

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS DEL TIPO $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, UTILIZADAS COMO PRECURSORES DE ÓXIDOS MIXTOS

Verónica Adriana Runco Leal, Carolina Navarro, María Inés Gómez

Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000) San Miguel de Tucumán.

✉ vrunco@live.com.ar

Introducción

Los hexacianoferratos y hexacianocobaltatos del tipo $\text{A}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{A}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ donde A= iones lantánidos (III), bismuto (III) e itrio (III), entre otros, fueron ampliamente estudiados ya que resultaron ser buenos precursores para obtener óxidos mixtos [1-7]. Se ha demostrado que a partir de la descomposición térmica de estos complejos, se sintetizan a baja temperatura, óxidos mixtos del tipo AFeO_3 y ACoO_3 . Los mismos son polvos cristalinos con estructura de perovskita, de alta pureza y elevada superficie, con tamaño de partícula uniforme del orden de la micra y con importantes aplicaciones en el campo de la catálisis [8, 9] y de los materiales multiferroicos [10-12]. Con el fin de mejorar y ampliar las propiedades de estos óxidos, en los últimos años se han diseñado nuevos materiales que resultan de reemplazar parcialmente los cationes metálicos por otros similares, obteniéndose óxidos del tipo, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$ y $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$.

Con el objeto de ampliar el grupo de óxidos mixtos obtenidos a partir de la descomposición térmica de complejos, en el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de la serie de complejos $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) que resulta de sustituir parcialmente el ión Bismuto (III) por itrio (III) y el análisis de sus productos de descomposición térmica.

Resultados

La serie de complejos heteronucleares $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) se sintetizó a temperatura ambiente, mediante la mezcla de soluciones acuosas en cantidades equimolares de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y una mezcla en proporciones estequiométricas adecuadas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El producto obtenido resultó ser un precipitado que se separó por filtración, se lavó con agua y se mantuvo en desecador con sílica gel. Los complejos fueron identificados y caracterizados por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), difracción de rayos X de polvo (PXRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los perfiles de PXRD fueron evaluados usando como modelo isoestructural la estructura cristalina del $\text{Bi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ortorrómbico, grupo espacial *Cmcm*).

Se evidenció una disminución gradual en los parámetros de celda, con el aumento del contenido de itrio, como consecuencia de la diferencia de radios iónicos entre el bismuto y el itrio.

Los resultados del análisis térmico indicaron que todos los complejos son tetrahidratos. El proceso de descomposición térmica finaliza en el rango de 500 a 700 °C según el valor de x. El producto obtenido es estable y de acuerdo a los cálculos de pérdida de masa podría corresponderse con el óxido mixto esperado. Estos residuos fueron analizados por las técnicas antes mencionadas, corroborando la formación de los óxidos $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ con $0 < x < 1$.

Conclusiones

La serie de soluciones sólidas $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con $0 < x < 1$ se sintetizó con éxito. Todos los complejos cristalizaron en el sistema cristalino ortorrómbico, grupo espacial *Cmcm*. La disminución gradual de los parámetros celda unidad indicó que la sustitución de Bi^{3+} por Y^{3+} se materializó adecuadamente.

Por descomposición térmica de los complejos en el intervalo de 500 a 700 °C se obtuvieron los óxidos mixtos tri-metálicos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ con $0 < x < 1$. Se determinó que los mismos tienen estructura tipo perovskita con un tamaño promedio de las partículas de una micra. Además, con la sustitución de Bi^{3+} por Y^{3+} se logró reducir la fase Bi_2O_3 que normalmente se forma como impureza en la síntesis de BiFeO_3 por descomposición térmica del complejo $\text{Bi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El método de descomposición térmica de complejos es adecuado para la preparación de óxidos finamente divididos, di- y trimetálicos con estructura tipo perovskita. Estas características hacen que estos materiales sean óptimos para muchas aplicaciones tecnológicas.

Referencias

- 1- D. Mullica, H. Perkins, E. Sappenfield, Inorg. Chim. Acta 142, 1, 9 (1988).
- 2- D.M. Gil, M.C. Navarro, M.C. Lagarrigue, J. Guimpel, R.E. Carbonio, M.I. Gómez, J. Mol. Struct. 1003, 129 (2011).
- 3- M.C. Navarro, E.V. Pannunzio-Miner, S. Pagola, M.I. Gómez, R.E. Carbonio, J. Sol. Stat. Chem. 178, 847(2005).
- 4- M.C. Navarro, M.C. Lagarrigue, J.M. De Paoli, R.E. Carbonio, M.I. Gómez, J. Therm. Anal. Calorim. 102, 655 (2010).
- 5- D.M. Gil, M.C. Navarro, M.C. Lagarrigue, J. Guimpel, R.E. Carbonio, M.I. Gómez, J. Therm. Anal. Calorim. 103, 889 (2011).
- 6- L. Li, X. Wang, Y. Zhang, Mater. Res. Bull. 50, 18 (2014).
- 7- M.C. Navarro, G. Jorge, R.M. Negri, L.M. Saleh Medina, M.I. Gómez, J. Therm. Anal. Calorim. 122, 73(2015).
- 8- S. Yamaguchi, T. Okuwa, H. Wada, H. Yamaura, H. Yahiro, Res Chem Intermed 41, 9551 (2015).
- 9- S. Hosokawa, H. Jeon, M. Inoue, Res Chem Intermed 37, 291 (2011).
- 10- A. Priya, I. Banu, S. Anwar, J. Magn. Magn. Mater. 401, 333 (2016).
- 11- E. Jakubisova-Liskova, S. Visnovsky, H. Chang, M. Wuet, Appl. Phys. 117, 17 (2015).
- 12- A. F. Popkov, M. D. Davydova, K. A. Zvezdin, S. V. Solov'yov, and A. K. Zvezdin, Phys. Rev. B 93, 094435 (2016).