

**POSIBILIDADES DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS DE BISMUTO CON  
ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA POR EL MÉTODO CITRATO.**



**JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ GIL**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
Bogotá, 2011**

**POSIBILIDADES DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS DE BISMUTO CON  
ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA POR EL MÉTODO CITRATO.**

**JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ GIL**

**Código: 197341**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Magíster en Ciencias – Química**

**DIRIGIDO POR:**

**Prof. JESÚS SIGIFREDO VALENCIA RÍOS, Dr. Sc.**

**Departamento de Química**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Bogotá, 2011**

**POSIBILIDADES DE SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS DE BISMUTO CON  
ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA POR EL MÉTODO CITRATO.**

**POSSIBILITIES OF SYNTHESIS OF MIXED OXIDE BISMUTH PEROVSKITE  
TYPE STRUCTURES BY THE CITRATE METHOD**

**RESUMEN**

En este trabajo se demostró que el tratamiento a 750 °C de precursores obtenidos por descomposición de compuestos de coordinación, citrato y tartrato, de bismuto y de manganeso, polimerizados con etilenglicol, produjo un sólido cristalino y sinterizado cuya fase dominante es un óxido mixto ortorrómbico de fórmula  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ; el óxido así obtenido mostró compatibilidad con estructura ortorrómbica de ( $z = 2$ ), grupo espacial  $Pbam$ , con parámetros de celda unitaria  $a = 7,54 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,534 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,766 \text{ \AA}$ . Mediante difracción de rayos X puso en evidencia que la ruta de la “química dulce”, mediada por la formación de carboxilatos de bismuto y de cobalto en medio acuoso, condujo luego de los respectivos tratamientos térmicos, a la formación de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita y estequiometría  $\text{Bi}_{12,71}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19,35}$ ; este sólido cristalizó en el sistema cúbico, grupo espacial  $I23$ , orientado en el plano (310), con parámetro de red  $a = 10,1720 \text{ \AA}$ . De igual forma, se verificó que el método de polimerización de ácido carboxílico (ácido cítrico y ácido tartárico) con iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , produjo por calcinación de los geles precursores, a 750 °C, una fase de estequiometría  $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ ; este material, de naturaleza perovskita, presentó una estructura compatible con el sistema cúbico ( $z = 2$ ), grupo espacial  $I23$ , orientado en el plano (310), con arista  $a = 10,2406 \text{ \AA}$ . El mismo tratamiento, aplicado a iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  condujo a la obtención de una fase cristalina, con estructura tipo espinela, de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ; este óxido cristalizó en el sistema tetragonal, grupo espacial  $P4/ncc$  y con parámetros de celda  $a = b = 8,511 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,823 \text{ \AA}$ .

**Palabras clave:** óxidos de bismuto, perovskita, espinela, polimerización.

**ABSTRACT**

In this work was demonstrated that the treatment at 750 °C of precursors got by decomposition of coordination compounds, and citrate tartrate, bismuth and manganese, polymerized with ethylene glycol, produced a crystalline solid and sintered whose dominant phase is a mixed oxide ortorrómbico which formula is:  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ; this obtained oxide showed compatibility with ortorrómbico structure of ( $z = 2$ ), space group  $Pb\bar{m}$ , with unit cell parameters  $a = 7.54 \text{ \AA}$ ,  $b = 8534 \text{ \AA}$ ,  $c = 5766 \text{ \AA}$ . Through X-ray diffraction revealed that the route of the "sweet chemistry", halfway throught the formation of carboxylates bismuth and cobalt in a aqueous medium, then their respective heat treatment led to the formation of mixed oxide type structure with perovskite and stoichiometry  $\text{Bi}_{12,71}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19,35}$ ; this solid crystallized in the system cubic space group  $I23$ , aimed at (310), with parameter network  $a = 10.1720 \text{ \AA}$ . Likewise, it was observed that the method of polimerization carboxylic acid (citric acid and tartaric acid) with ions  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ , produced by ignition of the gels precursors to 750 °C in a stoichiometry phase  $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ ; this material of nature perovskite, produced a structure compatible with the system cubic ( $z = 2$ ), space group  $I23$ , oriented in the plane (310), with  $a = 10.2406 \text{ \AA}$  edge. The same treatment applied to  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2++}$  ions led to obtaining a crystalline phase, with spinel structure type of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ; this oxide crystallized in the tetragonal system, space group  $P4/ncc$  and parameters of a cell =  $b = 8511 \text{ \AA}$ ,  $c = 5823 \text{ \AA}$ .

**Keywords:** oxides of bismuth, perovskite, spinel, polimerización.

---

**DIRECTOR**

**JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ GIL, 1971**

***Dedicatoria:***

*A Dios*

*A mi madre, Carmen Elisa Gil Santana.*

*A mi padre, Manuel Antonio Martínez Pantoja.*

*A mis hijos: Katherin Johanna Martínez Julio,*

*Keisy Johanna Martínez Julio y Kevin José*

*Martínez Julio.*

*A la memoria de mis abuelos: José Francisco*

*Martínez Ortiz, Victoria María Pantoja Gómez;*

*María Santana.*

*A mis hermanos: Caleb David, María Victoria,*

*Rosiris, Javier Antonio y Gregaria.*

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la sabiduría y constancia para sacar adelante esta meta.

A mi madre y a mi padre que con su esfuerzo y dedicación hicieron posible que mis sueños se plasmaran en lo que hoy ustedes conocen como Maestría en Ciencias Química.

A mis hermanos y familiares por acompañarme en este largo caminar.

A mis más leales amigos y colegas: Eduardo Rafael Camargo Zambrano, Miguel Gregorio Argote Salgado, German Emilio Blanco Cervantes, Iván Darío Pérez Montero, Dency José Pacheco López, Rafael Segundo Gutiérrez Cera, Luís Alfonso Jiménez Santo Domingo, Ronald Mauricio García, Edith Gordon Cancio, entre otros, por el apoyo brindado.

A mi director de tesis, Jesús Sigifredo Valencia Ríos, quién con paciencia y capacidad me preparó en el desarrollo y ejecución de este proyecto llamado Maestría en Ciencias Química.

Al Doctor Luís H. Blanco C., quién puso todo su empeño en todas las asesorías concernientes a los aspectos termodinámicos.

Al profesor José Manuel Pacheco Ricaurte por gestionar e iniciar el proceso de maestría convenio con la Universidad Nacional de Colombia sede Bogota.

## **RECONOCIMIENTO ESPECIAL**

La realización de esta investigación contó con el apoyo financiero de la Vicerrectoría de Investigación a través de la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá–DIB, en el contexto de la Convocatoria Nacional de investigación – 2007, modalidad 1 “Reconocimiento a grupos de investigación consolidados (Clasificados en categoría “A” en el Sistema Nacional de Ciencia y Tecnología)”, Centro de Catálisis Heterogénea.

**TABLA DE CONTENIDO**

<b>Resumen.</b>	<b>1</b>
<b>Índice de figuras.</b>	<b>7</b>
<b>Índice de tablas.</b>	<b>9</b>
<b>Introducción.</b>	<b>10</b>
<b>1 Estado actual del tema.</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Preparación de óxidos con estructura tipo perovskitas.</b>	<b>16</b>
<b>1.2 Materiales con estructura tipo perovskita.</b>	<b>18</b>
<b>2 Parte experimental.</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Preparación de los óxidos.</b>	<b>23</b>
<b>2.2 Caracterización de los sólidos.</b>	<b>25</b>
<b>2.2.1 Análisis XRD.</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2 Composición química semicuantitativa.</b>	<b>26</b>
<b>2.2.3 Estudio morfológico por SEM.</b>	<b>26</b>
<b>2.2.4 Medidas de adsorción de nitrógeno.</b>	<b>27</b>
<b>3 Resultados.</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO.</b>	<b>28</b>
<b>3.2 Sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO.</b>	<b>34</b>
<b>3.3 Sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO.</b>	<b>39</b>
<b>3.4 Sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO.</b>	<b>45</b>
<b>3.5 Tamaño de cristalito.</b>	<b>51</b>
<b>4 Discusión.</b>	<b>52</b>
<b>5 Conclusiones.</b>	<b>59</b>
<b>6 Recomendaciones.</b>	<b>60</b>
<b>7 Bibliografía</b>	<b>61</b>



## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	<b>Geometría de una perovskita ideal.</b>	<b>10</b>
<b>Figura 2</b>	<b>Estructura de una perovskita compleja.</b>	<b>11</b>
<b>Figura 3</b>	<b>Distorsiones de los parámetros de red en el BaTiO<sub>3</sub>.</b>	<b>12</b>
<b>Figura 4</b>	<b>Representación del efecto de la temperatura sobre la estructura cristalina del FeO<sub>6</sub> y UO<sub>6</sub>.</b>	<b>12</b>
<b>Figura 5</b>	<b>Métodos tradicionales y avanzados para la síntesis de óxidos metálicos con estructura tipo perovskita.</b>	<b>16</b>
<b>Figura 6</b>	<b>Diagrama de flujo síntesis de una perovskita simple.</b>	<b>24</b>
<b>Figura 7</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X del sistema BiMnC.</b>	<b>29</b>
<b>Figura 8</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X del sistema BiMnT.</b>	<b>29</b>
<b>Figura 9</b>	<b>Espectro EDX para el sistema BiMnC.</b>	<b>30</b>
<b>Figura 10</b>	<b>Espectro EDX para el sistema BiMnT.</b>	<b>31</b>
<b>Figura 11</b>	<b>Microfotográficas SEM para el sistema BiMnC.</b>	<b>32</b>
<b>Figura 12</b>	<b>Microfotográficas SEM para el sistema BiMnT.</b>	<b>33</b>
<b>Figura 13</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X del sistema BiCoC.</b>	<b>34</b>
<b>Figura 14</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X del sistema BiCoT.</b>	<b>35</b>
<b>Figura 15</b>	<b>Espectro EDX para el sistema BiCoC.</b>	<b>36</b>
<b>Figura 16</b>	<b>Espectro EDX para el sistema BiCoT.</b>	<b>37</b>
<b>Figura 17</b>	<b>Microfotográficas SEM para el sistema BiCoC.</b>	<b>38</b>
<b>Figura 18</b>	<b>Microfotográficas SEM para el sistema BiCoT.</b>	<b>39</b>
<b>Figura 19</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X del sistema BiNiC.</b>	<b>40</b>
<b>Figura 20</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X del sistema BiNiT.</b>	<b>41</b>
<b>Figura 21</b>	<b>Espectro EDX para el sistema BiNiC.</b>	<b>42</b>
<b>Figura 22</b>	<b>Espectro EDX para el sistema BiNiT.</b>	<b>42</b>
<b>Figura 23</b>	<b>Microfotográficas SEM para el sistema BiNiC.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 24</b>	<b>Microfotográficas SEM para el sistema BiNiT.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 25</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X del sistema BiCuC.</b>	<b>45</b>

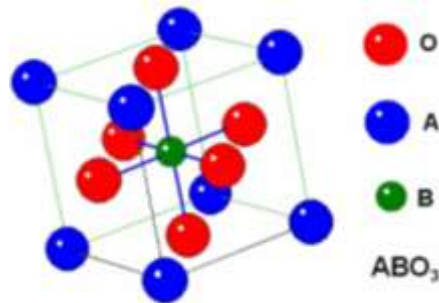
<b>Figura 26</b>	<b>Espectro de difracción de rayos X del sistema BiCuT.</b>	<b>46</b>
<b>Figura 27</b>	<b>Espectro EDX para el sistema BiCuC.</b>	<b>47</b>
<b>Figura 28</b>	<b>Espectro EDX para el sistema BiCuT.</b>	<b>48</b>
<b>Figura 29</b>	<b>Microfotográficas SEM para el sistema BiCuC.</b>	<b>49</b>
<b>Figura 30</b>	<b>Microfotográficas SEM para el sistema BiCuT.</b>	<b>50</b>

**INDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1</b>	<b>Nomenclatura de los sólidos sintetizados</b>	<b>25</b>
<b>Tabla 2</b>	<b>Relación en peso y concentración en milimoles para el sistema BiMnC.</b>	<b>30</b>
<b>Tabla 3</b>	<b>Relación en peso y concentración en milimoles para el sistema BiMnT.</b>	<b>31</b>
<b>Tabla 4</b>	<b>Relación en peso y concentración en milimoles para el sistema BiCoC.</b>	<b>36</b>
<b>Tabla 5</b>	<b>Relación en peso y concentración en milimoles para el sistema BiCoT.</b>	<b>37</b>
<b>Tabla 6</b>	<b>Relación en peso y concentración en milimoles para el sistema BiNiC.</b>	<b>42</b>
<b>Tabla 7</b>	<b>Relación en peso y concentración en milimoles para el sistema BiNiT.</b>	<b>43</b>
<b>Tabla 8</b>	<b>Relación en peso y concentración en milimoles para el sistema BiCuC.</b>	<b>48</b>
<b>Tabla 9</b>	<b>Relación en peso y concentración en milimoles para el sistema BiCuT.</b>	<b>49</b>
<b>Tabla 10</b>	<b>Tamaño de cristalito para los sistemas Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO (M= Mn,Co,Ni,Cu)</b>	<b>51</b>
<b>Tabla 11</b>	<b>Radio iónico del bismuto.</b>	<b>52</b>
<b>Tabla 12</b>	<b>Radio iónico del manganeso.</b>	<b>53</b>
<b>Tabla 13</b>	<b>Radio iónico del cobalto.</b>	<b>54</b>
<b>Tabla 14</b>	<b>Radio iónico del níquel.</b>	<b>55</b>
<b>Tabla 15</b>	<b>Radio iónico del cobre.</b>	<b>56</b>

## INTRODUCCIÓN

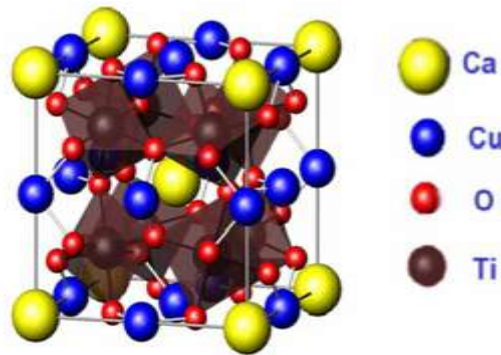
Las perovskitas son materiales cerámicos que responden a la fórmula general  $ABX_3$ , donde X puede ser flúor u oxígeno; estos sólidos se dividen en dos grupos, uno relativamente pequeño de haluros complejos ( $ABF_3$  que no son objeto de este estudio) y óxidos policatiónicos ( $ABO_3$ , que se describen en este trabajo). Las perovskitas ideales son cúbicas; en ellas, A puede ser un metal alcalino ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ), alcalinotérreo ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) ó un metal de transición de tipo  $Pb^{2+}$  ó  $Bi^{3+}$ . En muchos casos, el ion A puede sustituirse por un lantánido. El ion B puede ser un elemento de transición de los grupos IIIB, IVB y VB. En perovskitas normales el ion A ( $N = 12$ ) se encuentra rodeado por 12 oxígenos, toda vez que ocupa el centro de un dodecaedro; el ion B ( $N = 6$ ) se encuentra enlazado por 6 oxígenos ubicados en el centro de un octaedro, tal como se muestra en la Figura 1. El oxígeno tiene un número de coordinación 6 (octaédrico distorsionado,  $4A + 2B$ ).



**Figura 1.** Geometría de una perovskita ideal. Tomado y adaptado de Bermúdez Baños [1]

Los óxidos con fórmula  $ABO_3$  son numerosos en consideración a que la suma de las cargas de A y B, esto es +6, se puede conseguir mediante los binomios (1+5), (2+4), y (3+3). Adicionalmente, existen otras formas de perovskitas complejas, del tipo  $A(B'_{1/2} B''_{1/2})O_3$ , donde A puede ser Pb o La, B' puede ser Sc, Fe, Ni, Mg y B'' puede ser Nb, Ta, Ru (IV), e Ir (IV). En la Figura 2 se ilustra la organización espacial de los componentes de una perovskita compleja, del tipo  $Ca_{1-x}R_xCu_3Ti_4O_{12}$  donde R = Mg, Sr, Zn. Muchas perovskitas son

polimorfos con cuatro o cinco formas cristalinas, que se diferencian por pequeñas distorsiones con respecto a la estructura más estable; estas desviaciones de la organización de mayor simetría son de gran interés debido a las propiedades dieléctricas y magnéticas que se generan; así, algunos óxidos son ferroeléctricos, como el  $\text{BaTiO}_3$ ; otros son antiferroeléctricos, como el  $\text{PbZrO}_3$  y el  $\text{NaNbO}_3$ ; aunque, también los hay ferromagnéticos como  $\text{LaCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$  y antiferromagnéticos como  $\text{GdFeO}_3$  y  $\text{LaFeO}_3$ .



**Figura 2.** Estructura de una perovskita compleja. Tomado y adaptado de Bermúdez Baños [1].

Algunas perovskitas como el titanato de bario tienen gran importancia tecnológica toda vez que se las considera como electrocerámicas. Por esta razón se han estudiado profusamente las transformaciones de fase que tienen lugar, no sólo durante la síntesis, sino también como producto de diversos tratamientos térmicos del material. De acuerdo con la Figura 3, se sabe, por ejemplo, que a temperaturas altas ( $> 120\text{ }^\circ\text{C}$ ) la fase estable del  $\text{BaTiO}_3$  tiene simetría cúbica; sin embargo, a medida que la temperatura desciende, los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  se desplazan en una dirección mientras que los aniones van en otra; como resultado, se forma una fase tetragonal mediante elongación en la dirección  $[001]$  y contracción a lo largo de  $[100]$  y  $[010]$  de la fase cúbica, tal como se muestra en la figura 4. Es evidente entonces que la modificación de la temperatura provoca alteraciones de la estructura cristalina de la perovskita; luego, a temperaturas más bajas, se produce una transición a una fase ortorrómbica cuando el catión  $\text{Ti}^{4+}$  se mueve en las direcciones  $\langle 110 \rangle$ ; a temperaturas todavía más bajas, la fase es trigonal, por desplazamiento de los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  en las direcciones  $\langle 111 \rangle$ .

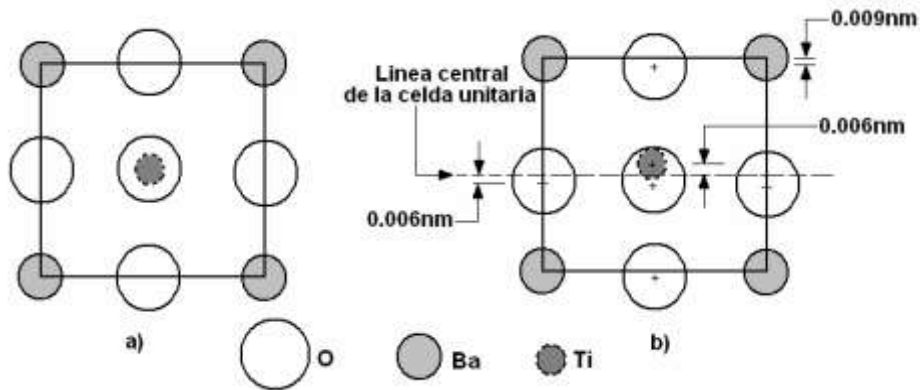


Figura 3. Distorsiones de los parámetros de red en el BaTiO<sub>3</sub> en función de la temperatura a) Por encima de 120° C b) Perovskita a menos de 120° C. Tomado de la referencia [1].

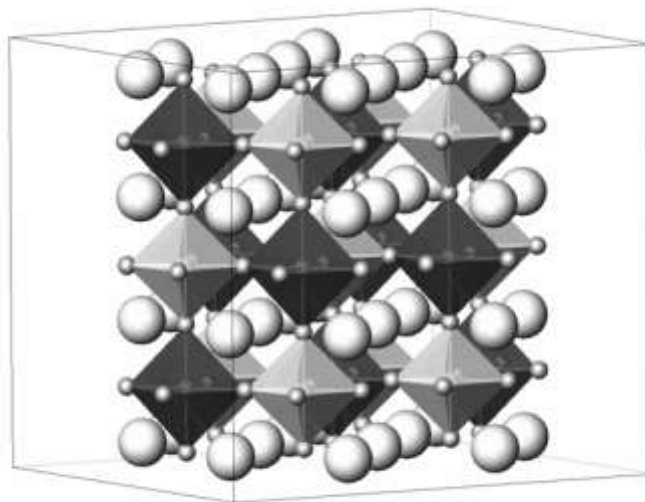


Figura 4. Representación del efecto de la temperatura sobre la estructura cristalina del FeO<sub>6</sub> y UO<sub>6</sub>. tomado de la referencia [2]

Para efectos de comprender las distorsiones de las estructuras cúbicas, a las perovskitas se les puede visualizar como cristales iónicos; entonces, a partir de consideraciones geométricas, se deduce que en la estructura ideal de estos sólidos existe una relación entre los radios de los iones A, B, O<sup>2-</sup>, que se puede expresar por la siguiente ecuación.

$$\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}} \leq r_B + r_O$$

En general, la estructura de la perovskita se forma si el denominado factor de tolerancia de Goldschmidt ( $\tau$ ) está comprendido en el rango de 0,8 a 1,0. Este factor de tolerancia tiene la forma:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  son los radios de A, B y  $O^{2-}$ , respectivamente. Si el factor de tolerancia es mayor que la unidad, prevalecen estructuras tipo calcita (trigonal) y aragonita (ortorrómbico); si el factor de tolerancia es menor que 0,75, predomina la estructura ilmenita (hexagonal).

Típicamente las estructuras  $ABO_3$  (con A = metal divalente y B = metal tetravalente), presentan diversas propiedades que se alteran por la presencia de defectos; naturalmente estos compuestos son aislantes eléctricos pero pueden volverse semiconductores y conductores, hasta alcanzar, por ejemplo, la condición de superconductores, en virtud de modificaciones apropiadas en cuanto a componentes, relaciones estequiométricas y métodos de preparación; de esta forma, por una parte estos óxidos son materiales clásicos, dieléctricos, y por otro, cerámicas avanzadas (como superconductores). En el área de la tecnología algunos de estos sólidos se usan como sensores, componentes electrónicos, abrasivos y otros, todos de obvio interés económico. En consecuencia unos y otros merecen ser estudiados desde el punto de vista básico y aplicado.

En este trabajo, el interés por el estudio de estos materiales estuvo motivado en las distintas propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas que presentan las perovskitas debido a desviaciones de la estructura cúbica, por la variación del ion A o por la inclusión de un agente de dopado. Por otro lado, numerosas investigaciones han demostrado la versatilidad de la perovskitas como catalizadores. El interés por óxidos del tipo perovskíticos como catalizadores fue empezado por Parravano quien notó un efecto catalítico de la magnetita de lantano y estroncio en la oxidación de CO [3]. Los óxidos del tipo perovskítico han sido

investigados extensamente en la combustión catalítica [4]. De hecho la estructura del tipo perovskítico es térmicamente más estable en un rango amplio de presiones parciales de oxígeno y más resistente al envenenamiento que los óxidos simples. Recientemente óxidos del tipo perovskítico han sido propuestos para la destrucción catalítica de emisiones de compuestos clorados. Los estudios llevados a cabo por Schneider *et al* [5, 6]. Siquin *et al* [7, 8] y Barresi *et al* [9, 10, 11, 12] han demostrado la potencialidad de estas estructuras. Schneider *et al*. Investigaron la total oxidación de clorometano y 1,2-diclorometano sobre diferentes perovskitas ( $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$  y  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ) [5,6]. Siquin *et al*. Probaron varias perovskitas del tipo  $\text{ABO}_3$  ( $\text{A} = \text{La, Sm, Gd}$ ;  $\text{B} = \text{Co, Mn, Fe, Cr}$ .) en la destrucción de los COVs clorados [13]. Las perovskitas del tipo  $\text{ABO}_3$  probaron ser termodinámicamente resistentes y estables ante el agua y el dióxido de carbono incluso a alta temperatura. Además, la amplia variedad de las combinaciones de A y B ( $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  o  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ ) permite la formación de muchas estructuras cristalinas que pueden mostrar diversas propiedades catalíticas (e.g.: facilidad de disposición de oxígeno). En los trabajos por Schneider *et al* [5] y Siquin *et al* [13] reportan la siguiente sucesión de actividad;  $\text{LaMnO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$ , pero la actividad relativa de los diferentes catalizadores depende tanto de las condiciones de preparación como del compuesto probado. Recientes investigaciones han mostrado que el  $\text{LaFeO}_3$  puede ser más activo que otras perovskitas como consecuencia de la alta superficie específica obtenida de la capa superior; de hecho, se requieren temperaturas de calcinación más bajas. De Paoli y Barresi [12] demostraron que este catalizador ofrece una buena actividad y una estabilidad satisfactoria a largos tiempos de uso (>200 h) en la combustión de trielina favorecida por la presencia de humedad.

El objeto central de este trabajo consistió en la preparación de óxidos de bismuto con estructuras tipo perovskitas, aplicando métodos de la “química suave”. En este sentido, se buscó examinar la interacción del ión bismuto (3+) con manganeso, cobalto, níquel y cobre, de tal forma que fuese factible diferenciar la tendencia a la producción de perovskitas en el contexto de la formación de espinelas. La técnica utilizada se ajustó con las variantes de la



polimerización en presencia de ácidos carboxílicos; para ello, los precursores utilizados fueron sales solubles del respectivo ión metálico (nitratos) que luego formaron compuestos de coordinación con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) o con ácido tartárico ( $C_4H_6O_6$ ).

A los sólidos obtenidos se les determinó algunas propiedades como estructura cristalina, mediante DRX, composición química mediante EDX, textura (área BET) mediante adsorción de nitrógeno a 77 K y morfología de partículas por SEM.

En otro sentido, este trabajo estuvo motivado por las expectativas frente a la síntesis de óxidos policatiónicos de bismuto y algunos metales de la primera serie de transición, con estructura tipo perovskita. Las posibilidades de este tipo de síntesis se evaluaron a través de un método de química suave, contrapuesto a la alternativa de la tradicional técnica de reacciones en estado sólido (método cerámico). Curiosamente, en la bibliografía consultada no se puso en evidencia la existencia de mucha información sobre la preparación de estos materiales cerámicos, ya sea densificados ó de textura porosa, por el método de polimerización con ácidos carboxílicos, v. gr. ácido cítrico; luego, los resultados obtenidos constituyen un aporte que abre muchas posibilidades de exploración científica y tecnológica para estos sólidos.

## 1. ESTADO ACTUAL DEL TEMA.

### 1.1. Preparación de óxidos con estructura tipo perovskita

A partir de una revisión genérica de las diversas estrategias que son factibles de adoptar y de adaptar para sintetizar óxidos metálicos de naturaleza cerámica, es posible configurar el esquema planteado en la figura 5, la cual, constituye una guía característica en la preparación de sólidos inorgánicos.

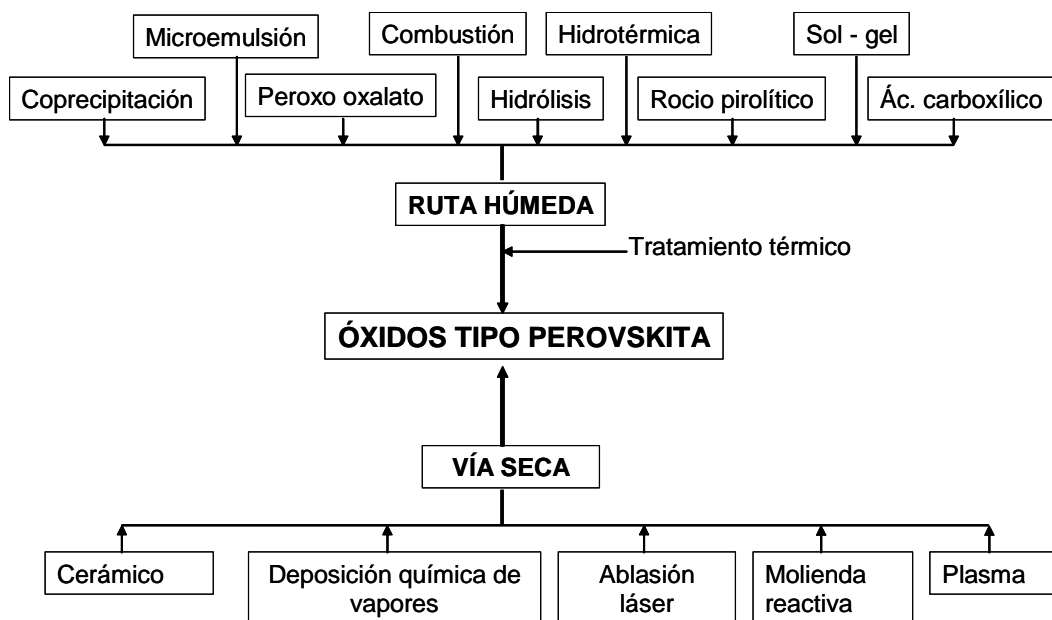


Figura 5. Métodos tradicionales y avanzados para la síntesis de óxidos metálicos con estructura tipo perovskita.

En este trabajo se utilizó la técnica del ácido cítrico modificado con polioles ó método de Pechini [14], también llamado método de los precursores poliméricos o método de polimerización con ácidos carboxílicos, el cual, involucra la capacidad que poseen algunos ácidos orgánicos hidroxicarboxílicos para formar compuestos de coordinación con un amplio espectro de cationes metálicos. Cuando el alcohol polihidroxílico se adiciona a los quelatos, ocurre una esterificación con la consecuente eliminación de agua. La red polimérica que se forma tiene gran homogeneidad por dispersión de los cationes metálicos, luego de un

tratamiento térmico adecuado que se realiza para eliminar el disolvente y posteriormente la parte orgánica, para la obtención de la fase deseada. La reacción química de la formación de los compuestos de coordinación puede describirse tomando en consideración la habilidad que poseen ciertos ácidos carboxílicos (como ácido cítrico, láctico y tartárico), los cuales al ser polibásicos, pueden quelatar a cationes tales como titanio, zirconio, cromo, plomo, cobalto y níquel, entre otros, inclusive pueden hacerlo con varios cationes a la vez. Como fuentes de cationes metálicos se pueden utilizar acetatos, carbonatos, nitratos, hidróxidos y haluros; luego, el ácido cítrico aparece como el ligando más utilizado para el procesamiento de materiales cerámicos. El ion complejo metal–citrato tiende a ser razonablemente estable debido a la fuerte coordinación del ion citrato con el ion metálico, evento que generalmente involucra dos grupos carboxílicos y un grupo hidroxilo [14].

Algunas de las muchas ventajas del método Pechini es que le proporciona una gran homogeneidad química a los multicomponentes en escala nanoscópica y que se posee un control directo y preciso en la estequiometría del sistema complejo a temperaturas relativamente bajas.

Las perovskitas que contienen metales de transición del tipo Bi y Pb han recibido mucha atención en estos últimos años, debido al renovado interés por los materiales multiferroicos [15–18], cuyas propiedades antiferroeléctricas, antiferromagnéticas y ferroelásticas se manifiestan en la misma fase. Tales sistemas son raros en la naturaleza [19] pero tienen potenciales aplicaciones tecnológicas, siendo una de las más atractivas en elementos de estado de memoria múltiple [15, 18]. Los materiales tipo  $\text{BiMnO}_3$  [20– 25] y  $\text{BiFeO}_3$  [26] son los sistemas multiferroicos más estudiados. Se cree que en el proceso de cristalización, la manganita de bismuto ( $\text{BiMnO}_3$ ) se agrupa en el espacio C2 formando un centro asimétrico, un evento que satisface el requisito de la ferroelectricidad [23, 24]; se trata de un modelo estructural generalmente aceptado para el  $\text{BiMnO}_3$  y algunos compuestos relacionados, como  $\text{BiCrO}_3$  [27] y  $\text{Bi}_2\text{MnNiO}_6$  [17]. A pesar de algunos esfuerzos por entender el asunto de la ferroelectricidad en óxidos del tipo  $\text{BiMnO}_3$  [20, 21], aún no se conoce muy bien su origen

[22, 25]. Por otra parte, se sabe muy poco sobre estructuras del tipo  $\text{BiM}'\text{O}_3$ , donde  $\text{M}'$  corresponde a iones magnéticos (Al, Sc, Ga, y In); estudios teóricos recientes de  $\text{BiAlO}_3$  y de  $\text{BiGaO}_3$  predicen que estos óxidos deben tener un alto rendimiento piezoeléctrico y ferroeléctrico con muy alta polarización espontánea [28].

Existen otros sistemas oxídicos de estructura perovskita ( $\text{BiScO}_3$ ,  $\text{BiGaO}_3$ ), que incluyen bismuto, que también han sido objeto de varios estudios con el propósito de mejorar las propiedades ferroeléctricas del  $\text{PbTiO}_3$  y disminuir la cantidad de plomo por razones ambientales [29]. En este sentido, los óxidos  $\text{BiM}'\text{O}_3$  pueden usarse como sistemas modelo para la comprensión teórica del origen de la ferroelectricidad en multiferroicos ya que no adicionan ninguna complicación en el comportamiento magnético del sistema  $\text{BiMO}_3$  [28].

## **1.2 Materiales con estructura tipo perovskita.**

La manganita del bismuto ( $\text{BiMnO}_3$ ) se investigó extensamente en el pasado, aunque por poco tiempo; al principio, las características magnéticas de este sólido llamaron fuertemente la atención y luego, el interés se enfocó en la naturaleza multiferroica y magnetoeléctrica. En materiales similares, puede coexistir el orden ferroeléctrico y ferromagnético [30] y esta situación da lugar a inusuales características físicas que abren nuevas perspectivas en la investigación científica y la aplicación tecnológica [31, 32]. La  $\text{BiMnO}_3$  tiene una estructura tipo perovskita y representa una fase de alta densidad y de alta presión en el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{MnO}_2$ ; cuando a la presión estándar (1 bar) se calienta una mezcla de óxido de bismuto y de óxido de manganeso, se produce un sistema conformado por  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  y  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ ; a presiones mayores de 40 kbar, se favorece la formación de la perovskita. Recientemente se han hecho crecer películas finas de  $\text{BiMnO}_3$  sobre sustratos de titanato de estroncio, por ablación láser, constituyéndose en una posible forma de estabilización de una perovskita metaestable por la “presión del enrejado” debida a un crecimiento epitaxial [33, 34].

Aunque se conoce desde 1965 [35], la síntesis de la manganita de bismuto por la vía cerámica

es un proceso que demanda altas presiones y temperaturas. Contrario a la manganita de lantano, que es antiferromagnética [36], la  $\text{BiMnO}_3$  es un óxido ferromagnético suave [37] con una temperatura de curie ( $T_C$ ) cercana a los 100 K. Este comportamiento magnético particular está íntimamente relacionado con la función estereoactiva [20] del par electrónico solitario ( $6s^2$ ) del ion bismuto, que desempeña un papel fundamental en la distorsión de la estructura. En un sentido diferente, las manganitas de tierras raras, muestran una distorsión ortorrómbica, típica de la estructura perovskita de varios metales de transición. La manganita de bismuto sin embargo, cristaliza en un enrejado triclínico altamente distorsionado [37] ( $a \approx c \approx 3,935 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3,989 \text{ \AA}$ ;  $\alpha \approx \gamma \approx 91,46^\circ$  y  $\beta \approx 90,96^\circ$ ) y en este ordenamiento, tal parece que los orbitales atómicos parcialmente vacíos ( $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ) de los iones del manganeso están implicados en la explicación de las características magnéticas particularmente anómalas. Mediante experimentos de difracción de neutrones [24] y con apoyo en el modelo del orbital ordenado, se han obtenido evidencias de distorsiones coherentes del tipo Jahn–Teller, por debajo de la transición magnética. Según Hill [19], el comportamiento ferroeléctrico de la manganita de bismuto, aún a temperatura ambiente, se puede explicar en virtud de la estructura altamente distorsionada que posee el mencionado sólido. En resumen, existen diversas investigaciones que abordaron el estudio de la naturaleza multiferroica del  $\text{BiMnO}_3$ ; en algunos de estos trabajos se utilizaron películas delgadas del material mientras que en otros se evaluó el óxido en forma de bloque [38].

La  $\text{BiMnO}_3$  cristalizada a alta presión presenta una estructura muy distorsionada con relación a las perovskitas ideales  $\text{ABO}_3$ ; además es ferromagnética y aislante. Los aislantes ferromagnéticos, tal como es el caso de  $\text{SeCuO}_3$ , son inusuales [39, 40]; por el contrario,  $\text{LaMnO}_3$  y las manganitas de tierras raras son antiferromagnéticas aunque dieléctricas [36]. Esta diferencia en el comportamiento magnético es particularmente sorprendente a la luz de la semejanza en los radios iónicos de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , que son 1,216 y 1,24  $\text{ \AA}$ , respectivamente (en coordinación 9) [41]. Además del interés fundamental como aislante ferromagnético, también se ha sugerido que la  $\text{BiMnO}_3$  es ferroeléctrica [21, 36]. Es muy raro que la ferroelectricidad y el magnetismo se encuentren en el mismo sistema ya que la distorsión responsable de

comportamiento polar es por lo general incompatible con los niveles  $d$  parcialmente ocupados, lo que constituye un requisito previo para adquirir un estado magnético [42].

Algunos óxidos de metales de transición con estructura perovskita que tienen propiedades magnéticas, exhiben superconductividad a alta  $T_c$  y muestran magnetorresistencia colosal (CMR). Las perovskitas tipo  $RNiO_3$  ( $R$  = tierras raras) conforman una familia interesante de compuestos que, a excepción del lantano, presentan un fase de transición metal–aislante con la disminución de la temperatura [43, 44]. En estos materiales, la temperatura de transición ( $T_{MI}$ ) está estrechamente relacionada con el grado de distorsión estructural y disminuye con el tamaño del ión lantánido; los ángulos de enlace  $Ni-O-Ni$ , que determinan el grado de solapamiento de los orbitales  $3d$  del níquel y  $2p$  del oxígeno, se hacen más pequeños [45]; luego  $T_{MI}$  es mayor. Las fases aislantes  $RNiO_3$  exhiben un comportamiento antiferromagnético relativamente complejo [46, 47] y en este sentido, la temperatura de ordenamiento magnético (temperatura de Néel,  $T_N$ ) coincide con la  $T_{MI}$  para algunos elementos como Pr y Nd, pero por debajo de la temperatura de transición la situación cambia con la disminución progresiva del tamaño del ión  $R$ . En este trabajo, la temperatura de Néel ( $T_N$ ) se interpreta como la temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético de algunos materiales y comportarse como sólidos paramagnéticos.

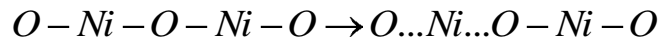
Tal como ya se ha mencionado, las niquelitas de bismuto tienen muchas propiedades electrónicas que son diferentes a sus homónimas de tierras raras [48, 49]. Con base en la información obtenida por difracción de rayos X y difracción de neutrones, se ha comprobado que en el óxido  $BiNiO_3$ , el bismuto se desproporciona en los sitios A de tal manera que se adquiere una estequiometría única de la forma  $Bi_{0,5}^{3+}Bi_{0,5}^{5+}Ni^{2+}O_3$ ; se sabe también que este comportamiento se suprime ya sea por incremento de presión (de 3 a 4  $GPa$ ) ó por sustitución de sitios A con lantano [50]. Con el incremento de presión, se lleva a cabo la transición estructural desde la fase triclinica  $P\bar{1}$  (dieléctrica) a una fase ortorrómbica  $Pbnm$  (metálica). La fusión del orden de carga lleva a una transferencia de carga desde el níquel al bismuto, luego el estado electrónico de la fase metálica puede describirse como  $Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ . Esta nueva

transición demuestra que la banda 6s del bismuto, en el compuesto BiNiO<sub>3</sub>, tiene estados bajos en energía, así como la banda 3d del níquel genera estados cuya energía es comparable a la banda 2p del oxígeno. Con la ayuda de mediciones de susceptibilidad magnética se ha demostrado que a presión estándar (1 bar), la fase BiNiO<sub>3</sub> se encuentra magnéticamente ordenada por debajo de los 300 K; bajo estas condiciones, la constante de Weiss es negativa.

En distintas investigaciones, también se ha estudiado el ordenamiento de carga que exhiben las bandas 3d del metal de transición en perovskitas del tipo RNiO<sub>3</sub> (R = Y, Pr, Nd) [51, 52]. Se destaca aquí en las perovskitas formadas con metales de transición de los grupos 3d es inusual encontrar iones Fe<sup>4+</sup> y Ni<sup>3+</sup> ocupando sitios B; en este sentido, las propiedades físicas del material puede estar controladas por huecos de oxígeno. Debido a que los orbitales d de estos iones están cerca o incluso a mayor profundidad que los niveles 2p del oxígeno, se sospecha que el estado electrónico del conjunto [NiO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> posee una estructura de la forma Ni<sup>2+</sup>L(L: ligando–oxígeno–huecos) [53, 54]. La carga distorsionada en la niquelita (RNiO<sub>3</sub>) puede expresarse como,



Situación que se suma a la detención del modo respiración fonón; es decir, se incrementan los desplazamientos cooperativos de oxígeno, del tipo,

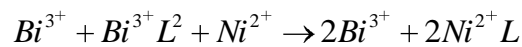


Es pertinente recordar que un fonón es un modo de vibración cuantizado que tiene lugar en redes cristalinas y que juega un papel importante en la conductividad térmica (calor) y eléctrica de los sólidos.

Por otra parte, con base en datos de difracción, para el estado de oxidación del BiNiO<sub>3</sub>, sintetizado a alta presión, se ha propuesto la fórmula Bi<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48]. Por lo general, el

estado de oxidación del sistema  $A^{4+} B^{2+} O_3$  no es estable desde el punto de vista del potencial de Madelung [55], luego la distorsión de carga del ión en los sitios A no es reconocida por cualquier otra perovskita. Ya que el ión  $Bi^{5+}$  posee un nivel  $6s$  interno y abierto, la configuración electrónica real puede ser  $Bi^{3+} L^2$ ; esto es, los agujeros de oxígeno están atrapados en la región Bi–O más que en los sitios Ni–O.

Teniendo en cuenta el hecho de que la distorsión cooperativa del sistema Bi–O es fuerte, se espera que la sustitución al azar del bismuto genere fusión de distorsión de carga y transición hacia una mayor simetría. De hecho, se ha encontrado que en el sistema  $Bi_{1-x} La_x NiO_3$  la temperatura y la composición dependen de la transición desde dieléctrico triclinico hasta metálico ortorrómbico [56]. Además, este resultado se ha interpretado como indicador de una transferencia de huecos de oxígeno desde el sistema Bi–O al sistema Ni–O, situación que se puede representar como,



En conclusión, a partir de la revisión bibliográfica realizada para efectos de desarrollar este trabajo se derivó que el óxido de bismuto con estructura tipo perovskita más estudiado es el  $BiMnO_3$ ; sin embargo, existen algunos reportes sobre la niquelita de bismuto, aunque, no se encontró información sobre la estructuración de este tipo de sólidos entre el bismuto y el cobalto, como tampoco entre el bismuto y el cobre.



## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de los óxidos

En este trabajo se sintetizaron óxidos policatiónicos del tipo perovskita, con granulometría correspondiente al tamaño de partículas finamente divididas, con marcada porosidad, empleando el método de polimerización con ácido carboxílico, tal como se ilustra en la Figura 6. Los reactivos utilizados fueron todos de calidad analítica, de la casa Merck.

En un procedimiento típico se prepararon dos sistemas acuosos; una disolución A que contenía iones  $M^{2+}$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ó  $Cu^{2+}$ ), obtenidos a partir de los respectivos nitratos. Estas disoluciones se valoraron, en presencia de indicadores apropiados, con EDTA, para conocer el correspondiente título y con ello efectuar una dosificación precisa al medio de reacción. A la disolución A se le agregó el ácido carboxílico (ácido cítrico ó ácido tartárico) en una proporción molar de 1:2 con relación a los cationes A y B y bajo agitación vigorosa se calentó a 50 °C durante 30 minutos. La disolución B se preparó a partir de nitrato pentahidratado de bismuto, adicionándolo simultáneamente con el ácido carboxílico sobre agua, en una relación molar de 1:2, ya que la sal es una sustancia inestable que se hidroliza muy fácilmente generando oxohidróxidos insolubles; este sistema se mantuvo bajo agitación vigorosa, a 50 °C durante 90 minutos. Acto seguido se mezclaron las disoluciones A y B, manteniendo el calentamiento durante 60 minutos, para luego agregar etilenglicol en una proporción molar 1:4 con respecto a cada ión metálico. La temperatura se llevó a 80 °C y la agitación se mantuvo durante 60 minutos. La relación final de ión metálico, ácido carboxílico, etilenglicol fue de 1:2:4.

Posteriormente se procedió a incrementar paulatinamente la temperatura del medio, partiendo desde 100 °C, con el propósito de eliminar el disolvente e incrementar la viscosidad del sistema como evidencia de las reacciones de poliesterificación. En algunos casos la temperatura final alcanzada fue de 150 °C. Finalmente se recuperó el sólido, en forma de una

espuma sólida (merengue), se sometió a molienda fina y se calentó a 300 °C por 3 horas, en atmósfera de aire, con el fin de descomponer la porción carbonosa; el material obtenido se calcinó a temperaturas mayores ó iguales a 750 °C con el fin de obtener los óxidos policatiónicos estructurados.

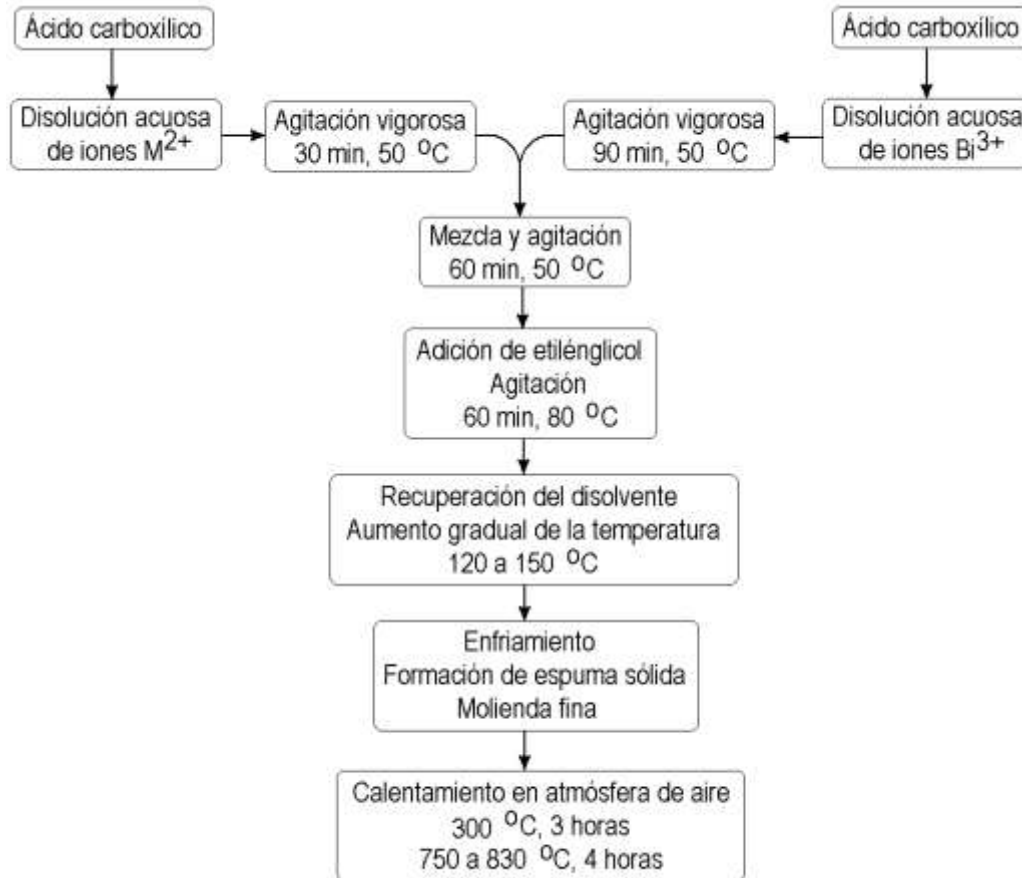


Figura 6. Diagrama de flujo síntesis de una perovskita simple.

De acuerdo con el arreglo experimental previsto, en total se sintetizaron ocho (8) sólidos que para efectos de este trabajo, se identificaron con la nomenclatura mostrada en la Tabla 1.

Sólido	Temperatura (°C)	Ácido carboxílico	Sólido esperado
BiMnC	750	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	BiMnO <sub>3</sub>
BiMnT	750	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	BiMnO <sub>3</sub>
BiCoC	750	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	BiCoO <sub>3</sub>
BiCoT	750	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	BiCoO <sub>3</sub>
BiNiT	750	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	BiNiO <sub>3</sub>
BiNiC	813	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	BiNiO <sub>3</sub>
BiCuC	750	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	BiCuO <sub>3</sub>
BiCuT	830	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	BiCuO <sub>3</sub>

**Tabla 1. Nomenclatura de los sólidos sintetizados.**

Frente a la posibilidad de obtener óxidos tipo perovskita, el factor de tolerancia estructural de Goldschmidt se determinó utilizando los radios iónicos recopilados en el trabajo de Shanon [41], teniendo en cuenta que la posibilidad de incluir iones de cualquier elemento dentro de la arquitectura ABO<sub>3</sub>, según la bibliografía, depende de los radios iónicos de A y B; entonces para la formación de la perovskita se debe cumplir que el radio del ion A debe ser mayor a 0,09 nm y el radio de ion B mayor 0,051 nm.

## 2.2 Caracterización de los sólidos

### 2.2.1 Análisis XRD

Las medidas de difracción de rayos X tuvieron por objeto determinar las fases presentes en los productos intermedios y finales (calcínados o sinterizados). Los análisis se efectuaron entre 5 y 75 2θ, con pasos de 0,02 (2θ) y tiempos de paso de 3s. El tamaño del cristalito se determinó aplicando la ecuación de Debye Scherrer. A partir de los correspondientes índices (*hkl*), mediante métodos de refinamiento y comparación con las bases de datos del Comité Adjunto de Estándares para Difracción en Polvo (JCPDS) del Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD), fue posible obtener los índices de las distintas reflexiones y los parámetros de celda. Para estos análisis se utilizó un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD,

radiación  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ), preparando pastillas en un portamuestra de aluminio de 23 mm de diámetro y 50 mm de alto o en su defecto, adicionando acetona al sólido sintetizado para formar una suspensión, que luego se secó a temperatura ambiente hasta obtener una fina película. Para el procesamiento de los difractogramas se usaron los programas X Powder, versión 2004.04.33 y Soft X'Pert High Score Plus, versión 2006.

### **2.2.2 Composición química semicuantitativa**

El análisis por fluorescencia de rayos X tuvo como fin determinar la composición elemental de los sistemas  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$ ) obtenidos, para con ella establecer las correspondientes proporciones globales de los componentes en cada sólido. Para tal efecto, se aplicó la técnica de microsonda (EDS) en la modalidad EDX, dispuesta y calibrada con los patrones apropiados, con lo cual se efectuó un análisis elemental semicuantitativo. Las mediciones se realizaron en un microscopio electrónico HITACHI Modelo S-2500 dotado con una microsonda TechnoNoran, modelo System Six, con posibilidad de detectar elementos livianos. Se sabe que el sistema de microanálisis EDX permite la realización de análisis químicos de elementos de número atómico mayor que 11 (Na) y concentraciones superiores al 0,5%.

### **2.2.3 Estudio morfológico por SEM**

La morfología de los sólidos, la porosidad y el tamaño de partícula se estudiaron con la ayuda de microscopía electrónica de barrido. Las medidas se realizaron, en la modalidad emisión de campo (FESEM), con un microscopio electrónico HITACHI modelo S-2500; para tal efecto, los sólidos finamente divididos se homogenizaron con relación al tamaño de partícula y se cubrieron con una película delgada de oro (depositada por CVD). Las imágenes se obtuvieron a magnificaciones comprendidas entre 2500 y 20000X.

#### **2.2.4 Medidas de adsorción de nitrógeno**

La obtención de isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno para algunos de los sistemas  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MO}$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$ ) objeto de este trabajo, a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), tuvo por objeto evaluar el área BET, la PSD y la existencia de microporosidad. El equipo utilizado fue un analizador de área Gemini IV, Micromeritics. Para ello, una masa del sólido pesada con exactitud al mg se desgasificó a 250 °C durante 2 h; se dejó enfriar el portamuestras y una vez alcanzada una presión residual de  $10^{-4}$  torr se ajustó el baño de nitrógeno líquido; se obtuvieron suficientes lecturas para construir isothermas completas del volumen adsorbido ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) en función de la presión relativa.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO

En la Figura 7 se muestra el espectro de difracción de rayos - X, obtenido a 750 °C para el sólido BiMnC, cuyo precursor se preparó en presencia de ácido cítrico. El procesamiento de este difractograma condujo a identificar una fase predominante, del tipo Bi<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, de acuerdo con la base de datos (tarjeta 01-074-1096) del Comité adjunto de Estándares de Difracción en Polvo (JCPDS) del Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD). El patrón de difracción se caracterizó por tres picos de intensidad mayor a 1000 cps; a 15,4294° 2θ ( $d = 5,75248 \text{ \AA}$ ), a 28,6600° 2θ ( $d = 3,11997 \text{ \AA}$ ) y a 30,1612° 2θ ( $d = 2,96067 \text{ \AA}$ ). Los parámetros de red de la celda unitaria son  $a = 7,54 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,534 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,766 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , que representan una estructura ortorrómbica de  $z = 2$ , perteneciente al grupo espacial *Pbam*. De otra parte, se detectó una especie minoritaria de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con parámetros de celda  $a = 10,25 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,25$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , que representa una estructura cúbica de  $z = 13$ , perteneciente al grupo espacial *I23*. En la figura 7, los picos más definidos para la fase Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se señalan con flechas oscuras.

En la Figura 8 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para el sólido Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO cuyo precursor se preparó en presencia de ácido tartárico y etilenglicol. Al igual que para el sistema obtenido por el método citrato, el patrón de difracción presentó las mismas líneas características de la fase Bi<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>10</sub> aunque con menor intensidad; esto es, los picos más representativos de la fase a 15,43° 2θ ( $d = 5,7525 \text{ \AA}$ ), a 28,66° 2θ ( $d = 3,11997 \text{ \AA}$ ) y a 30,16° 2θ ( $d = 2,96067 \text{ \AA}$ ), no superaron los 160 cps, hecho que se tradujo en una menor cristalinidad del material. Comparativamente, las banda más pronunciada de segunda fase, que se identificó como Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que corresponde a la reflexión (*hkl*), apareció con una intensidad ligeramente mayor que la línea (021) de la fase predominante. Dentro de los alcances de la técnica, en ninguno de los casos se identificaron residuos de óxidos de manganeso; luego, la presencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bien puede atribuirse a excesos en la dosificación. A partir de estos resultados, se

confirmó nuevamente que la fase mayoritaria,  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , cristalizó en el sistema ortorrómbico, grupo especial *Pbam*, con parámetros de red  $a = 7,54 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,534 \text{ \AA}$  y  $c = 5,766 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

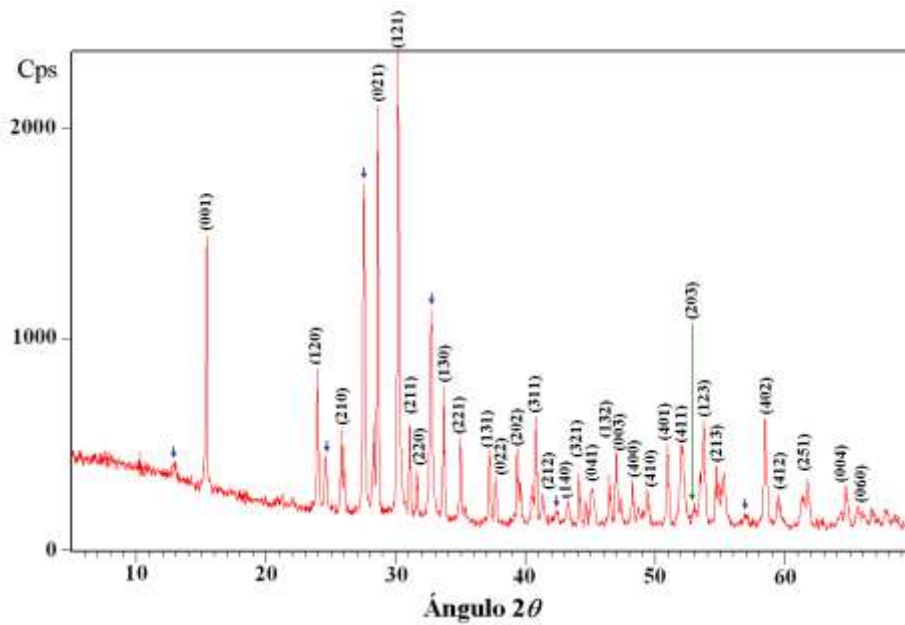


Figura 7. Espectro de difracción de rayos X del sistema BiMnC.

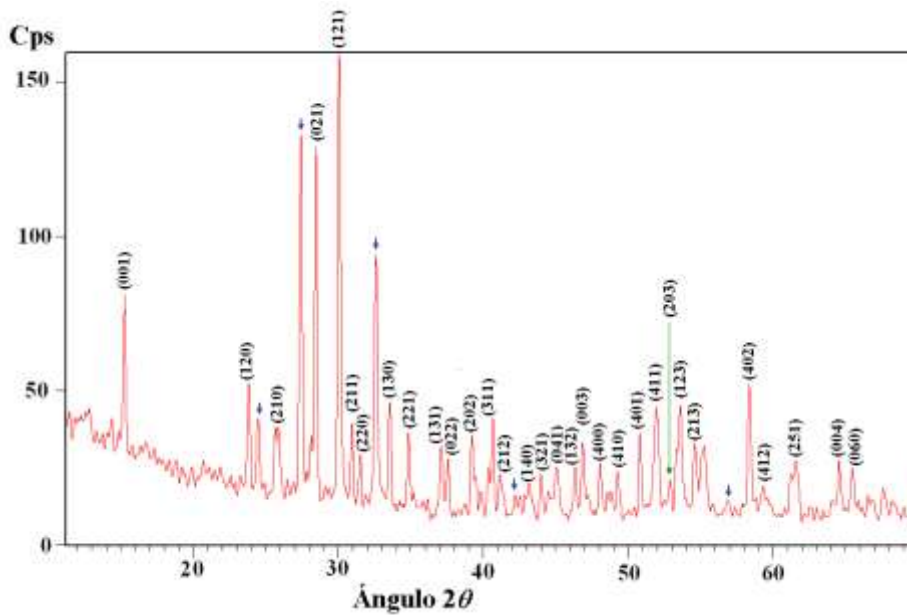


Figura 8. Espectro de difracción de rayos X del sistema BiMnT.

Tal como se indica en la Figura 9, el análisis semicuantitativo realizado por EDS sobre el sistema BiMnC mostró que el bismuto ( $Z = 83$ ), el manganeso ( $Z = 25$ ) y el oxígeno ( $Z = 8$ ) fueron quizás los elementos principales presentes en el sólido. No se detectaron mayores contaminantes distintos al carbono, cuya línea  $K\alpha_{1,2}$ , observada a 0,26 keV se justifica en función del precursor citrato; adicionalmente, se infirió la existencia de fósforo, cloro ó molibdeno como posibles impurezas. Hacia 0,53 keV se observó la emisión  $K\alpha_{1,2}$  del oxígeno; sin embargo, muy cerca, hacia 0,68 keV también emerge la transición L1 del manganeso. A 2,42 keV se detectó la línea  $M\alpha_1$  (intensa) del bismuto; a 5,83 keV se observó la transición  $K\alpha_1$  del manganeso, mientras que a 6,43 keV apareció la señal  $K\beta_{1,3}$  del mismo elemento.

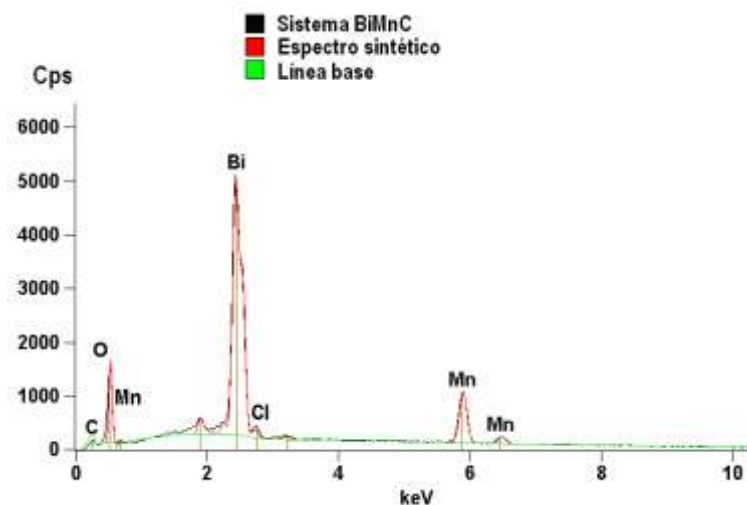


Figura 9. Espectro EDX para el sistema BiMnC.

En la Tabla 2 se muestran las relaciones molares establecidas para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  ex-citrato, de acuerdo con los datos obtenidos por EDX.

Elemento	Peso atómico	Concentración (%)	Relación atómica (molar)	
			EDX	Esperada ( $\text{BiMnO}_3$ )
Bi	208,98	20,0	1	1
Mn	54,938	27,6	5	1
O	15,999	42,3	28	3

Tabla 2. . Relación en peso y concertación atómica en milimoles para el sistema BiMnC.



La Figura 10 muestra el espectro de fluorescencia de rayos X, obtenido por EDS, del sistema BiMnT. En líneas generales, el perfil de las emisiones es similar al obtenido para el óxido sintetizado por la vía citrato. No resultó evidente la existencia de impurezas importantes distintas al carbono; las posiciones de las líneas de emisión de rayos X de los componentes principales (Bi, Mn y O); luego, se verificó que el material estaba constituido por bismuto ( $Z = 83$ ), manganeso ( $Z = 25$ ) y oxígeno ( $Z = 8$ ) principalmente.

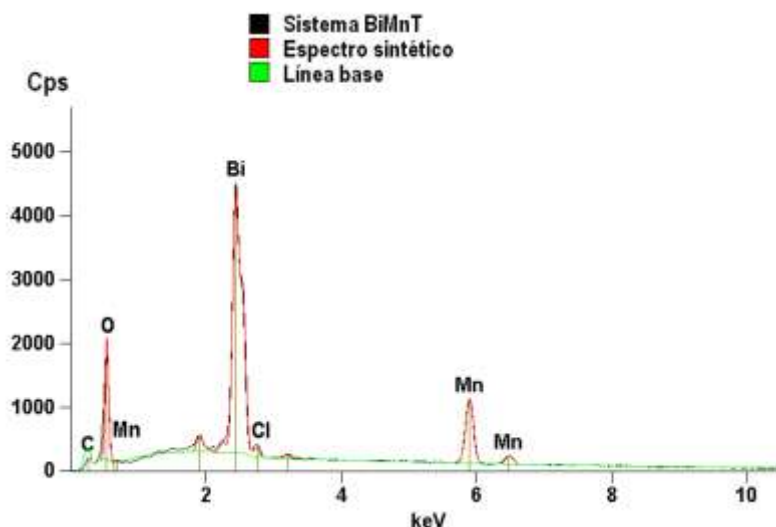


Figura 10. Espectro EDX para el sistema BiMnT.

En la Tabla 3, se destaca la composición relativa del sólido y la relación atómica, estimada por EDX, al igual que la proporción esperada bajo el supuesto de que el óxido obtenido tuviese una estructura de perovskita simple ( $\text{BiMnO}_3$ ).

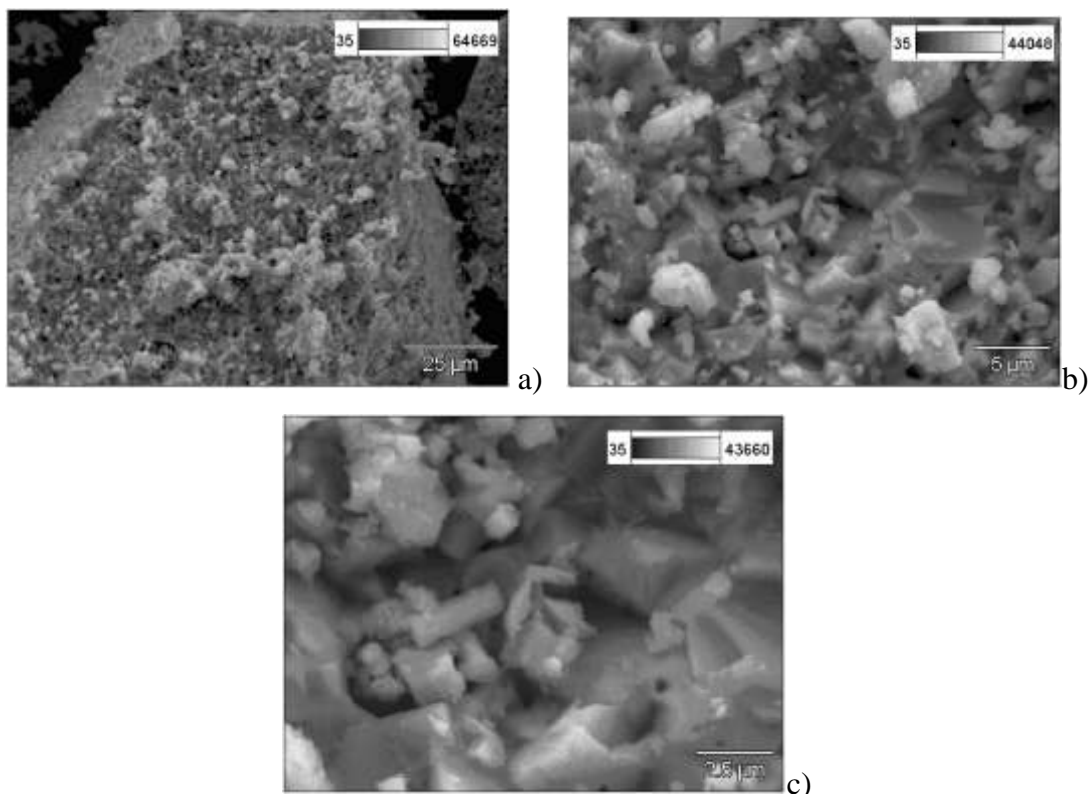
Elemento	Peso atómico	Concentración (%)	Relación atómica (molar)	
			EDX	Esperada ( $\text{BiMnO}_3$ )
Bi	208,98	18,6	1	1
Mn	54,938	28,1	6	1
O	15,999	45,2	32	3

Tabla 3. Relación en peso y concertación atómica en milimoles para el sistema BiMnT.

El análisis del área superficial por método BET ( $S_{\text{BET}}$ ) para el sistema BiMnC, arrojó un valor de  $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , hecho que correspondió a un sólido macroporoso y denso. En este mismo

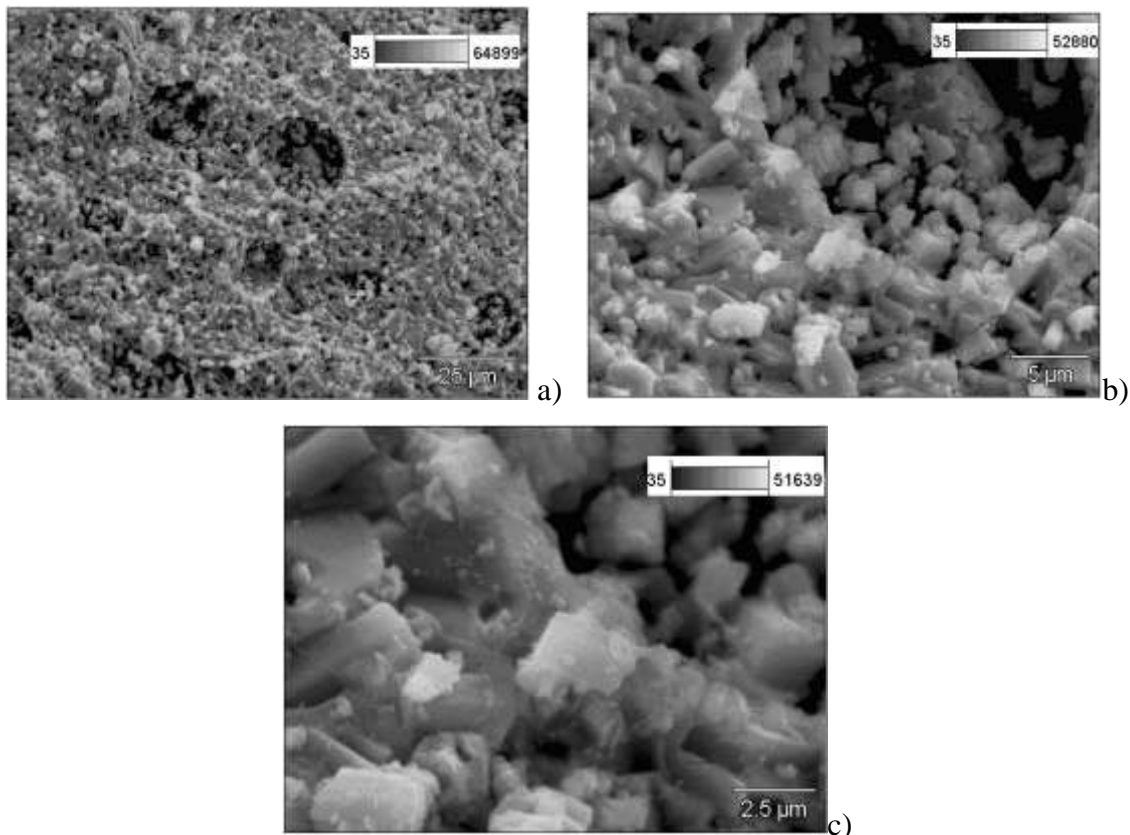
sentido, para el óxido BiMnT, ex-tartrato, se obtuvo una superficie representada por un área cercana a los  $0,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , situación que reiteró la casi total ausencia de textura en estos materiales.

En la Figura 11 se muestra una secuencia de imágenes, obtenidas por microscopía electrónica de barrido, en la modalidad de electrones retrodispersos, para el óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ . La morfología de las partículas se manifestó a través una superficie rugosa, con apariencia de espuma. La textura de la superficie se mostró compactada y desquebrajada, decorada con incrustaciones de gránulos que semejan formas casi regulares con bordes afilados. A la mayor magnificación se observaron cristalitas de un tamaño cercano a los  $2,5 \mu\text{m}$  soportados sobre las cavidades de una matriz densificada.



**Figura 11. Microfotografías SEM para el sistema BiMnC. a) Magnificación 2500X, b) magnificación 10000X, c) magnificación 20000X.**

En la figura 12, se muestran las imágenes SEM obtenidas para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  ex-tartrato. A 2500 aumentos se observa una superficie rugosa, representativa de un gran número de partículas pequeñas y aglomeradas. A 10000 aumentos, se verifica que las partículas tienen formas regulares, a manera de bastones, con tamaños aproximadamente regular (del orden de los  $5\ \mu\text{m}$ ). A 25000 aumentos, las partículas se ven densas, con aristas definidas y caras decoradas con cuerpos filamentosos; algunos gránulos que aparecen adheridos a la superficie de las partículas pueden tener tamaños menores a  $1\ \mu\text{m}$ ; sin embargo, es claro que con relación al sistema  $\text{BiMnC}$  se tiene una mayor número de espacios interpartícula, situación que pone en evidencia una mayor porosidad. Tal parece que los efectos de cambiar el ácido tartárico por el ácido cítrico, en la formación del compuesto de coordinación precursor, se manifestaron principalmente en el tamaño de partícula; luego, la generación de aglomerados más pequeños se representó en una menor intensidad en las líneas de difracción de rayos X.



**Figura 12. Microfotografías SEM para el sistema  $\text{BiMnT}$ . a) Imagen tomada 2500X, b) Imagen tomada a 10000X, c) Imagen tomada a 20000X.**

### 3.2 Sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO

El espectro de difracción de rayos X de la Figura 13 corresponde al sistema BiCoC obtenido por calentamiento, en atmósfera de aire, del producto de la descomposición del precursor polimérico de citrato de bismuto 750 °C, durante 3 horas. Tal como se muestra en la figura el sólido estaba compuesto por dos fases: una mayoritaria, que de acuerdo con los patrones de la ICDD, es compatible con la tarjeta JCPDS = 01-086-0711, y otra, en menor proporción, que se identificó como Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Las bandas más prominentes del óxido BiCoC (intensidades mayores a 1000 cps) se apreciaron en posiciones 2θ de 24,736° ( $d = 3,59635 \text{ \AA}$ ), 27,7115° ( $d = 3,21667 \text{ \AA}$ ), 30,416° ( $d = 2,93640 \text{ \AA}$ ), 32,920° ( $d = 2,71858 \text{ \AA}$ ), 52,407° ( $d = 1,74448 \text{ \AA}$ ) y 55,655° ( $d = 1,65012 \text{ \AA}$ ). El sólido cristalizó en el sistema cúbico, grupo espacial  $I23$ , orientado en el plano (310), con parámetro de red  $a = 10,1720 \text{ \AA}$ .

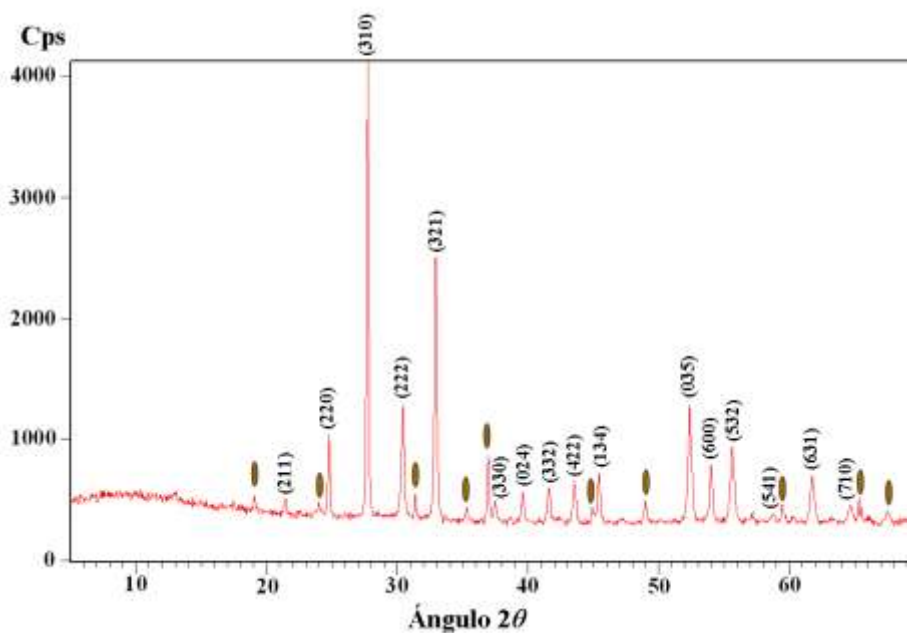


Figura 13. Espectro de difracción de rayos X del sistema BiCoC.

De acuerdo con la base de datos, la estequiometría de este material correspondió con la fórmula Bi<sub>12,71</sub>Co<sub>0,3</sub>O<sub>19,35</sub>. Es de anotar que la segunda fase también cristalizó en el sistema

cúbico,  $z = 8$ , grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y con arista  $a = 8,0650 \text{ \AA}$ .

En la Figura 14 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  cuyo precursor se preparó por formación de compuestos de coordinación con ácido tartárico y etilenglicol. En primer lugar se notó que el espectro es similar al del óxido excitrato ( $\text{BiCoC}$ ) aunque, la intensidad de las líneas más sobresalientes disminuye en alguna extensión; en segundo término se verificó que también persiste un fase secundaria, a manera de impureza, que se identificó como  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ; por último, tal como corresponde, por comparación con los patrones de la base de datos del JCPDS, se estableció que la fase dominante tiene la fórmula  $\text{Bi}_{12,71}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19,35}$ , que al igual para el material obtenido por la vía citrato cristalizó en el sistema cúbico ( $z = 2$ ), orientado en el plano (310), grupo espacial  $I23$  y parámetro de red  $a = 10,1720 \text{ \AA}$ .

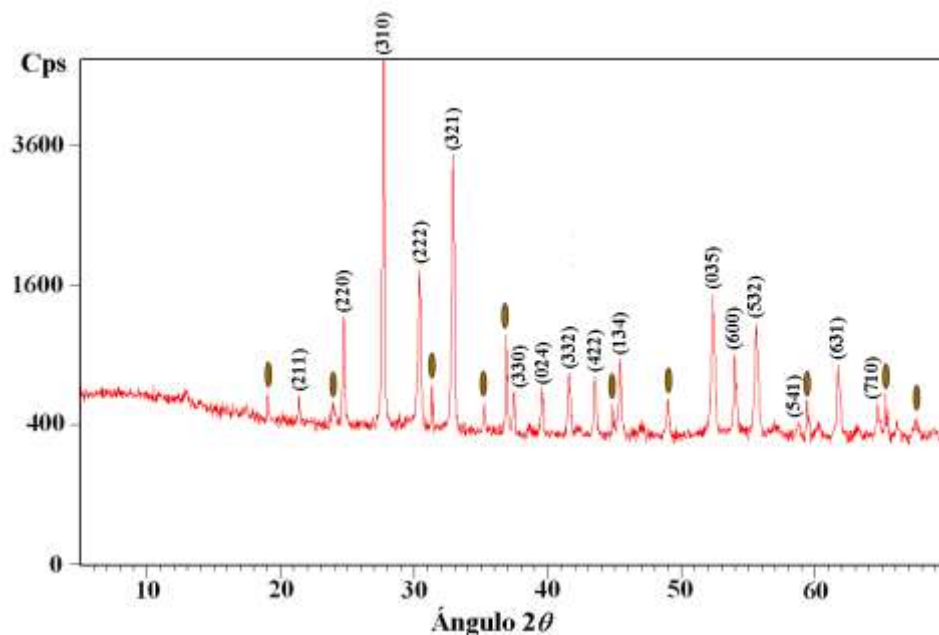


Figura 14. Espectro de difracción de rayos X del sistema BiCoT.

Las reflexiones más intensas de esta fase emergieron en las posiciones  $2\theta$  de  $27,7115^\circ$ ;  $30,416^\circ$ ;  $32,920^\circ$ ;  $52,407^\circ$  y  $55,655^\circ$ , que corresponden a los planos (310), (222), (321), (035) y (532), respectivamente.

Al examinar la composición química del sistema BiCoC mediante fluorescencia de rayos-X, a través de la microsonda EDX, se verificó, tal como era de esperarse, que el material estaba compuesto por bismuto ( $Z = 83$ ), cobalto ( $Z = 27$ ) y oxígeno ( $Z = 8$ ); también se puso en evidencia la línea espectral  $K\alpha_{1,2}$  del carbono ( $Z = 6$ ), tal como se enseña en la Figura 15.

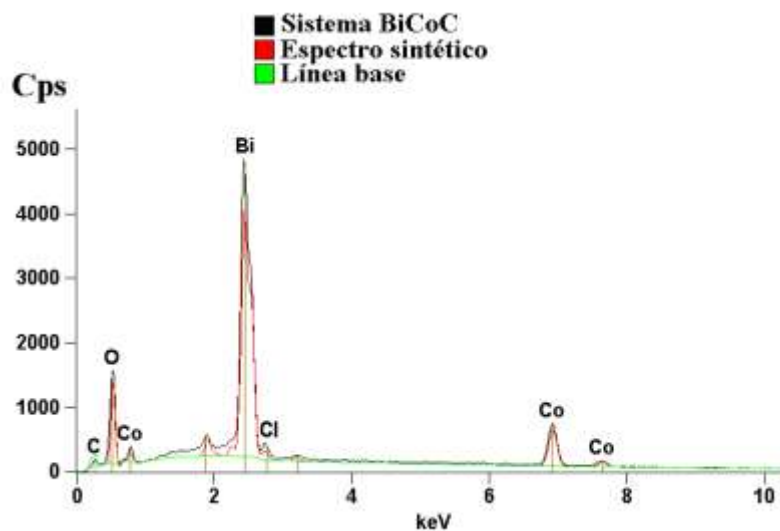


Figura 15. Espectro EDX para el sistema BiCoC.

El espectro de fluorescencia mostró las líneas características, ya asignadas, del bismuto y del oxígeno. Adicionalmente, a 6,87 y 7,60 keV se detectaron las transiciones  $K\alpha_1$  y  $K\beta_{1,3}$  del cobalto, respectivamente.

En la tabla 4 se resume la composición semicuantitativa, establecida por EDX, del óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  ex-citrato.

Elemento	Peso atómico	Concentración (%)	Relación atómica (molar)	
			EDX	Esperada ( $\text{BiCoO}_3$ )
Bi	208,98	17,9	1	1
Co	58,933	29,3	6	1
O	15,999	45,3	33	3

Tabla 4. Relación en peso y concertación atómica en milimoles para el sistema BiCoC.

El espectro de fluorescencia que se muestra en la Figura 16 y que corresponde al sistema óxidos de bismuto–cobalto, obtenido por el método de polimerización en presencia de ácido tartárico y etilenglicol, es muy similar al sólido ex–citrato.

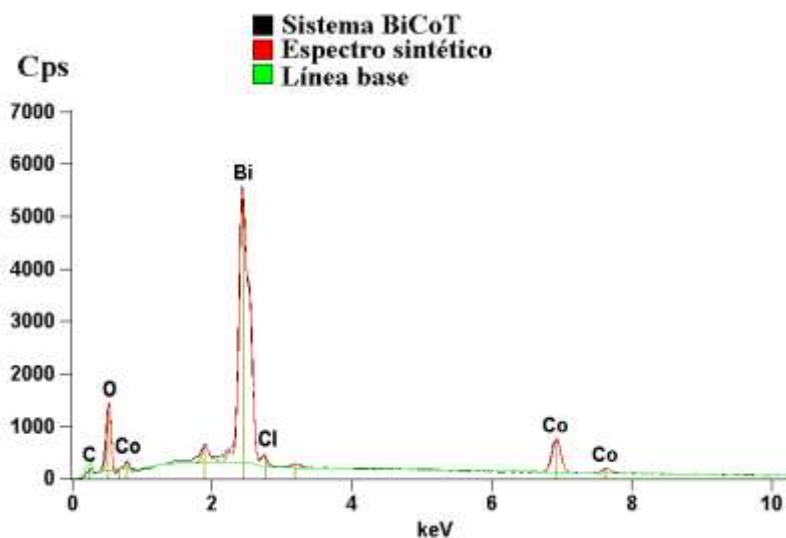


Figura 16. Espectro EDX para el sistema BiCoT.

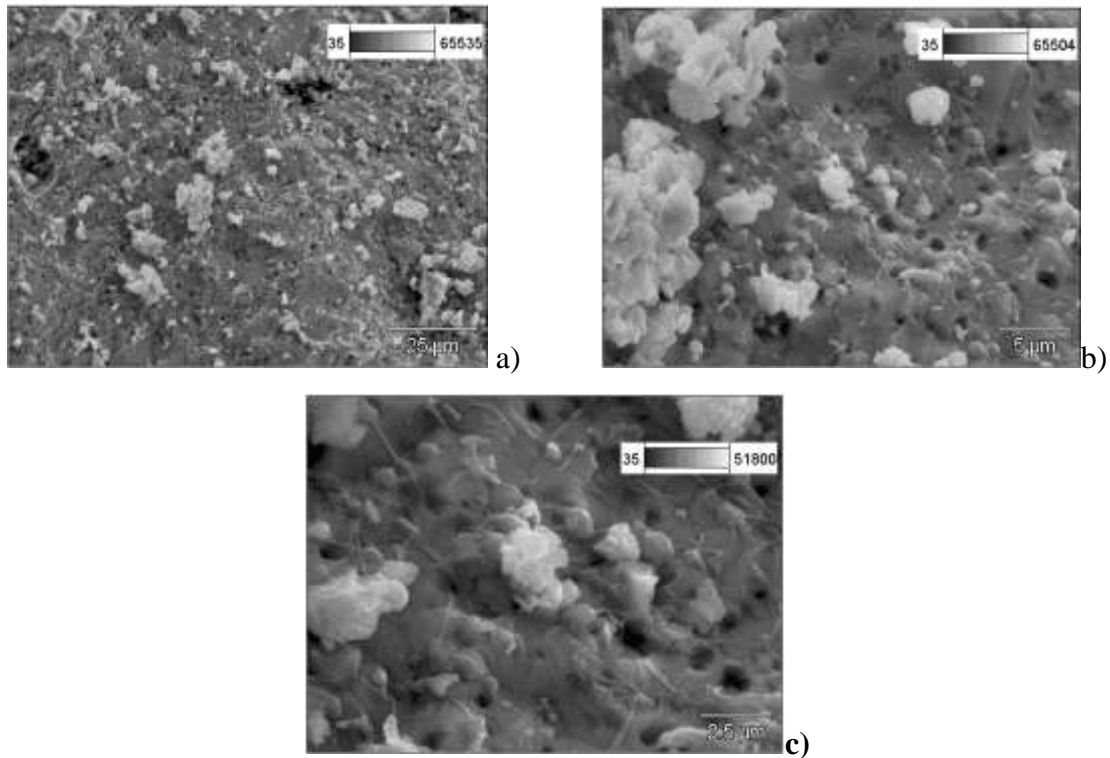
En la tabla 5 se reúne la composición semicuantitativa, establecida por EDX, del óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{CoO}$  procedente de la descomposición y tratamiento térmico de la mezcla de tartratos de bismuto y de cobalto.

Elemento	Peso atómico	Concentración (%)	Relación atómica (molar)	
			EDX	Esperada ( $\text{BiCoO}_3$ )
Bi	208,98	20,4	1	1
Co	58,933	27,2	5	1
O	15,999	37,0	24	3

Tabla 5. Relación en peso y concertación atómica en milimoles para el sistema BiCoT.

El hecho de no poderse determinar las isothermas de adsorción de nitrógeno, 77 K, permitió demostrar que, en virtud del alto grado de sinterización, la mezcla de óxidos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{Co}_3\text{O}_4$ , tal como se identificó por DRX, debe tener un área superficial menor a  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

En la Figura 17 se presentan las imágenes SEM obtenidas para el sistema BiCoC. Aún a la magnificación más baja (2500X), se observó que el material presenta una superficie poco porosa y sinterizada. En su conjunto, las micrografía mostraron aglomerados de gran tamaño, producidos al parecer por coalescencia de partículas esféricas, con superficies surcadas por cuerpos fibrilares, decoradas por indentaciones irregulares y agrupaciones de hojuelas que forman grumos con tamaños que oscilan entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ .

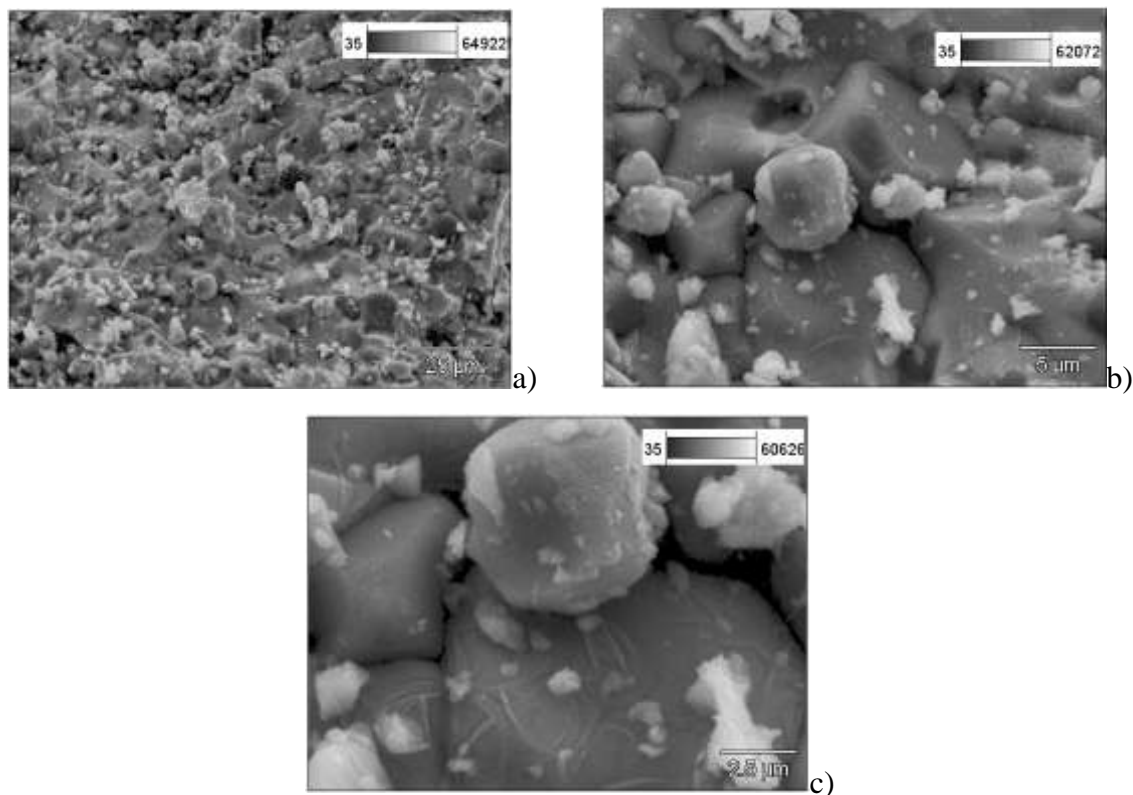


**Figura 17. Microfotografías SEM para el sistema BiCoC. a) Imagen tomada 2500X, b) Imagen tomada a 10000X, c) Imagen tomada a 20000X.**

Tal como se ilustra en la figura 18, la morfología del sistema BiCoT se manifestó a través de la formación de aglomerados de gran tamaño, aproximadamente esféricos, compactos, con superficies lisas y surcadas por haces de fibras. A 2500 aumentos, la textura se observó sinterizada, con baja rugosidad y una superficie depositada con gránulos pequeños, además de indentada, dando la apariencia de una topografía desquebrajada. A mayores magnificaciones se puso en evidencia que existía cierto espacio interpartícula que se representó en forma de



grietas; algunas incrustaciones efectivamente mostraron una configuración esférica y las partículas más grandes se mostraron decoradas con agrupaciones a manera de escamas.



**Figura 18. Microfotografías SEM para el sistema BiCoT. a) Imagen tomada 2500X, b) Imagen tomada a 10000X, c) Imagen tomada a 20000X.**

### 3.3 Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$

En la Figura 19 se muestra el espectro DRX del sólido que se identificó con la nomenclatura BiNiC, este corresponde al material óxido cuyos intermediarios fueron el citrato de bismuto y el citrato de níquel. La calcinación de este sólido a 750 °C durante 3 horas en atmósfera de aire produjo una sola fase aunque con reflexiones relativamente débiles. La señal más intensa, posicionada en  $27,6187^\circ 2\theta$  ( $d = 3,238 \text{ \AA}$ ) apenas si alcanzó las 600 cps. En concordancia con las bases del ICCD, el difractograma bajo análisis se ajustó a un compuesto de fórmula  $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$  (tarjeta JCPDS = 00-043-0448 ); este sólido, que cristalizó en el sistema cúbico,

con  $z = 2$  y grupo espacial  $I23$ , orientado en el plano (310), estuvo representado por líneas de difracción características, correspondientes a los planos (321),  $2\theta = 32,7855^\circ$  (422),  $2\theta = 43,3782^\circ$ ; (433),  $2\theta = 52,1162^\circ$  y, (611),  $2\theta = 55,3421^\circ$ .

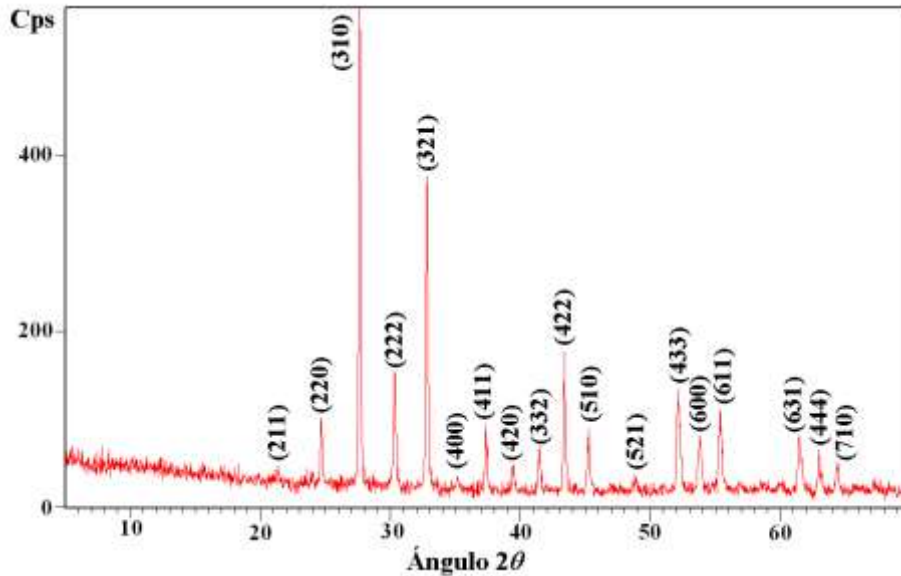


Figura 19. Espectro de difracción de rayos X del sistema BiNiC.

En correspondencia con el difractograma mostrado en el Figura 19, se verificó que el parámetro de red para el óxido  $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$  es  $a = 10,2406 \text{ \AA}$ ; adicionalmente, no se encontró evidencias de impurezas detectables bajo las condiciones del análisis.

En la Figura 20 se presenta el patrón de difracción de rayos-X obtenido para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -NiO preparado por descomposición térmica, con posterior calcinación a  $813 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas, de tartrato de bismuto y níquel. Las líneas de difracción más importantes (intensidad mayor a 200 cps) aparecieron posicionadas en  $27,6268^\circ 2\theta$  ( $d = 3,22624 \text{ \AA}$ ) y  $32,8796^\circ 2\theta$  ( $d = 2,72859 \text{ \AA}$ ); estas reflexiones corresponden a los planos (310) y (321), respectivamente. No se observó ninguna diferencia significativa entre los espectros como consecuencia del cambio del ácido carboxílico, de ácido cítrico a ácido tartárico; luego el compuesto obtenido fue el mismo,  $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ , que, de acuerdo con los patrones del JCPDS, cristalizó en el sistema cúbico, grupo espacial  $I23$  y arista  $a = 10,2406 \text{ \AA}$ .

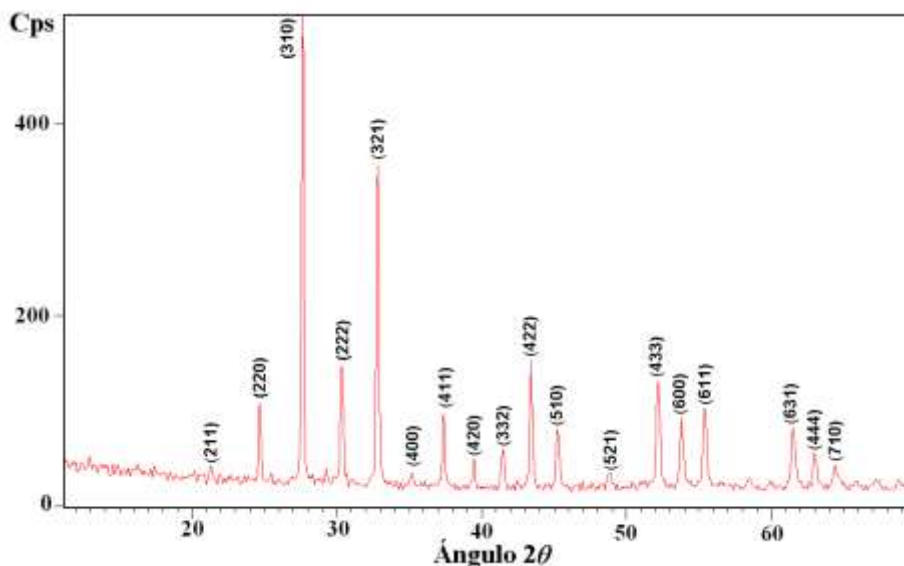


Figura 20. Espectro de difracción de rayos X del sistema BiNiT.

En la Figura 21 se muestra el espectro FRX del óxido mixto  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ , obtenido por descomposición térmica de citrato. Tal como ocurre en este tipo de muestras, se detectó la presencia de carbono residual y en menor proporción otras impurezas, posiblemente cloruro. El níquel ( $Z = 28$ ) se detectó por la existencia de tres agrupaciones de líneas de emisión de rayos X; las transiciones  $L\alpha_{1,2}$  y  $L\beta_1$  cerca de 0,86 keV, la señal  $K\alpha_1$  a 7,48 keV y el pico  $K\beta_{1,3}$  a 8,27 keV.

El espectro de fluorescencia de rayos X mostrado en la Figura 22, obtenido para el óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  procedente de tartrato, presentó las mismas líneas de emisión obtenidas para el sistema producido a partir de ácido cítrico. Aparentemente las distintas transiciones resultaron más intensas; sin embargo, como era de esperarse, no se apreciaron modificaciones diferenciables en el espectro.

En la Tabla 6 se ubican los resultados semicuantitativos de la composición química, obtenidos por EDX, para sistema BiNiC.

Elemento	Peso atómico	Concentración (%)	Relación atómica (molar)	
			EDX	Esperada (BiNiO <sub>3</sub> )
Bi	208,98	20,0	1	1
Ni	58,693	29,5	5	1
O	15,999	41,6	27	3

Tabla 6. Relación en peso y concentración atómica en milimoles para el sistema BiNiC.

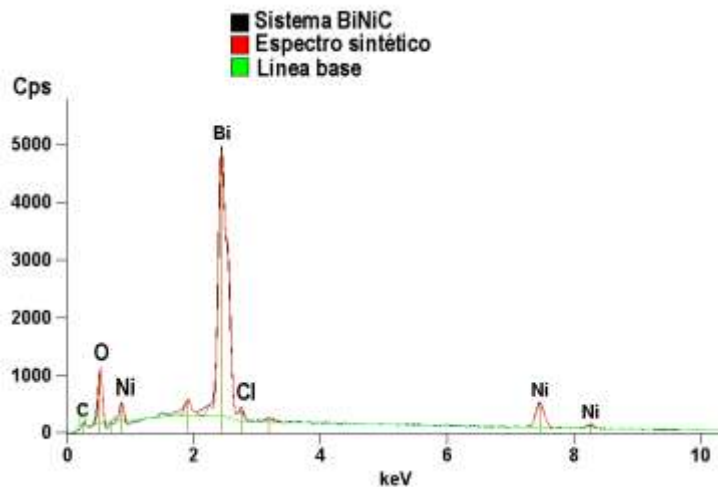


Figura 21. Espectro EDX para el sistema BiNiC.

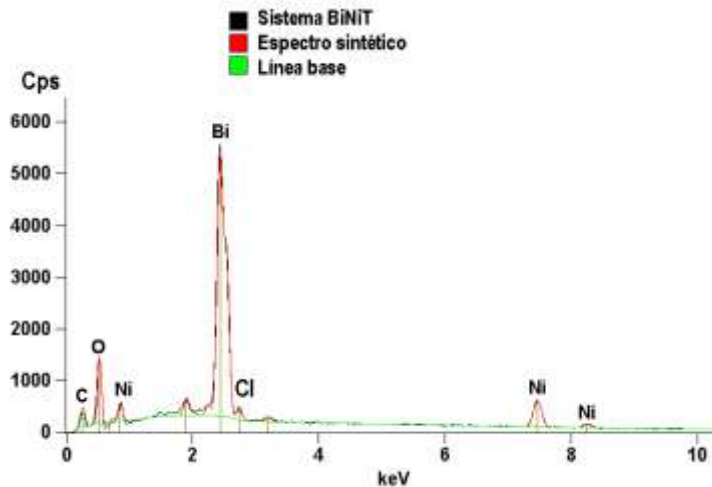


Figura 22. Espectro EDX para el sistema BiNiT.

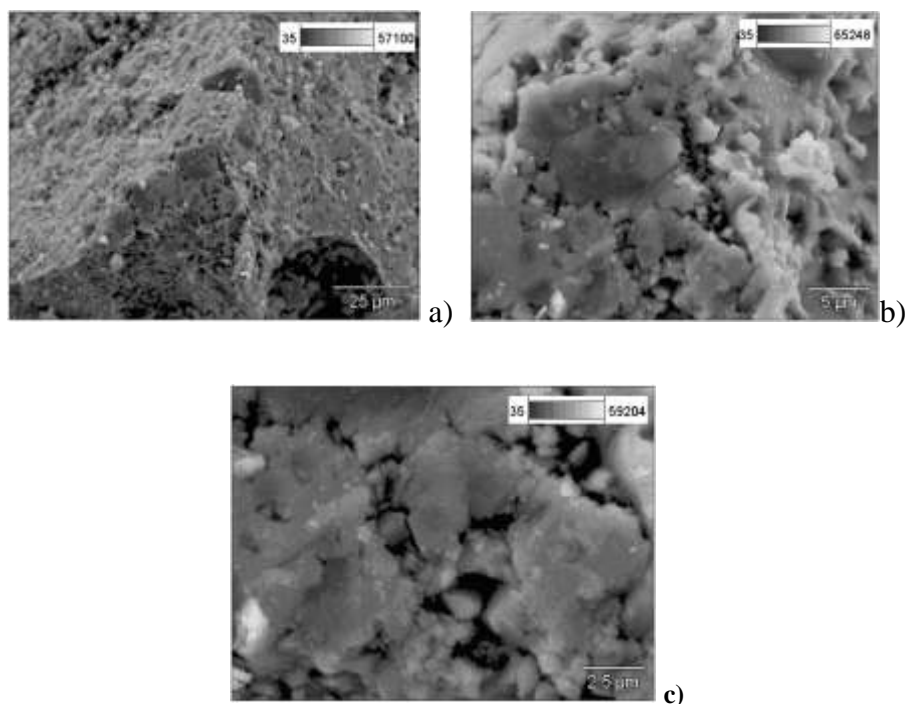
En la Tabla 7 se indica la composición elemental, establecida por EDX, para el sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO obtenido a partir de ácido tartárico.

Elemento	Peso atómico	Concentración (%)	Relación atómica (molar)	
			EDX	Esperada (BiNiO <sub>3</sub> )
Bi	208,98	19,0	1	1
Ni	58,693	25,2	5	1
O	15,999	41,4	28	3

**Tabla 7. Relación en peso y concentración atómica en milimoles para el sistema BiNiT.**

La determinación del área superficial por el método BET ( $S_{\text{BET}}$ ) para el sistema BiNiC, dio como resultado un valor de  $0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Como consecuencia de la temperatura de calcinación se obtuvo un sólido con un área superficial demasiado baja, hecho que se tradujo en una especial dificultad para obtener isothermas completas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K. En este mismo sentido, el área superficial obtenida para el sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO, generado por la vía del ácido tartárico, fue de tan solo  $0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , dato que hace suponer la alta sinterización y densificación del material.

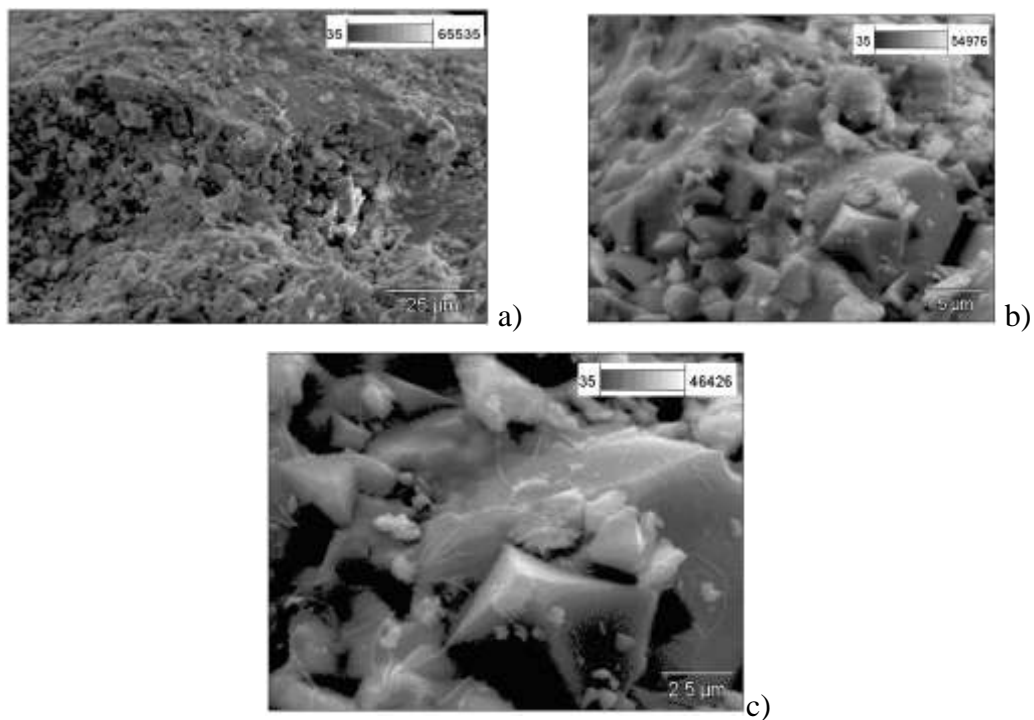
La Figura 23 (imagen a) muestra que el sistema BiNiC (ex–citrato) es un sólido conformado por aglomerados de gran tamaño, sinterizado, con baja rugosidad y escasa porosidad.



**Figura 23. Microfotografías SEM para el sistema BiNiC. a) Imagen tomada 2500X, b) Imagen tomada a 10000X, c) Imagen tomada a 20000X.**

A 2500X la superficie de las partículas se observó con textura uniforme, con algunas perforaciones a manera de indentaciones. A 10000X se captó una superficie conformada por cúmulos densos, surcados de grietas y escasos gránulos soportados. A 20000X se detectó la existencia de partículas con tamaños cercanos a los 0,5  $\mu\text{m}$  incrustados en los espacios intergránulos; la superficie de los granos más grandes se vio decorada con surcos a manera de fibrillas. Al observar esta topografía resultó evidente comprender la razón de la baja textura y por ende la existencia casi nula de área superficial.

Tal como se muestra en la Figura 24, el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ , obtenido por la vía tartrato, se mostró igualmente denso y sinterizado con respecto al sólido ex-citrato. A 2500X la topografía observada resultó compatible con un aglomerado compacto de pequeñas partículas, con baja porosidad.



**Figura 24. Microfotografías SEM para el sistema BiNiT. a) Imagen tomada 2500X, b) Imagen tomada a 10000X, c) Imagen tomada a 20000X.**

En la imagen obtenida a 10000X se verifica que la superficie del material estaba compuesta de numerosas partículas cristalinas, fusionadas unas con otras y con tamaños que oscilan entre 2,5 y 5  $\mu\text{m}$ . A 20000 aumentos, se observaron cristales bien definidos, con maclas piramidales y superficies trazadas por surcos a manera de dendritas.

### 3.4 Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$

En la Figura 25 se presenta el difractograma de rayos X obtenido para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ , obtenido por la vía de polimerización con ácido cítrico.

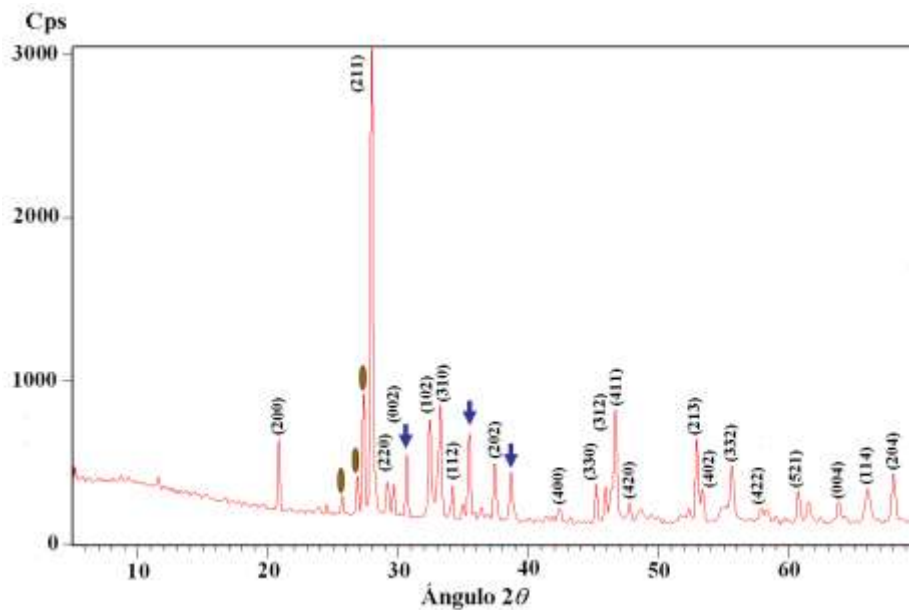


Figura 25. Espectro de difracción de rayos X del sistema BiCuC.

La fase predominante mostró un pico muy intenso en la posición  $28,004^\circ 2\theta$  ( $d = 3,18366 \text{ \AA}$ ). Según las bases de datos consultadas, el espectro del componente mayoritario resultó compatible con el compuesto  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (tarjeta JCPDS 01-080-0996), orientado en el plano (211). Esta sustancia, que cristalizó en el sistema tetragonal, grupo espacial  $P4/ncc$ , tiene como parámetros de celda  $a = b = 8,511 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,823 \text{ \AA}$ , tiene una arquitectura tipo espinela. Adicionalmente se detectó una fase de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , cúbica, con grupo espacial  $I23$ , arista  $a = 10,25$  una fase residual  $\text{CuO}$ , monoclinica ( $z = 4$ ), con grupo espacial  $Cc$ , con parámetros de red

$a = 4,6927 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,4283 \text{ \AA}$  y  $c = 5,1370 \text{ \AA}$ ; adicionalmente  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 99^\circ$ .

El sistema BiCuT, obtenido por el método de polimerización con ácido carboxílico, vía tartrato–etilenglicol, calcinado a  $830^\circ\text{C}$ , presentó el patrón de difracción de rayos X que se muestra en la Figura 26.

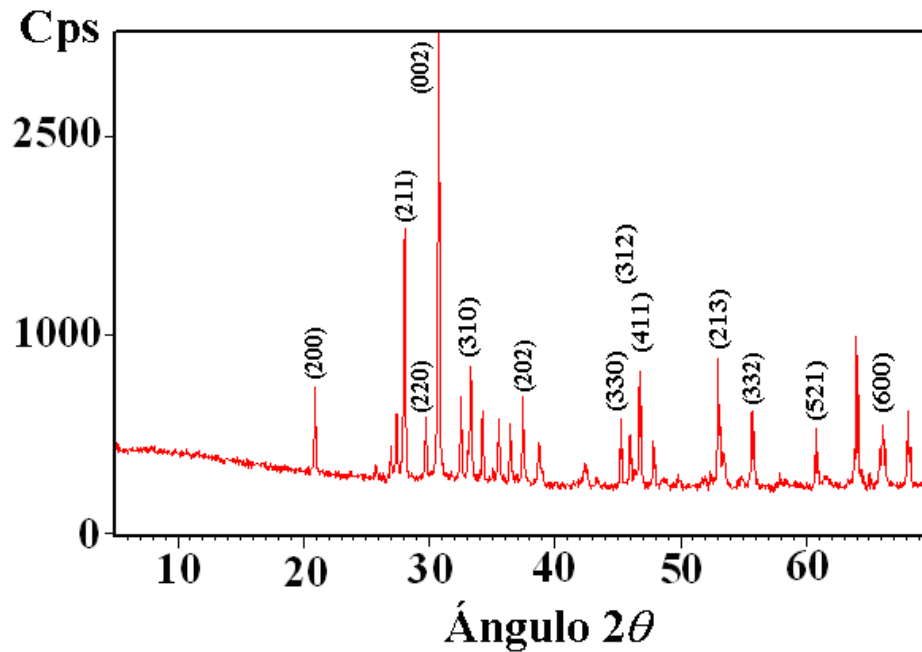


Figura 26. Espectro de difracción de rayos X del sistema BiCuT.

Tal como ocurrió con el sistema BiCuC, la fase predominante identificada correspondió al compuesto de fórmula  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , con estructura tipo espinela. Tal parece que el efecto del ácido carboxílico se tradujo en la modificación de la orientación del crecimiento del cristal; mientras que con ácido cítrico la señal más intensa correspondió al plano (211), con ácido tartárico la intensidad del pico se mudó a la reflexión (002). En general, se observó una disminución de la intensidad de las líneas de difracción al cambiar el ácido cítrico por ácido tartárico; sin embargo, se observó que persistieron impurezas debidas al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y al  $\text{CuO}$ , a pesar de que la fase mayoritaria se ajustó al patrón de difracción de la Kusachita sintética.



El perfil de fluorescencia de rayos X que se muestra en la Figura 27 y que corresponde al sistema BiCuC ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  ex-citrato) destaca una línea de transición muy débil ( $M\alpha_1$ ) para el bismuto.

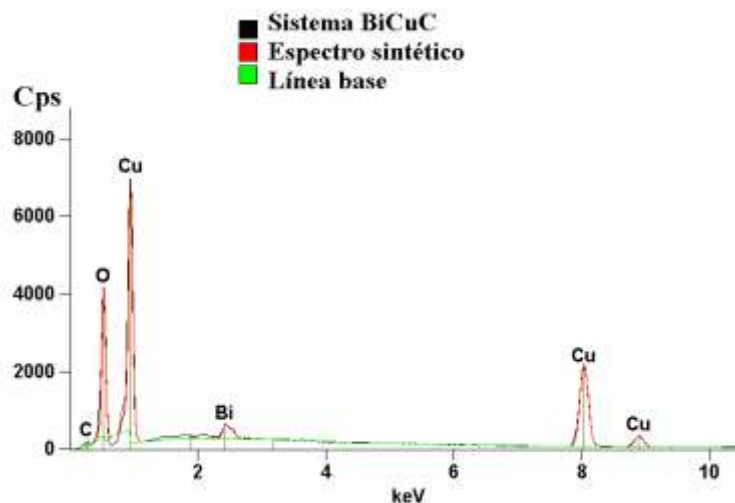


Figura 27. Espectro EDX para el sistema BiCuC.

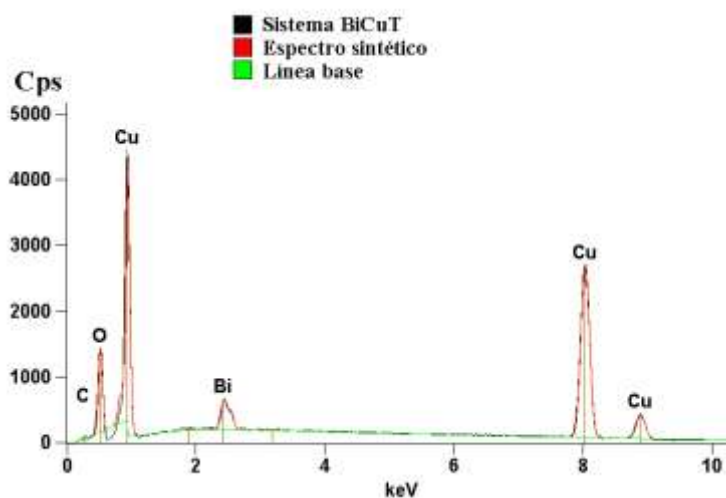
Al igual que en casos anteriores, el espectro XRF permitió observar las emisiones  $K\alpha_{1,2}$  del carbono (0,26 keV) y  $K\alpha_{1,2}$  del oxígeno (0,53 keV); entre 0,93 y 0,95 keV se destacaron las señales  $L\alpha_{1,2}$  (muy aguda) y  $L\beta_1$  del cobre. El cobre también mostró los picos característicos, de intensidad media y baja, a 8,03 keV ( $K\alpha_2$ ) y a 8,91 ( $K\beta_{1,3}$ ).

En la Tabla 8 se muestra la composición elemental semicuantitativa, establecida por EDX, para el sólido BiCuC. En concordancia con el espectro de FRX, la concentración del bismuto resultó sensiblemente menor a la encontrada en otros sistemas. Es de anotar que las principales emisiones del bismuto (no mostradas en los espectros) emergen a 10,8 keV ( $L\alpha_2$  y  $L\alpha_1$ ) y a 13,0 keV ( $L\beta_2$  y  $L\beta_1$ ). Adicionalmente, se detectó que la superficie del sólido se enriquece en cobre en la medida en que el contenido de este elemento es notable con relación a la presencia de manganeso, cobalto y níquel en otros materiales estudiados.

Elemento	Peso atómico	Concentración (%)	Relación atómica (molar)	
			EDX	Esperada (BiCuO <sub>3</sub> )
Bi	208,98	10,4	1	1
Cu	63,546	55,2	17	1
O	15,999	34,3	43	3

**Tabla 8. Relación en peso y concentración atómica en milimoles para el sistema BiCuC.**

En la figura 28, que despliega el espectro FRX del sólido Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO ex-tartrato, se visualiza nuevamente que el bismuto se manifestó a través de una transición de baja intensidad. También se detectó la presencia de carbono y de oxígeno (líneas de emisión K $\alpha$ <sub>1</sub>).



**Figura 28. Espectro EDX para el sistema BiCuT.**

Es claro que el cobre ( $Z = 29$ ) es el componente de mayor proporción en el sólido; este elemento estuvo representado por dos líneas muy intensas, a 0,92 keV y a 8,03 keV, que se ajustan a las transiciones L y K. El mayor contenido de cobre resultó compatible con los patrones de difracción de rayos X en la medida en que estos datos destacaron la presencia de una fase secundaria de CuO; dado que los electrones secundarios que más fácilmente pueden escapar del espécimen y alcanzar el detector, proceden de átomos superficiales, se puede comprender que el sólido consiste en una matriz de espinela, Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, recubierta de CuO; de allí también se desprende el hecho de que la señal detectable para el bismuto haya sido muy baja. En la Tabla 9 se muestra la composición elemental aproximada, establecida por EDX, del sólido identificado como BiCuT.

Elemento	Peso atómico	Concentración (%)	Relación atómica (molar)	
			EDX	Esperada (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuO)
Bi	208,98	11,0	1	2
Cu	63,546	53,9	16	1
O	15,999	28,2	33	4

Tabla 9. Relación en peso y concentración atómica en milimoles para el sistema BiCuT.

Debido al alto grado de sinterización, no fue posible obtener isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para ninguno de los sistemas Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO estudiados en este trabajo. Los escasos datos recolectados sugieren que el área superficial de estos sólidos estuvo muy por debajo de 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; luego, se trata, como ya se ha mencionado, de materiales muy densificados, con textura homogénea y porosidad despreciable.

En efecto, tal como se ilustra en la Figura 29, la morfología obtenida por SEM del sólido BiCuC se mostró compacta, con porosidad nula y superficie desquebrajada, representativa de aglomerados fusionados en partícula grandes que a la magnificación más baja dejan ver que el espacio interpartícula es muy pequeño.

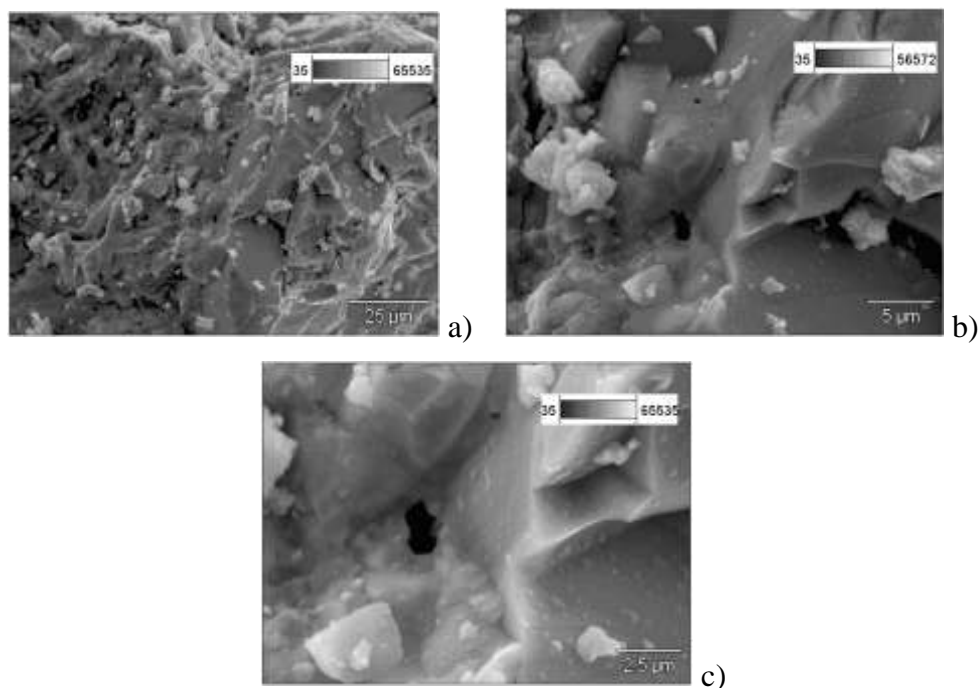
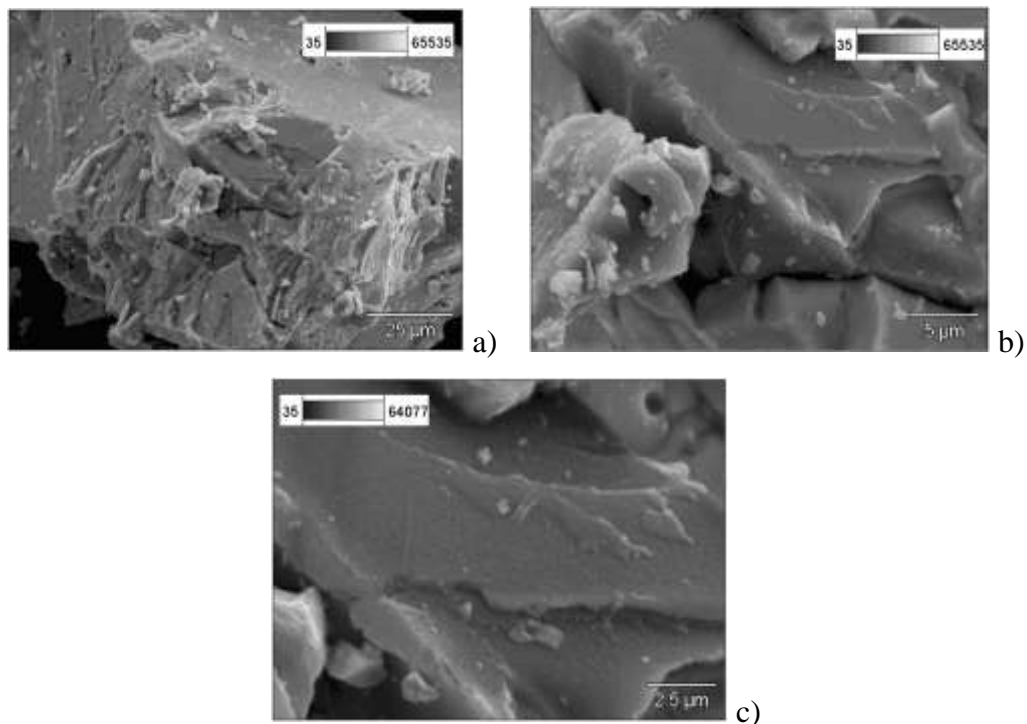


Figura 29. Microfotografías SEM para el sistema BiCuC. a) Imagen tomada 2500X, b) Imagen tomada a 10000X, c) Imagen tomada a 20000X.

A 10000 aumentos, se observó que las partículas fusionadas del material semejan rocas ígneas, dando una clara idea del grado de sinterización. Los pequeños y escasos aglomerados que aparecen soportados tienen forma de hojaldres, a manera de cutículas superpuestas unas sobre otras. A 20000X se observa que el material está constituido por partículas que tienen superficies lisas con pequeñas indentaciones (depresiones); no se aprecia la morfología de los cristales.

El efecto de la temperatura de calcinación sobre la morfología de los sólidos, en términos del grado de sinterización, pareció acentuarse sobre el sólido  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  obtenido por la vía del ácido tartárico, tal como se indica en las imágenes de la figura 30.



**Figura 30. Microfotografías SEM para el sistema BiCuT. a) Imagen tomada 2500X, b) Imagen tomada a 10000X, c) Imagen tomada a 20000X.**

En estas microfotografías no hubo indicios de porosidad a ningún nivel de clasificación. El material se ve fuertemente sinterizado, conformado por partículas rotas que dejan bordes

cortantes. La apariencia dada por las imágenes es la de un sólido fundido que luego de enfriamiento se parte (por molienda) en pedazos muy pequeños. A todas las magnificaciones estudiadas se observó que la superficie de las partículas es lisa y homogénea. Tal parece que la ruta del ácido tartárico conduce a sólidos más sinterizados que la vía del ácido cítrico.

### 3.5 Tamaño de cristalito

Con base en las líneas de difracción más intensas, correspondientes a las fases presentes en cada uno de los sólidos sintetizados y estudiados en este trabajo, con la ayuda de la ecuación de Debye–Scherrer [57] y a través del programa Xpovder<sup>®</sup> 2004.04.45 PRO, se determinó el tamaño de cristalito bajo el supuesto de un parámetro de geometría de 0,92.

Sólido	Fases		Tamaño de cristal (nm)		
	Mayoritaria	Minoritaria	Primera fase	Segunda fase	Tercera fase
BiMnC	$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	48 nm	42 nm	–
BiMnT	$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	40 nm	41 nm	–
BiCoC	$\text{Bi}_{12,71}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19,35}$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	41 nm	40 nm	–
BiCoT	$\text{Bi}_{12,71}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19,35}$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	53 nm	73 nm	–
BiNiC	$\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$	–	41 nm	–	–
BiNiT	$\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$	–	42 nm	–	–
BiCuC	$\text{BiCu}_2\text{O}_4$	$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CuO}$	47 nm	62 nm	51 nm
BiCuT	$\text{BiCu}_2\text{O}_4$	$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CuO}$	66 nm	52 nm	72 nm

Tabla 10. Tamaño de cristal para los sistemas  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MO}$  (M = Mn, Co, Ni, Cu), establecido de acuerdo con la ecuación de Debye–Scherrer.

Existe una tendencia en las fases mayoritarias de los materiales obtenidos en este trabajo,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MO}$  (M = Mn, Co, Ni, Cu), para formar cristales nanométricos (40 a 66 nm) que luego se aglomeran y sinterizan en partículas de tamaño micrométrico. Aunque el valor más alto de tamaño de cristalito se obtuvo para un sólido sintetizado por la ruta del ácido tartárico y aunque parece que este intermediario conduce a dimensiones mayores de este parámetro, no resultó muy diferenciado el papel que desempeñaron los dos ácidos carboxílicos en el dimensionamiento de los cristales.

## 4 DISCUSIÓN

Tal parece, como se ha probado en este trabajo, que los óxidos de bismuto con estructura tipo perovskita simple son escasos. Es más, son pocos los esfuerzos que se han dedicado a la síntesis de estos materiales por rutas distintas al método cerámico a pesar de que se reiteran las interesantes propiedades multiferroicas de algunos de sus compuestos. El bismuto ( $Z = 83$ ) es un metal diamagnético (configuración  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^3$ ), representativo (grupo VA) que tiene una conductividad térmica muy baja ( $7,97 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 300 K) y estados de oxidación de 3+ y 5+, siendo el primero el más estable, con lo cual, el óxido más frecuente tiene la fórmula  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Con el propósito de justificar los requisitos estructurales del bismuto y de los demás elementos para formar perovskitas simples, en la Tabla 11 se muestra un fragmento del trabajo de Shanon *et al.* [41], en el cual se resaltan el estado de oxidación, el número de coordinación y el radio iónico de los elementos utilizados en este trabajo.

Estado de oxidación	Número de coordinación	Radio iónico (nm)
3+	V	0,096
	VI	0,103
	VIII	0,117
5+	VI	0,076

Tabla 11. Radio iónico del bismuto. Tomado y adaptado de Shanon *et al.* [41].

En consideración a que la composición de un óxido mixto con estructura tipo perovskita simple corresponde a la fórmula  $\text{ABO}_3$ , puede ocurrir entonces que el bismuto ocupe la posición A ó el sitio B y en este contexto, teniendo en cuenta los estados de oxidación del bismuto, las posibles formulaciones son  $\text{Bi}^{5+}\text{B}^{1+}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{1+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_3$  y  $\text{A}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_3$ .

El manganeso ( $Z = 25$ ) es un elemento de transición (bloque  $d$ ), paramagnético (configuración  $[\text{Ar}]4s^2 3d^5$ ) y puede tener estados de oxidación de 1+ a 7+, siendo 1+ el más estable. En la Tabla 12, se muestran las principales características de los iones del manganeso.

Estado de oxidación	Coordinación	Estado de espín	Radio iónico (nm)
2+	IV	Alto	0,066
	V	Alto	0,075
	VI	Bajo	0,067
		Alto	0,083
	VII	Alto	0,090
	VIII		0,096
3+	V		0,058
	VI	Alto	0,058
		Bajo	0,0645
4+	IV		0,039
	VI		0,053
5+	IV		0,033
6+	IV		0,0255
7+	IV		0,025
	VI		0,046

Tabla 12. Radio iónico del manganeso. Tomado y adaptado de Shanon *et al.* [41].

El número de oxidación de 1+ para el manganeso sólo se conoce en ciertos compuestos organometálicos como el ciclopentil metil tricarbonil manganeso (I) y hasta el momento, no se ha mencionado que exista en óxidos; luego, en una perovskita simple con bismuto, el manganeso tiene únicamente las posibilidades  $\text{Bi}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$  y  $\text{Mn}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_3$ . En este contexto, los factores de tolerancia de Goldschmidt ( $\tau$ ), suponiendo que el ion  $\text{O}^{2-}$  tiene coordinación octaédrica ( $N = 6$ ,  $r_{\text{O}} = 0,14$  nm) y admitiendo los números de coordinación más altos para el ión A, son de 0,89 y de 0,60, respectivamente. Esto significa que desde el punto de vista estructural y de neutralidad eléctrica, la interacción del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  debería conducir a la formación de  $\text{BiMnO}_3$ .

En el estudio de Levin y Roth [57], sobre el diagrama de fases del sistema binario  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  se planteó la presencia de un punto eutéctico a 790 °C, con una composición del 30,6% en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Estos investigadores encontraron que al 66,7% en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  se forma una fase

$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ; a otras proporciones y por debajo de  $730\text{ }^\circ\text{C}$  también se formó esta misma fase aunque segregada con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de estructura monoclinica. En este trabajo, se demostró que el tratamiento a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  de precursores obtenidos por descomposición de compuestos de coordinación, citrato y tartrato, de bismuto y de manganeso, polimerizados con etilenglicol, produjo un sólido cristalino y sinterizado cuya fase dominante es un óxido mixto ortorrómbico de fórmula  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . De acuerdo con Atou *et al.* [23] la preparación de la perovskita  $\text{BiMnO}_3$  por el método cerámico, a partir de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , requiere del uso de altas presiones ( $6\text{ GPa}$ ). Algunos investigadores han propuesto que el sólido  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  tiene estructura perovskita y que reviste importancia como catalizador, como pigmento y como componente en dispositivos de memoria.

El cobalto ( $Z = 27$ , configuración  $[\text{Ar}]4s^23d^7$ ), también es un elemento del bloque  $d$ , que tiene connotadas propiedades ferromagnéticas. Sus estados de oxidación van desde  $1+$  hasta  $4+$ , siendo  $2+$  el más estable; si bien, el número de oxidación  $1+$  es poco común. En la Tabla 13 se indican los estados de oxidación, el número de coordinación, el estado del espín y el radio iónico de distintas especies de cobalto.

Estado de oxidación	Coordinación	Estado de espín	Radio iónico (nm)
2+	IV	Alto	0,072
	V		0,081
	VI	Bajo	0,079
		Alto	0,0885
	VIII		0,104
3+	VI	Bajo	0,0685
		Alto	0,075
4+	IV		0,054
	VI	Alto	0,067

Tabla 13. Radio iónico del cobalto. Tomado y adaptado de Shanon *et al.* [41].

De acuerdo con los estados de oxidación mostrados en las Tablas 11 y 13, en forma similar



con el manganeso, el bismuto y el cobalto podrían formar los óxidos mixtos  $\text{Bi}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3$  y  $\text{Co}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_3$  con estructura tipo perovskita simple. Para estas dos sustancias, el cálculo del factor de tolerancia estructural de Goldschmidt dio 0,85 y 0,63, respectivamente, lo cual significa que el óxido con estructura perovskita posible es  $\text{BiCoO}_3$ . Esto significa que el óxido mixto estudiado se puede escribir de la forma  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_2\text{O}_3$ ; infortunadamente no se encontró información sobre el diagrama de fases para este sistema. En esta investigación, el análisis mediante difracción de rayos X puso en evidencia que la ruta de la “química dulce”, mediada por la formación de carboxilatos de bismuto y de cobalto en medio acuoso, condujo luego de los respectivos tratamientos térmicos a la formación de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita y estequiometría de la forma  $\text{Bi}_{12,71}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19,35}$ . Algunos autores, entre los que se destaca Michel *et al.* [58] han propuesto que las estructuras  $\text{BiCoO}_3$ ,  $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$  (silenita) y  $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{38}$ , genéricamente cobaltitas de bismuto, son óxidos con estructura perovskita que tiene un comportamiento magnetoeléctrico y multiferroico.

El níquel ( $Z = 28$ ) es un metal magnetorrestrictivo (configuración  $[\text{Ar}]4s^23d^8$ ) que se encuentra muy relacionado con el cobalto. El estado de oxidación más común es 2+ aunque en los compuestos carbonílicos es de 0 y en algunos complejos puede tener valores de 1+ a 4+ e inclusive de 6+; en compuestos oxídicos son frecuentes los estados de oxidación 2+, 3+ y 4+. En la Tabla 14 se ilustran las propiedades de número de coordinación, estado de espín y radio asociado a los iones del níquel.

Estado de oxidación	Coordinación	Estado de espín	Radio iónico (nm)
2+	IV		0,055
	IV SQ		0,049
	V		0,063
	VI		0,069
3+	VI	Alto	0,060
		Bajo	0,056
4+	VI	Bajo	0,048

Tabla 14. Radio iónico del níquel. Tomado y adaptado de Shanon *et al.* [41].

A partir de lo expuesto, se colige que el bismuto y el níquel pueden formar óxidos mixtos en proporciones  $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_3$  y de estas dos alternativas, el factor de tolerancia estimado, de 0,91 para el primer caso y de 0,58 para el segundo óxido, permitió predecir la posible formación de  $\text{BiNiO}_3$ . El estudio de fases realizado por Kargin [59] sugiere que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y el  $\text{NiO}$  no interactúan a ninguna composición y a ninguna temperatura para formar otras fases; sin embargo, este autor no descarta la presencia de  $\text{Bi}_{18}\text{Ni}_2\text{O}_{36}$  (cúbico),  $\text{Bi}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  (ortorrómbico) y de la fase metastable  $\text{Bi}_2\text{NiO}_4$ , en concordancia con los trabajos de Ramanan *et al.* [60] y de Levin y Roth [59]. Investigadores como Ishiwata *et al.* [55] y Carlsson *et al.* [61] prepararon  $\text{BiCoO}_3$ , a partir de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y de  $\text{NiO}$ , a 6 GPa y utilizando  $\text{KClO}_4$  como agente oxidante. Bajo las condiciones de “química suave” utilizadas en este trabajo, se verificó que el método de polimerización de ácido carboxílico (ácido cítrico y ácido tartárico) con iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , produjo por calcinación de los geles precursores a 750 °C una fase de estequiometría  $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ .

En este orden de ideas, se sigue que el cobre ( $Z = 29$ ) es un elemento de transición (bloque *d*, configuración  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ), diamagnético, de alta conductividad eléctrica y térmica, con estados de oxidación entre 1+ y 4+, siendo 2+ el más estable y común. En la Tabla 15, se destacan algunas propiedades estructurales de los iones cobre.

Estado de oxidación	Coordinación	Estado de espín	Radio iónico (nm)
1+	II		0,060
	IV		0,074
	VI		0,091
2+	IV		0,071
	IV SQ		0,071
	V		0,079
	VI		0,087
3+	VI	Bajo	0,068

Tabla 15. Radio iónico del cobre. Tomado y adaptado de Shanon *et al.* [41].

Según esta información y la que se tiene para el bismuto, es posible que existan óxidos mixtos de cobre y de bismuto con las formulaciones  $\text{Bi}^{5+}\text{Cu}^+\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{3+}\text{Cu}^{3+}\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}^{1+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_3$  y  $\text{Cu}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_3$ , ya sea que los iones estén ocupando las posiciones A ( $N=12$ ) ó las posiciones B ( $N=6$ , octaédrica). Los factores de tolerancia establecidos para estos posibles sólidos fueron 0,61; 0,87; 0,76 y 0,6; luego, el sistema más favorecido sería el  $\text{BiCuO}_3$ . Aunque el diagrama de fases para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CuO}$  ha sido estudiado en diversas ocasiones, la referencia más reciente y completa procede del trabajo realizado por Huang *et al.* [62]. Estos investigadores comprobaron que el sistema presenta un punto eutéctico a 750 °C y una composición del 15% molar en CuO y que en proporción molar 1:1 se forma una fase de  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  con punto de fusión incongruente de 830 °C.

El óxido con estructura tipo espinela  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  ó  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (cuprato de bismuto) ha sido objeto de varios estudios con el propósito de evaluar sus aplicaciones en dispositivos electroquímicos (celdas de combustible), membranas para la separación de oxígeno y catalizadores para la conversión de metano en gas de síntesis. En este sentido, Lyskov *et al.* [63] estudiaron la anisotropía magnética de la espinela para la cual encontraron una temperatura de Néel ( $T_N$ ) de 42 K. En este trabajo quedó demostrado que el método de Pechini modificado, con ácido cítrico ó con ácido tartárico, aplicado a iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , condujo luego de los correspondientes tratamientos térmicos (750 y 830 °C, durante 3 horas en atmósfera de aire) a la obtención de una fase cristalina, con estructura tipo espinela, de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Este es un caso en el cual, la predicción, tomada con base en las condiciones de electroneutralidad y del factor de tolerancia estructural, de la formación de una estructura de naturaleza perovskita no se cumplió. Es claro entonces que más allá de estos factores, predominan las condiciones termodinámicas y cinéticas sobre la extensión de las reacciones en el estado sólido; típicamente en el método cerámico, la velocidad de reacción está gobernada por efectos difusionales en la medida en que entre los precursores se forme una especie de barrera de producto que es necesario permear por parte de los reaccionantes. Este hecho puede verse facultado en virtud de fuerzas de convección en la medida en que las partículas de los sólidos se rodeen de películas líquidas en función de haber alcanzado ó superado la mitad de la

temperatura del punto de fusión. Para el CuO y para el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las temperaturas Tamman son del orden de los 532 y 412 °C, respectivamente; luego es de suponer que entre 750 y 830 °C (condiciones de la calcinación) se establezca un recubrimiento alrededor de las partículas que facilite la reacción. Sin embargo, a pesar de la mezcla, la reacción tendrá lugar por la vía espontánea. Es claro entonces que la formación de la espinela resultó termodinámicamente favorecida frente a la perovskita; para la evaluación de las propiedades termoquímicas del BiCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Strej *et al.* [64] partieron del precepto de que la energía de Gibbs que acompaña a la reacción  $\text{Bi}_2\text{O}_{3(s)} + \text{CuO}_{(s)} \rightarrow \text{CuBi}_2\text{O}_{4(s)}$ , entre 650 y 950 K, está por la relación  $\Delta G(\text{J mol}^{-1}) = -35040 + 11,89 T$ .

Finalmente, es necesario destacar que los distintos óxidos mixtos de bismuto, preparados por la vía citrato ó por el método tartrato, presentaron pocas diferencias morfológicas y texturales entre si. En la mayoría de los casos los materiales obtenidos se mostraron densos y altamente sinterizados, con muy baja porosidad; tanto es así que excepcionalmente el área superficial alcanzó  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . No fue posible además, diferenciar algún efecto estructural, morfológico o de textura, al modificar el ácido cítrico por ácido tartárico; tal parece que el requerimiento de utilizar altas presiones, en algunos casos, como en los sistemas Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO, prevaleció sobre la reactividad de los precursores para consolidar estructuras tipo perovskita simple. Este hecho y el de la interacción del sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO hacia la formación de CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, permite adicionar, la condición termodinámica (espontaneidad) a los requerimientos del factor de tolerancia de Goldschmidt y de la electroneutralidad para formar estructuras tipo perovskita.

## 5 CONCLUSIONES.

En este trabajo, se demostró que el tratamiento a 750 °C de precursores obtenidos por descomposición de compuestos de coordinación, citrato y tartrato, de bismuto y de manganeso, polimerizados con etilenglicol, produjo un sólido cristalino y sinterizado cuya fase dominante es un óxido mixto ortorrómbico de fórmula  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Este óxido mostró compatibilidad con estructura ortorrómbica de ( $z = 2$ ), grupo espacial  $Pbam$ , con parámetros de celda unitaria  $a = 7,54 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,534 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,766 \text{ \AA}$ .

En esta investigación, el análisis mediante difracción de rayos X puso en evidencia que la ruta de la “química dulce”, mediada por la formación de carboxilatos de bismuto y de cobalto en medio acuoso, condujo luego de los respectivos tratamientos térmicos a la formación de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita y estequiometría de la forma  $\text{Bi}_{12,71}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19,35}$ . Este sólido cristalizó en el sistema cúbico, grupo espacial  $I23$ , orientado en el plano (310), con parámetro de red  $a = 10,1720 \text{ \AA}$ .

Bajo las condiciones de “química suave” utilizadas en este trabajo, se verificó que el método de polimerización de ácido carboxílico (ácido cítrico y ácido tartárico) con iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , produjo por calcinación de los geles precursores a 750 °C una fase de estequiometría  $\text{Bi}_{12}\text{NiO}_{19}$ . Este material, de naturaleza perovskita, presentó una estructura compatible con el sistema cúbico ( $z = 2$ ), grupo espacial  $I23$ , orientado en el plano (310), con arista  $a = 10,2406 \text{ \AA}$ .

En este trabajo quedó establecido que el método de Pechini modificado, con ácido cítrico ó con ácido tartárico, aplicado a iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , condujo luego de los correspondientes tratamientos térmicos (750 y 830 °C, durante 3 horas en atmósfera de aire) a la obtención de una fase cristalina, con estructura tipo espinela, de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Este óxido cristalizó en el sistema tetragonal, grupo espacial  $P4/ncc$  y con parámetros de celda  $a = b = 8,511 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,823 \text{ \AA}$ .

## 6 RECOMENDACIONES

Con base en la experiencia y el conocimiento adquiridos en el desarrollo de este trabajo se recomienda tener en cuenta las siguientes acciones experimentales para futuras investigaciones en este campo:

En la medida de lo posible la síntesis de este tipo de materiales por métodos de la vía húmeda debe estar acompañada de su contraparte por el método cerámico. Es factible, dada la condición de modificación del estado de oxidación de los iones A ó B, que aun bajo las condiciones de reacciones en estado sólido se requieran coadyuvantes (oxidantes ó reductores) y atmósferas especiales (inertes, reductoras, oxidantes).

En el contexto del método de los ácidos carboxílicos, es conveniente profundizar sobre los procesos de síntesis, separación (cristalización) y caracterización de los precursores (compuestos de coordinación); acoplado a esto herramientas de caracterización como la difracción de rayos X, la espectroscopía vibracional (FT-IR y Raman) y el análisis térmico para establecer condiciones que favorezcan la evolución de fases.

Explorar la aplicabilidad de otros métodos de síntesis de la vía húmeda como son la coprecipitación, el procesamiento sol-gel, la microemulsión y la síntesis hidrotérmica. La obtención en todos los casos de cristales de tamaño nanométrico sugiere que en términos de morfología los materiales aquí estudiados revisten especial potencialidad.

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. Bermúdez Baños, L. A. "Síntesis y caracterización de materiales en el sistema  $\text{Ca1-}x\text{RxCuTi}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Zn}$ )". Tesis de maestría en ciencias física. Universidad de Puerto Rico. **2004**
- [2]. Pinacca, R.M; Viola, M.C; Pedregosa, J.C; Carbonio, R.E. Refinamiento por Análisis Rietveld de la Estructura  $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ . Matéria. 2003, 8, 249.
- [3]. Parravano, G. Catalytic activity of Lanthanum and Strontium Maganite. J. Am. Chem. Soc. **1953**, 75, 1497.
- [4]. Seiyama, T. Total oxidation of hydrocarbons over perovskites oxides. Catal. Rev. Sci. Eng. **1992**, 34, 291.
- [5]. Schneider, R.; Kiessling, D.; Kraak, P.; Haftendorn, M.; Wendt, G. Total oxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe an perowskit-Katalysatoren. Chem. Thecnik. **1995**. 47, 199.
- [6]. Schneider, R.; Kiessling, D.; Kraak P.; Wendt, G.; Buckhardt, W.; Winterstein, G. Perovskite-type oxide monolithic for combustion of chlorinated hydrocarbons. Catal. Today. **1999**, 47, 429.
- [7]. Siquin, G.; Petit, C.; Hindermann, J. P.; Kiennemann, A. Catalytic oxidation of Chlorinated VOCs on perovskite-type oxides. 3rd Odours & VOC congress, Paris, (**1995**)
- [8]. Siquin, G.; Petit, C.; Libs, S.; Hindermann, J. P.; Kiennemann, A. Catalytic destruction of chlorinated C1 volatile organic compounds (VOCs) reactivity. oxidation and hydrolysis mechanisms. Appl. Catl.B: Environ. **2000**, 27, 105.
- [9]. Barresi, A. A.; Delmastro, A.; Baldi, G. Development of perovskite catalysts for destruction of waste gases containing chlorinated compounds, in: "Récents progrès en genie des procédés: Process engineering fundamentals" (G. Flamant Ed.). **1999**, 13, 263.
- [10]. Barresi, A.; Ronchetti, S.; Bengl, M.; Mazza, D.; Baldi, G. Total oxidation of chlorinated volatile organic compounds over  $\text{LaFeO}_3$  perovskite. AIDIC Conf. Ser. **1999**, 4, 1.
- [11]. Barresi, A. A.; Mazza, D.; Ronchetti, S.; Spinicci, S.; Vallino, M.; Non-stoichiometric and catalytic activity in  $\text{ABO}_3$  perovskite:  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$ . Stud. Surf. Sci. Catal. B. **2000**, 130, 1223.

- [12]. De Paoli, A.; Barresi, A. A. Deep Oxidation of Trieline over LaFeO<sub>3</sub> Perovskite Catalyt. Ind. Eng. Chem. Res. **2001**, 40, 1460.
- [13]. Sinquin, G.; Petit, C.; Hindermann J. P.; Kiennemann, A. Activity and Stability of perovskite type-oxides for the catalytic destruction of C1-chlorinated VOC's. Spec. Pub. – R. Soc. Chem. **1998**, 217, 153.
- [14]. Pechini, M.P.; Adams, N. METHOD OF PREPARING LEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COAT-ING METHOD USING THE SAME TO FORM A CAPACITOR. Field Aug. **1963**, 26, 304.
- [15]. Kimura, T.; Goto, T.; Shintani, H.; Ishizaka, K.; Arima, T.; Tokura, Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. Nature. **2003**, 426, 55.
- [16]. Hur, N.; Park, S.; Sharma, P. A.; Ahn, J. S.; Guha, S.; Cheong, S.-W. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. Nature. **2004**, 429, 392.
- [17]. Azuma, M.; Takata, K.; Saito, T.; Ishiwata, S.; Shimakawa Y.; Takano M. Designed Ferromagnetic, Ferroelectric Bi<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub>. J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 8889.
- [18]. Hughes, H.; Allix, M. M. B.; Bridges, C. A.; Claridge, J. B.; Kuang, X.; Niu, H.; Taylor, S.; Song, W.; Rosseinsky, M. J. A Polar Oxide with a Large Magnetization Synthesizer at Ambient Pressure. J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 13790.
- [19]. Hill, N. A. *J. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?* Phys. Chem. B. **2000**, 104, 6694.
- [20]. Seshadri, R.; Hill, N. A. Visualizing the Role of Bi 6s "Lone Pairs" in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO<sub>3</sub>. Chem. Mater. **2001**, 13, 2892.
- [21]. Hill, N. A.; Rabe, K. M. First-principles investigation of ferromagnetism and ferroelectricity in bismuth manganite. Phys. ReV. B. **1999**. 59. 8759.
- [22]. Montanari, E.; Righi, L.; Calestani, G.; Migliori, A.; Gilioli, E.; Bolzoni, F. Room Temperature Polymorphism in Metastable BiMnO<sub>3</sub> Prepared by High-Pressure Synthesis. Chem. Mater. **2005**, 17, 1765.
- [23]. Atou, T.; Chiba, H.; Ohoyama, K.; Yamaguchi, Y.; Syono, Y. Structure determination of Ferromagnetic Perovskite BiMnO<sub>3</sub>. J. Solid State Chem. **1999**, 145, 639.



- [24]. Moreira dos Santos, A.; Cheetham, A. K.; Atou, T.; Syono, Y.; Yamaguchi, Y.; Ohoyama, K.; Chiba, H.; Rao, C. N. R. Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic  $\text{BiMnO}_3$ . *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 6, 064425.
- [25]. Sharan, A.; Lettieri, J.; Jia, Y.; Tian, W.; Pan, X.; Schlom, D. G.; Gopalan, V. Bismuth manganite: A multiferroic with a large nonlinear optical response. *Phys. Rev. B* **2004**, 69(21), 4109.
- [26]. Neaton, J. B.; Ederer, C.; Waghmare, U. V.; Spaldin, N. A.; Rabe, K. M. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 014113.
- [27]. Niitaka, S.; Azuma, M.; Takano, M.; Nishibori, E.; Takata, M.; Sakata, M. Crystal structure and dielectric and magnetic properties of  $\text{BiCrO}_3$  as a ferroelectromagnet *Solid State Ionics* **2004**, 172, 557.
- [28]. Baettig, P.; Schelle, C. F.; LeSar, R.; Waghmare, U. V.; Spaldin, N. A. Theoretical Prediction of New High-Performance Lead-Free Piezoelectric. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1376.
- [29]. Inaguma, Y.; Miyaguchi, A.; Yoshida, M.; Katsumata, T.; Shimojo, Y.; Wang, R. P.; Sekiya, T. High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type  $\text{BiScO}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  solid solution. *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 231.
- [30]. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics* **1994**, 162, 317.
- [31]. Freedman, A. J.; Schmid, H. *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*; Gordon and Breach: London, 1975.
- [32]. Smolenskii, G. A.; Chupis, I. E. Ferroelectromagnets. *SoV. Phys. Usp.* **1982**, 25, 475.
- [33]. Moreira dos Santos, A. F.; Cheetham, A. K.; Tian, W.; Pan, X.; Jia, Y.; Murphy, N. J.; Lettieri, J.; Schlom, D. G. Epitaxial growth and properties of metastable  $\text{BiMnO}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 91.
- [34]. Ohshima, E.; Saya, Y.; Nantoh, M.; Kawai, M. Synthesis and magnetic property of the perovskite  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin film. *Solid State Commun.* **2000**, 116, 73.
- [35]. Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Mahesh, R. Giant, Magnetoresistance and Related Properties of Rare-Earth Manganates and Other Oxide Systems. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2421.
- [36]. Sugawara, F.; Iiida, S.; Syono, Y.; Akimoto, S. Magnetic Properties and Crystal Distortions of  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{BiCrO}_3$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **1968**, 25, 1553.

- [37]. Seshadri, R.; Hill, N. A. Visualizing the Role of Bi 6s "Lone Pairs" in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2892.
- [38]. Moreira dos Santos, A. F.; Parashar, S.; Raju, A. R.; Zhao, Y. S.; Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R. Evidence for the likely occurrence of magnetoferroelectricity in the simple perovskite, BiMnO<sub>3</sub>. *Solid State Commun.* **2002**, 122, 49.
- [39]. Kohn, K.; Horie, O.; Akimoto, S.-I.; Inoue, K. Crystal chemistry of MSeO<sub>3</sub> and MTeO<sub>3</sub> (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn). *J. Solid State Chem.* **1976**, 18, 27.
- [40]. Subramanian, M. A.; Ramirez, A. P.; Marshall, W. J. *Phys.* Structural Tuning of Ferromagnetism in a 3D Cuprate Perovskite. *Rev. Lett.* **1999**, 82, 1558.
- [41]. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751.
- [42]. Filippetti, A.; Hill, N. A. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. *Phys. Rev. B* **2000**, 65(19). 195120.
- [43]. Torrence, J.B.; Lacorre, P.; Nazzari, A.I.; Ansaldo, E.J.; Niedermayer, C.H. Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO<sub>3</sub> (R=Pr,Nd,Sm,Eu) due to closing of charge-transfer gap. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 8209.
- [44]. Medarde, M.L. Structural, magnetic and electronic properties of perovskites (R = rare earth). *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, 9, 1679.
- [45]. Garcia-Muñoz, J.L. ; Rodriguez-Carvajal, J. ; Lacorre, P. ; Torrance, J.B. Neutron-diffraction study of RNiO<sub>3</sub> (R=La,Pr,Nd,Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 4414.
- [46]. Garcia-Muñoz, J.L. ; Rodriguez-Carvajal, J. ; Lacorre, P. Neutron-diffraction study of the magnetic ordering in the insulating regime of the perovskites RNiO<sub>3</sub> (R=Pr and Nd). *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 978.
- [47]. Rodriguez-Carvajal, J.; Rosenkranz, S.; Medarde, M.; Lacorre, P.; Fernandez-Diaz, M.T. ; Fauth, F.; Trounov, V. Neutron-diffraction study of the magnetic and orbital ordering in 154SmNiO<sub>3</sub> and 153EuNiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **1998**, 57 456.
- [48]. Ishiwata, S.; Azuma, M.; Takano, M.; Nishibori, E.; Takata, M.; Sakata, M.; Kato, K. High pressure synthesis, crystal structure and physical properties of a new Ni(II) perovskite BiNiO<sub>3</sub>. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3733.

- [49]. Azuma, M.; Carlsson, S.; Rodgers, J.; Tucker, M.G.; Tsujimoto, M.; Ishiwata, S.; Isoda, S.; Shimakawa, Y.; Takano, M.; Attfield, J. P. Pressure-induced intermetallic valence transition in BiNiO<sub>3</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14433.
- [50]. Ishiwata, S.; Azuma, M.; Hanawa, M.; Morimoto, Y.; Ohishi, Y.; Kato, K.; Takata, M.; Nishibori, E.; Sakata, M.; Terasaki, I.; Takano, M. Pressure/temperature/substitution-induced melting of A-site charge disproportionation in Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5). *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 45104.
- [51]. Alonso, J. A.; García-Muñoz, J. L.; Fernández-Díaz, M. T.; Aranda, M. A. G.; Martínez-Lopez, M. J.; Casais, M. T. Charge disproportionation in RNiO<sub>3</sub> perovskites: Simultaneous metal-Insulator and structural transition in YNiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3871.
- [52]. Saito, T.; Azuma, M.; Nishibori, E.; Takata, M.; Sakata, M.; Nakayama, N.; Arima, T.; Kimura, T.; Takano, M. Monoclinic distortion in the insulating phase of PrNiO<sub>3</sub>. *Physica B* **2003**, 329–333, 866.
- [53]. Mizokawa, T.; Fujimori, A.; Namatame, H.; Akeyama, K.; Kosugi, N. Electronic structure of the local-singlet insulator NaCuO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, **1994**, 49, 7193.
- [54]. Bocquet, A. E.; Fujimori, A.; Mizokawa, T.; Saitoh, T.; Namatame, H.; Suga, S.; Kimizuka, N.; Takeda, Y.; Takano, M. Electronic structure of SrFe<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> and related Fe perovskite oxides. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 1561.
- [55]. Ishiwata, S.; Azuma, M.; Takano, M. Pressure-induced metal-insulator transition in BiNiO<sub>3</sub>. *Solid State Ionics*. **2004**, 172, 569-571.
- [56]. Amigo, J.R. Comportamiento térmico del nitro, KNO<sub>3</sub> (Sal de piedra). *ACTA GEOLOGICA HISPANICA*. **1970**, 2, 6661.
- [57]. Levin E. M. and Roth. R. S. System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> near Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> component, *J. Res. Natur. Bur. Stand., Sect. A*, **1964**, 68(2), 197–206.
- [58]. Michel, C. R.; Delgado, E.; Martínez. A. H.; Evidence of improvement in gas sensing properties of nanostructured bismuth cobaltite prepared by solution-polymerization method, *Sensors Actuators B*, **2007**, 125, 389–395.

- [59]. Yu.; Kargin, F. System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ , *Zh. Neorg. Khim. J. Inorg. Chem.* **1994**, 39(12), 2079.
- [60]. Ramanan, A.; Gopalakrishnan, J. and Rao. C. N. R. Ternary bismuth oxides  $\text{Bi}_{26-x}\text{M}_x\text{O}_{40-y}$  (M = Mg, Al, Co and Ni) related to  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , *Mater. Res. Bull.*, **1981**, 16(2), 169.
- [61]. Carlsson, S. J. E.; Azuma, M.; Shimakawa, Y.; Takano, M.; Hewat, A.; Paul Attfield J. Neutron powder diffraction study of the crystal and magnetic structures of  $\text{BiNiO}_3$  at low temperature, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 611–615.
- [62]. Huang, Z. K.; Jia, Y. X.; Chen, J. X.; Wang, P. L.; Huang, R. F. and Yan. D. S. System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ , *Wuji Cailiao Xuebao*, **1990**, 5(4) 375–376.
- [63]. Lyskov, N. V.; Yu.; Metlin, G.; Belousov, V. V.; Yu.; Tretyakov, D. Microstructure evolution and conductivity of  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  composites nearby the eutectic point, *Solid State Ionics*, **2004**, 173, 135.
- [64]. Strejc, A.; Sedmidubský, D.; Růžička, K.; Leitner, J. Thermochemical properties of  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , *Thermochim. Acta.* **2003**, 402, 69–74.