sin embargo, tal como se observa en la tabla 3.7 del anexo, sigue sin aparecer la fase esperada y se obtiene el bisulfato doble monohidratado, tras hacer difracción de rayos X en algunos monocristales seleccionados.

3.3.3. Aplicación de campo eléctrico

A pesar de que no se consiguió la fase deseada, en base al desarrollo teórico mostrado en el apartado 1.2, se aplicaron campos eléctricos entre 2kV/m y 13kV/m para el rango de temperaturas 70-90°C, tratando de disminuir la energía mínima

necesaria para la formación de los compuestos esperados. En la tabla 3.8 del anexo también se distinguen los monocristales obtenidos bajo campo eléctrico.

Aunque no se haya obtenido la fase, se observan algunas diferencias que nos indican que el campo eléctrico está influyendo en el crecimiento de estos cristales. Se detectaron cambios tanto en el hábito cristalino como la cantidad de cristales. En la figura 3.2 se puede visualizar la diferencia tras la extracción. Cuando no se aplica campo, los cristales parecen de peor calidad, más pequeños y más numerosos además de tornarse blanquecino el cristalizador (a la derecha de la imagen). En los casos donde se aplica campo, existe un hábito cristalino predominante en forma de rombo, además de reducirse en gran medida el número de cristales obtenidos (a la izquierda de la imagen), tal como otros estudios han comprobado [8].

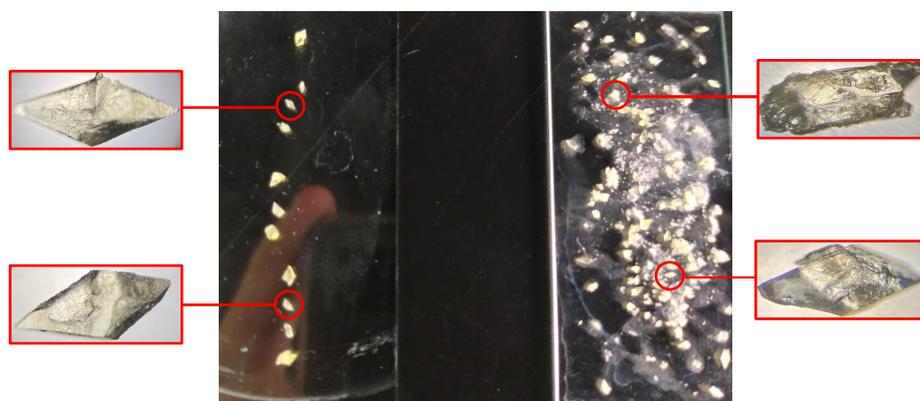


Figura 3.2: Cristales crecidos bajo aplicación de campo eléctrico (izquierda) y sin aplicación de campo eléctrico (derecha)

Como se ha mencionado, en relación a la estructura morfológica de los cristales, se ha observado que se logra una mejora notable mediante la aplicación de un campo eléctrico externo donde, en la mayoría de los procesos de crecimiento cristalino, estos exhiben un hábito cristalino caracterizado por una forma geométrica romboidal (Fig. 3.3):



Figura 3.3: Morfología de los cristales obtenidos

Finalmente, aunque las relaciones molares de la síntesis son diferentes cuando

se aplica campo eléctrico, en la tabla 3.9 del anexo se observa que el parámetro a se duplica en los monocristales obtenidos para campos eléctricos mayores, en comparación con los monocristales obtenidos sin aplicación de campo (tablas 3.7, 3.8 y 3.9). Esto tiene sentido, aunque solo es una especulación que debe ser revisada, si tenemos en cuenta la estructura del $KSm(SO_4)_2 \cdot H_2O$ presentada en la figura 3.4 y que ha sido dibujada a partir de los parámetros atómicos tomados del correspondiente fichero CIF. En la dirección del parámetro a se alternan los tetraedros sulfato (amarillo) con los poliedros de coordinación del potasio (gris) y del samario (rosa), lo que supone una mejor disposición alternada de cargas positivas y negativas centradas en los átomos de S y de los átomos K y Sm respectivamente. Esto no ocurre claramente en las otras dos direcciones. La aplicación del campo eléctrico puede afectar a la disposición (acercando y alejando cargas positivas y negativas modificando sus distancias de estos iones), de forma que se pueda perder simetría en esta dirección duplicándose la celda. Se trata de una estructura en capas que recuerda a la fase α del sulfato de litio amonio en los que la acción del dopante y del campo eléctrico dieron lugar a una nueva superestructura (en la que se doblaba un parámetro de celda) que se pudo caracterizar por difracción de rayos X por primera vez. En el anexo adjunto (ver anexo), se presentan una serie de imágenes que muestran los diversos cristales obtenidos bajo evaporación isoterma (fig. 3.17).

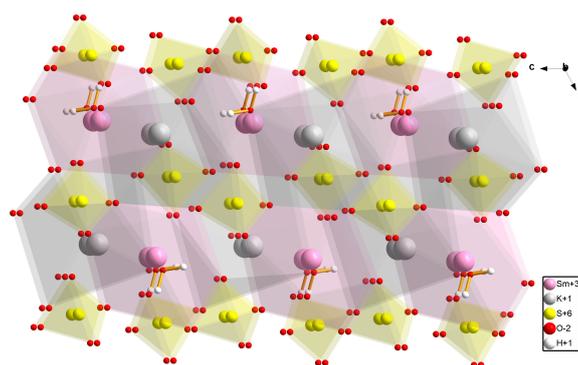


Figura 3.4: Vista de la estructura de la fase $KSm(SO_4)_2 \cdot H_2O$.

3.4. Policristales de la síntesis cerámica

Dados los resultados que hemos descrito de la síntesis por el método de evaporación isoterma, se plantea el hecho de que podría haber mezcla de fases entre reactivos, productos y fases intermedias, lo cual complicará enormemente la obtención de los compuestos esperados. Para asegurarnos de la posibilidad de obtener el trisulfato doble de potasio y samario, se aplica el método cerámico descrito en la sección 2.1.4. Los policristales obtenidos se llevaron al difractómetro de polvo y se midieron los difractogramas. Así, conseguimos analizar difractogramas tomados de muestras sintetizadas en condiciones diferentes.

En las figuras 3.5, 3.9 y 3.7 se presentan las identificaciones de fase en tres difractogramas escogidos para tres muestras sintetizadas por síntesis de estado sólido

con diferentes condiciones experimentales. Puede observarse que no se encontraron fases hidratadas ni tampoco hidrácidos ni hidróxidos, poco habituales en este tipo de síntesis. Podrían haber aparecido oxosulfatos si la síntesis se hubiera hecho a más alta temperatura [33]. Además, en las figuras 3.6, 3.10 y 3.8 se presentan los refinamientos Rietveld con el programa FullProof [29] de las fases identificadas. No se han refinado las estructuras cristalinas debido a la gran cantidad de grados de libertad del modelo estructural y la poca calidad de los difractogramas de rutina. Sin embargo, los parámetros de red se obtuvieron con muy buena desviación estándar, lo que confirma las fases encontradas. También se obtuvieron porcentajes aceptables de las fases identificadas de acuerdo con la estequiometría de los reactivos: $K_3Sm_1S_3O_{12}$. En general, los refinamientos no son muy buenos pero nos sirvieron para confirmar las fases identificadas y su porcentaje en la muestra.

Son varios los difractogramas que responden a una mezcla de cuatro fases, en particular, las que se presentan en las figuras 3.5 y 3.6 responden a las fases $K_3Er(SO_4)_3$ (29,83 %), K_2SO_4 (50,16 %), $Eu_2(SO_4)_3$ (12,46 %) y del tipo $KNd(SO_4)_2$ (7,55 %). Se pudo comprobar que se respeta bastante bien la estequiometría esperada $K_3SmS_3O_{12}$ esperada, sabiendo que el refinamiento no fue muy bueno: $K_{4,98}Sm_{0,62}S_{3,4}O_{13,7}$.

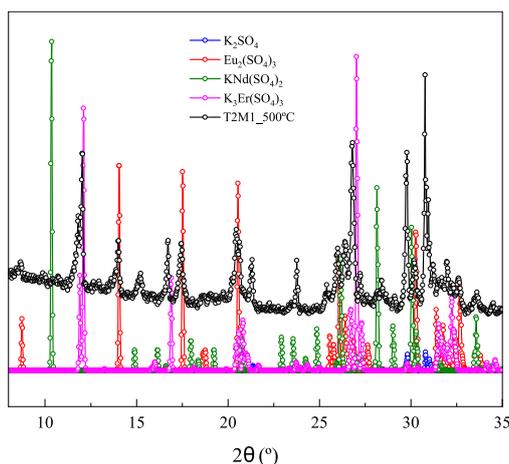


Figura 3.5: Patrón de difracción de la muestra obtenida (T2M1_ 500°C) mediante reacción en estado sólido sintetizada a 500°C y comparado con las fases del K_2SO_4 (azul), $Eu_2(SO_4)_3$ (rojo), $KNd(SO_4)_2$ (oliva) y $K_3Er(SO_4)_3$ (magenta).

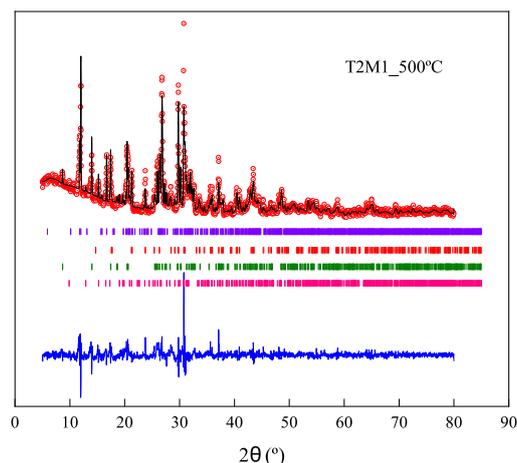


Figura 3.6: Patrón de difracción de la muestra T2M1_ 500°C mediante reacción en estado sólido sintetizada a 500°C. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro), la diferencia entre datos observados y calculados (azul). Además, se añaden las posiciones de Bragg para cada una de las fases: $K_3Er(SO_4)_3$ (violeta), K_2SO_4 (rojo), $Eu_2(SO_4)_3$ (oliva) y $KPr(SO_4)_2$ (rosa).

En las figuras 3.9 y 3.10 se observa un polimorfo de trisulfato doble con un nuevo tipo estructural $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (87,06 %), el molibdato de potasio (4,4 %) y la fase del molibdato doble (8,50 %). Nótese que, en este caso, el porcentaje de las dos fases minoritarias debería ser el mismo pues $K_2SO_4 + KSm(SO_4)_2 = K_3Sm(SO_4)_3$ para que se mantenga la estequiometría deseada. Esto es, probablemente, debido a que la nueva fase polimorfa no está muy bien ajustada al haber diferencias estructurales por el cambio de elementos químicos.

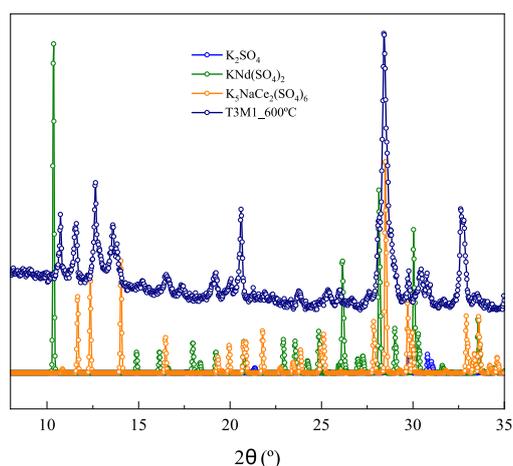


Figura 3.7: Patrón de difracción de la muestra obtenida (T3M1_ 600°C) mediante reacción en estado sólido sintetizada a 600°C y comparado con las fases del K_2SO_4 (azul), $KNd(SO_4)_2$ (oliva) y $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (naranja).

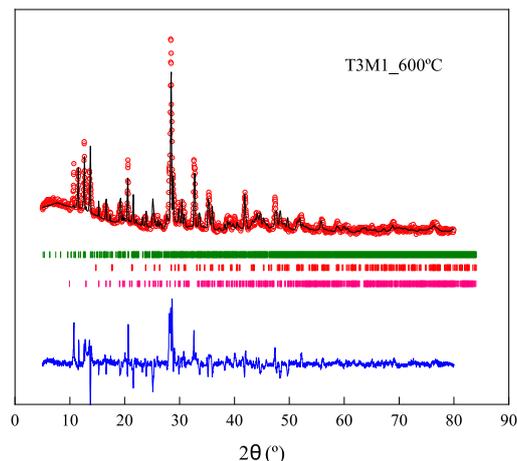


Figura 3.8: Patrón de difracción de la muestra T3M1_ 600°C mediante reacción en estado sólido sintetizada a 600°C. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro), la diferencia entre datos observados y calculados (azul). Además, se añaden las posiciones de Bragg para cada una de las fases: $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (oliva), K_2SO_4 (rojo), $KPr(SO_4)_2$ (rosa).

Finalmente, aparecen los dos polimorfos con la estequiometría esperada, aparentemente sin impurezas (figuras 3.7 y 3.8). Se trata de una mezcla de dos fases polimorfas sin relación de simetría entre ellas con fórmula $K_3Sm(SO_4)_3$. Una pertenece claramente al tipo estructural $K_3Er(SO_4)_3$ (68, 92 %) conocido y la otra fue identificada como una fase muy similar al tipo estructural $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (31, 08 %), que ya había aparecido en la mezcla de fases del ejemplo anterior. Existen impurezas muy minoritarias que no identificamos.

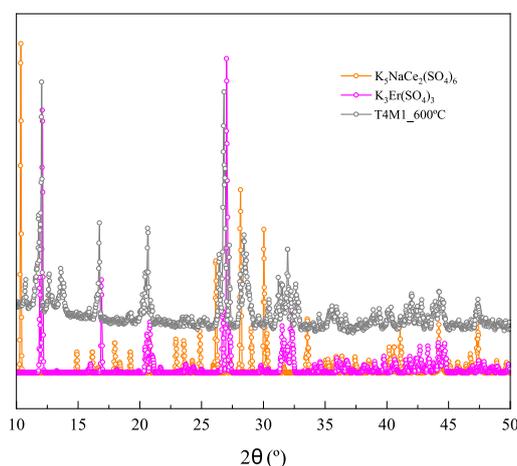


Figura 3.9: Patrón de difracción de la muestra obtenida (T4M1_ 600°C) mediante reacción en estado sólido sintetizada a 600°C y comparado con las fases del $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (naranja) y $K_3Er(SO_4)_3$ (magenta).

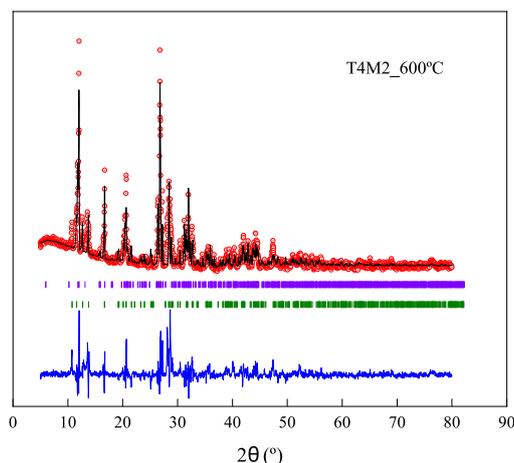


Figura 3.10: Patrón de difracción de la muestra T4M2_ 600°C mediante reacción en estado sólido sintetizada a 600°C. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro), la diferencia entre datos observados y calculados (azul). Además, se añaden las posiciones de Bragg para cada una de las fases: $K_3Er(SO_4)_3$ (violeta), $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (oliva).

En la figura 3.11 se dibujan ambos polimorfos con la estructura $K_5NaCe_2(SO_4)_6$, donde el sodio está ocupado por otro átomo de potasio de forma que se mantiene la estequiometría $K_6RE_2(SO_4)_6$ que recientemente se ha encontrado cuando RE=La, Ce y Nd [34]. En el caso de la estructura del $K_3Er(SO_4)_3$ [9], esta es muy similar al compuesto de Yb. La disposición de los tetraedros sulfato es similar en ambos polimorfos: se colocan 6 tetraedros entorno a los lantánidos en la primera estructura y entorno a los potasios en la segunda. Esto tiene que ver con el radio iónico del lantánido: a medida que aumenta, también lo hace el número de coordinación. En nuestro caso, el Sm tiene un radio iónico intermedio que hace posible la coexistencia de ambos polimorfos.

Por otra parte, el volumen del $K_5Na(SO_4)_6$ es menor que el del $K_3Er(SO_4)_3$. Esto puede relacionarse con el hecho de que esta fase se forme con mayor frecuencia cuando los tratamientos térmicos se realizan a temperatura más alta.

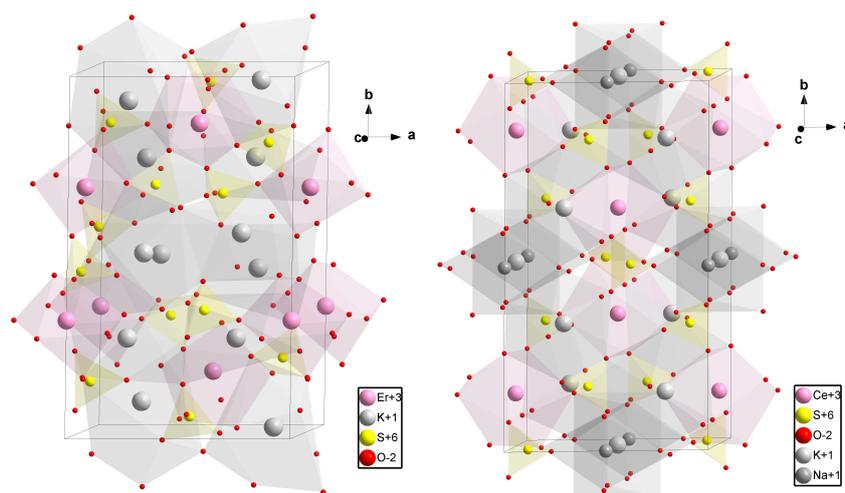


Figura 3.11: Vistas de las estructuras de las fases $K_3Er(SO_4)_3$ (izquierda) y $K_5NaCe_2(SO_4)_6$ (derecha).

3.5. Resultados de la microscopía electrónica de barrido y EDX

Dado que no se ha conseguido obtener la estructura cristalina de ambas fases con suficiente resolución porque los difratogramas disponibles eran de rutina, se trató de asegurar que las fases obtenidas eran factibles. Para ello, se sometió a las muestras policristalinas a un análisis SEM-EDX. Esta técnica aporta una imagen topográfica de superficie que permite medir el tamaño de grano y su morfología y un espectro de emisión de rayos X de los elementos detectados y sus cantidades relativas. Se debe remarcar que, como se ha visto en la sección 2.2.1, aparecerá el carbono empleado como material conductor, necesario para que se produzca la imagen SEM. En la tabla 3.1 se presentan los cálculos realizados para el compuesto teórico $K_3Sm(SO_4)_3$ que servirán para comparar con los resultados del análisis EDX. A partir de la masa molar de cada elemento químico, se obtiene la masa del compuesto $555,8427g/mol$. Entonces, se calcula el porcentaje de peso teórico de cada átomo. También se da el porcentaje de átomos de cada elemento químico en la fórmula de un total de 19 átomos.

Elemento	% atómico
K	15,79
Sm	5,26
S	15,79
O	63,16

Tabla 3.1: Porcentaje atómico teórico para cada elemento

A la hora de realizar el microanálisis se escogen 5 zonas diferentes de la pastilla con la finalidad de comprobar que los resultados sean los mismos independien-

temente de la zona de estudio, esto es, que el compuesto en polvo es homogéneo. Entonces, se calcula el porcentaje en peso a partir de la fórmula empírica con los datos del microanálisis para las diferentes zonas. Se analizaron 5 zonas y se obtuvieron las siguientes fórmulas: 1) $K_{3,10}Sm_{1,04}S_{3,20}O_{10,99}$, 2) $K_{3,06}Sm_{1,06}S_{3,16}O_{10,94}$, 3) $K_{3,11}Sm_{1,04}S_{3,18}O_{10,99}$, 4) $K_{3,18}Sm_{1,07}S_{3,19}O_{10,56}$, 5) $K_{3,13}Sm_{1,08}S_{3,10}O_{10,69}$. En las figuras 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16 se observan las imágenes SEM y los espectros EDX de cada una de ellas. Atendiendo a los resultados mostrados anteriormente, el compuesto sintetizado mediante el método cerámico es homogéneo. Además, de la fórmula química obtenida se puede confirmar que los elementos se encuentran en las proporciones en las que cabría esperar.

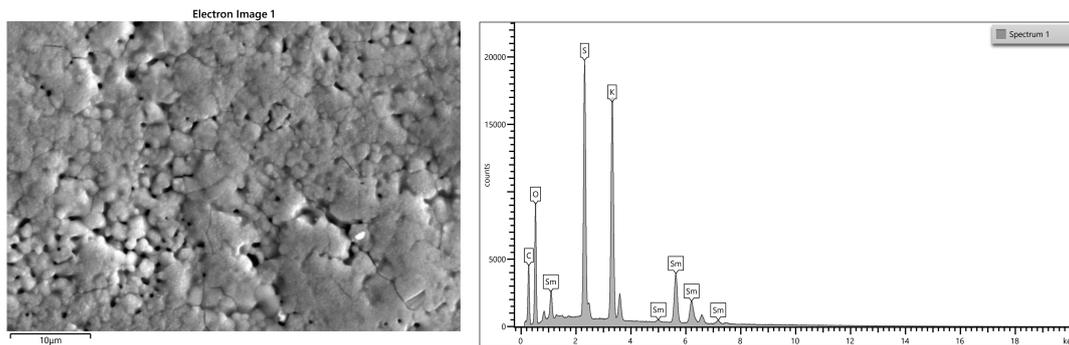


Figura 3.12: Imagen SEM de la sección 1

	Valores experimentales		Valores teóricos	
	Peso (%)	Nº de átomos (%)	Peso (%)	Nº de átomos (%)
K	21,83	16,91	21,10	15,79
Sm	28,13	5,67	27,05	5,26
S	18,44	17,46	17,31	15,79
O	31,60	59,96	34,54	63,16

Tabla 3.2: Datos de la sección 1

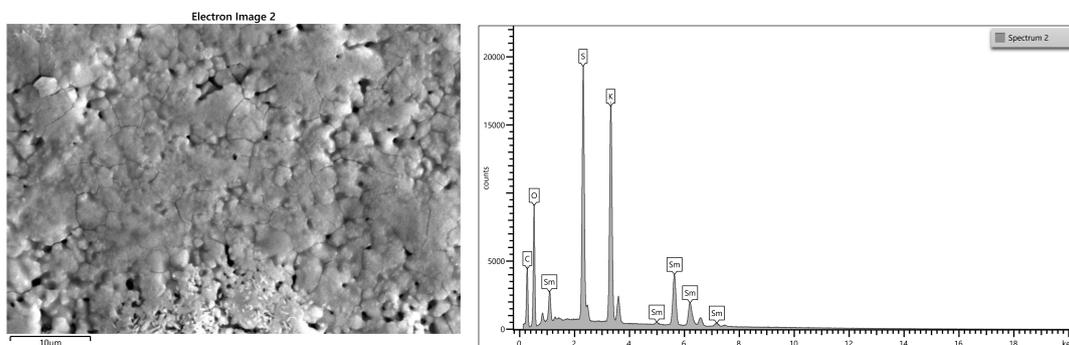


Figura 3.13: Imagen SEM de la sección 2

	Valores experimentales		Valores teóricos	
	Peso (%)	Nº de átomos (%)	Peso (%)	Nº de átomos (%)
K	21,51	16,79	21,10	15,79
Sm	28,77	5,82	27,05	5,26
S	18,25	17,34	17,31	15,79
O	31,48	60,04	34,54	63,16

Tabla 3.3: Datos de la sección 2

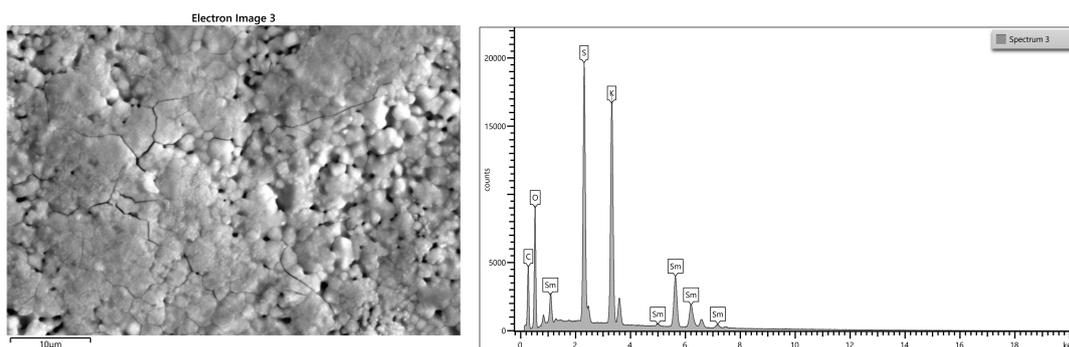


Figura 3.14: Imagen SEM de la sección 3

	Valores experimentales		Valores teóricos	
	Peso (%)	Nº de átomos (%)	Peso (%)	Nº de átomos (%)
K	21,89	16,98	21,10	15,79
Sm	28,14	5,68	27,05	5,26
S	18,33	17,36	17,31	15,79
O	31,64	59,99	34,54	63,16

Tabla 3.4: Datos de la sección 3

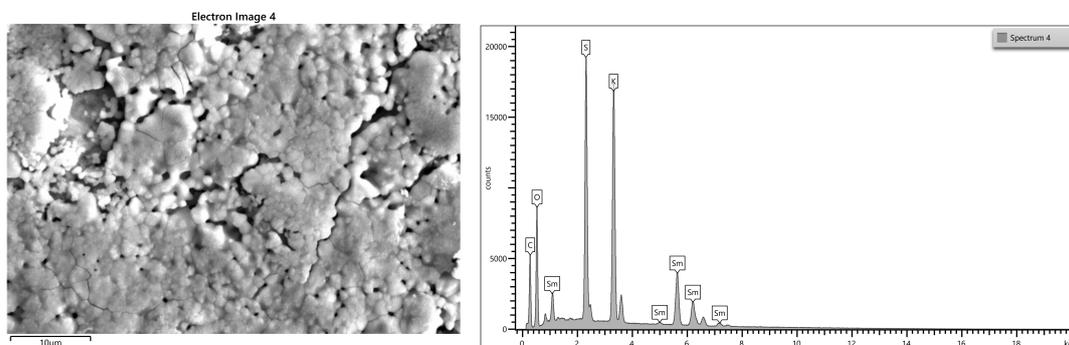


Figura 3.15: Imagen SEM de la sección 4

	Valores experimentales		Valores teóricos	
	Peso (%)	Nº de átomos (%)	Peso (%)	Nº de átomos (%)
K	22,35	17,67	21,10	15,79
Sm	28,85	5,94	27,05	5,26
S	18,41	17,72	17,31	15,79
O	30,39	58,67	34,54	63,16

Tabla 3.5: Datos de la sección 4

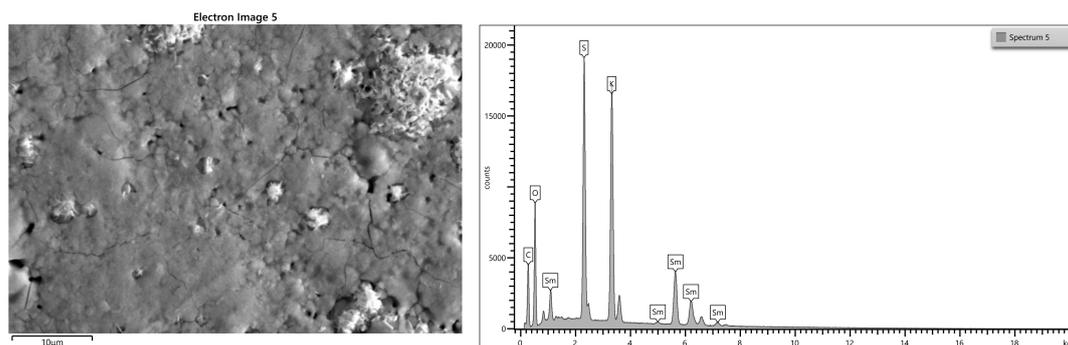


Figura 3.16: Imagen SEM de la sección 5

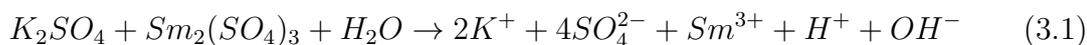
	Valores experimentales		Valores teóricos	
	Peso (%)	Nº de átomos (%)	Peso (%)	Nº de átomos (%)
K	22,05	17,39	21,10	15,79
Sm	29,27	6	27,05	5,26
S	17,91	17,22	17,31	15,79
O	30,77	59,39	34,54	63,16

Tabla 3.6: Datos de la sección 5

3.6. Replanteamiento de la síntesis

Si bien es cierto que las ecuaciones químicas utilizadas de partida no tienen por qué resultar únicamente en el producto citado, en base a los artículos consultados donde se parte de los mismos reactivos y pese a que no se aporta la ecuación química, se obtiene como producto el compuesto $K_3Sm(SO_4)_3$ mediante evaporación isoterma [9]. Por tanto, mantener las relaciones molares en el rango 5-7/1 para temperaturas entre 70°C y 90°C implica que uno de los productos deberá ser el compuesto deseado, lo cual no ha podido ser corroborado en nuestro caso. Por ello, se sugiere un análisis exhaustivo de las posibles reacciones químicas que podrían tener lugar en el sistema acuoso, más aún, al trabajar con agua bidestilada, de manera que, tanto el pH del medio como la solvatación juegan un papel fundamental en la síntesis. Partiendo de

la ecuación química en su forma iónica, siendo los reactivos el sulfato de potasio y el sulfato de samario anhidro:



se da lugar a



Atendiendo a las anteriores ecuaciones, el ion sulfato SO_4^{2-} es la base conjugada del ácido sulfúrico H_2SO_4 , siendo este un ácido fuerte. La característica principal de las bases consiste en captar protones del medio. Por ende, esta base tomará los protones provenientes de la disociación del agua. En este caso el agua actuará como un compuesto anfótero, esto es, regulando el pH y actuando como ácido o como base dependiendo del pH de la disolución. Por lo tanto, la base conjugada del H_2SO_4 captará protones convirtiéndose en el ácido fuerte citado, acidificando excesivamente el medio. A partir del medio ácido que se ha producido, el ion hidróxido OH^- procedente del agua, reacciona con un ion potasio K^+ , produciendo potasa KOH y neutralizando el medio, haciéndolo estable para el crecimiento cristalino. Sin embargo, al producirse esta redistribución de los átomos, será muy difícil conseguir el $K_3Sm(SO_4)_3$ buscado, obteniéndose por el contrario el $KSm(SO_4)_2 \cdot H_2O$.

3.7. Conclusiones

La síntesis por evaporación isoterma del $K_3Sm(SO_4)_3$ no resultó un proceso sencillo y no se consiguieron cristales con esta fase. En su lugar, se obtuvieron monocristales de $KSm(SO_4)_3 \cdot H_2O$ que se identificaron por difracción de rayos X. Se realizaron diferentes intentos cambiando la temperatura, tiempo de agitación, control de evaporación y relación molar sin el éxito esperado. Sin embargo, se consiguieron resultados más esperanzadores al aplicar campos eléctricos DC durante la síntesis, también a diferentes temperaturas. Aunque se obtuvieron los compuestos monohidratados, se observó que el parámetro de red a se duplicaba respecto a las muestras sintetizadas sin aplicación de campo eléctrico. Además, aumentó la calidad de los cristales, aunque fueron menos numerosos. Se ha tratado de explicar la razón de las dificultades de esta síntesis proponiendo mejoras para obtener los compuestos propuestos inicialmente.

Con la idea de conseguir el compuesto deseado también se preparó por síntesis de estado sólido. Dependiendo del tratamiento térmico se obtuvieron diferentes resultados, normalmente mezcla de fases que se identificaron por difracción de rayos X en polvo cristalino. Lo más significativo fue conseguir dos fases polimorfas con la estequiometría $K_3Sm(SO_4)_3$, compatibles con las estructuras más conocidas que se forman cuando los lantánidos son de radio iónico pequeño (Er, Tm, Yb) y con otras estudiadas muy recientemente para lantánidos de mayor radio iónico (La, Ce y Nd).

Además, se realizaron simulaciones para observar cómo varía la energía libre de Gibbs en la formación del núcleo teniendo en cuenta diferentes campos eléctricos

y relaciones de permitividad eléctrica entre el núcleo y la solución. Los resultados de la síntesis por evaporación isotérmica bajo campo eléctrico ponen de manifiesto la efectividad de los dispositivos preparados para este fin y su influencia en la morfología, cristalinidad y estructura cristalina de los cristales crecidos.

3.8. Perspectivas de futuro del proyecto

El presente trabajo supone el fin del grado, si bien es la piedra angular de un nuevo comienzo en cuanto a la continuidad del proyecto sobre el crecimiento cristalino bajo campo eléctrico uniforme mediante la técnica de evaporación isoterma.

Gracias a la fabricación del sistema termorregulador así como el resto del sistema preparado para soportar altas temperaturas, se puede realizar el estudio de otras tantas familias de compuestos sin la necesidad de realizar los experimentos a temperatura ambiental, con el consecuente beneficio que esto implica. Además, interesa seguir trabajando en los compuestos propuestos y que no han podido ser sintetizados por esta técnica hasta encontrar los factores que realmente están dificultando el proceso.

Por otro lado, en la base ICSD [20] se carece de patrones de difracción de los compuestos deseados. Si bien estos compuestos han sido obtenidos según indica la bibliografía tanto por técnicas de fundido [23] como por evaporación isoterma [9], en base a los resultados aportados por la microscopía electrónica, interesa refinar los patrones de difracción experimentales obtenidos mediante técnicas Rietveld con las que obtener información acerca de la estructura cristalina, posibles mezclas de fases, tamaño promedio del grano así como refinar su estructura con la que poder generar un archivo CIF para más tarde añadirlo a la base de datos, aportando información útil a toda la comunidad científica.

Otro aspecto sumamente interesante consiste en trabajar con el $K_3Er(SO_4)_3$ con la intención de corroborar los datos mostrados en la bibliografía para el rango de temperaturas citado [9], ya que de este compuesto sí se tienen referencias en la base de datos ICSD. Por ello, podría resultar un interesante candidato para la aplicación de campo eléctrico estudiando la posible modificación de sus fases cristalinas así como sus propiedades físico-químicas.

Aun con todos estos escenarios posibles, el objetivo principal reside en la continuidad del estudio del crecimiento cristalino para los compuestos mencionados.

Bibliografía

- [1] N.P. Zaitseva, L.N. Rashkovich, and S.V. Bogatyreva. Stability of KH_2PO_4 and $\text{K}(\text{H},\text{D})_2\text{PO}_4$ solutions at fast crystal growth rates. *Journal of Crystal Growth*, 148(3):276–282, 1995.
- [2] R. Mohan Kumar, N. Gopalakrishnan, R. Jayavel, and P. Ramasamy. Investigations on the nucleation kinetics of l-arginine phosphate single crystals. *Crystal Research and Technology*, 34(10):1265–1268, 1999.
- [3] K. Selvaraju, R. Valluvan, K. Kirubavathi, and S. Kumararaman. Investigation on the nucleation kinetics of l-arginine acetate single crystals. *Materials Letters*, 61(14):3041–3044, 2007.
- [4] C.C Koch. Experimental evidence for magnetic or electric field effects on phase transformations. *Materials Science and Engineering: A*, 287(2):213–218, 2000.
- [5] Ö. Sahin. Effect of electrical field and temperature on the crystal growth rates of boric acid. *Crystal Research and Technology*, 37(2-3):183–192, 2002.
- [6] K V Saban, Jini Thomas, and George. Varghese. The influence of electric field on the nucleation of NaCl crystals. *Indian Association for the Cultivation of Science*, 71-80:183–192, 2002.
- [7] K.V. SABAN. Nucleation kinetics in crystallization under electric and magnetic elds. chapter 4: Thermodynamics and kinetics of crystal nucleation in electric and magnetic elds. tesis. kottayam: Mahatma gandhi university. *Crystal Growth & Design*, 2003.
- [8] Torres M. E. Ramos Hernández D., E.A Díaz Suárez and N. S. P. Sabalisk. *Influence of Electric Fields over the Nucleation Ratio of the Lithium – Potassium Sulfate and its Pedagogical Value*. 2015.
- [9] LD ISKHAKOVA and YM GASANOV. THE DOUBLE SALTS $\text{M}_3\text{RE}(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{RB}$) WITH FRAMEWORK STRUCTURES. *JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY*, 32(2):245–249, MAR-APR 1991.
- [10] G. Arunmozhi, E. De Matos Gomes, and J. L. Ribeiro. Modification of the dielectric properties of tgs crystal grown under the influence of dc electric field with different strengths. *Ferroelectrics*, 295(1):97–112, 2003.
- [11] R. Dhanasekaran and P. Ramasamy. Two-dimensional nucleation in the presence of an electric field. *Journal of Crystal Growth*, 79(1, Part 2):993–996, 1986. Proceedings of the Eighth International Conference on Crystal Growth.
- [12] M Volmer and A Weber. Germ-formation in oversaturated figures. *Z. phys. chem*, 119(3/4):277–301, 1926.

-
- [13] R. Becker and W. Döring. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen der Physik*, 416(8):719–752, 1935.
- [14] D. Turnbull and J. C. Fisher. Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of Chemical Physics*, 17(1):71–73, 1949.
- [15] F. H. MacDougall. Kinetic theory of liquids. by j. frenkel. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 51(4):1032–1033, 1947.
- [16] Guido Van Rossum and Fred L. Drake. *Python 3 Reference Manual*. CreateSpace, Scotts Valley, CA, 2009.
- [17] Christian Masquelier and Laurence Croguennec. Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable li (or na) batteries. *Chemical Reviews*, 113(8):6552–6591, Aug 2013.
- [18] Mathias S. Wickleder. Inorganic lanthanide compounds with complex anions. *Chemical Reviews*, 102(6):2011–2088, 2002. PMID: 12059261.
- [19] Sabalisk, Guzmán-Afonso, González-Silgo, Torres, Pasán, Del-Castillo, Ramos-Hernández, Hernández-Suárez, and Mestres. Structures and thermal stability of the α -*linh₄so₄* polytypes doped with er^{3+} and yb^{3+} . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 73(1):122–133, 2017.
- [20] Inorganic Crystal Structure Database. ICSD. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.
- [21] Candelaria Guzmán-Afonso, Cristina González-Silgo, Javier González-Platas, Manuel Eulalio Torres, Antonio Diego Lozano-Gorrín, Nanci Sabalisk, Víctor Sánchez-Fajardo, Javier Campo, and Juan Rodríguez-Carvajal. Structural investigation of the negative thermal expansion in yttrium and rare earth molybdates. *Journal of Physics Condensed Matter*, 23(32), 2011.
- [22] L. S. Gomez-Villalba, P. López-Arce, M. Alvarez de Buergo, and R. Fort. Atomic defects and their relationship to aragonite–calcite transformation in portlandite nanocrystal carbonation. *Crystal Growth & Design*, 12(10):4844–4852, Oct 2012.
- [23] OV KUDIN, VA EFREMOV, AN POKROVSKII, PA DEGTYAREV, and VK TRUNOV. The synthesis and x-ray diffraction study of potassium lanthanide sulphates $K_3R(SO_4)_3$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry. Crystal Growth and Design*, 1977.
- [24] Avijit Kumar Paul. Synthesis and crystal structure of a new polymorph of potassium europium(iii) bis(sulfate) monohydrate, $keu(so_4)_2 \cdot h_2o$. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*, 74:242–245, 2018.
- [25] ULL. Servicio de Difracción de Rayos X (SIDIX) .
- [26] ULL. Servicio de Microscopía electrónica (SEM).

- [27] Rigaku. CrysAlis Pro.
- [28] Oleg V. Dolomanov, Luc J. Bourhis, Richard J. Gildea, Judith A. K. Howard, and Horst Puschmann. *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*. *Journal of Applied Crystallography*, 42(2):339–341, Apr 2009.
- [29] J. Rodriguez-Carvajal. The FullProf Team. Fullprof suite.
- [30] D W Goodwin. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. *Physics Bulletin*, 20(12):525–525, dec 1969.
- [31] Anjali Hooda, Kapeesha Nehra, Anuj Dalal, Sitender Singh, Shri Bhagwan, Komal Jakhar, and Devender Singh. Preparation and photoluminescent analysis of sm^{3+} complexes based on unsymmetrical conjugated chromophoric ligand. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(14):11132–11142, May 2022.
- [32] Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR. Diamond. crystal and molecular structure visualization.
- [33] Yuriy Denisenko, V.V. Atuchin, Maxim Molokeyev, Alexander Sedykh, Nikolay Khritokhin, Aleksandr Aleksandrovsky, Aleksandr Oreshonkov, Nikolai Shestakov, Sergey Adichtchev, A. Pugachev, Elena Sal'nikova, Oleg Andreev, Illariia Razumkova, and Klaus Müller-Buschbaum. Exploration of the crystal structure and thermal and spectroscopic properties of monoclinic praseodymium sulfate $\text{pr}_2(\text{so}_4)_3$. *Molecules*, 27:3966, 06 2022.
- [34] Maria Storm Thomsen and Thomas Just Sørensen. Delicate, a study of the structural changes in ten-coordinated $\text{la}(\text{iii})$, $\text{ce}(\text{iii})$, $\text{pr}(\text{iii})$, $\text{nd}(\text{iii})$, $\text{sm}(\text{iii})$ and $\text{eu}(\text{iii})$ sulfates. *Dalton Trans.*, 51:8964–8974, 2022.

Anexo

Tablas

Trat.	Rel.	T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	V (Å ³)
18 (A)	3:1	70	10.0501(3)	8.46166(14)	10.3597(3)	118.908(3)	771.22(3)
19 (A)	3:1	75	10.0570(3)	8.45240(17)	10.3608(3)	118.906(4)	770.99(4)
20 (A)	3:1	80	10.0501(3)	8.46676(16)	10.3596(3)	118.932(4)	771.50(3)
21 (A)	3:1	85	10.0519(3)	8.46314(14)	10.3591(3)	118.914(3)	771.40(3)
22 (A)	3:1	70	9.9895(5)	8.4283(5)	10.2736(6)	118.583(2)	759.56(7)
23 (A)	3:1	75	9.9895(5)	8.4283(5)	10.2736(6)	118.583(2)	759.56(7)
24 (A)	3:1	80	9.9895(5)	8.4283(5)	10.2736(6)	118.583(2)	759.56(7)
25 (A)	3:1	85	9.9895(5)	8.4283(5)	10.2736(6)	118.583(2)	759.56(7)
45 (M+A)	3:1	85	9.9651(2)	8.4112(2)	10.2631(2)	118.6252(8)	755.09(4)
49 (M+A)	3:1	70	9.9622(2)	8.4058(2)	10.2605(2)	118.9731(8)	755.17(4)
50 (M+A)	3:1	80	9.9705(2)	8.4076(2)	10.2560(2)	118.5669(7)	755.08(5)
57 (M+A)	3:1	75	9.9659(2)	8.4156(2)	10.2529(2)	118.5397(6)	755.41(4)
26 (A)	5:1	75	10.0505(4)	8.4649(2)	10.3580(4)	118.894(5)	771.52(5)
27 (A)	5:1	80	9.9741(2)	8.4219(1)	10.2707(2)	118.6254(7)	757.29(4)
28 (A)	5:1	85	9.9646(2)	8.4177(1)	10.2654(2)	118.5071(8)	756.66(4)
29 (A)	5:1	70	9.9722(2)	8.4228(2)	10.2639(3)	118.5164(9)	757.51(5)
44 (M+A)	5:1	85	9.9661(2)	8.4063(2)	10.2621(2)	118.6044(10)	754.80(4)
48 (M+A)	5:1	70	9.9646(2)	8.4218(2)	10.2572(2)	118.5527(6)	756.09(4)
51 (M+A)	5:1	80	9.9684(2)	8.4070(2)	10.2648(2)	118.6274(8)	755.07(4)
56 (M+A)	5:1	75	-	-	-	-	-
58 (M+A)	5:1	75	-	-	-	-	-
60	5:1	80	9.9588(2)	8.4103(2)	10.2652(2)	118.5596(6)	755.16(4)
30 (A)	7:1	85	9.9606(2)	8.4074(2)	10.2526(2)	118.5085(9)	754.47(4)
32 (A)	7:1	70	9.9568(2)	8.4102(2)	10.2589(2)	118.4933(6)	755.02(4)
34 (A)	7:1	80	9.9655(2)	8.4252(2)	10.2624(2)	118.5500(6)	756.87(4)
36 (A)	7:1	75	9.9612(2)	8.4140(2)	10.2652(2)	118.5850(7)	755.49(4)
38 (A)	7:1	85	9.9606(2)	8.4074(2)	10.2526(2)	118.5085(9)	754.47(4)
40 (A)	7:1	80	9.9655(2)	8.4252(2)	10.2624(2)	118.5500(6)	756.87(4)
42 (M+A)	7:1	85	9.9668(2)	8.4116(2)	10.2636(2)	118.5637(9)	755.74(4)
47 (M+A)	7:1	70	9.9568(2)	8.4102(2)	10.2589(2)	118.4933(6)	755.02(4)
52 (M+A)	7:1	80	9.9612(2)	8.4142(2)	10.2571(2)	118.5006(8)	755.52(4)
55 (M+A)	7:1	75	-	-	-	-	-
31 (A)	9:1	85	9.9742(2)	8.4146(1)	10.2622(2)	118.5487(7)	756.57(4)
33 (A)	9:1	70	9.9583(2)	8.4118(2)	10.2566(2)	118.4776(7)	755.20(4)
35 (A)	9:1	80	9.9601(2)	8.4199(2)	10.2656(2)	118.5293(8)	756.37(4)
37 (A)	9:1	75	5.7151(2)	7.4214(2)	9.9931(4)	90	423.85(4)
39 (A)	9:1	85	9.9742(2)	8.4146(1)	10.2622(2)	118.5487(7)	756.57(4)
41 (A)	9:1	80	9.9601(2)	8.4199(2)	10.2656(2)	118.5293(8)	756.37(4)
43 (M+A)	9:1	85	9.9705(2)	8.4175(1)	10.2591(2)	118.5644(6)	756.21(4)
46 (M+A)	9:1	70	9.9643(2)	8.4209(2)	10.2559(2)	118.5281(8)	756.07(4)
53 (M+A)	9:1	80	9.9671(2)	8.4125(2)	10.2637(2)	118.5415(6)	756.00(4)
54 (M+A)	9:1	75	9.9713(2)	8.4099(2)	10.2659(2)	118.6246(9)	755.66(5)
59	9:1	75	-	-	-	-	-

Tabla 3.7: Monocristales obtenido por evaporación isoterma mediante agitación(A) y otras veces con molienda previa a la agitación (M+A)

Trat.	Rel.	V (V)	T (°C)	a (Å ³)	b (Å ³)	c (Å ³)	β (Å ³)	V(Å ³)
1 (E.S.)	5:1	-	-	-	-	-	-	-
2 (E.S.+D)	5:1	0	75	9.96472)	8.4140(2)	10.2555(2)	118.58440(8)	755.05(4)
(E.S.+D)	5:1	0	85	9.9690(2)	8.4132(2)	10.2547(2)	118.5685(6)	755.35(4)
3 (E.S.)	3:1	-	-	-	-	-	-	-
4 (E.S.+D+C)	3:1	30	85	10.0632(3)	8.46900(10)	10.3742(3)	118.938(3)	773.75(4)
(E.S.+D+C)	3:1	200	85	10.0480(3)	8.4590(2)	10.3560(3)	118.897(4)	770.62(5)
5 (E.S.+D+C)	5:1	30	85	-	-	-	-	-
(E.S.+D+C)	5:1	200	85	-	-	-	-	-
6 (E.S.+D+C)	5:1	30	85	10.0527(6)	8.4647(9)	10.3615(12)	118.900(9)	771.88(13)
(E.S.+D+C)	5:1	200	85	10.0616(10)	8.4619(8)	10.3695(10)	118.920(10)	772.76(13)
7 (E.S.+D+C)	7:1	30	85	-	-	-	-	-
(E.S.+D+C)	7:1	200	85	-	-	-	-	-
8 (E.S.+D+C)	9:1	30	85	-	-	-	-	-
(E.S.+D+C)	9:1	200	85	-	-	-	-	-

Tabla 3.8: Monocristales obtenidos vía reacción en estado sólido (E.S.), disolución (D) y campo eléctrico (C):

Trat.	Rel.	V(V)	T(°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	V(Å)
1 (C)	5:1	30	75	9.9602(2)	8.4075(2)	10.2594(2)	118.4953(7)	755.05(4)
2 (C)	9:1	30	75	-	-	-	-	-
3 (C)	5:1	30	80	9.9665(2)	8.4184(2)	10.2577(2)	118.5402(6)	756.06(4)
4 (C)	9:1	60	75	17.5951(14)	8.4674(4)	10.0606(9)	148.946(18)	773.19(8)
5 (C)	9:1	150	75	17.5736(14)	8.4571(4)	10.0480(8)	148.968(16)	769.85(7)
6 (C)	9:1	200	75	17.5840(14)	8.4668(3)	10.0536(8)	148.945(16)	772.14(7)

Tabla 3.9: Monocristales obtenidos bajo aplicación de campo eléctrico (C):

Compuesto ejemplo	Estructura Tipo	Grupo Espacial	Z	(a,b,c [Å]; α, β, γ [°])	Lantánidos
K_2SO_4	β - K_2SO_4	P nam	4	7.476(3) 10.071(4) 5.763(2) 90° 90° 90°	
$Er_2(SO_4)_3$	γ - $Sc_2(WO_4)_3$	P bnc	4	12.709(1) 9.1301(7) 9.2167(7) 90° 90° 90°	Pr-Dy
$Yb_2(SO_4)_3$		R 3c H	24	8.1958(4) 18.1958(4) 22.2853(5) 90° 90° 120°	Sm-Dy
$Eu_2(SO_4)_3$	$Eu_2(SO_4)_3$	C 2/c	4	21.2787(8) 6.6322(3) 6.8334(3) 90° 108.002(2) 90°	Ho-Lu
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	P 63/m	2	10.98 10.98 8.13 90° 90° 120°	La
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	C 2/c	4	3.675(3) 6.832(3) 18.4260(30) 90° 102.8(3) 90°	Pr-Lu
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	C 2/c	4	15.702(3) 9.586(1) 10.262(2) 90° 120.05(1) 90°	Ce-Sm
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	P 21/n	4	13.1257(14) 7.2520(8) 13.3823(14) 90° 92.572(1) 90°	Ce-Nd
$Eu_2(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$	$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	P -1	2	6.7520(9) 9.1077(12) 10.5910(14) 94.432(2) 107.1170(10) 99.160(2)	Sm-Lu
$Lu_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$		C mc21	8	13.527(5) 18.4150(50) 9.242(7) 90° 90° 90°	Ho-Lu
$KPr(SO_4)_2$	$KPr(SO_4)_2$	P -1	2	6.94(2) 5.39(2) 8.47(1) 91.27(3) 93.51(3) 88.33(3)	Pr-Sm
$KNd(SO_4)_2$	$KNd(SO_4)_2$	P 21/c	4	8.551(1) 7.159(1) 10.679(1) 90° 92.42(1) 90°	Nd
$KTb(SO_4)_2$		P 212121	4	5.43950(10) 8.8579(3) 13.3962(4) 90° 90° 90°	Tb
$KEr(SO_4)_2$		P 21/n	4	5.435(1) 13.342(1) 8.738(1) 90° 92.80(1) 90°	Tb-Er
$KSm(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$RbCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$	P 21/c	4	10.0467(1) 8.4555(1) 10.3491(1) 90.00 ° 118.90° 90.00°	Nd-Yb
$KLu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$NaLa(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$	P 21/c	4	10.583(1) 7.748(1) 10.014(2) 90° 97.36(1) 90°	Lu
$KEu(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$	P 312	3	6.9065(2) 6.9065(2) 12.7802(5) 90° 90° 120.00°	La, Eu
$KPr(SO_4)_2 \cdot H_2O$		P 21/c	8	10.866(2) 15.361(4) 10.031(3) 90° 112.36(2) 90°	Pr
$K_3Yb(SO_4)_3$	$K_3Yb(SO_4)_3$	B b	4	10.39(2) 8.99(1) 14.65(3) 90° 90° 124.15(4)	Yb, Lu
$K_3Er(SO_4)_3$		P c	4	9.222(2) 14.688(1) 9.008(1) 90° 110.72(2) 90°	Dy-Er
$K_6Pr_2(SO_4)_6$	$K_5NaCe_2(SO_4)_6$	C 2/m	2	9.1782(12) 16.310(2) 7.6728(10) 90° 111.128(4) 90°	La-Nd

Tabla 3.10: Fases principales utilizadas para la identificación del compuesto

Imágenes de monocristales sintetizados

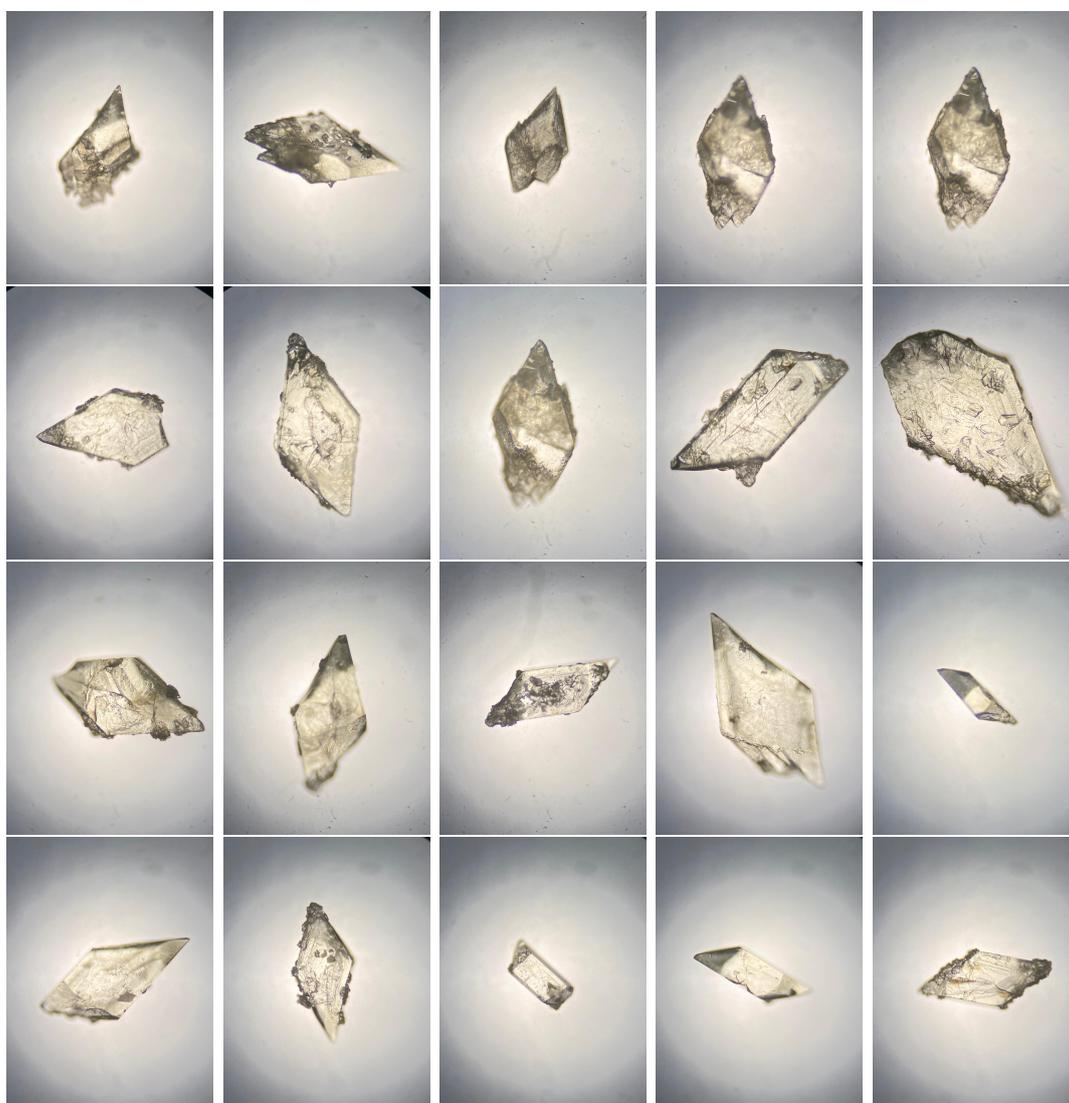


Figura 3.17: Imágenes de monocristales sintetizados