



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Efecto del oxígeno no estequiométrico en las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, obtenida por el método del precursor polimérico.

Leandro Gómez Plata

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Escuela de Química
Medellín, Colombia

2014

**Efecto del oxígeno no estequiométrico en las
propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas
de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, obtenida por el método del
precursor polimérico**

Leandro Gómez Plata

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias – Química.

Director:

Profesor. Carlos Guillermo Paucar Álvarez

Codirector:

Dr. rer. nat. Oswaldo Morán Campana

Línea de Química de Materiales

Grupo de Investigación en Materiales Cerámicos y Vítreos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Escuela de Química
Medellín, Colombia

2014

A Dios

A mis padres: Vicente y Omaira

*A mis hermanos: Leonardo, Juan Guillermo y
Sergio Andrés*

Agradecimientos

Primero que todo, agradezco a Dios por permitirme conseguir la finalización del presente trabajo.

De manera muy especial, a mis directores, el Profesor Carlos Guillermo Paucar Álvarez y el Profesor Oswaldo Morán Campaña, por introducirme en esta línea de investigación, ayudándome a crecer académica y personalmente, además de brindarme siempre con su gran apoyo.

A la Profesora Claudia García García, por sus valiosos aportes y sugerencias como directora del grupo de Materiales Cerámicos y Vítreos.

Al laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, especialmente al Ingeniero Adrián Gómez Zapata por su colaboración y experiencia en las técnicas de caracterización.

Al Profesor Carlos Parra Vargas, director del laboratorio de Física de Materiales de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, por su disposición y experiencia para la medición de propiedades magnéticas.

A la Profesora Angelina Hormaza Anaguano, directora del Grupo de Síntesis y Reactividad de Compuestos Orgánicos de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín y a sus estudiantes, por permitir desarrollar las medidas de espectroscopia infrarroja.

A la Escuela de Química, por financiar indirectamente parte de mis estudios, mediante la figura de monitor de posgrado. Además de la disposición de materiales, reactivos y espacios.

Al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la tecnología, COLCIENCIAS, por haber financiado la última etapa de este trabajo, mediante la convocatoria Jóvenes Investigadores e Innovadores 566 del año 2012.

Al Área Curricular de Ciencias Naturales de la Facultad de Ciencias y a su director el Profesor Daniel Barragán, por la oportunidad de desarrollar los estudios de Maestría y por estar siempre pendientes de este proceso.

A mis compañeros de línea de investigación Jorge Izquierdo y Velkís Galeano, por sus valiosos aportes al trabajo y por muchos favores.

A los compañeros del grupo de Materiales Cerámicos y Vítreos; especialmente a Andrés Chavarriaga y Alex Lopera por las tardes de discusión en torno al tema de investigación.

A los laboratoristas de la Escuela de Química, especialmente a Claudia Escobar, Fernando García, Jaime Álzate y Felipe Álzate, por su colaboración en cuanto a equipos, materiales y reactivos.

A mis compañeros de maestría; Samuel, Yeray, Lina, John Diego, Wilson, Pablo, Fredys y Saúl. A todos ellos por el ánimo, el tiempo y la amistad permanente durante estos años.

A mis padres y hermanos por su apoyo incondicional para llevar a feliz término el presente trabajo.

Resumen

Las cobaltitas $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ son materiales con estructura tipo perovskitas, que muestra propiedades fisicoquímicas fascinantes. El oxígeno no estequiométrico brinda a estos materiales una elevada capacidad de almacenamiento y de movilidad de iones oxígeno, convirtiéndolos en promisorios para aplicaciones, como electrodos para celdas de combustibles de estado sólido, membranas para separación de oxígeno, sensores de oxígeno o catalizadores. Su comportamiento ferromagnético blando a temperaturas cercanas a ambiente, los convierte en materiales prometedores como sensores magnéticos, materiales magnetocalóricos y dispositivos magnéticos. Dichas propiedades fisicoquímicas, son dependientes del contenido de oxígeno presente en el material. Razón por la cual, en este trabajo se presenta el estudio de la dependencia de las propiedades estructurales, magnéticas y morfológicas de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, en función de la estequiometría de oxígeno. Por lo cual, muestras policristalinas fueron obtenidas por las rutas de síntesis de reacción en estado sólido y las rutas químicas del precursor polimérico clásico, modificado y no selectivo. Los mejores resultados de síntesis fueron obtenidos por el uso de la ruta de síntesis del precursor polimérico no selectivo, con temperaturas y periodos de calcinación de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y 30 horas en atmósfera de aire. El oxígeno no estequiométrico fue variado por tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno puro, por 5 horas y a temperaturas de 350, 500 y $700\text{ }^\circ\text{C}$. Mostrando que este es mayor para muestras tratadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de oxígeno. Las propiedades estructurales, estudiadas por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld, muestran la fase tetragonal con grupo espacial $P 4/mmm$ y parámetros de red $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ para $0,17 < \delta < 0,29$, y la fase ortorrómbica, con grupo espacial $P mma$ y parámetros de red $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ para $\delta > 0,3$. El estudio de los modos vibracionales por espectroscopia infrarroja permite sugerir que la fase tetragonal se encuentra conformada por dos tipos de entornos de coordinación octaédricos $-\text{CoO}_6$, mientras que la fase ortorrómbica presenta tres entornos de coordinación octaédricos $-\text{CoO}_6$ diferentes. El comportamiento magnético de las cobaltitas fue estudiado mediante curvas de magnetización en función de temperatura y campo, obtenidas por magnetometría de muestra vibrante. Esta caracterización mostró que la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ sigue la ley de Curie-Weiss y presenta las transiciones de fases Para-Ferro-Antiferromagnético, típicas

de estos materiales. También demostró, que el aumento del oxígeno no estequiométrico desplaza las temperaturas de las transiciones de fases magnéticas, hasta temperaturas cercanas a ambiente; estas fueron 293 K y 270 K para la fase ortorrómbica y 277 K y 192 K para la fase tetragonal. La cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.29(2)}$, que presentó una estequiometría de oxígeno intermedia, mostró un comportamiento magnético complejo, sugiriendo la coexistencia de la fase tetragonal y ortorrómbica. Se observó que las muestras policristalinas de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, se encontraban constituidas por partículas de forma irregular con tamaños inferiores a $1,0 \mu\text{m}$ y con un alto grado de aglomeración. No se observó un efecto significativo de la estequiometría de oxígeno sobre las propiedades morfológicas del material.

Palabras clave: Cobaltitas laminares, Perovskitas dobles, Óxidos magnéticos, Transiciones magnéticas, Oxígeno no estequiométrico, Síntesis química, Momento magnético.

Abstract

The $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cobaltites are materials with perovskite-like structure, which exhibit a variety of fascinating physicochemical properties. The non-stoichiometric oxygen makes these materials have high storage capacity and oxygen mobility, making them promising materials for technological applications such as electrodes for fuel cells, solid-state oxygen separation membranes, oxygen sensors or catalysts. Behavior as soft ferromagnetic materials at temperatures near room temperature, make them promising magnetocaloric materials and magnetic devices. These physicochemical properties are dependent non-stoichiometric oxygen material. In this work, the dependence of non-stoichiometric oxygen of structural, magnetic and morphological properties of cobaltite $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ was studied. Polycrystalline samples were obtained by solid state reaction and chemical synthesis of classic, modified and non-selective polymeric precursor. The best results were found for the synthesis of non-selective polymeric precursor with calcination at 1000°C for 30 hours in air atmosphere. Non-stoichiometric oxygen was varied by heat treatments in pure oxygen atmosphere for 5 hours at temperatures of 350, 500 and 700°C . Showing that the non-stoichiometric oxygen is higher when the samples are heated to 350°C in oxygen atmosphere. The structural properties studied by X-ray diffraction and Rietveld refinement, showing the tetragonal phase with space group $P4/mmm$ and cell parameters $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ for $0.17 < \delta < 0.29$, and orthorhombic phase with space group $Pmma$ and cell parameters $2a_p \times 2a_p \times$

$2a_p$ for $\delta > 0.30$. Vibrational modes studied by infrared spectroscopy shows that the tetragonal phase is formed by two types of octahedral coordination environments $-\text{CoO}_6$, whereas the orthorhombic phase has three different octahedral coordination environments $-\text{CoO}_6$. The magnetic behavior of the cobaltite was studied by magnetization curves in function of temperature and magnetic field. These curves were obtained by vibrating sample magnetometer. The cobaltite $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ follow the Curie-Weiss law and show phase transitions Para-Ferro-Antiferromagnetic, which are typical of these materials. Also, the increase in the non-stoichiometric oxygen shifted temperatures of magnetic phase transitions up to temperatures close to room temperature; these are 293 K and 270 K, for the orthorhombic phase and 277 K and 192 K for the tetragonal phase. The cobaltite $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.29(2)}$ with non-stoichiometric oxygen intermediate, showed complex magnetic behaviors, suggesting the coexistence of the tetragonal phase and the phase orthorhombic. Polycrystalline samples cobaltite were constituted by irregularly shaped particles with sizes below $1.0 \mu\text{m}$ and with high degree of agglomeration or sintering. The non-stoichiometric oxygen did not significantly affect the morphology of the cobaltite

Keywords: Layered cobaltite, double perovskites, magnetic oxides, magnetic transitions, non-stoichiometric oxygen, chemical synthesis, magnetic moment.

Contenido

Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XVI
Lista de tablas.....	XIX
Lista de Abreviaturas y Símbolos	XXI
Introducción	1
2. Hipótesis y Objetivos	5
2.1 Hipótesis.....	5
2.2 Objetivos	5
2.2.1 Objetivo general	5
2.2.2 Objetivos específicos	6
3. Marco teórico	7
3.1 Estructura de compuestos $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	7
3.2 Comportamiento estructural del catión Y^{3+}	10
3.3 Comportamiento estructural y magnético de cationes Co(II) , Co(III) y Co(IV)	10
3.4 Parámetros magnéticos de interés	12
3.4.1 Descripción macroscópica.....	12
3.4.2 Descripción microscópica	14
3.5 Estados magnéticos en perovskitas	16
3.6 Interacciones magnéticas en cobaltitas	19
3.7 Métodos de síntesis	20
3.7.1 Reacción en estado sólido	20
3.7.2 Método del precursor polimérico	21

4.	Estado del Arte.....	23
5.	Metodología	29
5.1	Síntesis de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	29
5.1.1	Método del precursor polimérico	29
5.1.2	Reacción en estado sólido	32
5.2	Variación del contenido de oxígeno.....	34
5.3	Determinación de la estequiometría de oxígeno	35
5.3.1	Determinación de Co^{3+} y Co^{4+}	35
5.3.2	Determinación de cobalto total	37
5.4	Caracterización.....	37
5.4.1	Caracterización térmica.....	38
5.4.2	Caracterización estructural	38
5.4.3	Caracterización morfológica	40
5.4.4	Caracterización magnética	41
6.	Resultados y Discusión	43
6.1	Obtención de polvos de $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	43
6.1.1	Variantes del método del precursor polimérico	43
6.1.2	Reacción en estado sólido	55
6.2	Variación de oxígeno	58
6.3	Determinación de oxígeno	59
6.3.1	Efecto sobre la morfología	61
6.3.2	Efecto sobre las propiedades estructurales.....	62
6.3.3	Efecto sobre las propiedades magnéticas	70
7.	Conclusiones y recomendaciones	77
7.1	Conclusiones	77
7.2	Recomendaciones.....	78
A.	Anexo: Lista de publicaciones y participaciones en eventos	81
B.	Anexo:Determinación potenciométrica.....	83
C.	Anexo: Determinación espectrofotométrica.....	85
	Bibliografía	87

Lista de figuras

Figura 3-1. Celda de la perovskita ideal.....	8
Figura 3-2. Estructura cristalina de las cobaltitas $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	9
Figura 3-3. Diagrama de campo cristalino para un octaedro regular y distorsionado por efecto Jahn-Teller.....	11
Figura 3-4. Representación de la distribución electrónica de los iones cobalto II, III y IV, con espín alto, bajo o medio.....	12
Figura 3-5. Configuración de momentos magnéticos atómicos para un material paramagnético (a) sin y (b) con aplicación de campo magnético externo.	17
Figura 3-6. Curva de histéresis magnética, M (H), para un material ferromagnético.	18
Figura 3-7. Estructura magnética de una cobaltita (a) con ordenamiento ferromagnético de los espines de cobalto y (b) con ordenamiento antiferromagnético.	18
Figura 3-8. Representación de los fenómenos de intercambio electrónico apreciables en óxidos de metales de transición: (a) Doble intercambio y (b) Superintercambio.....	19
Figura 4-1. Estructura de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ vista a lo largo de la dirección [001]... ..	24
Figura 4-2. Fases magnéticas coexistentes en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ a bajas temperaturas (a) AFM en espiral, sitios octaédricos ocupados por iones Co^{3+} no magnéticos y (b) AFM tipo G.	26
Figura 4-3. Diagrama de fases de (a) $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5,50+\delta}$ y (b) $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,50+\delta}$. FM1, FM2 y FM3, aislante paramagnético (PMI), metal paramagnético (PMM), antiferromagnético cantedo (CAF), y aislante antiferromagnética (AFI).	27
Figura 5-1. Intermedios del proceso de síntesis por la ruta del precursor polimérico: (a) solución, (b) gel, (c) resina y (d) polvo.	31
Figura 5-2. Diagrama de flujo de la metodología desarrollada para las variantes del método del precursor polimérico.	32
Figura 5-3. Diagrama de flujo para la metodología de síntesis por reacción en estado sólido.	33
Figura 5-4. Montaje para tratamiento térmico en atmósfera controlada de oxígeno.....	34

Figura 5-5. Montaje para la determinación potenciométrica del contenido de oxígeno en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	36
Figura 6-1. Diagramas fraccionales de estabilidad de los complejos formados por el EDTA y los cationes metálicos (a) Y^{3+} (b) Ba^{2+} y (c) Co^{2+}	43
Figura 6-2. Diagramas fraccionales de estabilidad frente al pH de los complejos formados entre el ácido cítrico y los cationes metálicos (a) Ba^{2+} (b) Co^{2+} y (c) Y^{3+}	44
Figura 6-3. Diagramas fraccionales de estabilidad dependiente del pH de los complejos formados entre el ácido cítrico, el EDTA y los cationes metálicos (a) Ba^{2+} (b) Co^{2+} y (c) Y^{3+}	45
Figura 6-4. TGA (negro) y curva calorimétrica (azul) para la descomposición térmica de la resina obtenida por el método del precursor polimérico clásico.	46
Figura 6-5. TGA (negro) y curva calorimétrica (rojo) de la descomposición termina de la resina obtenida por el método del precursor polimérico modificado.	47
Figura 6-6. TGA (negro) y curva calorimétrica (verde) de la descomposición termina de la resina obtenida por el método del precursor polimérico no selectivo.	48
Figura 6-7. Difractogramas de las muestras obtenidas a 800 °C y 15 horas, partiendo de las resinas del precursor polimérico clásico, modificado y no selectivo.	49
Figura 6-8. Difractogramas de las muestras obtenidas a 1000 °C por 15 horas, a partir de las resinas del método del precursor polimérico clásico, modificado y no selectivo.	50
Figura 6-9. Difractogramas de la muestra obtenida por el método del precursor polimérico no selectivo (a) calcinada a 1100°C por 15 horas y (b) calcinada a 1000 °C por 30 horas.	51
Figura 6-10. Micrografías SEM de las muestras obtenidas por el método del precursor polimérico clásico a 1000 °C por 15 horas, modificado a 1000°C por 15 horas, y no selectivo a 1000 °C por 15 horas y a 1000 °C por 30 horas.	53
Figura 6-11. Espectros EDS de las muestras obtenidas por el método del precursor polimérico clásico a 1000 °C por 15 horas, modificado a 1000°C por 15 horas, no selectivo a 1000 °C por 15 horas y 1000 °C por 30 horas.	54
Figura 6-12. Difractograma de la muestra obtenida por reacción en estado sólido a 1000°C por 24 y 48 horas en atmósfera de aire.	56
Figura 6-13. Microfotografías SEM de la muestra obtenida por reacción en estado sólido a 1000 °C por 24 horas (a) 500X y (b) 5000X aumentos.	57
Figura 6-14. Espectro EDS de la muestra obtenida por reacción en estado sólido y tratamiento térmico de 24 horas.	57
Figura 6-15. TGA-DSC en atmósfera de oxígeno de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, obtenida por el método del precursor polimérico no selectivo a 1000°C por 30 horas.	58

Figura 6-16. Porcentaje de Co^{3+} y Co^{2+} , determinado sobre las muestras Y-Air, Y-O350, Y-O500 e Y-O700.....	59
Figura 6-17. Micrografías SEM a 5000x de las cobaltitas Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$), Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$), Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.29(2)}$) e Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$).	61
Figura 6-18. Refinamiento Rietveld para Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$), Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.29(2)}$) y Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$).....	63
Figura 6-19. Refinamiento Rietveld para $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$	66
Figura 6-20. Espectros infrarrojos de las muestras Y-Air, Y-O350, Y-O500 e Y-O700, (a) región entre 500 y 4000cm^{-1} y (b) ampliación entre 500 y 1000cm^{-1}	68
Figura 6-21. Espectros infrarrojos entre 540 y 700cm^{-1} para la muestra Y-Air, Y-O350, Y-O500 y e Y-O700.....	69
Figura 6-22. Curvas $M(T)$, ZFC y FC, entre 50 K y 320 K, para la cobaltita Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$), Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$), Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.29(2)}$) e Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$).	71
Figura 6-23. Curvas $M(H)$ tomadas a temperaturas diferentes, para la cobaltita Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$), Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$) e Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$).	72
Figura 6-24. Inverso de la susceptibilidad magnética (χ) en función de la temperatura para las cobaltitas Y-Air, Y-O350, Y-O500 e Y-O700.....	74

Lista de tablas

Tabla 3-1. Posibles reacciones en fase acuosa, para la síntesis de la cobaltita laminar $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ por la variante clásica del método del precursor polimérico	21
Tabla 5-1. Resumen de muestras obtenidas en la etapa de síntesis.....	33
Tabla 5-2. Resumen de muestras obtenidas en la etapa de variación de oxígeno.....	34
Tabla 6-1. Composición porcentual y estequiometría de los elementos detectados por espectroscopia EDS.....	54
Tabla 6-2. Composición de la muestra obtenida por reacción en estado sólido	57
Tabla 6-3. Variación de la estequiometría de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, determinada por análisis químico y por termogravimetría.....	60
Tabla 6-4. Parámetros de red y parámetros de ajuste obtenidos mediante refinamiento Rietveld de las cobaltitas $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ajustadas a la superestructura $3 a_p \times 3 a_p \times 2 a_p$	64
Tabla 6-5. Posiciones atómicas de <i>Wyckoff</i> basadas en el modelo estructural $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	65
Tabla 6-6. Parámetros de red y parámetros de ajuste del refinamiento Rietveld de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$, usando la superestructura $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$	67
Tabla 6-7. Posiciones atómicas de <i>Wyckoff</i> basadas en el modelo estructural $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	67

Lista de Abreviaturas y Símbolos

AFM	Antiferromagnético	cm^{-1}	Número de onda
B	Inducción magnética	δ	Deficiencia o no estequiometría de oxígeno
DE	Doble intercambio	Δ_{cf}	Desdoblamiento del campo cristalino
DSC	Calorimetría diferencia de barrido	G	Factor de Landé
DRX	Difracción de rayos X	H_0	Campo magnético externo
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía	K_B	Constante de Boltzman ($1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
FC	Enfriamiento con campo (Field cooled)	N_A	Número de Avogadro ($6,022 141 29 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
FM	Ferromagnético	R	Ion de tierra rara
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	R_{wp}	Residual de patrón completo
HS	Espín alto (High espín)	R_{exp}	Residual esperado
IS	Espín intermedio (Intermediate espín)	R_b	Residual de Bragg
LS	Espín bajo (Low espín)	2θ	Angulo de difracción
M	Magnetización	T_c	Temperatura de Curie
PM	Paramagnético	T_N	Temperatura de Néel
SE	Supeintercambio	μ	permeabilidad magnética
SEM	Microscopia electrónica de barrido	μ	momento magnético
TGA	Análisis termogravimétrico	μ_B	Magnetón de Bohr ($9,274009 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$)
VSM	Magnetometría de muestra vibrante	μ_{eff}	Momento magnético efectivo en μ_B
ZFC	Enfriamiento a campo cero (Zero field cooled)	χ	Susceptibilidad magnética
a_p	Parámetro de red de la celda unidad cubica de la perovskita.	χ^2	<i>chí-cuadrado</i> (R_{wp}/R_{exp})

Introducción

Los materiales ferromagnéticos, han acompañado el desarrollo tecnológico del hombre, siendo ejemplos de dicho efecto el uso de estos materiales en las nuevas tecnologías de almacenamiento de información y en el desarrollo de dispositivos sensores, capacitores, pirodetectores, memorias no volátiles, transductores acústicos, entre otros [1]. Tradicionalmente se asocia el término *magnético* a compuestos y aleaciones de hierro, sin embargo, algunos materiales no metálicos también presentan propiedades magnéticas; por lo que en las últimas décadas ha crecido el interés científico por comprender el comportamiento magnético de largo alcance en materiales no metálicos y explorar sus potenciales aplicaciones [2]. Los materiales cerámicos constituidos por óxidos mixtos de metales de transición de la primer serie como el hierro, cobalto o manganeso, son los principales constituyentes de esta área de trabajo, y se han convertido en referentes para la comprensión y planteamiento de modelos que ayuden en el entendimiento de sus propiedades magnéticas. Muchos factores hacen que el estudio de dichas propiedades sea complejo; entre ellos, la riqueza estructural propia de los materiales cerámicos o inorgánicos, que incluye la presencia de vacancias y no estequiometría, el hecho que los cationes que experimentan la interacción a largo alcance de los momentos magnéticos se encuentran coordinados por iones no magnéticos, además de la presencia de múltiples valencias con posibilidad de ordenamiento de carga.

Recientemente, ha habido un interés creciente en el estudio de los materiales con estructura tipo perovskita denominadas cobaltitas laminares y cuya fórmula general es $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (donde R es un catión de tierra rara). Estos materiales son no estequiométricos o bertólidos, con deficiencias aniónicas o en oxígeno y muestran una combinación de propiedades fisicoquímicas fascinante debido a la riqueza de su diagrama de fases estructural, electrónico y magnético, y el fuerte acoplamiento entre los grados de libertad de carga, orbital y de espín [8]; Convirtiéndolos en sistemas fuertemente correlacionados.

Los materiales oxídicos de metales de transición, con estructuras tipo perovskita han sido considerados materiales valiosos para aplicaciones tecnológicas [1]. Particularmente, los materiales no estequiométricos se consideran materiales portadores de oxígeno, postulados como materiales alternativos frente a los óxidos binarios de metales de transición, por presentar mayor variación de la estequiometría, reversibilidad redox, estabilidad térmica, estabilidad mecánica, y alta movilidad de oxígeno [3, 4]. Algunas de las aplicaciones en las que han sido estudiados materiales de cobalto de este tipo son: la catálisis oxidativa de monóxido de carbono e hidrocarburos livianos; las celdas

de combustible de óxidos sólidos (SOFC), las membranas de separación de oxígeno y los procesos catalíticos [5]. Aplicaciones para las cuales también se están explorando las cobaltitas laminares $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, como potenciales candidatos, debido a su mayor estequiometría [6, 7]. Además, los sistemas de electrones fuertemente correlacionados han atraído una gran atención como una alternativa prometedora a los semiconductores convencionales en el campo de la generación de energía termoeléctrica [9].

La estructura cristalina de la cobaltita $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ consiste de un ordenamiento de octaedros CoO_6 y pirámides cuadradas CoO_5 . Al cambiar el contenido de oxígeno, se insertan o retiran iones de oxígeno en los planos RO_δ , y cambia la relación $\text{CoO}_6/\text{CoO}_5$. Por lo que estos materiales presentan un amplia estequiometría de oxígeno, ya que δ varía teóricamente desde 0,0 a 1,0 [10]. Este grado de libertad permite un dopaje continuo en los planos cuadrados CoO_2 de la red, que no sólo influye en la valencia media del cobalto, sino en la naturaleza de los portadores de carga en el material. Para la estequiometría $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5,5}$, según el principio de electroneutralidad todos los iones de cobalto presentan valencia III, al disminuir el contenido de oxígeno se genera un dopaje con electrones (por iones Co^{2+}), mientras que al aumentar se genera el dopaje con huecos (iones Co^{4+}) [11].

El cambio en el contenido de oxígeno, también cambia el comportamiento magnético del material, aunque la explicación detallada del origen de las transiciones magnéticas está todavía en desarrollo. Para el caso de las cobaltita laminar de itrio, la estequiometría más estudiada es $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ y está demostrado que es paramagnética y tetragonal por arriba de 290 K (17 °C); aproximadamente a esta temperatura experimenta una transición a una fase ferromagnética [12] [13], mientras que al descender la temperatura hasta aprox. 260 K (- 13 °C), muestra una segunda transición a una fase antiferromagnética tipo G, donde cada ion Co^{3+} se encuentra acoplado antiparalelamente con los iones Co^{3+} vecinos [14].

El interés de este trabajo es incrementar el nivel de conocimiento de la estequiometría de la cobaltita laminar de itrio $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, y estudiar la sensibilidad a la misma de la estructura, los modos vibracionales, la morfología y el comportamiento magnético del material. Estableciendo, previamente, las mejores muestras obtenidas por la ruta de síntesis de reacción en estado sólido y las rutas químicas del precursor polimérico clásico, modificado y no selectivo.

Las cobaltitas laminares se consideran materiales difíciles de obtener, ya que su diagrama de fases es complejo y cambios leves en la síntesis pueden inducir a la posible formación de fases secundarias [15]. El uso de las rutas químicas del precursor polimérico clásico, modificado y no

selectivo, pretende sobrepasar los inconvenientes intrínsecos de la obtención de la cobaltita laminar de itrio, con mira a su potencial interés tecnológico, ya que el método del precursor polimérico es versátil y no requiere de reactivos costosos [15], o de condiciones de mezclado especiales y permite disminuir la temperatura y los tiempos de obtención [16].

Estos métodos aprovechan la capacidad de formación de complejos estables con los cationes precursores del material, de los ácidos carboxílicos polipróticos, para obtener una sola fase cristalina. El pH de la solución de partida en el método, se convierte en una variable fundamental para evitar la formación de múltiples fases [17]. Por lo tanto, el estudio también se presenta un estudio de los diagramas de concentración fraccional en función de pH, basados en cálculos de equilibrio químico y bajo condiciones de temperatura y fuerza iónica a utilizar en la síntesis, como herramienta útil para controlar el pH y mejorar la efectividad de estas rutas de síntesis.

2. Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

H₁: Podemos sintetizar por el método químico del precursor polimérico, la cobaltita laminar doble $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ con un grado de pureza elevado y con un contenido de oxígeno bien definido.

H₂: Existe una relación directa entre el contenido de oxígeno no estequiométrico y las propiedades magnéticas, estructurales y morfológicas de la cobaltita de itrio $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ con contenido variable de oxígeno ($0 < \delta < 1$).

H₀: Podemos sintetizar la cobaltita laminar doble $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ por medio del método del precursor polimérico y determinar que no existe una correlación entre los parámetros de síntesis y las propiedades.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

El objetivo de este proyecto está orientado a determinar cómo varían las propiedades estructurales, magnéticas y morfológicas de la cobaltita laminar de itrio $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ “112” al variar el contenido de oxígeno no estequiométrico δ , a través de cambios de presión parcial de oxígeno y de la temperatura en los procesos de ceramización, sobre polvos obtenidos por el método químico del precursor polimérico.

2.2.2 Objetivos específicos

Definir la mejor variante del método del precursor polimérico, entre clásico, modificado y no selectivo para obtener polvos policristalinos de $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ con un grado de pureza elevado según la técnica de difracción de rayos X. Estableciendo, además los tratamientos térmicos para la obtención de la fase.

Obtener la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ por el método de reacción en estado sólido y comparar las muestras policristalinas obtenidas con las obtenidas por las tres variantes del método del precursor polimérico.

Variar el contenido de oxígeno en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, por medio de cambios de temperatura en presión de oxígeno, en la etapa de calcinación o recristianización, sobre las muestras que demuestren mejores resultados en la etapa de síntesis.

Determinar el oxígeno no estequiométrico de la cobaltita mediante técnicas clásicas de análisis químico.

Caracterizar estructural, morfológica y magnéticamente las muestras policristalinas de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, cuyo oxígeno ha sido variado.

3. Marco teórico

3.1 Estructura de compuestos $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

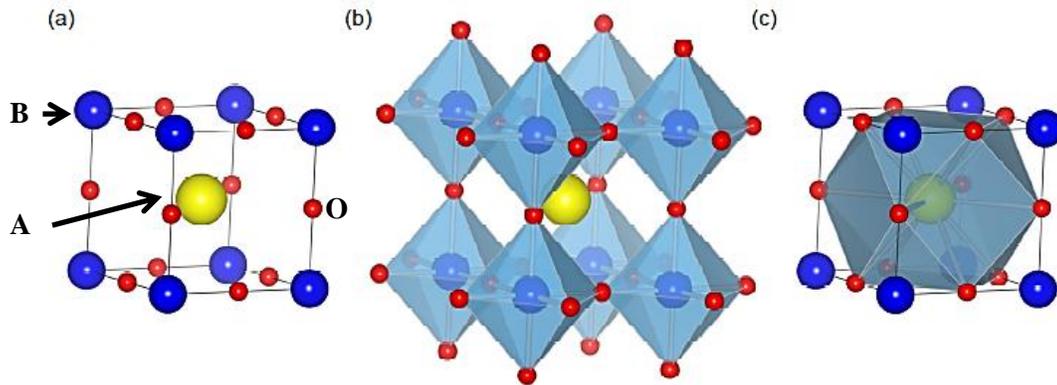
La estructura base de las cobaltitas “112” es la del mineral perovskita (CaTiO_3), nombrado así en honor al mineralogista ruso L. A. Perovski (1792-1856) [18]. Todo material con fórmula general ABX_3 o similar, en el que los átomos se ubiquen en posiciones cristalográficas equivalentes a las del CaTiO_3 , se considera un material con estructura tipo perovskita. Cuando X corresponde a oxígeno, la fórmula general se convierte en ABO_3 ; siendo A un catión alcalinotérreo o de tierra rara (voluminoso) y B un catión de metal de transición $3d$ (catión pequeño) [19]. En la Figura 3.1, se presenta su estructura ideal, cuya simetría es cubica $Pm\bar{3}m$ (No. 221), según notación Hermann–Mauguin, (notación usada a lo largo de esta trabajo); en la cual el átomo A ocupando la posición de *Wyckoff 1b* ($1/2, 1/2, 1/2$), se encuentra coordinado por 12 iones O^{2-} que forman un cuboctaedro; el átomo B en el sitio *1a* (0, 0, 0), está coordinado por 6 iones O^{2-} formando octaedros. Los octaedros de los iones B comparten los seis vértices con otros octaedros formando una red tridimensional [10]. El balance de cargas indica que los estados de oxidación de A y B deben sumar 6, dado origen a materiales tipo perovskita $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ y raramente $\text{A}^{4+}\text{B}^{2+}\text{O}_3$.

Además de la estructura ideal, en las perovskitas se puede presentar distorsiones y cambios de simetría, cuando los cationes en las posiciones A o B, no presentan los radios iónicos apropiados para la simetría cúbica; pasando a ser tetragonales, ortorrómbicas e incluso hexagonales. Las distorsiones más comunes se dan por giros de los octaedros (*tilts*), desplazamientos catiónicos y vacancias aniónicas [20]. Dentro de los compuestos que conservan la esencia estructural de la perovskita, pero se desvían en estequiometría, se encuentran los deficientes en oxígeno (con vacancias aniónicas) $\text{ABO}_{3-\delta}$, en los cuales la suma de estados de oxidación de A y B es menor que VI y genera un desbalance de carga que se compensa mediante la formación de vacantes [21, 22].

Los materiales del tipo $\text{ABO}_{3-\delta}$ en los que A es un ion de tierra rara y B corresponde a mezclas de Mn-Fe-Co, demuestran la importancia de los materiales no estequiométricos. Estos han permitido

el estudio de nuevas alternativas y métodos para la generación de energía [5] y suelen ser utilizados como cátodos en SOFC por presentar alta conductividad electrónica, inercia química y buena compatibilidad con YSZ (zirconia estabilizada con itrio) [24] y porosidad suficiente para promover el transporte de sustancias [25]. Además presentan propiedades de transporte iónico y electrónico (MIEC) [26], alta permeabilidad a oxígeno y conductividad electrónica apreciable a 800 °C, por lo que han sido usados como membranas permeables a oxígeno [27].

Figura 3-1. Celda de la perovskita ideal. a) Iones que forman la celda, b) coordinación de los sitios B (esferas azules) y c) Coordinación de los sitios A (esfera amarilla). Tomado de Saleta, M.[23].



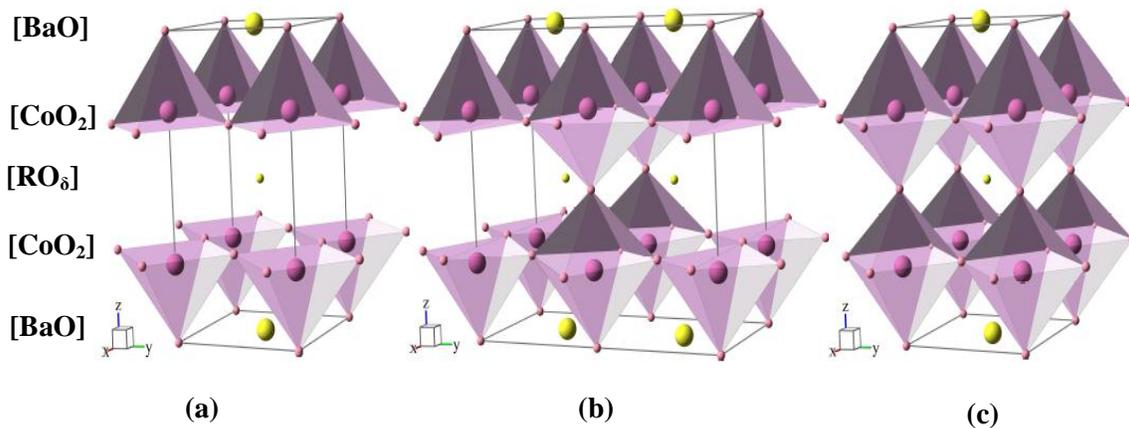
El número de compuestos con estructura tipo perovskita, se vuelve mayor al considerar las estequiometrías complejas, que se forman por dopajes de los cationes; entre las cuales se encuentran las doblemente dopadas $AA'BB'O_6$, donde los cationes pueden distribuirse al azar sin cambios drásticos en la estructura o de una manera ordenada en capas que dan origen a ordenamientos de vacantes y cambios de simetría [28].

Los ordenamientos de vacantes de oxígeno (aniónicas) generan trece nuevas estequiometrías de compuestos tipo perovskita [29], que son comúnmente representados por la fórmula $A_mB_mO_{3m-x}$, siendo x el número entero que define la desviación de la estequiometría y m el número de unidades perovskita que contiene la celda unidad. Los trece tipos de estructuras tipo perovskitas deficientes generan seis ordenamientos distintos de las vacantes correspondientes a las composiciones: $A_2B_2O_{6-x}$ ($m=2, x=1$) [30], cinco $A_3B_3O_{9-x}$ ($m=3, x=1,2,3$) y dos $A_4M_4O_{12-x}$ ($m=4, x=1$) [31].

Las cobaltitas laminares $RBaCo_2O_{5+\delta}$, presenta estructura ordenada tipo $A_2B_2O_{6-x}$ (siendo $m=2$ y $x=1$); están constituidas por secuencias de capas $[BaO]-[CoO_2]-[RO_8]-[CoO_2]$ a lo largo del eje z , con parámetro de red c doble con respecto a los parámetros a y b [11]. La presencia de dos cationes

en la posiciones A con diferentes estados de oxidación y radio catiónico (Ba^{2+} e Y^{3+}), promueven el ordenamiento de las vacancias de oxígeno y duplica o triplica las dimensiones mínimas de traslación de la red perovskita [32]. Esto se asocia a que los cationes de tierras raras (R), son estables en entornos de coordinación de orden 8, mientras los cationes alcalinotérreos son más estables en entornos de coordinación de orden 12. Para el contenido de oxígeno mínimo ($\delta=0,0$ o $x=1,0$) no se encuentran átomos de oxígeno en la capa RO_{δ} , y los entornos de coordinación de los iones cobalto es de orden 5 correspondiente a la geometría piramidal de base cuadrada [33], como se observa en la Figura 3-2(a). Para el contenido de oxígeno en la capa RO_{δ} máximo ($\delta=1,0$ o $x=0,0$) todas las posiciones de oxígeno esta ocupadas y los entornos de coordinación de los iones cobalto son de orden 6 con geometría octaédrica, como se muestra en la Figura 3-2(c). Para el contenido intermedio ($\delta=0,5$ y $x=0,5$), las vacancias se encuentran ordenadas en canales a lo largo del eje x y la relación de octaedros y pirámides es equivalente, estando distribuidos de manera ordenada en capas a lo largo del eje cristalográfico y , Figura 3-2(b); con parámetro de red b doble [34].

Figura 3-2. Estructura cristalina de las cobaltitas $RBaCo_2O_{5+\delta}$, (a) $\delta=0,0$, (b) $\delta=0,5$ y (c) $\delta=1,0$. Los poliedros corresponden a los iones de cobalto, mientras las esferas amarillas corresponden a los iones Ba^{2+} o Y^{3+} . Tomado de Todorov, N. D. [33]



3.2 Comportamiento estructural del catión Y^{3+}

El itrio es el primer miembro de la segunda serie de metales de transición, su isotopo más abundante es el ${}_{39}Y$ y su configuración electrónica es $[Kr] 4d^1 5s^2$. Algunos autores lo consideran un elemento de tierra rara, ya que posee estado de oxidación y radio catiónico semejante, además se encuentra en la naturaleza como constituyente de los mismos minerales. La similitud de radio es mayor con los últimos miembros de la serie, Ho o Dy; debido al fenómeno de contracción por aumento periódico de la carga nuclear efectiva, que no es contrarrestado fuertemente por el apantallamiento que producen los electrones f presentes en la misma capa [35].

El estado de oxidación más común del itrio es el III, que se genera por pérdida de los dos electrones s y un electrón d , con adquisición de la configuración del gas noble $[Kr]$. Este catión suele coordinar con 8 átomos de oxígeno en redes compactas con geometrías tipo cubo o antiprisma cúbico [21]. El radio iónico, determinado para Y^{3+} con número de coordinación 8 es muy cercano al del Ho^{3+} $[Xe]4f^{10}$, 1,159 Å y 1,155 Å, respectivamente [36].

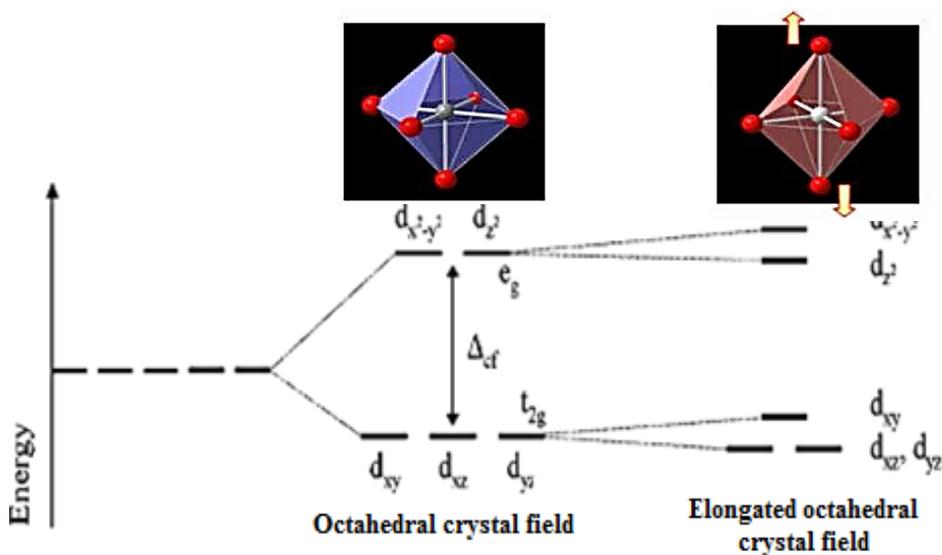
3.3 Comportamiento estructural y magnético de cationes Co(II), Co(III) y Co(IV)

El cobalto es uno de los elementos que más estados de oxidación y estados de espín presenta en la tabla periódica. Su comportamiento electrónico está ligado a los orbitales d , típico en los metales de transición. Presentan una configuración electrónica $[Ar]3d^7 4s^2$ correspondiente a 3 orbitales $3d$ semillenos. Los estados de oxidación más comunes son II y III aunque se han obtenido compuestos con estados de oxidación superiores [37]. En las cobaltitas laminares $RBaCo_2O_{5+\delta}$ los cationes cobalto pueden presentar estados de oxidación II, III o IV [38][11].

El Co^{3+} es el más común en las cobaltitas laminares $RBaCo_2O_{5+\delta}$ y posee una configuración electrónica $[Ar]3d^6$; con espín dependiente de la relación entre la energía de estabilización del campo cristalino y la energía de intercambio. El entorno de coordinación observado para los iones Co^{3+} puede ser octaédrico o tetraédrico [39], siendo el segundo muy poco común en materiales. La configuración electrónica $3t_{2g}^6 2e_g^0$ da origen a un momento magnético de espín neto nulo [40] o de bajo espín (LS) [8]. Las distorsiones de la simetría de coordinación, permiten la promoción de un

electrón desde un orbital t_{2g} a un orbital e_g , constituyendo un estado de espín neto $S = 1$ o espín intermedio (IS) [8]. La distorsión que favorece este estado de espín, según el efecto Jahn-Teller [41], es la elongación del octaedro o la formación de una pirámide con configuración electrónica $3d^2_{xz} 3d^2_{yz} 3d^1_{xy} 3d^1_{z^2} 3d^0_{x^2-y^2}$ [21], como se presenta en la Figura 3-3. Por otro lado, si la energía de intercambio es mayor que la energía de estabilización del campo cristalino, los cationes Co^{3+} presentan un momento de espín neto $S = 2$ o de espín alto (HS) con configuración electrónica $3d^1_{xz} 3d^1_{yz} 3d^1_{xy} 3d^1_{z^2} 3d^0_{x^2-y^2}$ [9][8] suscitando la estabilización de los orbitales $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$ y la desestabilización de los orbitales $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{z^2}$ que genera un aplastamiento del octaedro. El radio iónico del Co^{3+} es muy dependiente de su estado de espín; para entornos de coordinación octaédricos se encuentran valores de 0,685 Å, para el LS y de 0,75 Å para el HS [36].

Figura 3-3. Diagrama de campo cristalino para un octaedro regular y distorsionado por efecto Jahn-Teller. Tomado de Stingaciu [10].



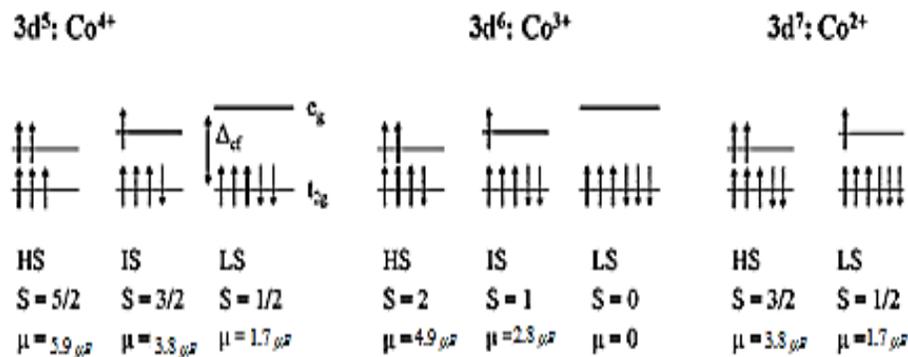
Para el Co^{4+} se encuentran poca información sobre su comportamiento estructural y magnético, aunque por afinidad con el Co^{3+} , se considera que puede presentar entornos de coordinación octaédricos y piramidales. Su configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^5$ corresponde a la capa d parcialmente llena [39]. Sus estados de espín serían LS ($S = 1/2$), IS ($S = 3/2$) y HS ($S = 5/2$). Sin embargo, Shannon [36] solo describe un radio iónico de 0,67 Å para un entorno octaédrico de alto espín, valor menor al reportado para el estado de espín equivalente HS del Co^{3+} . Además la energía de intercambio, para este catión sería mayor que la energía de estabilización del campo cristalino,

por lo que el estado de alto espín sería muy estable y generaría un achatamiento del octaedro, tal como ocurre para el ion Co^{3+} de alto espín [21].

El Co^{2+} presenta una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^7$; proveyendo un estado de espín bajo $S = 1/2$, con configuración electrónica octaédrica $3d_{xz}^2 3d_{yz}^2 3d_{xy}^2 3d_{z^2}^1 3d_{x^2-y^2}^0$ [9] y radio iónico 0,79 Å. También adopta la configuración electrónica $3d_{xz}^2 3d_{yz}^2 3d_{xy}^1 3d_{z^2}^1 3d_{x^2-y^2}^1$ de estado de espín alto $S = 3/2$, con un radio iónico de 0,88 Å [42][43].

En la Figura 3-4, se presenta un resumen de las configuraciones electrónicas y estados de espín que pueden presentar los iones cobalto en las cobaltitas $\text{RCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, junto al momento magnético.

Figura 3-4. Representación de la distribución electrónica de los iones cobalto II, III y IV, con espín alto, bajo o medio. Tomado de Streule [9].



3.4 Parámetros magnéticos de interés

3.4.1 Descripción macroscópica

Una carga eléctrica en movimiento genera un campo electromagnético, macroscópicamente apreciable por una corriente eléctrica i que fluye a través de una espiral de n vueltas por metro y produce un campo magnético $\mathbf{H} = ni$ Amperes/metro [A/m] [44].

Al someter un material a un campo externo \mathbf{H}_0 , este puede experimentar diferentes efectos, dependiendo de su naturaleza electrónica. El campo magnético experimentado internamente por el material es conocido como *inducción magnética* \mathbf{B} y si este difiere del valor del campo magnético en ausencia del material (en el vacío) \mathbf{H}_0 [45], se considera la presencia de una *magnetización* \mathbf{M} , que es intrínseca del material:

$$B = H_0 + 4\pi M \quad (1)$$

Para conocer el comportamiento magnético de un material se mide su magnetización dentro del seno de un campo magnético, definiendo el grado de magnetización del material en respuesta al campo externo aplicado como *susceptibilidad magnética* χ :

$$\chi = \frac{M}{H_0} \quad (2)$$

Expresándose generalmente de manera volumétrica χ_v o molar χ_m . La susceptibilidad es positiva si el material refuerza el campo externo o negativa si se opone al mismo, siendo el parámetro utilizado para clasificar los materiales magnéticos.

La *permeabilidad magnética* μ de un material se define como el cociente entre el campo total que se induce dentro del material y el campo magnético aplicado:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad \text{o} \quad B = \mu H \quad (3)$$

Dicho de otra manera, en un campo magnético de magnitud \mathbf{H} , se introduce un material con permeabilidad μ , estableciéndose un campo magnético total \mathbf{B} dentro del material, cuya magnitud es μ veces el campo \mathbf{H} aplicado. La permeabilidad magnética en el sistema de medición c.g.s. es un valor adimensional que expresa la relación que existe entre el campo inducido \mathbf{B} y el campo inductor \mathbf{H} . Para el vacío, dado que dicho medio no se opone al campo aplicado ni lo refuerza, se define una permeabilidad unitaria. En el sistema internacional la permeabilidad del vacío no es unitaria, ni adimensional, describiéndose más como un valor relativo a la permeabilidad del vacío:

$$B = \mu_r \mu_0 H \quad (4)$$

Donde B se mide en Tesla (T), H es el campo inductor medido (A/m), μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m) y μ_r es la permeabilidad relativa al vacío del material.

La inducción magnética y la permeabilidad magnética pueden relacionarse mediante de la siguiente manera:

$$B = H + M = H + \chi H = (1 + \chi) H \quad (5)$$

$$(1 + \chi) = \mu \quad (6)$$

Mientras que en el sistema internacional, se relacionarían de la siguiente manera:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(H + \chi H) = \mu_0(1 + \chi) H = \mu_0 \mu_r H \quad (7)$$

Siendo $\mu_r = (1 + \chi)$ [46]

3.4.2 Descripción microscópica

A escala atómica, los electrones que orbitan el núcleo de un átomo se consideran análogos a corrientes que circulan por una espira microscópica. Cada electrón genera dos campos magnéticos, uno debido a su movimiento de traslación alrededor del núcleo y otro debido al giro sobre sí mismo. Sin embargo el apareamiento de los electrones para formar enlaces, genera la cancelación de los campos magnéticos individuales y genera un efecto magnético macroscópico nulo.

El *momento magnético de espín*, es la contribucion del espín del electrón al momento magnético

$$\mathbf{s} = \sqrt{s(s+1)}(\hbar/2\pi) \quad (8)$$

$$\mathbf{m}_s = m_s (\hbar/2\pi) \quad (9)$$

Siendo S el momento angular de espín, s el número cuántico de espín, \mathbf{m}_s la proyección del momento angular y m_s el número cuántico magnético de espín.

El momento magnético asociado al momento angular orbital se describe como:

$$\mu_L = -L \left(\frac{e}{2m_e} \right) = -[L(L+1)]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{eh}{4\pi m_e} \right) = -[L(L+1)]^{1/2} \mu_B \quad (10)$$

Donde L corresponde al momento angular total de un electrón, e a la carga del electron, m_e a la masa del electrón y μ_B es una constante llamada magneton de Bohr ($eh/4\pi m_e$).

De manera análoga se puede describir el momento magnético de espín, sin embargo el momento magnético de espín es dos veces mayor que el esperado:

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g_e \mathbf{S}(e/m_e) \quad (11)$$

$$\mu_S = -g_e [S(S+1)]^{1/2} \mu_B \quad (12)$$

Donde g_e se denomina factor de Landé y tiene un valor de 2,0023.

La magnetización molar de una sustancia (propiedad macroscópica) se relaciona con el momento magnético de espín según la ecuación 13:

$$M_m = N_A \sum_{m_s=-S}^{+S} P_{m_s} \mu(i) \quad (13)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, P_{m_s} es la probabilidad de la orientación m_s del espín, y $\mu(i)$ es la proyección del momento magnético sobre el eje i para dicha orientación. El desarrollo de la ecuación 13, permite plantear la ecuación 14:

$$M = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2 H_0}{3KT} S(S+1) \quad (14)$$

Donde KT define las probabilidades de las orientaciones, dependientes del campo H_0 y el número cuántico de espín, siendo K la constante de Boltzmann [43, 47].

Del desarrollo macroscópico, descrito en la sección anterior, se observa la relación entre la magnetización y la susceptibilidad magnética ($\chi = M/H_0$); reemplazando en la ecuación 14.

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3KT} S(S+1) \quad (15)$$

Ecuación conocida como Ley de Curie, siendo la constante $C = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3K}$.

Teniendo en cuenta que $\mu_S^2 = -g_e^2 [S(S+1)] \mu_B^2$.

$$\mu = \left(\frac{3K}{N_A}\right)^{\frac{1}{2}} (\chi T)^{1/2} = 2,828 \mu_B ((\chi T)^{1/2}) \quad (16)$$

El valor obtenido mediante la ecuación 16, en aproximado, siendo usual referirse dicho valor como *momento magnético efectivo* μ_{eff} , ya que no proviene únicamente de la contribución del espín.

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3K}{N_A}\right)^{\frac{1}{2}} (\chi T)^{1/2} = 2,828 \mu_B ((\chi T)^{1/2}) \quad (17)$$

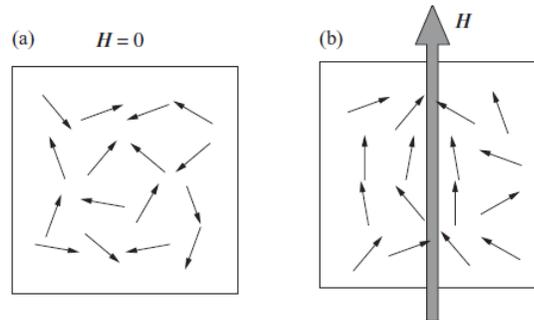
M y χ son magnitudes macroscópicas directamente medibles, mientras que μ_{eff} es una magnitud microscópica; por lo tanto, es posible obtener información del momento magnético de un átomo o ión magnético, a través de la medición de sus propiedades macroscópicas.

3.5 Estados magnéticos en perovskitas

El más abundante en la naturaleza de los estados magnético es el diamagnético. El *diamagnetismo* es una forma muy débil de magnetismo que se origina por un cambio en el movimiento orbital electrónico, debido al campo externo aplicado. Se caracteriza por magnitudes de momento magnético inducido, extremadamente pequeñas y en dirección opuesta al campo. La permeabilidad relativa (μ_r) es menor que la unidad, la susceptibilidad magnética (χ) es negativa y la inducción magnética en el material es menor que en el vacío. La susceptibilidad de un sólido diamagnético es del orden de 10^{-5} , y apreciable en ausencia de otros estados magnéticos. Para lograr que un átomo sea diamagnético, basta que tenga capa cerrada (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}) y que sus electrones posean anulación de sus momentos magnéticos [45].

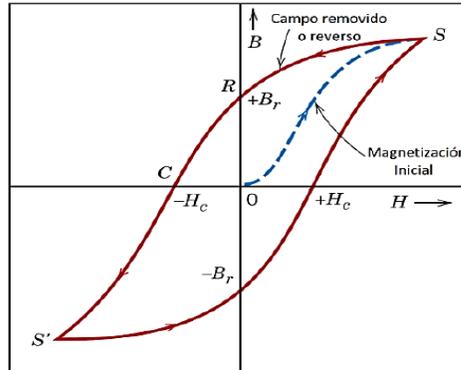
Cuando el momento angular neto no es nulo, debido a que la cancelación de los espines no es completa, el material experimenta interacción con un campo externo. En ausencia de un campo magnético aplicado, las orientaciones de estos momentos magnéticos se da al azar, mientras que en presencia de un campo externo los momentos magnéticos se alinean paralelamente con el campo, produciendo el estado *paramagnético* (PM) [43]. Al alinearse a favor del campo refuerzan el campo; generan una permeabilidad relativa (μ_r) mayor que la unidad y una susceptibilidad magnética (χ) positiva y muy pequeña (entre 10^{-5} y 10^{-2}). Estos momentos magnéticos son influenciados por el campo de manera individual, por lo que no existe interacción entre ellos. El paramagnetismo se puede observar en sistemas cristalinos constituidos por átomos, moléculas o iones con número impar de electrones donde es imposible que el momento total de espín sea nulo; átomos o iones con capas electrónicas semillenas como los elementos de transición y tierras raras [21]. Ver Figura 3.5.

Figura 3-5. Momentos magnéticos atómicos para un material paramagnético (a) sin y (b) con aplicación de campo magnético externo. Tomada de Paladin, N. [48]



La existencia de momentos magnéticos permanentes en ausencia de un campo externo, que origina grandes valores de magnetización, es característico de materiales *ferromagnéticos* (FM) [49]. Las susceptibilidades magnéticas (χ) de estos materiales son positivas y muy elevadas (alrededor de 10^6) [48]. La magnetización permanente se debe al fuerte acoplamiento de los momentos magnéticos de los espines de los electrones; la contribución orbital es pequeña debido a que el fuerte acoplamiento entre los orbitados y la red cristalina, impide su orientación por efecto del campo aplicado [48]. En este tipo de materiales el alineamiento de los espines cubre vastas regiones del material, que comúnmente se denominan *dominios*. Son materiales ferromagnéticos comunes los metales de transición como el hierro, cobalto, níquel y algunas tierras raras como el gadolinio. La Figura 3-6, muestra una curva típica de magnetización en función del campo para un material ferromagnético; curva que no es lineal y además muestra dependencia de la historia previa del material, dando pie a una *histéresis magnética*. La curva de histéresis presenta algunos puntos que caracterizan un material ferromagnético, como la magnetización de saturación (S o M_s), que es la magnetización máxima alcanzada, la inducción al retirar el campo o remanencia (B_r) y el campo magnético necesario para reversar la magnetización o campo de coercitividad (H_c o C) [45].

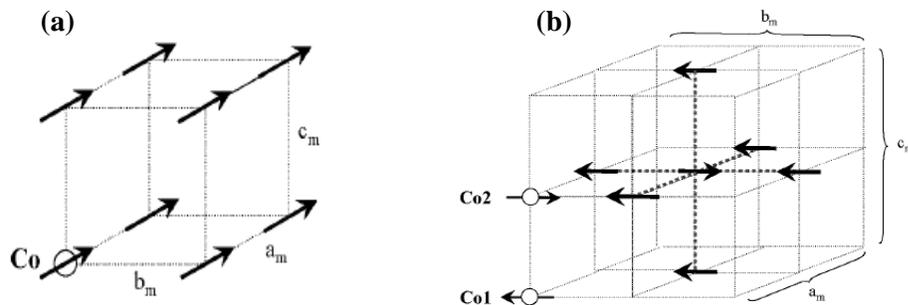
Figura 3-6. Curva de histéresis magnética, $M(H)$, para un material ferromagnético. Se muestra la saturación en campo positivo y en sentido contrario (Puntos S y S'). La línea punteada representa la magnetización inicial.



Otro tipo de materiales que presentan acoplamiento permanente y de largo alcance, de los momentos magnéticos, son los *Antiferromagnéticos* (AFM). En este estado el alineamiento de los momentos de los espines, en átomos vecinos se da en dirección opuesta o antiparalela; cancelándose entre sí y generando un momento magnético neto nulo.

En la Figura 3-7, se presentan la estructura magnética de una cobaltita con ordenamiento ferromagnético y de una cobaltita con ordenamiento antiferromagnético [49].

Figura 3-7. Estructura magnética de una cobaltita (a) con ordenamiento ferromagnético de los espines de cobalto y (b) con ordenamiento antiferromagnético de los espines de cobalto.

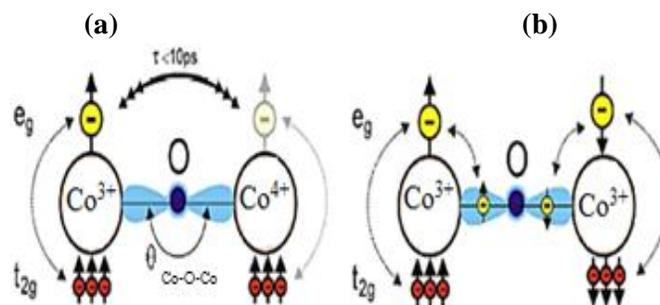


3.6 Interacciones magnéticas en cobaltitas

Las interacciones entre los iones de metales de transición son de especial interés, ya que pueden causar orden magnético de largo alcance en óxidos. Por lo general, en los óxidos los momentos magnéticos de los iones magnéticos de metales de transición interactúan, a través de los orbitales $2p$ de los iones oxígeno presentes en la estructura. Este tipo de interacción de intercambio indirecto se denomina *súperintercambio* (SE) [50] y conduce al ordenamiento antiferromagnético. Este fenómeno explica el comportamiento magnético de largo alcance en óxidos, ya que la distancia entre los iones es mayor que en los sólidos metálicos y no permite una interacción directa. El ordenamiento antiferromagnético se debe a que las interacciones son mediadas por los electrones $2p$ de los iones oxígeno; los cuales presentan un espín antiparalelo según el principio de exclusión de Pauli. Además es necesario que los orbitales d implicados en los enlaces con el oxígeno sean coplanares [20] (Figura 3-8b).

El denominado *doble intercambio* (DE), planteado inicialmente por C. Zener [51] en el año 1951, es otro tipo de interacción de largo alcance y también se da por medio de los orbitales $2p$ de los átomos de oxígeno, pero el mecanismo implica una transferencia electrónica real de un electrón $3d$ del catión metálico a un orbital $2p$ del oxígeno y simultáneamente una transferencia de un electrón $2p$ del oxígeno hacia un orbital $3d$ del segundo catión metálico. Si los dos cationes vecinos más cercanos forman un ángulo de 90° entre sus enlaces con el anión no magnético se favorece un ordenamiento ferromagnético entre ellos, ya que el salto permite que el electrón mantenga su estado de espín. En la Figura 3-8a se representan este fenómeno [52].

Figura 3-8. Representación de los fenómenos de intercambio electrónico apreciables en óxidos de metales de transición: (a) Doble intercambio y (b) Superintercambio. Tomada de Procházka [52]



Aunque este tipo de interacciones han sido ampliamente utilizadas para explicar las propiedades magnéticas de manganitas (óxidos de manganeso) [53], se ha reportado en la literatura la presencia de doble intercambio entre iones Co^{3+} y Co^{4+} , con origen a fases ferromagnéticas y de supeintercambio, conduciendo a fases antiferromagnéticas entre iones $\text{Co}^{3+} - \text{O} - \text{Co}^{3+}$ y $\text{Co}^{4+} - \text{O} - \text{Co}^{4+}$ [54].

3.7 Métodos de síntesis

3.7.1 Reacción en estado sólido

El método de síntesis de reacción en estado sólido o método cerámico es un método ampliamente utilizado para la obtención de muestras policristalinas por mezcla, molienda y calcinación de los reactantes en polvo en una relación estequiométrica deseada [55]. La metodología más común parte de la mezcla y molienda vigorosa en un mortero, fabricado de un material con mayor dureza que la de los reactivos, hasta obtener un polvo de apariencia fina y homogénea. Luego, este sólido se trasfiere a un crisol de Pt, Au, Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 o grafito y se calienta en un horno a la temperatura adecuada [20]. Si uno de los reactivos contiene carbonatos o nitratos se lleva a cabo una descomposición previa a una temperatura cercana a los 800 °C [56] y posteriormente se realizan calentamientos a una temperatura, en general, superior a 1000 °C, con velocidades de calentamiento bajas [57].

Este método de síntesis depende de factores cinéticos y termodinámicos. Siendo uno de los más influyentes en la velocidad de reacción el área de contacto entre los reactivos (por lo tanto su área superficial), debido a que la reacción se da superficialmente; la velocidad de formación del producto en el área de contacto de los reactivos o nucleación, y la velocidad de difusión de los iones a través de las diferentes fases, principalmente la fase de producto [58].

Probablemente esta ruta es la más ampliamente usada para la fabricación de sólidos policristalinos; siendo sus principales ventajas el costo y la simplicidad y sus principales desventajas la alta temperatura de calcinación, limitaciones en homogeneidad e irregular distribución de tamaño de partícula [59].

3.7.2 Método del precursor polimérico

El método de síntesis de materiales, actualmente conocido como método del *precursor polimérico*, pertenece al grupo de las rutas químicas, húmedas (*Wet chemistry*) o suaves (*douce*). Las rutas químicas de síntesis, son un conjunto de técnicas para la obtención de materiales basadas en fundamentos químicos [60]. Técnicas que resaltan por permitir un mayor control sobre las propiedades de los materiales obtenidos, reducir los tiempos y las energías necesarias para la obtención y además favorecer la formación de fases metaestables [61].

El método del precursor polimérico fue planteado en el año de 1967 por Maggio Pechini [62] para la síntesis de titanatos de tierras raras a bajo costo; razón por la cual también se le denomina “*método Pechini*”. Esta ruta de síntesis se basa en (i) la capacidad de formación de complejos metálicos propia de los ácidos policarboxílicos y (ii) la formación de un poliéster al reaccionar con polialcoholes como el etilenglicol [63]. El desarrollo de la segunda etapa genera una red polimérica o gel que conecta los complejos de cationes metálicos, por lo que el tratamiento térmico de dicho gel (por lo general por encima de 400 °C), descompone la materia orgánica y genera la fase inorgánica deseada [64]. En la Tabla 3-1 se presentan las principales reacciones de complejacion entre el ácido cítrico y los cationes precursores Co^{2+} , Y^{3+} y Ba^{2+} , asociadas a la primera etapa de la síntesis para la variante clásica del método del precursor polimérico, además se presentan las reacciones de precipitación de los cationes Co^{2+} e Y^{3+} , que son significativas en medio básico y deben evitarse [65].

Tabla 3-1. Posibles reacciones en fase acuosa, para la síntesis de la cobaltita laminar $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ por la variante clásica del método del precursor polimérico [65]

Reacción	Constante	Reacción	Constante
$\text{Y}^{3+} + 2\text{H}_2\text{Cit}^- \leftrightarrow \text{Y}(\text{H}_2\text{Cit})_2^+$	$K = \frac{[\text{Y}(\text{H}_2\text{Cit})_2^+]}{[\text{Y}^{3+}][\text{H}_2\text{Cit}^-]^2}$	$\text{H}_3\text{cit} \leftrightarrow \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}^+$	$K_{a1}=3.13$
$\text{Y}^{3+} + 2\text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{Y}(\text{HCit})_2^-$	$K = \frac{[\text{Y}(\text{HCit})_2^-]}{[\text{Y}^{3+}][\text{HCit}^{2-}]^2}$	$\text{H}_2\text{cit}^- \leftrightarrow \text{HCit}^{2-} + \text{H}^+$	$K_{a2}=-4,76$
$\text{Y}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{Y}(\text{Cit})_2^{3-}$	$K = \frac{[\text{Y}(\text{Cit})_2^{3-}]}{[\text{Y}^{3+}][\text{Cit}^{3-}]^2}$	$\text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+$	$K_{a3}=-6,4$
$\text{Ba}^{2+} + \text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{Ba}(\text{HCit})$	$k = \frac{[\text{Ba}(\text{HCit})]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{HCit}^{2-}]}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_2$	K_{ps}
$\text{Co}^{2+} + \text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{Co}(\text{HCit})$	$k = \frac{[\text{Co}(\text{HCit})]}{[\text{Co}^{2+}][\text{HCit}^{2-}]}$	$\text{Y}^{3+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_3$	K_{ps}

Aunque el agente complejante tradicionalmente usado para el método del precursor polimérico es el ácido cítrico [62], algunos autores afirman que la variante del método en la cual se sustituye el ácido cítrico por el ácido etilendiaminotetracético (EDTA), presenta mejores resultados [17][66], ya que la capacidad complejante de este ácido carboxílico es mayor [67]. Mientras que otros autores, han implementado la mezcla de ambos ácidos carboxílicos, variante denominada no selectiva para la obtención de perovskitas no estequiométricas de cobalto como $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [68] [69]. En este trabajo se ensayaron las tres variantes del método del precursor polimérico, buscando las mejores condiciones de síntesis de la cobaltita laminar $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Dentro de las ventajas atribuibles a las variantes del método del precursor polimérico frente a otras rutas de síntesis, se encuentra el control sencillo de la estequiometría del material desde la fase acuosa, el alto grado de pureza por el traspaso de la mezcla a escala atómica de los cationes en la fase acuosa al gel precursor, y la versatilidad ya que solo requiere un recipiente, un sistema de calentamiento y agitación y un horno para obtener los materiales [63]. Sin embargo, para un uso eficiente de estos métodos de síntesis se debe evitar la formación de precipitados en el proceso de gelificación, que puede ocasionarse por la mala selección de los precursores [64]. Este inconveniente no tiene una solución universal [70]. También se deben evitar reacciones de óxido-reducción entre los iones metálicos y la materia orgánica, ya que en algunos casos los cationes y los aniones de las sales precursoras, son propensos a oxidar los compuestos orgánicos, desarrollando fases secundarias. El pH de la solución de partida se convierte en una variable fundamental en las variantes clásica, modificada y no selectiva del método del precursor polimérico, para evitar la precipitación o segregación de cationes [65, 66]. Por lo tanto el uso de cálculos de equilibrio químico para encontrar el pH óptimo, bajo las condiciones de concentración, temperatura y fuerza iónica propios de la síntesis resultó ser una herramienta útil para evitar los inconvenientes anteriormente descritos.

Debido a que existen muy pocos reportes en la literatura acerca de la obtención de muestras policristalinas de cobaltitas laminares $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, mediante rutas químicas, tales como el método del precursor polimérico [7], en este trabajo se exploraron las tres variantes de síntesis, con el fin de explorar el efecto del agente complejante sobre la factibilidad en la obtención del material y en las propiedades del mismo.

4. Estado del Arte

La estructura de las cobaltitas $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, y en general de la familia $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ha sido objeto de estudio en las últimas dos décadas. Sin embargo todavía presentan un alto grado de complejidad la indexación y selección de un modelo estructural apropiado para una descripción acertada y bien detallada de las cobaltitas como la $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

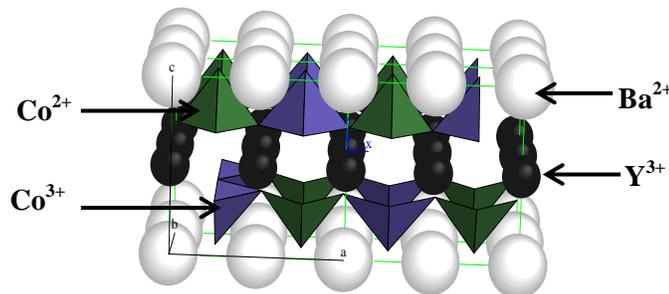
La literatura demuestra que estos materiales surgieron al estudiar el efecto de la sustitución de cationes de cobre por cationes de hierro y cobalto en los cupratos superconductores denominados “ YBaCuO ”, siendo el primer reporte de la estructura de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, el trabajo titulado “Solid Solution of $\text{YBaCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_5$ ($0 < x < 1$) and Its Intergrowth with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ” publicado en el año de 1994 por Zhou, W. [71]. El modelo estructural planteado por Zhou, corresponde al de una estructura perovskita defectuosa tetragonal, con parámetros de red $a \sim 3,88 \text{ \AA}$ y $c \sim 7,52 \text{ \AA}$, y que presenta valencia mixta de cobalto entre II y III, que explican los entornos de coordinación octaédricos de los cationes en la posición B y suponen que la alteración de la valencia promedio de los iones cobalto por la oxidación de los iones II o la reducción de los iones III transforma la estructura; Explicando la variación estructural sin utilizar el concepto de estequiometría variable de oxígeno.

Akahoshi. y Ueda, [72] fueron los primeros autores en reportar las propiedades magnéticas de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$, al estudiar muestras policristalinas obtenidas por reacción en estado sólido. Estos autores reportan la existencia de tres posibles estequiometrías con estructura de bloques $\text{CoO}_2\text{-Y(O)-CoO}_2$ inmersos en capas de BaO. (i) La cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ (obtenida por reducción en atmósfera de argón), para la cual no presenta iones oxígeno en las capas Y(O), todos los iones cobalto se encuentran en entornos de coordinación con geometría de pirámide cuadrada y la valencia promedio de iones cobalto es de 2,5; (ii) La fase $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ortorrómbica ($Pmmm$) con parámetros de red $a \sim b \sim 3,82 \text{ \AA}$ y $c \sim 7,51 \text{ \AA}$, definida como una superestructura $1ap \times 1ap \times 2ap$ con ordenamiento unidimensional de los iones oxígeno en la capa Y(O) a lo largo del eje cristalográfico b ; esta fase muestra un aumento en la magnetización por debajo de $T_1 \sim 290 \text{ K}$ y un decrecimiento rápido por debajo de $T_2 \sim 270 \text{ K}$, asociado a la presencia de un estado paramagnético por encima de T_1 y de un estado ferromagnético entre T_1 y T_2 . El momento magnético por ion de cobalto reportado a 270 K , fue de $0,25 \mu_B$, valor mucho menor que el momento magnético característico del ion Co^{3+} (d^6) en alto espín. (iii) La estequiometría $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,5}$, con estructura tetragonal y parámetros de red $a = b = 3,87 \text{ \AA}$ y $c = 7,50 \text{ \AA}$. Para la

cual, la magnetización aumenta por debajo de $T_1 \sim 300$ K, disminuye por debajo de $T_2 \sim 200$ K e incrementa nuevamente alrededor de 150 K. Esta fase, también es paramagnética por encima de T_1 y ferromagnética entre T_1 y T_2 ; con momento magnético por ion de cobalto a 200 K de $0,25 \mu_B$.

Vogt, *et al.*[73], estudiaron el material $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$, mediante difracción de neutrones y difracción de rayos X de alta resolución. Indicando que el material experimenta una transición de fase de tetragonal ($P 4/mmm$) y paramagnética a ortorrómbica y antiferromagnética tipo G (G -type), alrededor de 330 K. El momento magnético determinado por estos autores fue de $2,10 \mu_B$ por ion de cobalto; sin embargo, consideran que la transición no es completa por el fuerte acoplamiento entre los parámetros de red, sin descartar la posibilidad de presencia de fase tetragonal $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,01}$ en la superficie del material. Alrededor de 220 K el material presenta un cambio de grupo puntual desde $Pmmm$ a $Pmma$ promovido por un ordenamiento de carga (CO), debido a la presencia de cadenas antiferromagnéticamente alineadas de $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ e intercaladas con cadenas antiferromagnéticas $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$; Con momentos magnéticos alineados paralelamente al eje y . Este modelo estructural se presenta en la Figura 4-1.

Figura 4-1. Estructura de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ vista a lo largo de la dirección [001]. Información cristalográfica tomada de Vogt, *et al.*[73].



Los momentos magnéticos refinados de los resultados de difracción de neutrones, para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$, fueron $2,7 \mu_B$ para el Co^{2+} y $4,1 \mu_B$ para el Co^{3+} , por lo que los autores sugieren un ordenamiento de carga entre Co^{3+} IS ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$, $\mu_{so} = 2,85 \mu_B$) y Co^{2+} HS ($t_{2g}^5 e_g^2$, $S = 3/2$, $\mu_{so} = 3,87 \mu_B$). Esto demuestra que la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ experimenta una transición de espín bajo a alto al disminuir la temperatura cuando su estructura magnética es AFM, que es promovida por un fenómeno de ordenamiento de carga a largo alcance.

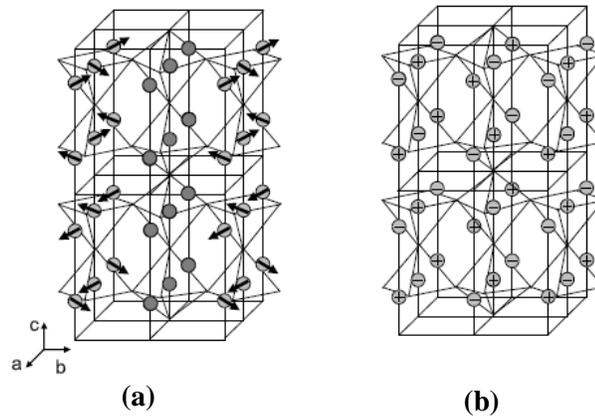
Zhou y Lin [74], fueron los primeros en detallar la superestructura de la cobaltita no estequiométrica $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ elucidando una superestructura tetragonal $3ap \times 3ap \times 2ap$ al usar la técnica de difracción de electrones (SAED) para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,44}$. Este modelo se basa en la ocupación de 4/9 de las posiciones de Wyckoff de los iones de cobalto en entornos octaédricos y

5/9 de las posiciones de los iones de cobalto con entornos piramidales, con lo que pares de iones oxígeno separados por vacancias a lo largo de los ejes cristalográficos a y b se encuentran en la capa ($YO_{0,44}$). Este modelo estructural ha sido utilizado para describir el ordenamiento propio de cobaltitas $RBaCo_2O_{5+\delta}$ con $R = Tb, Dy, Ho$ e Y [72, 75, 76] y contenidos de oxígeno $0,25 \leq \delta \leq 0,44$. [8].

Khalyavin, *et al.* [8], estudiaron mediante difracción de neutrones la estructura de la cobaltita $YBaCo_2O_{5+\delta}$ ($\delta = 0,50$ o $0,44$), generando un gran aporte al entendimiento de las superestructuras. Según los autores a temperatura ambiente las cobaltitas $RBaCo_2O_{5+\delta}$ presentan tres tipos posibles de superestructuras, a medida que las vacancias de oxígeno en la capa (YO) van siendo ocupadas y los entornos de coordinación de los iones cobalto, que inicialmente son piramidales pasan a ser octaédricos. Estos autores concluyen que la estructura de la cobaltita $YBaCo_2O_{5,5}$ es ortorrómbica con grupo puntual $Pmma$ y celda unidad $2ap \times 2ap \times 2ap$ entre 190 y 295 K con dos posiciones octaédricas ocupadas por iones Co^{3+} , diamagnéticos (LS) y paramagnéticos (HS) respectivamente. Estos iones forman un ordenamiento intercalado en el plano ac , y se encuentran separados por iones Co^{3+} coordinados en forma piramidal con configuración de alto espín. A $T_c \sim 290$ K la subestructura de los iones cobalto en los sitios octaédricos es responsable de la fase paramagnética, mientras que a $T_i \sim 260$ K la cobaltita experimenta una transición a la fase antiferromagnética, ya que el material experimenta una frustración magnética promovida por la excitación térmica de los iones cobalto diamagnéticos. Por debajo de $T_L \sim 190$ K, ocurre una transición a una segunda fase antiferromagnética, acompañada por cambios en la simetría cristalina ($2ap \times 2ap \times 2ap \rightarrow 2ap \times 2ap \times 4ap$).

Por otra parte, la cobaltita $YBaCo_2O_{5,44}$ presenta simetría tetragonal $P4/mmm$, $2ap \times 2ap \times 2ap$ y con ordenamiento de iones Co^{3+} paramagnéticos y diamagnéticos en posiciones octaédricas. Esta fase experimenta un cambio de parámetros de red a $3\sqrt{2}ap \times 3\sqrt{2}ap \times 2ap$, al disminuir la temperatura. El ordenamiento magnético entre $160 \text{ K} < T < 290 \text{ K}$ presenta iones Co^{3+} diamagnéticos acoplados de forma antiferromagnética y la magnetización medida se debe a los acoplamientos de iones Co^{3+} en dos posiciones octaédricas diferentes y con diferentes estados de espín.

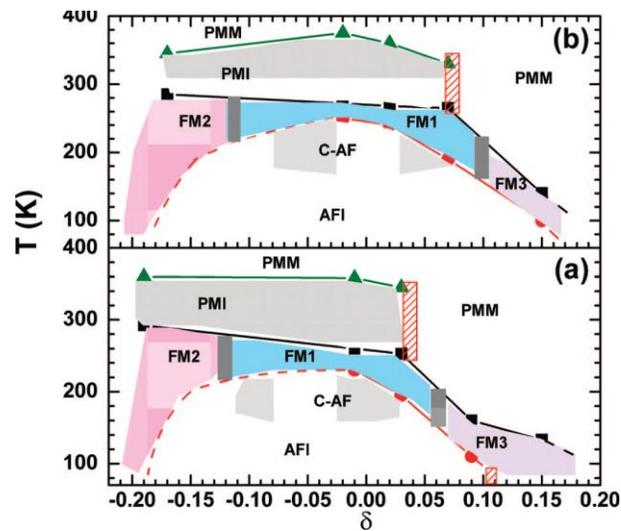
Figura 4-2. Fases magnéticas coexistentes en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ a bajas temperaturas (a) AFM en espiral, sitios octaédricos ocupados por iones Co^{3+} no magnéticos y (b) AFM tipo G, los signos + y – identifican los momentos magnéticos opuestos. Tomado de Kosleko, D. *et al.* [77].



Rautama y Caignaert, *et al* [14] describen muy bien la superestructura con simetría ortorrómbica $Pmmm\ 1ap \times 2ap \times 2ap$, considerada así porque en las capas (RO) o $[\text{RO}_{0.5}]$ se da la intercalación de filas de iones oxígeno y canales de vacancias que se proyectan a lo largo del eje a ; además de iones Co^{3+} con entornos de coordinación piramidales alternados por capas de octaedros, que se prolongan a lo largo del eje b . Aunque este modelo ha sido observado para toda la serie de cationes de tierras raras e itrio [72, 74, 78], es característico de contenidos de oxígeno $0,5 \leq \delta \leq 0,52$ y se encuentran pocos reportes con la información cristalográfica detallada. Kosleko, D. *et al.* [77], estudiaron dicha superestructura centrándose en los cambios magnéticos de la cobaltita a bajas temperaturas. A temperatura ambiente la cobaltita es ortorrómbica, $P\ mmm, 1ap \times 2ap \times 2ap$. A $T_c \sim 295\ \text{K}$, El material presenta magnetización asociada a una fase ferrimagnética o antiferromagnética canteda. Por debajo de $260\ \text{K}$ reportan dos transiciones a fases antiferromagnéticas a $T_{N1} \sim 260\ \text{K}$ y a $T_{N2} \sim 190\ \text{K}$; asumiendo la coexistencia de ambas a bajas temperaturas y considerando la formación de una fase $2ap \times ap \times 2ap$, denominada $2c$ -AFM por debajo de T_{N1} constituida por iones Co^{3+} HS en sitios piramidales con momentos magnéticos orientados en el plano ab y girados cerca de 90° , con respecto a los iones Co^{3+} vecinos. Estos iones dan origen a una estructura magnética en espiral; mientras que los momentos de los iones Co^{3+} en los sitios octaédricos son nulos (LS). La segunda fase AFM corresponde a un arreglo colineal tipo G, de iones Co^{3+} HS, en sitios piramidales y Co^{3+} IS en sitios octaédricos, aunque es posible una mezcla dinámica de estados LS y HS en relación 1:1. En la Figura 4-2, se presentan las dos estructuras magnéticas planteadas por Kosleko, D. *et al.* [77].

Aunque en la literatura no se encontró un diagrama de fase estructural o magnético para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; Raveau, B., *et al.*[56] reportan el diagrama de fase magnético en función de la desviación de la estequiometría de oxígeno desde 5,5, para cobaltitas análogas de Europio y Samario $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$), que se presenta en la Figura 4-3. Según los autores estos diagramas de fases son iguales a nivel cualitativo, ya que ambos materiales pasan de ser paramagnéticos aislantes (PMI) a paramagnéticos metálicos cuando $\delta > 0,05$. En la región $\sim -0.13 < \delta < \sim 0.06$ ambos materiales muestran una fase ferromagnética (FM1) y antiferromagnética canteda C-AF, con transición a una segunda fase ferromagnética (FM2) para contenidos de oxígeno menores del ideal, que se extiende hasta temperaturas bajas, mientras que para contenidos de oxígeno mayores ($\delta = 0,07$) se evidencia la transición a una tercera fase ferromagnética (FM3), presente hasta temperaturas bajas.

Figura 4-3. Diagrama de fases de (a) $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$ y (b) $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$. FM1, FM2 y FM3, aislante paramagnética (PMI), metal paramagnética (PMM), antiferromagnética canteda (CAF), y aislante antiferromagnética (AFI). Tomado de Raveau, B., *et al.*[56]



5. Metodología

El desarrollo metodológico de este trabajo se resume en cuatro etapas. La primera es la etapa de síntesis de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, mediante las diferentes variantes del método del precursor polimérico y el método de reacción de estado sólido, con el fin de determinar las condiciones apropiadas para la obtención del material. La segunda etapa, es la etapa de variación de la estequiometría de oxígeno mediante tratamientos térmicos; mientras que la tercera etapa corresponde al protocolo de análisis químico usado para la cuantificación del oxígeno no estequiométrico. La cuarta etapa corresponde a la descripción breve de las técnicas estándares de caracterización de materiales utilizadas. A continuación se describe con más detalle cada etapa de la metodología.

5.1 Síntesis de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

5.1.1 Método del precursor polimérico

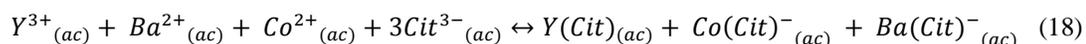
Los métodos químicos de síntesis de materiales se basan en la obtención de un precursor soluble o dispersable en un solvente. Para el caso particular de los métodos usados en este trabajo, todos se basan en la capacidad de formación de quelatos por parte de ácidos policarboxílicos, siendo esta dependiente del pH del medio, además de estar presente la posibilidad de precipitación de los cationes metálicos como hidroxilos que también es dependiente del pH del medio. Por lo tanto, en este trabajo se determinó inicialmente el pH adecuado de síntesis para cada una de las variantes del método del precursor polimérico mediante cálculos de equilibrio químico basados en sistemas acuosos a 70 °C, utilizando la base de datos *Hydra* [79], y el graficador *Medusa*. Ambos de distribución gratuita del “KTH Royal Institute of Technology”.

Luego de la determinación del pH de síntesis, se procedió a la obtención de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, en forma policristalina por las variantes del método del precursor polimérico. Se utilizaron nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 97,7%), nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, J. T. Baker 99.0 %) y nitrato de Itrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99.9 %) como precursores y como agentes complejantes se utilizaron ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Carlos Erba 99.5 %) para la variante

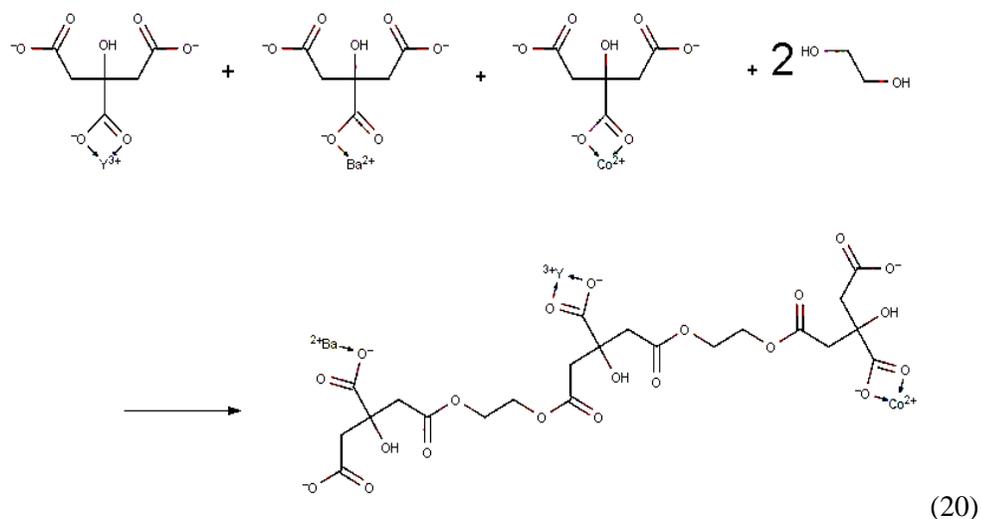
clásica, ácido etilendiaminotetraacético ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, Carlos Erba, 98,5 %) para la variante modificada y la mezcla de ambos para la variante no selectiva.

Inicialmente se disolvieron cantidades estequiométricas de los precursores en agua a 70 °C con constante agitación, luego se disolvieron los ácidos carboxílicos con base en la relación C/M = 2 para la síntesis con ácido cítrico, (donde C corresponde a las moles de ácido y M a las moles totales de los cationes metálicos) y C/M = 1 para la síntesis con EDTA. Para el caso de la variante no selectiva se utilizó la mitad de las moles de cada ácido tratando de mantener las relaciones estequiométricas de cada agente complejante.

Posteriormente, el pH fue ajustado entre 6,0 y 8,0, por adición de hidróxido de amonio concentrado, este valor garantiza la mayor formación de complejos metálicos según los diagramas de composición fraccional de los sistemas descritos más adelante, evitando que se presente precipitación como hidróxidos. Las reacciones de complejación bajo estas condiciones, se muestran a continuación:



El calentamiento y la agitación se mantuvieron para solubilizar todos los reactivos adicionados. Luego a las soluciones formadas para cada variante de síntesis, se adicionó etilenglicol ($C_2H_6O_2$, Panreac 99 %) como agente polimerizante en una proporción EG/C = 4 y se aumentó la temperatura hasta 120 °C, para garantizar la polimerizaciones de los sistemas y formación de geles de color violeta, mediante la reducción de volumen por evaporación. En la ecuación 20, se presenta la reacción de esterificación entre los complejos metálicos y el etilenglicol, que es la base de la polimerización.



Los geles formados se calentaron en baño de arena a 120 °C para convertirlos en resinas de color negro, que fueron molidas, en mortero de ágata y tratadas térmicamente inicialmente a 350 °C y 500 °C por periodos de 5 horas a una velocidad de calentamiento de 5 °C /min en atmósfera de aire. Seguidos de tratamientos térmicos a temperaturas de 800 °C, 1000 °C o 1100 °C por periodos de 15 o 30 horas con la misma velocidad y la misma atmósfera. El tratamiento térmico de las resinas se desarrolló por etapas con el fin de garantizar la total eliminación de la materia orgánica. En la Figura 5-1 se presentan las etapas de las variantes de la ruta de síntesis del precursor polimérico, mientras que en la Figura 5-2 se resume la metodología de síntesis del precursor polimérico, que es equivalente para las tres variantes implementadas.

Figura 5-1. Intermedios del proceso de síntesis por la ruta del precursor polimérico: (a) solución, (b) gel, (c) resina y (d) polvo.

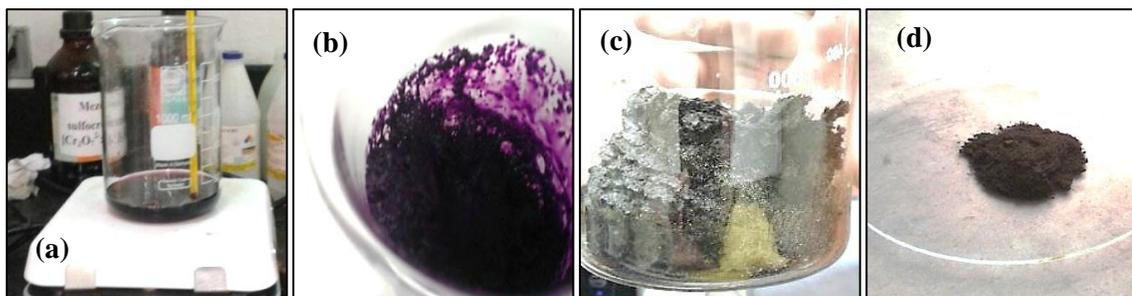
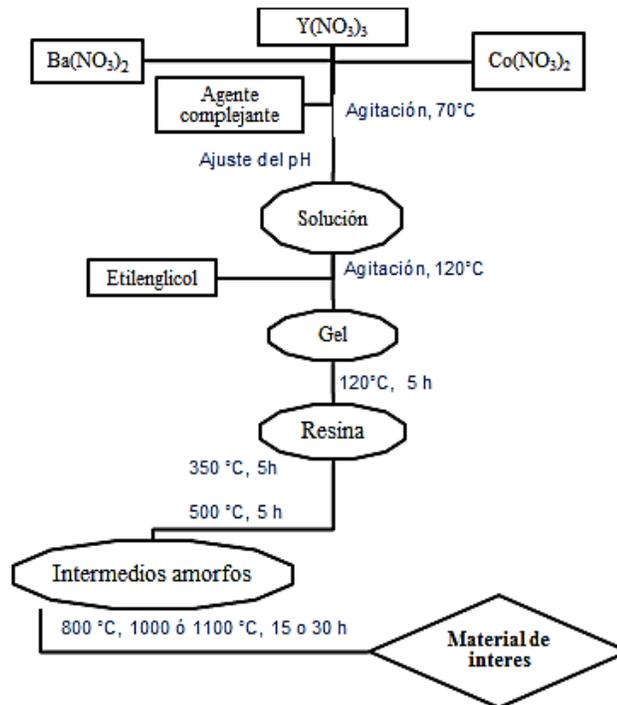
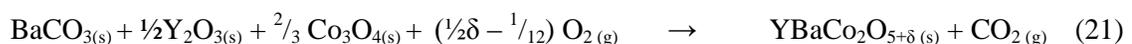


Figura 5-2. Diagrama de flujo de la metodología desarrollada para las variantes del método del precursor polimérico.



5.1.2 Reacción en estado sólido

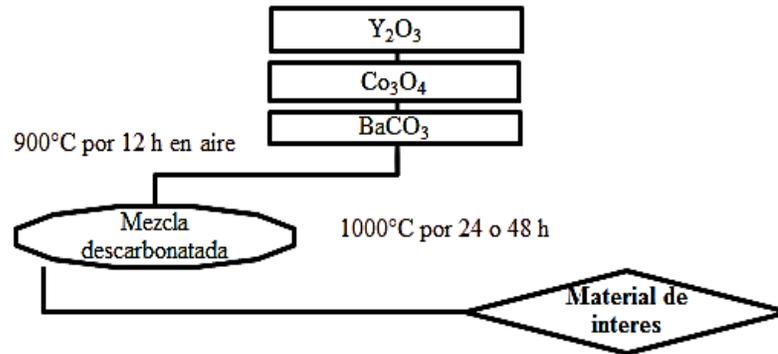
Para la obtención de las muestras policristalinas de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ por el método de reacción en estado sólido, se utilizaron carbonato de bario (BaCO_3 ; Alfa-Aesar, 99,8 %) , óxido de Itrio (Y_2O_3 ; Aldrich, 99,99 %) y óxido de cobalto (Co_3O_4 ; Aldrich, 99,5 %) como precursores. Inicialmente, cantidades estequiométricas de los precursores, fueron mezcladas y molidas en un mortero de ágata hasta que se observó un polvo fino y grisáceo homogéneo. Posteriormente, la mezcla fue calentada a 900°C por 12 h, con la finalidad de eliminar humedad, impurezas y descomponer los iones carbonato del precursor de bario. La reacción global del proceso se muestra a continuación:



Posteriormente, la mezcla fue nuevamente molida y calcinada a 1000°C por 24 o 48 horas, con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire, usando en un horno tubular con

tubo de alúmina, fabricado por Industrias Terrígeno. La Figura 5-3, resume la metodología desarrollada para la obtención de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ por esta ruta de síntesis.

Figura 5-3. Diagrama de flujo para la metodología de síntesis por reacción en estado sólido.



En la tabla 5-1 se resumen las muestras obtenidas por las diferentes rutas de síntesis: reacción en estado sólido (SS), variante clásica, modificada y no selectiva del método del precursor polimérico (PP), junto a las respectivas temperaturas y tiempos de tratamiento térmico. También se presenta la nomenclatura utilizada para las muestras.

Tabla 5-1. Resumen de muestras obtenidas en la etapa de síntesis

Método de síntesis	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Nombre
SS	1000	24	SS100024
		48	SS100048
PP clásico	800	15	PPC80015
	1000		PPC100015
PP Modificado	800	15	PPM80015
	1000		PPM100015
PP No selectivo	800	15	PPS80015
	1000		PPS100015
	1000	30	PPS100030
	1100	15	PPS110015

5.2 Variación del contenido de oxígeno

La variación del contenido de oxígeno se desarrolló mediante tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno en un horno tubular de la casa Terrígeno, sobre las muestras policristalinas que presentaron mejores resultados en la etapa de síntesis. Los tratamientos se desarrollaron a 350, 500 y 700 °C por periodos de 5 horas, bajo una presión de 2,0 atm y un flujo de 0,5 L/min, introduciendo las muestras en un tubo de cuarzo, para mantener la atmósfera. Las muestras fueron sometidas a un proceso de enfriamiento súbito por retiro rápido del horno, alcanzando temperatura ambiente en pocos minutos.

También fue considerada en esta etapa la muestra sin tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno a modo comparativo. En la Figura 5-4, se muestra el montaje usado para dichos tratamientos y en la Tabla 5-2 se presenta el resumen de las muestras obtenidas en esta etapa, junto a las condiciones térmicas y la nomenclatura de las mismas.

Figura 5-4. Montaje para tratamiento térmico en atmósfera controlada de oxígeno.

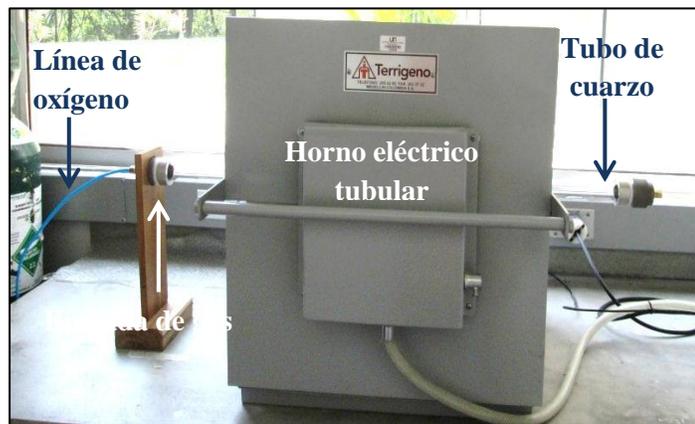
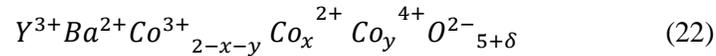


Tabla 5-2. Resumen de muestras obtenidas en la etapa de variación de oxígeno

Muestra	Temperatura (°C)	Atmósfera
Y-Air	-----	Aire
Y-O350	350	Oxígeno
Y-O500	500	Oxígeno
Y-O700	700	Oxígeno

5.3 Determinación de la estequiometría de oxígeno

El contenido de oxígeno en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ y de manera general en las cobaltitas laminares $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ es dependiente de la fracción molar de los iones Co^{2+} , Co^{3+} y Co^{4+} en el material, ya que los otros cationes presentes en el material solo tienen un estado de oxidación (II en el caso de bario y III para el Itrio). Para establecer dicha relación se planteó la fórmula del material, considerando los iones Co^{2+} y Co^{4+} como dopantes de los iones Co^{3+} :



Considerando el principio de electroneutralidad en el material sólido constituido por iones.

$$1(3) + 1(2) + [2 - x - y(3)] + x(2) + y(4) + [5 + \delta](-2) = 0 \quad (23)$$

Simplificando y despejando la desviación de la estequiometría de oxígeno en el material δ por efecto del dopaje

$$\delta = \frac{(1-x-y)}{2} \quad (24)$$

La ecuación 24, permite determinar la desviación de la estequiometría del material de una manera sencilla, partiendo de la cuantificación de los iones cobalto con diferentes estados de oxidación en el material y aprovechando la química de óxido-reducción del cobalto.

5.3.1 Determinación de Co^{3+} y Co^{4+}

Para la cuantificación de los iones de cobalto con estados de oxidación mayores Co^{3+} y Co^{4+} se utilizó el método yodométrico, cuyo principio de determinación es indirecto y se basa en la capacidad que poseen los iones Co^{3+} y Co^{4+} de oxidar al ion yoduro I^- , formando el ión triyoduro:



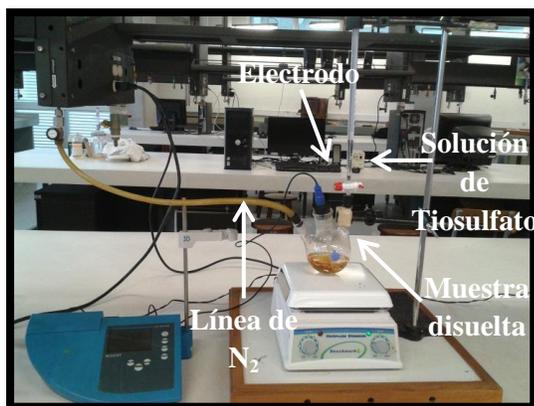
Para la detección de la concentración del ion triyoduro se utilizó la titulación potenciométrica, mediante una solución estandarizada de tiosulfato de sodio. De acuerdo con la reacción:



Es indispensable desarrollar la determinación en dos etapas para determinar de manera independiente los iones Co^{+3} y Co^{4+} [80].

Para la primera determinación potenciométrica, se disolvieron 20 mg de la muestra en 10 ml de la solución de HCl y se adicionó un exceso de yoduro de potasio (aprox. 2,0 g). Reduciendo los iones de cobalto (IV) presentes en la muestra y formando una cantidad estequiométrica de triyoduro. Para la segunda determinación se disolvió la misma cantidad de muestra en 10 ml de la solución de HCl que contenía un exceso de yoduro de potasio previamente disuelto, reduciendo todos los iones de cobalto hasta Co^{2+} [81]. En ambas determinaciones el triyoduro generado se tituló con una solución 0,025 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, 99,5 %), previamente estandarizada con una solución patrón de Cu^{2+} (Panreac, 1000 mg/1 L, Cu en HNO_3 2-5 %, calidad ICP). La detección del punto final se desarrolló usando un electrodo Ag/AgCl en un pHmetro Schott, modelo LAB 850. En la Figura 5-5, se muestra el montaje utilizado para la determinación potenciométrica.

Figura 5-5. Montaje para la determinación potenciométrica del contenido de oxígeno en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.



Debido a que el ion triyoduro es altamente sensible a la oxidación por parte del oxígeno del aire, el sistema de disolución de la muestra se mantuvo bajo un flujo continuo de nitrógeno gaseoso y las soluciones utilizadas también fueron purgadas previamente con el mismo gas.

Todos los ensayos se desarrollaron por triplicado, y se utilizó la prueba LSD de Fisher (Least significant difference), para evaluar la diferencia significativa de los resultados.

5.3.2 Determinación de cobalto total

El Co^{2+} fue determinado por diferencia, a través del cobalto total. Este fue cuantificado mediante espectrofotometría. Para esto 20 mg de muestra fueron mezclados con 20 ml de HCl 0,1 M con calentamiento y agitación hasta completa disolución. Luego, la disolución fue transferida a un matraz aforado de 100 mL, se neutralizó adicionando 10 ml de buffer pH 5,0 (ácido acético/acetato de sodio) y 10 mL de NaOH 0,1M, aforando con agua destilada. Posteriormente, se tomó una alícuota de 2,0 mL y se transfirió a un matraz de 20 mL, al que previamente fueron adicionados 5 mL de solución de KSCN al 10,0 % (g/mL) y 12,5mL de acetona; llevando hasta la marca con agua destilada. Pasados 20 min la absorbancia de la solución azul generada, se midió a 620 nm.

El contenido de cobalto en la muestra se calculó mediante la ecuación de la recta de calibración, obtenida por medición de estándares de 2,0, 5,0, 10,0, 20,0 y 40,0 ppm preparados por dilución de un estándar de Co^{2+} (Panreac, 1000 mg/1 L, Cu en HNO_3 2-5 %, calidad ICP).

Los ensayos también fueron desarrollados por triplicado y también se utilizó la prueba LSD de Fisher.

5.4 Caracterización

La caracterización de las muestras policristalinas fue realizada utilizando métodos estándares para la medición de las propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas de materiales. Las muestras de la etapa de síntesis fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de dispersión de energía y difracción de rayos X. La descomposición térmica de las resinas precursoras en las variantes del método del precursor polimérico fue monitoreada por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC); al igual que la variación de oxígeno en atmósfera de oxígeno en la cobaltita. Las muestras obtenidas en la etapa de variación de oxígeno fueron caracterizadas por DRX acompañada del método Rietveld, espectroscopia Infrarroja, microscopia electrónica de barrido y magnetometría de muestra vibrante.

Los aspectos más relevantes de estas técnicas se describen brevemente a continuación.

5.4.1 Caracterización térmica

Para estudiar la descomposición térmica de las resinas precursoras de las síntesis química y para indagar acerca de la variación de oxígeno en la cobaltita, se utilizó un analizador térmico simultáneo (STA) marca NETZSCH serie STA 409CD que cuenta con un sensor de análisis termogravimétrico (TG), funciona en un intervalo de 20-2000°C y esta acoplado a un calorímetro de barrido diferencial (DSC) del laboratorio de caracterización de materiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Los ensayos fueron desarrollados desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera de aire para la descomposición térmica y desde temperatura ambiente y hasta 750 °C, con velocidad de 10 °C/min y atmósfera de oxígeno para la variación de oxígeno.

5.4.2 Caracterización estructural

- Difracción de rayos X

La indexación de las fases de las muestras de síntesis y el estudio cristalográfico de las muestras de la variación de oxígeno se desarrollaron por medio de difracción de rayos X (DRX). Para este propósito, se utilizó un difractómetro de doble círculo multipropósito X-pert-Pro PANanalytical del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Los difractogramas θ - 2θ fueron tomados en una geometría Bragg-Brentano con radiación Cu-K α ($\lambda=0.15406$ nm). Siendo 2θ al ángulo entre la radiación incidente y el detector y θ el ángulo de Bragg. Los difractogramas fueron tomados en un rango comprendido entre 20-90° con pasos de 0,013°.

- Método Rietveld

Para determinar la información cristalográfica de las muestras obtenidas en la etapa de variación de oxígeno se utilizó el método Rietveld. Este método, denominado así en honor a su desarrollador Hugo M. Rietveld [82], es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de extraer la mayor cantidad de información cristalográfica solapada del difractograma de una muestra policristalina, a

partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al mismo a través de mínimos cuadrados [83]. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula como:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (20)$$

En esta función, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente; W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria se desarrolla sobre todos los puntos del patrón de difracción. $y_{i(cal)}$ es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción.

$$y_{i(cal)} = s \sum_{K=hkl} L_K |F_K|^2 \mathcal{P}(2\theta_i - 2\theta_K) P_k A + y_i^{fondo} \quad (21)$$

Siendo s el factor de escala, L_K resume los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; \mathcal{P} es la función que describe el perfil de la reflexión; P_k es la función de orientación preferencial, A es el factor de absorción, F_K es el factor de estructura de la K -ésima reflexión de Bragg y y_i^{fondo} es la intensidad del fondo del i -ésimo paso. El factor de estructura se describe como:

$$|F_k| = \sum_j^{celda} N_j f_j e^{[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]} e^{-M_j} \quad (22)$$

f_j y N_j son los factores de forma y multiplicidad respectivamente; x_j , y_j y z_j corresponden a las coordenadas relativas del j -ésimo átomo en la celda unidad y h , k , l son los índices de Miller. M_j se define como $M_j = 8\pi^2 U \sin(\theta) / \lambda^2$, donde U es el factor térmico para cada átomo[23].

El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible [84].

En este trabajo se desarrolló una rutina de refinamiento por medio del paquete de programas *Fullprof* suite (Versión 2011), desarrollado por Rodríguez-Carvajal [85]. Basado en los valores óptimos para parámetros generales como la función polinómica del ruido o fondo, el factor de escala de las fases indexadas y el ancho a la altura media de los picos (FWHM), además de parámetros intrínsecos o cristalográficos tales como los parámetros de red y las posiciones atómicas. Para todos los casos los picos de los difractogramas fueron modelados utilizando la función Pseudo-Voigt y la rutina se desarrolló con 10 ciclos de refinamiento.

Los parámetros de ajuste o valores “R”, utilizados como evaluadores de los refinamientos fueron: R_{wp} (residual del patrón completo), que es una medida directa de la certeza de la minimización.

R_{exp} (residual esperado), que es el parámetro que refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción. R_b (residual de bragg), el cual refleja la calidad del modelo estructural y los datos cristalográficos como grupo espacial, parámetros de red, posiciones atómicas y factor de ocupación de los átomos o iones. El ajuste de bondad o valor “*chi cuadrado*” (χ^2) que es el parámetro más reportado en la literatura y describe la relación entre R_{wp} y R_{exp} , para el cual se considera que el refinamiento es de mejor calidad entre más cercano a 1 sea su valor [84].

▪ Espectroscopia Infrarroja

Se realizaron medidas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier sobre las muestras obtenidas en la etapa de variación de oxígeno, con el propósito de elucidar los entornos de coordinación de los iones cobalto en la estructura. Estos espectros se tomaron mediante un espectrofotómetro Spectrum Two FT-IR de la casa comercial PerkinElmer del grupo de Síntesis y Reactividad de Compuestos Orgánicos de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, desarrollando las mediciones empleando pastillas de KBr, bajo el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con un número total de 12 barridos. Los espectros fueron tratados para sustraer la línea de fondo en la región entre 700 y 550 cm^{-1} y deconvolucionar las bandas presentes en esta región en picos de Gaussianos o Lorentzianos.

5.4.3 Caracterización Morfológica

Las morfologías de las muestras policristalinas, tanto de la etapa de síntesis como de la etapa de variación de oxígeno, fueron observadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un microscopio JEOL (5910LV) del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Además se verificó la presencia de los cationes y semi-cuantitativamente se determinó la relación estequiométrica de los mismos, mediante análisis de la composición química usando espectroscopia de dispersión de energía. (EDS).

5.4.4 Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de las muestras policristalinas con oxígeno no estequiométrico variado fueron estudiadas mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Versalab (Quantum desing), del grupo de Física de materiales de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. En este equipo se desarrollaron mediciones entre 50 y 350 K y campos magnéticos entre -3 y 3 T. Para caracterizar magnéticamente las muestras se obtuvieron curvas M (T) bajo enfriamiento en campo cero (Zero Field Cooling) y bajo enfriamiento en campo (Field Cooling) aplicando campos de 200 Oe; además se obtuvieron curvas M (H) variando el campo desde 0 hasta 3 T (30000 Oe), a diferentes temperaturas.

6. Resultados y Discusión

6.1 Obtención de polvos de $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

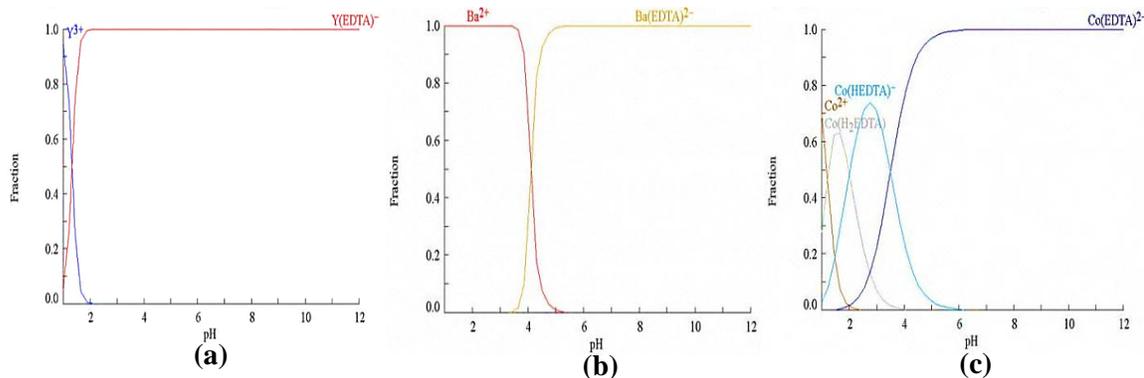
6.1.1 Variantes del método del precursor polimérico

La obtención de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, por el método del precursor polimérico o método Pechini se desarrolló por medio de la variante clásica, modificada y no selectiva. Las tres variantes de síntesis fueron desarrolladas a pH entre 6,0 y 8,0 para potencializar la capacidad complejate de los ácidos carboxílicos de acuerdo a los resultados presentados a continuación.

- pH adecuado de síntesis

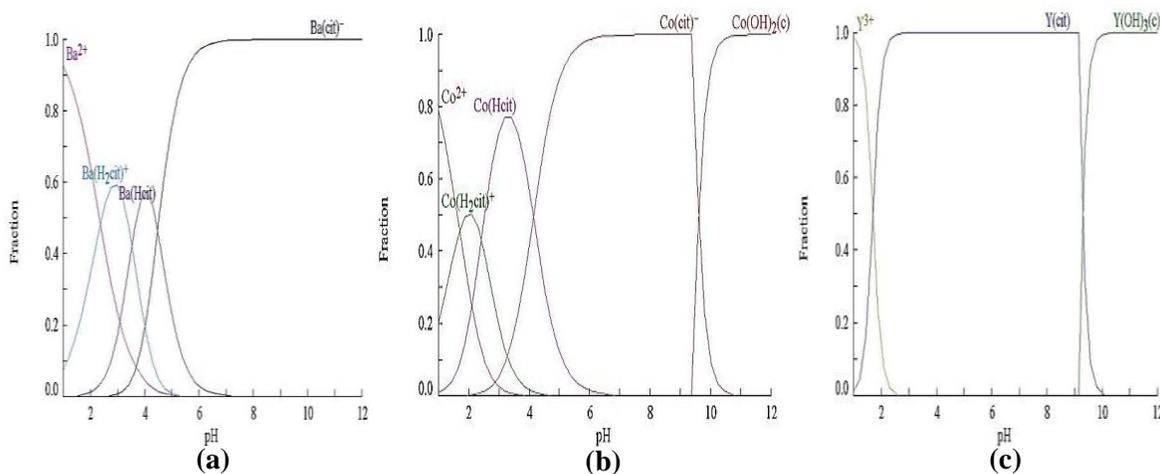
En las Figuras 6-1 se presentan los diagramas fraccionales en función del pH, de las especies químicas formadas entre los cationes Ba^{2+} , Co^{2+} e Y^{3+} y el EDTA obtenidos por simulación con los software Hydra y medusa. En estos diagramas se observa la elevada afinidad de la especie EDTA^{4-} por los cationes divalentes, ya que a $\text{pH} > 5$, acompleja todos los iones Ba^{2+} y Co^{2+} , mientras que con el Y^{3+} se da este fenómeno a $\text{pH} > 2$. Mediante los resultados mostrados en estos diagramas se consideró que el valor indicado en la etapa de síntesis por la variante del método del precursor polimérico modificado debería ser entre 5 y 6; evitando que a pH mayores se generara la precipitación de los cationes en forma de hidróxidos.

Figura 6-1. Diagramas fraccionales de estabilidad de los complejos formados por el EDTA y los cationes metálicos (a) Y^{3+} (b) Ba^{2+} y (c) Co^{2+} .



La Figura 6-2 presenta los diagramas de estabilidad de los complejos formados entre los cationes Ba^{2+} , Co^{2+} e Y^{3+} y el ácido cítrico en función del pH. Para el caso del Ba^{2+} (Figura 6-2a) se observa que los complejos $\text{Ba}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ y $\text{Ba}(\text{HCit})$ son estables entre pH 2 y 5, mientras que a pH entre 5 y 12 solo es estable el complejo $\text{Ba}(\text{Cit})^-$, acomplejando el 100% del Ba^{2+} . El diagrama fraccional del Co^{2+} (Figura 6-2b) muestra un comportamiento similar al del Ba^{2+} , sin embargo la especie más estable es el complejo $\text{Co}(\text{Cit})^-$, y a $\text{pH} > 10$ se da precipitación. En el diagrama fraccional del Y^{3+} (Figura 6-2c), se observa que el complejo $\text{Y}(\text{Cit})$ es muy estable entre pH 3 y 9, siendo predominante la precipitación a pH mayor. Al relacionar los tres diagramas se contempló que la condición apropiada para la síntesis por el método del precursor polimérico clásico debería ser el pH entre 6 y 9, garantizando la mayor formación de complejos para la síntesis.

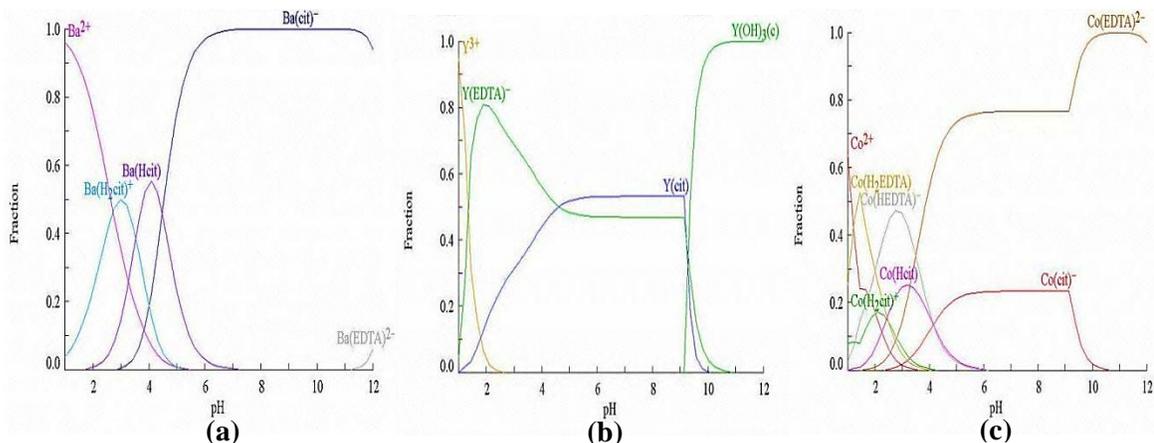
Figura 6-2. Diagramas fraccionales de estabilidad frente al pH de los complejos formados entre el ácido cítrico y los cationes metálicos (a) Ba^{2+} (b) Co^{2+} y (c) Y^{3+} .



Para la variante del método del precursor polimérico no selectiva, se desarrolló la simulación del sistema con la mezclas de los ácidos carboxílicos (Figura 6-3), observándose que los ácidos carboxílicos no interfieren de manera antagónica en la formación de complejos y simplemente se da una repartición de los cationes. En el caso del Ba^{2+} (Figura 6-3a) se observa mayor estabilidad para los complejos formados con el ácido cítrico y no se observan la presencia de complejos con EDTA a lo largo de la escala de pH. En el diagrama del Co^{2+} (Figura 6-3b) se observa que muchas especies complejas son metaestables a $\text{pH} < 5$; mientras que a valores superiores solo son estables el complejo $\text{Co}(\text{EDTA})^{2-}$ y el $\text{Co}(\text{cit})^-$. Para el Y^{3+} , Figura (6-3c) se observa que a pH entre 2 y 5, la especie predominante es $\text{Y}(\text{EDTA})^-$ y a pH cercanos a 5 comienza a hacerse significativa la especie compleja del ácido cítrico $\text{Y}(\text{cit})$ y ambas especies son relativamente igual de estables hasta pH 9.

Con base en los resultados anteriormente presentados, se definió el pH entre 6 y 8, como apropiado para la síntesis por la variante no selectiva del precursor polimérico. Además se observó que la utilización de la mezcla de los dos ácidos carboxílicos no genera inconvenientes en el desarrollo de la síntesis.

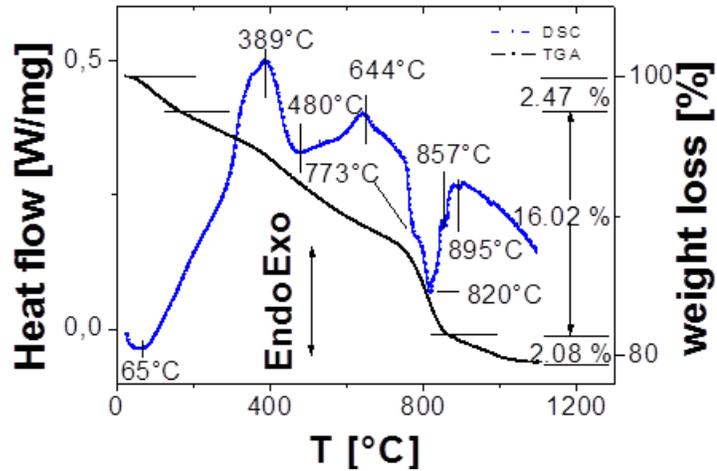
Figura 6-3. Diagramas fraccionales de estabilidad dependiente del pH de los complejos formados entre el ácido cítrico, el EDTA y los cationes metálicos (a) Ba^{2+} (b) Co^{2+} y (c) Y^{3+} .



■ Tratamiento térmico de las resinas

Mediante los análisis térmicos de las resinas obtenidas por las variantes del precursor polimérico, se establecieron los tratamientos térmicos efectuados en la etapa de síntesis. En la Figura 6-4 se presenta el termograma para el tratamiento térmico de la resina obtenida por el método del precursor polimérico clásico; observándose tres pérdidas de masa representativas. La primera pérdida corresponde al 2,47% de la masa y se desarrolla desde temperatura ambiente hasta aprox. 100 °C, corresponde a un fenómeno exotérmico con máximo a 65 °C y es asociada a presencia de humedad en la resina [86]; la segunda pérdida que corresponden al 16,02%, se observa desde aprox. 100°C hasta 864 °C y es acompañada de picos exotérmicos con máximos a 389 y 644 °C, asociados a la descomposición térmica de la materia orgánica de la resina [87] y posiblemente también a la eliminación de agua estructural. Según *Tung-Hsien, H., et al.* [88], la presencia de dos picos exotérmicos puede ser atribuible a la descomposición de la resina en dos etapas, una calcinación parcial con liberación de CO_2 y H_2O alrededor de los 480 °C y el otro pico exotérmico completa la descomposición térmica generando intermedios cristalinos o amorfos.

Figura 6-4. TGA (negro) y curva calorimétrica (DSC) para la descomposición térmica de la resina obtenida por el método del precursor polimérico clásico.



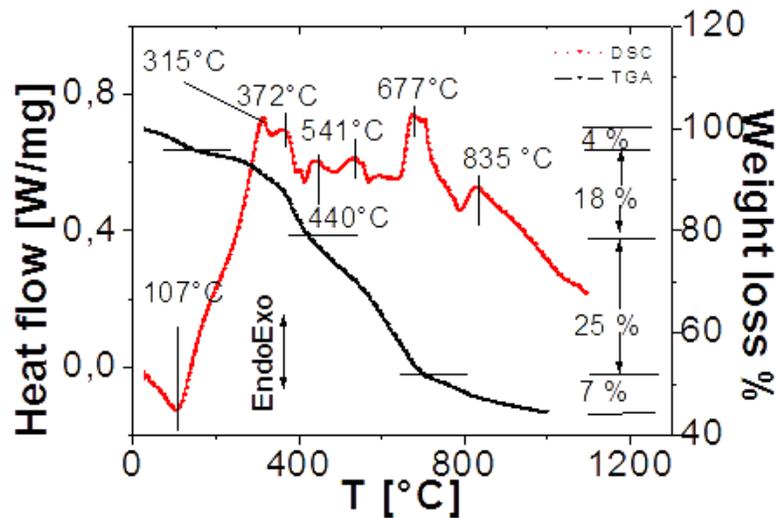
A temperaturas mayores a 800 °C, la curva DSC evidencia disminución de la exotermicidad, ya que está presente un pico endotérmico muy intenso con valor mínimo a 820 °C y parece deberse a un proceso de fusión de una fase intermedia. La última pérdida de masa se observa a partir de los 880 °C, corresponde al 2,08 % y está acompañada de una banda ancha exotérmica que ha sido asociada a procesos de cristalización debido a que la pérdida de masa es mínima en comparación con el fenómeno térmico. Esta banda posee varios máximos que posiblemente corresponden a múltiples transiciones de fases, a cristalización de fases secundarias o a fusión de múltiples fases.

En la Figura 6-5 se presenta el termograma de la resina para el método modificado, observándose un proceso de descomposición térmica de la resina con cuatro pérdidas de masa. La primera pérdida corresponde aproximadamente al 4,0 % de la masa y se observa desde temperatura ambiente hasta 144 °C; está acompañada de un pico endotérmico con mínimo a 108 °C y está también asociado a pérdida de humedad de la resina. La segunda pérdida de masa es aproximadamente del 18,0 %, inicia inmediatamente termina la anterior y se extiende hasta los 420 °C; esta pérdida se encuentra acompañada de una banda con dos máximos exotérmicos a 315,0 °C y 372,0 °C asociadas a descomposiciones parcial de la materia orgánica.

La tercera pérdida de masa es una continuación de la anterior, corresponde al 25,0 % de la masa, inicia alrededor de 420 °C y finaliza a 715 °C. Según la curva del DSC esta pérdida de masa se encuentra acompañada de varios picos exotérmicos de los cuales resaltan los máximos a 440,0 °C y a 542,0 °C, aunque el fenómeno térmico corresponde a altibajos que son propios de un proceso

de descomposición, también puede asociarse a la eliminación de CO_2 por descomposición térmica de carbonatos, principalmente el carbonato de bario que requiere condiciones energéticas drásticas para su eliminación y es probable su formación [67]. Las posibles fases generadas por la descomposición térmica hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, al parecer son inestables debido a que las pérdidas de masa que acompañan su descomposición son prácticamente continuas.

Figura 6-5. TGA (negro) y curva calorimétrica (rojo) de la descomposición termina de la resina obtenida por el método del precursor polimérico modificado.

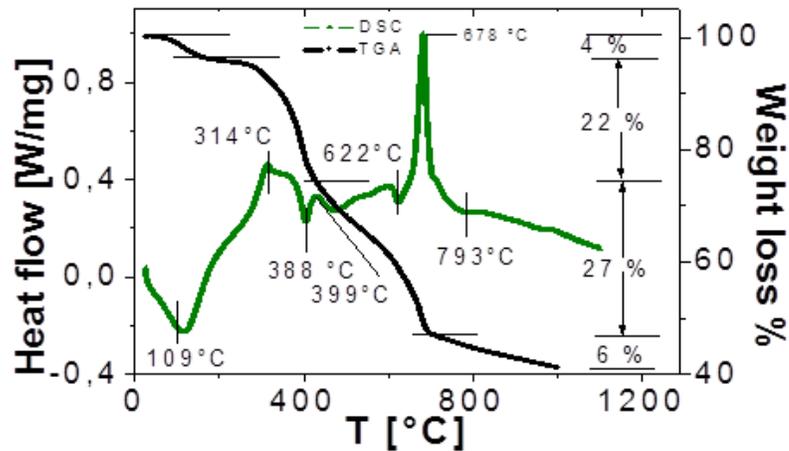


La última pérdida de masa es $\sim 7,0\%$, está acompañada de un pico endotérmico a $835,0\text{ }^\circ\text{C}$ y es asociada a procesos de cristalización debido a que la pérdida de masa es mínima en comparación con el fenómeno térmico.

En la Figura 6-6, se presenta la descomposición térmica de la resina obtenida por el método no selectivo, apreciándose también, cuatro pérdidas de masa: la primera de ellas se da desde temperatura ambiente hasta alrededor de los $193\text{ }^\circ\text{C}$ y está acompañada de un pico endotérmico con máximo a $114\text{ }^\circ\text{C}$, que previamente ha sido asociada a la eliminación de humedad. La segunda pérdida de masa corresponde al $22,0\%$ de la masa, se evidencia desde los $230\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $420\text{ }^\circ\text{C}$ y se encuentra acompañada por altibajos energéticos en los que se destacan la banda exotérmica con máximo a $315\text{ }^\circ\text{C}$, el pico endotérmico con mínimo a $388,0\text{ }^\circ\text{C}$ que son típicos de la primera etapa de descomposición de la resina. La tercera pérdida de masa inicia inmediatamente termina la anterior y corresponde al $27,0\%$; está acompañada por una banda exotérmica con máximo alrededor de $622\text{ }^\circ\text{C}$ y puede asociarse a la segunda etapa de descomposición de la materia

orgánica. También se observa un pico muy intenso con máximo a 678,8 °C, propio del proceso de cristalización, ya que la pérdida de masa asociada también es muy baja.

Figura 6-6. TGA (negro) y curva calorimétrica (verde) de la descomposición termina de la resina obtenida por el método del precursor polimérico no selectivo.



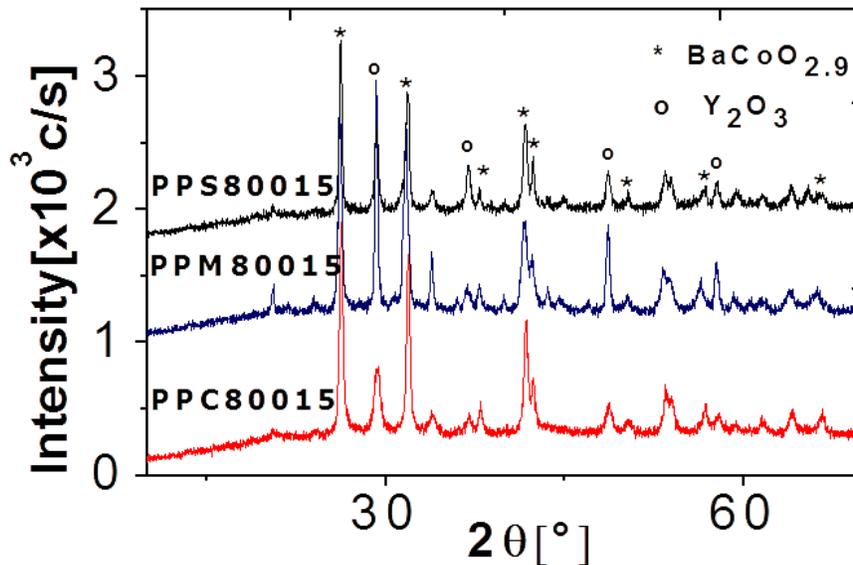
Al comparar la descomposición térmica de las tres resinas, se observa un comportamiento similar tanto en pérdidas de masa, como en fenómenos energéticos asociados. Sin embargo para las resinas sintetizadas por el método modificado y no selectivo las pérdidas de masa son 20 % mayores que las pérdidas de masa de la resina del método clásico; este fenómeno es de esperarse, ya que la masa molar del EDTA es mayor que la del ácido cítrico. Otra diferencia importante se aprecia en la intensidad del pico de cristalización observado a 857, 835 y 680° C, siendo más intenso, más estrecho y estando presente a menor temperatura para el método no selectivo; suponiendo que este método induce a una mejor cristalización. También se observa que la temperatura a la cual finaliza la descomposición térmica de las resinas es menor para el método no selectivo, sugiriendo que mediante esta variante se puede obtener la cobaltita a una menor temperatura.

De acuerdo a los termogramas se definieron los tratamientos térmicos presentados en la metodología de síntesis para tratar de obtener la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ con una cristalinidad que permitiera proceder con los demás estudios y con la variación de la estequiometría de oxígeno. Es necesario someter las resinas a tratamientos térmicos superiores a 800 °C para la obtención de fases cristalinas y es recomendable desarrollar el proceso térmico por etapas según la descomposición térmica.

▪ Caracterización estructural

En la Figura 6-7, se muestran los difractogramas de las muestras policristalinas obtenidos por tratamiento térmico a 800 °C por 15 horas y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire. En esta se observa que bajo estas condiciones de calcinación los polvos presentan fases cristalinas, tal como lo predice el análisis térmico de las resinas, sin embargo, aunque los tres difractogramas presentan el mismo patrón de picos representativos con intensidades lo que indica que están presentes las mismas fases, no se evidencia la presencia de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ al desarrollar la indexación. Las fases identificadas son $\text{BaCoO}_{2.9}$ (JCPDS 00-026-0144) cuya estructura es ortorrómbica y sus parámetros de red son $a = 9,7800 \text{ \AA}$, $b = 5,6260 \text{ \AA}$ y $c = 4,7580 \text{ \AA}$ y la fase Y_2O_3 (JCPDS 01-076-015), con sistema cristalino cúbico y parámetros de red $a = b = c = 10,6000 \text{ \AA}$.

Figura 6-7. Difractogramas de las muestras obtenidas a 800 °C y 15 horas, partiendo de las resinas del precursor polimérico clásico, modificado y no selectivo.

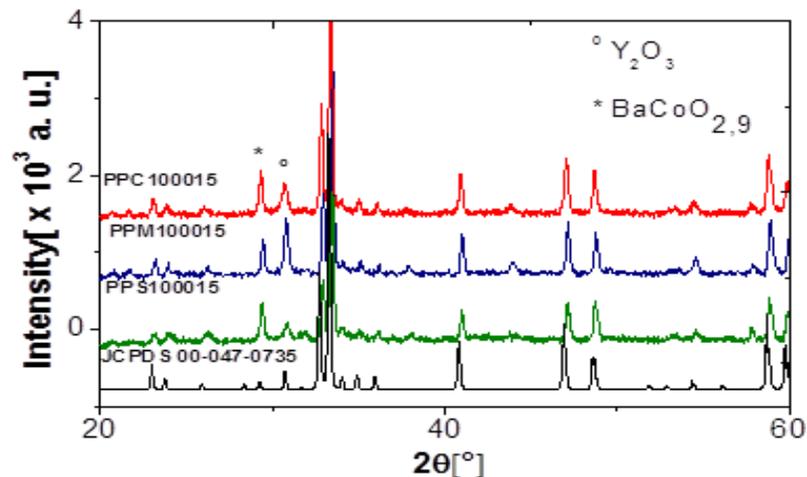


Los resultados demuestran que ninguna de las tres variantes permite obtener la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ de forma directa al descomponer térmicamente las resinas, formando óxidos (Y_2O_3 y $\text{BaCoO}_{2.9}$) como posibles intermedios en la formación del material de interés. Estos resultados son consistentes con los reportados por Zhang, K., *et al* [7], quienes obtuvieron el grupo de cobaltitas

$\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Gd, e Y), utilizando el método del precursor polimérico, reportando la formación de las cobaltitas por tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 900 °C por 15 h. C. Frontera, *et al* [15], también reportan la obtención de las cobaltitas $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ y $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.50}$, por el método del precursor polimérico, utilizando acetatos como precursores y tratamientos térmicos a 1050°C por 24 h para la cobaltita de itrio.

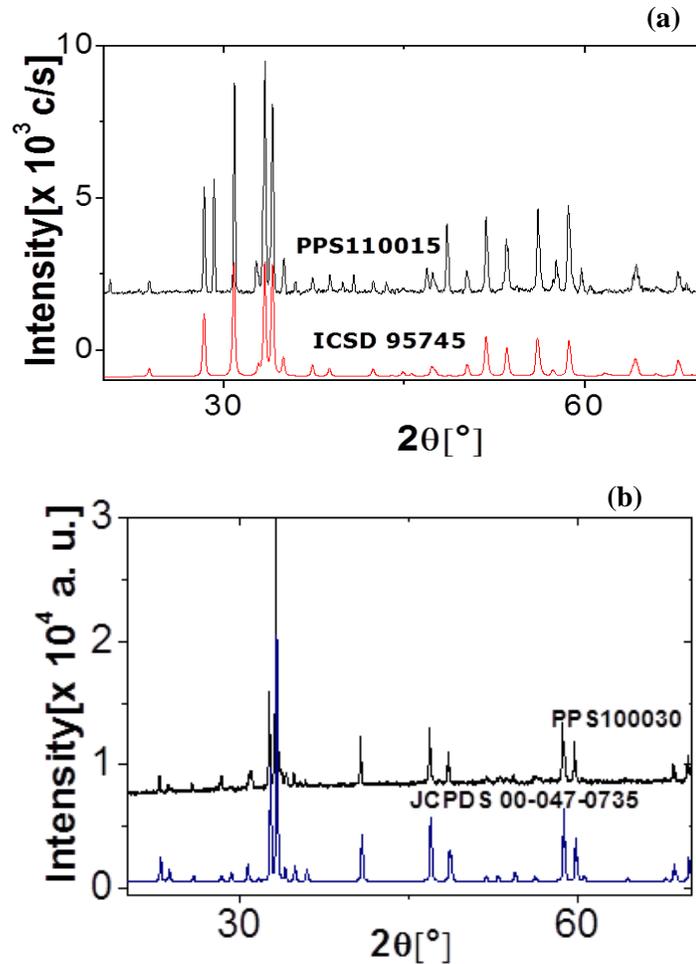
En la Figura 6-8, se observan los difractogramas de los polvos obtenidos por tratamientos térmicos de las resinas a 1000 °C y por 15 horas en atmósfera de aire. La indexación, muestra la presencia de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, con sistema cristalino tetragonal y parámetros de red $a = b = 11,6050 \text{ \AA}$ y $c = 7,4950 \text{ \AA}$, según el registro JCPDS 00-047-073. Además, todos los difractogramas presentan intensidades y anchos de picos similares, sugiriendo que los tres métodos inducen a la misma cristalinidad. También se encuentran presentes como fases secundarias, los óxidos encontrados en las muestras tratadas a 800 °C en los tres difractogramas independiente del agente complejante utilizado, aunque el método no selectivo muestra una menor intensidad de las reflexiones asociadas a la fase $\text{BaCoO}_{2.9}$. Los tratamientos térmicos a 1000 °C por 15 horas demuestran no ser suficientes para obtener la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ con un alto grado de pureza, sugiriendo la necesidad de tiempos de calcinación mayores o temperaturas superiores a los 1000 °C para tal fin.

Figura 6-8. Difractogramas de las muestras obtenidas a 1000 °C por 15 horas, a partir de las resinas del método del precursor polimérico clásico, modificado y no selectivo.



Para mejorar la cristalinidad y eliminar los remanentes de las fases secundarias detectadas se desarrollaron tratamientos térmicos a 1000 °C por periodos de 30 h, y a 1100 °C por 15 horas, manteniendo la atmósfera de aire y las velocidades de calentamiento de 5 °C/min.

Figura 6-9. Difractogramas de la muestra obtenida por el método del precursor polimérico no selectivo (a) calcinada a 1100°C por 15 horas y (b) calcinada a 1000 °C por 30 horas.



Estos tratamientos se hicieron sobre las muestras obtenidas por el método del precursor polimérico no selectivo, debido a que este presentan la menor intensidad de los picos asociados a las fases secundarias. La Figura 6-9(a) presenta el difractograma para el tratamiento térmico a 1100 °C por 15 horas; presentando mejor indexación para la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ conocida como “114”, que para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [89]. Esta fase presenta simetría hexagonal, grupo espacial $P63mc$ (186) y parámetros de red $a = b = 6,2907 \text{ \AA}$ y $c = 10,2691 \text{ \AA}$, según el registro # 95745 del ICSD. Por otro lado en la Figura 6-9(b) se presenta el difractograma para la muestra calcinada por 30 horas (PPS100030), observándose que presenta un excelente indexado a la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ según el registro de la base de datos JCPDS 00-047-0735, además de presentar un aumento significativo de la cristalinidad según la intensidad y la mejor definición de los picos.

Estos resultados sugieren que es necesario un tratamiento térmico de 30 horas para eliminar las fases secundarias y obtener un material con excelente cristalinidad. También se observa que el sistema Y-Ba-Co-O experimenta una transición de fase $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ “112” \rightarrow $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ “114” entre 1000 °C y 1100°C, por lo que es indispensable evitar sobrepasar esta temperatura para obtener el material de interés. Estos resultados son contradictorios con los obtenidos por Urusova, A. S., *et al.*, [90] quienes aseguran obtener la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ por reacción en estado por tratamientos térmicos a 1100 °C (1373 K).

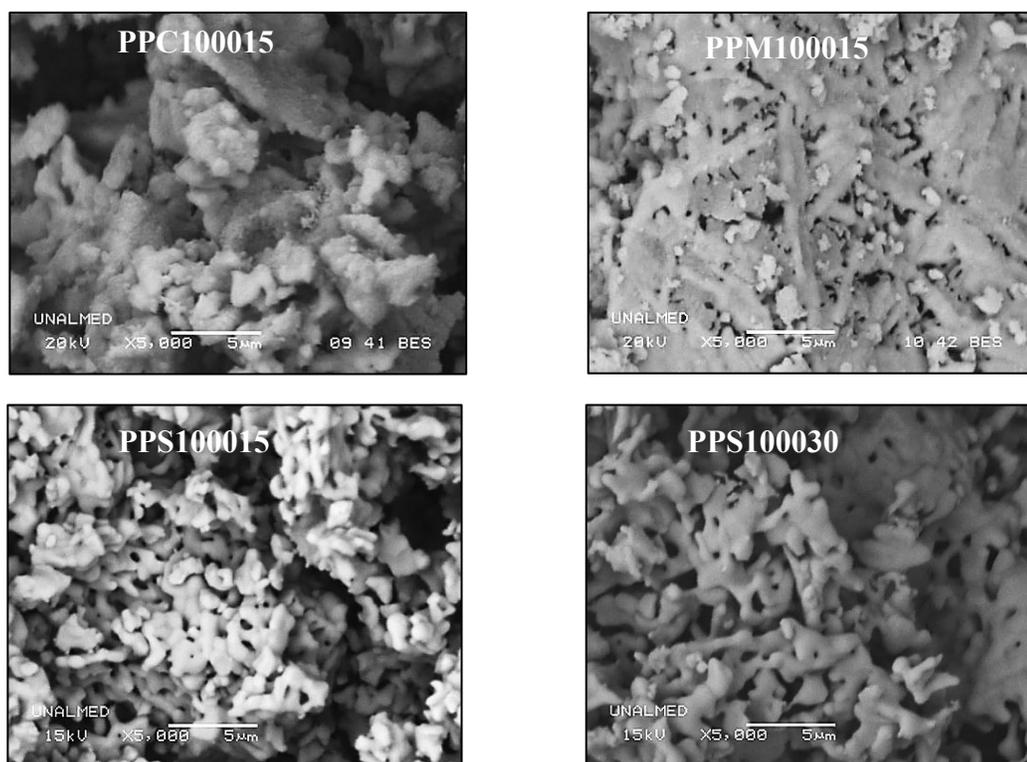
▪ Caracterización Morfológica

En la Figura 6-10, se muestran las micrográficas SEM a 5000 aumentos de las muestras obtenidas a 1000 °C por 15 horas y en atmósfera de aire para las variantes clásica, modificada y no selectiva, del método del precursor polimérico. También se presenta la micrografía de la muestra obtenida por el método no selectivo a 1000 °C por 30 horas. Para el caso del método clásico, Figura 6-10(a), se observan dos tipos de partículas; las primeras son de forma irregular y tamaños que oscilan entre los 10 μm y los 50 μm y demuestran procesos de sinterización y las segundas son partículas con tamaños menores a 10 μm , que presentan mayor homogeneidad en el tamaño aunque su forma sigue siendo irregular. En la Figura 6-10(b), métodos del precursor polimérico modificado, se observa una distribución de tamaño de partícula más homogénea constituida por partículas de tamaños entre 20 μm y 50 μm . Además se observan aglomerados de partículas con formas de agujas cuyos tamaños son cercanos a 1 μm y con bordes de grano difusos. En el caso del método no selectivo con tratamientos térmicos a 1000 °C por 15 horas, la Figura 6-10(c), muestra una distribución muy homogénea de aglomerados de tamaños menores a 10 μm constituida por partículas de forma irregular con tamaños inferiores a 1 μm ; además se observan puntos triples entre partículas propios de la iniciación del proceso de sinterización. En la Figura 6-10(d), se muestra la micrografía de las muestras obtenidas por el método del precursor polimérico no selectivo y tratamientos térmicos a 1000 °C por 30 horas; la cual muestra una distribución de aglomerados de tamaños menores a 10 μm constituida por partículas de forma irregular similar a la descrita anteriormente, sin embargo el grado de aglomeración es mayor ya que los bordes de grano son mucho más difusos.

De manera general se evidencia que el principal efecto del agente complejante utilizado en la síntesis es el cambio en la morfología, distribución de tamaños y grado de agregación de las

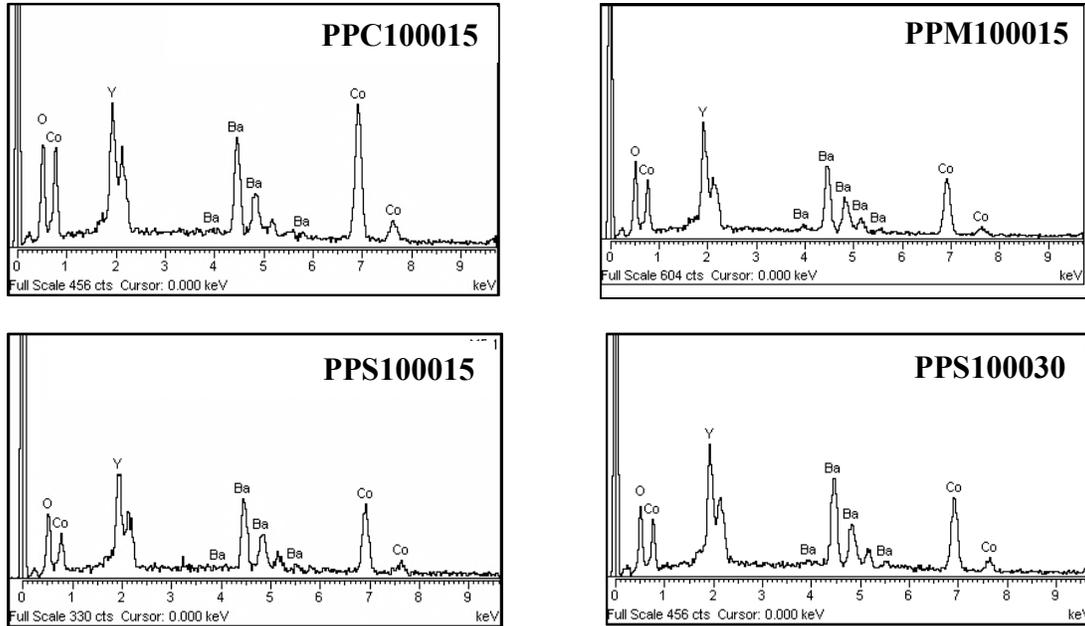
partículas. Las partículas con tamaños menores, mejor distribución y menor grado de aglomeración son las observadas para la síntesis por el método del precursor polimérico no selectivo observándose también que a mayor tiempo de calcinación mayor es el grado de agregación de las partículas.

Figura 6-10. Micrografías SEM de las muestras obtenidas por el método del precursor polimérico clásico a 1000 °C por 15 horas, modificado a 1000°C por 15 horas, y no selectivo a 1000 °C por 15 horas y a 1000 °C por 30 horas.



En la Figura 6-11, se presentan los espectros de espectroscopia de dispersión de energía (EDS), tomados a las muestras para las cuales anteriormente descritas (PPC100015, PPM100015, PPS100015 y PPS100030). En todos los espectros se verifica la presencia, únicamente, de los elementos correspondientes a la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ y en ninguno se observa la presencia de elementos adicionales que sugieran impurezas.

Figura 6-11. Espectros EDS de las muestras obtenidas por el método del precursor polimérico clásico a 1000 °C por 15 horas, modificado a 1000°C por 15 horas, no selectivo a 1000 °C por 15 horas y 1000 °C por 30 horas.



En la Tabla 6-1 se presentan los porcentajes en masa y la relación estequiométrica obtenida con base en la intensidad de las bandas características de cada elemento en los espectros EDS. Aunque este método se considera semicuantitativo y superficial, permite estimar el grado de incorporación de los elementos presentes en el material. De acuerdo con los resultados obtenidos, las estequiometrías son: $Y_{0.7}Ba_{1.0}Co_{2.0}O_{5+\delta}$ para la muestra PPC100015, $Y_{0.7}Ba_{1.0}Co_{2.2}O_{5+\delta}$ para la muestra PPM100015, $Y_{0.8}Ba_{1.0}Co_{2.1}O_{5+\delta}$ para la muestra PPS100015 e $Y_{1.0}Ba_{1.0}Co_{2.1}O_{5+\delta}$ para la muestra PPS100030.

Tabla 6-1. Composición porcentual y estequiometría de los elementos detectados por espectroscopia EDS.

Elemento	Clásico		Modificado		No selectivo			
	PPC100015		PPM100015		PPS100015		PPS100030	
	Porcentaje (%p/p)	Relación molar	Porcentaje (%p/p)	Relación molar	Porcentaje (%p/p)	Relación molar	Porcentaje (%p/p)	Relación molar
Cobalto	38,52	2,0	39,14	2,2	37,67	2,1	35,28	2,1
Itrio	19,56	0,7	19,01	0,7	21,01	0,8	25,30	1,0
Bario	44,12	1,0	41,84	1,0	41,30	1,0	39,41	1,0

Aunque todas las muestras presentan estequiometrías muy cercanas a la de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, se observa una cantidad menor de itrio para las muestras tratadas térmicamente por 15 horas. Este resultado es consistente con la presencia de las fases secundarias, detectadas por difracción de rayos X. Posiblemente el itrio se encuentra como óxido en otras zonas de la muestra, presentado dificultad para incorporarse en la cobaltita, esto se sugiere ya que la técnica censa áreas; otra posibilidad es que se encuentra en el interior de las partículas sin que pueda ser detectado. De todas maneras sugiere, zonas ricas y zonas pobres en algunos elementos.

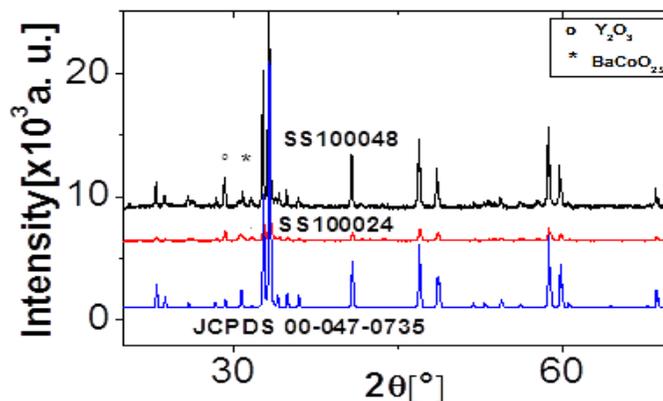
En la relación estequiométrica de la cobaltita obtenida por el método no selectivo con tratamiento térmico a 1000 °C y 30 horas, no se evidencia un menor contenido de itrio, siendo esta la relación que más se aproxima a la estequiometría ideal; lo que también es acorde con la eliminación de las fases secundarias en esta muestra. Este resultado demuestra que bajo este tratamiento térmico se da la correcta incorporación del itrio y que la morfología observada por microscopía electrónica de barrido corresponde principalmente a la fase $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

6.1.2 Reacción en estado sólido

- Caracterización estructural

En la Figura 6-12, se presentan los difractogramas de las muestras policristalinas obtenidas por el método de reacción en estado sólido a 1000°C por 24 h (SS100024) y por 48 h (SS100048). En ellos se observa que los picos principales corresponden al material de interés según el registro JCPDS # 00-047-0735 con sistema cristalino tetragonal y grupo espacial $P4/mmm$. Sin embargo, con tratamientos térmicos de 24 horas el material posee baja cristalinidad según demuestra la baja intensidad y poca definición de los picos; mientras que con tratamientos térmicos de 48 horas, el material presentar un excelente indexado a la fase de interés, muestra picos más intensos y mejor definidos asociados a una mejor cristalinidad. Al mejorar la cristalinidad se observaron picos propios de fases secundarias que fueron indexados a Y_2O_3 (registro JCPDS 00-041-1105), cúbico posiblemente debido a un remanente de Itrio sin reaccionar y a la fase $\text{BaCoO}_{2.9}$ (JCPDS 00-026-0144).

Figura 6-12. Difractograma de la muestra obtenida por reacción en estado sólido a 1000°C por 24 y 48 horas en atmósfera de aire.



- Caracterización morfológica

En la Figura 6-13 se presentan las micrografías SEM observadas para las muestras obtenidas por reacción en estado sólido. En la micrografía tomada a 500 aumentos se observa que las partículas presentan una distribución de partícula homogénea, mientras que a 5000 aumentos se observa aglomerados de partículas y cuellos que demuestran el inicio de sinterización; además la morfología de las partículas es pseudocúbica con bordes de grano difusos y los tamaños son del orden de 1 μm . Las micrografías no muestran partículas de morfologías diferentes, que puedan relacionarse con la presencia de fases secundarias; resultado contradictorio con lo encontrado por difracción de rayos X.

En la Figura 6-14 se presentan el espectro EDS para la micrografía de 5000 aumentos y en la Tabla 6-2 se presentan el análisis elemental desarrollado. El espectro demuestra la presencia de todos los elementos esperados, además de carbono correspondiente al grafito usado en el tratamiento de la muestra. La relación estequiométrica de los elementos metálicos determinados es $\text{Y}_{0,47}\text{Ba}_{1,00}\text{Co}_{1,70}$, la cual no corresponde a la cobaltita y demuestra una deficiencia de itrio según la estequiometría esperada $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, asociada a la presencia de la fase secundaria

Figura 6-13. Microfotografías SEM de la muestra obtenida por reacción en estado sólido a 1000 °C por 24 horas (a) 500X y (b) 5000X aumentos

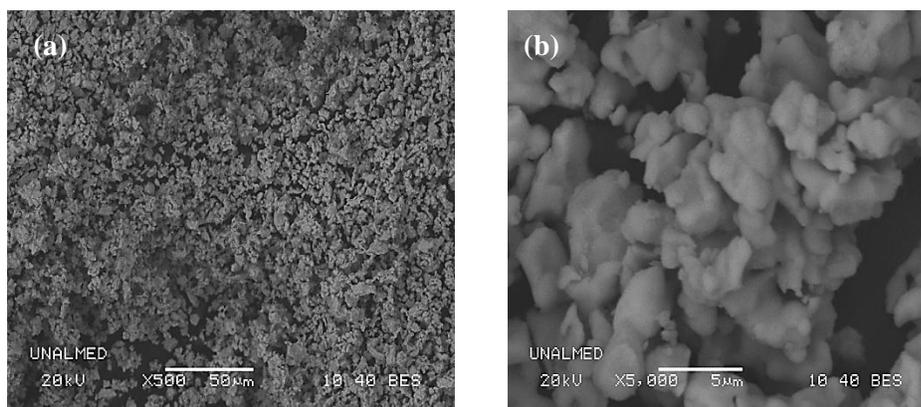


Figura 6-14. Espectro EDS de la muestra obtenida por reacción en estado sólido y tratamientos térmicos de 24 horas.

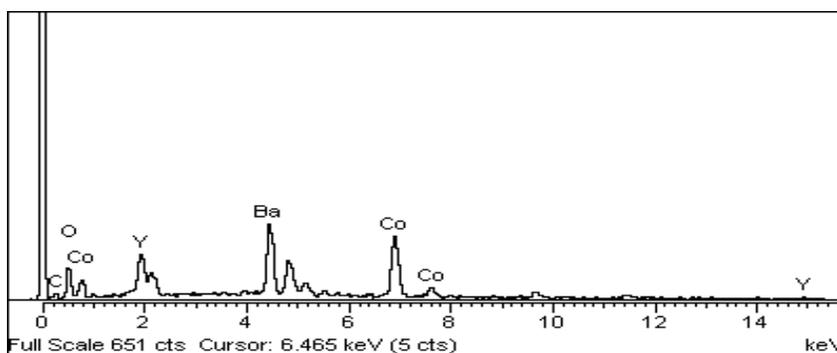


Tabla 6-2. Composición de la muestra obtenida por reacción en estado sólido

Elemento	Reacción en estado sólido (SS100024)	
	Porcentaje (%p/p)	Relación Molar
Cobalto	35.75	1.70
Itrio	15.14	0.47
Bario	49.10	1,00

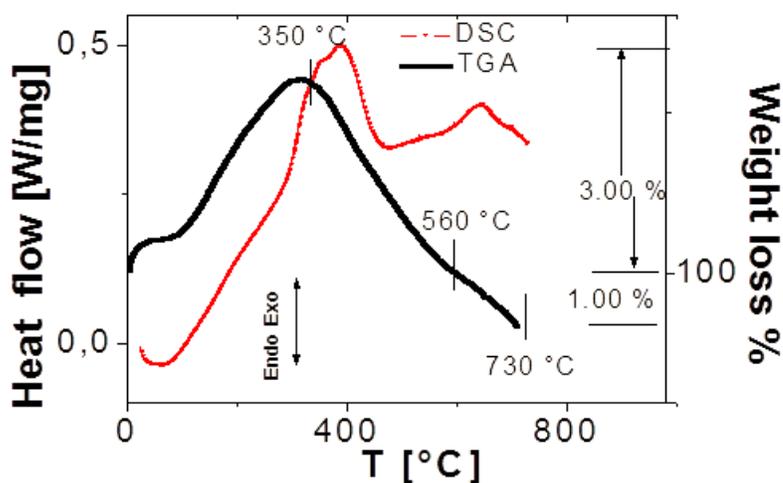
La presencia de fases secundarias posiblemente se deba a las limitaciones de movilidad de los iones bario e itrio, ya que la reacción en estado sólido es un fenómeno superficial que procede desde el exterior hacia el interior de las partículas y es limitado por la difusión de los iones. Siendo necesarios tratamientos térmicos prolongados para la obtención de los materiales. Es de esperarse

que la obtención de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, no sea un proceso sencillo ya que este material corresponde a un diagrama de fases complejo (Y-Ba-Co-O) y el arreglo estructural ordenado que presenta implica un mayor grado de complejidad [58].

6.2 Variación de oxígeno

En la Figura 6-15 se presenta el termograma en atmósfera de oxígeno realizado sobre la muestra sintetizada por el método del precursor polimérico no selectivo con tratamientos térmicos a 1000°C por 30 horas (denominada Y-Air, en esta sección). Se seleccionó esta ruta, ya que presenta mejores resultados de cristalinidad, pureza y morfología.

Figura 6-15. TGA-DSC en atmósfera de oxígeno de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, obtenida por el método del precursor polimérico no selectivo a 1000°C por 30 horas.



Este termograma demuestra una ganancia de masa de aprox. 3,00 %, desde temperatura ambiente hasta 350°C , acompañada por una banda exotérmica en el DSC; asociada a un aumento en el oxígeno no estequiométrico de la cobaltita por aumento de la temperatura. Entre 350°C y 560°C se observa que el material retorna a la masa y la condición energética inicial, sugiriendo la eliminación del oxígeno no estequiométrico ganado. A partir de 560°C se observa una pérdida de masa, inferior al 1,00 %, y respaldada por una banda exotérmica. Esta pérdida se asocia a la

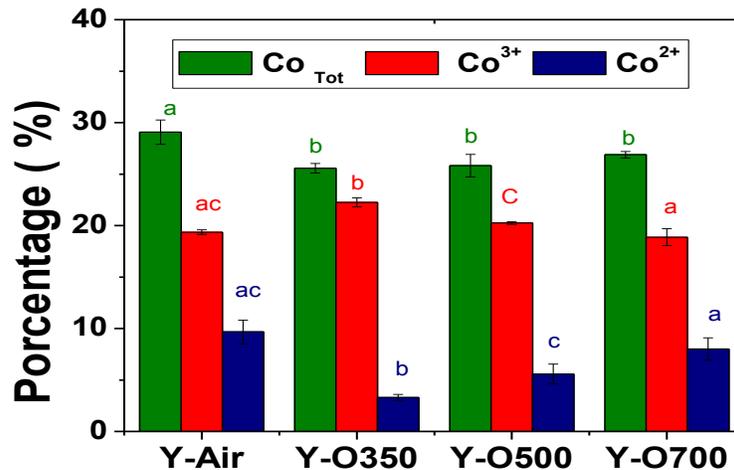
continuación de la pérdida de oxígeno y demuestra que el material sigue disminuyendo la estequiometría al aumentar la temperatura.

Con base en los resultados anteriormente descritos se seleccionaron 350, 500 y 700 °C como temperaturas apropiadas para realizar los tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno, considerando además periodos de 5 horas y enfriamiento de las muestras en minutos. Estas temperaturas fueron seleccionadas ya que muestran las principales diferencias en el contenido de oxígeno en el material.

6.3 Determinación de oxígeno

La Figura 6-16, presenta los porcentajes de los iones Co^{3+} determinado por yodometría para la muestra Y-Air y las muestras tratadas en atmósfera de oxígeno a 350 ° C (Y-O350), 500 ° C (Y-O500) y 700 ° C (Y-O700). También se presenta la determinación de cobalto total como Co^{2+} , por el método de complejación con tiocianato, sobre las mismas muestras. En todos los casos el contenido de Co^{4+} fue inferior al 1,00 %, por lo que se consideró ausente de las muestras y no se reportó su cuantificación.

Figura 6-16. Porcentaje de Co^{3+} y Co^{2+} , determinado sobre las muestras Y-Air, Y-O350, Y-O500 e Y-O700. Las letras a, b y c, representan el análisis de significación, siendo equivalentes las columnas que comparten las mismas letras con el mismo color.



El análisis estadístico LSD demostró que existe una diferencia significativa en el contenido de cobalto total para la muestra Y-Air, siendo este del 29,07 %, mientras que las demás muestras presentan un contenido de cobalto total equivalente. Para el caso del contenido de Co^{3+} se encontró que la muestra Y-O350 presenta una diferencia significativa con respecto a las demás muestras; siendo mayor. También se observa que la muestra Y-Air no posee diferencia significativa con las muestras Y-O500 o la muestra Y-O700, pero estas sí poseen diferencias entre sí. Los resultados experimentales de las determinaciones se encuentran en los anexos.

Estos resultados confirman que la ganancia de masa reportada en el termograma de la Figura 6-15 corresponden a cambios en la estequiometría del material por inserción de iones oxígeno y por aumento de la cantidad de iones Co^{3+} en la estructura de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

En la tabla 6-3, se presentan los valores de la desviación de la estequiometría de oxígeno, δ , calculados con base en la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ y la ecuación 24. También se muestran los valores de la desviación de la estequiometría de oxígeno estimados de la ganancia o pérdida de masa en el TGA. Los resultados demuestran similitud entre ambos contenidos de oxígeno y demuestran que las metodologías utilizadas en este trabajo para variar el contenido de oxígeno y para determinar dicha variación en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, generan buenos resultados y son apropiadas.

Tabla 6-3. Variación de la estequiometría de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, determinada por análisis químico y por termogravimetría.

Muestra	Δ		Estequiometría	
	TGA	Análisis Químico	TGA	Análisis Químico
Y-Air	---	0,17(2)	---	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$
Y-O350	0,35	0,37(1)	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,35}$	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$
Y-O500	0,25	0,29 (2)	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,25}$	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$
Y-O700	0,17	0,20 (3)	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17}$	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$

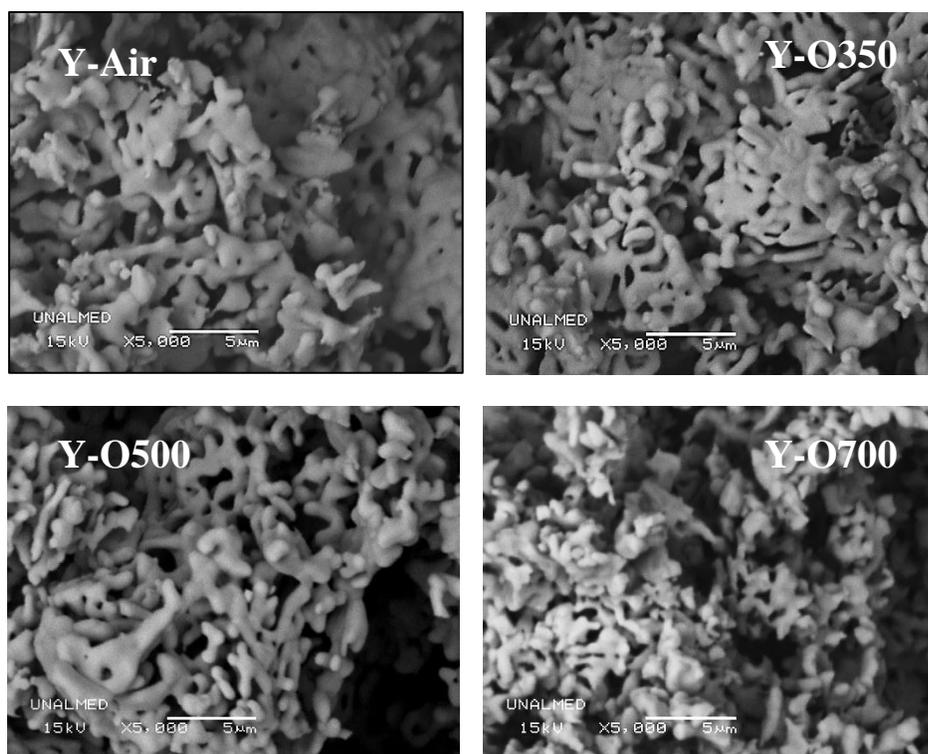
Las estequiometrías de las muestras Y Air, Y-O350, Y-O500 e Y-O700 son $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$ e $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$, respectivamente; siendo coherentes con

contenidos de oxígeno reportados en la literatura para este material; para el cual se considera que se requiere de condiciones extremas para superar el valor de $\delta = 0,44$ [72, 75, 76].

6.3.1 Efecto sobre la morfología

En la Figura 6-17 se presentan las micrografías SEM para las muestras con contenido de oxígeno variado. En todos los casos, se observa una distribución homogénea de partículas con tamaños inferiores a $1 \mu\text{m}$ y con forma muy irregular, aunque son distinguibles partículas con forma de bastones (planas y alargadas) con puntas achatadas. También se observa un alto grado de sinterización por aglomeración de partículas, bordes de granos difusos y múltiples puntos triples.

Figura 6-17. Micrografías SEM a 5000x de las cobaltitas Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$), Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$), Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$) e Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$).



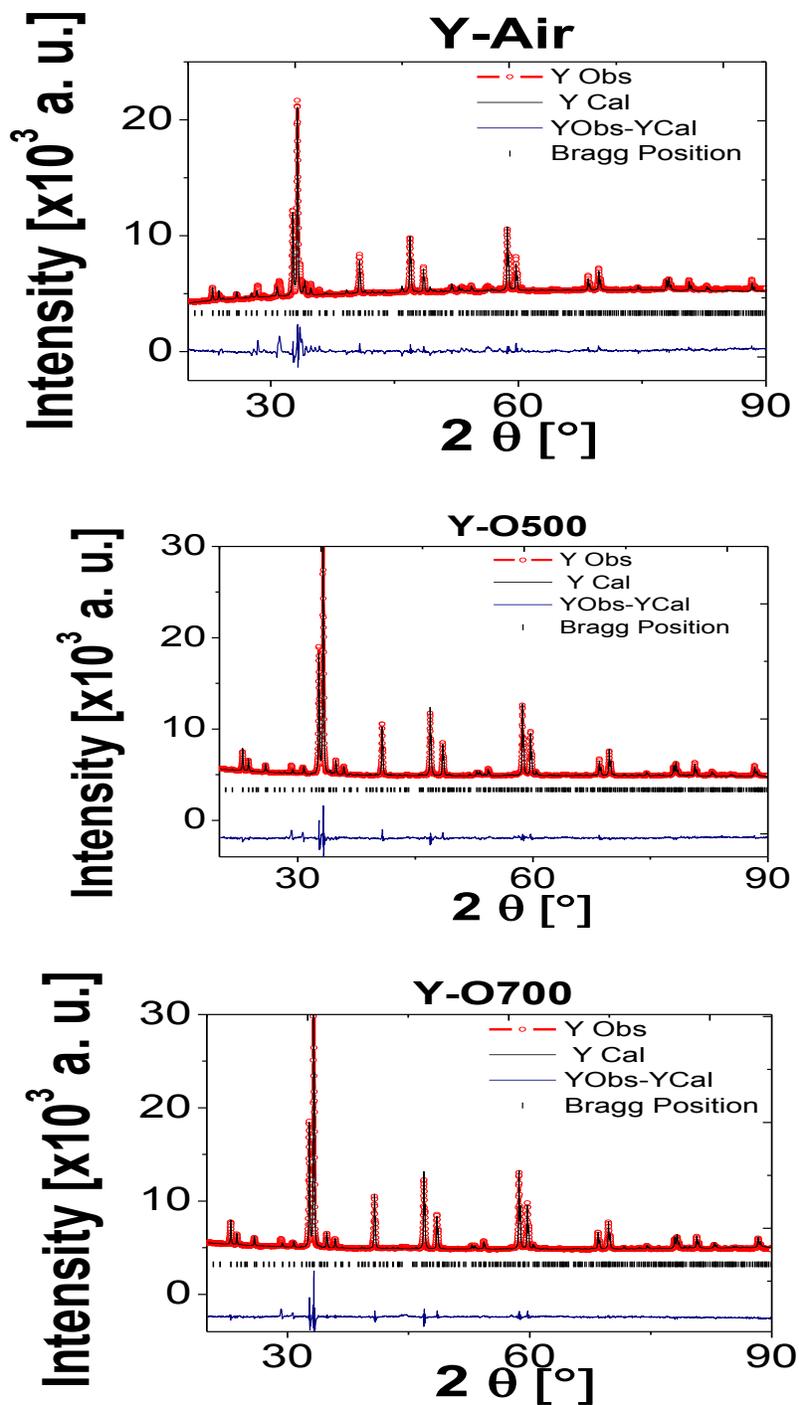
Las micrografías obtenidas para las cobaltitas no reflejan diferencias morfológicas cualitativas apreciables respecto a la forma y el tamaño de partícula, tampoco que la atmósfera de oxígeno o la temperatura de los tratamientos térmicos generen cambios en el grado de sinterización.

Aunque otros autores reportan efectos sobre la morfología del contenido de oxígeno no estequiométrico, estos están asociados a otros factores como el dopaje con una segunda tierra rara tal como ha sido reportado para la cobaltita $\text{Pr}_{0,50}\text{Ln}_{0,50}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, [91]. También se encuentran reportes en la literatura de cambios sobre otros parámetros superficiales por cambios en el contenido de oxígeno en las cobaltitas, que requieren otras técnicas de caracterización, para un estudio apropiado. Tales como, el tamaño y distribución de poro, capacidad de adsorción/desorción [92], velocidad de difusión [93] [7] y el tipo y la concentración de defectos sólidos (Química de los defectos) [94].

6.3.2 Efecto sobre las propiedades estructurales

En la Figura 6-18, se muestra el difractograma experimental de la muestra Y-Air, junto al difractograma calculado, las posiciones de las reflexiones de Bragg y el residual obtenido por refinamiento Rietveld. Aunque en la etapa de síntesis todas las muestras fueron indexadas a la fase tetragonal (P $4/mmm$) y parámetros de red $a = b = 11,6050 \text{ \AA}$ y $c = 7,4950 \text{ \AA}$, denominada superestructura $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, en la literatura se encuentran reportadas varias superestructuras. Con el fin de encontrar el modelo estructural con mejor ajuste a los datos experimentales se consideraron otras superestructuras como tetragonal $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$ (P $4/mmm$), ortorrómbica $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$ (P mmm) y ortorrómbica $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (P mma). Aunque todos los modelos permiten una buena indexación de los difractogramas experimentales con diferencias mínimas entre las reflexiones de Bragg de mayor intensidad; Para la muestra Y-Air el modelo $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ presento el mejor ajuste según el refinamiento Rietveld, ya que es el único modelo que permite indexar las reflexiones de baja intensidad a $28,4^\circ (2\theta)$ y $31,0^\circ (2\theta)$.

Figura 6-18. Refinamiento Rietveld para Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$), Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.29(2)}$) y Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$). Experimental (línea roja), calculado (línea negra), residual (línea azul) y posiciones de Bragg (barras).



En la Figura 6-18 también se presentan los difractogramas experimentales de las muestras Y-O500 e Y-O700, junto al difractograma calculado con el modelo estructural $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ y la diferencia o residual obtenido para el refinamiento Rietveld. Estos difractogramas son muy similares a los obtenidos para la muestra Y-Air. En todos los difractogramas se observa la presencia de la fase y no se evidencia que la variación del contenido de oxígeno genera transiciones de fases., además todos los difractogramas presentan un buen ajuste, según la mínima proporción de los residuales.

En la Tabla 6-4 se presentan los parámetros de ajuste de los refinamientos Rietveld, comprobando la buena calidad de los mismos y el buen ajuste entre el difractograma experimental y el teórico. En la Tabla 6-4, también se presentan los parámetros de red $a = b$ y c obtenidos mediante el refinamiento para las cobaltitas, los cuales son muy cercanos a los reportados por Zhou, W. *et al.*, [74] y por Khalyavin, D. *et al.* [95].

Tabla 6-4. Parámetros de red y parámetros de ajuste obtenidos mediante refinamiento Rietveld de las cobaltitas $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ajustadas a la superestructura $3 a_p \times 3 a_p \times 2 a_p$.

	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$ -Y-Air-	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$ -Y-O700-	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$ -Y-O500-	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [74]
$a = b$ (Å)	11.6195(3)	11,6145(1)	11,6150(1)	11,6050
c (Å)	7.5036(2)	7,4999(1)	7,5032(1)	7,4950
$V(\text{Å}^3)$	1013,0	1011,7	1012,2	1009,4
R_p	45,7	30,3	22,7	---
R_{wp}	28,9	16,1	14,0	---
R_e	13,0	9,6	9,5	---
X	4,8	2,8	2,0	---

Al comparar los parámetros de red entre las cobaltitas $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$ y la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$ se observan un leve aumento en el valor de a y c al disminuir el contenido de oxígeno, sugiriendo que la cobaltita sufre reducción en el tamaño de celda a medida que aumenta el contenido de oxígeno; esto es coherente con un aumento en el estado de oxidación de los iones cobalto, debido a que el radio iónico del Co^{2+} ($\text{Co}^{2+}_{\text{LS}} = 0,79 \text{ Å}$ o $\text{Co}^{2+}_{\text{HS}} = 0,88 \text{ Å}$) es mayor que el del Co^{3+} ($\text{Co}^{3+}_{\text{LS}} = 0,685 \text{ Å}$ o $\text{Co}^{3+}_{\text{HS}} = 0,75 \text{ Å}$) [36]. Por otro lado, los parámetros de red obtenidos para la cobaltita

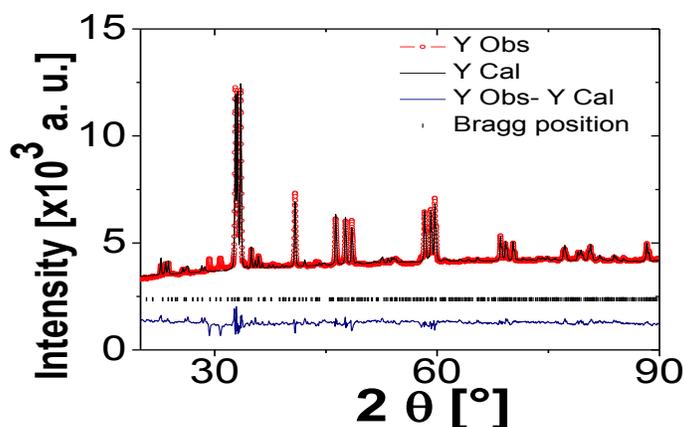
YBaCo₂O_{5.20(3)}, muestra un tamaño de celda menor que los encontrados para las otras muestras e impide asegurar que los cambios en las dimensiones de las celdas unitarias se deban solo a este fenómeno.

Para las posiciones atómicas de *Wyckoff* obtenidas mediante el refinamiento Rietveld, en la Tabla 6-5, se observa una similitud o cercanía en las posiciones para todas las cobaltitas, siendo imposible encontrar una relación en las posiciones y el contenido de oxígeno no estequiométrico.

Tabla 6-5. Posiciones atómicas de *Wyckoff* basadas en el modelo estructural $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, para la cobaltita YBaCo₂O_{5+δ}.

Átomo	Posiciones de <i>Wyckoff</i>	YBaCo ₂ O _{5.17(2)} -Y-Air -	YBaCo ₂ O _{5.20(3)} -Y-O700-	YBaCo ₂ O _{5.29(2)} -Y-O500-
Y1	1b(0, 0, ½)	---	---	---
Y2	4m(x, 0, ½)	x = 0,6758(2)	x = 0,6722(1)	x = 0,6662(1)
Y3	4k(x, y, ½)	x = 0,3183(1) y = 0,3183(1)	x = 0,3162(9) y = 0,3162(9)	x = 0,3158 (6) y = 0,3140 (6)
Ba1	1a(0, 0, 0)	---	---	---
Ba2	4j(x, y, 0)	x = 0,3399(9) y = 0,3404(9)	x = 0,3389(9) y = 0,3393 (9)	x = 0,3432 (5) y = 0,3431 (5)
Ba3	4l(x, 0, 0)	x = 0,6645 (1)	x = 0,6718(1)	x = 0,6655 (8)
Co1	2h(½, ½, z)	z = 0,2484(8)	z = 0,2374 (8)	z = 0,2579(5)
Co2	8r(x, y, z)	x = 0,1656 (2) y = 0,1683 (2) z = 0,2408 (3)	x = 0,1750(1) y = 0,1757(1) z = 0,2562(3)	x = 0,1765(7) y = 0,1767 (8) z = 0,2531 (2)
Co3	8t(x, ½, z)	x = 0,1759(3) z = 0,2766 (4)	x = 0,1664 (2) z = 0,2563 (2)	x = 0,1658(1) z = 0,2566(2)
O1	4j(x, y, 0)	x = 0,2729 (3) y = 0,2690 (6)	x = 0,2654(5) y = 0,2643(4)	x = 0,3024(3) y = 0,2930(3)
O2	4n(x, ½, 0)	x = 0,2378(4)	x = 0,1787(3)	x = 0,1865(2)
O3	1c(½, ½, 0)	---	---	---
O4	16u (x, y, ½)	x = 0,1719(2) y = 0,3202(4)	x = 0,1593(5) y = 0,3333(3)	x = 0,1144(1) y = 0,3000
O5	8s(x, 0, z)	x = 0,1811(6) z = 0,3195(2)	x = 0,1969(4) z = 0,2881(1)	x = 0,1811(6) z = 0,3195(5)
O6	4i(0, ½, z)	z = 0,2657(4)	z = 0,3146(9)	z = 0,2657(3)
O7	8t(x, ½, z)	x = 0,3333 z = 0,3000	x = 0,3546(2) z = 0,2905(1)	x = 0,3715(3) z = 0,3000
O8	4k(½, ½, ½)	---	---	---
O9	4k(½, y, ½)	y = 0,1507(7)	y = 0,1987(6)	y = 0,2074(5)

Figura 6-19. Refinamiento Rietveld para $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$. Experimental (línea roja), calculado (línea negra), residual (línea azul) y posiciones de Bragg (barras).



En la Figura 6-19 se muestra el difractograma experimental, calculado, las posiciones de Bragg y el residual obtenido por refinamiento Rietveld de la muestra Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$). Este difractograma es completamente diferente a los presentados anteriormente, ya que muestra mayor cantidad de reflexiones y es indexado correctamente a la superestructura ortorrómbica $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ con grupo espacial $P\ mma$.

Khalyavin, D., *et al.* [8], describieron la superestructura $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, basados en datos de difracción de neutrones y utilizando cálculos de teoría de grupos. Estos autores argumentan que la existencia de una fase ferromagnética por interacción de los momentos magnéticos esta limita y es coherente con la simetría de este grupo puntual. Por otra parte, Chernenkov, Y., *et al* [63] reportaron por primera vez esta superestructura, al estudiar monocristales de $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ por difracción de rayos X bajo tiempos de cuentas muy largos. Ambos autores aseguran que la determinación de esta superestructura en muestras policristalinas de cobaltitas $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, bajo condiciones estándares de caracterización de difracción de rayos X, es prácticamente imposible. Sin embargo el difractograma muestra buen ajuste, según los parámetros reportados en la Tabla 6-6, además en la Tabla 6-7 se muestran las posiciones atómicas obtenidas mediante el refinamiento para esta cobaltita.

Tabla 6-6. Parámetros de red y parámetros de ajuste del refinamiento Rietveld de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$, usando la superestructura $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$.

	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$ -Y-O350-	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ a 293 K[8]
a (Å)	7,6492(2)	7,6967
b (Å)	7,8540(2)	7,8141
c (Å)	7,5230(2)	7,5052
V (Å ³)	451,9	451,4
R_p	1,51	---
R_{wp}	2,23	---
R_e	1,54	---
X	1,44	---

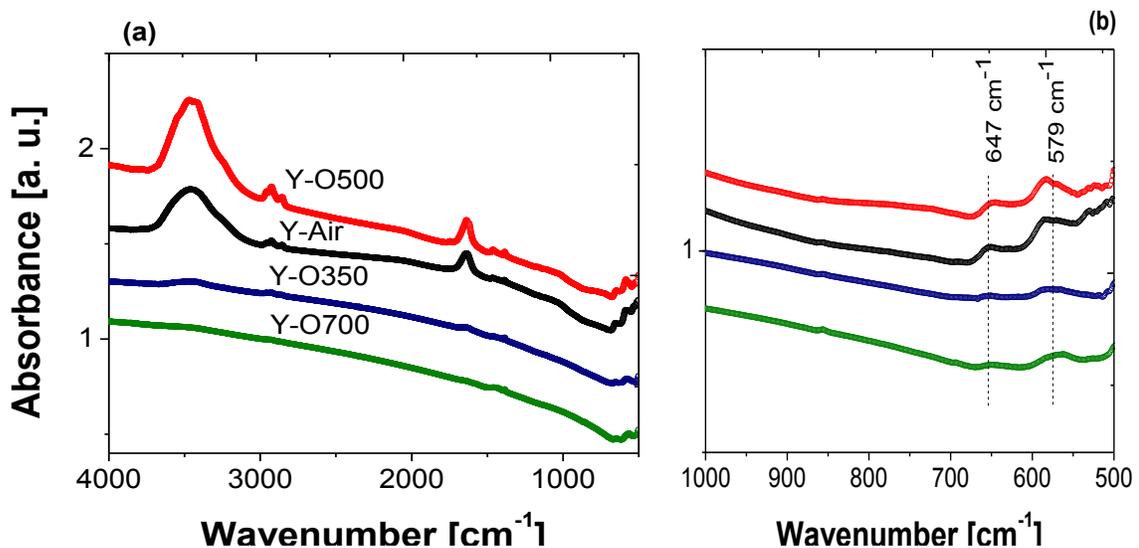
Tabla 6-7. Posiciones atómicas de *Wyckoff* basadas en el modelo estructural $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$ (Y-O350)				
Átomo	Multiplicidad	Posiciones de <i>Wyckoff</i>		
		x/a	y/b	z/c
<i>Y1</i>	4 <i>h</i>	0	0,2419(1)	1/2
<i>Ba1</i>	4 <i>g</i>	0	0,2375(8)	0
<i>Co1</i>	2 <i>e</i>	1/4	0	0,2563(5)
<i>Co2</i>	2 <i>e</i>	1/4	0	-
				0,2639(3)
<i>Co3</i>	2 <i>f</i>	1/4	1/2	0,208(2)
<i>Co4</i>	2 <i>f</i>	1/4	1/2	-
				0,2407(3)
<i>O1</i>	2 <i>e</i>	1/4	0	0
<i>O2</i>	4 <i>i</i>	0,0033(4)	0	0,3130(1)
<i>O3</i>	4 <i>k</i>	-0,2456(8)	-1/4	-0,265(1)
<i>O4</i>	4 <i>k</i>	1/4	0,2039(6)	0,296(1)
<i>O5</i>	2 <i>f</i>	1/4	1/2	0
<i>O6</i>	4 <i>j</i>	0,0943(4)	1/2	0,2459(1)
<i>O7</i>	2 <i>f</i>	1/4	1/2	0,2717(3)
<i>O8</i>	2 <i>e</i>	1/4	0	1/2

Los resultados del refinado muestran que la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ experimenta una transición de fase tetragonal ($P4/mmm$) –ortorrómbica ($Pmma$) a medida que la estequiometría de oxígeno aumenta; para valores de $\delta < 0,3$ se evidencia la fase tetragonal, mientras que para $\delta > 0,3$, se evidencia la fase Ortorrómbica.

En la Figura 6-20(a), se presentan los espectros FT-IR en modo absorbancia tomados a temperatura ambiente, de las muestras Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$), Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$), Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$) e Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$). Las bandas anchas e intensas a 3400 cm^{-1} y el pico de intensidad media a 1558 cm^{-1} que se observan en los espectros de las muestras Y-Air e Y-O500, corresponden a modo de vibración de tensión y flexión del agua, respectivamente y evidencian humedad al desarrollar las medidas.

Figura 6-20. Espectros infrarrojos de las muestras Y-Air, Y-O350, Y-O500 e Y-O700, (a) región entre 500 y 4000 cm^{-1} y (b) ampliación entre 500 y 1000 cm^{-1} .

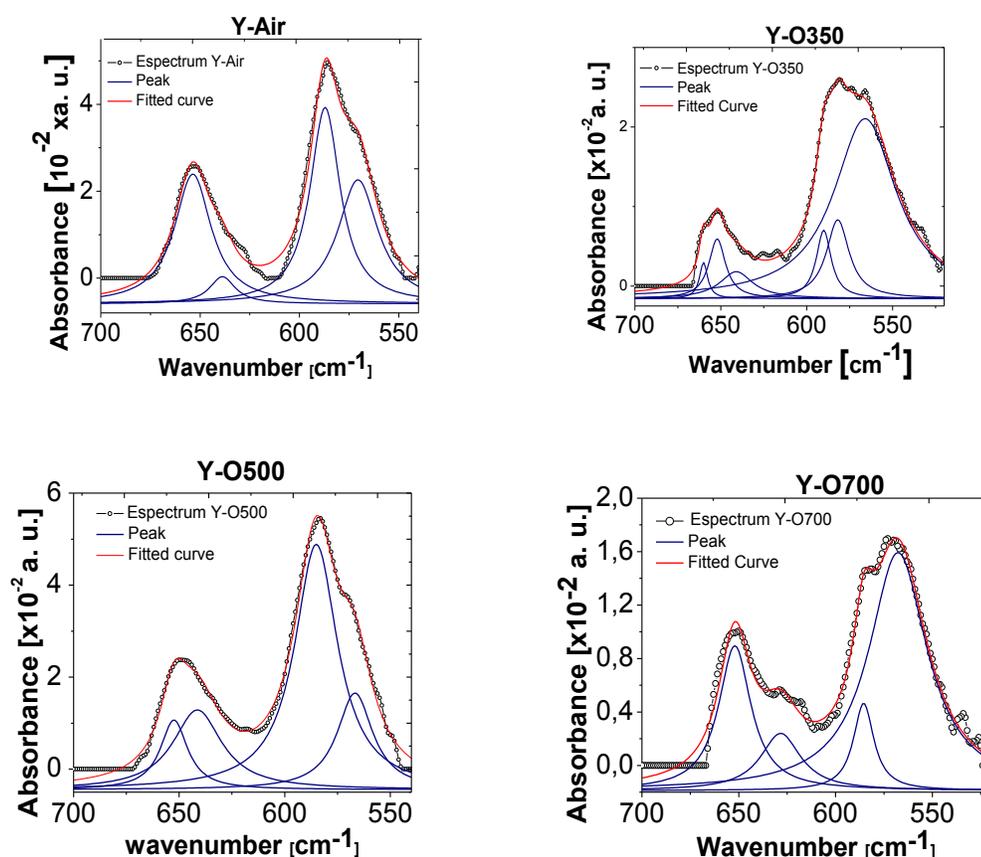


La Figura 6-20(b) corresponde a una ampliación de la región del espectro entre 500 y 700 cm^{-1} , en la que se observan dos picos con máximos alrededor de 580 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , característicos de estiramiento de los enlaces Co-O, en los octaedros $-\text{CoO}_6$ a lo largo del eje c y en el plano ab [96]. Resultados similares fueron reportados por Kasper, N., *et al.* [97], para la cobaltita $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$; presentando una banda en forma de triplete con máximos a 520 , 580 y 640 cm^{-1} , asignada a modos de estiramiento de enlaces Co-O y una banda con máximos a 340 y 370 cm^{-1} asociada a modos de

flexión del ángulo O-Co-O [98], sin embargo esta región del espectro se encuentran fuera del alcance del equipo usado para la medición.

La Figura 6-21 muestra los resultados del tratamiento matemático para la deconvolución de los picos en la región entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} anteriormente descrito; en la cual se evidencia que la sumatoria de los picos (línea roja), presenta un buen ajuste con los datos experimentales (serie de puntos), en todos los casos.

Figura 6-21. Espectros infrarrojos entre 540 y 700 cm^{-1} para la muestra Y-Air, Y-O350, Y-O500 y Y-O700. Mejor ajuste (línea roja) de la suma de picos gaussianos o lorentzianos.



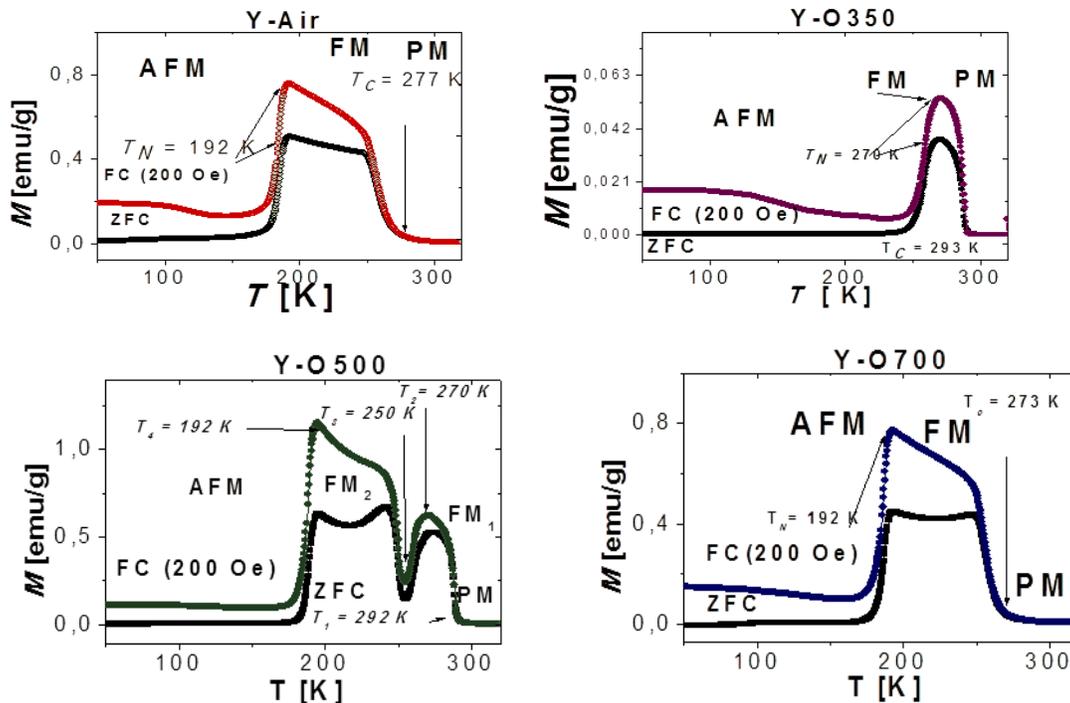
Al comparar los espectros se observa que las bandas en los espectros de las cobaltitas $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$ (Y-Air), $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$ (Y-O500) y $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$ (Y-O700) presentan mejor ajuste al deconvolucionar en cuatro picos con máximos a 653 , 640 , 585 y 568 cm^{-1} , mientras que el espectro de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$ (Y-O350), presenta mejor ajuste al sumar seis picos con máximos a 566 , 582 , 590 , 640 , 652 y 659 cm^{-1} .

Los picos entre 640 y 660 cm^{-1} corresponden a modos de tensión a lo largo del eje c mientras que los picos entre 560 y 590 cm^{-1} corresponden a modos de tensión en el plano ac . Estos resultados indican que las cobaltitas Y-Air, Y-O500 e Y-O700 poseen dos tipos de iones cobalto formando octaedros $-\text{CoO}_6$ en la estructura, cuyos modos de vibración son activos al infrarrojo. Esto es coherente con el modelo estructural de la superestructura $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ y con los resultados encontrados por refinamiento Rietveld, ya que los iones cobalto ubicados en las posiciones de *Wyckoff* denominadas $Co2$ y el $Co3$ en la Tabla 6-4 se encuentran coordinados por 6 iones oxígeno, mientras que los iones ubicados en las posiciones $Co1$ corresponden a entornos de coordinación piramidales cuyos modos de vibración de tensión no son activos al infrarrojo [99]. La cobaltita Y-O350, de manera análoga posee tres tipos de iones cobalto formando octaedros $-\text{CoO}_6$ en la estructura, cuyos modos de vibración son activos al infrarrojo; resultado totalmente acorde con el modelo estructural $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ ajustado por refinamiento Rietveld, ya que los iones cobalto en las posiciones de *Wyckoff* denominadas $Co1$, $Co2$ y $Co3$, en la Tabla 6-6, se encuentran coordinados por seis iones oxígeno formando octaedros, mientras que los iones de cobalto en la posición $Co4$ solo se encuentran coordinados por cinco iones oxígeno formando una pirámide de base cuadrada.

6.3.3 Efecto sobre las propiedades magnéticas

En la Figura 6-22, se presentan las curvas ZFC y FC para las cobaltitas Y-Air, Y-O350, Y-O500 e Y-O700. Para la cobaltita Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$) se observa que la magnetización es pequeña y positiva a temperatura ambiente, propia de una fase paramagnética [100]; tanto la curva ZFC como la curva FC muestran que a partir de 277 K, al disminuir la temperatura la magnetización rápidamente aumenta, fenómeno asociado a una transición de fases intrínseca, desde la fase paramagnética a una fase ferromagnética; Esta transición se atribuye a la aparición del ordenamiento de los espines de los iones cobalto en la estructura, tal como lo confirma la histéresis magnética de las curvas $M(H)$ tomada a 190 K y que es reportada en la Figura 6-23. La cobaltita es ferromagnética entre 277 K y 192 K; ya que a esta última temperatura se observa una disminución rápida de la magnetización que indica una nueva transición de fase; en este caso del estado Ferro al estado antiferromagnético.

Figura 6-22. Curvas $M(T)$, ZFC y FC, entre 50 K y 320 K, para la cobaltita Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$), Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$), Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.29(2)}$) e Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$).

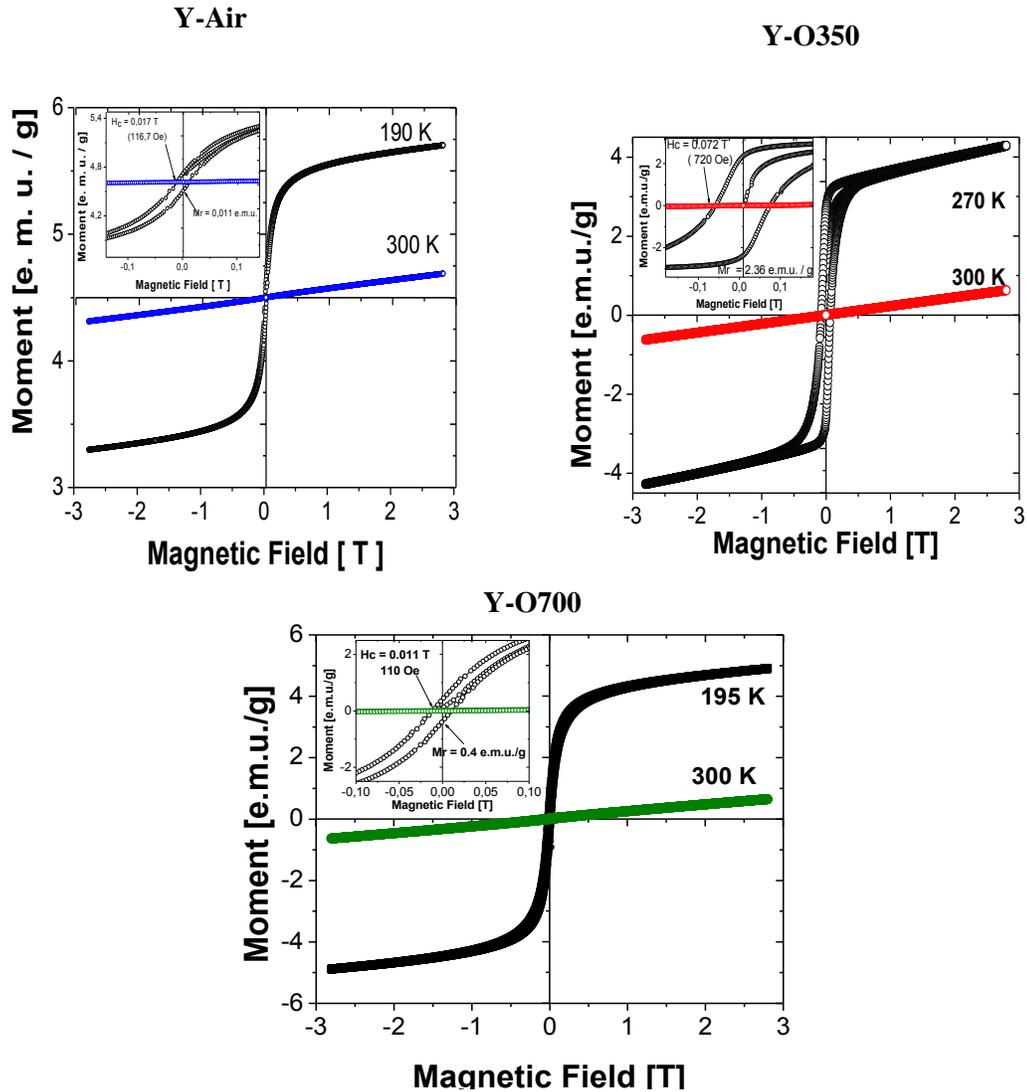


Para la muestra Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$) las curvas ZFC y FC, muestran que la cobaltita es paramagnética a temperatura ambiente y que el aumento de la magnetización característico de la transición al estado ferromagnético se da a $T_c = 293 \text{ K}$ ($19.85 \text{ }^\circ\text{C}$), siendo muy cercana a la temperatura ambiente. La existencia de la fase ferromagnética es confirmada por la histéresis que presenta la curva $M(H)$ tomada para esta muestra a 270 K y que se reporta en la Figura 6-23. La disminución de la magnetización al disminuir la temperatura, que indica la transición al estado antiferromagnético se observa a partir de $T_N = 270 \text{ K}$; esta transición también se da a mayor temperatura. Taskin, A., *et al.* [101], reportan temperaturas de transición similares para el análogo $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, explicando que la estructura magnética se encuentra constituida por iones Co^{3+} magnéticos con espín igual a 1, separados por iones Co^{3+} no magnéticos ($S = 0$).

Para la muestra Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$), el comportamiento magnético encontrado es muy similar al de la muestra Y-Air. La magnetización indica que la cobaltita es inicialmente paramagnética; El aumento de la magnetización, propio de la transición a la fase ferromagnética, se observa a 273 K y se confirma por la histéresis en la curva $M(H)$ a 192 K de la Figura 6-23.

Luego, al disminuir la temperatura la magnetización disminuye a partir de $T_N = 192$ K, pasando a la fase antiferromagnética.

Figura 6-23. Curvas $M(H)$ tomadas a temperaturas diferentes, para la cobaltita Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$), Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.37(1)}$) e Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$).



El comportamiento de las curvas $M(T)$ y las temperaturas a las cuales se dan las transiciones de fase magnéticas según las curvas $M(T)$, indican que el comportamiento magnético de la muestra Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.17(2)}$) e Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.20(3)}$) es igual. Este resultado es completamente coherente con su contenido de oxígeno cercano, la presencia de la misma estructura y los mismos entornos de coordinación según los resultados reportados previamente.

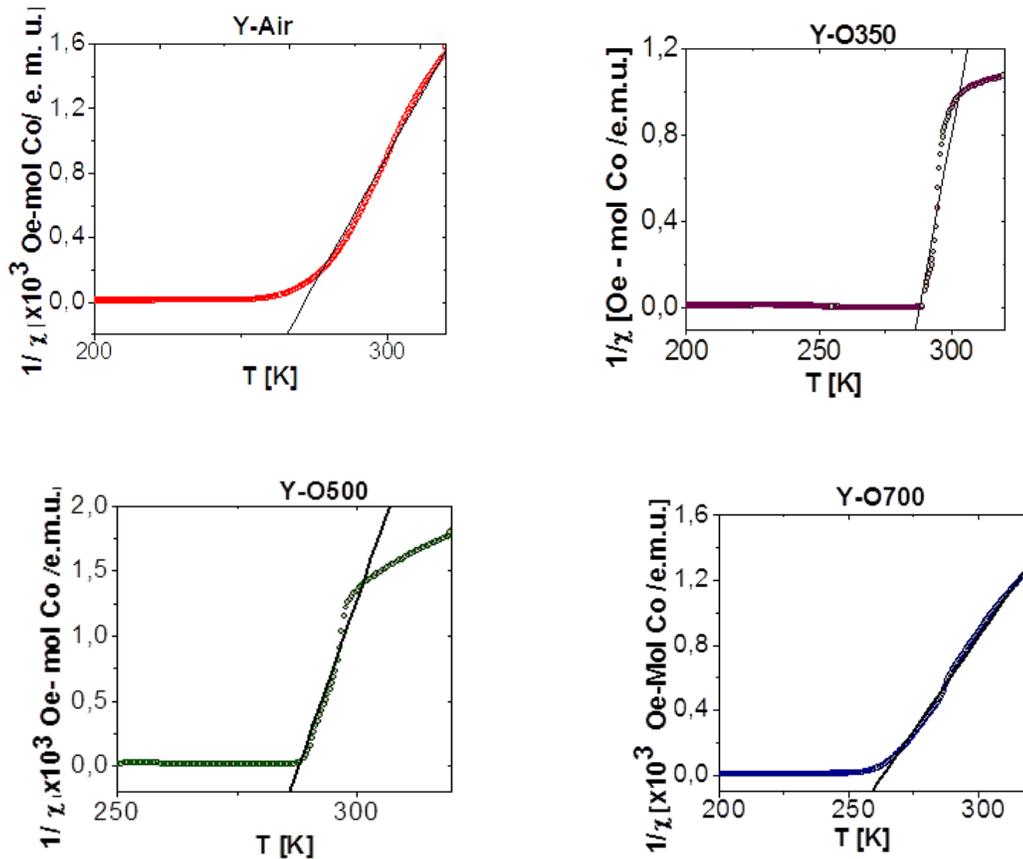
La curva $M(T)$ para la cobaltita Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$), muestra que el comportamiento de esta cobaltita es más complejo. Inicialmente la magnetización es baja y el material es paramagnético. A $T_1 = 292$ K, experimenta un primer aumento de la magnetización, característica que indica la transición a una fase ferromagnética (FM1); esta transición ocurre a una temperatura muy cercana a temperatura ambiente y también muy cercana a la temperatura de transición de la muestra Y-O350. Al seguir disminuyendo la temperatura se observa una disminución de la magnetización que indica una transición a una fase Antiferromagnética (AFM1) cercana a $T_2 = 270$ K; que también concuerda con el comportamiento magnético y la temperatura de transición de la cobaltita Y-O350. Sin embargo, alrededor de $T_3 = 250$ K, se observa un nuevo aumento de la magnetización, que permite sugerir la aparición de una nueva fase ferromagnética (FM2) y vuelve a disminuir drásticamente a $T_4 = 192$ K, hasta alcanzar valores muy bajos propios de una nueva fase antiferromagnética (AFM2). Las últimas temperaturas de transición, casualmente coinciden con las temperaturas de transición de las muestras Y-Air e Y-O700.

El comportamiento observado para la cobaltita Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$), permite sugerir que esta muestra es en realidad una mezcla de fases Ortorrómbica /Tetragonal. Este comportamiento magnético es consistente con el contenido de oxígeno intermedio que se determinó para esta muestra. Sin embargo la caracterización estructural solo evidencia la presencia de la fase tetragonal. Posiblemente se deba a que la fase ortorrómbica se encuentre presente en proporciones muy pequeñas, que no son detectables por la técnica de difracción de rayos X, pero que si son fácilmente detectables por la técnica de magnetometría de muestra vibrante.

En la Figura 6-24, se muestra el inverso de la susceptibilidad magnética χ , en función de la temperatura en la región en la cual se da la transición del estado paramagnético al estado ferromagnético (entre 200 y 320 K). Estos resultados demuestran que las cobaltitas obtenidas siguen un comportamiento magnético tipo Curie-Weiss. Los momentos paramagnéticos efectivos obtenidos con base en el intercepto con el eje y de las curvas de inverso de susceptibilidad por ión de cobalto son $\mu_{eff} = 1,49 \mu_B$ para las cobaltitas Y-Air ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$); $\mu_{eff} = 1,82 \mu_B$ para la cobaltita Y-O700 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$); $\mu_{eff} = 0,85 \mu_B$ para la cobaltita Y-O500 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$), y $\mu_{eff} = 1,08 \mu_B$ para la cobaltita Y-O350 ($\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$). Al considerar la proporción $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ encontrada para las cobaltitas, mediante las cuales se determinaron las estequiometrias de oxígeno para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$ (aprox. 20:3), podría suponerse que el momento magnético efectivo encontrado se debe a la contribución de iones Co^{3+} en configuración de bajo espín (LS, $\mu = 0,0$) y Co^{2+} en configuración de alto espín (HS, $\mu = 3,8 \mu_B$), con un momento magnético

calculado $\mu_{cal} = 0,49 \mu_B$, siendo este menor que el obtenido experimentalmente. Sin embargo, el modelo seleccionado para el refinamiento ($P mma, 2a_p \times 2a_p \times 2a_p$) y planteado por kalyavin, D.[8] presenta dos posiciones octaédricas ocupadas por iones Co^{3+} (LS), dos posiciones octaédricas ocupadas por iones Co^{3+} (HS), dos posiciones piramidales ocupadas por iones de Co^{3+} (HS) y dos posiciones piramidales ocupadas por iones Co^{3+} (HS), con momentos magnético de $2,1 \mu_B$, $0,0 \mu_B$, $1,6 \mu_B$ y $1,3 \mu_B$, respectivamente. El momento magnético calculado con base en los valores reportados es de $1,25 \mu_B$, y es relativamente cercano al determinado según la ley de Curie-Weiss para la cobaltita $YBaCo_2O_{5,37(1)}$.

Figura 6-24. Inverso de la susceptibilidad magnética (χ) en función de la temperatura para las cobaltitas Y-Air, Y-O350, Y-O500 e Y-O700.



En el caso de la cobaltita $YBaCo_2O_{5,17(2)}$ la relación Co^{3+}/Co^{2+} determinada es de 2:1; suponiendo configuraciones de espín LS y HS respectivamente, se obtiene el momento magnético calculado $\mu_{cal} = 1,26$, que es muy próximo al determinado experimentalmente por la ley de Curie-Weiss. De

manera análoga, para $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,29(2)}$ y $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$ las relaciones $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ son 4:1 y 3:1, y los momentos magnéticos calculados con base en estas proporciones son $\mu_{cal} = 0,95 \mu_B$ y $\mu_{cal} = 1,26 \mu_B$, respectivamente; siendo el primero muy cercano y el segundo menor que el respectivo valor encontrado por la ley de Curie-Weiss.

Al comparar las curvas en función del contenido de oxígeno no estequiométrico, presentado previamente, se observa que a mayor contenido de oxígeno menor es la diferencia entre la temperatura de transición T_c y T_N , pasado a ser de ~ 80 K para $\delta \leq 0,20$ a tan solo 23 K para $\delta \geq 0,30$. También se observa que el aumento del contenido de oxígeno no estequiométrico genera un aumento en T_c de aprox. 15 K, mientras que para $0,20 < \delta < 0,30$, se observa un comportamiento magnético complejo.

Los resultados demuestran que las propiedades magnéticas de las cobaltitas $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ son altamente sensibles al contenido de oxígeno; considerando que el ordenamiento magnético de los iones cobalto presente para δ superiores a 0,30 es completamente diferente al ordenamiento encontrado para $\delta \leq 0,20$, mientras que a valores intermedios se da una coexistencia de ambos tipos de ordenamiento. Akahoshi y Ueda [72], atribuye las diferencias en el comportamiento magnético a diferencias estructurales, reportando curvas $M(T)$ y (MH) para la cobaltita de itrio ortorrómbica con estequiometría $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,50}$ que son similares a las obtenidas en este trabajo para $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,37(1)}$ (Y-O350) que también presenta simetría ortorrómbica. Estos autores también reportan curvas $M(T)$ y $M(H)$ para la cobaltita tetragonal con estequiometría $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,50}$ que son similares a las obtenidas para $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,17(2)}$ (Y-Air) e $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,20(3)}$ (Y-O700).

Por otro lado Seik, M., *et. al.* [56] reportan la presencia de dos estados ferromagnéticos en la cobaltita de europio $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,50+\delta}$, con $\delta = -0,19$, obtenida por tratamientos térmicos en atmósferas de argón, asociándolos a la presencia de valencia mixta para los iones cobalto $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

Algo inusual que se observa para todas las cobaltitas estudiadas, es la presencia de una irreversibilidad termomagnética a bajas temperaturas; la cual se manifiesta por una considerable divergencia entre las curvas ZFC y FC y que se hace mayor al disminuir la temperatura. Este comportamiento sugiere la presencia de un estado de vidrio magnético (*magnetic glass*) [102], a bajas temperaturas, que se induce por la aplicación del campo externo. Este estado corresponde a un comportamiento vítreo de no equilibrio, que surge de una detención cinética de la transición

entre la fase ferromagnética y la fase antiferromagnética [102] permitiendo separación de fases Ferro y Antiferro en el material. Aparentemente el campo externo aplicado para la curva FC, favorece la fase ferromagnética, desplazando la proporción de las fases coexistentes. El fenómeno de competición o separación de fases ferromagnética /antiferromagnética, ya ha sido previamente reportado para la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [78]., aunque son necesarios más estudios que comprueben este fenómeno. El estado de vidrio magnético a bajas temperaturas ha sido reportado recientemente en cobaltitas de itrio, atribuyendo la presencia del fenómeno al dopaje con calcio [12, 103] o estroncio [104].

7. Conclusiones y recomendaciones

7.1 Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron cobaltita laminar de itrio $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ensayando las rutas de síntesis de reacción en estado sólido y las variantes de la ruta química del precursor polimérico clásica, modificada y no selectiva. La ruta de reacción en estado sólido demuestra la obtención de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ con buena cristalinidad por tratamientos térmicos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, con periodos de calcinación de 48 horas en atmósfera de aire, sin embargo se evidencia la presencia de fase secundarias. Las variantes del método del precursor polimérico también permiten obtener la cobaltita como fase mayoritaria, con algunas impurezas, al desarrollarlo tratamientos térmicos de 15 horas en atmósfera de oxígeno. La variante del precursor polimérico no selectiva con tratamientos térmicos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 horas en atmósfera de aire demuestra los mejores resultados de pureza, cristalinidad, morfología y composición, permitiendo sugerir que es muy buen método para la obtención de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Preliminarmente, para las variantes del método químico se definieron los valores de pH indicados para las etapas de solubilización y complejación, mediante cálculos de equilibrio químico en sistemas acuosos; los resultados indicaron que los valores de pH deben mantenerse entre 6 y 9 para aumentar la capacidad complejante de los ácido carboxílicos y mejorar la síntesis.

La cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, por las variantes del método químico, se obtiene a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ya que a temperaturas entre 800 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se observan fases secundarias y a temperaturas superiores la fase sufre una transición a la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (“114”), según lo demuestra el seguimiento de la descomposición térmica de las resinas por TGA y la indexación de fases por DRX.

La cobaltita laminar de itrio $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, demuestra variación, reversible por temperatura, en su estequiometría de oxígeno. Según los análisis TGA, análisis espectrofotométrico y potenciométrico, esta pasa de valores de δ cercanos a 0,2 a valores de δ cercanos a 0,4, al ser tratada térmicamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por periodos de 5 horas y enfriada rápidamente (aprox. $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) y vuelve a su estequiometría inicial a ser tratada térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$, bajo las mismas condiciones.

La morfología de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, corresponde a partículas de forma irregular con tamaños inferiores a $1,0 \mu\text{m}$, con alto grado de aglomeración o sinterización y no se ve afectada significativamente por los cambios en el contenido de oxígeno no estequiométrico.

La cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ experimenta una transición cuando el contenido de oxígeno no estequiométrico cambia. Siendo tetragonal $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, cuando $0,17 \leq \delta \leq 0,29$ y ortorrómbica $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, cuando $\delta > 0,3$.

Por la cantidad de picos encontrados en los espectros infrarrojos, se demostró que la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ presenta dos modos vibracionales de tensión en el plano ab y dos modos vibraciones de tensión en el eje c para los entornos de coordinación octaédricos de los iones cobalto, cuando es tetragonal y posee estequiometría $0,17 \leq \delta \leq 0,29$, y tres modos vibracionales en el plano ab y tres modos vibraciones de tensión en el eje c para los entornos de coordinación octaédricos cuando $\delta > 0,3$.

El aumento en el contenido de oxígeno desplaza las transiciones de fase Para-ferro-Antiferro propias de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Cuando $\delta > 0,3$ y la fase es ortorrómbica $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, $T_c = 293 \text{ K}$ y $T_N = 270 \text{ K}$; mientras que cuando $\delta \leq 0,29$ y la fase es tetragonal $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, $T_c = 277 \text{ K}$ y $T_N = 192 \text{ K}$.

7.2 Recomendaciones

Dentro del desarrollo de este trabajo y de la línea de investigación de Química de materiales, siempre se desea profundizar o mejorar, razón por la cual a continuación se describen brevemente algunas recomendaciones:

- Explorar rutas químicas de síntesis, alternas como el método hidrotermal, el método de liofilización o el método de autocombustión y procesos de calcinación alternativos como la radiación microondas.
- Caracterizar el material mediante otras técnicas microscópicas que complementen la descripción estructural detallada en este trabajo, tales como microscopía electrónica de

transmisión TEM, microscopía de fuerza magnética MFM y Difracción de electrones. Además de la técnica de espectroscopia Raman.

- Desarrollar un estudio magnético detallado a temperaturas inferiores a 150 K, que permitan comprobar y explicar la naturaleza del posible comportamiento tipo vidrio magnético en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.
- Estudiar el fenómeno magnetocalórico en la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, mediante curvas ZFC, FC, y WFC, calorimetría a bajas temperaturas y cálculos entrópicos, ya que es un fenómeno que no ha sido explorado en estos materiales y los resultados obtenidos sugieren que la cobaltitas laminares pueden tener un importante papel en este campo.
- Explorar la aplicación de la cobaltita $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ como cátodo en celdas de combustibles, membranas para separación de oxígeno, catalizador en el proceso Fischer-Tropsch y como sensor de gases.

A. Anexo: Lista de publicaciones y participaciones en eventos

Publicaciones

1. Magnetic response of polycrystalline $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ synthesized through the physical and chemical route: The role of phase inhomogeneities.

E. Vallejo, V. Galeano, L. Gómez, J.L. Izquierdo, J.F. Montoya, J. Mera, C. Córdoba, A. Gómez, C. Paucar, O. Morán.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 360, June 2014, Pag. 59–66

2. On the Magnetic Behavior of Polycrystalline Single-Phase $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ Obtained by Soft Chemical Synthesis.

E. Vallejos, V. Galeano, L. Gómez, J. Mera, C. Córdoba, A. Gómez, C. Paucar and O. Morán.

Superconductivity and Novel Magnetism. June 2014, Volume 27, Issue 6, pag. 1435-1442

3. On the magnetic behavior of polycrystalline $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ synthesized by solid state and wet chemical routes.

L. Gómez, V. Galeano, E. Vallejo, A. Gómez, C. Paucar, and O. Morán.

Journal of Physics: Conference Series 480 (2014) 012035

4. Síntesis y caracterización de cobaltitas $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R= La, Y, Eu)

L. Gómez, O. Morán, C. Paucar, A. Gómez

Revista Colombiana de Materiales N. 5 pp. 151-157

Presentaciones en eventos

1. pH diagrams for $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ Cobaltites synthesized by Hydroxi- α -Carboxylic acids”.

L. Gómez, C. Paucar, O. Moran

XXIV Congreso Nacional de Física. Bogotá – Colombia. 3 -7 de Octubre del 2011.

2. Effect of calcium doping on the magnetic response of polycrystalline layered cobaltite

L Gómez, V Galeano, C Paucar, and O Morán.

XXIV Congreso Nacional de Física. Bogotá – Colombia. 3 -7 de Octubre del 2011

3. On the magnetic behavior of polycrystalline $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ synthesized by solid state and wet chemical routes.

L. Gómez, V. Galeano, E. Vallejo, A. Gómez, C. Paucar, and O. Morán.

X Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications. Buenos Aires – Argentina. April 8-12, 2013.

4 On the magnetic behavior of polycrystalline $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ synthesized by solid state and wet chemical routes.

L Gómez, V Galeano, E Vallejo, A Gómez, C Paucar, and O Morán.

21st Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES). Villa de Leyva. Colombia. September 30 – October 04, 2013.

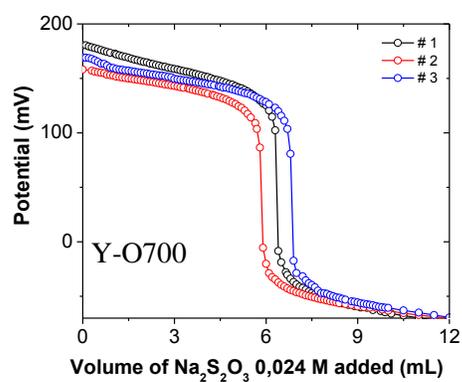
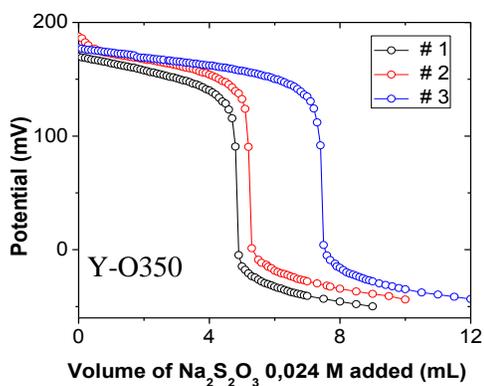
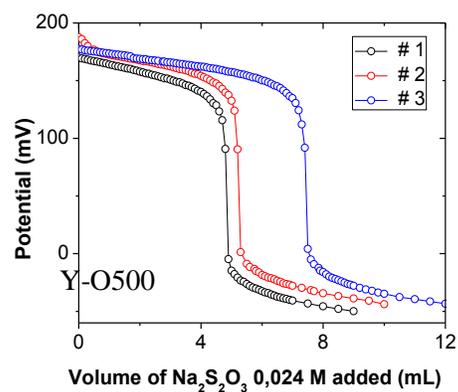
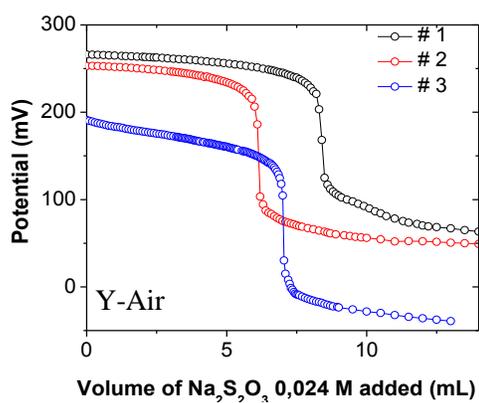
5 Síntesis y caracterización de cobaltitas $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R= La, Y, Eu)

L. Gómez, O. Morán, C. Paucar, A. Gómez.

VII Congreso Internacional de materiales. Medellín Colombia. 29 de Octubre - 1 de Noviembre del 2013.

B. Determinación potenciométrica

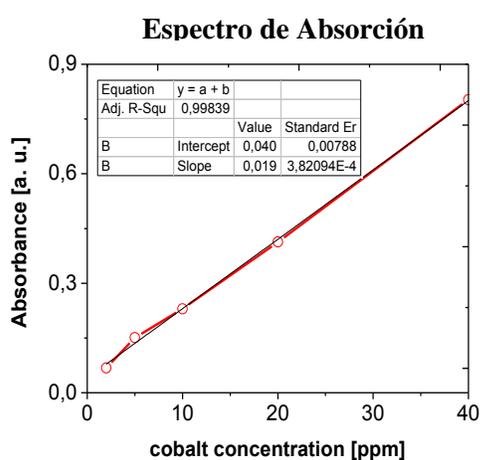
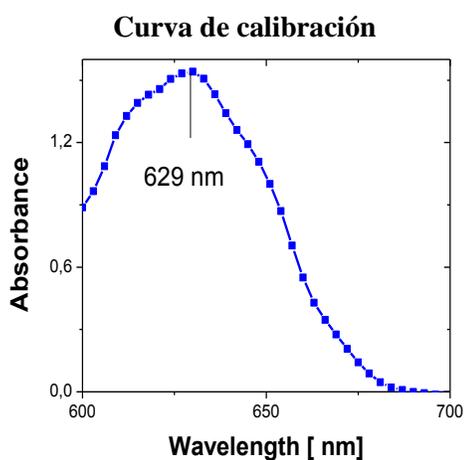
A continuación se presentan los resultados experimentales de la determinación potenciométrica utilizadas para la determinación de la estequiometría de oxígeno.



Medición	Muestra											
	Y-Air			Y-O350			Y-O500			Y-O700		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Masa (mg)	31	22,1	25,6	14,5	17,1	15,6	17,0	18,3	25,8	22,7	22,1	25,1
Vol. de tiosulfato (mL)	8,4	6,13	7,02	4,5	5,34	5,02	4,84	5,24	7,44	6,35	5,84	6,44
% (P/p) de Co³⁺	19,1	19,6	19,4	21,9	22,1	22,7	20,1	20,2	20,4	19,8	18,7	18,1

C. Anexo: Determinación espectrofotométrica

A continuación se presenta el espectro de absorción UV-Vis del complejo cobalto-tiocianato, la curva de calibración utilizada para la determinación y los resultados experimentales en la determinación de cobalto total.



Medición	Muestra											
	Y-Air			Y-O350			Y-O500			Y-O700		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Masa (mg)	50,6	50,6	50,6	30,0	30,0	30,0	50,1	50,1	50,1	47,8	47,8	47,8
Abs. (a. u.)	0,147	0,153	0,156	0,152	0,152	0,155	0,137	0,139	0,145	0,139	0,139	0,141
% (P_p) de Co_{tot}	27,77	29,33	30,11	25,04	25,72	25,94	24,95	25,48	27,05	2,7	26,7	27,25

Bibliografía

1. Díaz, M., *Estudio de Dispositivos Magnetométricos. Aplicación al proyecto NaNOSAT*, Thesis in *Escuela Técnica superior de ingenieros* 2004, Universidad Politécnica de Madrid: Madrid, Spain.
2. Rubi, D., *Nuevos Óxidos Metálicos Ferromagnéticos*. Thesis in *Departamento de Física*. 2006, Universidad Autónoma de Barcelona: Barcelona, Spain.
3. Yen-Pei, F., et al., *Chemical bulk diffusion coefficient of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2013. 240(0): p. 168-177.
4. Kundu, A. and B. Raveau, *Structural, Magnetic and Electron Transport Properties of Ordered-Disordered Perovskite Cobaltites*, Thesis in *Perovskites: Structure, Properties and Uses*, M. Borowski, Editor 2010, Nova Science. p. 213-250.
5. Watterud, G., *Determination of oxygen transport coefficients in perovskites and perovskite related materials with mixed conductivity*. Thesis in *Department of Materials, Faculty of Natural Sciences and Technology*. 2005, Norwegian University of Science and Technology: Trondheim, Norge. p. 194.
6. Liu, Y., *$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 477(1-2). p. 860-862.
7. Zhang, K., et al., *Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs*. *Acta Materialia*, 2008. 56(17): p. 4876-4889.
8. Khalyavin, D., et al., *Espin-state ordering and magnetic structures in the cobaltites $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.50$ and 0.44)*. *Physical Review B*, 2007. 75(13): p. 134407.
9. Streule, S., *Neutron Diffraction Study of Cobaltite Systems*, Thesis in *Institute of Technology Zurich*. 2006, Swiss Federal Institute of Technology Zurich: Zurich, Switzerland.
10. Stingaciu, M., *Synthesis, Crystal growth and Investigation of Layered cobaltites type $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+d}$* , Thesis in *Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik*. 2009, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina.: Braunschweig, Germany.
11. Conder, K., A. Podlesnyak, and E. Pomjakushina, *Layered cobaltites: synthesis, oxygen nonstoichiometry, transport and magnetic properties*. *Acta Physica Polonica A*. 2007. 111: p. 7-14.
12. Aurelio, G., et al., *Effects on the physical properties of cation substitution in the layered cobaltites*. *Physica B: Condensed Matter*. 2007. 398(2). p. 223-228.
13. Flis, A.A., *Preparation of One-Phase Superconducting Powder of the Y – Ba – Cu – O System*. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2003. 42(11-12). p. 607-613.

14. Rautama, E.L., et al., *New Member of the "112" Family, LaBaCo₂O_{5.5}: Synthesis, Structure, and Magnetism*. Chemistry of Materials. 2008. 21(1). p. 102-109.
15. Frontera, C., J.L. García-Muñoz, and O. Castaño, *Influence of R-ion size on espín state of Co and magnetic properties of RBaCo₂O_{5.50} cobaltites*. Journal of Applied Physics. 2008. 103(7). p. 07F713-1 - 07F713-4.
16. Regalbuto, J., ed. *Catalysis preparation, science and engineering*. ed. C. Press, Taylor and Francis group. 490.
17. Agarwal, V. and M. Liu, *Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process*. Journal of Materials Science. 1997. 32(3). p. 619-625.
18. Tejuca, L.J. and J.L. Fierro, *Properties and Application of Perovskite Type Oxides*, Book chapter ed. M. Dekker. 1993, New York.
19. Játiva, J., *Estudio de transporte eléctrico y magnético de La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ dopada con Al₂O₃ para 10, 20 y 30% en peso*, Thesis in Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 2008, Universidad Nacional de Colombia.: Manizales, Caldas, Colombia. p. 78.
20. Lozano, A., *Estudio estructural y magnético de óxidos mixtos de cobalto y rutenio*, in Departamento de Química Inorganica. 2003, Thesis in Universidad de la Laguna. Tenerife, España. p. 313.
21. Suescum, L., *Caracterización Estructural y Magnética de Compuestos REBaCuCoO_{5+d}*, in Facultad de Química. 2003, Thesis in Universidad de la Republica de Uruguay, Montevideo, Uruguay. p. 342.
22. Pena, M. and J. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*. Chemical Reviews. 2001. 101(7). p. 1981-2018.
23. Saleta, M.E., *Nanoestructuración y Magnetismo de planos y partículas de óxidos formando nanotubos y esferas huecas*, Thesis in Instituto Balseiro, 2011, Universidad Nacional de Cuyo. Cuyo, Argentina. p. 231.
24. Zhou, W., et al., *Structural, electrical and electrochemical characterizations of SrNb_{0.1}Co_{0.9}O_{3-δ} as a cathode of solid oxide fuel cells operating below 600 °C*. International Journal of Hydrogen Energy. 2010. 35(3). p. 1356-1366.
25. Ohno, Y., S. Nagata, and H. Sato, *Effect of electrode materials on the properties of high-temperature solid electrolyte fuel cells*. Solid State Ionics. 1981. 3(0). p. 439-442.
26. Sunarso, J., et al., *Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation*. Journal of Membrane Science. 2008. 320(1–2). p. 13-41.
27. Zhang, K., et al., *Layered perovskite Y_{1-x}Ca_xBaCo₄O_{7+δ} as ceramic membranes for oxygen separation*. Journal of Alloys and Compounds. 2010. 492(1–2). p. 552-558.
28. Woodward, P., *Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations*. Acta Crystallographica Section B. 1997. 53(1). p. 32-43.
29. Anderson, M.T., J. Vaughey, and K. Poeppelmeier, *Structural similarities among oxygen-deficient perovskites*. Chemistry of Materials. 1993. 5(2). p. 151-165.
30. Schwarz, J.A., C. Contescu, and A. Contescu, *Methods for Preparation of Catalytic Materials*. Chemical Reviews. 1995. 95(3). p. 477-510.
31. Ruíz, M., *Estructura y Propiedades de YBaCuFeO₅ y fases relacionadas*, Thesis in Departamento de Química Inorgánica, 1998, Universidad Complutense de Madrid: Madrid, Spain. p. 282.

32. Aleksandrov, K.S. and V.V. Beznosikov, *Hierarchies of perovskite-like crystals (Review)*. Physics of the Solid State. 1997. 39(5). p. 695-715.
33. Todorov, N.D., et al., *Synthesis and characterization of $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($R = \text{La, Nd, Gd, Y and Ho}$)*. Journal of Physics: Conference Series. 2010. 253(1). p. 1-6.
34. Khalyavin, D. D., *Magnetic ground state of $\text{LBaCo}_2\text{O}_{5.5/5.44}$ cobalt oxides*. Physical Review B. 2005. 72(13). p. 134408.
35. Douglas, B.E., D. McDaniel, and J.J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. 3 ed, Book chapter ed. I. John Wiley & Sons. 1983, New York, U.S.A. 1024.
36. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A. 1976. 32(5). p. 751-767.
37. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Cobalt, Rhodium and Iridium*, in *Chemistry of the elements*, A. Earnshaw Editor., Book chapter, 1997. Elsevier Butterworth-Heinemann: Oxford, U. K. p. 1113.
38. Barbey, L., et al., *Espín State and Variation of the Espín Orientation of Co(III) in the 112-Type Phase $\text{YBa}(\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_5$* . Journal of Solid State Chemistry. 1994. 112(1). p. 148-156.
39. House, J. and K. House, *The Transition Metals*, Book chapter in *Descriptive Inorganic Chemistry* 2010, Elsevier Inc: Oxford, U. K. p. 424.
40. Blackman, A.G., *Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry*, Book chapter in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
41. Jhan, H.A. and E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1937. 161: p. 16.
42. Enghag, P., *Cobalt*, Book chapter in *Encyclopedia of the Elements*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 667-683.
43. Carlin, R., *Paramagnetism and Crystalline Fields: The Iron Series Ions*, Book chapter in *Magnetochemistry*. 1986, Springer Berlin Heidelberg. p. 52-69.
44. Jimenez, E., *Estudio cristalografico y magnético de oxidos RCrO_4 ($R = \text{Tierra rara}$)*, Thesis in *Departamento de Química Inorgánica*. 2005, Universidad Complutense de Madrid. Madrid, Spain. p. 316.
45. Cullity, B. and C. Graham, *Definitions and Units*, in *Introduction to Magnetic Materials*, Book chapter, B. Cullity and C. Graham, Editors. 2008, Wiley-IEEE. p. 568.
46. O'handley, R., *Introduction and Overview*, Book chapter in *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. 1999, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 768.
47. Coey, J., *Introduction*, Book chapter in *Magnetism and Magnetic Materials*. 2010, Cambridge University Press. p. 663.
48. Spaldin, N.A., *Review of basic magnetostatics*, Book chapter in *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. 2010, Cambridge University Press: New York, U. S. A. p. 285.
49. O'Handley, R., *Types of Magnetism*, Book chapter in *Moder Magnetic Materials: principles and Applications*, R. O'Handley, Editor 2000. John Wiley Pr Sons, Bnc: U.S. A. p. 15-19.
50. Keffer, F. and T. Oguchi, *Theory of Superexchange*. Physical Review. 1959. 115(6). p. 1428-1434.

51. Zener, C., *Interaction between the d-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*. Physical Review. 1951. 82(3). p. 403-405.
52. Procházka, V., *Study of cobaltites and manganites by NMR and EXAFS*, Thesis in Department of low temperature physics. 2009, AGH University of Science and Technology: Prague, Cracow. p. 149.
53. Rivadulla, J., *Magnetotransporte y resonancia de espín electrónico en Manganitas*, Thesis in Departamento de Química-Física. 2001, Universidad de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Spain. p. 191.
54. Oliva, C., *Effect of Preparation Parameters on the Physical-Chemical Properties of $La_{1-x}M_xBO_3$ Perovskite-Like Catalysts: An EPR Approach*, Book chapter in *Focus on Solid State Chemistry*, A. Newman, Editor. 2007, Nova Publishers: New York, U. S. A. p. 131-154
55. Seikh, M., et al., *Destruction of magnetic ordering in "112" $LnBaCo_2O_{5.50\pm\delta}$ by calcium doping*. Solid State Communications. 2009. 149(17-18). p. 697-702.
56. Seikh, M., et al., *New Magnetic Transitions in the Ordered Oxygen-Deficient Perovskite $LnBaCo_2O_{5.50+\delta}$* . Chemistry of Materials. 2007. 20(1). p. 231-238.
57. Seikh, M., et al., *Switching from unusual to usual ferromagnetism in "112" $LnBaCo_2O_{5.50\pm\delta}$ by calcium doping*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. 320(21). p. 2676-2681.
58. West, A.R., *Preparative methods*, Book chapter in *Solid State Chemistry and its Applications*, A.R. West, Editor 1991, John Wiley & Sons. p. 742.
59. Ruren, X., P. Wenquin, and H. Qisheng, *High-Temperature Synthesis*, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, X. Ruren, P. Wenquin, and H. Qisheng, Editors. 2010, Elsevier.
60. Pralong, V., et al., *Soft chemistry synthesis and characterizations of fully oxidized and reduced $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ phases $\delta=0$, I*. Solid State Ionics. 2006. 177(19-25). p. 1879-1881.
61. Cushing, B.L., V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor, *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*. Chemical Reviews. 2004. 104(9). p. 3893-3946.
62. Pechini, M.P., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. Patent 1967, 3330697: United State. p. 7.
63. Chernenkov, Y.P., et al., *X-ray diffraction study of superstructure in $GdBaCo_2O_{5.5}$* . Physical Review B. 2005. 71(18). p. 184105.
64. Roque-Malherbe, R., *Synthesis Methods of Catalyst Adsorbents, Ion Exchangers, and Permeable Materials*, Book chapter in *The Physical chemistry of materials: Energy and environment applications* R. Roque-Malherbe, Editor. 2010, Taylor and Francis Group. p. 103-130.
65. Zongping, S., Wei, Z. and Z. Zhonghua, *Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*. Progress in Materials Science. 2012. 57(4). p. 804-874.
66. Van-Doorn, R., et al., *Preparation of $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-d}$ perovskite by thermal decomposition of metal-EDTA complexes*. Journal of Materials Chemistry. 1998. 8(9). p. 2109-2112.

67. Motta, M., et al., *Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles*. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2008. 46(2). p. 201-207.
68. Zhou, W., Z. Shao, and W. Jin, *Synthesis of nanocrystalline conducting composite oxides based on a non-ion selective combined complexing process for functional applications*. Journal of Alloys and Compounds. 2006. 426(1–2). p. 368-374.
69. Das, R. and Pramanik, P. *Chemical synthesis of nanocrystalline $BaTiO_3$ and $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ [(i) $x = 0.03$, $y = 0$ (ii) $x = 0$, $y = 0.03$] ceramics*. Nanotechnology. 2004. 15(3). p. 279.
70. Baranauskas, A., D. Jasaitis, and Kareiva, A., *Characterization of sol–gel process in the Y–Ba–Cu–O acetate–tartrate system using IR spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy. 2002. 28(2). p. 263-275.
71. Zhou, W., *Solid Solution of $YBaCu_xCo_{2-x}O_5$ ($0 < x < 1$) and Its Intergrowth with $YBa_2Cu_3O_7$* . Chemistry of Materials. 1994. 6(4). p. 441-447.
72. Akahoshi, D. and Ueda, Y., *Magnetic and M-I Transitions in $YBaCo_2O_{5+x}$ ($0 < x < 0.5$)*. Journal of the Physical Society of Japan. 1999. 68(3).
73. Vogt, T., et al., *Low to high spin-State transition induced by Charge Ordering in antiferromagnetic $YBaCo_2O_5$* . Physical Review Letters. 2000. 84(13). p. 2969-2972.
74. Zhou, W., C. Lin, and Liang, W., *Synthesis and structural studies of the perovskite-related compound $YBaCo_2O_{5+x}$* . Advanced Materials. 1993. 5(10). p. 735-738.
75. Chernenkov, Y.P., et al., *X-ray and neutron diffraction studies of coupled structural phase transitions in $DyBaCo_2O_{5.5}$* . Physics Letters A. 2007. 365(1–2). p. 166-170.
76. Klyndyuk, A.I., *Structure and properties of the layered compound $HoBaCuCoO_{5+\delta}$* . Inorganic Materials. 2009. 45(7) p. 806-808.
77. Kozlenko, D.P., et al., *Magnetic ground state and the spin-state transitions in $YBaCo_2O_{5.5}$* . The European Physical Journal B. 2009. 70(3). p. 327-334.
78. Maignan, A., et al., *Structural and magnetic studies of ordered Oxygen-Deficient perovskites $LnBaCo_2O_{5+\delta}$, Closely Related to the “112” Structure*. Journal of Solid State Chemistry. 1999. 142(2). p. 247-260.
79. Puigdomenech, I. *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software*. 2004, freely downloadable software.
80. Karppinen, M., et al., *Oxygen stoichiometry in Co-1212, Co-1222 and Co-1232 of the homologous series Co-12s2 of “category-B” layered copper oxides*. Physica C: Superconductivity. 2003. 392-396 (Part 1). p. 82-86.
81. Conder, K., et al., *Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates*. Materials Research Bulletin. 2005. 40(2). p. 257-263.
82. Rietveld, H., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography. 1969. 2(2). p. 65-71.
83. Will, G., *The Rietveld Method*, Book chapter in *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, G. Will, Editor. 2006. Springer Science Media: Bonn, Germany. p. 41-72.
84. Young, R.A., *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography Books Series. 2002. Oxford University press

85. Rodríguez-Carvajal, J. *FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis*. in *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*. 1990. Toulouse, France.
86. Galceran, M., et al., *Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $KRE(WO_4)_2$ ($RE = Gd$ and Yb)*. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2007. 42(1). p. 79-88.
87. Predoana, L., B. Malic, and Zaharescu, M., *LaCoO₃ formation from precursors obtained by water-based sol-gel method with citric acid*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. 98(2). p. 361-366.
88. Tung-Hsien, H., Y. Shih-Chao, and Dah-Tong, R., *A study on the synthesis of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ nano powders using Pechini polymeric precursor method*. Ceramics International. 2012. 38(1). p. 755-759.
89. Izquierdo, J., et al., *Aspects of electronic transport in YBaCo₄O_{7+δ} pellets*. Solid State Sciences, 2010. 12(12). p. 2073-2078.
90. Urusova, A.S., et al., *Phase equilibria, crystal structure and oxygen content of intermediate phases in the Y-Ba-Co-O system*. Journal of Solid State Chemistry. 2013. 202(0). p. 207-214.
91. Rivas-Murias, B., J. Rivas, and Señarís-Rodríguez, M., *Synthesis, characterization and transport properties of Pr_{0.50}Ln_{0.50}BaCo₂O_{5+δ} (Ln: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Dy)*. Journal of Alloys and Compounds. 2012. 516(0). p. 113-118.
92. Hao, H., et al., *Thermogravimetric Study on Oxygen Adsorption/Desorption Properties of Double Perovskite Structure Oxides REBaCo₂O_{5+δ} (RE = Pr, Gd, Y)*. Journal of Rare Earths. 2007. 25(3). p. 275-281.
93. Ananyev, M., Kurumchin, K. and Porotnikova, N., *Effect of oxygen nonstoichiometry on kinetics of oxygen exchange and diffusion in lanthanum-strontium cobaltites*. Russian Journal of Electrochemistry. 2010. 46(7): p. 789-797.
94. Kovalevsky, A.V., et al., *Oxygen Evolution on Perovskite-type Cobaltite Anodes: an Assessment of Materials Science-related Aspects*. Materials Science Forum. 2006. p. 377-381.
95. Khalyavin, D., et al., *Neutron powder diffraction study of TbBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+γ} layered oxides*. Journal of Solid State Chemistry. 2004. 177(6). p. 2068-2072.
96. Yasodha, P., et al., *Infrared spectroscopic study of the local structural changes across the metal insulator transition in nickel-doped GdBaCo₂O_{5.5}*. Journal of Solid State Chemistry. 2010. 183(11). p. 2602-2608.
97. Kasper, N. V., et al., *Effect of Oxygen Content and Oxygen Vacancy Ordering on the Properties of TbBaCo₂O_{6-δ} Perovskites*. Physica status solidi (b). 1999. 215(1). p. 697-701.
98. Kim, K. H., et al., *Frequency Shifts of the Internal Phonon Modes in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃*. Physical Review Letters. 1996. 77(9). p. 1877-1880.
99. Ganorkar, S. and Priolkar, K. R., *Infrared spectroscopic studies of GdBaCo₂O_{5.5}*. Solid State Communications. 2010. 150(41-42). p. 1963-1966.
100. Carlin, R., *Paramagnetism: New York, U.S. A.*, Book chapter in *Magnetochemistry: a research proposal*, R. Carlin, Editor. 1968. Springer-Verlag: New York. U.S.A. p. 8.

101. Taskin, A. , Lavrov, A. and Ando, Y., *Transport and magnetic properties of $GdBaCo_2O_{5+x}$ single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO_2 planes over a wide range of electron and hole doping*. Physical Review B. 2005. 71(13). p. 134414.
102. Chaddah, P., Kumar, K. and Banerjee, A., *Devitrification and recrystallization of magnetic glass $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* . Physical Review B. 2008. 77(10). p. 100402.
103. Sarkar, T., Pralong, V. and Raveau, B., *Formation of magnetic glass in calcium-doped $YBaCo_2O_{5.5}$ cobaltites*. Physical Review B. 2011. 83(21). p. 214428.
104. Aurelio, G., et al., *Enhancing spin state phase separation by strontium addition in the $Y(Ba_{1-x}Sr_x)Co_2O_{5.5}$ layered cobaltite*. Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. 21(32): p. 326002.