

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO  
Colegio de Ciencias e Ingeniería

CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X  
DEL SISTEMA  $\text{Sc}_x\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$

Proyecto Integrador

Christian Alberto Palma Almendáriz

Física

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito para la  
obtención del título de Licenciado en Física

Quito, Mayo de 2022

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**  
**USFQ**

**Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE**  
**CARRERA**

**CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X**  
**DEL SISTEMA  $Sc_xCa_{1-x}V_2O_4$**

**Christian Alberto Palma Almendáriz**

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico: Darío Niebieskikwiat, Ph.D.

Silvana Guitarra, Ph.D.

Firma del profesor:

.....

Quito, mayo de 2022

## © Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos:	Christian Alberto Palma Almendáriz
Código:	00201919
Cédula de Identidad:	1312836420
Lugar y fecha:	Quito, mayo de 2022

# ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>.

## UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>.

*A todo aquel que creyó cuando ni yo creía. Destaco a mi mamá, mi abuelo, mi abuela y mi papá. Ellos siguen creyendo intensamente.*

# Agradecimientos

*Agradezco de manera profunda a mis tutores Darío y Silvana, con quienes tuve la dicha de aprender primero en clases y luego en los laboratorios, su paciencia, confianza y guía condujo a este barco a buen puerto. A Christian Luciani por su incansable labor en el laboratorio de difracción de rayos X y en general en la equipación de implementos para que todos los procesos funcionen de manera adecuada. También a Pedro Ducos por su atención constante en las cocciones a altas temperaturas. Last but not least, a Edwin y Alejandro porque aguantaron mis malos chistes y anécdotas en los laboratorios. Me llevo una bonita primera experiencia como físico experimental.*

# Resumen

En esta investigación se prepararon muestras dopadas de vanadatos de tipo  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$  mediante reacción de estado sólido para valores de dopaje correspondientes a  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ . Para una primera cocción a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas se encuentran porcentajes considerables de impurezas en  $x = 0$  y  $x = 0.01$ , con una fase estable primaria que aún no esta completamente formada. Para  $x = 0.03$  la fase de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$  se forma en un 80 % de porcentaje en masa mientras que para  $x = 0.05$  se forma en un 93 %, que corresponde al valor más alto encontrado en este trabajo. Estos resultados se obtuvieron analizando los espectros de difracción de rayos x con método de Rietveld, mediante el software Fullprof. Como resultado principal se encuentra que a mayor porcentaje de dopaje de escandio se genera la formación de una mayor cantidad de porcentaje en masa de la fase esperada, lo cual evidencia una correlación positiva entre ambas variables.

*Palabras clave:*

Reacción de estado sólido, difracción de rayos x, vanadatos, dopaje con escandio.

# Abstract

In this research, doped samples of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$ -type vanadates are prepared by solid-state reaction for values of  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ . For a first firing at 1200 °C for 24 hours, high percentages of impurities are found in  $x = 0$  and  $x = 0.01$ , and the primary stable phase is not yet formed. For  $x = 0.03$  the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$  phase is formed at 80% percent by mass while for  $x = 0.05$  is formed at 93%, which corresponds to the highest value found in this work. These results were obtained by analyzing the x-ray diffraction spectra with the Rietveld method, using the Fullprof software. The main result is that a higher percentage of scandium doping generates the formation of a higher percentage by mass of the expected phase, which shows a positive correlation between both variables.

*Keywords:*

Solid state reaction, X-Ray Powder diffraction, vanadates, scandium doping.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>14</b>
1.1. Motivación . . . . .	14
1.2. Estudios recientes . . . . .	14
1.3. Objetivos . . . . .	15
1.4. Parámetros de red cristalina . . . . .	16
1.5. Cristalografía de difracción rayos X (XRD) . . . . .	17
1.6. Método de Rietveld . . . . .	21
<b>2. Detalles Experimentales</b>	<b>23</b>
2.1. Preparación de muestras en caja seca con distintos porcentajes de dopaje por reacción de estado sólido . . . . .	23
2.1.1. Descomposición térmica y cálculo de reactivos . . . . .	23
2.1.2. Pesaje de reactivos en caja seca . . . . .	24
2.1.3. Pulverización y mezcla . . . . .	26
2.1.4. Recocido en mufla . . . . .	26
2.1.5. Prensado de pastillas . . . . .	27

	10
2.2. Sintetizado a alta temperatura . . . . .	29
2.3. Difracción de rayos X . . . . .	29
<b>3. Resultados y análisis</b>	<b>31</b>
3.1. Difractogramas en primera cocción . . . . .	31
3.2. Difractogramas posteriores a cocción final . . . . .	32
3.3. Análisis utilizando QualX/Fullprof . . . . .	34
<b>Conclusiones</b>	<b>40</b>
<b>Anexos</b>	<b>44</b>

# Índice de cuadros

1.1. Parámetros de red del CVO reportados por Lewy-Bertaut et al [9] .	17
1.2. Dependencia de picos en ajuste de Rietveld . . . . .	22
2.1. Reactivo con su respectiva marca y pureza . . . . .	25
2.2. Mediciones de masas, donde x representa el valor de dopaje . . . . .	25
3.1. Parámetros de red de la fase de tipo CVO dependiendo del porcentaje de dopaje de Escandio . . . . .	37
3.2. Porcentajes de masa dependiendo del porcentaje de escandio . . . . .	38

# Índice de figuras

1.1. Representación gráfica de parámetros de red en una celda unitaria .	16
1.2. Estructura del $\text{CaV}_2\text{O}_4$ en donde se aprecian octaedros de $\text{VO}_6$ [11]	17
1.3. Picos principales en el espectro de emisión de rayos X de un metal en función de su longitud de onda . . . . .	19
1.4. Dispersión de una onda plana al ser obstruida por un objeto puntual. [14] . . . . .	20
1.5. Deducción geométrica de Ley de Bragg [14] . . . . .	20
2.1. Caja seca . . . . .	25
2.2. Molienda en mortero de ágata . . . . .	26
2.3. Cocinada de muestras en mufla . . . . .	27
2.4. Proceso de prensado de pastillas. . . . .	28
2.5. Pastillas previas a ser metidas al horno. Posicionadas de menor a mayor dopaje. . . . .	28
2.6. Horno MTI OTF-1500X a 1200 °C . . . . .	29
2.7. Preparación de muestra calcinada en el difractorómetro . . . . .	30

3.1. Difractogramas de rayos X de muestras recocidas a 650 °C . . . . .	31
3.2. Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc $x = 0$ y $x = 0.01$ . . . . .	32
3.3. Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc $x = 0.03$ y $x = 0.05$ . . . . .	33
3.4. Pico proveniente de $\text{CaVO}_3$ en la muestra de $x = 0$ en la posición 36.2°. Unidades arbitrarias de intensidad. . . . .	34
3.5. Pico proveniente de $\text{V}_2\text{O}_3$ en la muestra de $x = 0.03$ en la posición 24.2°. Unidades arbitrarias de intensidad. . . . .	34
3.6. Resultado de ajuste de Rietveld multifásico para $x = 0$ . . . . .	35
3.7. Resultado de ajuste de Rietveld multifásico para $x = 0.01$ . . . . .	35
3.8. Resultado de ajuste de Rietveld multifásico para $x = 0.03$ . . . . .	36
3.9. Resultado de ajuste de Rietveld multifásico para $x = 0.05$ . . . . .	36
3.10. $\chi^2$ vs porcentaje de escandio en análisis multifásico de Rietveld . . . . .	37
3.11. Porcentajes de masa de las fases vs porcentaje de dopaje de escandio . . . . .	39
3.12. Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc $x = 0$ . . . . .	45
3.13. Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc $x = 0.01$ . . . . .	45
3.14. Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc $x = 0.03$ . . . . .	46
3.15. Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc $x = 0.05$ . . . . .	46

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

El estudio de compuestos del grupo de espinelas  $AB_2X_4$  ha sido un área de investigación activa en los últimos años, cuyo enfoque se ha centrado en la caracterización de las propiedades magnéticas, eléctricas, electrónicas y polares. Las espinelas han despertado un interés tecnológico amplio porque existe una necesidad de encontrar materiales ferromagnéticos que a su vez sean conductores o semiconductores. En una espinela, las características de resistividad eléctrica, estabilidad química, saturación y temperatura de Curie usualmente son altas. Sin embargo, las pérdidas dieléctricas y corrientes de Foucault son bajas respecto a materiales que poseen la misma estructura cristalina. Esto ha conllevado al estudio de estas estructuras con diferentes dopajes con el fin de proponer nuevos materiales cuyas aplicaciones estén relacionadas con la creación de instrumentos electrónicos como antenas [16], memorias [6] y baterías [10].

### 1.2. Estudios recientes

El vanadato de calcio  $CaV_2O_4$  (CVO) presenta una estructura ortorrómbica de tipo ferrita de  $AB_2O_4$  [3], en donde A es un elemento alcalino térreo divalente y B un elemento de transición trivalente. El CVO posee una estructura cristalina de cadenas de zig-zag cuasi-unidimensionales compuestas por orbitales activos de  $V^{3+}$

y además está caracterizado por transiciones estructurales y antiferromagnéticas a bajas temperaturas [15].

Las propiedades físicas del CVO como la conductividad eléctrica y magnetización se ha estudiado de manera exhaustiva en el trabajo de Guitarra et al [5] y también se han explorado modelos de cadenas de spín frustradas en este compuesto [2].

El estudio teórico de otros tipos de espinelas de vanadio  $AV_2O_4$ ,  $A = Zn, Mg, Cd$  ha sido abordado usando teoría de densidad funcional y teoría dinámica del campo medio [7]. Se encuentra que el grado de localización de los electrones  $3d$  en V es mayor para el caso de  $CdV_2O_4$  y menor para  $ZnV_2O_4$  en comparación a  $MgV_2O_4$ . Además se ha encontrado que el tamaño iónico influye en la distorsión cúbica a tetragonal de los parámetros de red de los vanadatos previamente descritos [8].

El dopaje con escandio muestra propiedades interesantes en la estabilidad de fases de compuestos. Por ejemplo, se ha encontrado que codopar con Cu y Sc en 10 % y 15 % respectivamente al  $Ba_3Y_4O_9$  acelera la descomposición de óxido nítrico [4]. En óxidos conductores, dopar con valores pequeños de escandio fomenta la estabilización de estructuras de tipo perovskita cúbicas en membranas de  $SrCoO_{3-\delta}$  [17].

Para otras estructuras de tipo ferrita de calcio / espinela como  $LiMn_2O_4$ , al dopar con escandio se encuentra que el dopaje reduce considerablemente los parámetros de red al modificar las distancias interatómicas. Los enlaces Sc-O mejoran la estabilidad de la estructura porque poseen una alta energía de enlace y además mejoran de manera radical el rendimiento electroquímico de las baterías dopadas [1].

### 1.3. Objetivos

El objetivo general de la presente investigación es dopar el compuesto  $CaV_2O_4$  (CVO) con escandio, en búsqueda de la síntesis de la fase estable  $Ca_{1-x}Sc_xV_2O_4$  (CSVO), en donde  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ .

Entre los objetivos específicos se encuentran sintetizar pastillas policristalinas de CSVO usando el método de reacción de estado sólido. Mediante difracción de rayos X y ajuste de Rietveld

, así como analizar la influencia del escandio en la estabilidad estructural de la fase previamente mencionada .

En un futuro trabajo se plantea analizar las propiedades magnéticas y eléctricas de las estructuras cristalinas formadas en este proyecto.

## 1.4. Parámetros de red cristalina

Los parámetros de red cristalina son la huella digital de la estructura atómica de un compuesto químico. La celda unidad se define geoméricamente por 6 parámetros: tres ejes cristalográficos ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) y tres ángulos interaxiales ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), como se observa en la figura 1.1.

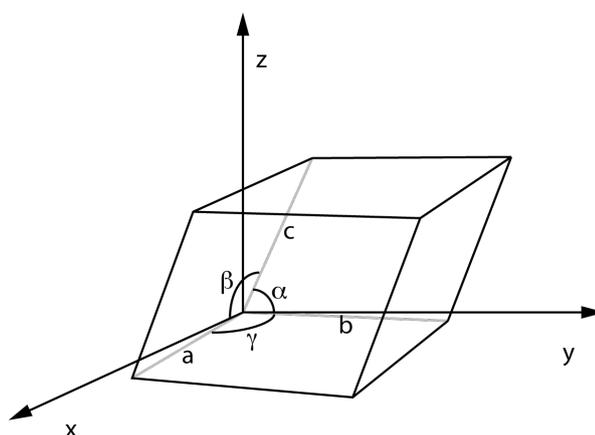


Figura 1.1: Representación gráfica de parámetros de red en una celda unitaria

Los parámetros de red se pueden encontrar usando cristalografía de rayos X. Pueden variar dependiendo de la temperatura, presión, campo eléctrico y magnético.

En la figura 1.2 se pueden observar un conjunto de celdas unitarias de CVO. La coordinación de los átomos de oxígeno alrededor del vanadio es octaédrica. Los átomos de V están distribuidos en dos tipos de cadenas que se comunican entre sí por enlaces de V-O-V [[5]]. Los parámetros de red reportados para el CVO se presentan en la tabla 1.1.

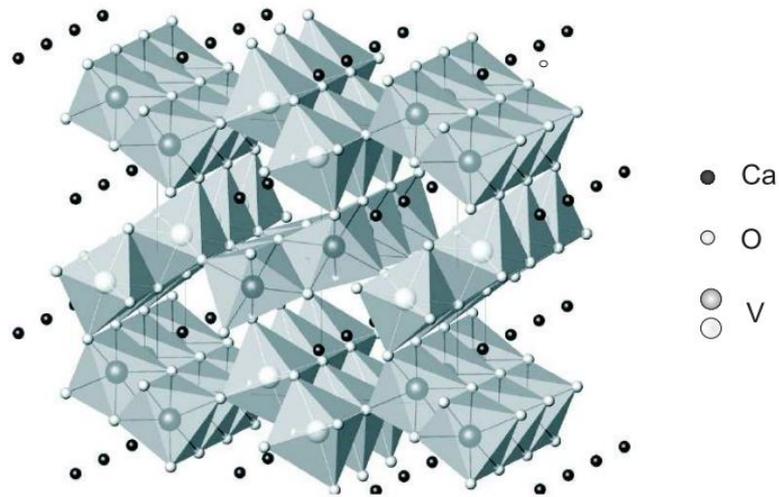


Figura 1.2: Estructura del  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  en donde se aprecian octaedros de  $\text{VO}_6$  [11]

Parámetro	Valor
a	10.67 Å
b	9.2 Å
c	3.01 Å
$\alpha$	90 °
$\beta$	90 °
$\gamma$	90 °

Cuadro 1.1: Parámetros de red del CVO reportados por Lewy-Bertaut et al [9]

## 1.5. Cristalografía de difracción rayos X (XRD)

La naturaleza minúscula de los átomos hace que sea imposible observarlos mediante utilizando fuentes de luz visible. Una longitud de onda apropiada para poder observar la estructura atómica de algún compuesto cristalino es la proveniente de rayos X. En general, por la simetría y periodicidad del cristal se detecta de manera indirecta la composición química de una muestra mediante difracción de rayos X.

La longitud de onda de los rayos X va desde 0.1 Å hasta 100 Å, además para

los procesos de cristalografía es usual que se elija una longitud de onda que va desde 0.5 Å hasta 2.5 Å ya que son del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas más cortas que se observan tanto en materiales orgánicos como inorgánicos [14]. En la producción de este tipo de radiación electromagnética se usan tubos de rayos X, que son una estructura formada por un ánodo estacionario acoplado con un cátodo, en donde se producen electrones altamente energéticos que chocan con una placa metálica, la cual libera la ya mencionada radiación. Aunque es complicado analizar el espectro de emisión de los rayos X provenientes de un metal, lo que sí se puede analizar es la longitud de onda más baja a la cual se produce la radiación.

Asumiendo que el electrón es desacelerado por completo por la placa, se tiene que transmite toda su energía cinética proveniente de la energía que genera la diferencia de potencial eléctrico. La relación matemática que describe esto es:

$$K = \frac{mv^2}{2} = eV$$

La energía de un foton estaría dada por:

$$K = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Despejando tenemos que, dado un voltaje  $V$  fijo, la longitud de onda mínima para generar rayos X en un metal está dada por la ecuación 1.1

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \text{Å} \tag{1.1}$$

Usualmente existen 3 picos principales en el espectro de intensidad de emisión de rayos X de cualquier metal, como se observa en la figura 1.3

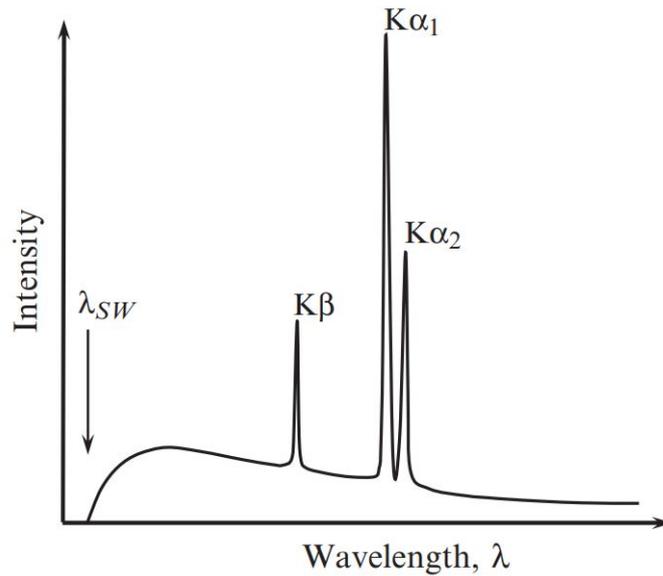


Figura 1.3: Picos principales en el espectro de emisión de rayos X de un metal en función de su longitud de onda [14].

La transición rotulada con  $K\alpha_1$  proviene de la transición  $2p_{1/2}$  a  $1s_{1/2}$ .  $K\alpha_2$  explica la transición  $2p_{3/2}$  a  $1s_{1/2}$ . Finalmente  $K\beta$  se genera por la transición de  $n = 3$  a  $n = 1$ . Para el *Cu*, por ejemplo,  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta$  toman los valores 1.54187, 1.540929 y 1.54441 angstrom respectivamente [14]. Este metal es usualmente el más utilizado en los laboratorios para la generación de rayos X. En ocasiones el ánodo es rotatorio, lo que mejora hasta en 20 veces la producción de radiación.

Cuando los rayos *X* caen sobre una muestra de una estructura cristalina pueden suceder varios fenómenos como dispersión coherente, dispersión incoherente y absorción. El efecto más importante y que da origen a la cristalografía es el de dispersión coherente cuya explicación puede abordarse mediante la teoría cinemática de la difracción.

Cuando una onda interactúa y es dispersada por un objeto se produce una onda nueva, que en conservación de energía posee la misma frecuencia y en 3 dimensiones tiene una forma esférica, como se ve en la figura 1.4

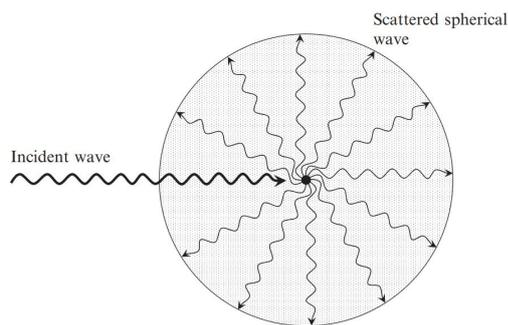


Figura 1.4: Dispersión de una onda plana al ser obstruida por un objeto puntual. [14]

Cuando dos o más ondas, provenientes de dispersiones con distintos objetos puntuales, en este caso los átomos, se interfieren constructivamente, entonces su intensidad aumenta en varios órdenes de magnitud. La ley de Bragg explica la reflexión de las ondas electromagnéticas causada por planos cristalinos ( $hkl$ ) que caen a un ángulo  $\theta$  en la superficie. Como se ve en la figura 1.5, las ondas reflejadas salen al mismo ángulo. Si se tiene interferencia constructiva se cumple que  $2\Delta = n\lambda$  en donde  $\Delta = d_{hkl} \sin \theta$  y de ello obtenemos la relación encontrada en la ecuación

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1.2)$$

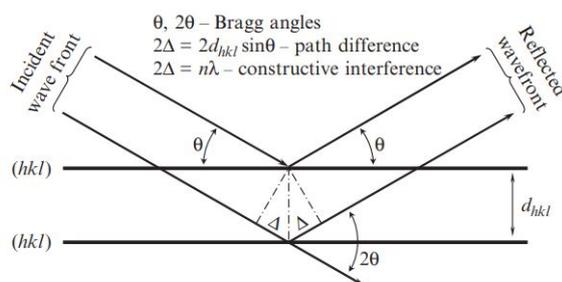


Figura 1.5: Deducción geométrica de Ley de Bragg [14]

Esta es la base del patrón de la difracción de polvo, que es una representación unidimensional de la estructura cristalina tridimensional. Podemos asumir que  $d_{hkl}$  es el módulo de los vectores normales a los planos de difracción ( $hkl$ ).

La difracción de rayos X es un proceso bidireccional, en el sentido de que si se conocen los ángulos correspondientes a los picos entonces se puede reconstruir los índices de Miller (hkl) asociados a los planos y de ello la estructura cristalina de un compuesto.

## 1.6. Método de Rietveld

Al tratar de reconstruir la estructura cristalina proveniente de los datos de la difracción de rayos X es necesario plantear modelos refinables que partan de puntos de vista físicos y químicos admisibles. La técnica más utilizada actualmente es el método de Rietveld, el cual se basa en tratar de encontrar los parámetros de red de una muestra realizando ajustes estadísticos de las intensidades de los picos de difracción. Para ello plantea una función que profile a la función de datos obtenidos y usa el método de mínimos cuadrados para reducir el error de la misma. La función de error  $M$  se define [14] con la ecuación 1.3

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{calc} \right\}^2 \quad (1.3)$$

En donde  $W_i$  es el peso estadístico,  $y^{obs}$  es el vector que almacena los datos experimentales registrados y el vector  $y^{calc}$  almacena los datos teóricos. El vector  $y^{calc}$  depende de muchos factores que cambian la forma y valor de un pico, entre los cuales destacan el factor de escala  $K$ , el factor de multiplicidad  $p_{hkl}$  y el factor de Lorentz. Con ellos se calcula la intensidad integrada y se construye el vector  $y^{calc}$  usando unidades de intensidad arbitrarias.

Los componentes más importantes a refinar y la dependencia que adquieren los picos alrededor de este proceso se encuentran en la tabla 1.2

Componente	Parámetros
Posición del pico	Parámetros de celda unitaria ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )
Intensidad del pico	Posiciones de los átomos ( $x, y, z, B$ , etc )
Forma del pico	Función de forma (Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt, etc) Ancho de los picos ( $U, V, W$ )

Cuadro 1.2: Dependencia de picos en ajuste de Rietveld

$x, y, z$  representan las coordenadas de cada átomo vistas desde el centro de simetría del mismo.  $B$  es el factor de temperatura.  $U, V, W$  son los coeficientes de perfil del instrumento, los cuales dan la forma de los picos de los difractogramas.

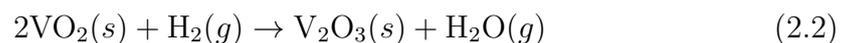
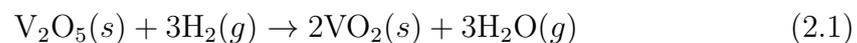
# Capítulo 2

## Detalles Experimentales

### 2.1. Preparación de muestras en caja seca con distintos porcentajes de dopaje por reacción de estado sólido

#### 2.1.1. Descomposición térmica y cálculo de reactivos

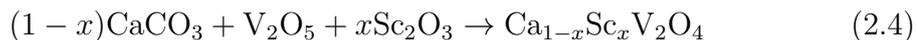
La descomposición térmica de óxidos se produce por reacciones de reducción. Para ello se necesita encontrar fases estables de los óxidos a temperaturas altas y un buen agente reductor como moléculas de  $H_2$ , por ejemplo para el óxido de vanadio (V) y para el óxido de escandio (III) se producen las reacciones de las ecuaciones 2.1, 2.2.



Finalmente la ecuación 2.3 describe la producción del  $CaV_2O_4$  (CVO) cuando los reactantes se han reducido y sus valencias están en los valores deseados



Cuando dopamos la muestra con escandio tenemos la reacción de la ecuación 2.4



Aunque en principio se podría considerar que los átomos de escandio podrían también ocupar las posiciones en las que se encuentran los átomos de vanadio, esto es poco probable que suceda dado que el tamaño del radio iónico del último elemento mencionado es 0.64 Å mientras que el del escandio es 0.745 Å cuando la coordinación atómica es VI. El hecho de que el escandio sea más grande impide su ingreso.

Para un valor arbitrario  $x$ , las fórmulas para calcular la masa de los precursores suponiendo la masa final ( $m_f$ ) en gramos del compuesto y la concentración ( $x$ ) del óxido de escandio son las siguientes:

$$\text{CaCO}_3 : \frac{100.0869 \times m_f}{205.9586 + 4.8779 \times x} \times (1 - x)$$

$$\text{V}_2\text{O}_5 : \frac{181.88 \times m_f}{205.9586 + 4.8779 \times x}$$

$$\text{Sc}_2\text{O}_3 : 0.5 \times \frac{137.91 \times m_f}{205.9586 + 4.8779 \times x} \times x$$

### 2.1.2. Pesaje de reactivos en caja seca

En búsqueda de la obtención del compuesto  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$ , se realiza una mezcla en la caja de guantes, en donde la humedad se encuentra en un valor menor a 10 ppm. La caja usada en la presente investigación es de LC Technology. Esto permite una manipulación adecuada de los reactivos, porque en su interior se encuentra  $\text{N}_2$ , un gas químicamente inerte. Esto es crucial para evitar que existan

Reactivo	Marca	Pureza
Óxido de Escandio (III)	Puratronic	99.97 %
Óxido de Vanadio (V)	Alta Aesar	99.99 %
Carbonato de Calcio	Alta Aesar	99.99 %

Cuadro 2.1: Reactivo con su respectiva marca y pureza

errores producto del contacto de los reactivos con una atmósfera externa húmeda. Bajo estas condiciones, se mezclaron los reactivos mostrados en la tabla 2.1, en donde se usó una balanza Kern ABJ, que posee una precisión de 0.1 mg, para realizar las mediciones mostradas en 2.2.



Figura 2.1: Caja seca

x	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Masa total [g]
0	0	1.3245	0.7290	2.054
0.01	0.0064	1.6879	0.6927	2.3827
0.03	0.0151	1.3235	0.7066	2.0452
0.05	0.0251	1.3240	0.6927	2.0418

Cuadro 2.2: Mediciones de masas, donde x representa el valor de dopaje

Cada conjunto de compuestos se ubicaron en vasos de precipitado y fueron sacados al exterior para su posterior procesamiento.



Figura 2.2: Molienda en mortero de ágata

### 2.1.3. Pulverización y mezcla

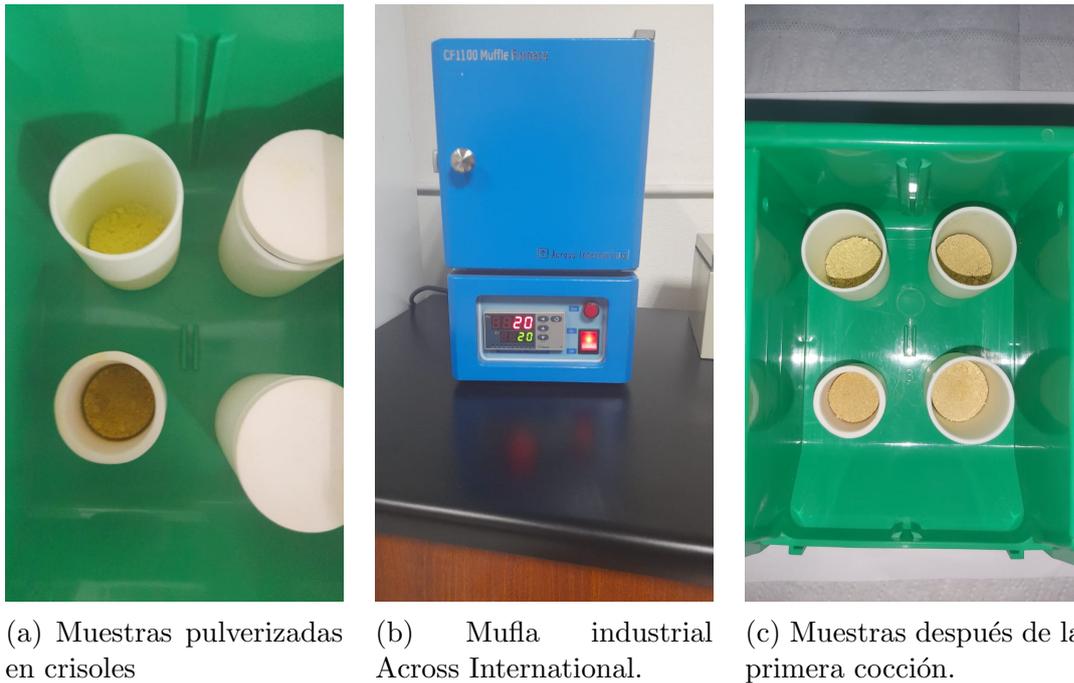
La pulverización y mezcla de los compuestos se realizaron utilizando un mortero de ágata como se muestra en la figura 2.2. Este material es elegido por su dureza, resistencia, baja porosidad y fácil limpieza.

Cada proceso de molienda tuvo una duración de alrededor de dos horas, en donde se busca una consistencia y color uniforme en las muestras. Posteriormente, los polvos se depositaron en crisoles, como se ve en la figura 2.3 a).

### 2.1.4. Recocido en mufla

Las muestras se recoció en una mufla a 600 °C por 24 horas, en una rampa de temperatura de 4 grados por minuto durante la subida y bajada a temperatura ambiente. La mufla se puede observar en la figura 2.3 b).

Después de este primer proceso las muestras tomaron la textura y color mostrados en la figura 2.3 c). Como se puede observar, tienen un color amarillento que varía con el porcentaje de dopaje. No se encontró una correlación evidente entre el dopaje y la intensidad del color obtenido.



(a) Muestras pulverizadas en crisoles

(b) Muffa industrial Across International.

(c) Muestras después de la primera cocción.

Figura 2.3: Cocinada de muestras en muffa

Posteriormente se repitió el proceso de molienda y cocción con una temperatura de 650 °C. Las muestras no cambiaron de color ni de textura en esta segunda cocción.

Se extrajo un poco de las muestras para ser analizadas por rayos X. Los resultados de este proceso se encuentran en la sección 3.1.

### 2.1.5. Prensado de pastillas

Las muestras se prensaron en una prensa industrial utilizando un pistón de acero que genera cilindros de 1 cm de diámetro. La presión utilizada para generar cada pastilla fue alrededor de 21 MPa (en la figura 2.4 se ve el esquema de prensado). Las pastillas posteriormente se colocaron sobre una lámina de platino que está apoyada sobre una superficie de alúmina como se ve en la figura 2.5. Es sumamente importante que el proceso de prensado genere una estructura uniforme ya que las pastillas para propósitos prácticos serán cortadas y es necesario evitar su desmoronamiento.



Figura 2.4: Proceso de prensado de pastillas.

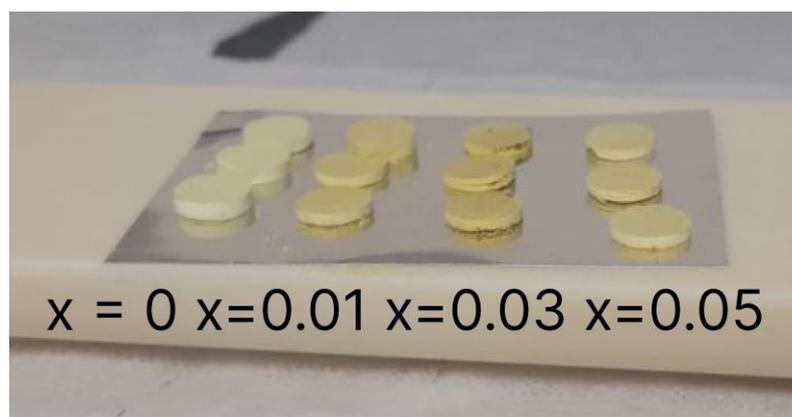


Figura 2.5: Pastillas previas a ser metidas al horno. Posicionadas de menor a mayor dopaje.



Figura 2.6: Horno MTI OTF-1500X a 1200 °C

## 2.2. Sintetizado a alta temperatura

Las pastillas finalmente fueron cocinadas a 1200 °C por 24 horas en un horno por el que fluye una atmósfera de 85 % Ar ( $340\text{cm}^3/\text{min}$ ) y 15 % H<sub>2</sub> ( $60\text{cm}^3/\text{min}$ ). El controlador del horno se configura tal que permita subir y bajar la temperatura a 4 grados centígrados por minuto. El horno utilizado se muestra en la figura 2.6.

Después de la calcinación las muestras cambiaron de color, pasando de amarillas a negras.

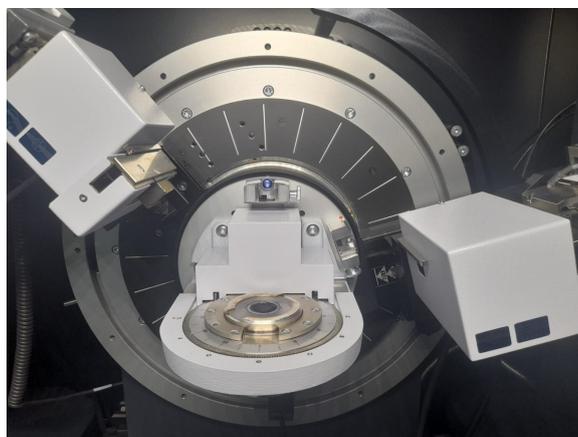
## 2.3. Difracción de rayos X

Una porción de las pastillas obtenidas se pulverizaron y se colocaron en un portamuestras de bajo fondo para el análisis de difracción de rayos X en el difractómetro Bruker D8, como se ve en la figura 2.7.

El difractograma de cada muestra se midió en pasos de 0.02 grados, con  $2\theta$  entre 10 y 100 grados, en donde el difractómetro mide la señal difractada durante 4 segundos por paso. Datos adicionales de la configuración se ven en el Anexo 1.



(a) Posicionamiento de la muestra en el portamuestras de bajo fondo



(b) Montaje de portamuestras en el difractoro Bruker D8

Figura 2.7: Preparación de muestra calcinada en el difractoro

## Capítulo 3

# Resultados y análisis

### 3.1. Difractogramas en primera cocción

Después de que las muestras fuesen sometidas a 650 °C, se obtienen los difractogramas de rayos X de la figura 3.1.

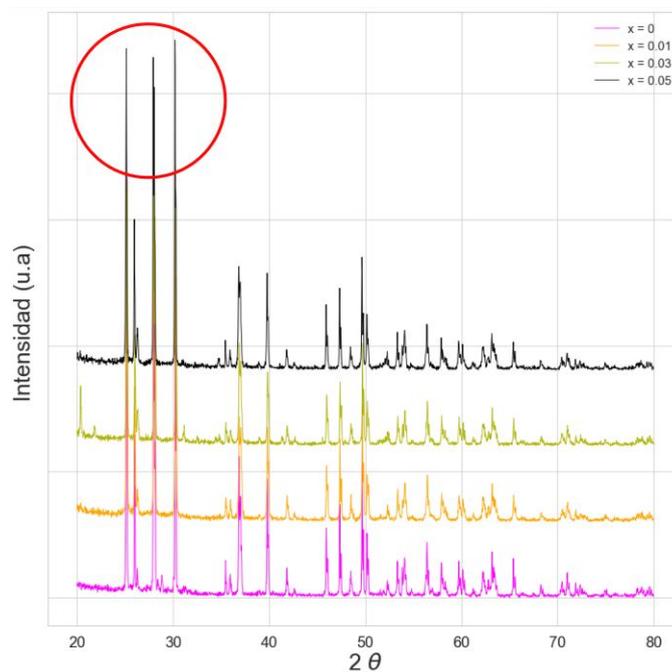


Figura 3.1: Difractogramas de rayos X de muestras recocidas a 650 °C

Se observa que la fase esperada de CVO aún no se ha formado, los 4 difractogramas comparten sus 3 picos principales en las mismas posiciones, como se muestra en la figura 3.1. El pico 1 y 3 está asociado a la fase del óxido de vanadio (V) y el segundo pico está asociado al carbonato de calcio.

## 3.2. Difractogramas posteriores a cocción final

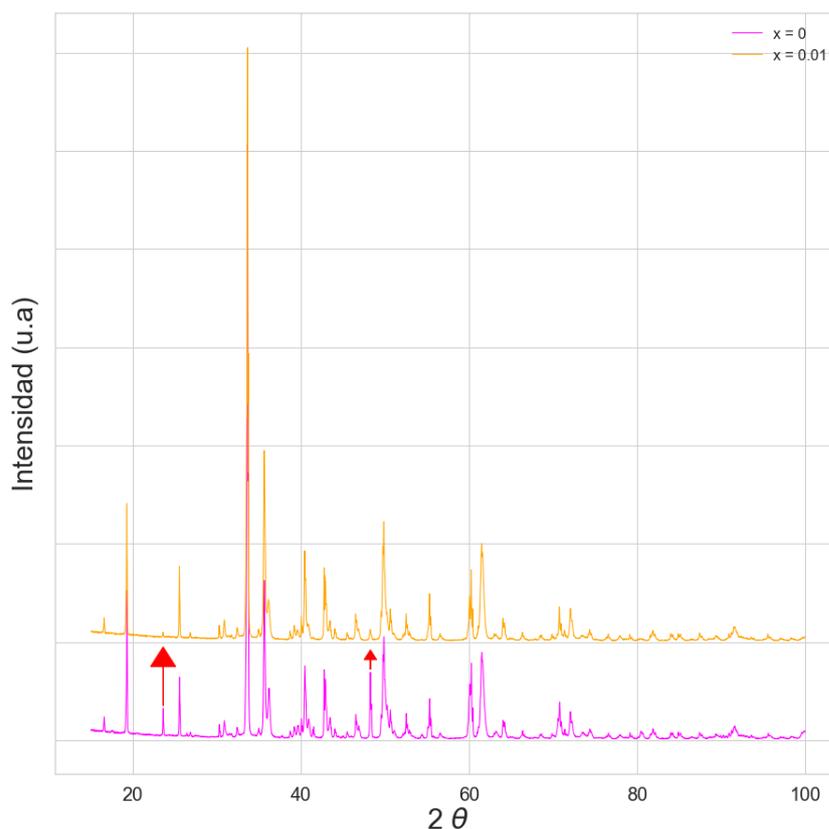


Figura 3.2: Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc  $x = 0$  y  $x = 0.01$

Después de que las muestras fueron sintetizadas a  $1200^\circ\text{C}$ , se obtuvieron los difractogramas de rayos X de los compuestos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$  con  $x = 0, x = 0.01, x = 0.03, x = 0.05$ . Los resultados se encuentran en las figuras 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 en el Anexo 2. Ahora se observa una estabilización de la fase de CVO aunque es evidente la presencia de fases de otros compuestos.

Los difractogramas de las muestras con porcentajes de Sc igual a 0 y 1% se presentan en la figura 3.2. Se puede observar que comparten los picos en las mismas posiciones. Además, algunos picos, que aparentemente provienen de impurezas, se reducen al pasar de 0 a 0.01. Un primer análisis exploratorio de datos, con la base de datos de QualX, indicaría que estas impurezas provienen de  $\text{CaVO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

Algo similar pasa en los difractogramas de las muestras con porcentajes de Sc igual a 3 y 5 %, (figura 3.3). En ambas figuras se ha señalado con flechas rojas estas reducciones de impurezas

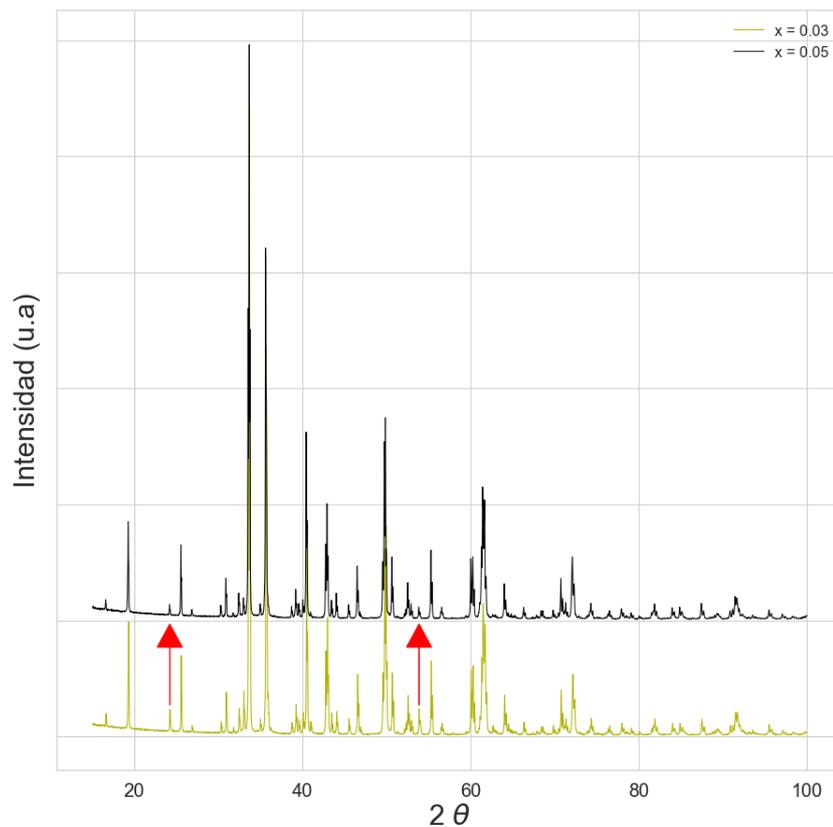


Figura 3.3: Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc  $x = 0.03$  y  $x = 0.05$

### 3.3. Análisis utilizando QualX/Fullprof

Usando el software QualX y analizando la bibliografía de archivos .cif [12], [13], se detectan fases de impurezas de  $\text{CaVO}_3$  y de  $\text{V}_2\text{O}_3$  para  $x = 0$  y  $x = 0.01$ , como se observa en la figura 3.4.

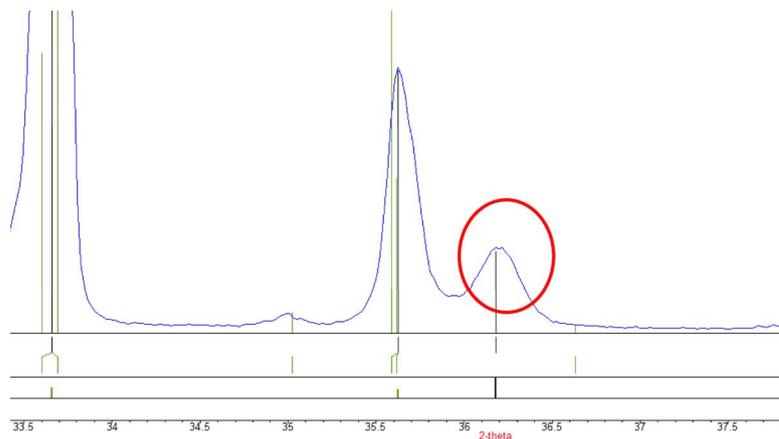


Figura 3.4: Pico proveniente de  $\text{CaVO}_3$  en la muestra de  $x = 0$  en la posición  $36.2^\circ$ . Unidades arbitrarias de intensidad.

Para las muestras dopadas  $x = 0.03$  y  $x = 0.05$  se encuentran picos provenientes de la impureza  $\text{V}_2\text{O}_3$  como se observa en la figura

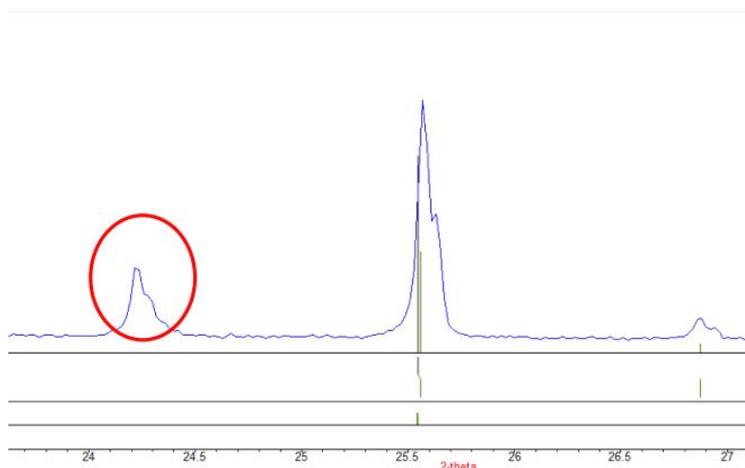


Figura 3.5: Pico proveniente de  $\text{V}_2\text{O}_3$  en la muestra de  $x = 0.03$  en la posición  $24.2^\circ$ . Unidades arbitrarias de intensidad.

El análisis de Rietveld se realiza con el programa Fullprof, usando 3 fases para las muestras  $x = 0$  y  $x = 0.01$  y 2 fases para las muestras  $x = 0.03$  y  $x = 0.05$ . Los resultados de ajuste y su respectivo  $\chi^2$  se encuentran en las figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 para  $x = 0$  y  $x = 0.01$ ,  $x = 0.03$  y  $x = 0.05$  respectivamente. Como premisa se usa una estructura ortorrómbica de tipo Pbnm para el CVO y se usan los datos del .cif encontrado en [9].

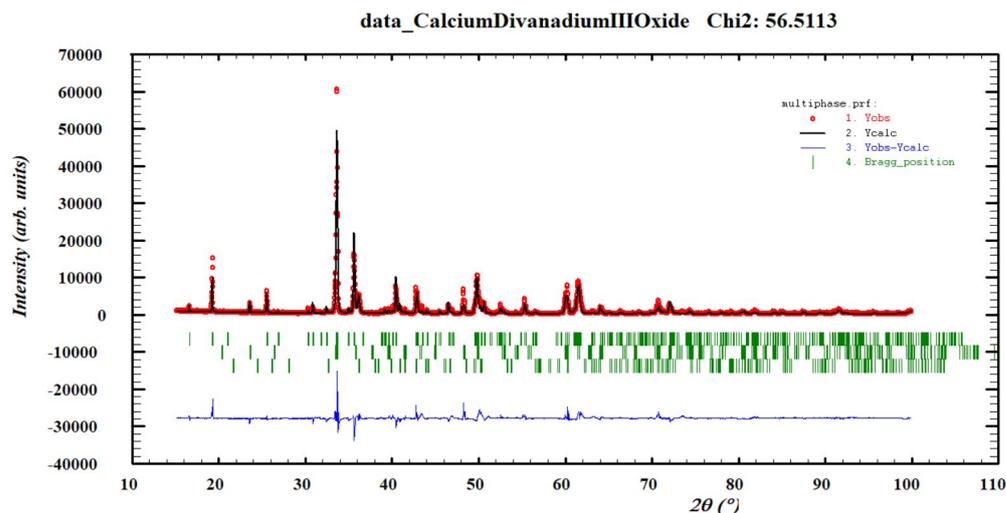


Figura 3.6: Resultado de ajuste de Rietveld multifásico para  $x = 0$

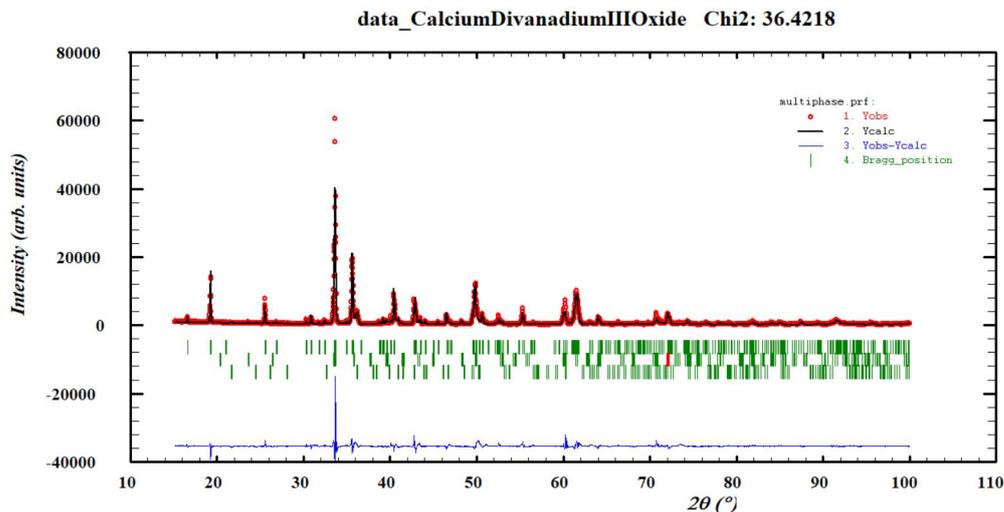


Figura 3.7: Resultado de ajuste de Rietveld multifásico para  $x = 0.01$

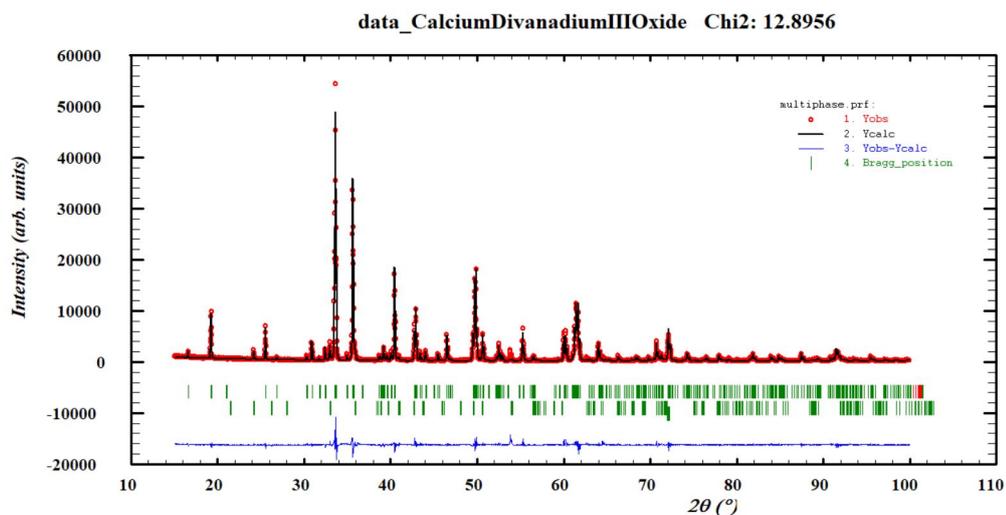


Figura 3.8: Resultado de ajuste de Rietveld multifásico para  $x = 0.03$

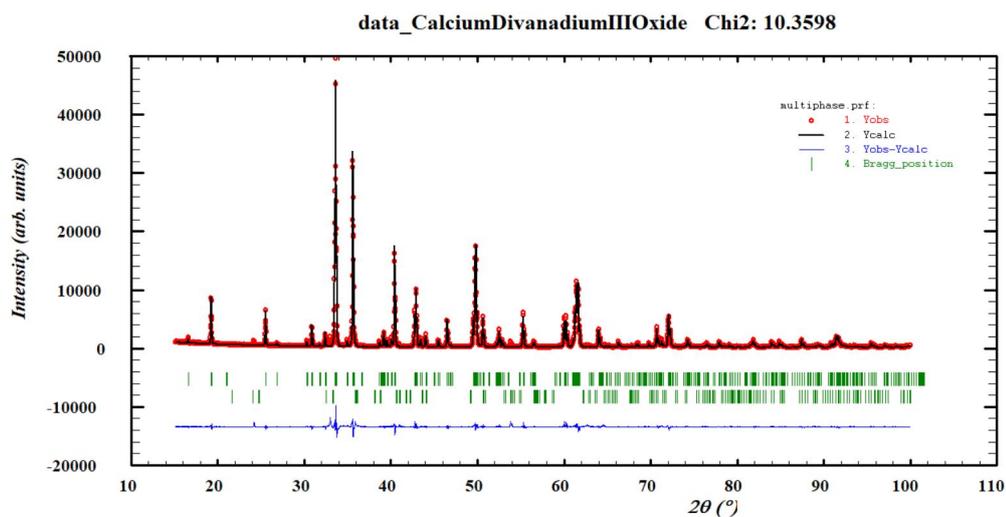


Figura 3.9: Resultado de ajuste de Rietveld multifásico para  $x = 0.05$

En la figura 3.10 se observa un resumen de los valores obtenidos de  $\xi^2$  en el análisis. Es importante resaltar que a medida que aumenta el porcentaje de escandio también existe un mejor ajuste, lo que evidencia que el agregado de Sc hace que la fase buscada,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$  se forme mejor.

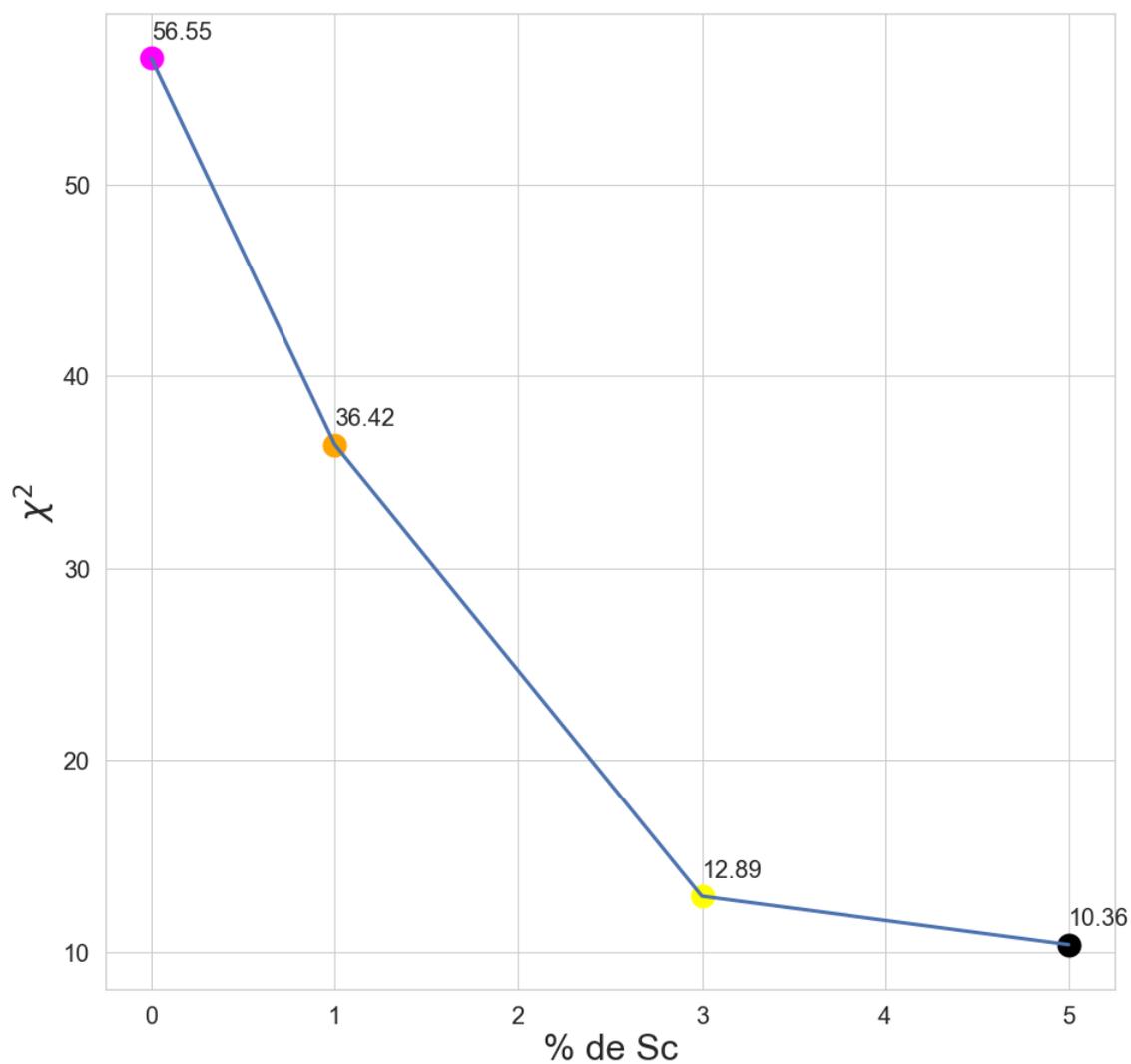


Figura 3.10:  $\chi^2$  vs porcentaje de escandio en análisis multifásico de Rietveld

Parámetro	x = 0	x = 0.01	x = 0.03	x = 0.05
a	10.674417 Å	10.676826 Å	10.683997 Å	10.682716 Å
b	9.205939 Å	9.204915 Å	9.208487 Å	9.207839 Å
c	3.007084 Å	3.006350 Å	3.004628 Å	3.005979 Å
Vol Celda Unitaria	295.50 Å <sup>3</sup>	295.46 Å <sup>3</sup>	295.61 Å <sup>3</sup>	295.68 Å <sup>3</sup>

Cuadro 3.1: Parámetros de red de la fase de tipo CVO dependiendo del porcentaje de dopaje de Escandio

La tabla 3.1 muestra los resultados arrojados por el método de Rietveld para los parámetros de red en cada ajuste. Se observa como los parámetros en comparación a los de la tabla 1.1 cambian muy poco considerando un decimal de precisión. Esto indica que la forma de la celda unitaria se mantiene igual en el reemplazo de escandio por calcio en la estructura original.

Fase	x = 0	x = 0.01	x = 0.03	x = 0.05
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$	37.91 %	43.61 %	83.89 %	93.13 %
$\text{CaVO}_3$	10.43 %	7.07 %	0 %	0 %
$\text{V}_2\text{O}_3$	51.66 %	49.32 %	16.11 %	6.87 %
Total	100 %	100 %	100 %	100 %

Cuadro 3.2: Porcentajes de masa dependiendo del porcentaje de escandio

En la tabla 3.2 y en la figura 3.11 encontramos cómo a medida que aumentamos el porcentaje de escandio en la muestra dopada la fase estable esperada del CSVO va aumentando su porcentaje, desde un 37.91 por ciento en la muestra sin dopar hasta 93.13 en la muestra más dopada.

Cabe recalcar que el análisis de Rietveld realizado aún no considera la apariciones de átomos de Sc dentro de la estructura. Dado que el *Sc* y *Ca* tienen un número atómico muy parecido (20 y 21) las fases estables de CVO y la fase CSVO son casi isomorfas; por lo tanto no diferirá mucho de un análisis que sí contenga los átomos de Sc.

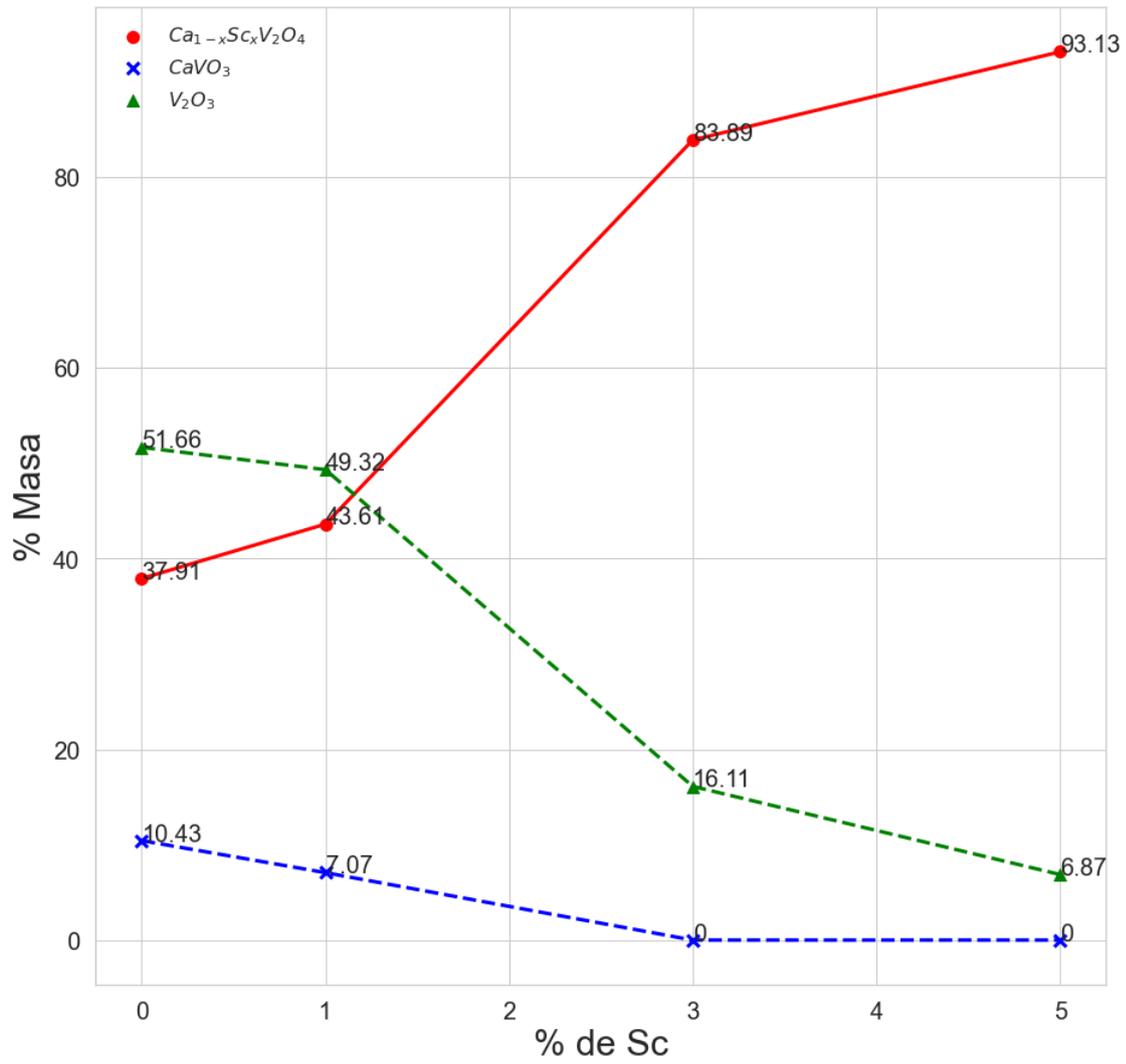


Figura 3.11: Porcentajes de masa de las fases vs porcentaje de dopaje de escandio

## Conclusiones

Los compuestos sintetizados mediante reacción de estado sólido en la búsqueda de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{V}_2\text{O}_4$  han mostrado características diferentes dependiendo del valor de  $x$  incluso desde los procesos de molienda y recocido en mufla. Se encuentran diferencias visuales y luego estructurales en los difractogramas de rayos X.

En principio las pastillas toman 4 tonalidades distintas de amarillo dependiendo de la cantidad de escandio después de la primera y segunda cocción, lo cual indica que los espectros de absorción y emisión de las pastillas fueron modificados por el dopaje incluso en una reacción térmica de no muy alta temperatura como lo fueron  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . No obstante, un posible análisis de este espectro es bastante complejo porque como se observan en los difractogramas no existe una sola fase dentro de los compuestos, sino que coexisten las 3 fases dentro de la misma mezcla. Posterior a la cocción a alta temperatura, estos espectros terminan siendo altamente modificados porque los átomos se calcinan, sin embargo esto queda para una futura investigación.

Como revelan los difractogramas después de la cocción de alta temperatura ya existe una aparición de la fase estable de tipo ortorrómbica del CSVO aunque coexiste con fases de  $\text{V}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaVO}_3$ . Si bien se espera una fase pura del estilo CSVO en donde átomos de Sc hayan entrado en las posiciones de los átomos de Ca, que no existan picos de difracción provenientes de impurezas de Sc o de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  implica que los átomos de escandio han entrado a la estructura en la posición esperada.

Algo sumamente interesante es que se observa cómo el Sc está influyendo en la creación de la fase estable. Existe una correlación positiva entre el porcentaje de masa de la fase estable y la cantidad de escandio dentro de la estructura. Es clave recalcar el hecho de que en  $x = 0.03$  y  $x = 0.05$  desapareció por completo una fase de impureza asociada al  $\text{CaVO}_3$  y además redujo en 35 % y 45 % el porcentaje de

masa asociada a  $V_2O_3$  en los dopajes  $x = 0.03$  y  $x = 0.05$ , respectivamente. Esto es mostrado de manera gráfica en la figura 3.11, en donde se observa que la mejor muestra, en el sentido de pureza, es la de  $x = 0.05$ , con un 93.13% de la fase de CSVO sintetizada.

Lo anteriormente comentado concuerda con la bibliografía presentada en [4] y [17], dado que se ha reportado que el dopaje con escandio estabiliza estructuras de tipo perovskita y espinelas. Físicamente podemos rescatar el hecho de que el Sc tiene un radio atómico bastante pequeño y que por ello es posible que ocupe las posiciones de Ca sin alterar la estructura ortorrómbica de tipo  $Pbnm$  propia del CVO. Además se encontró que los parámetros de red de la fase estable de CSVO en las 4 muestras son iguales (con una cifra decimal) a los originales del CVO.

Un posterior análisis de las muestras encontradas debe enfocarse en las propiedades magnéticas de la coexistencia de  $V$  en dos números de oxidación distintos: +3 cuando los átomos están ligados a  $Ca$  y +2 cuando los átomos están ligados a  $Sc$ . Además, las propiedades eléctricas también pueden verse modificadas debido a que el  $Sc$  también se ha comportado como catalizador en el rendimiento electroquímico de baterías, como se ha encontrado en [1].

Las pastillas fueron enviadas a una segunda cocción a altas temperaturas, en específico a 1200 °C por 8 horas en un horno por el que fluye una atmósfera de 75% Ar ( $240\text{cm}^3/\text{min}$ ) y 25%  $H_2$  ( $80\text{cm}^3/\text{min}$ ). Se espera una reducción de impurezas mediante este nuevo procedimiento, el análisis correspondiente será realizado en un estudio futuro.

## Bibliografía

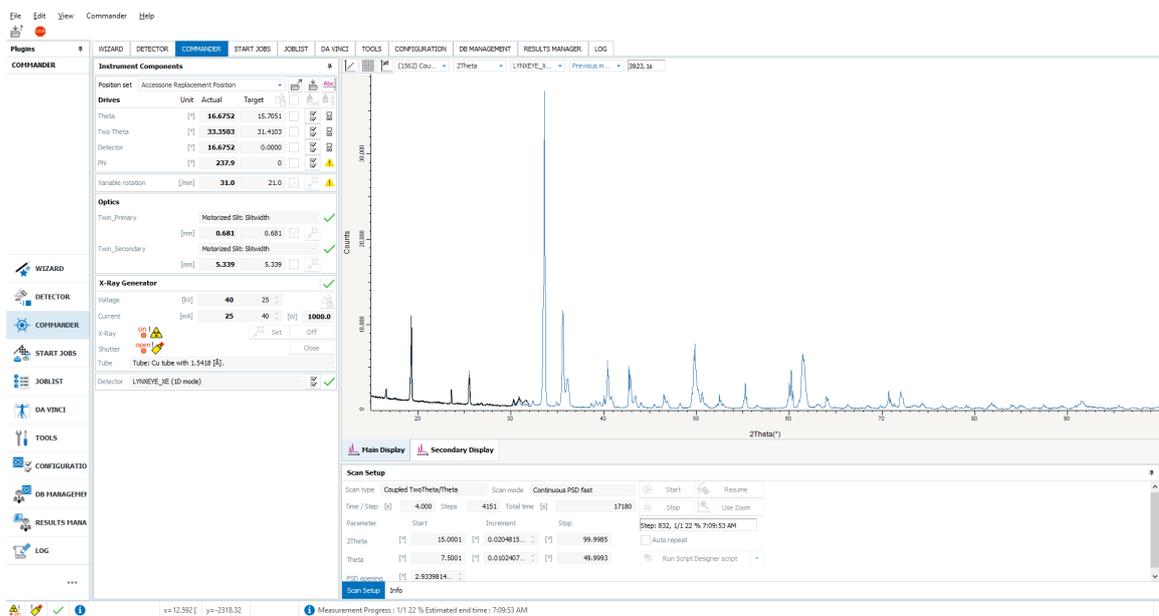
- [1] Subramani Bhuvaneshwari, U.V. Varadaraju, R. Gopalan, and Raju Prakash. Structural stability and superior electrochemical performance of sc-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel as cathode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 301:342–351, 2019.
- [2] Gia-Wei Chern, Natalia Perkins, and George I. Japaridze. Quantum criticality of vanadium chains with strong relativistic spin-orbit interaction. *Physical Review B*, 82(17), 2010.
- [3] B. F. Decker and J. S. Kasper. The structure of calcium ferrite. *Acta Crystallographica*, 10(4):332–337, 1957.
- [4] Siman Fang, Atsushi Takagaki, Motonori Watanabe, Jun Tae Song, and Tatsumi Ishihara. Scandium and copper co-doping effect on stability and activity to the NO direct decomposition of  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ . *Applied Catalysis A: General*, 602:117743, 2020.
- [5] S.R. Guitarra, A. Caneiro, and D. Niebieskikwiat. Disorder effects in the  $s=1$  antiferromagnetic spin ladder  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 392:63–67, 2015.
- [6] Wei Hu, Ni Qin, Guangheng Wu, Yanting Lin, Shuwei Li, and Dinghua Bao. Opportunity of spinel ferrite materials in nonvolatile memory device applications based on their resistive switching performances. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36):14658–14661, 2012.
- [7] Sohan Lal and Sudhir K. Pandey. Density matrix approach to the orbital ordering in the spinel vanadates: A case study. *The European Physical Journal B*, 87(9), 2014.

- [8] Sohan Lal and Sudhir K Pandey. The role of ionic sizes in inducing the cubic to tetragonal distortion in  $AV_2O_4$  and  $ACr_2O_4$  ( $a = \text{zn, mg and cd}$ ) compounds. *Materials Research Express*, 3(11):116301, 2016.
- [9] Erwin Félix Lewy-Bertaut, P. Blum, and G. Magnano. Structure des vanadite, chromite et ferrite monocalciques. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 79(10):536–561, 1956.
- [10] Miao Liu, Ziqin Rong, Rahul Malik, Pieremanuele Canepa, Anubhav Jain, Gerbrand Ceder, and Kristin A. Persson. Spinel compounds as multivalent battery cathodes: A systematic evaluation based on ab initio calculations. *Energy and Environmental Science*, 8(3):964–974, 2015.
- [11] A. Niazi, S. L. Bud’ko, D. L. Schlage, J. Q. Yan, T. A. Lograsso, A. Kreyssig, S. Das, S. Nandi, A. I. Goldman, A. Honecker, and et al. Single-crystal growth, crystallography, magnetic susceptibility, heat capacity, and thermal expansion of the antiferromagnetic  $s=1$  chain compound  $CaV_2O_4$ . *Physical Review B*, 79(10), 2009.
- [12] Sergey V. Ovsyannikov, Yury G. Zainulin, Nadezda I. Kadyrova, Alexander P. Tyutyunnik, Anna S. Semenova, Deepa Kasinathan, Alexander A. Tsirlin, Nobuyoshi Miyajima, and Alexander E. Karkin. New antiferromagnetic perovskite  $CaCo_3V_4O_{12}$  prepared at high-pressure and high-temperature conditions. *Inorganic Chemistry*, 52(20):11703–11710, 2013.
- [13] Jean Galy Prof. Dr. Patrick Rozier, Alicja Ratuszna. Comparative structural and electrical studies of  $V_2O_3$  and  $V_2-xNi_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) solid solution†. *ZAAC*, 628(5):1236–1242, 2002.
- [14] Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer, 2009.
- [15] T. Watanabe, S. Kobayashi, Y. Hara, J. Xu, B. Lake, J.-Q. Yan, A. Niazi, and D. Johnston. Orbital- and spin-driven lattice instabilities in quasi-one-dimensional  $CaV_2O_4$ . *Physical Review B*, 98(9), 2018.
- [16] Huaicheng Xiang, Joni Kilpijärvi, Sami Myllymäki, Haitao Yang, Liang Fang, and Heli Jantunen. Spinel-olivine microwave dielectric ceramics with low sintering temperature and high quality factor for 5nbsp;ghz wi-fi antennas. *Applied Materials Today*, 21:100826, 2020.
- [17] Pingying Zeng, Ran Ran, Zongping Shao, Hai Yu, and Shaomin Liu. Effects of scandium doping concentration on the properties of strontium cobalt oxide membranes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(3):563–574, 2009.

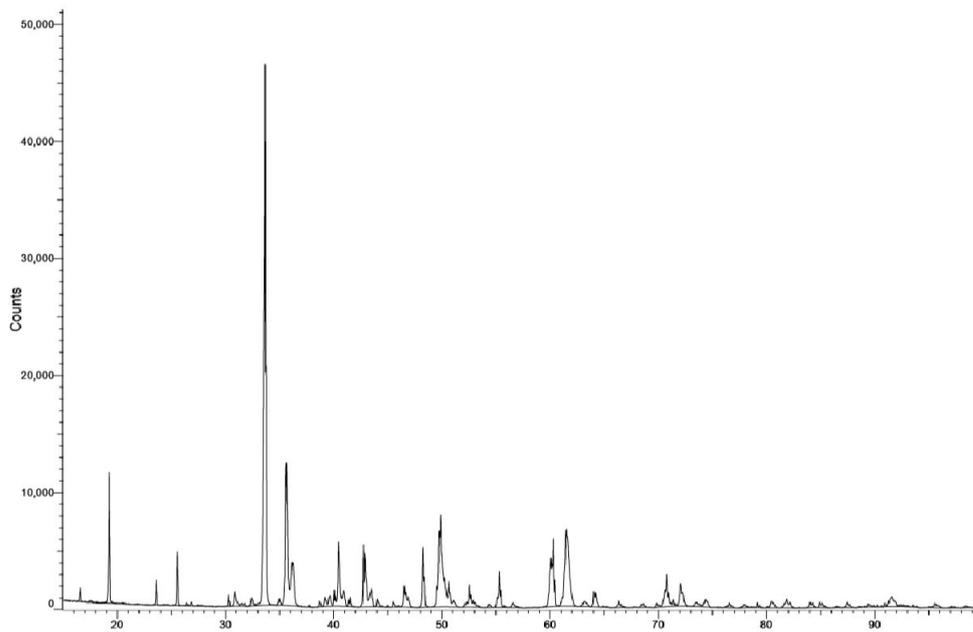
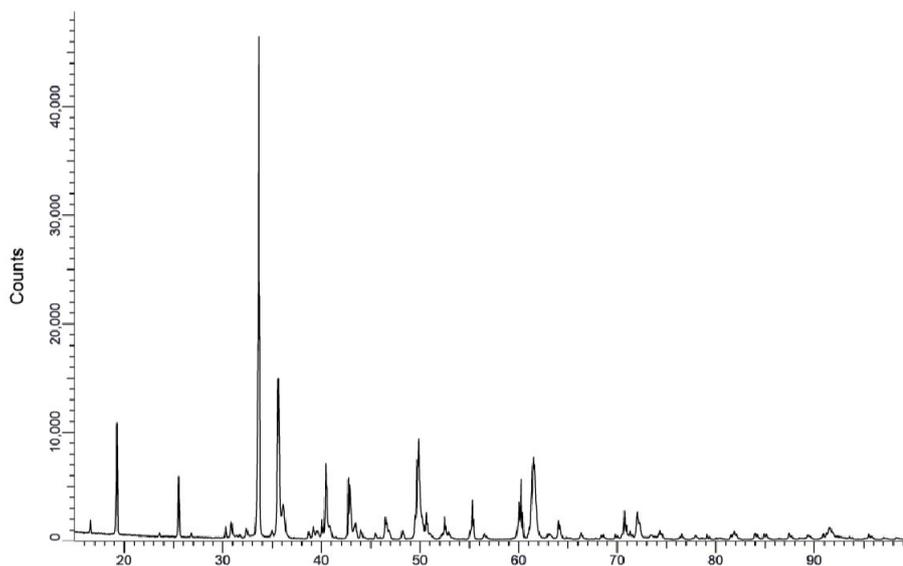
# Anexos

## Anexo 1

Imagen del driver del difractómetro Bruker D8.



## Anexo 2

Figura 3.12: Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc  $x = 0$ Figura 3.13: Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc  $x = 0.01$

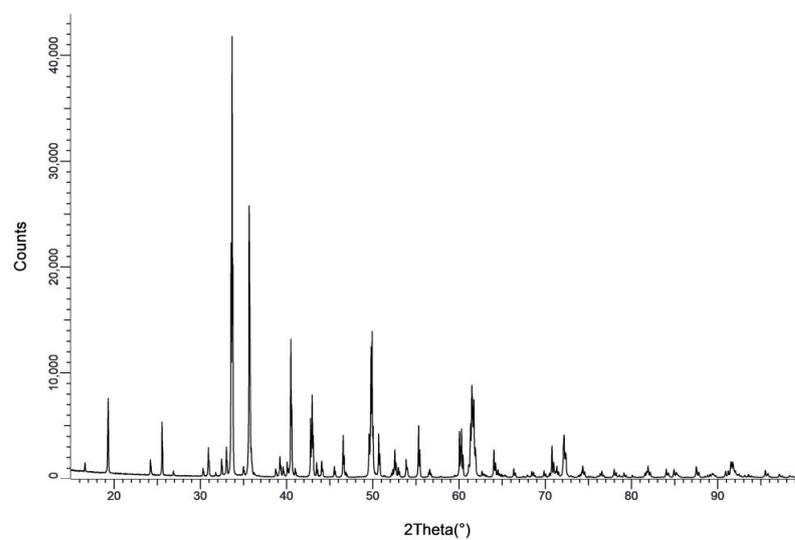


Figura 3.14: Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc  $x = 0.03$

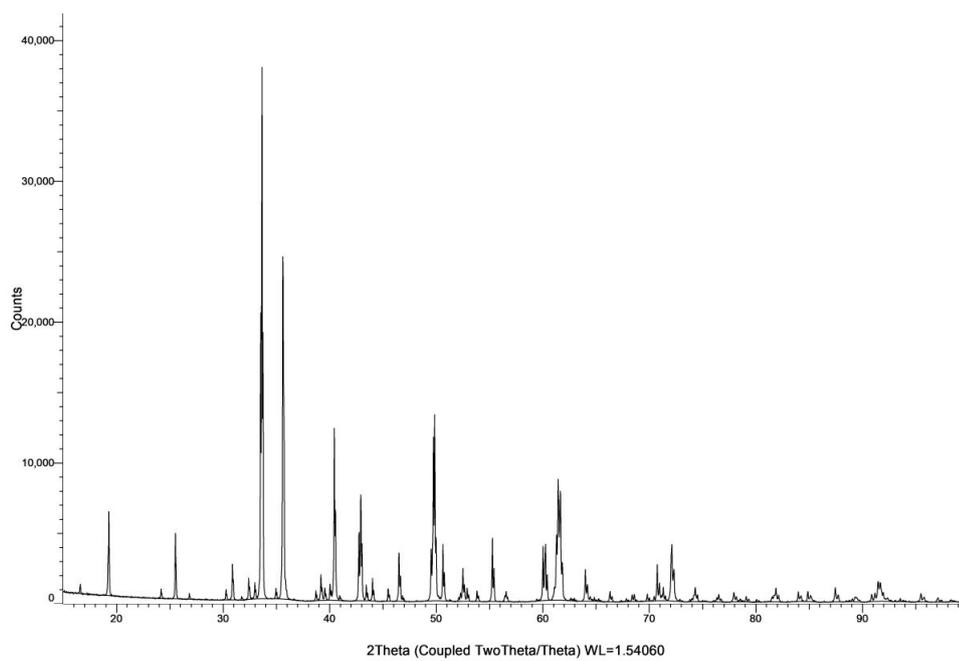


Figura 3.15: Difractograma de rayos X para un dopaje de Sc  $x = 0.05$