



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, EN ESTADO SÓLIDO Y EN
DISOLUCIÓN, Y CARACTERIZACIÓN DE LA**

PEROVSKITA $BaZrO_3$

(Química Inorgánica)

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Omar Arto Suárez

Oviedo, Junio, 2022

ÍNDICE

1. ACRÓNIMOS	2
2. RESUMEN	3
3. INTRODUCCIÓN	4
3.1 PEROVSKITAS: DATOS GENERALES	4
3.2 APLICACIONES	6
3.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS	7
3.4 ZIRCONATO DE BARIO	8
3.5 CARACTERÍSTICAS <i>BaZrO3</i>	9
3.6 SÍNTESIS DE <i>BaZrO3</i>	9
4. OBJETIVOS	12
5. PARTE EXPERIMENTAL	13
5.1 Condiciones generales y reactivos empleados	13
5.2 Técnicas de caracterización empleadas	13
5.3 Preparación y caracterización de los compuestos	13
5.3.1 Síntesis de <i>BaZrO3</i> (Método en estado sólido)	13
5.3.1 Síntesis de <i>BaZrO3</i> (Método en disolución + calcinado)	14
5.3.1 Síntesis de <i>BaSO4</i> a partir de <i>BaZrO3</i>	14
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
6.1 Síntesis de <i>BaZrO3</i> (Método en estado sólido)	16
6.2 Síntesis de <i>BaZrO3</i> (Método en disolución + calcinado)	18
6.3 Degradación de <i>BaZrO3</i> en <i>BaSO4</i>	21
7. CONCLUSIONES	23
8. BIBLIOGRAFÍA	24

1. ACRÓNIMOS

t	Factor de tolerancia
MDABCO	N - metildiazabicyclooctanio
ITO	Óxido de indio y estaño
LED	Diodo emisor de luz
IR	Infrarrojo
ATG	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de rayos X
d	Espaciado interplanar
t.a.	Temperatura ambiente
EtOH	Etanol

2. RESUMEN

Las perovskitas son uno de los materiales inorgánicos más importantes debido a la diversidad de sus posibles componentes y a sus numerosas aplicaciones, muchas de ellas, tecnologías de uso cotidiano. De entre la amplia gama de perovskitas, destaca el zirconato de bario $BaZrO_3$, ya que, actualmente, tiene aplicaciones muy interesantes, estando algunas de ellas relacionadas con las energías renovables. En el presente Trabajo de Fin de Grado se realizará una revisión de las propiedades físicas y químicas de esta familia de materiales, así como de sus aplicaciones, presentando especial atención en aquellas derivadas del empleo de la amplia gama de perovskitas para el uso en células solares, láseres o detectores. También se revisarán algunos de los métodos generales de síntesis para estos materiales. Por último, se sintetizará el zirconato de bario, $BaZrO_3$, utilizando dos metodologías distintas, una en estado sólido y otra en dos etapas, una en disolución y otra en estado sólido. Los productos obtenidos se caracterizarán mediante el uso de la espectroscopía de infrarrojo (IR), la difracción de rayos X (DRX) y el análisis termogravimétrico (ATG), con el objetivo de obtener información sobre su composición y estructura y contrastarlas con la bibliografía.

3. INTRODUCCIÓN

4

3.1 PEROVSKITAS: DATOS GENERALES

En el año 1839 se identificó en los Montes Urales de Rusia un mineral desconocido, que fue enviado al geólogo alemán Gustav Rose, para el análisis de sus propiedades físicas y composición química. Se trataba del mineral de titanato de calcio ($CaTiO_3$), que se nombraría posteriormente en honor al político y mineralogista ruso Count Lev Aleksvich Von Perovski como Perovskita¹ (Figura 1).



Figura 1: Mineral de titanato de calcio ($CaTiO_3$) y su estructura.

Las perovskitas presentan una gran diversidad de aplicaciones, algunas de ellas muy presentes en nuestro día a día. Se emplean en diversos ámbitos, como por ejemplo en nuestras pantallas de teléfono y ordenadores. La perovskita se identifica como aquel material que se corresponde con la estructura del $CaTiO_3$ tipo ABX_3 . La estructura cúbica ideal de la perovskita es aquella en la que el catión calcio está situado en los vértices (coordinado por 12 cationes a su alrededor), el catión de titanio se sitúa en el centro de la celda (coordinado por 6 aniones de oxígeno) y el oxígeno en el centro de las caras (Figura 2)². También se puede ver la estructura con el catión calcio situado en el centro de la celda (coordinado por 12 oxígenos), con el catión titanio situado en los vértices (con un índice de coordinación 6 octaédrico), y los oxígenos situados en el centro de las aristas de la celda (con un índice de coordinación 2 lineal) (Figura 2)³. Otra forma de describir la estructura puede ser mediante el empaquetamiento de poliedros, de forma que se disponen octaedros de TiO_6 compartiendo vértices y con el catión calcio situado en el centro (Figura 2)³.

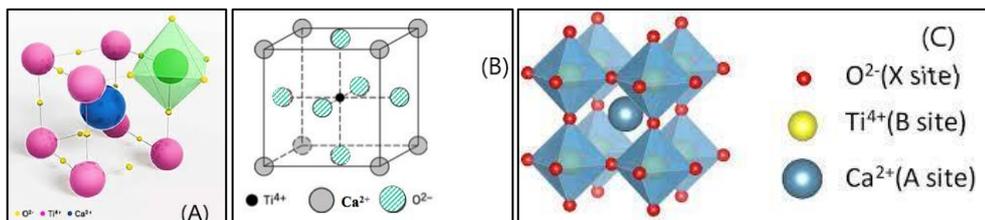


Figura 2: Diferentes puntos de vista de la estructura de la perovskita: (A) estructura con catión calcio en el centro de la celda; (B) estructura con catión titanio en el centro de la celda; (C) estructura de empaquetamiento de poliedros.

Aun así, existen diferentes estructuras en función de los átomos que pueden sustituirse por cada letra (A, B o X). Debido a la gran diversidad de compuestos que pueden ocupar cada hueco y la diferencia de radio iónico, podemos clasificar las estructuras posibles en función del factor de tolerancia (t) (ver *ec.1*), que se corresponde con la siguiente fórmula:

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad \text{ec. 1}$$

Siendo R_A, R_B, R_X el radio iónico de A, B, X respectivamente.

Según el valor de t podemos catalogar las estructuras en diferentes tipos:

- Para $t < 0,71$ se obtienen estructuras en las que los cationes orgánicos e inorgánicos tienen un radio iónico similar.
- Para $0,71 < t < 0,9$ se obtienen estructuras tetragonales, ortorrómbicas y romboédricas.
- Para $0,9 < t < 1$ se corresponde con estructuras cúbicas.
- Para $t > 1$ se encuentran estructuras hexagonales y tetragonales.

Cabe destacar que las perovskitas se pueden clasificar también según la naturaleza de los cationes A y B, pudiendo ser una perovskita orgánica si A y B son cationes carbonados, de manera que su estructura suele ser de forma esférica encajando en la estructura, actuando como un ion metálico simple. Un ejemplo de este tipo de compuestos puede ser la perovskita formada por el N – metildiazabicyclooctanio (MDABCO), que se corresponde con la fórmula MDABCO – $(NH_4)X_3$ ⁴(Figura 3):

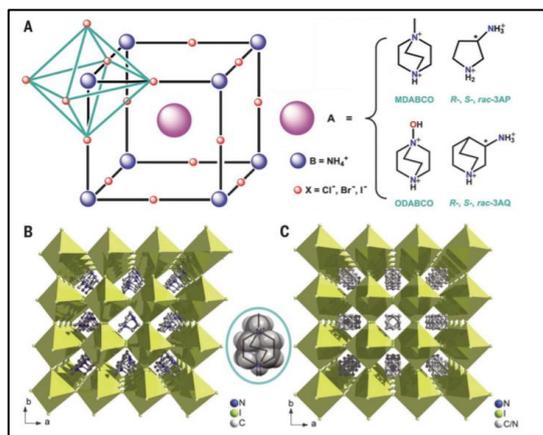


Figura 3: Estructura química y cristalina de la familia de perovskitas no metálicas $A(NH_4)X_3$: (A) Estructura química de los constituyentes. (B) (C) Diagramas de empaquetamientos a diferentes temperaturas. El óvalo en medio representa la estructura del catión orgánico, cuya forma es esférica.

Pueden ser también inorgánicas si ambos son iones metálicos, como la perovskita que se sintetizará en el presente trabajo; mixtas, cuando están presentes iones metálicos y orgánicos, como la perovskita $CH_3NH_3PbCl_3$ ⁵ y perovskitas de halogenuro, si el anión es un haluro en vez del oxígeno, como en la $CsSnBr_3$ ⁵.

De esta forma según el tipo de estructura y el tipo de iones, cada perovskita tendrá unas propiedades y una estabilidad diferente frente a distintos agentes como pueden ser:

- La humedad, que provoca una degradación de la perovskita, en parte debido a los defectos presentes en la red cristalina de la misma (que se puede solucionar con un capeado^a externo)⁵.
- La temperatura, que provoca una degradación térmica a la que las perovskitas inorgánicas presentan una mayor resistencia⁵.
- La luz, cuyo efecto produce una degradación del material, causada por una migración de los iones inducida por los fotones incidentes, que afecta a los iones “A” y “X” de la estructura general de las perovskitas⁶.

3.2 APLICACIONES

Debido a las características estructurales anteriormente presentadas, las perovskitas se pueden usar en un gran número de ámbitos, atendiendo a:

- i.* su gran capacidad de conducción iónica, ya que se pueden dopar para aumentar dicha conductividad (escogiendo el elemento dopante en función de la temperatura a la que se vaya a trabajar posteriormente);
- ii.* su capacidad de conducción térmica, que permite a algunas perovskitas trabajar en temperaturas cercanas a la crítica, pudiendo algunas de ellas actuar como superconductores;
- iii.* su baja conductividad eléctrica, que permite que sean usadas como materiales dieléctricos.

Algunas de sus aplicaciones más destacadas son:

- 1.* En células solares: En un principio se trabajó con cristales gruesos de perovskita incorporados en forma de sándwich entre una lámina fina de oro y una de galio semitransparentes, de forma que la perovskita actuaba como medio de transporte de los portadores^b para la carga de la celda solar (Figura 4), pero el grosor no permitía su correcto movimiento. Para mejorar su rendimiento se incorporaron capas de materiales como el grafeno, o semiconductores como el óxido de indio y estaño (ITO), con la perovskita situada en el medio con un grosor menor, del orden de los μm . Aún hoy en día, se siguen investigando mejoras para la eficiencia de las células fotovoltaicas⁵.

^a Se trata de un recubrimiento de un material que impida el ataque de las moléculas de agua a la perovskita.

^b Iones que permite circular la perovskita.

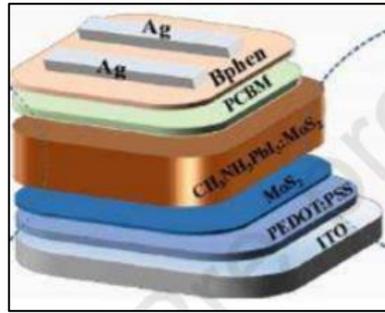


Figura 4: Estructura de las capas de los materiales de una célula solar. La capa de perovskita corresponde a la de color dorado y se trata de la familia $MAPbI_3$.

2. En láseres: En el campo de los láseres se buscan perovskitas con características específicas como son las de las perovskitas híbridas, que resaltan, entre otras cualidades, su baja densidad de defectos, o su alto coeficiente de absorción, de forma que se optimice su función de transporte de portadores. Además, se ha constatado que el uso de microdiscos de perovskita tienen mejores resultados debido a un aumento en la estabilidad y en la capacidad de emisión lumínica⁵.
3. En diodos emisores de luz (LEDs): En comparación con los convencionales fluorescentes o bombillas incandescentes, los LEDs están emergiendo como una tecnología de emisión de luz mucho más eficiente. Para ello se buscan perovskitas con propiedades luminiscentes y una alta estabilidad de emisión. La composición más eficiente que se ha encontrado es la de nano capas de perovskita entre dos capas de semiconductor de ITO⁵.
4. Detectores: Las perovskitas se pueden encontrar en un gran abanico de detectores, utilizándose como parte de la estructura para convertir una señal, generalmente lumínica, en forma de señal eléctrica, resultando así detectores de rayos X de alta energía, fotovoltaicos o fotoconductores⁵.

3.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Con este gran número de aplicaciones es necesario poder fabricar perovskitas que se adapten a diferentes necesidades. Para ello, podemos utilizar varios tipos de síntesis. A continuación, se describirán los más destacados:

1. Coprecipitación: Se trata de la precipitación simultánea de productos solubles mediante un tratamiento térmico, que junto a un cambio de pH de la disolución madre provoca un cambio de solubilidad. Debido a estos cambios, en la mayoría de los casos, precipitan intermedios hidróxido, que tras una posterior calcinación dan lugar a la perovskita deseada. Los precursores suelen ser sales orgánicas o inorgánicas de los metales implicados. La solubilidad de estos en el disolvente ha de ser alta,

mientras que la de los intermediarios y productos ha de ser baja para que se produzca una alta nucleación, además se suelen usar agentes precipitantes, ácidos o bases que provocan el descenso de la solubilidad de los intermedios. Mediante este proceso se puede controlar el tamaño de la partícula obtenida y conseguir tamaños nanométricos⁷.

2. Síntesis sol-gel: En este método se realiza una hidrólisis y una posterior calcinación de los precursores alcóxido formados. El método se basa en la obtención de un gel intermedio, formado por la hidrólisis de los precursores, del que se elimina el disolvente. De esta manera se forma un aerogel o un xerogel tras cuya calcinación se obtiene el producto final. Este proceso permite controlar el tamaño y forma de las partículas resultantes mediante una adecuada selección del pH⁸.
3. Síntesis solvotermal: Se trata de una serie de reacciones que ocurren en el interior de un autoclave sellado, en el que el sistema se somete a una presión y temperatura determinadas, permitiendo al disolvente alcanzar temperaturas muy superiores a su punto de ebullición. De esta forma el disolvente se comporta como un líquido super crítico que reduce la energía de las partículas que se forman en el seno del fluido, favoreciendo así la formación de partículas pequeñas, permitiendo la síntesis de nanopartículas a través de este método⁹.
4. Método cerámico: Se utilizan una sal de bajo punto de fusión (fundente), que actúa como disolvente y los precursores de partida correspondientes. Los componentes se mezclan y se calientan por encima del punto de fusión del fundente. El tamaño de la partícula se controla mediante la adecuada elección de fundentes y reactivos. El fundente debe tener un punto de fusión adecuado (preferiblemente lo más bajo posible para evitar trabajar a temperaturas demasiado altas), y ser física y químicamente estable en las condiciones de reacción para evitar que aparezcan reacciones secundarias¹⁰.

3.4 ZIRCONATO DE BARIO

Una de las perovskitas más conocidas, y que es el objeto de estudio en este trabajo, es la que se corresponde con la fórmula $BaZrO_3$. Esta perovskita, tiene una estructura cúbica¹¹(Figura 5), de forma que el zirconio se encuentra situado en los vértices de la celda unidad en un entorno octaédrico, con un índice de coordinación 6 respecto al oxígeno; los oxígenos se encuentran en la mitad de las aristas con un índice de coordinación 2 en un entorno lineal respecto al zirconio, y el catión voluminoso, el bario, se encuentra en el centro de la celda con un índice de coordinación 12 respecto al oxígeno. También se puede contemplar la estructura como un cubo de ocho tetraedros formados por los iones de oxígeno y zirconio

(octaedros ZrO_6 compartiendo vértices), alrededor del catión voluminoso (el bario) (Figura 5):

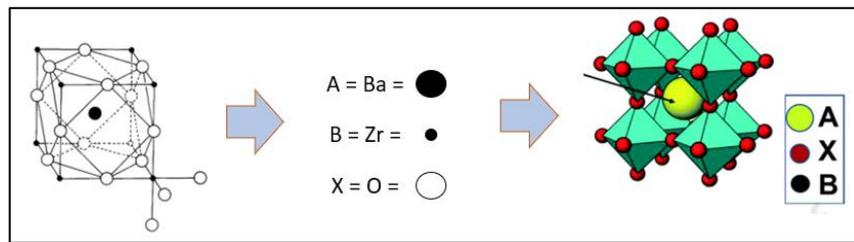


Figura 5: Estructura del $BaZrO_3$.

3.5 CARACTERÍSTICAS $BaZrO_3$

Debido a su particular estructura estos compuestos presentan algunas características relacionadas con su conductividad que serán expuestas a continuación:

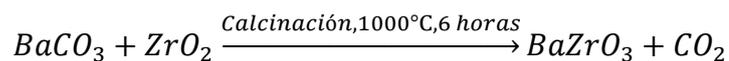
1. Conductividad iónica: Presenta una alta conductividad iónica debido a los defectos de la red cristalina. Esta conductividad iónica, puede mejorarse dopando el material con un óxido de indio ($BaZr_{1-x}In_xO_{3-\delta}$). Este material presenta una alta conductividad, aunque la conductividad iónica de protones disminuye a una temperatura mayor de los $500^\circ C$ ¹².
2. Conductividad térmica: Presenta una temperatura de fusión de $2978^\circ K$, además de una baja conductividad térmica, aunque mayor que la perovskita del mismo tipo de estructura: $BaCeO_3$ ¹³. Esta baja conductividad ha demostrado ser útil en su incorporación a diferentes líquidos para evitar el aumento de su temperatura. Algunos ejemplos pueden ser aquellos líquidos que actúan cerca de la temperatura crítica¹⁴ (ya que es necesario no sobrepasar la temperatura crítica para evitar que se transforme en gas), o algunos combustibles donde se ha visto la posibilidad de modificar sus características¹⁴, y evitar su sobrecalentamiento.
3. Conductividad eléctrica: Presenta una alta resistividad, por lo que no deja pasar la corriente eléctrica con facilidad. Esta característica hace que sea un material excepcional como dieléctrico, muy utilizado en electrodos y celdas solares¹⁵.

Estas características que presenta el zirconato de bario ($BaZrO_3$), permiten algunas aplicaciones muy interesantes como por ejemplo su uso en: *i*) la generación de hidrógeno mediante catálisis con zirconato de bario dopado con tierras raras¹⁶ o *ii*) los dispositivos optoelectrónicos y pantallas planas.

3.6 SÍNTESIS DE $BaZrO_3$

En la bibliografía se han descrito distintos métodos de síntesis de $BaZrO_3$ los cuales se discutirán a continuación:

1. La síntesis solvotermal o hidrotermal: Se trata de un método de síntesis en el que las reacciones ocurren en una disolución acuosa por encima del punto de ebullición del agua (en el caso de la hidrotermal), o en una disolución no acuosa a temperaturas elevadas (en el caso de la solvotermal). Las reacciones han de realizarse en un contenedor debidamente sellado o en un autoclave a alta presión, con el disolvente en condiciones supercríticas. Con este método se consiguieron unas microesferas de $BaZrO_3$ con un rendimiento del 100%. El método consiste en realizar una disolución con cada uno de los precursores ($ZrO(CH_3COO)_2$ y $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) en metanol e introducir una mezcla de las dos disoluciones en una autoclave. Las partículas de perovskita se obtienen dispersas en agua después de sucesivos procesos de centrifugación¹⁷.
2. Método del gel del ácido esteárico: se trata de un método en el que se prepara una disolución de estearato de bario en ácido esteárico fundido, a la que se añade tetrabutyl zirconato. Después de dejar reposar esta mezcla y una calcinación del gel resultante se obtienen nanocristales de $BaZrO_3$ ¹⁸.
3. Métodos de cristalización: i) por goteo⁵ (se coloca una gota de la disolución precursora en una superficie y encima se coloca una pequeña oblea de silicona y se dejan evaporar los disolventes), ii) cristalización de temperatura inversa⁵ (se trata de la cristalización de cristales grandes de perovskita sometiendo al sistema a altas temperaturas que favorecen la pérdida de solubilidad del producto, utilizando diferentes disolventes orgánicos) y iii) cristalizaciones en mezclas de disolventes⁵ (se utiliza la diferente solubilidad que presenta en diferentes disolventes).
4. Síntesis cerámica: Se trata de una reacción en estado sólido y una modificación del método cerámico, en el cual se realiza una calcinación de los precursores sólidos. Estos precursores (el $BaCO_3$ y el ZrO_2) se muelen y se mezclan, antes de someterlos a un proceso de calentamiento durante 6 horas. Además, con la velocidad de enfriamiento se puede controlar el tamaño de partícula. La reacción transcurre según el siguiente esquema de reacción (Esquema 1)¹⁹:



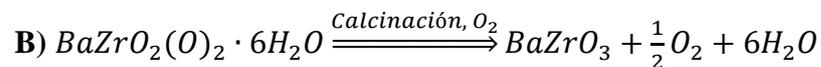
Esquema 1: Reacción de síntesis cerámica del zirconato de bario.

En la bibliografía se ha encontrado que los rendimientos de la reacción son muy elevados (98%)¹⁹.

La reacción también puede llevarse a cabo introduciendo los precursores sólidos en una ampolla de cuarzo con una atmósfera inerte. Se aplica una temperatura alta a la

que ocurre la reacción. Una vez el sólido se ha fundido se mueve la ampolla hacia la parte fría del horno (a una temperatura específica) y se produce la nucleación y crecimiento de cristales de producto⁵.

5. Síntesis a partir de descomposición de peroxo-derivados: en este método se realizan disoluciones de cada uno de los precursores por separado ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). Estas se adicionan a una disolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y amoníaco (NH_3), dando lugar a un intermedio peroxo. Por último, este intermedio se descompone, mediante una calcinación, en el zirconato de bario, siguiendo el siguiente esquema de reacciones (Esquema 2)¹⁹, con rendimientos descritos en la bibliografía en torno al 60% para esta metodología¹⁹:



Esquema 2: (A) reacción ajustada de la síntesis del intermedio peroxo; (B) reacción ajustada de la calcinación del intermedio peroxo.

Teniendo en cuenta las características de los métodos anteriormente presentados, se descartaron los de síntesis por cristalización por los defectos que aparecen presentes en los productos y por el tiempo necesario para su obtención, que no se adecúa al disponible en el laboratorio. También se descartaron el método solvotermal y el del ácido esteárico debido a sus condiciones de reacción. Así, el método cerámico parece uno de los más convenientes debido, principalmente, a su sencillez, su elevado rendimiento y el poco tiempo requerido para llevar a cabo la reacción. Por otra parte, la síntesis a partir de peroxo-derivados presenta la ventaja de trabajar con disoluciones de los precursores, por lo que facilita un mejor control del tamaño de partícula.

4. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Grado es el estudio de la síntesis en estado sólido y en disolución de la perovskita de bario y zirconio, que se corresponde con la fórmula $BaZrO_3$. Además, se llevará a cabo la caracterización de dicho compuesto con el objetivo de contrastar que los datos experimentales, rendimientos y resultados obtenidos experimentalmente, son coherentes con los encontrados en la bibliografía para el mismo compuesto.

Para cumplir con este objetivo principal, se han fijado una serie de objetivos parciales:

1. Búsqueda bibliográfica sobre distintos aspectos relevantes de las perovskitas. Principalmente se hará hincapié en la estructura y propiedades químicas, sus aplicaciones y sus diferentes métodos de síntesis, con el objetivo de introducir, de manera general, los aspectos relacionados con esta familia de materiales. Una vez presentada esta información se revisará la bibliografía en busca de contenido más específico sobre el zirconato de bario, abordando los mismos temas: aplicaciones, características físico-químicas, estructura y métodos de síntesis, con el objetivo de entender el material que se sintetizará.
2. Selección de los procedimientos de síntesis más adecuados para preparar $BaZrO_3$ en el laboratorio. Se elegirán aquellas metodologías que puedan aplicarse, adaptarse y organizarse en función de un tiempo limitado, que será de 1 semana de disponibilidad de laboratorio.
3. Por último, la finalidad del trabajo es desarrollar la capacidad de búsqueda de información y organización y síntesis de conocimientos, así como de desarrollar la capacidad de toma de decisiones tanto en el trabajo en el laboratorio como en la búsqueda de información útil y veraz.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Condiciones generales y reactivos empleados

Las reacciones descritas en el presente Trabajo Fin de Grado se han llevado a cabo al aire.

Todos los reactivos ($BaCO_3$, ZrO_2 , NH_3 , H_2O_2 , $BaCl_2 \cdot H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, H_2SO_4) y disolventes (H_2O , $EtOH$) empleados fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin ningún tipo de purificación previa.

5.2 Técnicas de caracterización empleadas

Los compuestos que se describen en el presente Trabajo Fin de Grado han sido caracterizados empleando las siguientes técnicas:

Espectroscopia de infrarrojo (IR): Los espectros de IR han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Paragon 1000. Se han efectuado en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 450 cm^{-1} . La intensidad de las bandas de absorción viene indicada entre paréntesis por: md = muy débil, d = débil, m = media, f = fuerte, mf = muy fuerte. El error en la determinación de las posiciones de las absorciones es del orden de $\pm 2 cm^{-1}$.

Análisis termogravimétrico (ATG): Los análisis térmicos se llevaron a cabo con una termobalanza TGA-SDTA 851e (Mettler) en el rango de temperatura comprendido entre los 25 y 800 °C, empleando atmósferas de oxígeno, y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Difracción de rayos X (DRX): La DRX en muestras de polvo se llevó a cabo empleando un difractómetro PANalytical X'Pert Pro, con radiación de Cu a longitud de onda $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ y $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$. Se realizó un escaneo en continuo del rango 5-80° con un tamaño de paso de 0.017.

5.3 Preparación y caracterización de los compuestos

5.3.1 Síntesis de $BaZrO_3$ (Método en estado sólido)

Se molió en un mortero una cantidad equimolar de $BaCO_3$ (1,9978 g, 10,1236 mmol) y ZrO_2 (1,2474 g, 10,12336 mmol) hasta que se obtuvo una mezcla lo más homogénea posible. La mezcla sólida de color blanco se colocó en una navecilla de alúmina y se calcinó al aire, a 1000°C durante 6 horas. Se obtuvo un sólido en forma de polvo blanco correspondiente al $BaZrO_3$ (2,7211 g, 97%).

IR (KBr, cm^{-1}): 545 (m), 1428 (f)

DRX, 2 θ (d = espaciado interplanar): 30,2° (2,96 Å), 37,1° (2,42 Å), 43,2° (2,10 Å), 53,5° (1,71 Å), 62,7° (1,48 Å), 71,1° (1,33 Å)

5.3.1 Síntesis de $BaZrO_3$ (Método en disolución + calcinado)

Se prepararon dos disoluciones de los reactivos:

- Disolución 1: se disolvieron 2,4727 g (10,1232 mmol) de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en 60 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 250 mL. (0,1687 M)
- Disolución 2: se disolvieron 3,2950 g (10,22498 mmol) de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en 60 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 250 mL. (0,1704 M)

Por otra parte, se añadieron en un vaso de precipitados con 200 mL de agua destilada 2,6 mL de H_2O_2 (0,025 mol) y 16,1 mL de NH_3 (0,12 mol). Se añadieron a esta disolución 60 mL de las disoluciones preparadas de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Disolución 1; 10,1232 mmol de $BaCl_2$) y de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Disolución 2; 10,22498 mmol de $ZrOCl_2$). A continuación, se sumergió la mezcla de reacción en un baño de hielo y agua manteniendo una temperatura constante de $10^\circ C$. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Una vez transcurrido el tiempo se filtró el precipitado formado y se secó en la estufa a $110^\circ C$ durante toda la noche. Se obtuvo un sólido en forma de polvo blanco correspondiente al intermedio peroxo de fórmula $BaZrO_2(O_2) \cdot H_2O$ (2,0564 g, 50,7%)

IR (KBr, cm^{-1}): 415 (f), 1384 (f), 1612 (δ (HOH)), 3393 (ν (HO))

DRX, 2 θ (d): 16,0° (5,56 Å), 22,0° (4,05 Å), 29,4° (3,04 Å), 36,01° (2,50 Å), 38,2° (2,36 Å), 40,1° (2,25 Å)

Una vez seco, el $BaZrO_2(O_2) \cdot 6H_2O$ obtenido se colocó en una navecilla y se calcinó al aire, a $1000^\circ C$ durante 6 horas. Se obtuvo un sólido en forma de polvo blanco correspondiente al $BaZrO_3$ (1,0399 g, 98%).

IR (KBr, cm^{-1}): 531 (f)

DRX, 2 θ (d): 30,2° (2,96 Å), 37,1° (2,42 Å), 43,2° (2,10 Å), 53,5° (1,71 Å), 62,68° (1,48 Å), 71,1° (1,33 Å)

5.3.1 Síntesis de $BaSO_4$ a partir de $BaZrO_3$

Se pesaron 0,3230 g (0,0012 mol) de $BaZrO_3$, se molieron y se disolvieron en 80 mL de H_2SO_4 , calentando suavemente. Una vez disuelto, se añadió con precaución y controlando la temperatura del recipiente, gota a gota, la disolución de sulfúrico en un vaso de precipitados de 800 mL con 200 mL de agua destilada. A continuación, se añadieron 200 mL de etanol, (EtOH) con precaución. Se dejó agitar la mezcla de reacción durante 15 minutos hasta que se formó un precipitado blanco. Se filtró dicho precipitado, se lavó con agua y EtOH y se colocó en un vidrio de reloj en la estufa a $100^\circ C$ con el papel de filtro

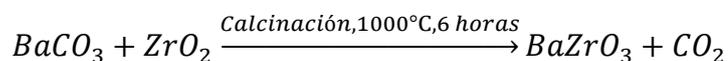
incluido. Se dejó secar durante toda la noche. Al día siguiente el sólido obtenido en forma de polvo fino se colocó en una navecilla y se calcinó al aire a 600°C durante 1 hora. Se obtuvo así un sólido fino blanco correspondiente al BaSO_4 (0,1335 g, 49,0%).

IR (KBr, cm^{-1}): 610 ($\delta(\text{OSO})$), 636 ($\delta(\text{SO})$), 980 ($\nu(\text{SO})$), 1082 ($\nu(\text{SO})$), 1115 ($\nu(\text{SO})$), 1630 ($\delta(\text{HOH})$), 3393 ($\nu(\text{HO})$)

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Síntesis de $BaZrO_3$ (Método en estado sólido)

El $BaZrO_3$ se sintetizó por calcinación directa de una mezcla de $BaCO_3$ y ZrO_2 a $1000^\circ C$ durante 6 horas en una mufla (Esquema 3). De esta forma se obtuvo directamente el compuesto deseado, $BaZrO_3$, con un 97% de rendimiento.



Esquema 3: Reacción de síntesis cerámica del zirconato de bario.

El espectro de IR (KBr) del $BaZrO_3$ sintetizado (Figura 6) mostró las bandas 545 cm^{-1} (m), correspondiente a la vibración del enlace Zr-O en el $BaZrO_3$ y 1428 cm^{-1} (f) que se corresponde con la banda de tensión del enlace C-O, que corresponde al ion CO_3^{2-} , lo que demuestra la presencia de una impureza de $BaCO_3$. Esta impureza se debe a la presencia de material de partida sin reaccionar. Por tanto, también se debería observar la presencia del ZrO_2 sin reaccionar, mediante la detección de la banda de tensión del enlace Zr-O a 480 cm^{-1} , que no se ha podido distinguir debido a su similitud con la de la absorción del enlace del $BaZrO_3$. El espectro de IR de la perovskita sintetizada, $BaZrO_3$, es coherente con el encontrado en la bibliografía para el mismo compuesto (ver Información Suplementaria)¹⁹.

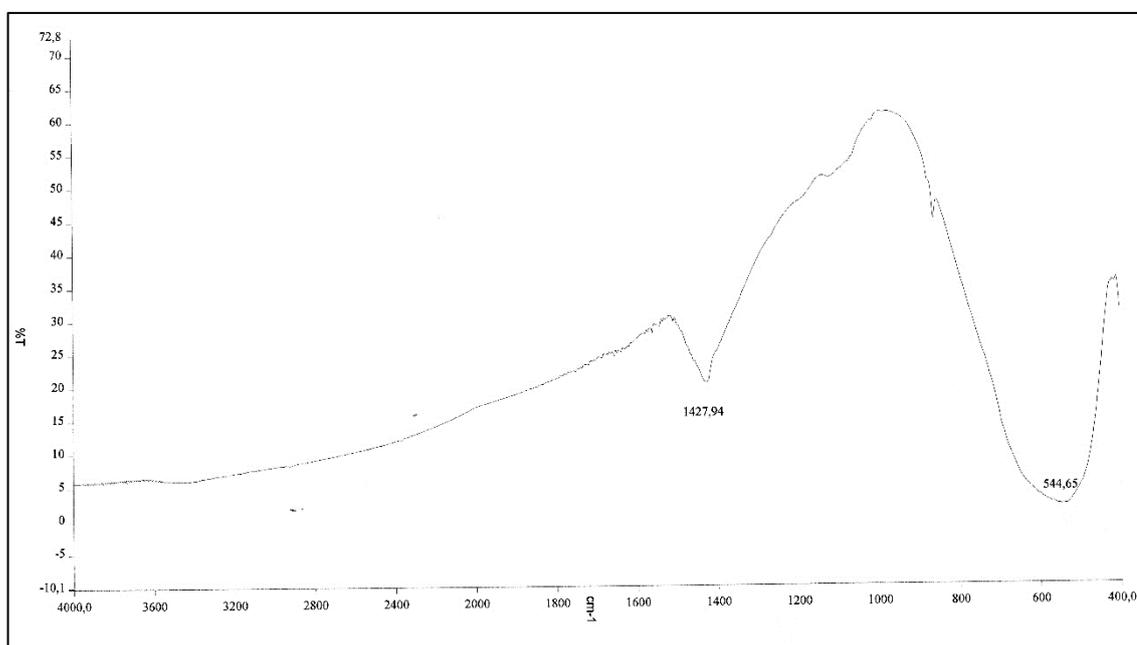


Figura 6: Espectro de IR obtenido en el laboratorio del $BaZrO_3$.

El difractograma de Rayos X de polvo cristalino (DRX) de la perovskita $BaZrO_3$ sintetizada (Figura 7), mostró los picos cristalográficos a los valores de 2θ ($^\circ$) mostrados en la Tabla 1.

El espaciado entre planos se calculó mediante la ley de Bragg: $d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin \theta}$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, Tabla 1).

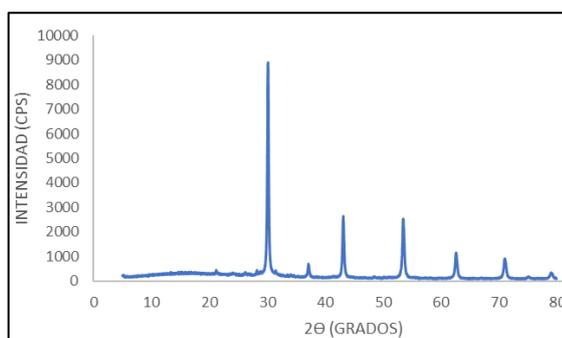


Figura 7: Difractograma obtenido del $BaZrO_3$ sintetizado.

Tabla 1: Datos obtenidos del espectro de DRX de $BaZrO_3$ incluyendo espaciados interlaminares.

$2\theta(^{\circ})$	$\sin \theta$	$d (\text{Å})$
30,18	0,26	2,96
37,14	0,32	2,42
43,18	0,37	2,10
53,52	0,45	1,71
62,68	0,52	1,48
71,05	0,58	1,33

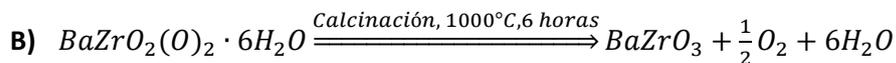
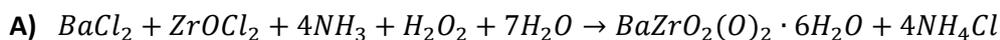
El difractograma de la perovskita $BaZrO_3$ sintetizada (Figura 7), mostró picos estrechos característicos de una muestra cristalina. Los picos de difracción más intensos aparecen a ángulos $2\theta = 30,18^{\circ}; 37,14^{\circ}; 43,18^{\circ}; 53,52^{\circ}; 62,68^{\circ}; 71,05^{\circ}$ lo que se corresponde con los espaciados interlaminares de 2,96 Å, 2,42 Å, 2,10 Å, 1,71 Å, 1,48 Å, 1,33 Å, respectivamente. Además, estos picos son coherentes (en ángulos y en intensidad) con los encontrados en la bibliografía para el mismo compuesto ($2\theta = 30,13^{\circ}; 37,12^{\circ}; 43,13^{\circ}; 53,51^{\circ}; 62,64^{\circ}; 71,07^{\circ}$ para los espaciados interlaminares de 2,97 Å, 2,42 Å, 2,10 Å, 1,71 Å, 1,48 Å, 1,33 Å) (ver Información Suplementaria)¹⁹, lo que confirma que el compuesto sintetizado es efectivamente la perovskita $BaZrO_3$.

Además, se puede comprobar en el difractograma pequeños picos entre los valores de 2θ a 20° y 29° que corresponden con impurezas de $BaCO_3$ y ZrO_2 correspondientes a materiales de partida que han quedado sin reaccionar. La presencia de estas impurezas es coherente con lo observado previamente en los espectros de IR.

Los termogramas de ATG (ver Información Suplementaria) muestran una pérdida de masa correspondiente al 2% hasta $800^{\circ}C$, lo que demuestra la alta estabilidad térmica de la perovskita $BaZrO_3$ en las condiciones de calentamiento estudiadas ($10^{\circ}C/min$ y atmósfera protectora de nitrógeno). Esa pequeña pérdida de masa se puede asociar a la desorción de gases adsorbidos en su estructura.

6.2 Síntesis de $BaZrO_3$ (Método en disolución + calcinado)

Como se ha mencionado en la introducción, la perovskita $BaZrO_3$ se puede también sintetizar siguiendo una metodología en dos pasos de reacción tal y como se describe en el Esquema 4.



Esquema 4: Reacción de síntesis en disolución del intermedio peróxido $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$.

En el primer paso (A) se preparó el intermedio peroxo $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ que posteriormente (B) se calcinó para dar lugar a la formación de la perovskita deseada $BaZrO_3$.

El intermedio $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ (Esquema 4A) se sintetizó mediante la mezcla de las disoluciones de $BaCl_2$ y $ZrOCl_2$ en presencia de NH_3 y H_2O_2 y posterior tratamiento con un baño de agua y hielo. De esta forma el intermedio peroxo se obtuvo con un rendimiento del 50,7%.

El espectro de IR (KBr) del intermedio $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ sintetizado (Figura 8) mostró las bandas 415 cm^{-1} (f), correspondiente a la vibración del enlace Zr-O del $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$, 1612 cm^{-1} debida a la flexión del enlace H-O-H que indica, junto con la banda 3390 cm^{-1} (f) que corresponde a la tensión del enlace H-O, la presencia de agua en el intermedio, que debería estar presente debido al agua de cristalización. El espectro de IR del intermedio $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ sintetizado, es coherente con el encontrado en la bibliografía para el mismo compuesto (ver Información Suplementaria)¹⁹.

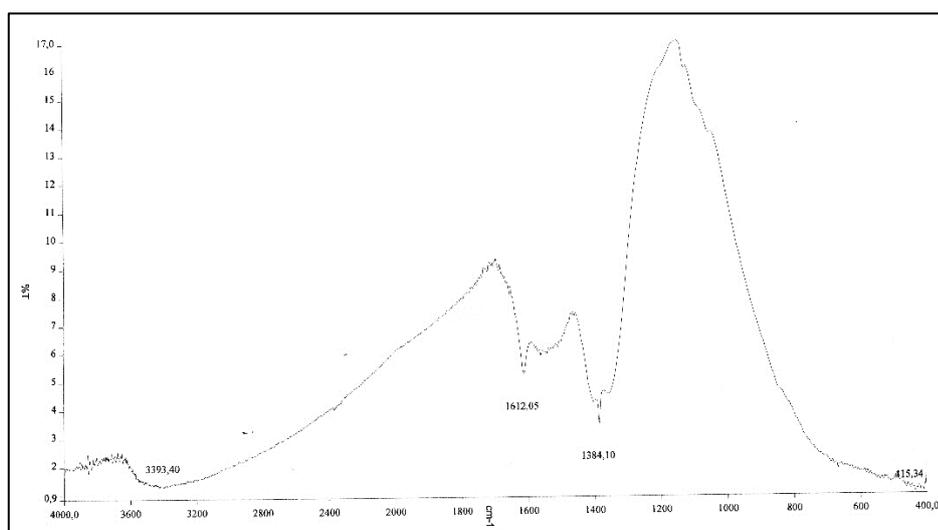


Figura 8: Espectro de IR obtenido en el laboratorio del $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$.

Se pudo obtener el difractograma de Rayos X de polvo cristalino (DRX) del intermedio $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ sintetizado (Figura 9), que mostró los picos cristalográficos a los valores de 2θ (°) mostrados en la Tabla 2 y que se pudo comparar de forma cualitativa con el encontrado en la bibliografía (ver Información Suplementaria)¹⁹. El espaciado entre planos se calculó mediante la ley de Bragg: $d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin \theta}$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, Tabla 2).

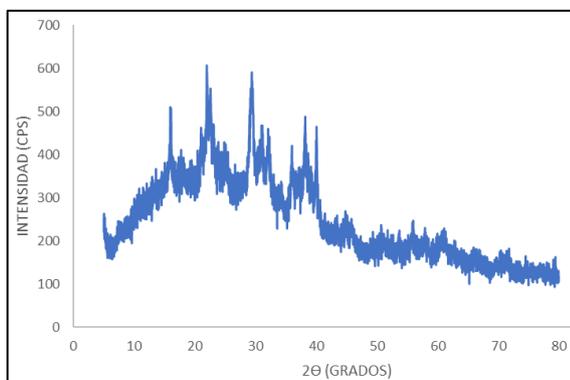


Figura 9: Difractograma obtenido del $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ sintetizado.

Tabla 2: Datos obtenidos del espectro de DRX de $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ incluyendo espaciados interlaminares.

2θ (°)	$\sin \theta$	d (Å)
15,95	0,14	5,56
21,97	0,19	4,05
29,39	0,25	3,04
36,01	0,31	2,50
38,20	0,33	2,36
40,07	0,34	2,25

Aunque el difractograma del intermedio $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ sintetizado (Figura 9), mostró picos estrechos característicos de una muestra cristalina, presentó mayoritariamente un difractograma característico de una muestra amorfa. Los picos de difracción más intensos aparecen a ángulos $2\theta = 15,95^\circ; 21,97^\circ; 29,39^\circ; 36,01^\circ; 38,20^\circ; 40,07^\circ$ lo que se corresponde con los espaciados interlaminares de 5,56 Å, 4,05 Å, 3,04 Å, 2,50 Å, 2,36 Å, 2,25 Å, respectivamente. Además, estos picos son coherentes (en ángulos y en intensidad), con los encontrados en la bibliografía para el mismo compuesto, ($2\theta = 23^\circ; 33^\circ; 43^\circ; 45^\circ; 47^\circ$) (ver Información Suplementaria)¹⁹. Contrastando únicamente los picos de mayor intensidad ($2\theta = 23^\circ; 33^\circ$), se puede observar que también aparecen en el espectro experimental con los valores más altos de intensidad ($2\theta = 21,97^\circ; 29,39^\circ$),

confirmando así que el compuesto sintetizado es efectivamente el intermedio peroxo $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$.

Tal y como se mostró en el esquema 4B, el $BaZrO_3$ se sintetizó por calcinación directa del intermedio $BaZrO_2(O)_2 \cdot 6H_2O$ a $1000^\circ C$ durante 6 horas en una mufla. De esta forma se obtuvo directamente el compuesto deseado, $BaZrO_3$, con un 98% de rendimiento.

El espectro de IR (KBr) del $BaZrO_3$ sintetizado (Figura 10) mostró la banda 531 cm^{-1} (f), correspondiente a la vibración del enlace Zr-O en el $BaZrO_3$ sin presencia de banda a 1428 cm^{-1} (f) que se corresponde con la banda de tensión del enlace C-O, asociada al ion CO_3^{2-} , lo que demostraría la ausencia de una impureza de $BaCO_3$. El espectro de IR de la perovskita sintetizada, $BaZrO_3$, es coherente con el encontrado en la bibliografía para el mismo compuesto (ver Información Suplementaria)¹⁹.

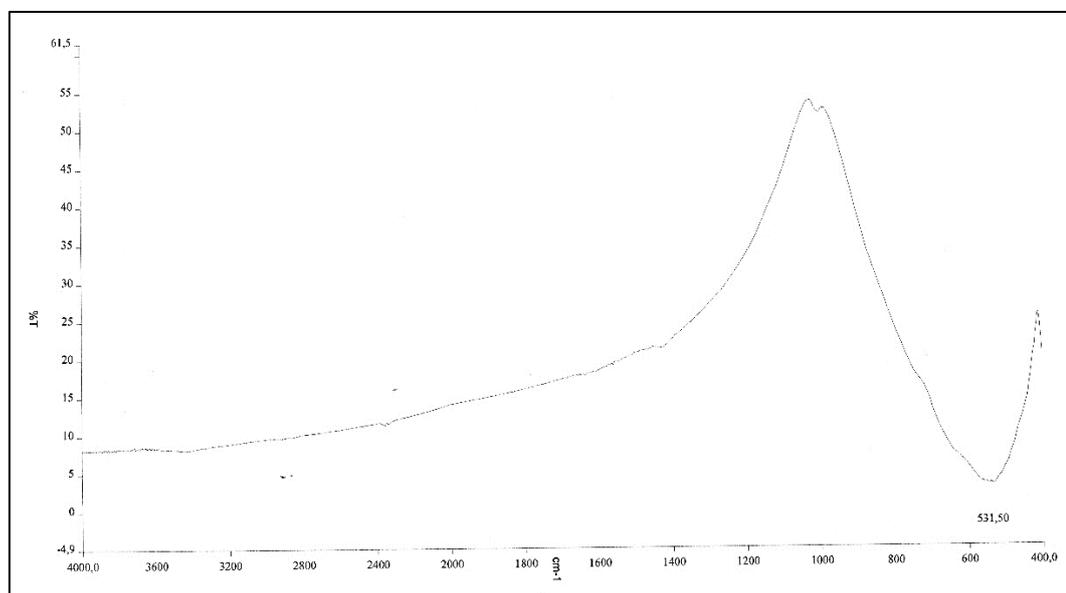


Figura 10: Espectro de IR obtenido en el laboratorio del $BaZrO_3$.

El difractograma de Rayos X de polvo cristalino (DRX) de la perovskita $BaZrO_3$ sintetizada (Figura 11), mostró los picos cristalográficos a los valores de 2θ ($^\circ$) mostrados en la Tabla 3.

El espaciado entre planos se calculó mediante la ley de Bragg: $d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin \theta}$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, Tabla 3).

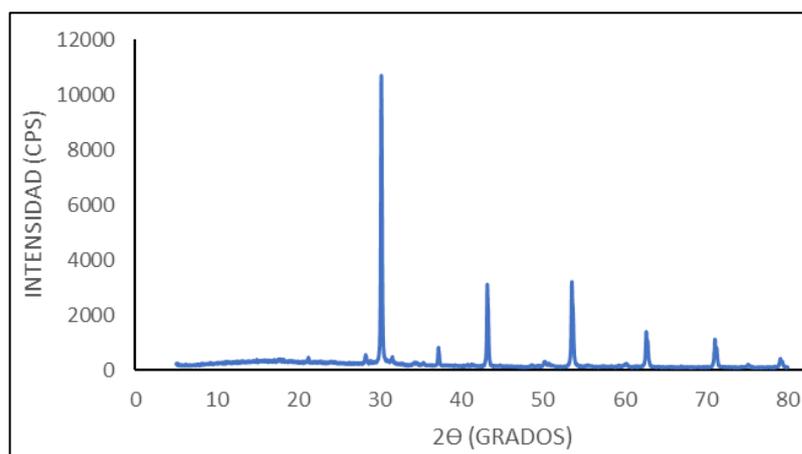


Figura 11: Difractograma obtenido del $BaZrO_3$ sintetizado.

Tabla 3: Datos obtenidos del espectro de DRX de $BaZrO_3$ incluyendo espaciados interlaminares.

2θ (°)	$\sin \theta$	d (Å)
30,18	0,26	2,96
37,18	0,32	2,42
43,16	0,37	2,10
53,54	0,45	1,71
62,65	0,52	1,48
71,07	0,58	1,33

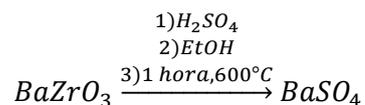
El difractograma de la perovskita $BaZrO_3$ sintetizada (Figura 11), mostró picos estrechos característicos de una muestra cristalina. Los picos de difracción más intensos aparecen a ángulos $2\theta = 30,18^\circ$; $37,18^\circ$; $43,16^\circ$; $53,54^\circ$; $62,65^\circ$; $71,07^\circ$ lo que se corresponde con los espaciados interlineares de 2,96 Å, 2,42 Å, 2,10 Å, 1,71 Å, 1,48 Å, 1,33 Å, respectivamente. Además, estos picos son coherentes (en ángulos y en intensidad) con los encontrados en la bibliografía para el mismo compuesto (ver Información Suplementaria)¹⁹, y con los obtenidos en el método sólido, lo que confirma que el compuesto sintetizado es efectivamente la perovskita $BaZrO_3$.

Además, se puede comprobar en el difractograma pequeños picos entre los valores de 2θ 20° y 29° , sobre 31° y sobre 50° que se corresponden con impurezas de ZrO_2 .

6.3 Degradación de $BaZrO_3$ en $BaSO_4$

El $BaSO_4$ se sintetizó mediante tratamiento de la muestra de $BaZrO_3$, sintetizada mediante el método de síntesis en disolución y calcinación, con sulfúrico y precipitación de la disolución resultante con EtOH (Esquema 5). El sólido así obtenido se filtró y secó en la

estufa a 100°C. Posteriormente se calentó en la mufla a 600°C durante 1 hora. De esta forma se obtuvo el compuesto deseado, $BaSO_4$, con un 49% de rendimiento.



Esquema 5: Reacción de síntesis cerámica del sulfato de bario.

El espectro de IR (KBr) del $BaSO_4$ sintetizado (Figura 12) mostró las bandas 610 cm^{-1} (f), correspondiente a la flexión del enlace O-S-O en el $BaSO_4$, 636 cm^{-1} (f) correspondiente a la flexión del enlace S-O en el $BaSO_4$, 980 cm^{-1} (d), 1082 cm^{-1} (f) y 1115 cm^{-1} (f) correspondientes a la tensión del enlace S-O en el $BaSO_4$, 1630 cm^{-1} (md) correspondiente a la flexión del enlace H-O-H en el H_2O y 3393 cm^{-1} (f) correspondiente a la tensión del enlace H-O en el H_2O . El espectro de IR del sulfato de bario, $BaSO_4$, es coherente con el encontrado en la bibliografía para el mismo compuesto (ver Información Suplementaria)¹⁹.

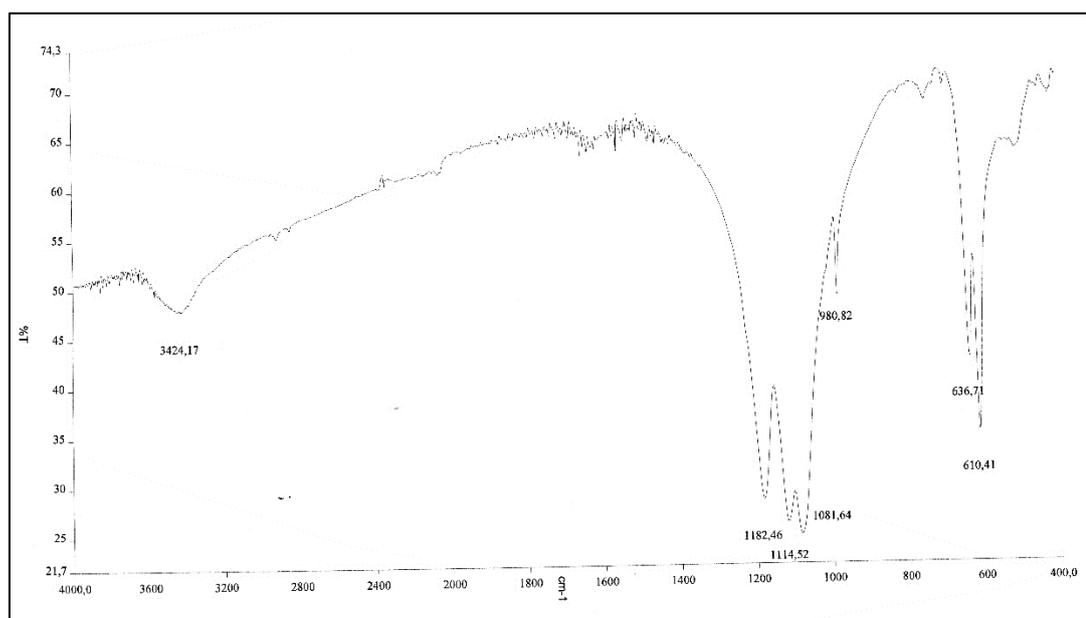


Figura 12: Espectro de IR obtenido en el laboratorio del $BaSO_4$.

7. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se derivan del presente Trabajo Fin de Grado son:

1. Mediante la síntesis en estado sólido de la perovskita $BaZrO_3$ se consiguió sintetizar el producto con un alto rendimiento y en un breve período de tiempo. Además, los resultados obtenidos se adecuaron a los datos encontrados en la bibliografía, lo que confirma la obtención del producto deseado.
2. Mediante la síntesis en disolución del zirconato de bario se obtuvo un sólido cristalino con un rendimiento acorde al expuesto en la bibliografía. Además, no solo se obtuvieron unos resultados acordes con la información disponible, sino que se consiguió caracterizar la estructura correspondiente al intermedio de la reacción, confirmando la obtención de un sólido más cristalino del esperado de acuerdo con lo descrito en la bibliografía. El $BaZrO_3$ obtenido se obtuvo con pocas impurezas correspondientes principalmente a óxido de zirconio, aunque en un período de tiempo bastante mayor que el utilizado en la síntesis en estado sólido. Aún así, el zirconato de bario así obtenido resultó más cristalino que el proveniente de la síntesis en estado sólido.
3. De las dos síntesis preparadas, la síntesis en estado sólido proporcionó un rendimiento más elevado. Sin embargo, la comparación de los difractogramas reveló que el producto de la síntesis en dos pasos se obtuvo con una estructura más cristalina. Por último, en relación con las impurezas, ambos procesos presentaron resultados similares, presentando óxido de zirconio como impureza principal.
4. Se consiguió sintetizar sulfato de bario a partir del zirconato de bario obtenido en la síntesis en dos pasos, con rendimientos comparables a los de la bibliografía y se obtuvieron espectros mejor definidos que los descritos en la información consultada.

Así pues, a la vista de estos resultados, se concluyó que el método sólido proporciona un zirconato de bario con rendimientos más elevados y en tiempos más cortos. De manera alternativa, se encontró que la síntesis en dos pasos permite la obtención de productos más cristalinos, aunque con rendimientos más bajos y un aumento considerable del tiempo de reacción. Por tanto, la elección del método de síntesis dependerá de los requerimientos del $BaZrO_3$ deseado.

8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Katz, E. A., Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery. *Helv. Chim. Acta*, **2020**, *103* (6).
- (2) Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; Xiao, P.; Xu, X.; Yang, X.; Zhao, Z.; Li, J., Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.*, **2014**, *4* (9), 2917–2940.
- (3) Carriedo, G. A.; Química Inorgánica. Elementos representativos, Vol.1, 1ª ed., *Síntesis*, Madrid, **2016**, 272-273.
- (4) Heng-Yun, Y.; Yuan-Yuan, T.; Peng-Fei, L.; Wei-Qiang, L.; Ji-Xing, G.; Xiu-Ni, H.; Hu, C.; Ping-Ping, S.; Yu-Meng, Y.; Ren-Gen, X., Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics. *Science*, **2018**, *361* (6398), 151-155.
- (5) Arya, S.; Mahajan, P.; Gupta, R.; Srivastava, R.; Tailor, N. K.; Satapathi, S.; Radhakrishnan, S.; Datt, R.; Gupta, V., A comprehensive review on synthesis and applications of single crystal perovskite Halides. *Prog. Solid State Chem.*, **2020**, *60*, 100286.
- (6) Xing, J.; Wang, Q.; Dong, Q.; Yuan, Y.; Fang, Y.; Huang, J., Ultrafast ion migration in hybrid perovskite polycrystalline thin films under light and suppressing in single crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18* (44), 30484-30490.
- (7) Wang, J.F.; Ponton, C.B.; Harris, I.R. Harris, Ultrafine SrM particles with high coercivity by chemical coprecipitation. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**, *242-245* (2), 1464–1467.
- (8) Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O'Connor, C.J.; Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.*, **2004**, *104* (9), 3893–3946.
- (9) Demazeau, G., Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9* (1), 15–18.
- (10) Yoon K.H.; Cho Y.S.; Kang D. H., Molten salt synthesis of lead-based relaxors. *J. Mater. Sci.*, **1998**, *33*, 2977–2984.
- (11) Bilić, A.; Gale, J. D, Ground state structure of BaZrO₃: A comparative first-principles study. *Phys. Rev. B*, **2009**, *79* (17), 174107.
- (12) Ahmed, I.; Eriksson, S.-G.; Ahlberg, E.; Knee, C.S.; Karlsson, M.; Matic, A.; Engberg, D.; Börjesson, L., Proton conductivity and low temperature structure of In-doped BaZrO₃. *Solid State Ion.*, **2006**, *177* (26-32), 2357–2362.
- (13) Yamanaka, S.; Fujikane, M.; Hamaguchi, T.; Muta, H.; Oyama, T.; Matsuda, T.; Kobayashi, S.I.; Kurosaki, K., Thermophysical properties of BaZrO₃ and BaCeO₃. *J. Alloys Compd.*, **2003**, *359* (1-2), 109–113.

- (14) Yamanaka, S.; Hamaguchi, T.; Oyama, T.; Matsuda, T.; Kobayashi, S.I.; Kurosaki, K., Heat capacities and thermal conductivities of perovskite type BaZrO₃ and BaCeO₃. *J. Alloys Compd.*, **2003**, 359 (1-2), 1–4.
- (15) Bougrine, H.; Ausloos, M.; Pekala, M.; Robertz, B.; Cloots, R., The effect of addition on transport properties of Dy-based 123-211 composite materials: electrical resistivity, thermal conductivity and thermoelectric power. *Supercond. Sci. Technol.*, **1998**, 11 (8), 803-809.
- (16) Labhasetwar, N.; Saravanan, G.; Megarajan, S. K.; Manwar, N.; Khobragade, R.; Doggali, P.; Grasset, F., Perovskite-type catalytic materials for environmental applications, Science and technology of advanced materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2015**, 16 (3), 036002.
- (17) Kanie, K.; Seino, Y.; Matsubara, M.; Muramatsu, A., Size-controlled hydrothermal synthesis of monodispersed BaZrO₃ sphere particles by seeding. *Adv. Powder Technol.*, **2016**, 28 (1), 55-60.
- (18) Morteza, E.; Salah, K.; Keyvan, O.; Structural Characterization Of BaZrO₃ Nanopowders Prepared By Stearic Acid Gel Method. *J. Iran. Chem. Res.*, **2010**, 3 (1), 11-15.
- (19) Thananatthanachon, Todsapon, Synthesis and Characterization of a Perovskite Barium Zirconate (BaZrO₃): An Experiment for an Advanced Inorganic Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.*, **2016**, 9 (6), 1120-1123.